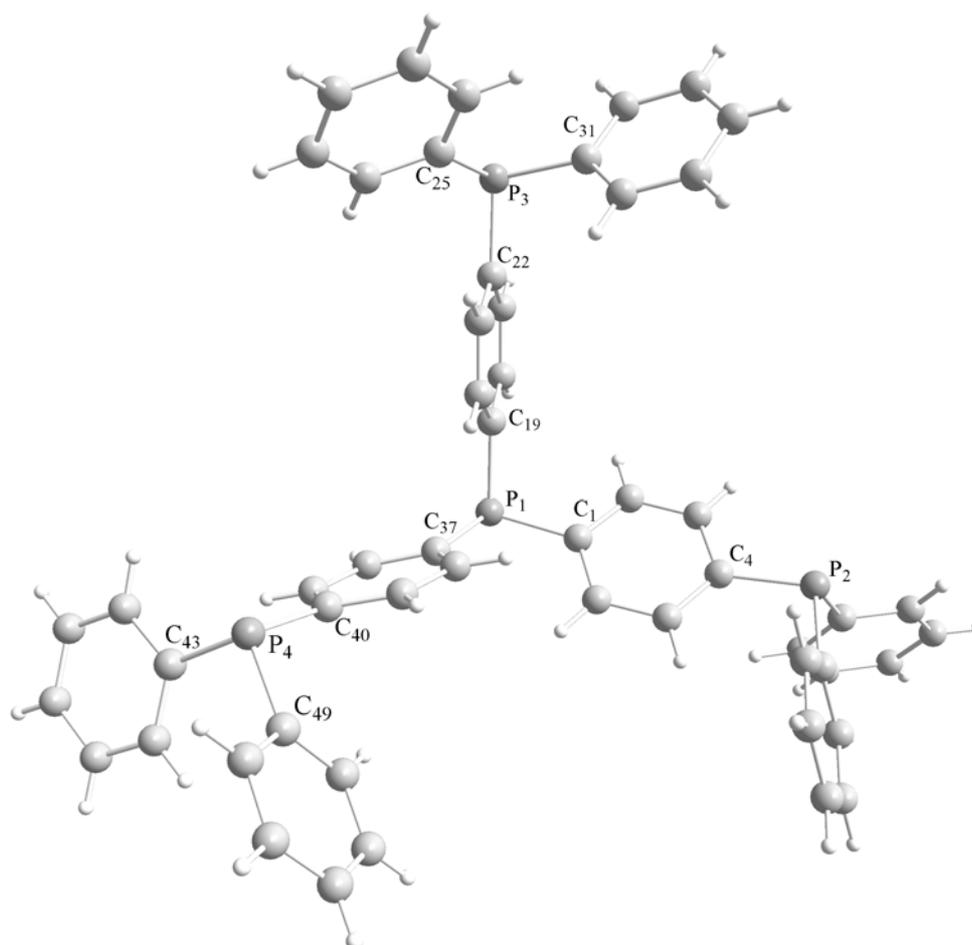


**Präparative und Theoretische Arbeiten zu Diphenylsubstituierten Phosphorverbindungen:
Methylenphosphoniumion, Phosphinmethanid
und
para-funktionalisierte Triphenylphosphane**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.) der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Christian Karl Georg Boelsen

aus

Westerstede

Bonn 2002

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. E. Niecke
2. Referent: Prof. Dr. D. Hänssgen

Tag der Promotion:

Für Claudia

Dank

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niecke, danke ich für die Freiheit bei der Bearbeitung der interessanten Themen, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

Herrn Prof. Dr. D. Hänssgen danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Mein weiterer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. W. W. Schöller für die Ausbildung in der Durchführung quantenchemischer Berechnungen und seine Diskussionsbereitschaft bezüglich deren Resultate.

Herrn Prof. Dr. Zenneck für die Aufnahme und Auswertung der ESR-Messung, sowie dem gesamten Arbeitskreis für den schönen Aufenthalt in Erlangen.

Prof. Dr. D. Gudat für instruktive Gespräche und gute Ideen in Bezug auf NMR- und Berechnungsthemen.

Herrn Dr. Jürgen Tirrée für die Aufnahme und Diskussion zahlreicher Massenspektren sowie das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Dr. A. Roszenko für die Berechnung der Dimere-Modelle des Radikals.

Herrn Dr. Lewall für die Durchführung der Cyclovoltammetrie-Messungen.

Herrn Dr. M. Nieger für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen

Frau K. Prochnicki für die Aufnahme der NMR-Spektren zu allen möglichen und unmöglichen Zeiten.

Frau K. Puffler, der "guten Seele" meines letzten Labors, für ihre tatkräftige und organisatorische Hilfe in allen Situationen.

Meinen – durch mehrere Umzüge bedingte - vielen Laborkollegen und der gesamten Abteilung für das angenehme Arbeitsklima und die stetige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Den ACF-Praktikanten für ihre meist engagierte Mitarbeit und das Interesse an meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und meiner Verwandtschaft, insbesondere meiner Verlobten Claudia, die mit ihrer tatkräftigen und moralischen Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

A	Anode
a	anisotrope Kopplungskonstante
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
aro	aromatisch
B. O.	Bindungsordnung
B3LYP	Becke-style 3-Parameter Dichte Funktional Theorie (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr Korrelationsfunktional)
Bz	Benzyl
<i>c</i> -Hex	<i>cyclo</i> -Hexyl
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
Δ	thermische Reaktionsbedingungen
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DE	Energiedifferenz
DFT	Density Functional Theory
DME	1,2-Dimethoxyethan, Monoglyme
e	Elementarladung
Ep	Elektrodenpotential
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
Et	Ethyl
Fp.	Festpunkt
G	Gauss
GKE	gesättigte Kalomelelektrode
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i>	<i>ipso</i>
I	Kernspin
Ip	Potentialstrom
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
K	Kathode
L	Ligand
LM	Lösemittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
M ⁺	Molekülion
m	Multiplett
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, "Mesityl"
Mes*	2,4,6-Tri- <i>t</i> -butyl-phenyl, "Superrest"

NBO	Natural Bonding Order
<i>n</i> -Bu	<i>normal</i> -Butyl
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
q	Partialladung
RHF	Restricted Hartree Fock
RMS	Root Mean Square
s	Singulett
SET	Single Electron Transfer
Smp.	Schmelzpunkt
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TCNE	Tetracyanoethylen
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMP	2,6-Tetramethylpiperidyl
Tms	Trimethylsilyl
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
vgl.	vergleiche
ZPE	Zero-Point-Energy, Nullpunktsenergie
Cp*	1,2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl
n.b.	nicht bestimmt

1	Teil A: Das System Ph₂PCTms₂	15
1.1	<i>Einleitung</i>	15
1.2	<i>Phosphinomethanide</i>	15
1.2.1	Aktueller Stand	15
1.2.2	Synthesemethoden	17
1.2.3	Darstellung des Lithium-diphenylphosphinomethanids 9b	19
1.2.4	Röntgenstrukturanalyse Lithium-diphenylphosphinomethanids 9b	20
1.2.5	Modellberechnungen des Anions 4	25
1.3	<i>Methylenphosphoniumionen</i>	27
1.3.1	Bindungssituation in Methylenphosphoniumionen	27
1.3.2	Eigene Untersuchungen	31
1.3.3	Synthese von Methylenphosphoniumionen	35
1.3.4	Strukturbetrachtung von 5 ·[Ga ₂ Cl ₇] ⁻	44
1.4	<i>Phosphanylradikale</i>	50
1.4.1	Aktueller Stand	50
1.4.2	Quantenchemische Berechnungen	53
1.4.3	Cyclovoltammetrie-Untersuchungen	59
1.4.4	ESR-Untersuchungen	60
1.4.5	Darstellungsmöglichkeiten	62
1.4.6	Versuche zur Darstellung des Radikals 3	64
1.5	<i>Synthese und Charakterisierung des Bromylides 81</i>	73
1.5.1	Strukturbetrachtung des Bromylides 81	74
1.5.2	Strukturvergleich des Brom- und Chlorylides	77
1.6	<i>Zusammenfassung Teil A</i>	78
2	Teil B: <i>p</i>-funktionalisierte Triarylphosphane.....	79
2.1	<i>Einleitung</i>	79
2.2	<i>p</i> -Diphenylphosphinophenyllithium 82	79
2.2.1	<i>p</i> -Diphenylphosphinophenyllithium 82 in der Synthese	80
2.2.2	Bildung des Kupplungsproduktes 92 mit Methyllithium	82
2.2.3	Bildung des Kupplungsproduktes 93 mit <i>n</i> -Butyllithium	83
2.2.4	Alternativen zur Darstellung/Verwendung des Lithiumorganyls 82	83
2.2.5	Syntheseoptimierung zu 82	85
2.2.6	NMR-spektroskopische Untersuchung von <i>p</i> -Diphenylphosphinophenyllithium 82	86
2.3	<i>p</i> -Diphenylphosphinobenzoessäure 85	86
2.3.1	Strukturbetrachtung von <i>p</i> -Diphenylphosphinobenzoessäure 85	86
2.3.2	Komplexierung von 85 mit Nickeltetracarbonyl	88
2.3.3	Synthese des Nickeldicarbonylkomplexes 102	90
2.4	<i>Umsetzung von 82 mit Siliciumelektrophilen</i>	94

2.5	<i>Versuche zur Darstellung niederkoordinierter Phosphorverbindungen mittels 82</i>	95
2.5.1	Synthesewege	97
2.5.2	4-(Diphenylphosphino)benzoesäurechlorid als Vorstufe	99
2.5.3	Versuche über 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester	101
2.5.4	Umsetzungen des Esters 141 mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid	104
2.6	<i>Vorstufen zu dendrimeren Systemen/Umsetzung mit Phosphorelektrophilen</i>	108
2.6.1	Synthese und Charakterisierung des Bis(amino)phosphans 150	108
2.6.2	Synthese und Charakterisierung des Dichlorphosphans 151	110
2.6.3	Reduktion des Dichlorphosphans 151 zum Bisphosphan 166	115
2.6.4	Synthese und Charakterisierung des Tetraphosphans 169	116
2.6.5	Synthese und Charakterisierung des Aryl-bis(dialkylamino)phosphans 171	118
2.6.6	Synthese und Charakterisierung des Tri-4-bis(dialkylamino)phoshinophenylphosphans 174	119
2.6.7	Synthese und Charakterisierung des Tri-4-dichlorphoshinophenylphosphans 175	120
2.7	<i>Zusammenfassung Teil B</i>	121
3	Methodischer Teil	122
3.1	<i>Berechnungen</i>	122
3.2	<i>Analytik</i>	122
3.2.1	Kernresonanzspektren	122
3.2.2	Massenspektren	122
3.2.3	Cyclovoltammetrie	123
3.2.4	Schmelzpunktbestimmung	123
3.2.5	Röntgenstrukturanalyse	123
4	Experimenteller Teil	125
4.1	<i>Arbeitsbedingungen</i>	125
4.2	<i>Chemikalien</i>	125
4.3	<i>Experimentelle Arbeiten</i>	126
5	Literaturverzeichnis.....	149
6	Kristallographischer Anhang.....	154
6.1	<i>Lithium-Bis(trimethylsilyl)diphenylphosphanmethanid 4</i>	155
6.2	<i>Bis(trimethylsilyl)methyldiphenylphosphoniumheptachlorogallanat 5</i>	164
6.3	<i>Bis(trimethylsilyl)methylenbromdiphenylphosphoran 81</i>	180
6.4	<i>4-Diphenylphosphinbenzoesäure 85</i>	189
6.5	<i>4-Diphenylphosphinbenzoesäurenickeltricarboxylat 101</i>	195
6.6	<i>Bis(4-Diphenylphosphinbenzoesäure)nickeldicarbonyl 102</i>	203

6.7	<i>4-Diphenylphosphinobenzoessäuremethylester</i> 141	213
6.8	<i>Bis(diethylamino)-4-diphenylphosphinophenylphosphan</i> 150	218
6.9	<i>Dichlor-4-diphenylphosphinophenylphosphan</i> 151	224
6.10	<i>Tris(4-diphenylphosphinophenyl)phosphan</i> 169	229

1 Teil A: Das System $\text{Ph}_2\text{PCTms}_2$

1.1 Einleitung

Im Rahmen von Vorarbeiten^[1] durchgeführten Untersuchungen zur Synthese des Phosphamethanids **4** von Vorstufen zu Silantriolen beinhalteten die Darstellung des Phosphans **1**, des Anions **4** und des Chlorylides **2**. Von diesen im Arbeitskreis *R. Appel* bearbeiteten Verbindungen waren bislang keine Strukturdaten bekannt. Die Struktur des Phosphans **1** und des Chlorylides **2** wurden bereits beschrieben, die Struktur des Bromylides **81**, des Anions **4** (Abbildung 1.1) und des Kations **5** sind Gegenstand dieser Arbeit.

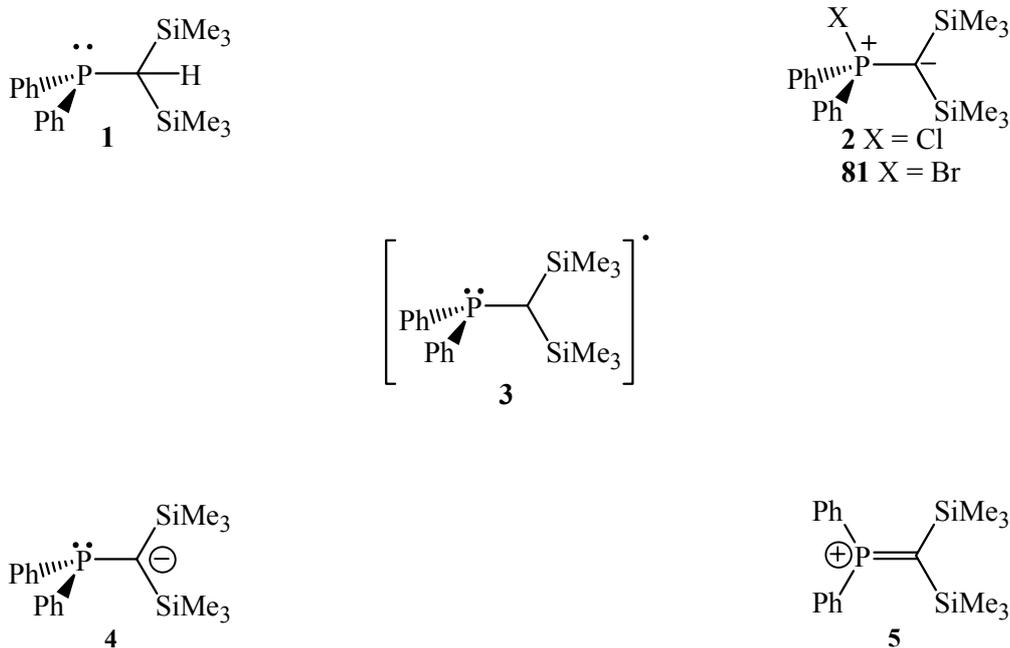


Abbildung 1.1: Systeme $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$.

Mit den Ionen **4** und **5** konnten erstmalig korrespondierende Ionen extremer Nucleo- bzw. Elektrophilie bei gleichem Substitutionsmuster strukturell aufgeklärt werden. Fehlendes Glied zwischen diesen Extremen ist das Radikal **3**, zu dem Berechnungen, elektrochemische Untersuchungen und Darstellungsversuche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

1.2 Phosphinomethanide

1.2.1 Aktueller Stand

Mono-, Di-, und Triphosphinomethanide (**I**, **II**, **III** in Abbildung 1.2) haben sich als zentral bedeutende Liganden für Elemente des s-, p- und d-Blocks erwiesen.^[2]

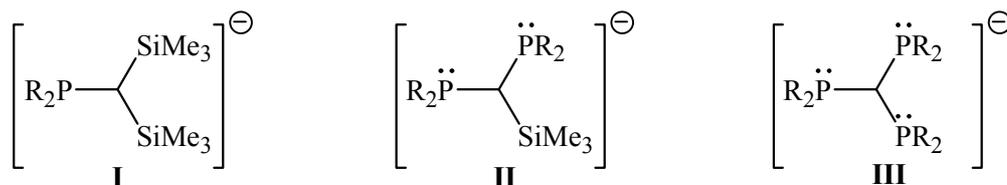


Abbildung 1.2: Mono-, Di- und Triphosphinomethanide.

Monophosphinomethanide **I** (Abbildung 1.3), insbesondere α -phosphino-substituierte Carbanionen, sind seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung.^[3] Das Interesse gründet sich dabei vor allem auf das ambidente Koordinationsverhalten^[4] dieser Ionen: Die Phosphan- und Carbanionfunktion treten in koordinativer Konkurrenz um ein gegebenes Metallzentrum, wie z.B. das Lithium auf (Abbildung 1.3).

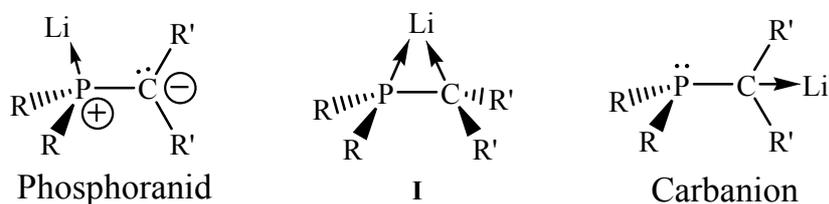
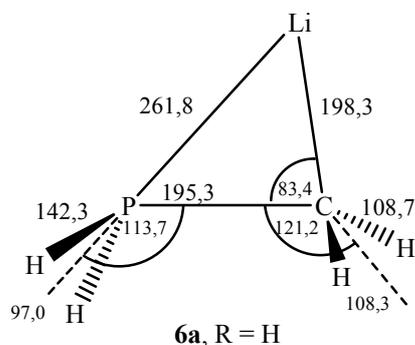


Abbildung 1.3: mögliche Koordination von Li an P und C in Monophosphinomethaniden.

Quantenchemische Berechnungen von *P. v. R. Schleyer* zur Struktur der Donor-freien Stammverbindung **Ia** ergaben eine unsymmetrisch verbrückte Dreiringstruktur (Abbildung 1.4).^[5]

Abbildung 1.4: Rechenergebnisse zum System **6a**.

Von den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten wurden bisher für Monophosphinomethanide sowohl die Koordinationsmodi mit η^1 -P, η^1 -C, η^2 -P-C-Koordination des Metalls, als auch eine bimetallische η^1 -P/ η^1 -C nachgewiesen. Für Di- und Triphosphinomethanide wurden zweizählige P-P, heteroallyl-artig P-C-P und kombinierte/überbrückende P-P-Koordinationsformen gefunden.^[2] Diese Koordinationsmodi beschränken sich nicht auf Alkalimetalle, sondern werden auch bei einer großen Anzahl weiterer Elemente gefunden.

1.2.2 Synthesemethoden

Für die Darstellung von Phosphinomethaniden ist die direkte Metallierung häufig die Methode der Wahl, da das Phosphoratom über den α -Effekt die Kinetik der Carbanionbildung und damit die relative kinetische Acidität und thermodynamische Acidität wesentlich beeinflusst. In Abhängigkeit von der Acidität des zu metallierenden Kohlenstoffs und der Stabilität der Produkte kommen verschiedene metallorganische Basen und Lösemittel bzw. deren Kombinationen zum Einsatz. Die koordinierenden Lösemittel bedingen durch eine Donor-Akzeptor Komplexbildung des Lithiumkations der Aktivierung der Lithiumorganyle und die Stabilisierung der entstehenden Metallkomplexe.^[6] So wurden denn auch die Mehrzahl der Strukturen von Phosphinomethaniden mit Coliganden wie TMEDA, PMDETA, THF oder DME bekannt. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über die experimentellen Festkörperstrukturen von Methaniden mit Phosphino- und Silylsubstituenten.

			(Ph ₂ P) ₃ CML ₂ , M = Au, Pd ^[7]
		(Ph ₂ P) ₂ CTmsLi(TMEDA, THF) ^[4]	(Ph ₂ P) ₂ CHLi(TMEDA) ^[8]
		8a	8
	Ph ₂ PCTms ₂ Li(DME)	Ph ₂ PCHTmsLi(TMEDA) ^[a]	Ph ₂ PCH ₂ Li(TMEDA) ^[9]
	9b	9a	9
Tms ₃ CLi ^[10]	Tms ₂ CHLi(PMDETA) ^[11]	TmsCH ₂ Li ^[11]	CH ₃ Li (TMEDA, THF) ^[12]
10c	10b	10a	10
	Me ₂ PCTms ₂ Li(TMEDA) ^[13]	Me ₂ PCHTmsLi(TMEDA) ^[13]	Me ₂ PCH ₂ Li(PMDETA) ^[14]
	11b	11a	11
		(Me ₂ P) ₂ CTmsLi(TMEDA, THF) ^[15]	(Me ₂ P) ₂ CHLi(THF) ^[4]
		12°	12
			[(Me ₂ P) ₃ C] ₂ Sn ^[16]
			13

Tabelle 1.1: Übersicht strukturell aufgeklärter Phosphinomethanide und Silylmethanide.

Die Struktur von Methyllithium **10**, ist seit langem sowohl in freier Form als auch als Basenaddukt bekannt.^[12] Formaler Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine Phosphangruppe in Methyllithium führt zum Methanid **6**. Die Existenz dieses Anions ist experimentell nicht belegt, wohl aber existieren quantenchemische Rechnungen zu dieser Spezies.^[5] Repräsentative Vertreter dieses unbekanntes Methanids **6** sind die Dimethylphosphinomethanide **11–13**, die intensiv von *Karsch et al.* untersucht wurden.^[13]

Die direkte Metallierung der Phosphane in unpolaren Solvenzien erfordert in der Regel lange Reaktionszeiten. Durch den Einsatz von Donoren als Coliganden wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Lithiierung stark erhöht. Damit verbunden treten jedoch auch Mehrfachlithiierung auf. Diese lassen sich durch Austausch der Methylgruppen gegen Trimethylsilylgruppen, die eine geringere kinetische Acidität im Vergleich der Methylgruppe aufweisen,

^[a]Bisher nicht strukturell charakterisiert.

unterdrücken.^[17] Hinzu bedingt der höhere Raumbedarf der Silylgruppen eine Abschirmung des Methanidzentrums, womit oligomere Strukturen wie bei **10**, **10a** und **10b** (Tabelle 1.1) nicht mehr gebildet werden. Die Lithiumverbindung **10c** ist ein Beispiel für einen at-Komplex, in dem der carbanionische Kohlenstoff trigonal planar von drei Silylgruppen umgeben ist.

Nebenreaktionen durch mehrfache Protonenabstraktion können auch durch den Einsatz von Phenyl- statt Methylgruppen am Phosphoratom vermieden werden. Derartige Anionen wurden im wesentlichen von *H. Karsch*, *K. Issleib* und *R. Appel* untersucht (Abbildung 1.5).

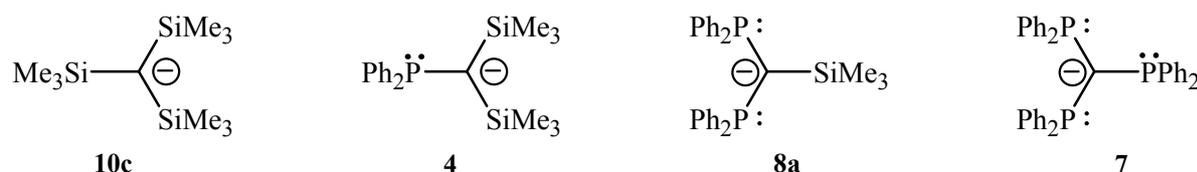


Abbildung 1.5: Variation der Substituenten am Methanid Kohlenstoff.

Sowohl der Einsatz verschiedener koordinierender Basen als Coliganden als auch die sukzessive Substitution der Wasserstoffatome durch Trimethylsilyl- bzw. Phosphinogruppen ändert das Koordinationsmuster der Verbindungen: Durch den Wechsel von THF nach TMEDA als Coligand wird zum Beispiel bei den Diphoshinomethaniden **8** und **8a** ein Übergang von Koordinationsdimeren zu -monomeren erreicht (Abbildung 1.6).

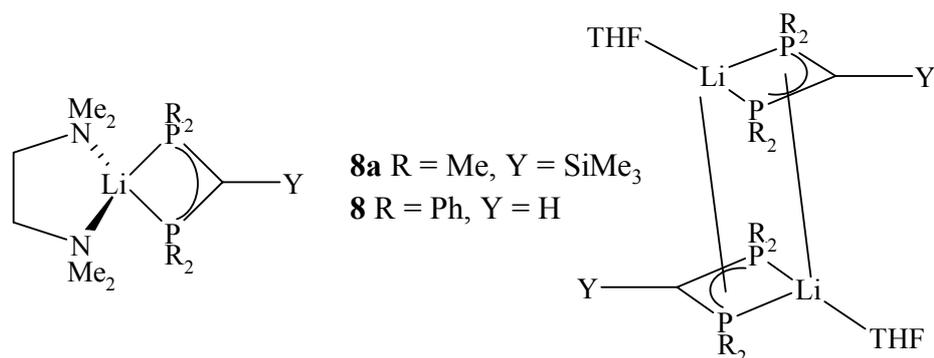
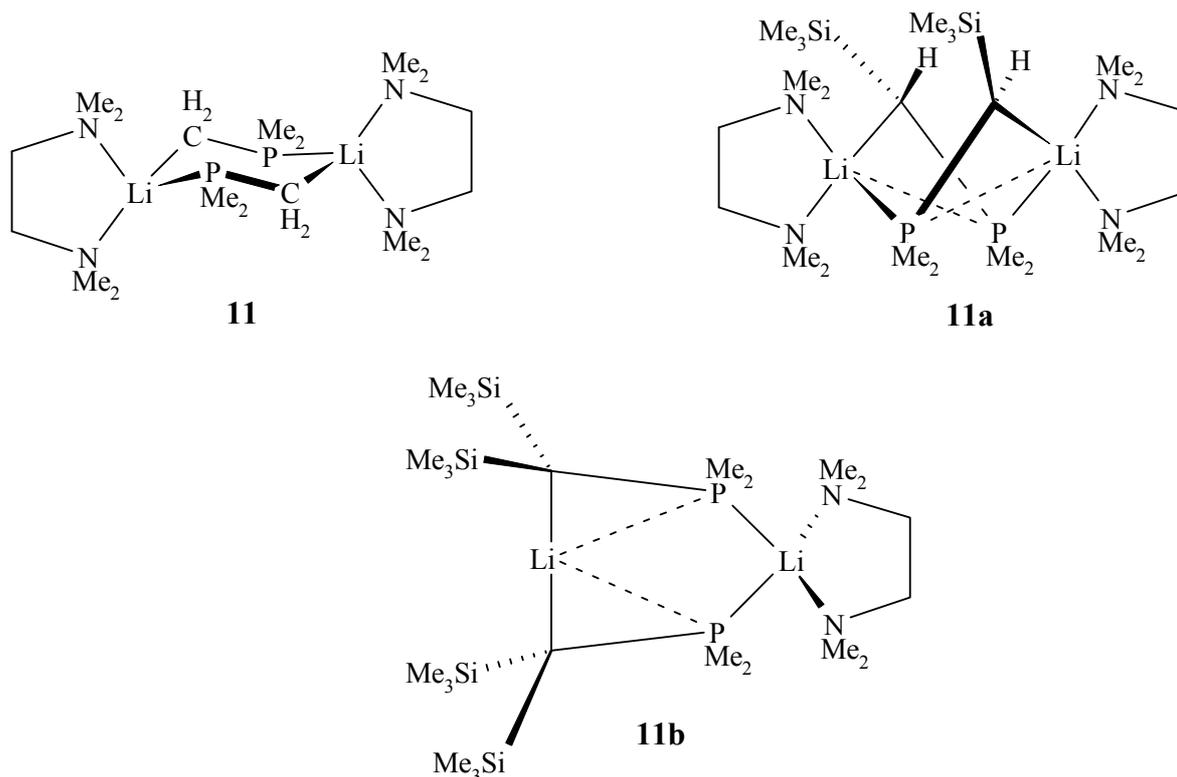


Abbildung 1.6: Koordination in Diphosphinomethaniden.

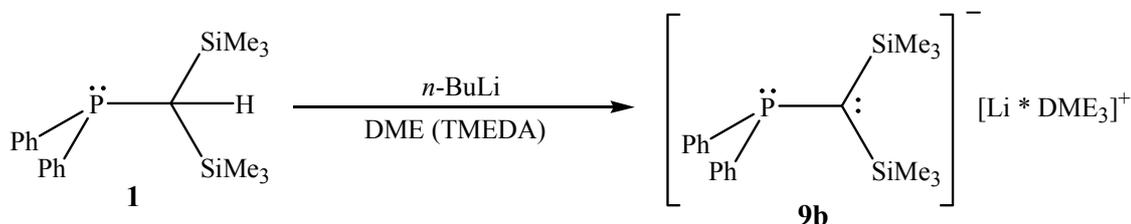
Sukzessiver Ersatz der Wasserstoffatome durch Trimethylsilylgruppen in Verbindung **11** führt zu einer Veränderung der Sechsringstruktur von der Sessel- über die Twistkonformation bis hin zur trigonal planaren Form, in der nur noch ein Lithiumatom durch TMEDA koordiniert wird (Abbildung 1.7).

Abbildung 1.7: Koordination in Diphosphinomethaniden **11**.

Im Fall der phenylsubstituierten Verbindungen **7–9** (Tabelle 1.1) überwiegen basenstabilisierte monomere Strukturen. Das Addukt **9** ist zum Beispiel nur in monomerer Form bekannt.^[9, 18] Die Synthese des Lithiumorganyls **9a** ist zwar beschrieben^[18], jedoch wurde die Verbindung weder in Substanz isoliert noch näher charakterisiert. In der Reihe der Diphenylphosphinomethanide **9** wurde die Verbindung **9b** in Form eines Adduktes sowohl mit TMEDA als auch DME hergestellt.^[18] Die Festkörperstruktur von **9b** war bisher nicht bekannt.

1.2.3 Darstellung des Lithium-diphenylphosphinomethanids **9b**

Die Darstellung von **9b** erfolgte erstmalig durch *G. Haubrich* im Arbeitskreis *R. Appel*.^[18, 19] Da eine direkte Metallierung mit Organolithiumbasen nicht zum gewünschten Erfolg führte, wurde zur Aktivierung des Systems der Coligand TMEDA eingesetzt (Abbildung 1.8).

Abbildung 1.8: Darstellung des Salzes **9b**.

Die Abtrennung des Co-Solvenz nach erfolgter Umsetzung erwies sich jedoch als äußerst schwierig. Der Ersatz von TMEDA durch DME zeigte hier den entscheidenden Vorteil, einer Möglichkeit zur Isolierung des extrem hydrolyseempfindlichen Salzes **9b** in Form eines

feinkristallinen, gelben Niederschlags. Verbindung **9b** zeigt gegenüber elektrophilen Substraten ein ambivalentes Verhalten, wobei nur das Proton als kleinstes aller Elektrophile am Kohlenstoffatom unter Rückbildung des Phosphans **1** reagiert. In allen anderen von untersuchten Fällen fand die Verknüpfung am Phosphoratom unter Ausbildung einer Alkyldenphosphoran-Struktur statt.

1.2.4 Röntgenstrukturanalyse Lithium-diphenylphosphinomethanids **9b**

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Salzes **9b** konnten aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18). Abbildung 1.9 zeigt die Molekülstrukturen des Salzes **9b** im Festkörper. In Tabelle 1.2 sind die zugehörigen Bindungslängen und -winkel des Anions **4** aufgeführt.

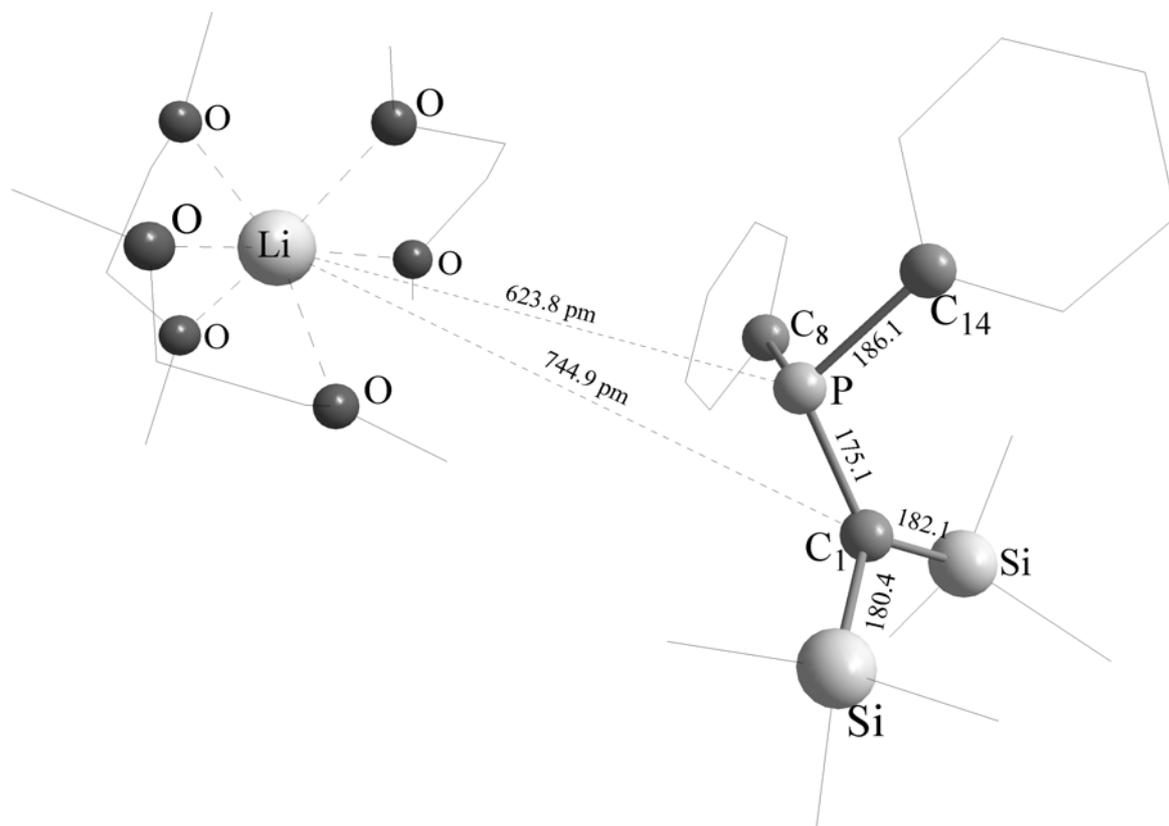


Abbildung 1.9 Molekülstruktur des Lithium-diphenylphosphinomethanids **9b** im Festkörper

Der kürzeste P–Li-Abstand beträgt 623.8 pm, während der kürzeste P–C-Abstand einen Wert von 744.9 pm aufweist. Damit liegt das Salz **9b** im Kristall als getrenntes Ionenpaar aus dem Anion **4** und dem Kation **15** vor.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-C(1)	175.1(3)	P(1)-C(1)-Si(1)	115.32(19)
C(1)-Si(1)	180.4(4)	P(1)-C(1)-Si(2)	123.9(2)
C(1)-Si(2)	182.1(3)	Si(1)-C(1)-Si(2)	120.52(19)
Si(1)-Me	188.8 ^[b]	C(1)-P(1)-C(8)	106.41(16)
Si(2)-Me	188.7 ^[b]	C(1)-P(1)-C(14)	110.22(18)
P(1)-C(8)	184.9(4)	C(8)-P(1)-C(14)	102.35(17)
P(1)-C(14)	186.2(4)		

Tabelle 1.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Anions **4**

Zentrale Einheit des Anions **4** ist das Methanidkohlenstoffatom, das trigonal planar (Winkelsumme an C(1): 359.7 °) von einem Phosphino- und zwei Silylsubstituenten umgeben ist. Das benachbarte Phosphoratom ist trigonal pyramidal (Winkelsumme an P(1): 318.9 °). Der Diphenylphosphinorest ist gegenüber der Bis(trimethylsilyl)methyleneinheit derart gedreht, daß die Hauptachse des „freien“ Elektronenpaares am Phosphoratom einen Winkel von 73 ° zum „freien“ Elektronenpaar am zentralen Kohlenstoffatom bildet. Somit befinden sich von den Phenylgruppen jeweils eine oberhalb und eine unterhalb der trigonalen CSi₂-Ebene. Die Phenylgruppen sind aus sterischen Gründen sowohl zueinander als auch zu der Tetraederebene der jeweils benachbarten Trimethylsilylgruppe parallel angeordnet. Die Methylgruppen der beiden Trimethylsilyl-Einheiten stehen in einer gestaffelten Anordnung.

Die zentrale P–C(1)-Bindungslänge beträgt 175.1(3) pm und liegt damit zwischen der P–C-Einfachbindung (185.2(3) pm in **1**; vgl. Tabelle 1.3, Seite 23) und einer P–C-Doppelbindung (165.9 pm in ArylP=C(SiMe₃)₂)^[20].

Eine Populationsanalyse ergibt für das Anion **4** auf RHF/6-31+G*-Niveau (s. Kap. 1.2.4, S. 20) für das Phosphoratom eine Ladung von +0.42 e und für das zentrale Kohlenstoffatom eine Ladung von –0.82 e.

Die Bindungslängen des Phosphoratoms zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe betragen 184.9(4) bzw. 186.2(4) pm, und sind damit nahezu identisch mit den entsprechenden Werten der Startverbindung **1**. Auffällig ist jedoch die Differenz von 1.2 pm der beiden Abstände. Analog einer von *N. Poetschke*^[21] geführten Diskussion der Bindungssituation in den zu Phosphinomethaniden isoelektronischen Phosphinoamiden läßt sich die längere P(1)–C(8)-Bindung über das Konzept der negativen Hyperkonjugation erklären: Sowohl in der experimentell bestimmten Festkörperstruktur (Abb. 1.15, Seite 25) als auch in der berechneten Gasphasenstruktur (Abb. 1.14, Seite 25) ist eine *gauche*-Konformation um die zentrale P–C-Bindung bevorzugt. Damit ist die Orientierung des freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom C(1), dem aufgrund der Winkelsumme von 359.7 ° und dem Ergebnis der dazu

^[b] gemittelte Werte

durchgeführten Berechnung p-Charakter zugewiesen werden kann, eher für eine $Cn_\pi \rightarrow P-C(8)\sigma^*$ - als für eine $Cn_\pi \rightarrow P-C(14)\sigma^*$ -Donation geeignet (Abbildung 1.10).

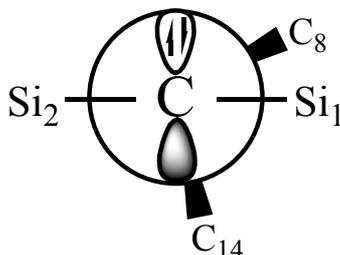


Abbildung 1.10: schematische Darstellung der negativen Hyperkonjugation in Anion **4**

Die C(1)–Si-Bindungslängen in Anion **4** betragen 182.1(3) bzw. 180.4(4) pm. Die Abstände der Methylgruppen von den Siliciumatomen der Trimethylsilylgruppen betragen im Mittel 188.8(4) pm. Im Vergleich zum Phosphan **1** zeigt sich eine enorme Verkürzung der C–Si-Abstände bei gleichzeitiger Verlängerung der Si–CH₃-Bindungen. Der Unterschied ist in der leichten Polarisierbarkeit des Si-Atoms und der Anwesenheit energetisch niedrig liegender antibindender σ^* -SiC-Orbitale begründet. Der Effekt der dadurch möglichen $Cn_\pi \rightarrow Si-C(i)\sigma^*$ -Donation läßt sich nicht wie im Fall der $Cn_\pi \rightarrow P-C(14)\sigma^*$ -Donation an nur einer Bindung aufzeigen: Für die negative Hyperkonjugation sind an den Siliciumatomen jeweils zwei Si–C-Bindungen *gauche* zum freien Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms C ausgerichtet, so daß sich die Auswirkungen der negativen Hyperkonjugation auf vier σ^* -SiC-Orbitale verteilen. Ein signifikanter Unterschied in den Si–C-Bindungslängen ist daher bei dem gegebenen statistischen kristallographischen Fehler nicht auszumachen.

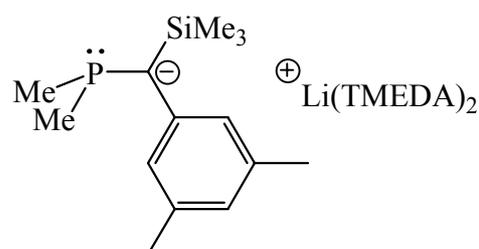
Im Vergleich der Winkelsummen am Kohlenstoffatom C(1) zwischen Phosphan **1** und Anion **4** spiegelt die Erhöhung des Wertes um 23 ° die Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 wieder, während die Aufweitung der Winkel am Phosphoratom um 11 ° durch eine sterische Wechselwirkung der Phenylgruppen mit einer Trimethylsilylgruppe bedingt ist (Abbildung 1.9).

1.2.4.1 Vergleich mit anderen Systemen

Bindungslängen [pm]	1	9b	14	9^[9]	11b
C(1)-P(1)	185.2(3)	175.1(3)	177.3(8)	175.1(17)	178.0(5)/179.0(5)
C(1)-Si(1)	189.1(3)	180.4(4)	184.6(8)		184.8(6)/185.3(6)
C(1)-Si(2)	190.8(3)	182.1(3)			185.0(5)/183.3(5)
Si(1)-Me	186.9(3) ^[b]	188.8(4) ^[b]	187.4(9) ^[b]		k. A.
Si(2)-Me	186.3(3) ^[b]	188.7(4) ^[b]			k. A.
P(1)-C(8)	184.3(3)	184.9(4)	185.1(8)	183.5(45)	k. A.
P(1)-C(14)	184.6(3)	186.2(4)	186.2(9)	186.7(46)	k. A.
Bindungswinkel [°]					
P(1)-C(1)-Si(1)	114.0(2)	115.32(19)	107.5(3)		92.9(4)/94.8(4)
P(1)-C(1)-Si(2)	108.3(1)	123.9(2)	125.3(5)		98.7(4)/97.5(4)
Si(1)-C(1)-Si(2)	114.2(1)	120.52(19)	127.1(5)		115.4(4)/115.1(4)
Winkelsummen C(1)	336.5	359.7	359.9		307.0/307.4
C(1)-P(1)-C(8)	105.4(1)	106.41(16)	109.2(4)	104.15(17)	121.5(3)/120.7(3)
C(1)-P(1)-C(14)	104.0(1)	110.22(18)	108.6(4)	110.95(17)	108.3(3)/107.3(3)
C(8)-P(1)-C(14)	98.6(1)	102.35(17)	98.1(4)	98.31(14)	111.1(3)/112.3(3)
Winkelsummen P(1)	308	319.0	315.9	313.4	340.9/340.3

Tabelle 1.3: Vergleich von **9b** mit anderen Monophosphinomethaniden und Phosphan **1**.

Von den bisher strukturell aufgeklärten Monophosphinosilylmethaniden liegt nur die Verbindung **14** im Festkörper als separiertes Ionenpaar vor.^[22]

**14**

Die Verbindungen **9** und **11b** besitzen wie das Salz **9b** ein symmetrisches Substitutionsmuster, liegen im Festkörper aber als Li-Komplexe mit Li-C- und Li-P-Kontakt vor. Entsprechend ändern sich im Vergleich zu **9b** die geometrischen Verhältnisse am zentralen Kohlenstoff- und Phosphoratom (Vgl. die Winkelsummen an C(1) und P(1) in Tabelle 1.3).

Mit dem Übergang von Phenyl- zu Methylgruppen am Phosphoratom P(1) in den Verbindungen **9b**, **14** und **11b** zeigt sich eine Verlängerung der Bindungen an C(1), während ein Vergleich der entsprechenden Bindungswinkel in den beiden Salzen **9b** und **14** keine wesentlichen Unterschiede erkennen läßt.

1.2.4.2 Strukturbetrachtung des Kations **15**

Im Kation **15** (Abbildung 1.11) wird das zentrale Lithiumatom chelatisierend durch die sechs Sauerstoffatome der drei Moleküle DME leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert.

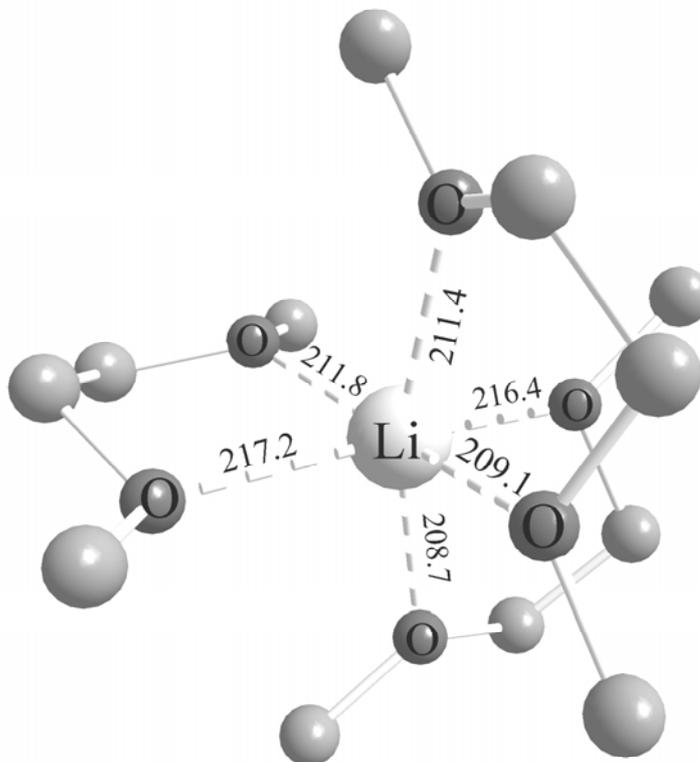


Abbildung 1.11: Struktur des Gegenkations **15** zum Anion **4**

Die Chelatisierung bedingt eine Verkleinerung von je drei Bindungswinkeln O–Li–O von ideal 90° auf 78° . Der Li–O-Abstand beträgt im Mittel $212(3)$ pm, was der Summe der Ionenradien von 76 pm (Li^+) und 138 pm (O^{2-}) sehr nahe kommt.

1.2.5 Modellberechnungen des Anions **4**

Die *ab initio* Berechnungen wurden auf RHF/6-31+G* Niveau (s. Methodischer Teil) unter Verwendung von diffusen Funktionen durchgeführt. Ein DFT-Optimierungsversuch mit der B3LYP Methode führte nicht zur erwünschten Konvergenz der Rechnung.

Abb. 1.12 zeigt die optimierte Geometrie für das Anion **4** im Vergleich mit der experimentell ermittelten Struktur (Abb. 1.13) bei gleicher räumlicher Orientierung. Die Abb. 1.14 und Abb. 1.15 zeigen die Newmanprojektionen entlang der P(1)–C(1)-Achse.

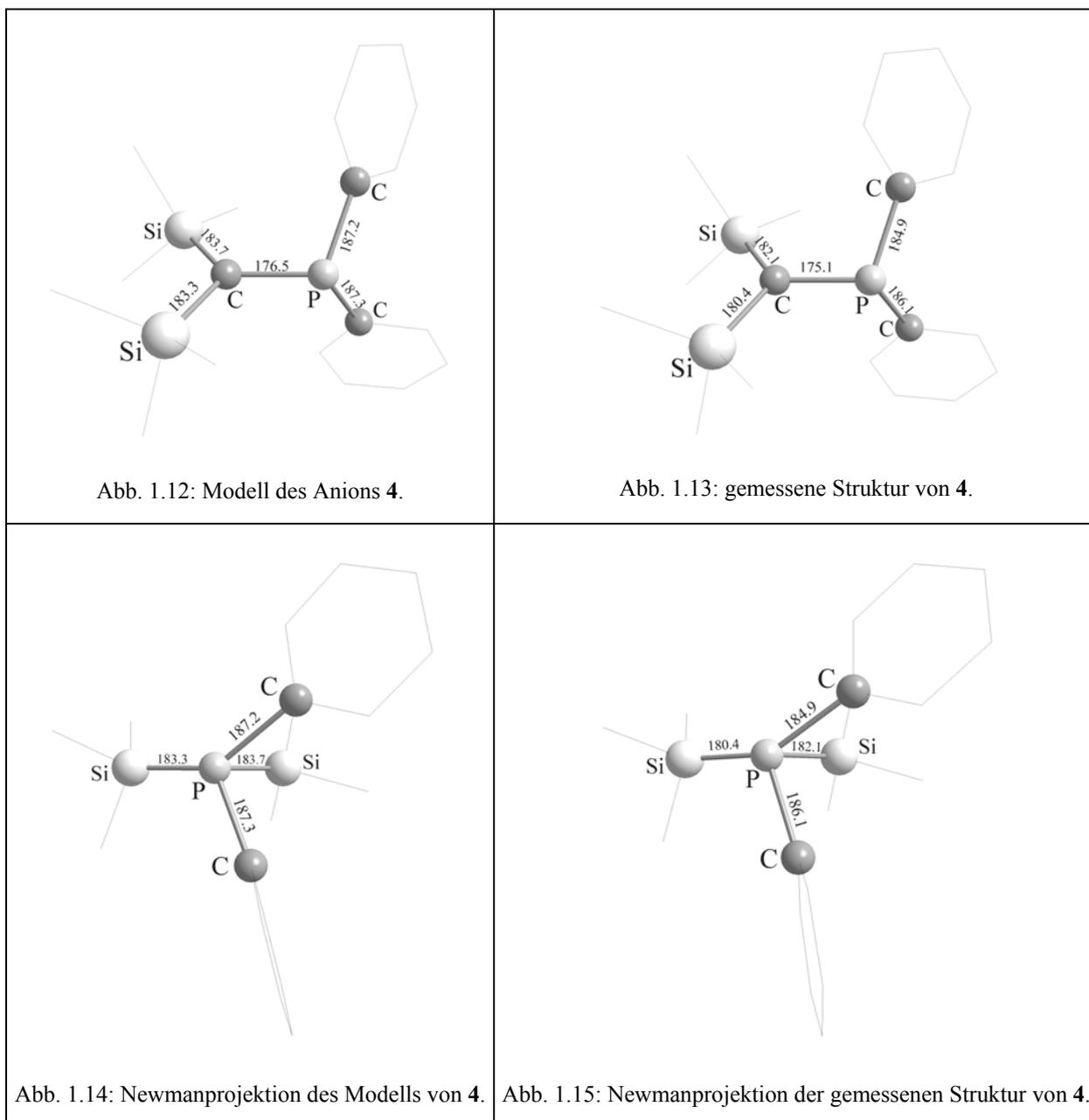


Tabelle 1.4 gibt die wichtigsten berechneten Bindungslängen und –winkel im Vergleich mit den experimentell bestimmten Daten wieder.

Bindungslängen [pm]	berechnet	gemessen
P(1)-C(1)	176.5	175.1
C(1)-Si(1)	183.3	180.4
C(1)-Si(2)	183.7	182.1
P(1)-C(8)	187.2	184.9
P(1)-C(14)	187.3	186.2
Bindungswinkel [°]		
P(1)-C(1)-Si(1)	113.9	115.3
P(1)-C(1)-Si(2)	126.0	123.9
Si(1)-C(1)-Si(2)	120.1	120.5
Winkelsumme C(1)	360.0	359.7
C(1)-P(1)-C(8)	108.0	106.4
C(1)-P(1)-C(14)	110.9	110.2
C(8)-P(1)-C(14)	101.8	102.4
Winkelsumme P(1)	320.6	319.0
Diederwinkel [°]		
C(8)-P(1)-C(1)-Si(1)	- 139.2	- 146.7
C(14)-P(1)-C(1)-Si(1)	110.1	103.1
C(8)-P(1)-C(1)-Si(2)	40.3	39.2
C(14)-P(1)-C(1)-Si(2)	- 70.4	- 71.1

Tabelle 1.4: berechnete und experimentelle Strukturdaten des Anions 4.

Die Daten lassen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment erkennen, d.h. die Bindungssituation im Festkörper entspricht derjenigen für die Gasphase.

1.3 Methylenphosphoniumionen

1.3.1 Bindungssituation in Methylenphosphoniumionen

Methylenphosphonium-Ionen können als Isolobal-Analoga von Alkenen betrachtet werden (Abbildung 1.16).

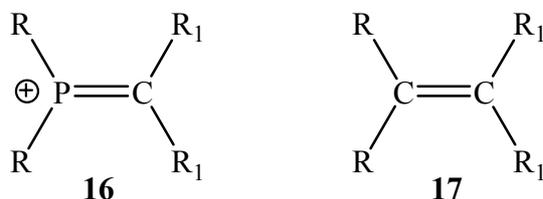


Abbildung 1.16: Isolobalbeziehung
Methylenphosphonium / Alken mit R = Alkyl, Aryl,
Amino; R₁ = Aryl, Silyl,

Nach *Carter* und *Goddard III.* sowie *Malrieu* und *Trinquier* lässt sich die Bindung in Ethen und seinen höheren Homologen über die Wechselwirkung zweier Carbene bzw. carbenanaloger Fragmente beschreiben^[23, 24]:

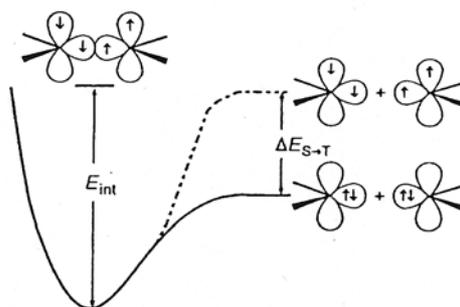


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung der Dissoziation eines planaren Doppelbindungssystems in zwei Triplet-Carbenfragmente^[25].

Das Modell wurde von *Carter* und *Goddard III.* für die Wechselwirkung zweier Triplet Carben Fragmente unter Ausbildung der planaren Struktur für Ethen formuliert (Abbildung 1.17), und von *Malrieu* und *Trinquier* unter Berücksichtigung des Kippwinkels Θ auf die höheren Homologen des Ethens erweitert (Abbildung 1.18).

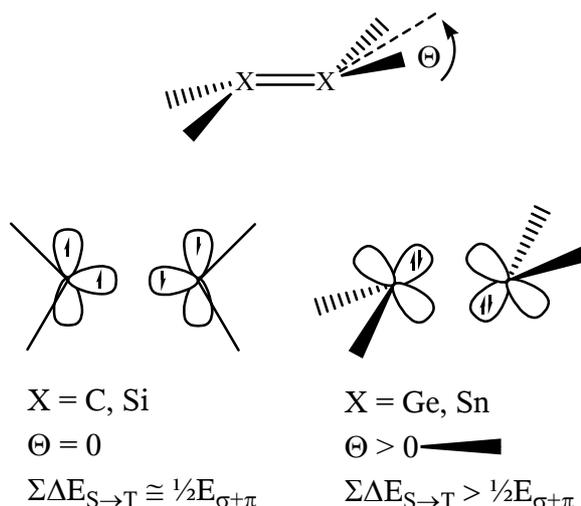


Abbildung 1.18: Beschreibung von Doppelbindungssystemen nach Malrieu und Trinquier^[24].

Die geometrische Abweichung von der Planarität in Ethylen-analogen Verbindungen ist von der Singulett-Triplett-Anregungsenergie $\Delta E_{(S\rightarrow T)}$ der carbenähnlichen Fragmente abhängig. Ist der Singulett-Zustand wesentlich stabiler als die Triplett-Konfiguration, so ist die Ausbildung eines „klassischen“ planaren π -Bindungssystems nicht möglich. Die in diesem Fall bevorzugte „gekippte“ Anordnung der Singulett-Fragmente führt über eine dative $n_{\sigma} \rightarrow p_{\pi}$ Bindung zu einer Elektronendelokalisation über die beiden Zentren X (Abbildung 1.18).

Dieses Modell läßt sich auf Phospheniumionen übertragen (Abbildung 1.19). Kationen des Typs $[R_2PCR'_2]^+$ (**16**) können retrosynthetisch in ein Phosphenium-Kation $[PR_2]^+$ (**18a**) und ein Triplett-Carben CR'_2 (**19**) zerlegt werden.

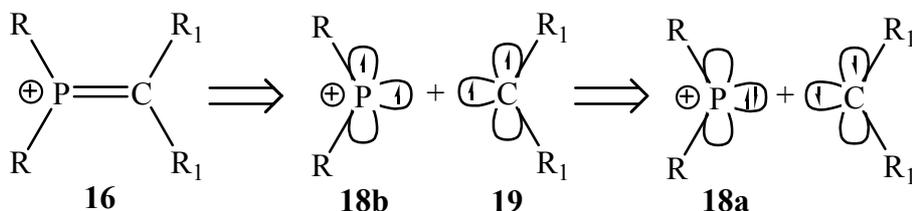


Abbildung 1.19: Beschreibung eines Phospheniumions als Singulett-Carben-Analogon.

Während für Phospheniumionen generell der Singulett- gegenüber dem Triplett-Zustand energetisch begünstigt ist^[26], kann die Konfiguration des Grundzustandes der Carbene (**19**) durch die elektronische Natur der Substituenten beeinflusst werden.

	R	R₁	q(P)	q(C)	q(N)	d(P-C)[pm]	Θ [°]
20	H	H	0.7	-0.2		162.0	0
21	H	SiH ₃	0.7	-0.7		161.9	0
22	H ₂ N	H	1.3	-0.5	-0.4	159.8	14.5
23	H ₂ N	SiH ₃	1.4	-1	-0.4	159.3	15
24	<i>i</i> -Pr ₂ N	SiMe ₃	1.3	-0.9	-0.5	161.6	38.1
25	Me	Me	0.86	-0.12		164.2	0

Tabelle 1.5: Ergebnisse zu Berechnungen an Methylenphosphonium-Ionen des Typs **16**^[27].

Für die Stammverbindung der Methylenphosphoniumionen **20** (R = R₁ = H) ergibt sich aufgrund der Rechnungen eine planare C_{2v}-Geometrie (Tabelle 1.5). Der P–C-Bindungsabstand liegt mit 162.3 pm an der unteren Grenze der Werte bekannter Phosphaalkene (164–169 pm).^[28] Eine Populationsanalyse für **20** belegt mit qP = + 0.7 e und qC = – 0.2 e den polaren Charakter der P–C-Bindung.

Der formale Ersatz von Wasserstoff durch eine Silylgruppe am Kohlenstoffatom (**21**: R₁ = SiH₃) bewirkt keine Änderung der Symmetrie gegenüber dem Stammsystem. Bedingt durch die erhöhte negative Partiaalladung am Kohlenstoffatom (**21**: – 0.7 e), resultiert indes eine stärkere Coulombanziehung zwischen dem Phosphor- und Kohlenstoffatom, die eine Verkürzung der P–C-Bindungslänge um 0.4 pm im Vergleich zu **20** zur Folge hat.

Der formale Ersatz der Wasserstoffatome am Phosphoratom in **20** durch Aminogruppen in Verbindung **22** führt zu einer Torsion der Ebenen N₂P und CH₂ um 14.5 °, wobei sich die P–C-Bindung gegenüber **20** um 2.5 pm verkürzt. Gleichzeitig steigt die Partiaalladung des Phosphoratoms in **22** auf 1.3 e und bewirkt damit eine signifikante Coulombstabilisierung der P–C- und P–N-Bindungen. Eine Torsion von 15 ° um die P–C-Bindung gilt als eine charakteristische Eigenschaft Y-konjugierter Spezies, wie z. B. des zu Phosphanlycarbenen isoelektronischen Anions [P(CH₂)₃][–]. Als weiterer Hinweis läßt sich die im Vergleich zu typischen P–N-Einfachbindungen (ca. 168 pm) kurze P–N-Bindungslänge von 159.8 pm ausmachen.^[29] Folglich sind die P–N-Bindungen in **22** neben der P–N-Coulombanziehung zusätzlich über π-Bindungseffekte stabilisiert. Die Erhöhung der Partiaalladung auf den Liganden des Zentralatoms ist ein weiteres Kriterium: Durch Rechnungen wurde dies für das Methylenphosphoniumion **20** mit qC = – 0.2 e und qN = – 0.5 e in **22** belegt. Silylsubstituenten am Kohlenstoffatom in der Modellverbindung **23** bewirken gegenüber **22** keine Änderungen des Torsionswinkels um die P(1)–C(1) Achse (14.5 °), führen jedoch zu einer Erhöhung der Partiaalladung am Kohlenstoffatom C(1) in **23** (R = NH₂, R₁ = SiH₃) um 0.5 e von – 0.5 e auf – 1.0 e. Die damit einhergehende, leichte Verkürzung der P–C-Bindungslänge beträgt 0.5 pm.

Ein wesentlich größerer Anstieg der Torsion auf 38 ° wird in Verbindung **24** durch Einführung sterisch anspruchsvollerer Substituenten am Phosphoratom (Ersatz von NH₂ durch *i*-Pr₂N) und Kohlenstoffatom (Ersatz von SiH₃ durch SiMe₃) erreicht. Die Partiaalladungen auf dem Phosphor- und Kohlenstoffatom dagegen bleiben gegenüber **23** dabei nahezu unverändert. Um eine Abgrenzung elektronischer und sterischer Einflüsse zu erhalten, berechnete R. Ahlrichs zum

Vergleichen die elektronischen Verhältnisse der "elektroneutralen" Modellverbindung **25** ($R = R_1 = \text{Me}$), die sterisch vergleichbare Ansprüche wie **23** besitzt. Die niedrigste Energie für den Singulett-Zustand wurde für die um 90° verdrehte C_{2v} -Geometrie von **25** ($R = R_1 = \text{Me}$) erhalten (3A_2 -Zustand). Diese Struktur liegt energetisch um 33.8 kcal/mol über derjenigen mit einer planaren C_{2v} -Gleichgewichtsgeometrie.

Ganz anders stellt sich die Situation in Verbindung **23** ($R = \text{H}_2\text{N}$, $R_1 = \text{SiH}_3$) dar. Mit einer Torsion von 90° um die zentrale P–C Achse besitzt der 1A_1 -Zustand die niedrigste Energie. Dieser ist seinerseits um 18.2 kcal/mol energiereicher als die planare C_{2v} -Konfiguration und um 20.0 kcal/mol energiereicher als die C_2 -Gleichgewichtsgeometrie. *R. Ahlrichs* führt dies auf folgende Effekte zurück: Die Coulomb-Anziehung wirkt unabhängig vom Torsionswinkel. Die Y-Konjugation des planaren Systems führt zu einer geringfügig verringerten Kovalenzbindungsstärke, was die Rotation um die P–C-Achse erleichtert. In der um 90° verdrehten Struktur von **23** liegt ein geringer $2p_\pi$ - $3d_\pi$ -Bindungsanteil vor. Letzteres wird aus einem Konturliniendiagramm (Abbildung 1.20) des doppelt besetzten HOMO's in der 90° verdrehten Struktur von **23** deutlich: Die Knotenebene verläuft durch das Phosphoratom (und nicht durch die P–C-Bindungsachse, was für eine *anti*-Bindung sprechen würde), wie es für einen $3d_\pi$ -Bindungsbeitrag erforderlich ist. Das entsprechende π -MO für die planare C_{2v} -Geometrie weist dagegen eine "normale" P–C- π -Bindung mit einer Polarisierung hin zum Kohlenstoff auf.

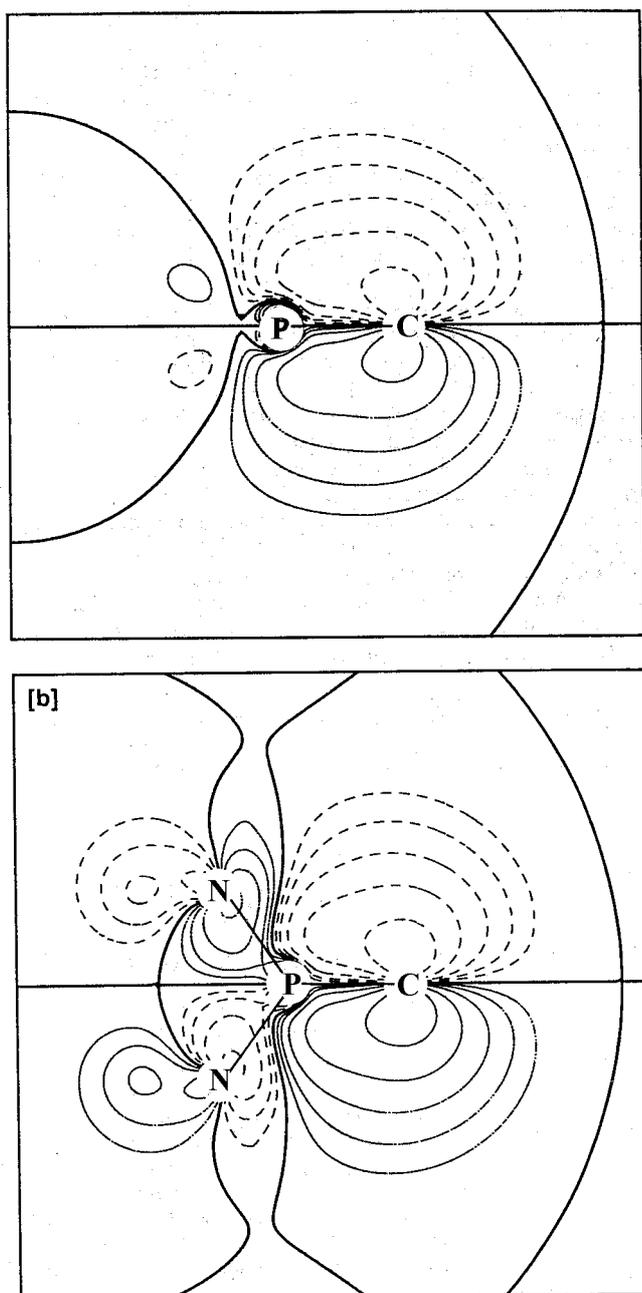


Abbildung 1.20: Kontur Diagramme der HOMO's von **23**, R = NH₂, R₁ = SiH₃: oben planare Geometrie, das MO 5b₂ beschreibt die P–C π–Bindung; unten das MO 8b₂ des ¹A₁ Zustandes in der um 90° verdrehten Geometrie mit einer "2p_π–3d_π Bindung" beschreibt. Die geplotteten Höhenlinien entsprechen den Werten: – 0.16, – 0.08, – 0.04, – 0.02, – 0.01, 0.0, + 0.01, + 0.02, + 0.04, + 0.08, + 0.16 a.u.^[27]

1.3.2 Eigene Untersuchungen

In bisherigen Untersuchungen wurden Methylenphosphoniumsysteme **16** (Abbildung 1.16, Seite 27) mit R = Ph nicht berücksichtigt. Um einen Vergleich der verschiedenen Methylenphosphoniumionen vornehmen zu können, wurden schon berechnete Verbindungen^[27] erneut mit größerem Basissatz berechnet. In Tabelle 1.6 sind die Ergebnisse der Berechnungen auf RHF/6-31G* // RHF 6-31G* Niveau analog zu Tabelle 1.5 (Seite 29), aufgeführt.

	R	R ₁	Torsionswinkel	q(P)	q(C)	q(R)	q(R ₁)	d(P-C) [pm]	B.O.
20	H	H	0	0.53	-0.46	0.14	0.33	162.4	1.91
26	H	Me	0	0.42	-0.02	0.13	0.48	161.5	n.b.
21	H	SiH ₃	0	0.46	-0.56	0.10	0.45	162.0	1.93
27	H	SiMe ₃	0	0.41	-0.60	0.09	0.51	162.6	1.92
22	H ₂ N	H	14.5	1.14	-0.64	-0.04	0.29	159.7	n.b.
28	H ₂ N	Me	0.5	0.89	-0.07	-0.09	0.18	164.0	1.80
29	H ₂ N	SiH ₃	1	0.96	-0.57	-0.1	0.4	161.1	1.97
30	H ₂ N	SiMe ₃	17.6	1.12	-0.78	-0.10	0.43	159.2	1.96
31	Me ₂ N	SiMe ₃	34.8	1.08	-0.77	-0.07	0.42	160.8	1.93
24	<i>i</i> -Pr ₂ N	SiMe ₃	36.6	1.2	-0.9	-0.09	0.44	161.7	1.91
32	Ph	H	5.8	0.84	-0.59	0.09	0.28	161.9	1.84
33	Ph	Me	5.6	0.70	-0.13	0.06	0.15	164.5	1.78
34	Ph	SiH ₃	11.8	0.80	-0.66	0.07	0.36	161.8	1.90
5	Ph	SiMe ₃	18.4	0.75	-0.78	0.03	0.48	162.5	1.89

Tabelle 1.6: eigene Berechnungen zu Methylene phosphoniumionen **16** auf RHF/6-31G*-Niveau.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen von *R. Ahlrichs* zeigt bezüglich der Ladungsdichten und Bindungslängen trotz des verwendeten größeren Basissatzes keine gravierenden Unterschiede.

Die P-C-Bindungslänge (Bindungsordnung) im Kation **5** sind mit 162.5 pm (1.89) nahezu identisch mit den Werten der Stammverbindung **20** (Tabelle 1.6).

Eine eingehendere Betrachtung verdienen die Partiaalladungen q auf den Zentren P und C in Abhängigkeit der entsprechenden Substituenten R und R'. Die Ergebnisse der Tabelle 1.6 sind in Diagramm 1.1 visualisiert. Die Partiaalladungen q der zentralen Atome und ihrer Substituenten sind auf je einer Achse eingetragen; entsprechend ergibt sich die Änderung als Funktion der Substituenten bei einem Übergang von einer Achse zur nächsten.

Die Partiaalladung auf dem Kohlenstoff $q(C)$ wird in Vergleich zur Stammverbindung **20** durch eine Silylsubstitution erniedrigt, während eine Methylsubstitution eine Erhöhung bewirkt. Entsprechend werden die Partiaalladungen $q(R')$ auf den Kohlenstoffsubstituenten erhöht bzw. erniedrigt, wobei die Änderung weniger stark als auf dem Kohlenstoffatom selbst ausfällt. Die Auswirkung einer Silylsubstitution am zentralen Kohlenstoff auf das Phosphorzentrum ist schwächer, so daß signifikante Änderungen der Partiaalladung $q(P)$ nur mit einem Wechsel des Substituenten R am Phosphoratom auftreten. Die Werte für $q(R)$ unterliegen den geringsten Schwankungen.

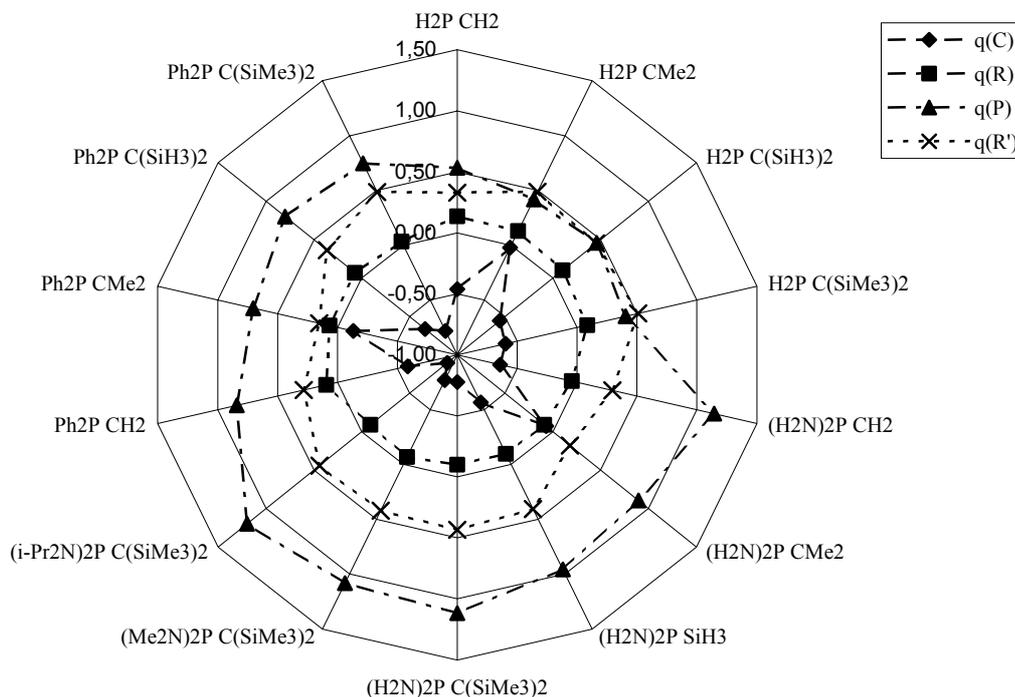


Diagramm 1.1: Partiaalladungen in Methylenphosphoniumionen **16** nach Tabelle 1.6

Für das Kation **5** ergibt sich mit $q(\text{P}) = +0.75 \text{ e}$ und $q(\text{C}) = -0.78 \text{ e}$ eine ähnlich ausgewogene Ladungsbilanz zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffzentrum wie in der Stammverbindung **20**.

Die Stabilisierung der negativen Ladung durch zwei Trimethylsilylgruppen am Kohlenstoffzentrum erfolgt in Kation **5** analog zu **24**, **30** und **31**. Daher ist die Ursache für den Unterschied der P–C-Bindung in den Substituenten am Phosphor zu suchen: Sowohl die σ -Akzeptor (geringere Gruppenelektro negativität) als auch die π -Donorfähigkeit der Phenylgruppen ist im Vergleich zu Dialkylaminogruppen geringer, so daß die Partiaalladungen $q(\text{R})$ auf den Phenylgruppen nur 0.03 e beträgt. Abbildung 1.21 zeigt die schwache Wechselwirkung des π -Systems des Phenylringes mit der P–C- π -Bindung an Hand des HOMO von Kation **5**.

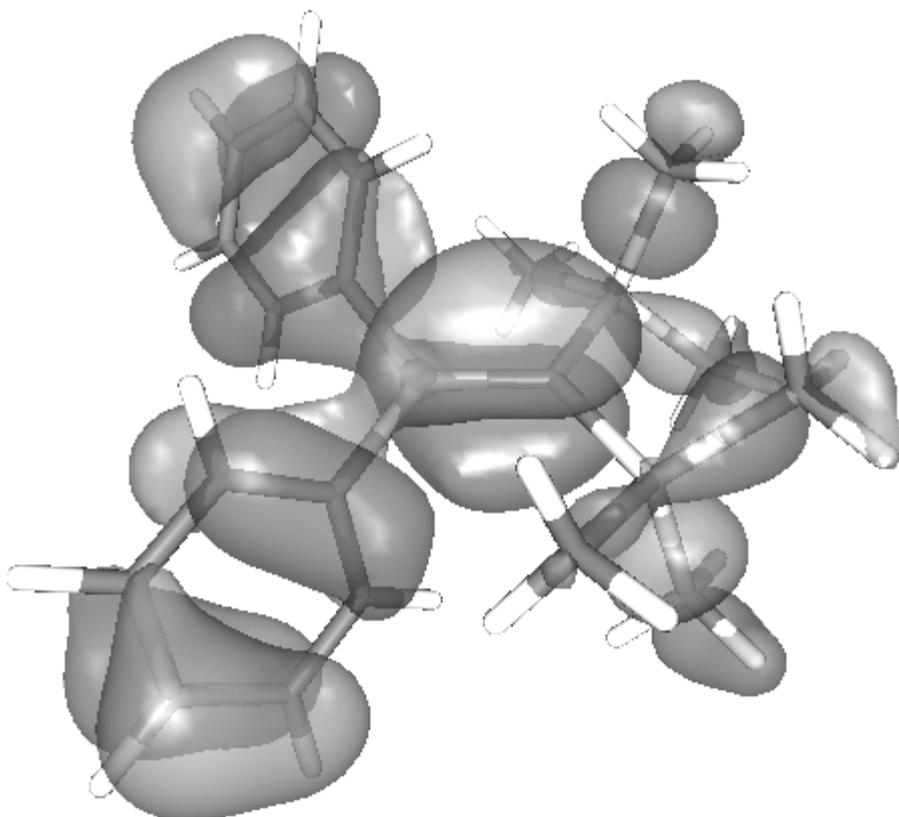


Abbildung 1.21: Konturplot HOMO des Kations **5** auf B3LYP/6-31G*-Niveau, 0.02 a.u..

Im Gegensatz zu den Kationen **24**, **30** und **31**, die eine starke konjugative N–P–N-Stabilisierung aufweisen (s. o.), steht in Kation **5** nur eine schwache Delokalisation über die Ph₂P-Einheit und die Stabilisierung über ein Y-konjugiertes CSi₂-System zur Verfügung. Dementsprechend ist die Ladungsdifferenz und damit die Coulomb-Anziehung zwischen dem zentralen Phosphor- und Kohlenstoffatom geringer als in den bis(amino)substituierten Verbindungen. Die Wechselwirkung der zentralen P–C-Bindung mit den Phenylgruppen in **5** verhindert eine höhere Torsion, da jede Verdrehung zu einer energetisch ungünstigeren Konformation führen würde.

Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die auf B3LYP/6-31G*-Niveau optimierte Geometrie für das Kation **5**.

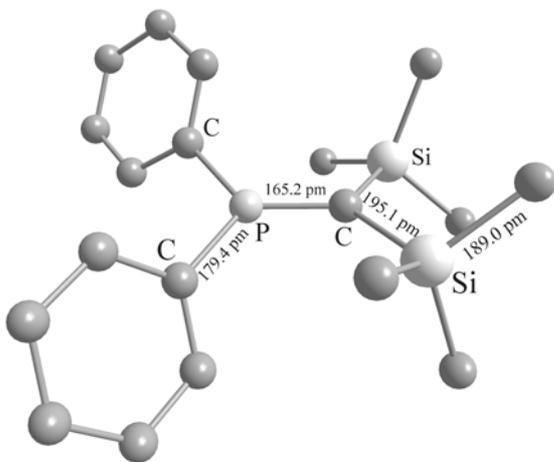


Abb. 1.22: Modell des Kations **5** auf B3LYP /6-31G*.

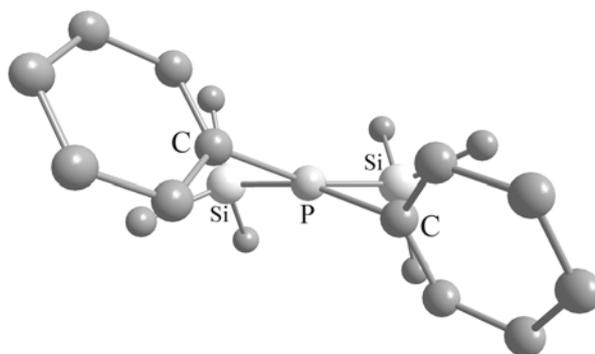
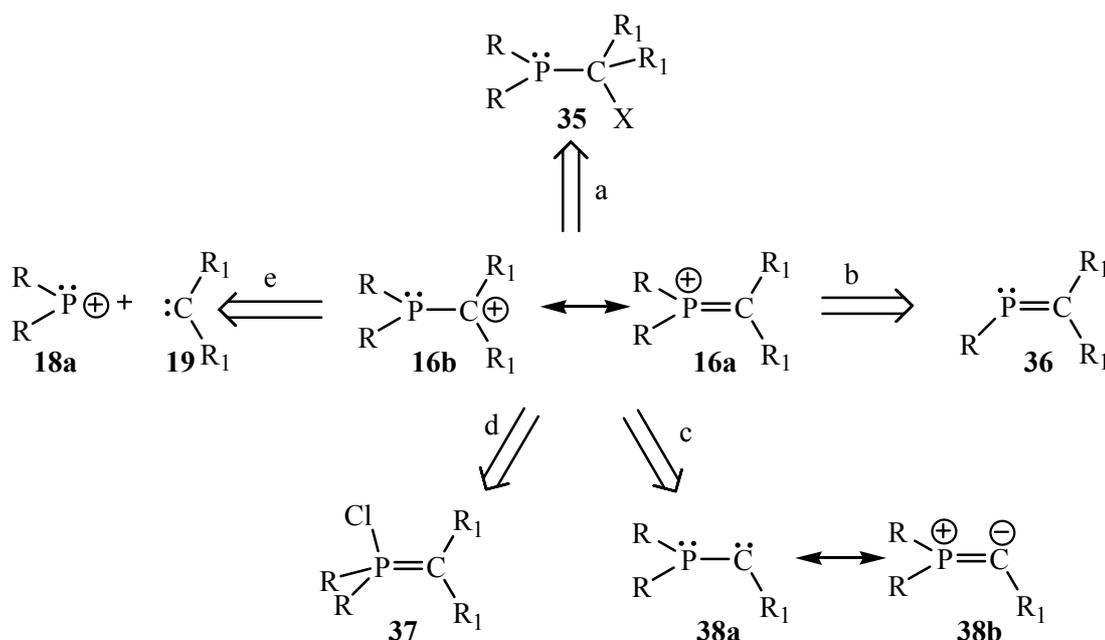


Abb. 1.23: Newmanprojektion des Modells von **5**.

Sowohl das Phosphor- als auch das Kohlenstoffzentrum sind trigonal planar koordiniert. Die Torsion der Ph_2P -Einheit gegen die Tms_2C -Einheit beträgt 21° . Die Verdrillung der Phenylgruppen gegen die P-C-Si_2 -Ebene beträgt 47° .

1.3.3 Synthese von Methylenphosphoniumionen

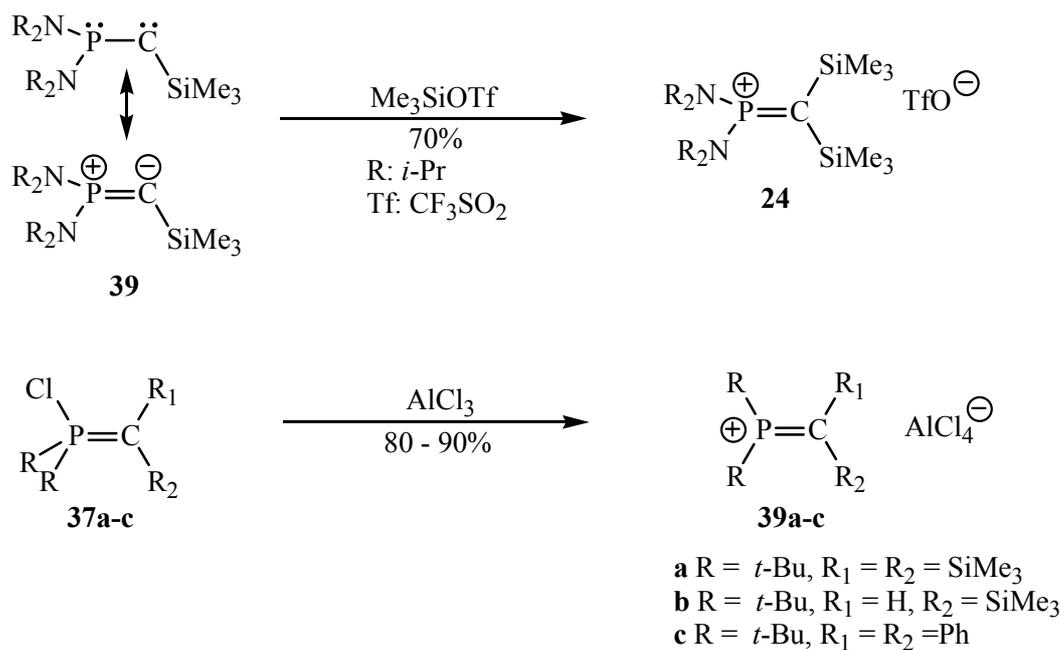
Eine Übersicht der Synthesen trigonal planarer Phosphorkationen findet sich bei *G. Bertrand*^[30] (Schema 1.1):



Schema 1.1: Retrosynthetische Zerlegung von Methylen-Phosphonium-Kationen **16**

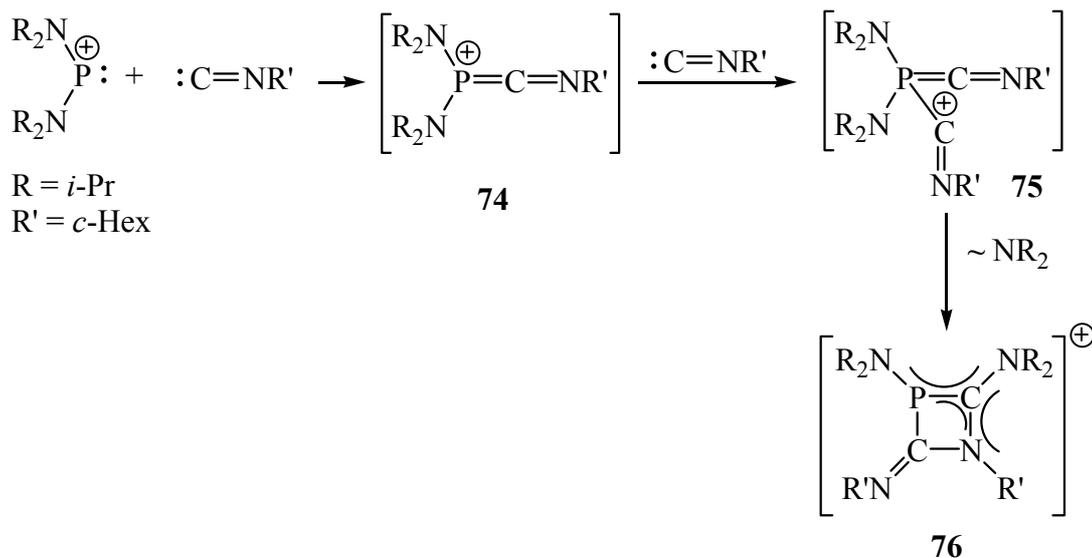
Die heterolytische Spaltung einer C–X-Bindung eines Halogenmethylphosphans **35** nach Weg **a** in Schema 1.1 ist bisher nicht bekannt. Eine Addition an Phosphaalkene **36** analog der Synthese von Iminiumsalzen nach Methode **b** ist irreführend, da im Vergleich sehr oft die Polarität der Heteroatom-Kohlenstoff Doppelbindung invertiert ($N^{\delta-}C^{\delta+}$ und $C^{\delta-}P^{\delta+}$) und das HOMO nicht mit dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom sondern der P–C- π -Bindung korreliert^[31].

Das erste stabile Methylenphosphoniumsalz wurde von *G. Bertrand*^[32] über Route **c** durch Addition von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat an ein Phosphinocarben erhalten (Schema 1.2):



Schema 1.2: Darstellung bekannter Methylenphosphoniumkationen.

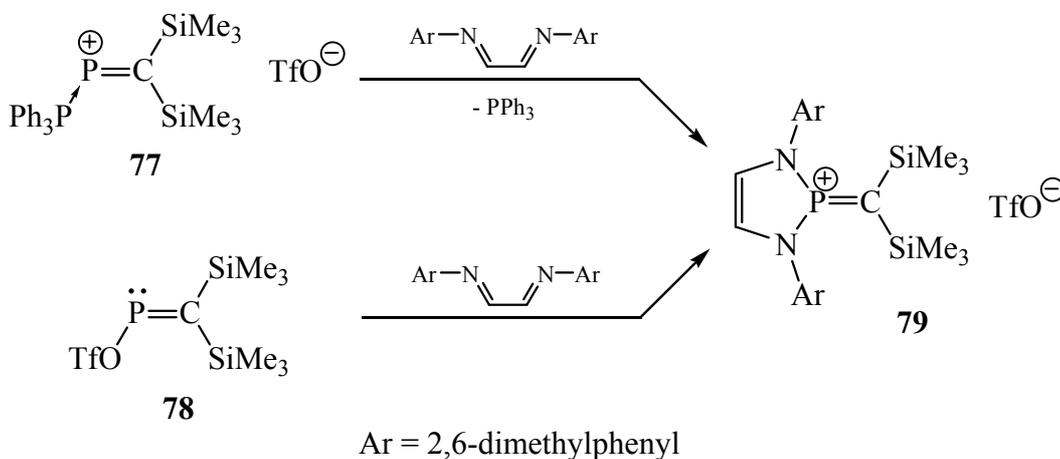
Eine Reihe weiterer Methylenphosphoniumsalze **39a-c** konnten über Chloridabstraktion aus entsprechenden Phosphorochlormethylenphosphoranen (Route **d**, Schema 1.1) mittels Aluminiumtrichlorid von *H. Grützmacher* verwirklicht werden (Schema 1.2).^[33] Die Reaktion von Carbenen **19** und Phosphoniumsalzen **18a** nach Weg **e**, wurde mit Isocyanid als Carbenoid-Reagenz versucht.^[34]



Schema 1.3: Reaktion zwischen einem Carben und einem Phosphoniumsalz.

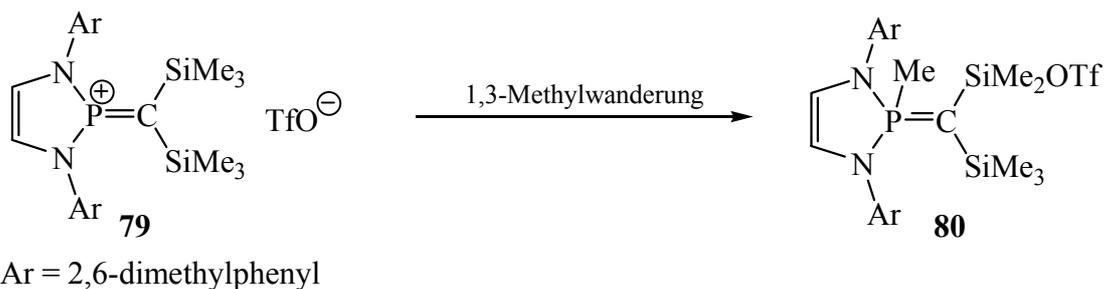
Das erwartete Cumulenphosphoniumion **74** konnte jedoch weder charakterisiert noch isoliert werden.

Eine neuartige Syntheseroute zu Methylenphosphoniumionen **16** stellt die oxidative 1,1-Addition von 1,4-Diazabutadien an Donor-Addukte von Methylenphosphoniumionen **77** bzw. Methylenphosphane **78** dar (Schema 1.4).^[35]



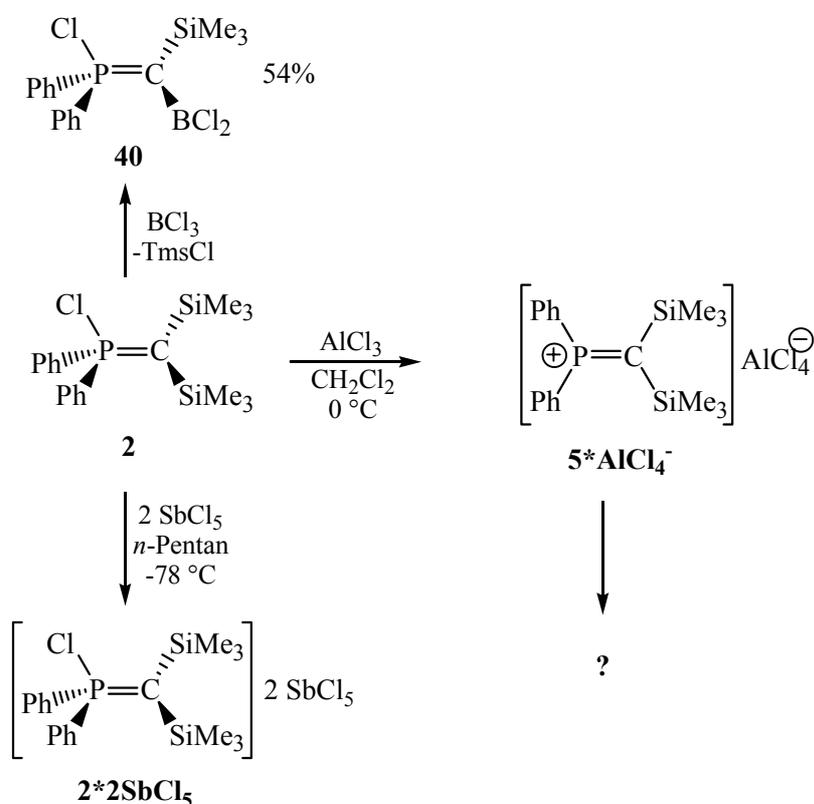
Schema 1.4: Darstellung des Methylenphosphoniumions **76** über oxidative Addition von 1,4-Diazabutadien^[25].

Verbindung **79** lässt sich in die Klasse der bis(amino)substituierten Methylenphosphoniumionen wie **30**, **31** und **24** einordnen. Im Gegensatz zu **24** ist **79** in Dichlormethan nur begrenzt haltbar, und isomerisiert leicht über eine 1,3-Methylverschiebung unter Bildung des Methylenphosphorans **80**.



Schema 1.5: Umlagerung des Methylene phosphoniumions **79**^[25]

Erste Versuche zur Darstellung des Kations **5** wurden von *J. Peters*^[36] im Arbeitskreis von Prof. *R. Appel* durchgeführt. Eine Übersicht gibt Schema 1.6:

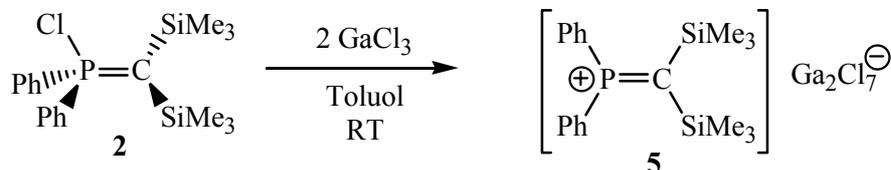


Schema 1.6: Frühere Versuche zur Darstellung des Kations **5**.

Die Umsetzung des Chlorylides **2** mit Bortrichlorid führt unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan zum Methylenechlorphosphoran **40**, das NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Der Einsatz von zwei Äquivalenten Antimonpentachlorid führt zu einer Substanz der Zusammensetzung $2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$, die aufgrund der ab -35 °C eintretenden Zersetzung nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Die Reaktion mit Aluminiumtrichlorid als Lewisäure führte schließlich zu einem amorphen farblosen Feststoff, der isoliert und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse als $5 \cdot [\text{AlCl}_4]^-$ charakterisiert werden konnte. Eine eingehendere Beschreibung sowie eine Kristallstrukturanalyse des Produktes gelang nicht.

1.3.3.1 Synthese des Diphenylmethylphosphoniumions **5**

Durch eine Abänderung der Vorgehensweise von *J. Peters* konnte das Kation **5** in kristalliner Form erhalten werden (Schema 1.7):



Schema 1.7: Darstellung des Kations **5**.

Da eine Chloridabstraktion aus dem Chlorylid **2** mittels Silbertrifluorsulfonat erfolglos blieb, wurde die weiche Lewisäure Galliumtrichlorid gewählt. Diese bildet leicht das komplexe Digalliumheptachlorogallanat $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$, das ein schwächeres Nucleophilie als $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ darstellt. Hinzu kommt, daß Galliumtrichlorid im Gegensatz zu Aluminiumtrichlorid in Toluol gut löslich ist, und somit die Reaktion mit dem Chlorylid **2** in homogener Phase stattfinden kann. Toluol als Solvens hat weiter den Vorteil der hohen Edukt- bei gleichzeitig geringer Produktlöslichkeit. Das Salz $\mathbf{5} \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ fällt bei Raumtemperatur aus Toluol rasch als amorpher farbloser Feststoff aus. Unter Schutzgasatmosphäre ist die Substanz bei Raumtemperatur über mehrere Monate lagerfähig. In Lösung hingegen zeigt sich die von *H. Grützmacher* ^[37] erwähnte extreme Empfindlichkeit der Methylenphosphonium-Ionen. Nach einer Stunde in Dichlormethan werden die bereits von *J. Peters* beschriebenen Zerfallsprodukte ³¹P-NMR-spektroskopisch detektiert (s. Kap. 1.3.3.3).

1.3.3.2 NMR-Spektroskopische Eigenschaften des Kations **5**

Im Vergleich mit dem Chlorylid **2** finden sich die ³¹P- und ¹³C-NMR Signale der zentralen P–C-Bindung von $\mathbf{5} \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ erwartungsgemäß deutlich tieffeldverschoben. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen an $\mathbf{39a} \cdot [\text{AlCl}_4]^-$ und **37a** (Tabelle 1.7).

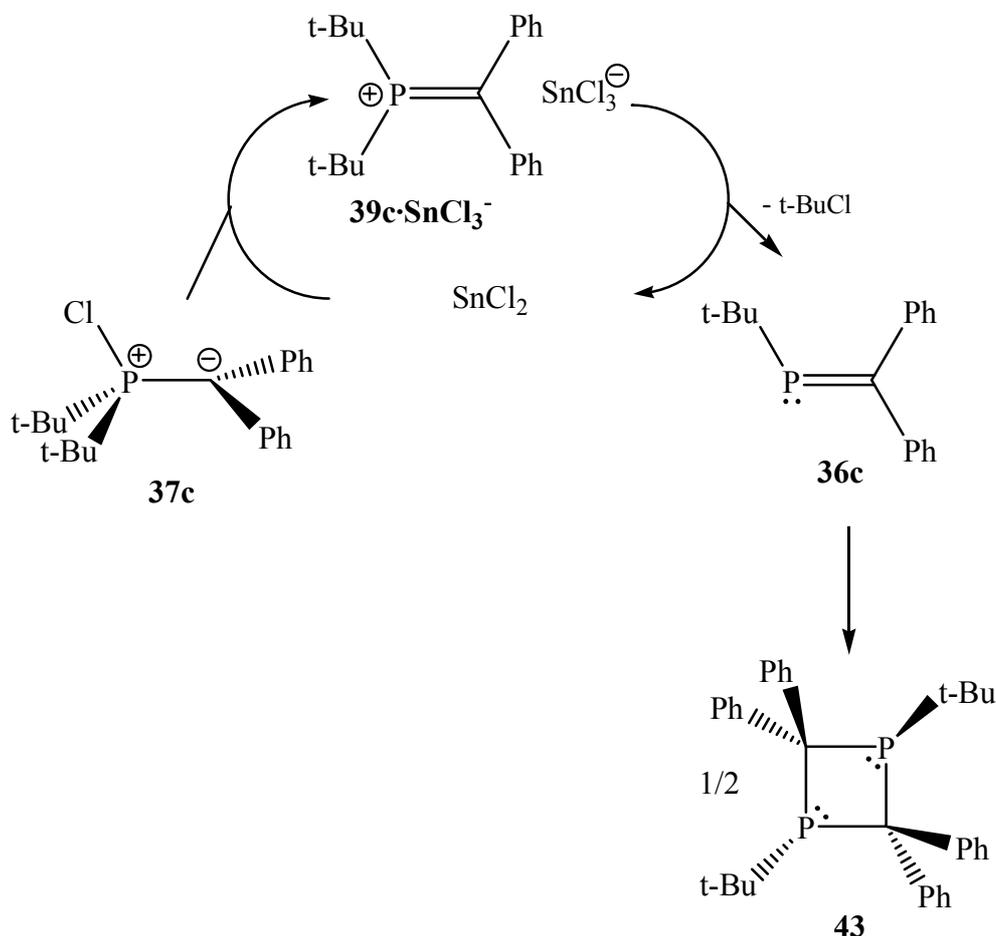
	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	Ref.
37a	106	28	[37]
39a	259	178	[37]
2	56	30	
5	168	160	
39	72	12	[38]
24	131	76	[32]

Tabelle 1.7: Ausgewählte NMR-Daten für einige Methylenphosphonium-Ionen **16**.

Die in der Reihe von *t*-Butyl- über Phenyl- nach Dialkylamino- zu beobachtende zunehmende Abschirmung des Phosphoratoms ist in Übereinstimmung mit der zunehmenden Delokalisation der positiven Ladung auf den P-Substituenten (vgl. Tabelle 1.6, Seite 32).

1.3.3.3 Isomerisierung von Methyleneosponiumionen

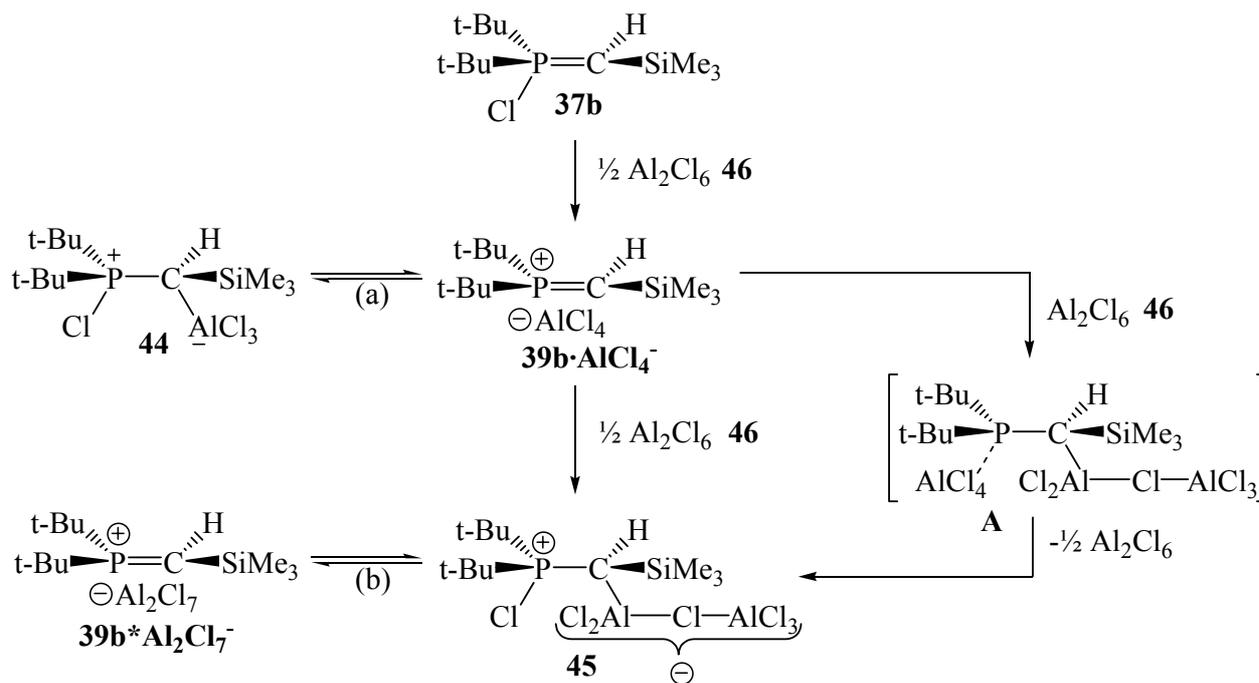
Methyleneosponiumionen des Typs **39** zeigen als elektronenarme Analoga zu Alkenen ein stark elektrophiles Verhalten (Schema 1.8). So reagiert das Chlorlylid **37c** mit katalytischen Mengen Zinn(II)-chlorid in Dichlormethan unter Abspaltung von *t*-Butylchlorid zum Methyleneospon **36c**, das anschließend zum 1,3-Diphosphetan **43** dimerisiert.^[33]



Schema 1.8: katalytischer Zerfall des Methyleneosponiums **39c**.

Der Mechanismus dieses Zerfalls ist bis heute ungeklärt. Im Fall des Kations **5** konnten zu Schema 1.8 analoge Zersetzungsprodukte nicht detektiert werden, so daß hier ein anderer Weg wahrscheinlich ist. Nach ca. 60 Stunden Lagerung in deuteriertem Dichlormethan hat sich das Salz $\mathbf{5} \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ vollständig zu einem Gemisch nicht näher identifizierbarer Substanzen zersetzt. Bei Kristallisationsversuchen in *n*-Hexan/Dichlormethan ergibt sich nach 1 Woche bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ein Bild, das der Zersetzung in reinem Dichlormethan nach einem Tag entspricht: Im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei $+79$ und $+29$ ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 3. Eine Isolierung der Verbindungen gelang nicht.

Ähnliche Beobachtungen über die extreme Empfindlichkeit einiger Phosphenium-Kationen **39** hat *H. Grützmaier* an **39a** und **39b** gemacht.^[37] Ein Aufschluß über die möglichen Zersetzungsprodukte kann ein Vergleich mit der Umsetzung von **39b** mit zwei Äquivalenten Aluminiumtrichlorid geben (Schema 1.9).^[39]

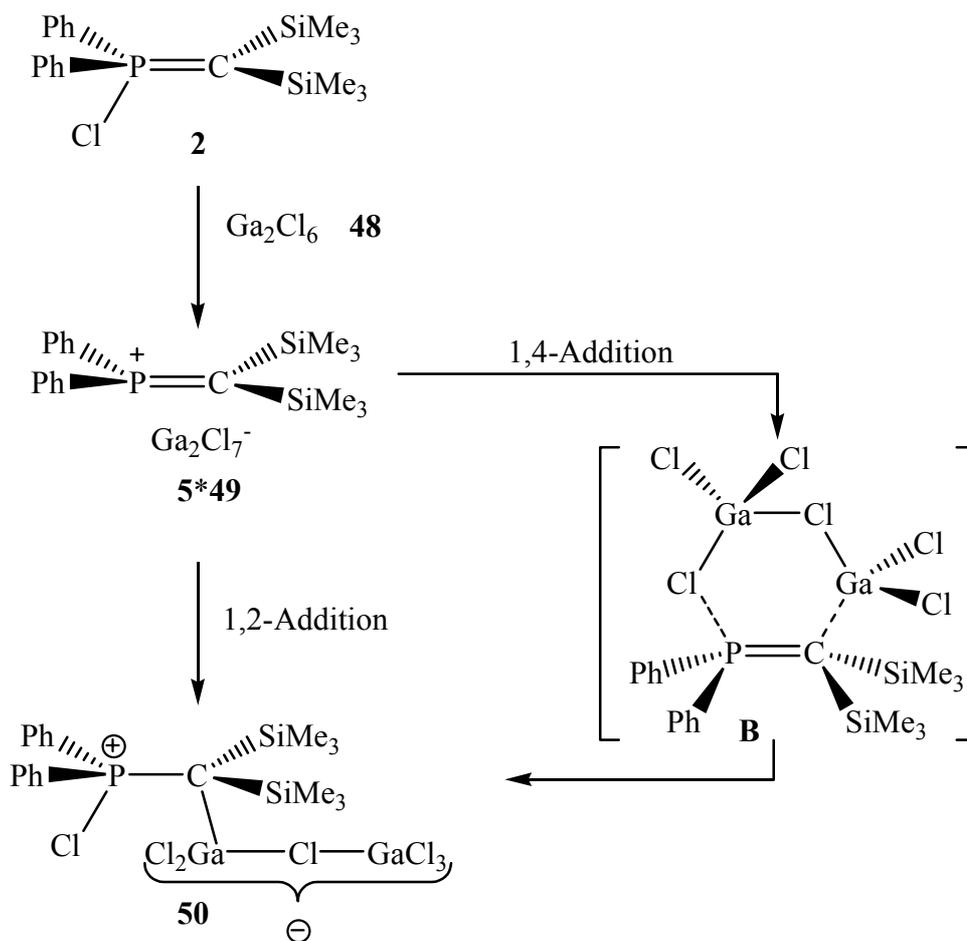


Schema 1.9: Reaktion von **37b** mit Überschuß Aluminiumtrichlorid.

Die Reaktion von Chlorylid **37b** mit einem Äquivalent Aluminiumtrichlorid zum Methylenphosphoniumion **39b**·[AlCl₄]⁻ ist seit längerem bekannt. Die Umsetzung von **37b** mit einem Überschuß an Aluminiumtrichlorid führt zum Addukt **45**, das im ³¹P-NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei +135 ppm zeigt und strukturell aufgeklärt werden konnte. Die Bildung von **45** läßt sich zwanglos über die Bildung von [Al₂Cl₇]⁻ aus einem Überschuß Aluminiumtrichlorid und Tetrachloroaluminat erklären. Anschließend erfolgt eine schnelle 1,2-Addition von [Al₂Cl₇]⁻ an **39b**, was daraufhin deutet, dass das Gleichgewicht (b) in Schema 1.9 auf der rechten Seite liegt, und damit **45** gegenüber **39b**·[Al₂Cl₇]⁻ bevorzugt ist.

Alternativ kann ein Angriff von Aluminiumtrichlorid **46** am nucleophilen Kohlenstoffzentrum des Methylenphosphoniumions **39b**·[AlCl₄]⁻ unter intermediärer Bildung des Addukts **A** zu **45** angenommen werden. Für das Gleichgewicht (a) finden sich im Gegensatz zu (b) keine Hinweise auf ein zu **45** vergleichbares Addukt **44**. Die Verbindungen **39b**·[AlCl₄]⁻ und **45** lassen sich mit einer Differenz der δ³¹P-Werte von 110 ppm gut unterscheiden.

Für die Isomerisierung von $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ läßt sich analog folgendes Schema 1.10 erstellen:



Schema 1.10: Isomerisierung des Salzes $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ in Dichlormethan,

Wie gezeigt werden konnte (s. Kap. 1.3.4), liegt $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ als Salz mit dem zweikernigen Heptachlorodigallanat $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ als Gegenion vor. Unter der Voraussetzung, daß eine Dissoziation von $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ in Galliumtrichlorid und Tetragallanat $[\text{GaCl}_4]^-$ nur eine untergeordnete Rolle spielt, entfallen in Schema 1.10 die zu $39\text{b} \cdot [\text{AlCl}_4]^-$ und **44** (Schema 1.9, Seite 41) analogen Verbindungen.

Das Methylene phosphoniumion **5** weist in Dichlormethan eine ^{31}P -NMR chemische Verschiebung von + 168 ppm auf, sie weist damit gegenüber der Verbindung **50** eine Differenz von 78 ppm auf. Eine Differenz $\delta^{31}\text{P}$ in vergleichbarer Größenordnung zeigt auch das Verbindungspaar $39\text{b} \cdot [\text{AlCl}_4]^-/45$, woraus gefolgert werden kann, daß es sich bei der Verbindung **50** ebenfalls um ein tetrakoordiniertes Phosphoniumzentrum handelt.

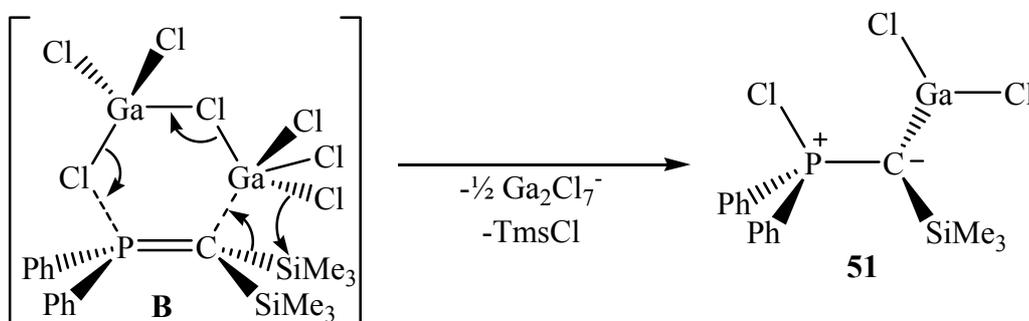
Den Beleg, daß ebenfalls das benachbarte silylierte Kohlenstoffatom tetrakoordiniert vorliegt, liefert das ^{13}C - und ^{28}Si -NMR-Spektrum im Vergleich mit den entsprechenden Daten der Verbindung **2**. Die Phosphoniumumgebung am Phosphoratom wird darüber hinaus im ^{13}C -NMR-Spektrum durch den grossen Betrag von $^1J(\text{PC}_{\text{ipso}})$ untermauert.

	50	5	2	1
$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	80	168	54	-15.4
$\delta^{13}\text{C}_1$ [ppm]	15.3	160.7	30.7	11.2
$^1\text{J}(\text{PC}_1)$ [Hz]	21.3	39	51.4	50.7
$\delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}}$ [ppm]	124.2	126.2	136.7	141.6
$^1\text{J}(\text{PC}_{\text{ipso}})$ [Hz]	87	82	107.6	17.5
$^3\text{J}(\text{PC}_{\text{SiMe}_3})$ [Hz]	3.6	7.2	7.1	4.9
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	4.7	6.2	-4.9	0.9
$^2\text{J}(\text{SiP})$ [Hz]	7.2	6.5	-	11.2

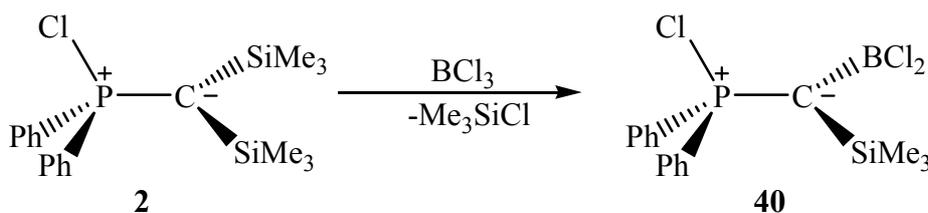
Tabelle 1.8: ausgewählte NMR-Daten der Verbindung **50** im Vergleich zum Kation **5**, Chlorylid **2** und Phosphan **1**

Eine denkbare Reaktion an der Phenylgruppe des Kations **5** kann ebenso wie eine Eliminierung von Chlortrimethylsilan ausgeschlossen werden, da die im ^{13}C -NMR ein für monosubstituierte Phenylringe typisches Signalmuster nicht beobachtet werden. Ebenfalls wird die Bildung von Trimethylchlorsilan NMR-spektroskopisch nicht detektiert.

Mit der Isomerisierung des Salzes $\mathbf{5} \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ zum Addukt **50** ist das Endprodukt der Reaktion noch nicht erreicht, da nach einigen Tagen die Bildung weiterer Produkte ^{31}P -NMR-spektroskopisch detektiert wird. Ein Hauptprodukt mit einem Verschiebungswert von $\delta^{31}\text{P} = +29$ ppm ließe sich möglicherweise über eine Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus dem intermediären Addukt **B** erklären (Schema 1.11):

Schema 1.11: Alternative Abreaktion des Adduktes **B**.

Eine damit vergleichbare Reaktion zu wurde von *J. Peters* ^[36] mit Bortrichlorid durchgeführt. (Schema 1.12):

Schema 1.12: Umsetzung von des Chlorylides **2** mit Bortrichlorid

Das Chlorylid **40** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei + 66.9 ppm. Da Gallium im Vergleich zum Bor die schwächere Lewisäure darstellt, sollte das Phosphoratom im Addukt eine geringere Entschirmung erfahren, was mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{31}\text{P} = + 29$ ppm für das Produkt **51** in Übereinstimmung ist.

1.3.4 Strukturbetrachtung von $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus dem eingengteten Filtrat der Reaktionslösung erhalten werden. Das Salz $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ kristallisiert in Form farbloser Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 109 °C triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Elementarzelle enthält drei voneinander unabhängige Ionenpaare des Salzes $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$:

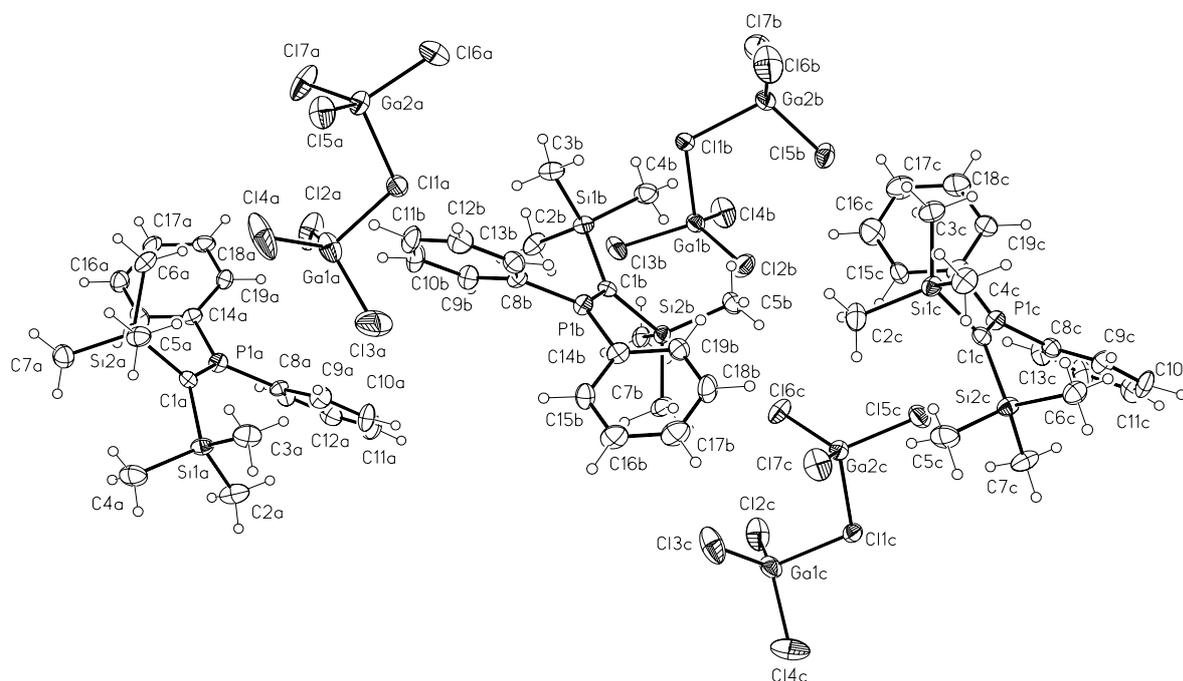


Abbildung 1.24: Drei unabhängige Ionenpaare A,B,C in der Festkörperstruktur von $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$.

Die beiden Ionenpaare unterscheiden sich im wesentlichen durch den Betrag des P–Cl-Abstandes zwischen dem trigonal planar koordinierten Phosphoratom P(1) des Kations **5** und den nächst gelegenen Chloratomen des jeweils über und unterhalb dieser Ebene gelegenen Anions $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$. Abbildung 1.25 verdeutlicht diesen Zusammenhang am Beispiel der Einheit B. Der vollständige Datensatz der Röntgenstrukturanalyse findet sich im kristallographischen Anhang.

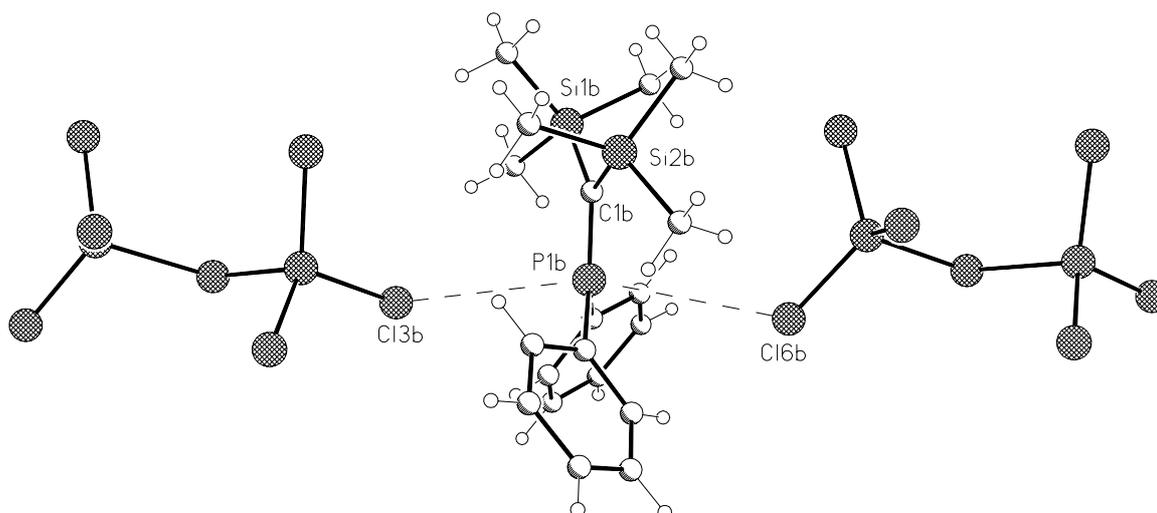


Abbildung 1.25: Koordination des Kations **5** zwischen zwei Anionen $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ am Beispiel der Einheit B.

Die P–Cl-Abstände der verschiedenen Ionenpaare A,B und C sind in Tabelle 1.9 wiedergegeben. Der kürzeste P–Cl-Abstand beträgt 348.4(2) pm, während der längste P–Cl-Abstand 421.0(2) pm beträgt. Diese Werte liegen nahe dem Wert von 365 pm für die van der Waals Grenze eines P–Cl-Abstandes. Im Gegensatz zu den P–Cl-Bindungslängen, die um 15 % variieren, findet bei den entsprechenden Ga–Cl-Abständen des jeweiligen Anions keine signifikante Änderung der Bindungslängen statt. Dies deutet auf eine beachtliche Beweglichkeit des Kations **5** zwischen den Anionen $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ hin.

Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]	Bindung	Bindungslänge [pm]
P(1A)–Cl(2A)	421.0(2)	P(1B)–Cl(3B)	357.1(2)	P(1C)–Cl(5C)	348.4(2)
P(1A)–Cl(6A)	356.3(2)	P(1B)–Cl(6B)	371.1(2)	P(1C)–Cl(4C)	420.9(3)
Ga(1A)–Cl(2A)	213.1(2)	Ga(1B)–Cl(3B)	215.48(17)	Ga(1C)–Cl(4C)	213.8(2)
Ga(2A)–Cl(6A)	214.96(18)	Ga(2B)–Cl(6B)	211.87(17)	Ga(2C)–Cl(5C)	216.04(16)

Tabelle 1.9: P–Cl- und Ga–Cl-Abstände der unabhängigen Ionenpaare in $5 \cdot [\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$

1.3.4.1 Strukturbetrachtung des Kations **5**

In Tabelle 1.10 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Kations **5** aufgeführt. Die strukturellen Unterschiede zwischen den Kationen **5A**, **5B** und **5C** bezüglich der Bindungslängen und –winkel liegen im Bereich der dreifachen Standardabweichung (3σ). Die nachfolgende Strukturbetrachtung bezieht sich deshalb stellvertretend für die anderen Kationstrukturen auf den Typ A.

Bindungslängen [pm]					
Kation A		Kation B		Kation C	
P(1A)–C(1A)	163.8(5)	P(1B)–C(1B)	163.1(5)	P(1C)–C(1C)	162.6(5)
Si(1A)–C(1A)	191.3(6)	Si(1B)–C(1B)	191.6(6)	Si(1C)–C(1C)	192.9(5)
Si(2A)–C(1A)	192.5(5)	Si(2B)–C(1B)	193.0(5)	Si(2C)–C(1C)	192.5(6)
P(1A)–C(8A)	177.4(6)	P(1B)–C(8B)	177.4(6)	P(1C)–C(8C)	178.6(6)
P(1A)–C(14A)	177.4(6)	P(1B)–C(14B)	177.5(6)	P(1C)–C(14C)	177.1(6)
Bindungswinkel [°]					
P(1A)–C(1A)–Si(1A)	122.2(3)	P(1B)–C(1B)–Si(1B)	122(3)	P(1C)–C(1C)–Si(1C)	119.5(3)
P(1A)–C(1A)–Si(2A)	119.7(3)	P(1B)–C(1B)–Si(2B)	120.1(3)	P(1C)–C(1C)–Si(2C)	123.2(3)
Si(1A)–C(1A)–Si(2A)	118.0(3)	Si(1B)–C(1B)–Si(2B)	117.8(3)	Si(2C)–C(1C)–Si(1C)	117.2(3)
Winkelsumme C(1)	359.9(3)		359.9(3)		359.9(3)
C(1A)–P(1A)–C(8A)	124.7(3)	C(1B)–P(1B)–C(8B)	125.1(3)	C(1C)–P(1C)–C(8C)	126.1(3)
C(1A)–P(1A)–C(14A)	123(3)	C(1B)–P(1B)–C(14B)	124(3)	C(1C)–P(1C)–C(14C)	122.4(3)
C(8A)–P(1A)–C(14A)	112.3(3)	C(8B)–P(1B)–C(14B)	110.8(3)	C(14C)–P(1C)–C(8C)	111.5(3)
Winkelsumme P(1)	360.0(3)		359.9(3)		360.0(3)

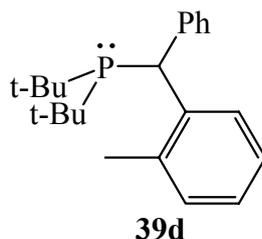
Tabelle 1.10: ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Kations **5** im Salz **5**·[Ga₂Cl₇]⁻.

Sowohl die Koordinationssphäre des Phosphoratoms P(1) (Winkelsumme = 359.9(5) °) als auch des Kohlenstoffs C(1) (Winkelsumme = 360.0(5) °) der zentralen P(1)–C(1) Bindung ist trigonal planar. Die durch C(8)–P(1)–C(14) und Si(1)–C(1)–Si(2) aufgespannten Ebenen um P(1) bzw. C(1) sind um 18 ° gegeneinander verdreht. Die Phenylgruppen am Phosphoratom stehen zueinander parallel und mit 40 ° gegen die Ebene C(8)–C(14)–P(1)–C(1) verdreht. Eine betragslich vergleichbare Torsion von 55 ° der Phenylgruppen am zentralen Kohlenstoffatom beobachtet *H. Grützmacher* in Kation **39c**. Die Methylgruppen der Trimethylsilyl-Einheiten stehen entsprechend minimaler sterischer Wechselwirkung gestaffelt in Bezug auf die Si(1)–Si(2)-Achse.

Tabelle 1.11 zeigt einige Bindungsparameter vergleichbarer Methylenphosphoniumkationen:

Bindungslängen [pm]	39c	39d	5	24
P(1)–C(1)	168.3(14)	168.0(9)	163.8(5)	162.0(31)
C(1)–Si(1)			191.3(6)	187.5(29)
C(1)–Si(2)			192.5(5)	182.0(25)
Winkelsumme C(1) [°]	359.9(6)	359.9(4)	359.9(3)	359.9(2)
Winkelsumme P(1) [°]	360.0(8)	360.0(7)	360.0(3)	359.9(2)
Torsionswinkel	23.4(12)	– 23.1(9)	– 22.7(5)	– 60.4(3)
R(1)–P(1)–C(1)–R'(1) Φ [°]				

Tabelle 1.11: Vergleich bekannter Methylenphosphoniumkationen.



Der Abstand P(1)–C(1) in **5** liegt mit 163 pm im Bereich anderer symmetrisch substituierter Phosphoniumkationen **39**. Bemerkenswert sind die im Vergleich zu **24** um fast 3 % verlängerten C–Si-Bindungen. Den Stabilisierungsbeitrag der Trimethylsilylgruppen zeigt ein Vergleich der zentralen Bindungslängen zwischen dem Kation **5** und dem Chorylid **2** (Tabelle 1.12):

Bindungslängen [pm]	5	2	Änderung [%]
P(1)–C(1)	163.8(5)	164.9(2)	– 1 %
P(1)–C(14)	177.4(6)	181.2(2)	– 2 %
P(1)–C(8)	177.4(6)	181.3(2)	– 2 %
C(1)–Si(1)	191.3(6)	186.5(2)	3 %
C(1)–Si(2)	192.5(5)	186.7(2)	3 %
Si(1)–C(4)	184.8(6)	187.4(2)	– 1 %
Si(1)–C(3)	187.0(6)	187.7(2)	0 %
Si(1)–C(2)	184.7(5)	188.3(2)	– 2 %
Si(2)–C(7)	187.4(6)	187.3(2)	0 %
Si(2)–C(6)	186.4(6)	188.1(0)	– 1 %
Si(2)–C(5)	185.4(6)	188.7(3)	– 1 %

Tabelle 1.12: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungsparameter des Chorylides **2** und Kations **5**.

Beim Übergang vom Chorylid **2** zum Kation **5** findet sich ebenfalls eine Verlängerung der C–Si-Bindungen um 3 %, bei gleichzeitiger Verkürzung der drei Si–CH₃-Bindungen um insgesamt 3 %. Die P–C_{ipso}-Bindungen zu den Phenylgruppen erfahren aufgrund der Hybridisierungsänderung von idealisiert sp³ nach sp² am Phosphoratom eine Verkürzung von je 2 %.

Die Vergleichsmöglichkeiten zwischen **39c** und Kation **5** werden durch unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom und zentralen Kohlenstoffatom eingeschränkt. Die kleinsten Abstände zwischen den Methylkohlenstoffatomen der Trimethylsilylgruppe und den *o*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen an Atom P(1) in Kation **5** einerseits und den entsprechenden Abständen der Methylkohlenstoffatomen der *t*-Butylgruppe und den *o*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen am Atom C(1) in Kation **39c** andererseits betragen 330 bzw. 336 pm.

Auffällig bei einem strukturellen Vergleich der Methylenphosphoniumkationen in Tabelle 1.11 ist trotz ähnlich kurzer P(1)–C(1) Bindungen ein starker Unterschied der Torsionswinkel entlang der zentralen P–C-Bindung.^[40] Dieser Umstand erforderte eine genaue Betrachtung der

P-C-Bindungssituation (vgl. Kap. 1.3.1, Seite 27) in Abhängigkeit von den Substituenten an P(1) und C(1).^[27]

Im Fall von Kation **24** wird die negative Partialladung auf Atom C(1) durch Konjugation mit den Trimethylsilylgruppen und die positive Partialladung des Atom P(1) durch π -Konjugation mit den Dialkylaminogruppen stabilisiert. Dadurch resultiert eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Atomen P(1) und C(1) mit einhergehender P–C-Bindungsverkürzung. Da elektrostatische Kräfte richtungsunabhängig sind, können sich die Substituenten am zentralen Phosphor- und Kohlenstoffatom entsprechend minimaler sterischer Wechselwirkung orientieren.

Im Gegensatz zu Kation **24** ist in **39c** eine Delokalisierung der positiven Ladung des Phosphoratoms über π -Wechselwirkungen zu den *t*-Butylgruppen nicht möglich. Hier kann eine Delokalisierung der positiven Ladung über die Phenylgruppen am Kohlenstoffzentrum C(1) erfolgen. Daher erreicht die Ladungstrennung zwischen den Atomen P(1) und C(1) nicht das Ausmaß wie in Kation **24**, so daß bei **39c** nur eine geringe Verkürzung der zentralen P-C-Doppelbindung eintritt. Die beobachtete Torsion dieser Bindung ist hauptsächlich im sterischen Anspruch der *t*-Butylgruppen in direkter Nachbarschaft der Phenylgruppen am C(1) begründet.

Kation **5** schließlich fällt mit seiner geringen Torsion bei kurzer P–C-Bindungslänge aus dem bisherigen Schema heraus. Die beiden Trimethylsilylgruppen an C(1) ermöglichen die Stabilisierung der negativen Ladung am C(1) wie in Kation **24**, doch die beiden Phenylgruppen an P(1) leisten entsprechend oben angeführter Rechnungen nur einen geringen Beitrag zur Stabilisierung der positiven Ladung an P(1).

Ein hoher π -Anteil in der P–C-Bindung würde zu einer Verkürzung der P–C-Bindung bei gleichzeitig geringer Torsion um die Bindung führen.

Vergleich der berechneten und gemessenen Struktur von Kation 5

Ein Vergleich der auf B3LYP/6-31G*-Niveau berechneten mit der experimentell bestimmten Geometrie zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Tabelle 1.13):

	<u>Gemessen</u>	<u>Berechnet</u>	
Bindungslängen	Kation A	B3LYP 6-31G*	Abweichung
P(1A)–C(1A)	163.8(5)	165.2	0.8 %
Si(1A)–C(1A)	191.3(6)	195.1	1.9 %
Si(2A)–C(1A)	192.5(5)	195.1	1.3 %
P(1A)–C(8A)	177.4(6)	179.4	1.1 %
P(1A)–C(14A)	177.4(6)	179.4	1.1 %
Bindungswinkel			
P(1A)–C(1A)–Si(1A)	122.2(3)	120.6	1.3 %
P(1A)–C(1A)–Si(2A)	119.7(3)	120.6	0.7 %
Si(1A)–C(1A)–Si(2A)	118.0(3)	118.6	0.5 %
<u>Summe:</u>	359.9(3)	359.8	
C(1A)–P(1A)–C(8A)	124.7(3)	124.8	0.1 %
C(1A)–P(1A)–C(14A)	123.0(3)	124.8	1.4 %
C(8A)–P(1A)–C(14A)	112.3(3)	110.2	1.9 %
<u>Summe:</u>	360.0(3)	359.8	
Torsionswinkel			
C(8A)–P(1A)–C(1A)–Si(1A)	– 22.7(5)	– 21.2	7.0 %
C(14A)–P(1A)–C(1A)–Si(1A)	158.5(3)	158.8	0.2 %
C(8A)–P(1A)–C(1A)–Si(2A)	160.3(3)	158.8	0.9 %
C(14A)–P(1A)–C(1A)–Si(2A)	– 18.6(5)	– 21.2	12.2 %

Tabelle 1.13: Vergleich berechneter und experimenteller Struktur des Kations 5.

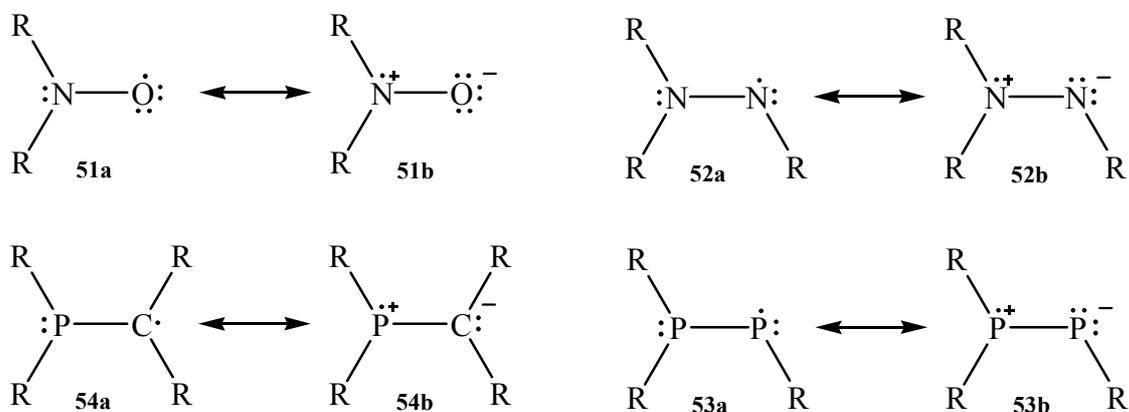
Das Anion $[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]^-$ liegt als zweikerniger Komplex in Form zweier eckenverknüpfter Tetraeder vor (siehe Abbildung 1.25, Seite 45). Je zwei GaCl_3 -Einheiten sind über ein Chloratom verbrückt. Die zentralen Galliumatome sind tetraedrisch von je vier Chloratomen umgeben. Die Ga–Cl-Abstände liegen mit Werten von 211.5(2) pm bis 217.1(2) pm für die endständigen Chloratome und 231.1(2) pm bis 232.0(2) pm für die Brückenchloratome im Bereich der Strukturen für dieses Anion.^[41]

1.4 Phosphanylradikale

1.4.1 Aktueller Stand

Radikale spielen in chemischen Reaktionen und biologischen Prozessen eine wichtige Rolle als reaktive Zwischenstufen, weshalb bisher nur wenige stabile Radikale isoliert werden konnten. Als stabile Radikale gelten Systeme, die durch konventionelle chemische Methoden dargestellt werden und deren Lebensdauer groß genug ist, um in einer nachfolgenden chemischen Reaktion verwendet oder mit herkömmlichen spektroskopischen Methoden detektiert werden zu können; damit liegt die Lebensdauer in der Größenordnung von Minuten und mehr.^[42]

Die Stabilität von Radikalen wird wesentlich durch a) die energetische Absenkung des SOMO (Singly occupied molecular orbital) und b) die Abschirmung des Radikalzentrums mittels sterisch anspruchsvoller Zentren beeinflusst:



Schema 1.13: Resonanzstrukturen a und b von Nitroxiden **51**, Hydrazylen **52**, Diphosphanen **53** und Phosphinomethanen **54**.

Neben Triarylmethylradikalen zeigen auch Nitroxide **51** und Hydrazyle **52**, die durch die Resonanzstrukturen **a** und **b** in Schema 1.13 beschrieben werden können, eine bemerkenswerte Stabilität.^[43] Aufgrund des freien Elektrons an einem Stickstoffzentrum liegt ihr Anwendungsbereich auf dem Gebiet der Kontrastmittel, molekularer Indikatoren und Reporter-moleküle für dynamische Phänomene (Spin Labels).^[44] Der formale Ersatz des Stickstoffatoms gegen ein Phosphoratom in Hydrazylen **51** und Nitroxiden **52** zu Phosphanylradikalen **53** und Diphosphanylradikalen **54** ist für Spin-Labeling-Experimente ein interessanter Aspekt: Das ausschließlich vorkommende Isotop ^{31}P mit einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ verursacht wesentlich größere Hyperfeinkopplungen als das häufigste Stickstoffisotop ^{14}N . Aufgrund der Orientierungsabhängigkeit (Anisotropie) der ^{31}P -Hyperfeinkopplung wäre damit das Studium schnellerer Molekülbewegungen als unter Verwendung von Nitroxiden **51** und Hydrazylen **52** möglich.

Zur Herstellung von Radikalen, in denen das Elektron an einem Phosphorzentrum lokalisiert ist, wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen.

α -Aminoalkylradikale **60** (Abbildung 1.28).^[51] Eine bemerkenswerte Stabilität von mehreren Tagen in verdünnter Lösung weist auch das Tris(trimethylsilylmethyl)Radikal **62** auf.^[52]

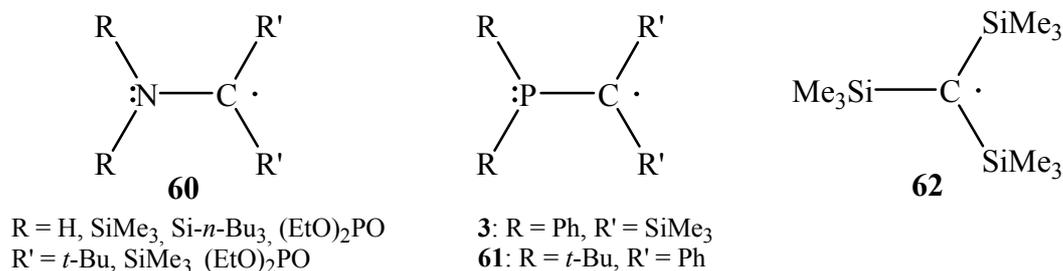


Abbildung 1.28: α -Amino- und Phosphinomethylradikale.

Die Synthese und strukturelle Aufklärung sowohl des Anions **4** als auch des Kations **5** lenkten das weitere Interesse in Richtung des Bis(trimethylsilylmethyl)diphenylphosphanylradikals **3** (Abbildung 1.28).

Formal ergibt sich das Radikal **3** aus Verbindung **62** durch Substitution einer Trimethylsilylgruppe gegen eine Diphenylphosphinoeinheit. Die damit einhergehenden sterischen und elektronischen Veränderungen im Molekül könnten sich ausgleichen: Der sterische Anspruch der Diphenylphosphinogruppe ist im Vergleich zur Trimethylsilylgruppe geringer, jedoch ist eine Delokalisation des freien Elektrons auf das Phosphorzentrum (vgl. dazu **3a,b** in Schema 1.14, Seite 57) und damit eine energetische Stabilisierung des Systems möglich.

Im Gegensatz zu anderen stabilen Phosphanylssystemen wie z. B. **56**, die durch die sterisch sehr anspruchsvollen *t*-Butylgruppen der Mes*-Einheit gegen einen Angriff an beiden Phosphorzentren geschützt sind, muß im Radikal **3** die Möglichkeit einer Dimerisierung über das Phosphor- wie auch Kohlenstoffzentrum in Betracht gezogen werden. Ein P–P verknüpftes Dimer ähnlicher Struktur wurde von *H. Karsch* synthetisiert und strukturell aufgeklärt.^[53] Um die Möglichkeit einer Dimerisierung gegen die Existenz des freien Radikals auszuloten, wurden in Zusammenarbeit mit *W. W. Schöller ab initio* Berechnungen zu **3** und **64** auf B3LYP/6-31G*-Niveau durchgeführt.

1.4.2 Quantenchemische Berechnungen

Für das Radikal **3** können drei Dimere (Abbildung 1.29) mit C–P–P–C (**63**), P–C–P–C (**64**) und P–C–C–P (**65**) Verknüpfung konstruiert werden.

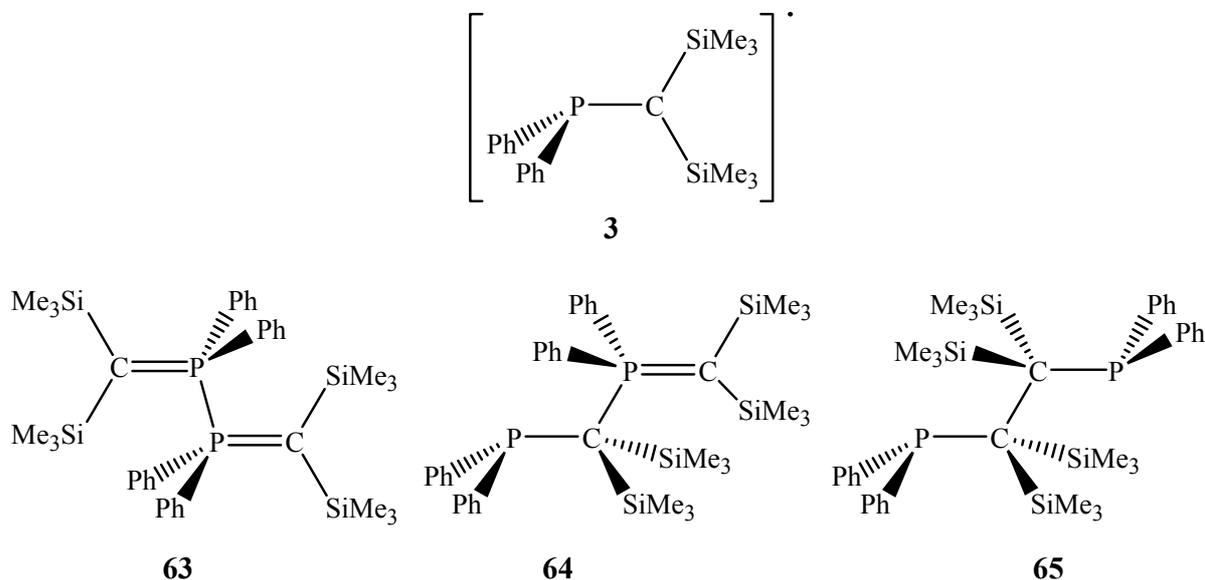


Abbildung 1.29: Übersicht freies Radikal **3** und mögliche Dimere **62**, **63**, **64**

Eine energetische Abschätzung der Dimerisierungstendenz freier Radikale ergibt sich aus der Differenz ΔE der Energien des jeweiligen Dimers (**63–65**) und der zweifachen Energie des freien Radikals **3** (Tabelle 1.14).

Berechnungen auf UB3LYP/6-31G*-Niveau zeigen, daß für die Gasphase keine Form der möglichen Dimere **62–65**, sondern das freie Radikal **3** begünstigt sein sollte:

E [a.u.]	Freies Radikal 3	P–P-Dimer 62	C–C-Dimer 64
E_i	– 1661.257935	– 3322.496106	– 3322.419743
ZPE_i	0.414254		
E_i+ZPE	– 1660.843681		
$2E_i$	– 3322.515870		
$E_{(i+1)}-2E_i$		0.019764	0.096127
ΔE [kcal/mol]	0	12.40	60.32
$d(C-P)$	177.5	172.2	198.2
$d(C-C)$			173.2
$d(P-P)$		308.2	

Tabelle 1.14: Auswertung der Berechnungen für mögliche Dimere **62** und **64** des Radikals **3**

Die Energiedifferenz im Bezug auf das freie Radikal **3** beträgt für das C-P-P-C-Dimer **63** 12.4 kcal/mol und für das P-C-C-P-Dimere **65** um 60.3 kcal/mol. Ein ebenfalls mögliches P-C-P-C-Dimer **64** entspricht keinem Minimum auf der Energiepotentialhyperfläche des

Systems. Der berechnete P–P-Abstand für Dimer **63** beträgt 308.3 pm, während sich der C–C-Abstand für Dimer **65** zu 173.2 pm berechnet. Damit sind alle denkbaren Dimeren höher in der Energie.

1.4.2.1 Quantenchemisches Modell des Radikals **3**

Abbildung 1.30 und Tabelle 1.15 geben die Ergebnisse der Berechnung zur Geometrie in der Gasphase für das freie Radikal **3** auf UB3LYP/6-31G*-Niveau wieder.

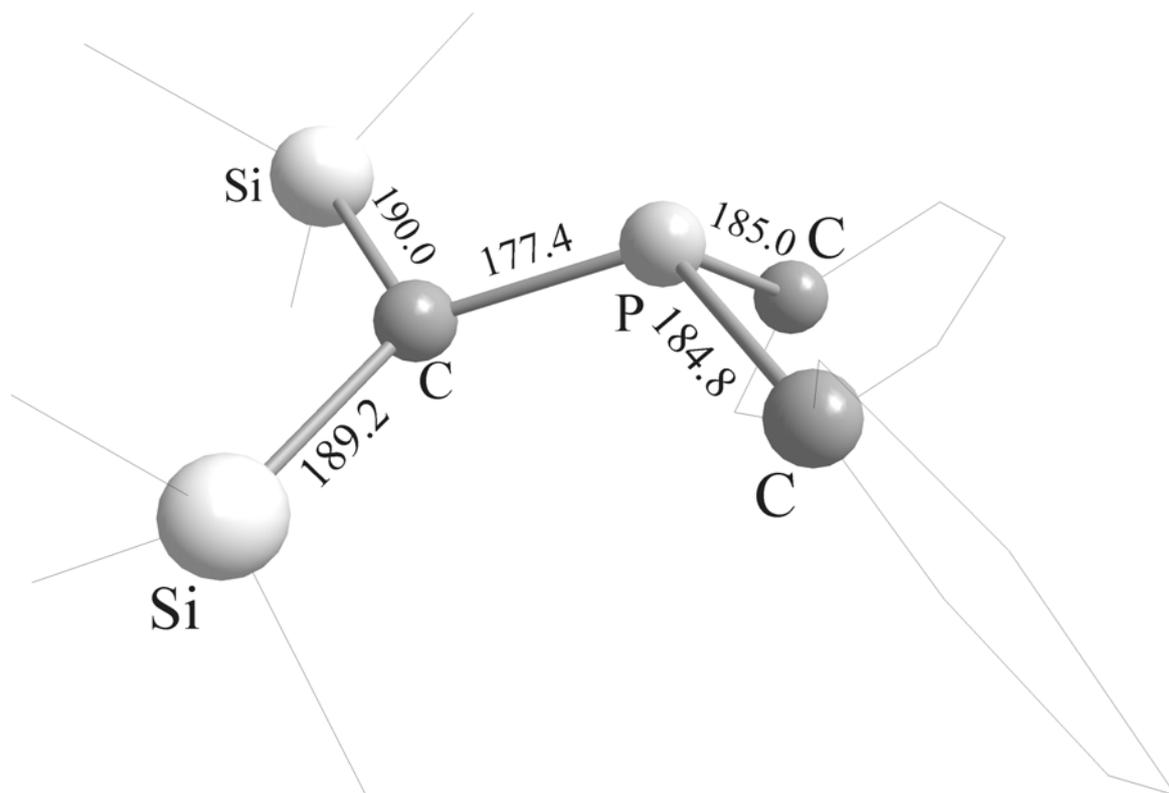


Abbildung 1.30: Berechnete Geometrie des Radikals **3**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–C(1)	177.4	P(1)–C(1)–Si(1)	113.7
C(1)–Si(1)	190	P(1)–C(1)–Si(2)	124.6
C(1)–Si(2)	189.2	Si(1)–C(1)–Si(2)	119.6
Si(1)–Me	189.9 ^[b]	Winkelsumme C	357.9
Si(2)–Me	189.9 ^[b]	C(1)–P(1)–C(8)	108.2
P(1)–C(8)	184.8	C(1)–P(1)–C(14)	112.4
P(1)–C(14)	185	C(8)–P(1)–C(14)	102.7
		Winkelsumme P	323.3

Tabelle 1.15: B3LYP/6-31G* Bindungsparameter zu Radikal **3**.

Das Phosphoratom P(1) ist pyramidal (Winkelsumme 323.3 °), während der zentrale Kohlenstoffatom C(1) nahezu trigonal planar (Winkelsumme 357.9 °/Abweichung von der RMS-Ebene: 6.7 pm) koordiniert ist. Die P(1)–C(1)-Bindungslänge (177.4 pm) ist gegenüber einer normalen Einfachbindung (Phosphan **1**: 185.2 pm) leicht verkürzt.

Um einen Modellgeometrievergleich zwischen Radikal **3** und Anion **4** durchführen zu können, sind in Abbildung 1.31 und Tabelle 1.16 die mit UHF/6-31+G* erhaltenen Modelle von **3** und **4** wiedergegeben.

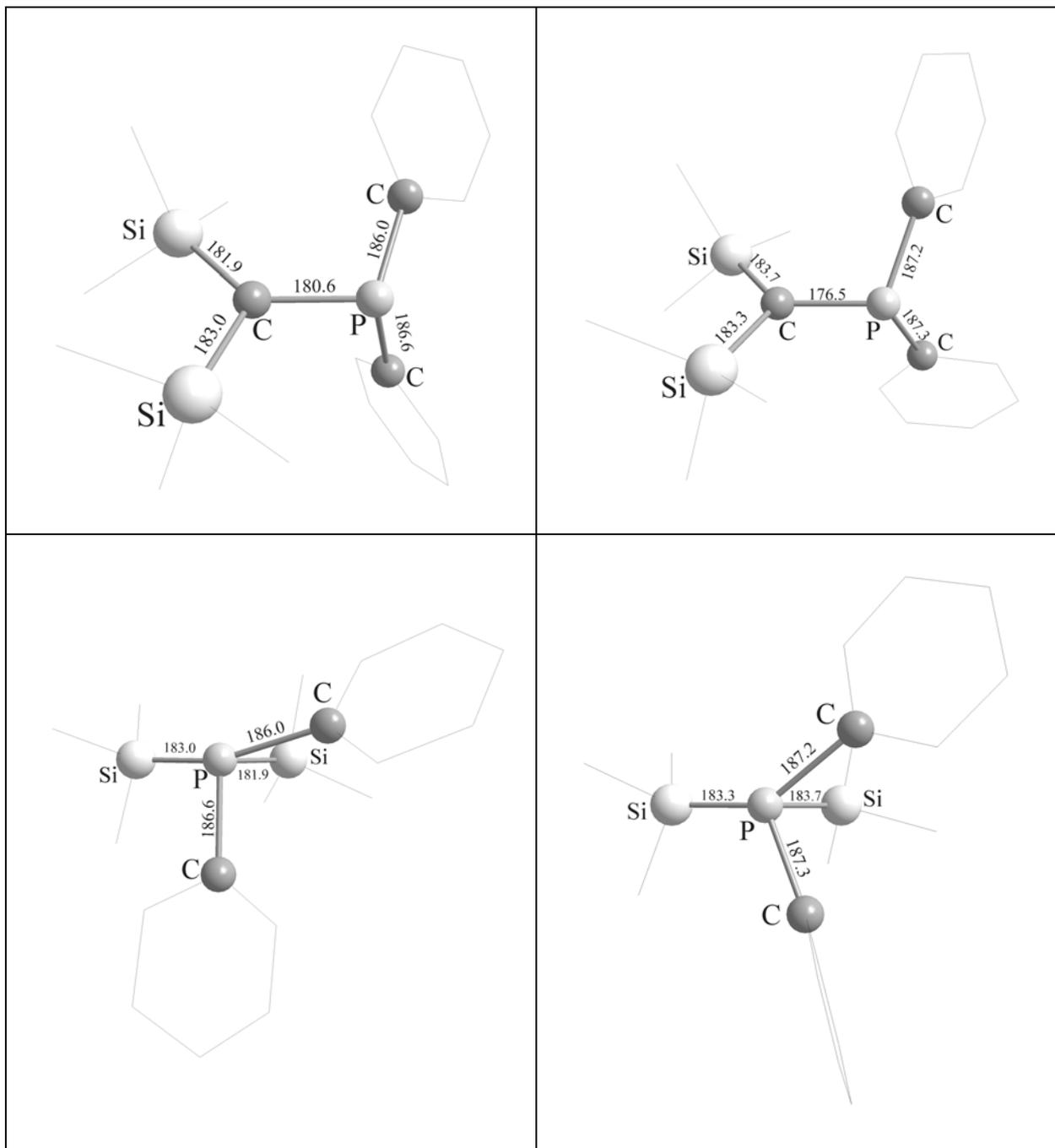


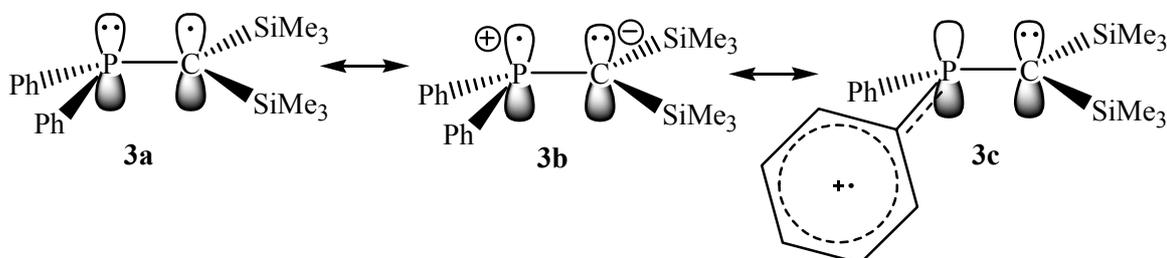
Abbildung 1.31: UHF/6-31+G*-Modelle des Radikals **3** (links) und Anions **4** (rechts) sowie entsprechende Newmanprojektionen (unten) im Vergleich.

Bindungslängen [pm]	Radikal 3	Anion 4
P(1)–C(1)	180.6	176.5
C(1)–Si(1)	181.9	183.3
C(1)–Si(2)	183.0	183.7
P(1)–C(8)	186.6	187.2
P(1)–C(14)	186.0	187.3
Bindungswinkel [°]		
P(1)–C(1)–Si(1)	131.0	113.9
P(1)–C(1)–Si(2)	113.6	126.0
Si(1)–C(1)–Si(2)	115.3	120.1
Winkelsumme C(1)	359.9	360.0
C(1)–P(1)–C(8)	101.3	108.0
C(1)–P(1)–C(14)	108.1	110.9
C(8)–P(1)–C(14)	103.3	101.8
Winkelsumme P(1)	312.7	320.6

Tabelle 1.16: UHF/6-31G* berechnete Bindungsparameter des Radikals **3** und Anions **4**.

Die Geometrien des Radikals **3** und des Anions **4** unterscheiden sich hauptsächlich in Bezug auf die P–C(1)-Bindungslänge. Um die in der UHF-Methode fehlende Elektronenkorrelation im Molekül zu berücksichtigen, wurde eine Dichtefunktionalberechnung mit B3LYP/6-31G* des Radikals **3** durchgeführt, die eine kürzere P(1)–C(1)-Bindungslänge (UHF: 180.6 pm / B3LYP: 177.4 pm) und größere Winkel am Phosphoratom P(1) (UHF: 312.7° / B3LYP: 323.3°) ergibt. Die folgenden energetischen Betrachtungen beziehen sich auf die Werte der B3LYP/6-31G*-Berechnung.

Ein in Bezug auf stabile Radikale interessanter Diskussionspunkt ist der Ort höchster Spindichte im Molekül, um Einblicke in die Stabilisierungsmöglichkeiten der Substituenten zu erhalten. Neben den mesomeren Grenzstrukturen **3a/b** in Schema 1.14 lässt sich eine Grenzstruktur **3c** formulieren, die den möglichen Beitrag der beiden Phenylgruppen am Phosphoratom zur Stabilisierung des Radikals **3** wiedergibt.

Schema 1.14: Mesomere Grenzstrukturen für das Radikal **3**.

Die geometrischen Auswirkungen für die kohlenstoffzentrierte Grenzstruktur **3a** sollten sich in einer stärkeren Pyramidalisierung am Phosphor- und Kohlenstoffatom als in der (phosphorzentrierten) Grenzstruktur **3b** auswirken. Eine Beteiligung der Phenylgruppen des

Phosphoratom am π -Bindungssystem würde eine Planarisierung der Ph₂P-Gruppierung und eine Verkürzung der P–C_{ipso}-Abstände zur Folge haben. Ein möglicher σ -Donor/ π -Akzeptor Einfluß der Silylgruppen am Kohlenstoffzentrum hätte über den Mechanismus einer negativen π - σ^* -Hyperkonjugation eine Verkürzung der C–Si und Verlängerung der Si–CH₃-Bindungen zur Folge.

Die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse an Radikal **3** reicht für eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse nicht aus, da keinerlei Aussagen über die Gewichtung der in Schema 1.14 dargestellten Grenzstrukturen getroffen werden können. Informationen über den Ort des freien Elektrons in Radikal **3** liefert indes eine Analyse der berechneten Spindichten im Molekül (Abbildung 1.32)

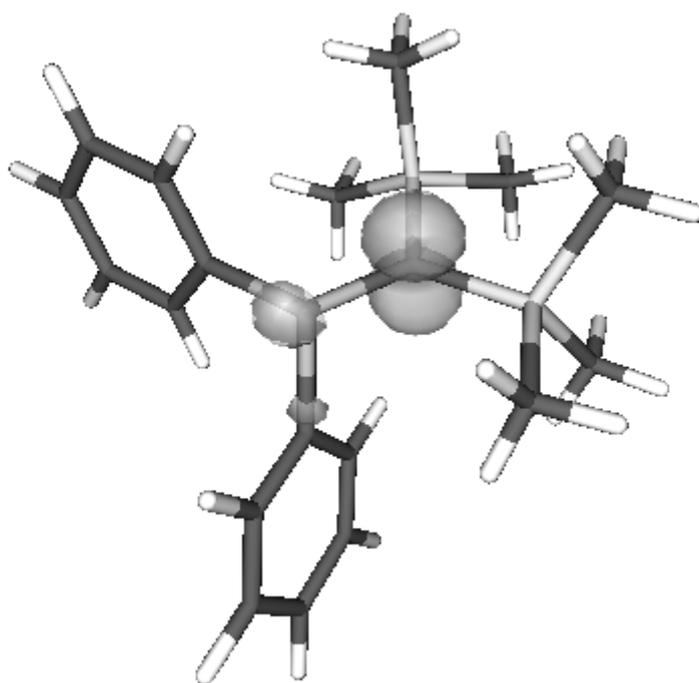


Abbildung 1.32: Spindichteverteilung im Radikal **3**; 0.01 a.u..

Für das Kohlenstoff- C(1) und Phosphoratom P(1) ergeben sich Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des freien Elektrons von 71 bzw. 13 Prozent, was für ein hohes Gewicht der kanonischen Struktur **3a** spricht. Die verbleibende Spindichte von 16 Prozent verteilt sich auf die beiden Phenylgruppen ($\Sigma\rho = 0.05$ /Phenyl-Einheit) und die zwei Trimethylsilylgruppen ($\Sigma\rho = 0.03$ /SiMe₃-Einheit). Damit fällt der Beitrag der Phenyl- und Silylgruppen zur energetischen Stabilisierung durch Spin-Delokalisation sehr gering aus.

1.4.3 Cyclovoltammetrie-Untersuchungen

Um Hinweise auf das Redox-Verhalten des Systems $\text{Ph}_2\text{PCTms}_2$ zu erhalten, wurde eine Cyclovoltammetrie-Untersuchung an Chlorylid **2** durchgeführt (Abbildung 1.33).

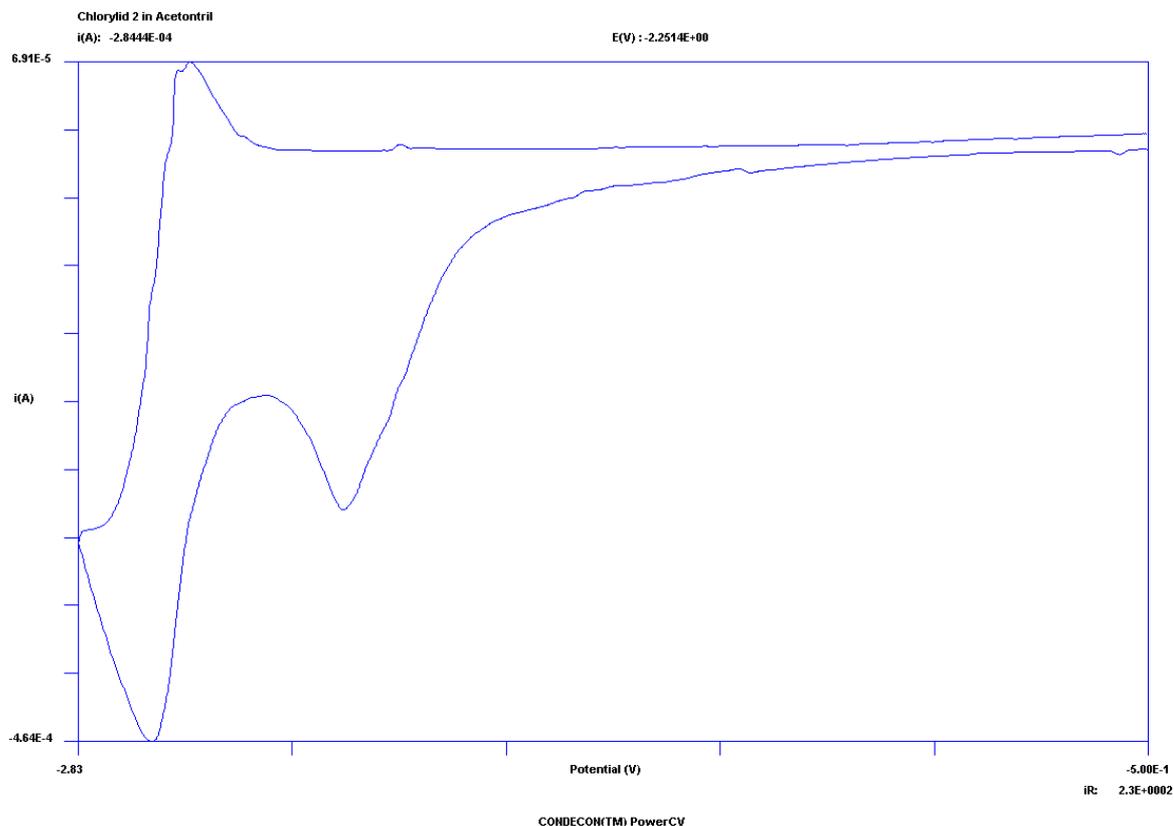
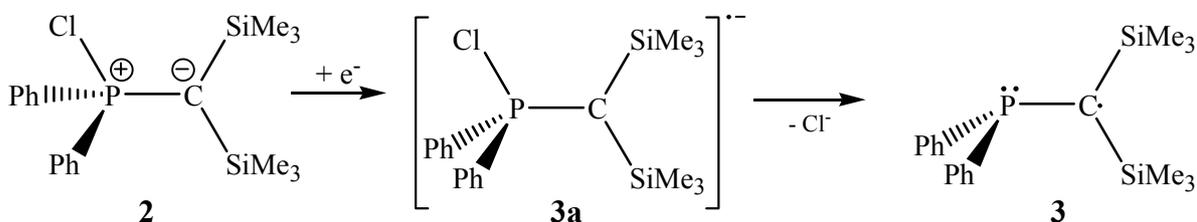


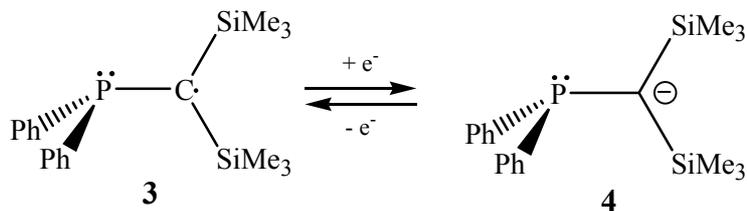
Abbildung 1.33: cyclisches Voltammogramm des Chlorylides **2**: Konzentration $c = 52 \text{ mmol/l}$ in Toluol/Acetonitril; Leitsalz $0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$; Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 2000 \text{ mV/s}$.

Das cyclische Voltammogramm zeigt zwei Ionisationssignale. Im ersten Reduktionsschritt bei $E_{pK1} = -2.249 \text{ V}$ ist in Übereinstimmung mit einer irreversiblen Reduktion des Chlorylides **2** zum Radikalanion **2a**, das unter spontaner Chloridabspaltung das Radikal **3** bildet (Schema 1.15).



Schema 1.15: Reduktion des Chlorylides **2** über das Radikalanion **2a** zum Radikal **3**.

In einem zweiten reversiblen Schritt bei $E_{pK1} = -2.629$ V wird das Radikal **3** zum Anion **4** reduziert.



Schema 1.16: reversibler Elektronentransfer von Radikal **3** und Anion **4**.

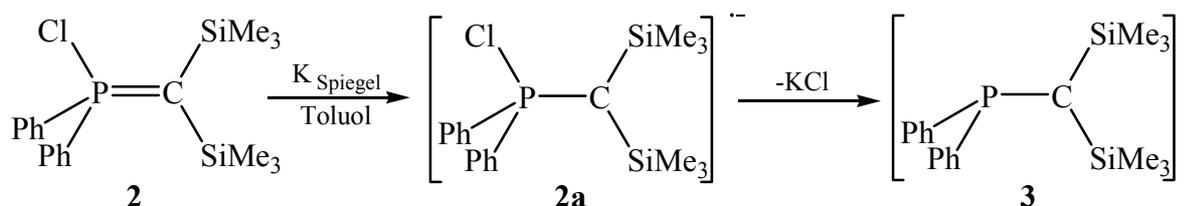
Die Aufspaltung der Spitzenpotentiale $\Delta E_{p1} = E_{pK1} - E_{pA1}$ beträgt 70 mV, und das Verhältnis des anodischen zum kathodischen Strom I_{pA}/I_{pK} beträgt 1.085. Dies spricht für eine reversible Elektronenübertragung mit dem Redoxpotential $E^{\circ}_1 = -2.62$ V.

Die Bildung des Radikalanions **2a** unterbleibt bei Umkehr des Potentials aufgrund der im Verhältnis zu den Anionen des Leitsalzes geringen Konzentration an Chloridionen.

Eine weitergehende Oxidation zum Kation **5** kann im untersuchten Potentialbereich von -0.5 V bis -2.83 V nicht beobachtet werden.

1.4.4 ESR-Untersuchungen

Die *in-situ* Reduktion des Chlorylides **2** mittels Kaliumspiegel führte nach Erhitzen der Reaktionslösung auf ca. 80 °C zu einer im ESR-Spektrometer über einen längeren Zeitraum detektierbaren Spezies. Schema 1.17 zeigt den wahrscheinlichen Bildungsmechanismus des Radikals **3** aus dem Chlorylid **2** über den Weg des kurzlebigen Radikalanions **2a**.



Schema 1.17: *In-situ* Darstellung des Radikals **3**.

Abbildung 1.34 gibt das Ergebnis der ESR-Messung wieder.

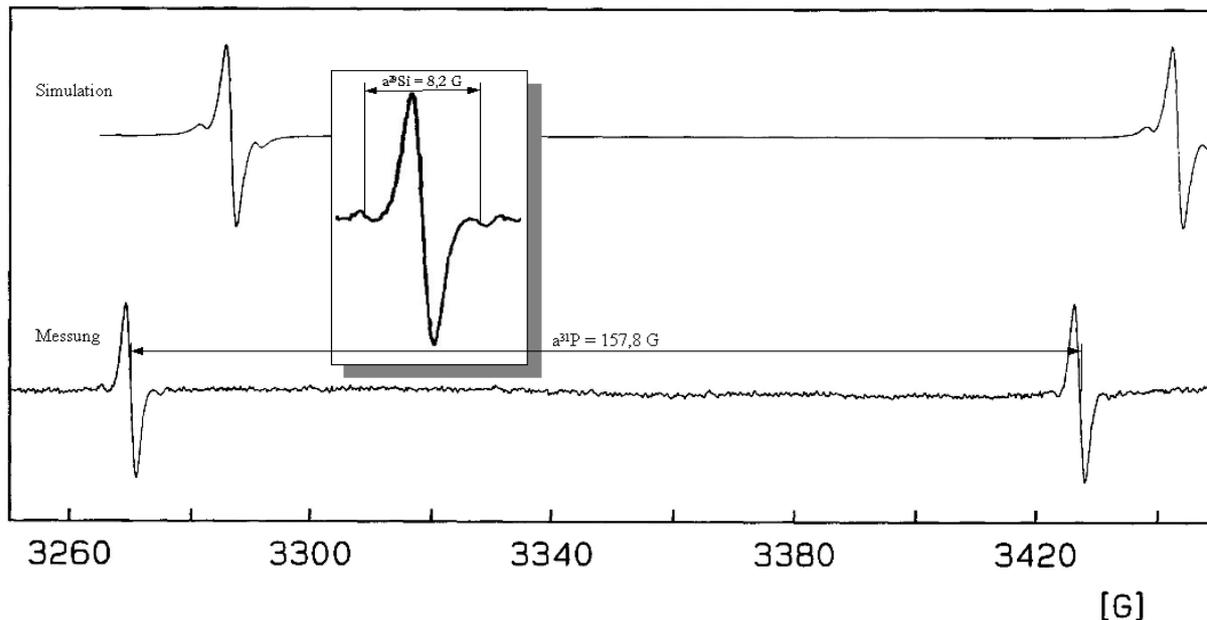


Abbildung 1.34: Simuliertes und experimentelles ESR-Spektrum des Radikals **3**.

Für diese Spezies wird ein Dublett bei $g = 2.0042$ beobachtet. Die Hyperfeinstruktur des Spektrums läßt sich mit einer Kopplungskonstante $a^{31}\text{P} = 157.8$ g zum Phosphoratom und einer Kopplungskonstante $a^{29}\text{Si} = 8.2$ g zu den zwei äquivalenten Siliciumatomen (^{29}Si , natürliche Häufigkeit 4.67 %, $I = 1/2$) simulieren. Diese Daten stehen in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den auf B3LYP/6-31G*-Niveau berechneten isotropischen Kopplungskonstanten für das Phosphoratom (120.1 Gauss) und den Werten für die benachbarten Siliciumatome (8.4/6.9 Gauss).

Verbindung	g-Wert	ber. Spindichte P/C [%]	a [G]
62	2.0027		$a^{29}\text{Si}$: 13.5
60°	2.0025		
3	2.0042	71 / 13	$a^{29}\text{Si}$: 8.2 / $a^{31}\text{P}$: 157.8
56b	2.008	74 / 15	$a^{31}\text{P}(1)$: 139 / $a^{31}\text{P}(2)$: 89

Tabelle 1.17: ESR-Datenvergleich verschiedener C- und P-Radikale.

Ein Vergleich des g-Wertes und der Hyperfeinkopplungskonstanten von Radikal **3** mit den Daten bekannter Radikale **62** und **56b** (Tabelle 1.17) stützt die Ergebnisse der Berechnungen: Bei dem Radikal **62** ($g = 2.0027$) handelt es sich um ein am Kohlenstoff zentriertes Radikal, das eine anisotrope Kopplung von 13.5 g zu den benachbarten Siliciumatomen zeigt. Das phosphorzentrierte Radikal **56b** zeigt demgegenüber einen höheren g-Wert von 2.008 mit zwei Kopplungen von $a = 139$ bzw. $a = 89$ zu den jeweiligen Phosphoratomen. Das Radikal **3** läßt sich mit einem g-Wert von 2.0042 und einer Siliciumkopplung von 8.2 g zwischen **56b** und **62**

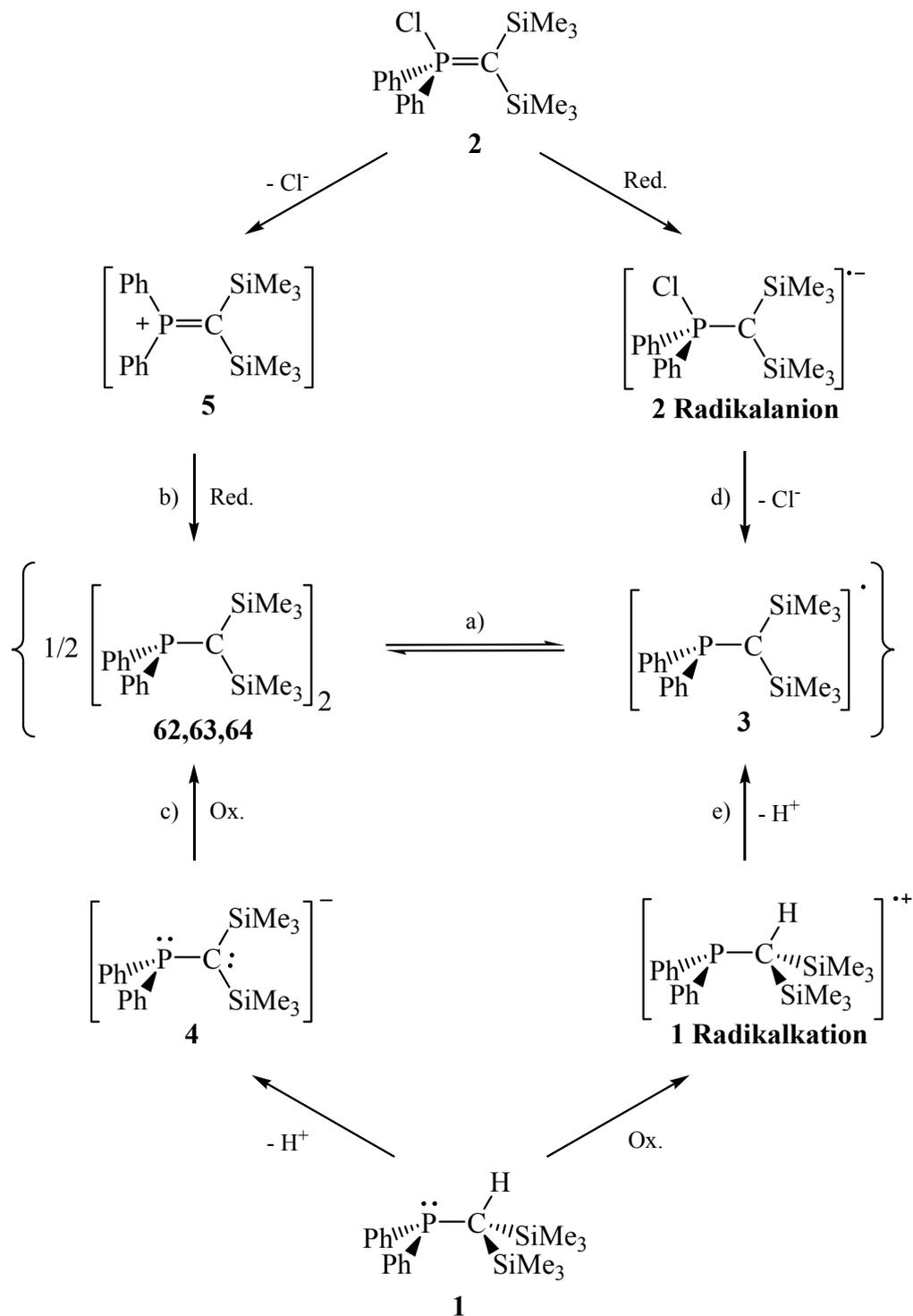
einordnen. Bemerkenswert ist allerdings die relativ große Kopplung zum benachbarten Phosphoratom mit $a = 157.8$.

Weitere der Strukturaufklärung dienliche Kopplungskonstanten aus Fernkopplungen vom zentralen Kohlenstoffatom zu den Wasserstoffatomen der Phenyl- bzw. Trimethylsilylgruppen konnten aufgrund der geringen Signalintensität nicht ausgemacht werden.

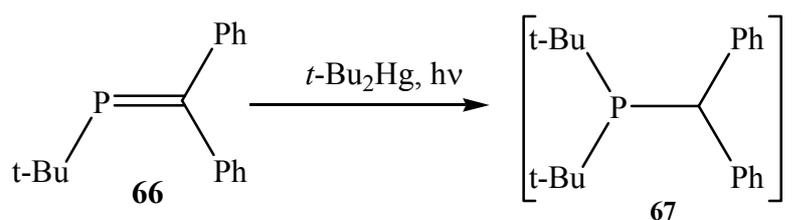
Bei dem Radikalanion **2a** handelt es sich ebenfalls um eine paramagnetische Spezies, die durch ESR-Spektroskopie nachweisbar sein sollte. Die Cyclovoltammetrie-Untersuchung an Chlorylid **2**, die eine Reversibilität des Redoxvorganges erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten zeigt, läßt jedoch auf eine sehr geringe Lebensdauer des Radikalanions **2a** schließen. In Anbetracht der Zeitverzögerung zwischen Präparation und ESR-Messung wird es sich bei der detektierten Spezies nicht um das Radikalanion **2a** handeln.

1.4.5 Darstellungsmöglichkeiten

Prinzipiell sollte das Radikal **3** chemisch über a) die homolytische Spaltung des entsprechenden Dimers **62**, **63** oder **64**, b) die Reduktion des Kations **5**, c) die Oxidation des Anions **4**, d) die Reduktion des Chlorylids **2** mit nachfolgender Chloridabspaltung, oder e) der Oxidation des Phosphans **1** mit nachfolgender Protonabspaltung zugänglich sein (Schema 1.18).

Schema 1.18: Möglichkeiten zur Darstellung des Radikals **3**.

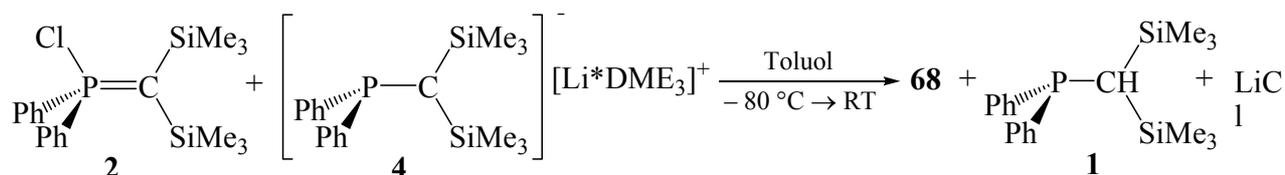
Eine dem Radikal **3** analoge Verbindung **67** konnte jedoch nicht nach einem in Schema 1.18 gezeigten Weg, sondern durch Oxidation des Phosphaalkens **66** mittels Di-*t*-butylquecksilber erhalten werden (Schema 1.19).^[54] Im Gegensatz zu dem Radikal **56b** konnte die Verbindung **67** bisher nicht strukturell charakterisiert werden.

Schema 1.19: Darstellung des Radikals **67**.

1.4.6 Versuche zur Darstellung des Radikals **3**

Durch Reaktion des Anions **4** mit dem Chlorlylid **2**

Gezielte Syntheseveruche eines Dimeren des Radikals **3** über eine heteropolare Reaktion durch Umsetzung äquivalenter Mengen des Chlorlylides **2** mit dem Anion **4** führten zur Bildung des Phosphans **1** und einem Nebenprodukt (< 10 %) **68** mit einem ³¹P-NMR-Signal bei + 17 ppm, dessen Charakterisierung erfolglos blieb.

Schema 1.20: Umsetzung des Chlorlylides **2** mit Anion **4**.

1.4.6.1 Nernst-Gleichung

Für reversible Elektronentransferreagenzien kann die Lage des Gleichgewichtes der Modellreaktion in Gleichung 1.1 über die NERNST-Gleichung bestimmt werden.



$$\log \left\{ \frac{[\text{A}]}{[\text{A}^+]} \right\} = - 8,47 \Delta E^0 \quad (\text{bei } 298 \text{ K})$$

$$\Delta E^0 (\text{in V}) = E^0(\text{Ox/Red}) - E^0(\text{A}^+/\text{A})$$

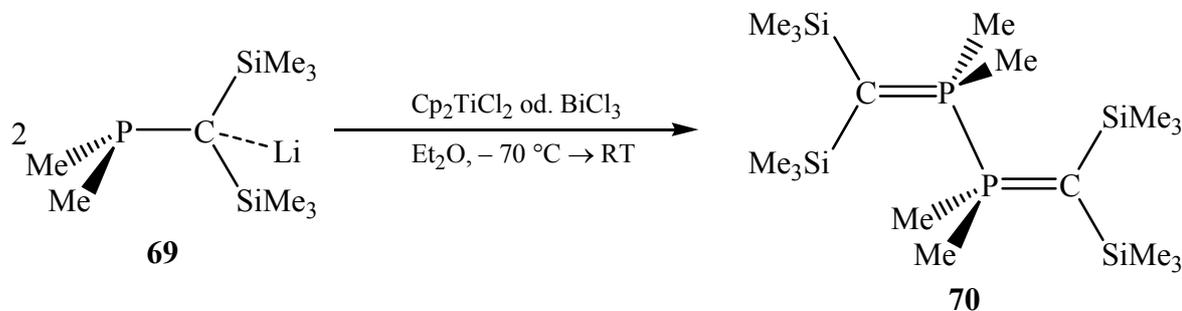
Gleichung 1.1: NERNST-Gleichung.

Die Vollständigkeit der Reaktion ergibt sich aus Konzentrationsverhältnis $[\text{A}]$ zu $[\text{A}^+]$ wenn eine äquimolare Menge Reduktionsmittel Red zu einer Lösung des zu reduzierenden Substrates A^+ gegeben wird. Gleichung 1.1 beschreibt die relativen Konzentrationen von A und A^+ am stöchiometrischen Äquivalenzpunkt in Form der Potentialunterschiede zwischen Reduktionsreagenz (Red) und Substrat (A^+). Um ein Produkt- (A) / Edukt- (A^+) Verhältnis von 10:1, 100:1 und 1000:1 zu erhalten, muß das Potential des Reduktionsmittels entsprechend 0.118, 0.236 und 0.354 V negativer als E^0 des Substrates liegen.

1.4.6.2 Oxidative Syntheseversuche zum Radikal **3**

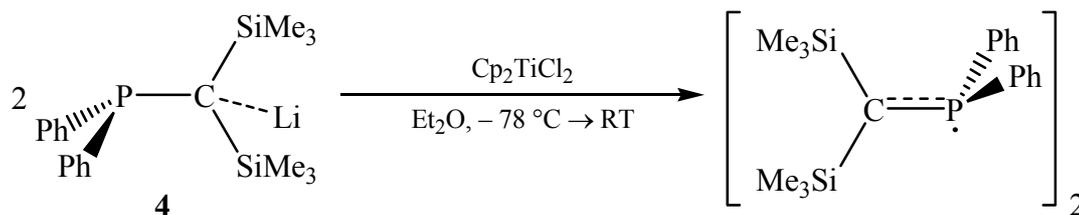
Reaktion des Anions **4** mit Titanocendichlorid

Eine weitere Zugangsmöglichkeit eröffnet die Darstellung des Dimers **70** über die oxidative Kupplung des Anions **69** mit Bismuttrichlorid oder Titanocendichlorid (Schema 1.10).^[53]



Schema 1.21: Synthese des Dimers **70**.

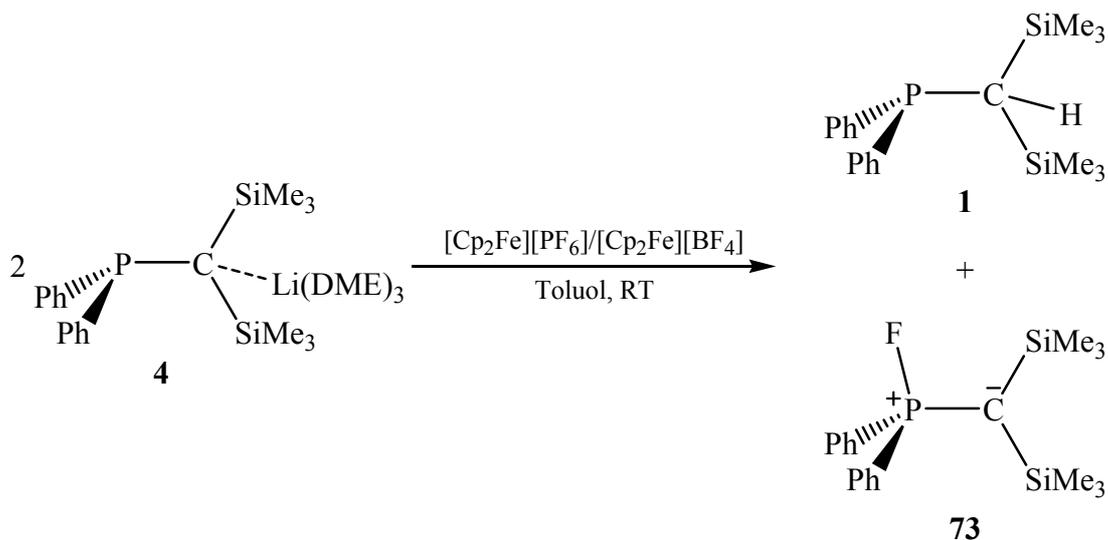
Eine zu Schema 1.21 analoge Umsetzung des Anions **4** mit Titanocendichlorid in Toluol führt ebenfalls zum Phosphan **1** und der Verbindung **68**, wobei sich in diesem Fall das Produktverhältnis auf ca. 4 : 3 verbessert hat.



Schema 1.22: Umsetzung des Anions **4** mit Titanocendichlorid.

Reaktion des Anions **4** mit Ferroceniumsalzen

Die Einelektronenoxidation des Anions **4** mit den Ferroceniumsalzen ($E(\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+) = +0.40 \text{ V}$ gegen GKE) Ferroceniumhexafluorophosphat oder -tetrafluorborat (Schema 1.23) ergibt letztendlich im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale, die dem Phosphan **1**, der Verbindung **68** und dem bisher nicht bekannten Fluorylid **73** zugeordnet werden können.

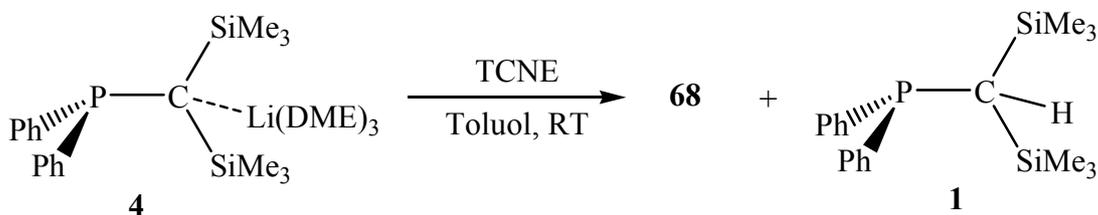


Schema 1.23: Umsetzung des Anions **4** mit Ferroceniumsalzen.

Verbindung **73** konnte über ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie durch das Moleküllion bei $m/z = 362$ im Massenspektrum identifiziert werden. Die Bildung des Fluorylids **73** lässt sich durch die hohe Nucleophilie des Fluorids in den Gegenionen Hexafluorophosphat und Tetrafluorborat erklären.

Reaktion des Anions **4** mit TCNE

Der Wechsel von anorganischen zu organischen Einelektronoxidantien wie Tetracyanoethylen (TCNE) bringt keine wesentliche Veränderung im ^{31}P -NMR-Spektrum

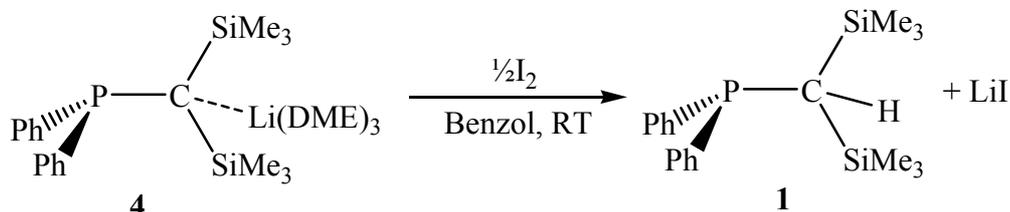


Schema 1.24: Umsetzung des Anions **4** mit TCNE.

Neben dem Phosphan **1** als Hauptprodukt zeigen sich die Signale für die Verbindung **68** und nicht umgesetztes Anion **4**.

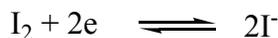
Reaktion des Anions **4** mit Iod

Iod als mildes Oxidationsmittel ($E^0(I_2/I^-) = +0.36\text{ V}$ gegen GKE) führt mit dem Anion **4** in Benzen zum Phosphan **1** als einzigem Produkt im ^{31}P -NMR-Spektrum.



Schema 1.25: Umsetzung des Anions **4** mit Iod.

Gegenüber Ferroceniumsalzen besitzt Iod als Reagenz zur Darstellung des Radikals **3** den Vorteil des ionischen Nebenproduktes Lithiumiodid, das sich leicht abtrennen läßt:

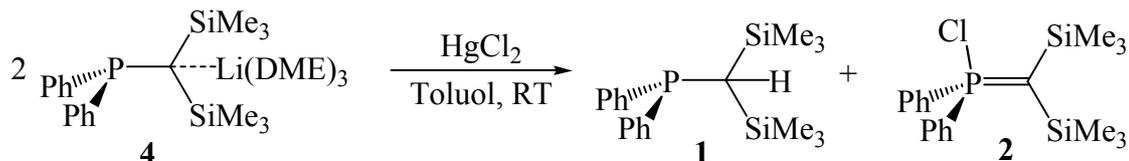


Schema 1.26: Redoxschema Iod/Iodid.

Hinweise auf eine erfolgreiche Oxidation geben die Entfärbung der Reaktionslösung bei Zugabe des Iods und die Fällung von Silberiodid nach Zugabe von Silbertrifluoracetat zur Reaktionslösung.

Reaktion des Anions **4** mit Quecksilber-(II)-chlorid

Der Einsatz von Quecksilber-(II)-chlorid als oxidatives Kupplungsreagenz führt nach 24 Stunden zu einem ^{31}P -NMR-Spektrum mit Signalen für das Phosphan **1** und Chlorylid **2**.

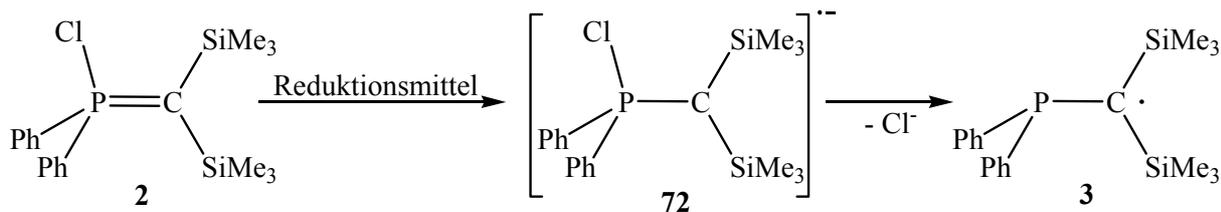


Schema 1.27: Umsetzung des Anions **4** mit Quecksilber-(II)-chlorid.

Das Produkt **68** konnte nicht detektiert werden.

1.4.6.3 Reduktive Syntheseversuche zum Radikal **3**

Aufgrund der extremen Empfindlichkeit des Kations **5** in Lösung wurde der Versuch entsprechend Weg d) (Schema 1.18, Seite 63) zur chemischen Reduktion des Chlorylides **2** mit diversen Reduktionsmitteln^[55] in Angriff genommen:



Reduktionsmittel: Li-biphenyl, Mg, Mg-Anthracen, K-Spiegel

Schema 1.28: Versuche zur reduktiven Darstellung des Radikals **3**.

Umsetzung mit Kaliumspiegel in Toluol

In Analogie zum ESR-Experiment (s. dort) wurde das Chlorlylid **2** mit Kalium in Form eines Spiegels bei erhöhter Temperatur umgesetzt.

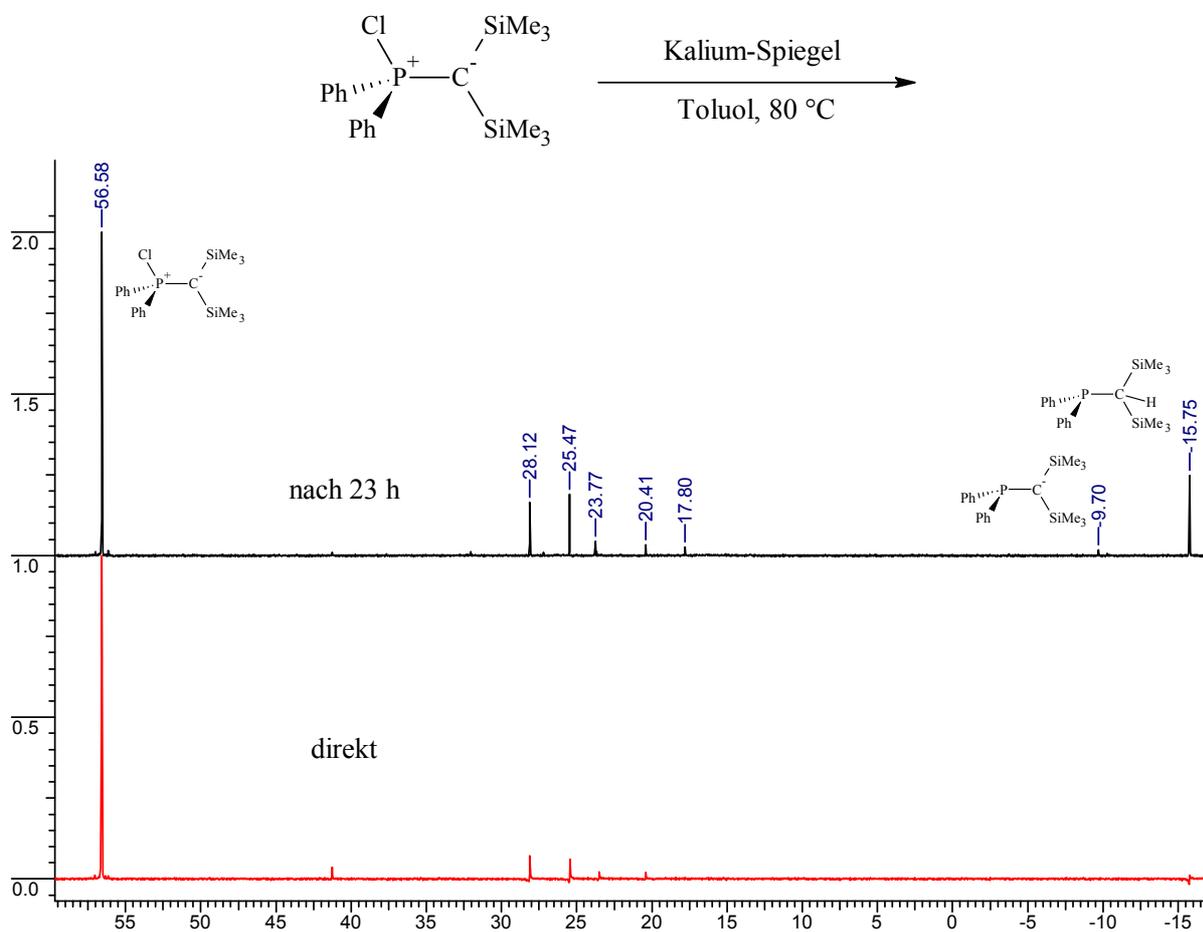
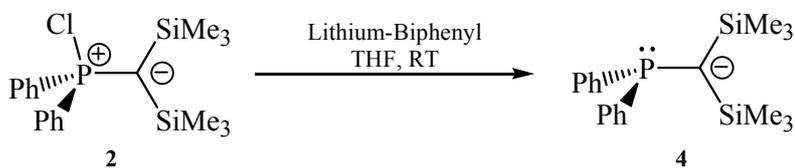


Abbildung 1.35: Umsetzung des Chlorlylides **2** mit Kalium-Spiegel in Toluol.

Nach 23 Stunden zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum nur eine mäßige Umsetzung, die hauptsächlich zum Phosphan **1** und nicht näher charakterisierbaren Produkten im Verschiebungsbereich von $\delta^{31}\text{P} = +17$ ppm bis $\delta^{31}\text{P} = +28$ ppm führt. Bei $\delta^{31}\text{P} = -9.7$ ppm läßt sich das Anion **4** detektieren. Der Wechsel des Lösemittels von Toluol zu Benzen bringt keine wesentlichen Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum mit sich.

Umsetzung mit Lithiumbiphenyl

Um den Nachteil der heterogenen Reaktionsführung – und damit verbundene lange Reaktionszeiten – mit Kaliummetall zu umgehen, wurde Lithiumbiphenyl als Reduktionsmittel ($E^0[\text{Biphenyl}]^{0/-} = -2.69 \text{ V}$ gegen GKE in DMF/[NBu₄][ClO₄])^[56] eingesetzt (Schema 1.29).



Schema 1.29: Umsetzung des Chlorylides **2** mit Lithiumbiphenyl.

Die Umsetzung des Chlorylides **2** mit Lithiumbiphenyl in THF bei Raumtemperatur führt neben etwas Phosphan **1** und dem Edukt **2** anfangs zu einem breiten $\delta^{31}\text{P}$ -Signal bei -13.2 ppm (Abbildung 1.36), das sowohl dem Produkt **68** als auch dem Anion **4** zukommen könnte.

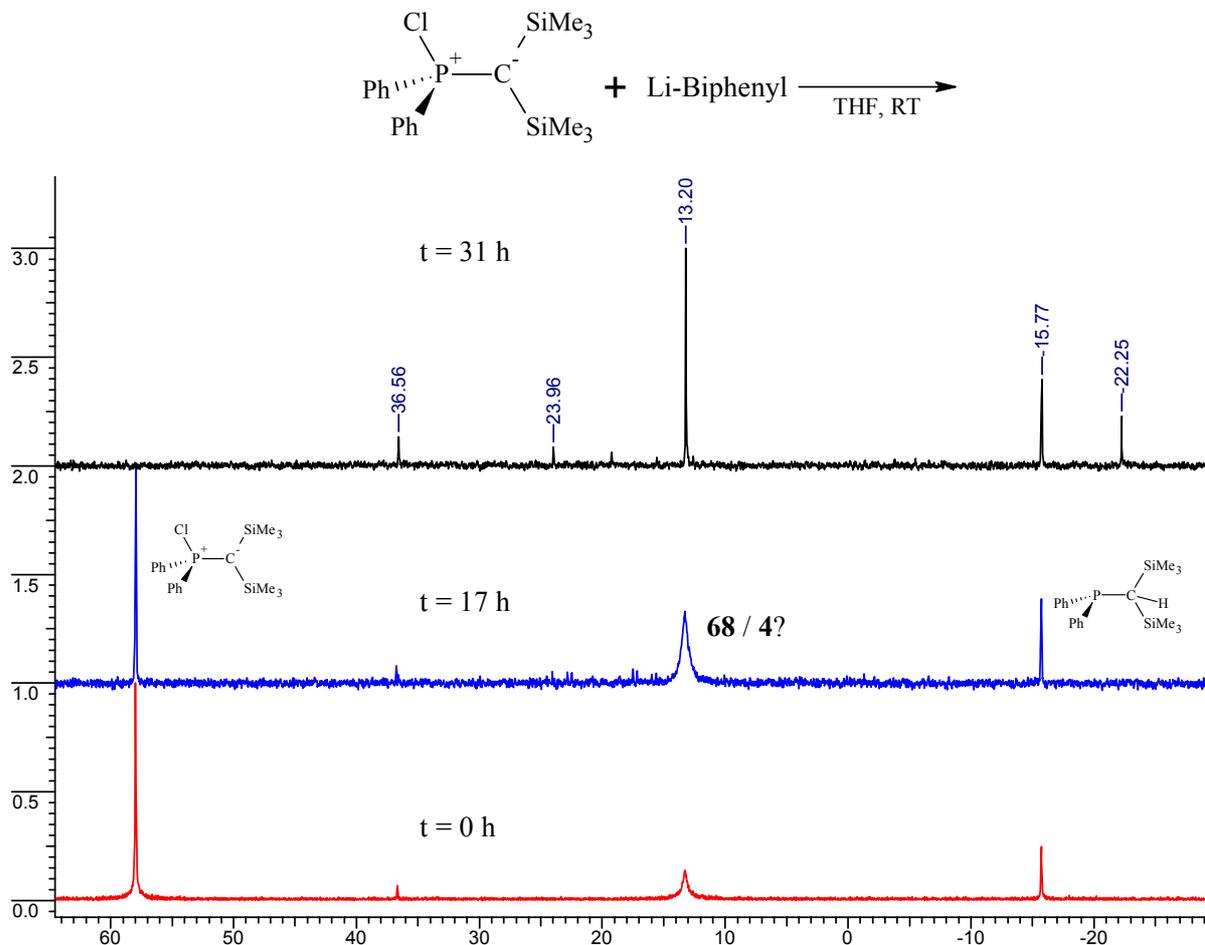
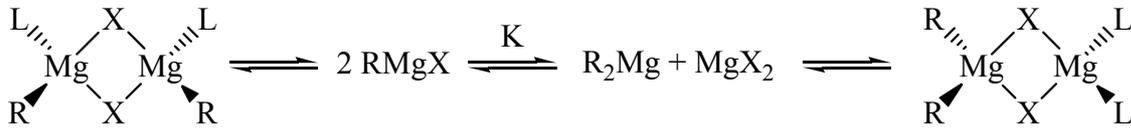


Abbildung 1.36: ^{31}P -NMR Verlauf der Umsetzung des Chlorylides **2** mit Lithiumbiphenyl.

Nach 31 Stunden kann kein Chlorylid **2** mehr in der Lösung nachgewiesen werden, und das Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 13.2 \text{ ppm}$ hat eine scharfe Linienform angenommen.

Umsetzung des Chlorylides **2** mit Mg und Mg-Anthracen

Magnesiummetall als Reduktionsmittel bringt wie Kaliummetall den Nachteil einer heterogenen Reaktionsführung und damit schlechteren Kontrollierbarkeit der Reaktionsbedingungen mit sich. Zudem könnten sich Produktgemische durch die Einstellung von SCHLENK-Gleichgewichten ergeben (Schema 1.30).^[6]



L = Lösungsmittelmolekül mit Donatoreigenschaft, meist Ether
K = Gleichgewichtskonstante, z.B. 0.2 für EtMgBr

Schema 1.30: SCHLENK-Gleichgewicht.

Vorteilhaft ist dagegen die Nähe des Standardpotentials ($E^0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2.63 \text{ V}$ gegen GKE)^[57] zu dem mittels Cyclovoltametrie bestimmten Potentials des Redoxpaares **3** / **4** $E^0 = -2.62 \text{ V}$ bzw. des Halbpotentials **2** / **2**⁻.

In THF als Lösemittel lassen sich im ³¹P-NMR-Spektrum neben dem Phosphan **1** und dem Edukt **2** Signale bei $\delta^{31}\text{P} = +23 \text{ ppm}$ und $\delta^{31}\text{P} = +4 \text{ ppm}$ detektieren.

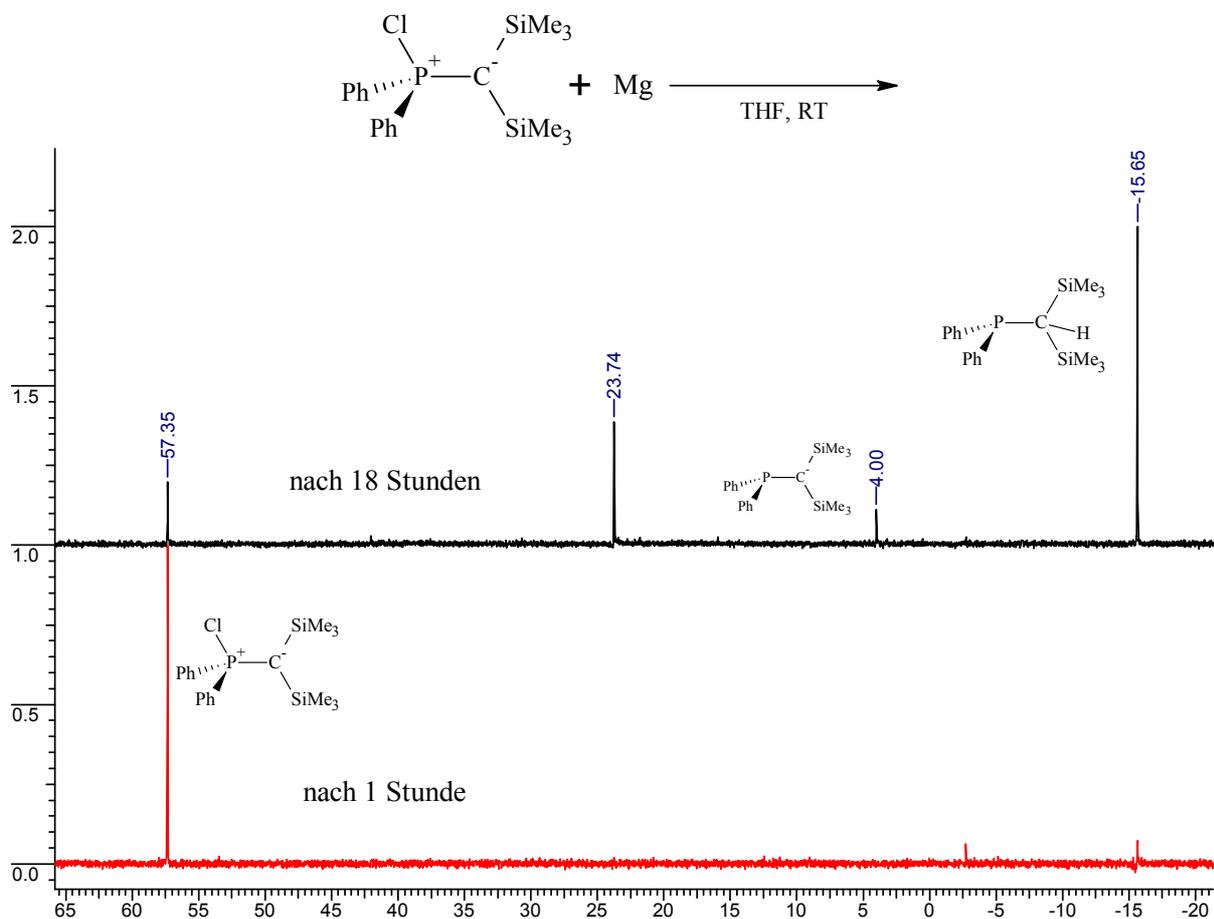


Abbildung 1.37: ³¹P-NMR Spektren der Umsetzung von Chlorylid **2** mit Magnesium in THF.

Unter der Annahme, daß im SCHLENK-Gleichgewicht mehr RMgX als R_2Mg vorhanden ist, wäre das Signal bei $\delta^{31}\text{P} = +23$ ppm $\mathbf{3}\cdot\text{MgCl}$ und das Signal bei $\delta^{31}\text{P} = +4$ ppm dem Anion $\mathbf{4}$ zuzuordnen.

Ein Wechsel des Lösemittels von THF zu DME zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum nach 14 Stunden neben dem Edukt $\mathbf{2}$ lediglich ein schwaches Signal für das Phosphan $\mathbf{1}$.

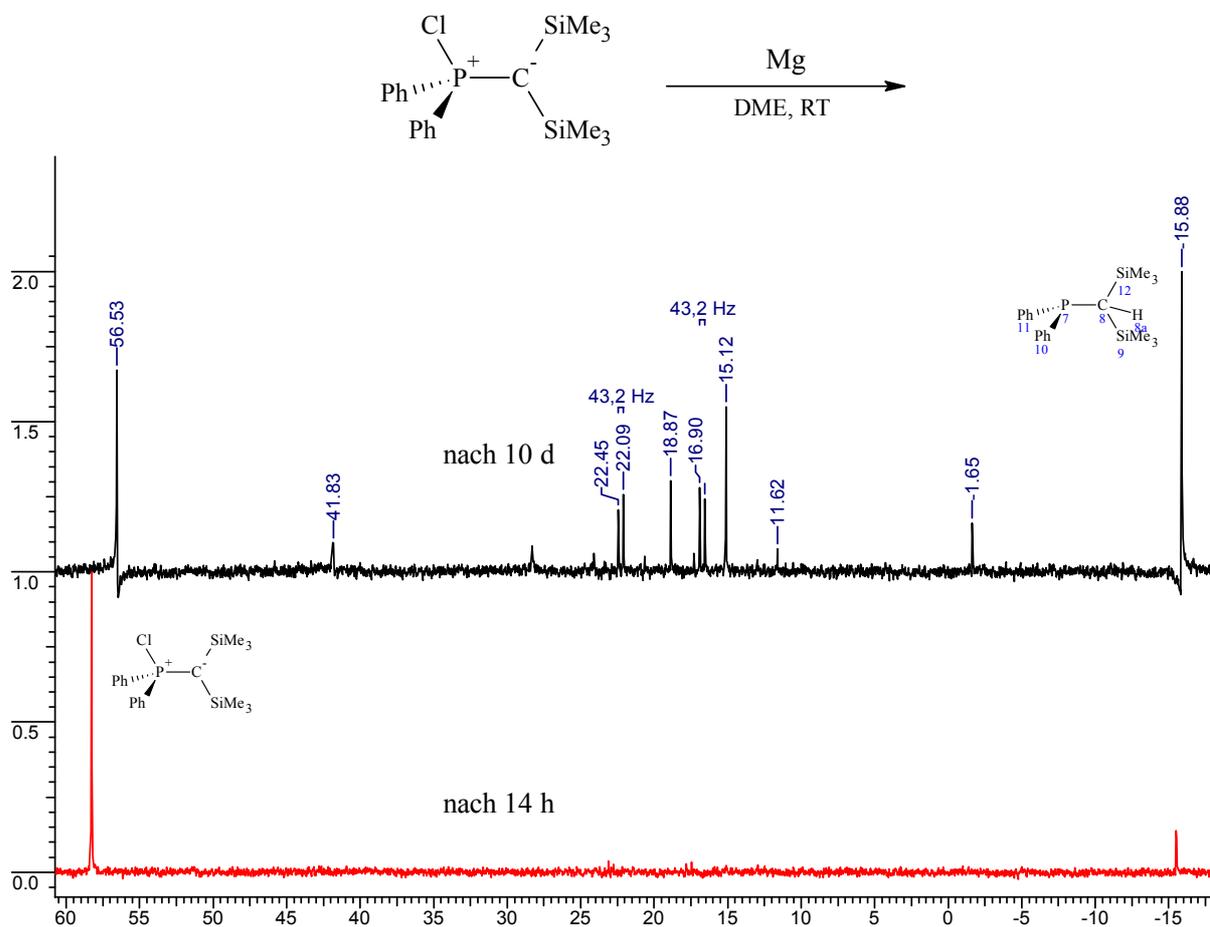
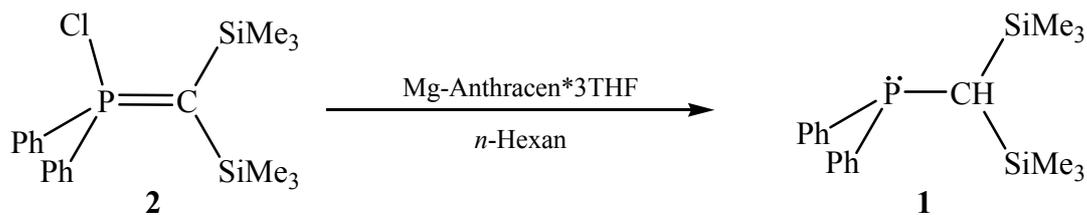


Abbildung 1.38: ^{31}P -NMR Spektren der Umsetzung von Chlorylid $\mathbf{2}$ mit Magnesium in DME.

Nach 10 Tagen bei Raumtemperatur ergibt sich ein Produktgemisch, in dem sich bei $\delta^{31}\text{P} = 22.2$ ppm und $\delta^{31}\text{P} = 16.5$ ppm ein Dublett von Dubletts mit einer Kopplungskonstanten $^2J_{(\text{PP})} = 43.2$ Hz zeigt. Daneben lassen sich noch ein schwaches Signal für das Anion $\mathbf{4}$ bei $\delta^{31}\text{P} = 11.6$ ppm und ein Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 18.8$ ppm für die Verbindung $\mathbf{68}$ zuordnen.

Der Übergang zu Magnesiumanthracen zeigt bei Raumtemperatur einen Reaktionsverlauf in signifikanter Abhängigkeit vom gewählten Lösemittel:



Schema 1.31: Umsetzung des Chlorylides **2** mit Mg-Anthracen*3THF in verschiedenen Lösemitteln.

In *n*-Hexan führt die Reaktion nach 1.5 Tagen zum Phosphan **1**. Diese Reaktion läßt sich durch eine Reduktion des Chlorylides **2** bis zum Anion **4** mit nachfolgender Protonierung durch THF aus dem Mg-Anthracen-Komplex erklären. Ein radikalischer Mechanismus unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals aus *n*-Hexan jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In THF ist die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß höher, so daß sich nach 14 Stunden das Chlorylid **2** vollständig umgesetzt hat.

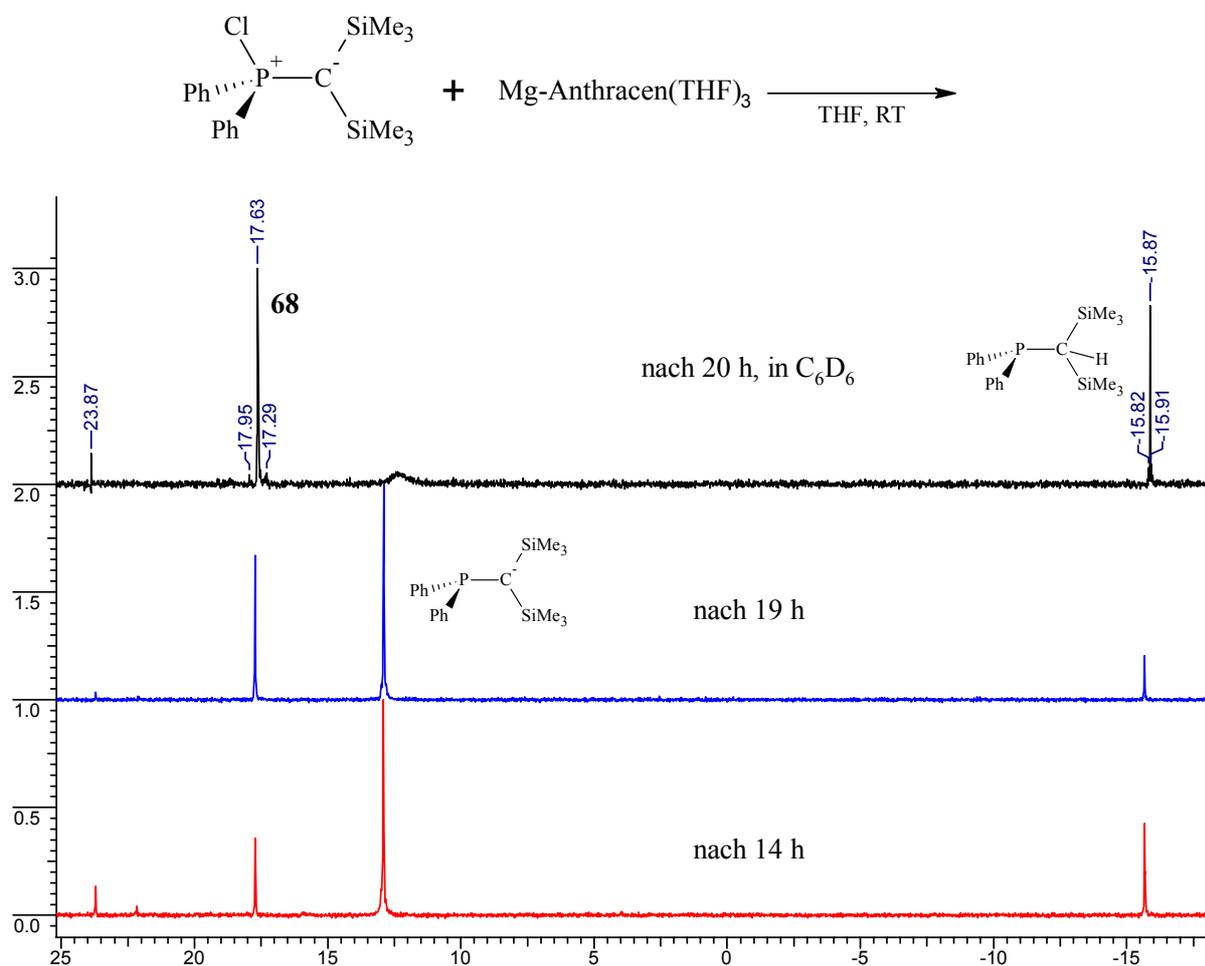
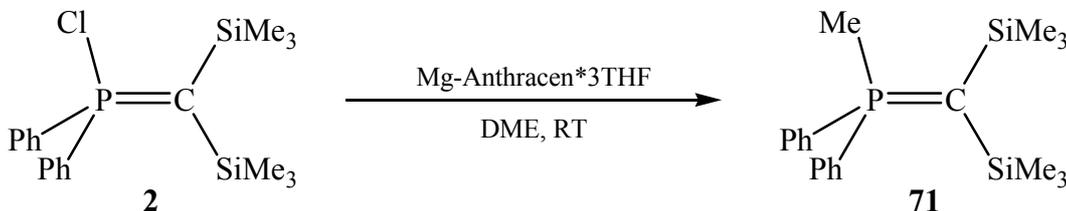


Abbildung 1.39: ³¹P-NMR Spektren der Umsetzung des Chlorylides **2** mit Mg-Anthracen in THF

Neben dem Anion **4** können bei $\delta^{31}\text{P} = 17.6$ ppm das Signal für Verbindung **68** und bei $\delta^{31}\text{P} = -15.8$ ppm das Phosphan **1** detektiert werden. In deuteriertem Benzen scheint das Anion **4** höher aggregiert als in THF zu sein, da mit dem Lösemittelwechsel eine Verbreiterung des ³¹P-NMR Signals verbunden ist. Im Vergleich zur Umsetzung von Chlorylid **2** mit

Magnesiummetall in THF wird das Signal bei +23 ppm zugunsten der Verbindung **68** zurückgedrängt.

In DME nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: Als Hauptprodukt konnte das Diphenylmethylmethylene phosphoran **71** ^[18] neben etwas Phosphan **1** identifiziert werden.



Schema 1.32: Umsetzung des Chlorylides **2** mit Mg-Anthracen*3THF in DME.

Eine Erklärung für die Bildung von **71** könnte die Spaltung von Ethern durch metallorganische Verbindungen geben, wie sie auch von lithiumorganischen Verbindungen bekannt ist.^[58]

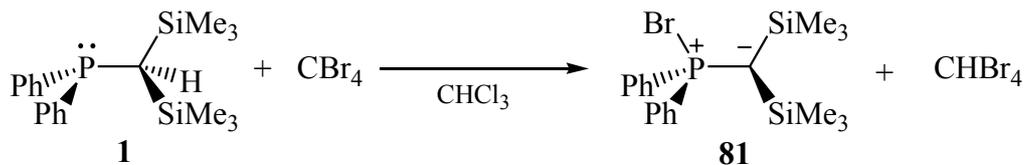
1.4.6.4 Zusammenfassende Bewertung der Syntheseversuche

Die Cyclovoltametrie-Messung an den Halogenyliden **2** und **81** ergibt einen Abstand der Halbpotentiale zwischen der Reduktion zum entsprechenden Radikalanion und der Reduktion des Radikals **3** zum Anion **4** von 270 bis 300 mV. Dadurch ist die Einstellung eines geeigneten Potentials zur selektiven Reduktion zum Radikalanion mit chemischen Mitteln sehr stark eingeschränkt. So laufen alle reduktiven Versuche auf die Bildung des Phosphans **1** und einer nicht dimeren Substanz **68** hinaus, deren nähere Charakterisierung nicht gelang. Ob die Bildung des Phosphans **1** über einer radikalische Reaktion mit dem jeweiligen Lösemittel oder über Protonierung des Anions **4** erfolgt, konnte nicht geklärt werden. Der Einsatz von Spin-Fallen würde in diesem Fall nicht weiter helfen, da über eine Beteiligung des HOMO an Phosphan **1** unter Bildung einer stabilen P–O oder P–N Bindung keine Eduktunterscheidung zu treffen wäre.

Bei oxidativen Syntheseansätzen, die vom Anion **4** ausgehen, ist das Produktverhältnis zwischen Substanz **68** und Phosphan **1** zwar günstiger als bei reduktiver Reaktionsführung, jedoch muß hier die Nucleophilie beteiligter Gegenionen der Oxidationsmittel wie Fluorid oder Chlorid beachtet werden, die zur Bildung des entsprechenden Halogenylides führen. Oxidationsmittel wie Tetracyanoethylen (TCNE) führen ebenfalls zu einem Gemisch aus **68** und **1**, können über die Cyanofunktion aber auch unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Substrat **4** eingehen.

1.5 Synthese und Charakterisierung des Bromylides **81**

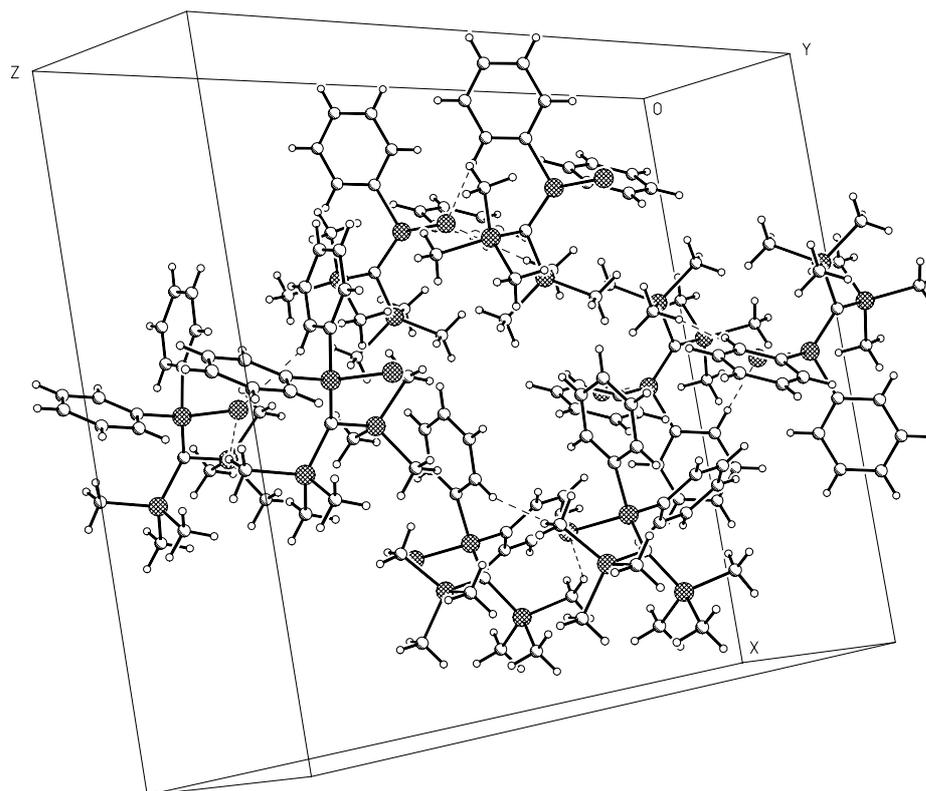
In der Hoffnung, mit Ylid **81** eine reaktivere Phosphorhalogen-Verbindung als das Chlorderivat **2** zu erhalten, wurde Bromylid **81** synthetisiert. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit des Phosphans **1** wurde eine Oxidation mittels Tetrabrommethan in Chloroform durchgeführt.

Schema 1.33: Synthese des Bromylides **81**.

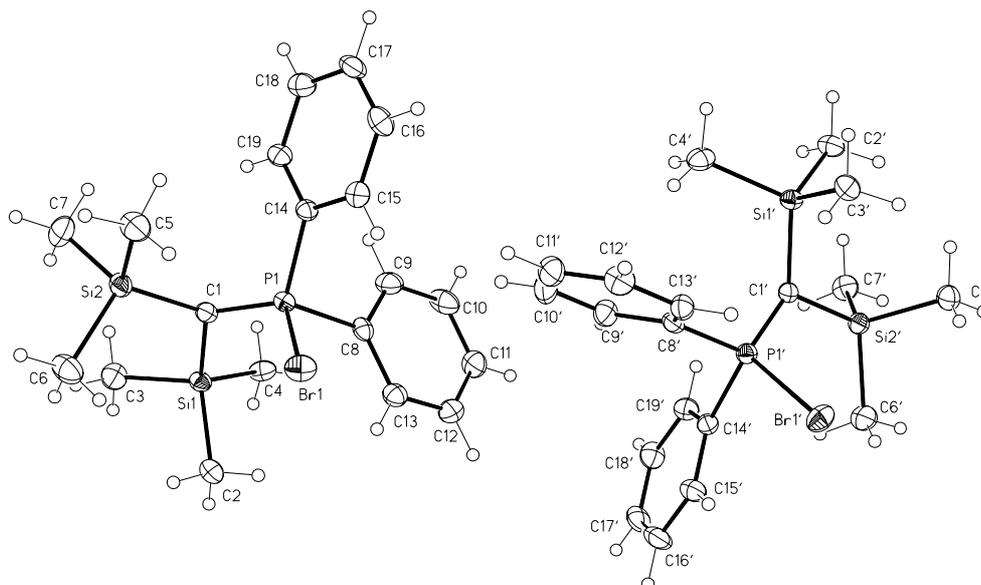
Die als leicht gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 64 °C anfallende Verbindung konnte über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert werden. Die Daten zeigen kaum Abweichungen zum Chlorylid **2** und sollen nicht weiter diskutiert werden.

1.5.1 Strukturbetrachtung des Bromylides **81**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Bromylides **81** konnten aus Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pca2(1) (No. 29).

Abbildung 1.40: Anordnung des Bromylides **81** im Festkörper.

Die unsymmetrische Einheit bilden zwei strukturell unabhängige Moleküle **81** und **81'**, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Bromatom Br(1) und H(4A) einer Trimethylsilylgruppe einerseits sowie dem H(19A) einer Phenylgruppe andererseits ausgebildet werden (Abbildung 1.41).

Abbildung 1.41: Molekülstrukturen der unsymmetrischen Einheit des Bromylides **81**.

Die Abweichungen der Strukturparameter der beiden Moleküle liegen innerhalb der dreifachen Standardabweichung 3σ , so daß nachfolgende Strukturbetrachtung für beide Moleküle gilt (Tabelle 1.18).

Bindungslängen [pm]			
Br(1)–P(1)	231.26(8)	Br(1')–P(1')	231.68(8)
P(1)–C(1)	165.1(2)	P(1')–C(1')	166.0(2)
P(1)–C(8)	181.8(3)	P(1')–C(14')	181.1(2)
P(1)–C(14)	182.4(2)	P(1')–C(8')	182.2(3)
C(1)–Si(1)	187.1(2)	C(1')–Si(1')	185.7(2)
C(1)–Si(2)	187.2(3)	C(1')–Si(2')	187.7(3)
Bindungswinkel [°]			
C(1)–P(1)–C(8)	117.19(13)	C(1')–P(1')–C(14')	116.80(12)
C(1)–P(1)–C(14)	116.60(12)	C(1')–P(1')–C(8')	116.70(12)
C(8)–P(1)–C(14)	103.82(11)	C(14')–P(1')–C(8')	104.40(11)
C(1)–P(1)–Br(1)	115.28(9)	C(1')–P(1')–Br(1')	115.53(9)
C(8)–P(1)–Br(1)	100.37(10)	C(14')–P(1')–Br(1')	100.91(8)
C(14)–P(1)–Br(1)	101.09(8)	C(8')–P(1')–Br(1')	99.99(9)
Winkelsumme P(1)	654.35	Winkelsumme P(1')	654.33
P(1)–C(1)–Si(1)	118.37(15)	P(1')–C(1')–Si(1')	119.09(14)
P(1)–C(1)–Si(2)	117.20(14)	P(1')–C(1')–Si(2')	116.72(14)
Si(1)–C(1)–Si(2)	118.53(12)	Si(1')–C(1')–Si(2')	118.85(13)
Winkelsumme C(1)	354.1	Winkelsumme C(1')	354.66

Tabelle 1.18: ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Bromylides **81**.

Zentrale Einheit des Moleküls ist die ylidische P(1)–C(1) Bindung, die mit 165.1(2) pm im Bereich anderer Halogenphosphorylide liegt (Abbildung 1.42).

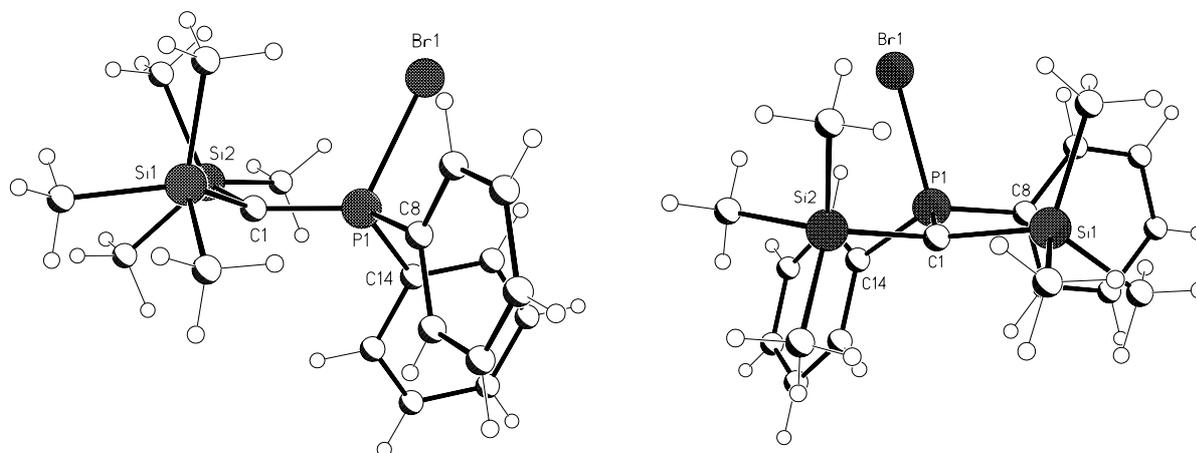


Abbildung 1.42: Molekülstruktur des Bromylides **81** im Festkörper.

Der fünfwertige Phosphoratom ist tetraedrisch von zwei Phenylgruppen, dem Bromatom und der Bis(trimethylsilyl)methyleneinheit umgeben. Das ylidische Kohlenstoffatom C(1) (Winkelsumme = 354.1°) bindet leicht pyramidal zwei Trimethylsilylgruppen und die Bromdiphenylphosphoranyl-Einheit. Das freie Elektronenpaares an C(1) steht mit einem Torsionswinkel von 13.7 ° nahezu ekliptisch zur P(1)–Br(1) Bindung.

1.5.2 Strukturvergleich des Brom- und Chlorylides

In Tabelle 1.19 sind ausgewählte Strukturparameter des Bromylides **81** den Daten des bekannten Chlorylides **2** gegenübergestellt.

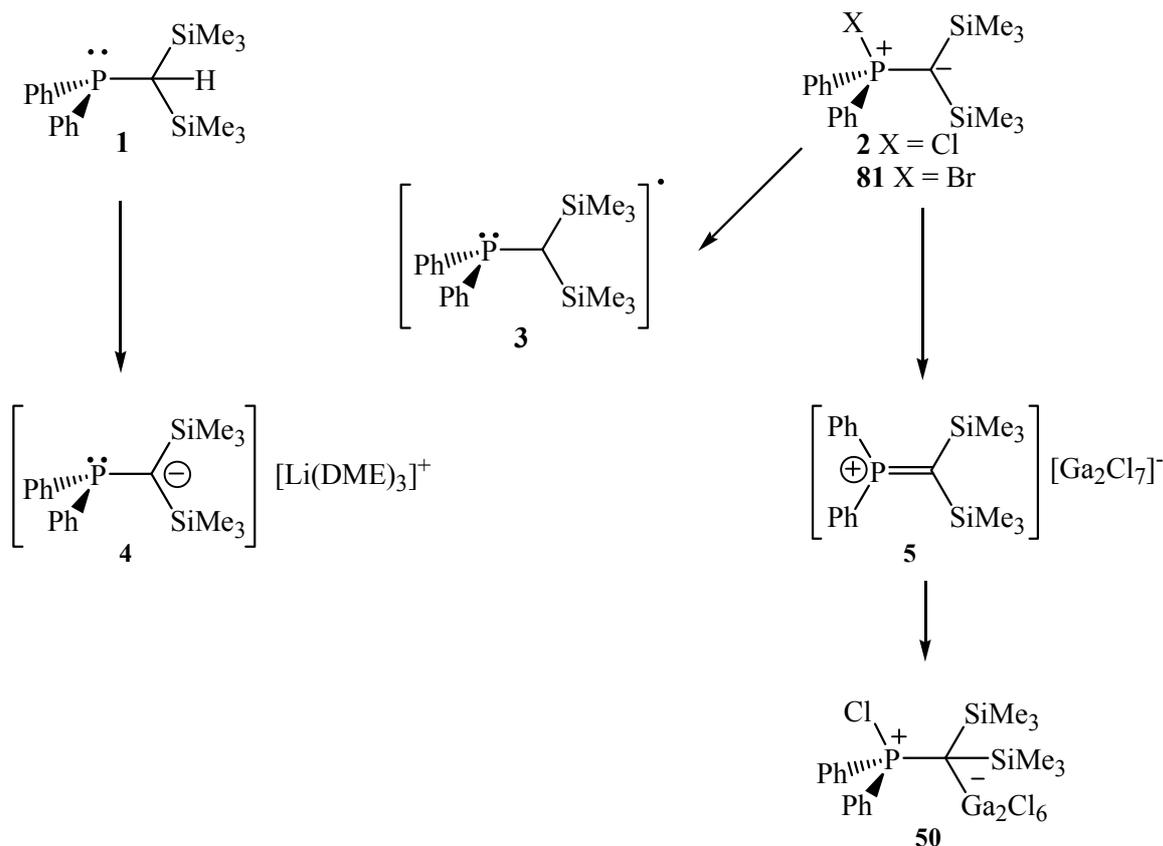
Bindungslängen [pm]		
	X = Br	X = Cl
P(1)–C(1)	165.1(2)	164.90(18)
P(1)–C(8)	181.8(3)	181.3(2)
P(1)–C(14)	182.4(2)	181.24(18)
C(1)–Si(1)	187.1(2)	186.49(18)
C(1)–Si(2)	187.2(3)	186.68(19)
Bindungswinkel [°]		
C(1)–P(1)–C(8)	117.19(13)	117.20(10)
C(1)–P(1)–C(14)	116.60(12)	116.50(9)
C(8)–P(1)–C(14)	103.82(11)	104.10(9)
C(1)–P(1)–X(1)	115.28(9)	115.49(7)
C(8)–P(1)–X(1)	100.37(10)	100.08(8)
C(14)–P(1)–X(1)	101.09(8)	100.94(6)
Winkelsumme P(1)	654.35	654.31
P(1)–C(1)–Si(1)	118.37(15)	119.29(11)
P(1)–C(1)–Si(2)	117.20(14)	117.55(10)
Si(1)–C(1)–Si(2)	118.53(12)	118.89(9)
Winkelsumme C(1)	354.1	355.73

Tabelle 1.19: Vergleich ausgewählter Strukturdaten des Bromylides **81** und Chlorylides **2**.

Der Wechsel von Brom zu Chlor am Phosphoratom P(1) in den Phosphoryliden **81** und **2** strukturell kaum Auswirkungen: Lediglich die Umgebung am ylidischen Kohlenstoff C(1) ist beim Bromylid (Winkelsumme 354.1 / 354.7 °) geringfügig stärker ausgeprägt als beim Chlorylid (Winkelsumme 355.7 / 356.1 °). Die Abweichung von der idealen Ebene P(1)–C(1)–Si(1)–Si(2) bzw. P(1')–C(1')–Si(1')–Si(2') betragen für das Bromylid 9.5 bzw. 9.0 pm, für das Chlorylid 8 bzw. 7.7 pm. Ursache hierfür dürfte möglicherweise die etwas höhere Elektronenakzeptorwirkung von Cl gegenüber Br sein. Noch stärker ausgeprägt sollte dieser Effekt beim Iodylid sein.

Die Stellung des freien Elektronenpaares (Abbildung 1.42) am ylidischen Kohlenstoffatom C(1) zur P-X Bindung ist mit 12.7 ° für X = Cl und 13.7 ° für X = Br nahezu identisch.

1.6 Zusammenfassung Teil A



Der formale Elektronentransfer auf ein Methylenphosphonium-Kation [$>P=C<]^+$, führt zu einem Radikal und nachfolgend zu dem korrespondierenden Phosphinomethanid-Anion. Diese drei Spezies konnten durch eine geeignete Substituentenwahl in ein und demselben System realisiert werden.

Das Methylenphosphonium-Kation **5** konnte als Heptachlorodigallanat isoliert und die Festkörperstruktur aufgeklärt werden. In organischen Lösungsmitteln isomerisiert das Salz zu dem Basen-Addukt eines Phosphonium-Ylids **50**. Die experimentellen Strukturbefunde wurden ab initio Berechnung des Kations **5** (B3LYP/6-31G*) gut wiedergegeben.

Die Festkörperstruktur des durch Deprotonierung aus den Phosphinomethan zugängliche Phosphinomethanid-Anions **4** wurde in Form des Li-Salzes bestimmt. Die Verbindung liegt als Solvens-separiertes Ionenpaar, $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2][\text{Li}(\text{DME})_3]^+$ vor. Eine Korrelation der experimentellen mit den berechneten Daten (HF/6-31G*) zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die Existenz des stabilen Phosphinomethyl-Radikals, $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2]^\bullet$ **3** konnte ESR-spektroskopisch belegt werden. *Ab initio* Berechnungen auf (UB3LYP/6-31G*) zeigen eine gute Übereinstimmung der Kopplungskonstanten $a^{31\text{P}}$ und $a^{29\text{Si}}$ mit den experimentellen Werten.

Cyclovoltammetrie-Messungen an dem Chlor-**2** und Bromylid **81** legen die Bildung von Radikal **3** ebenfalls durch eine Halogenid-Eliminierung des primär gebildeten Radikalanions **72** nahe.

2 Teil B: *p*-funktionalisierte Triarylphosphane

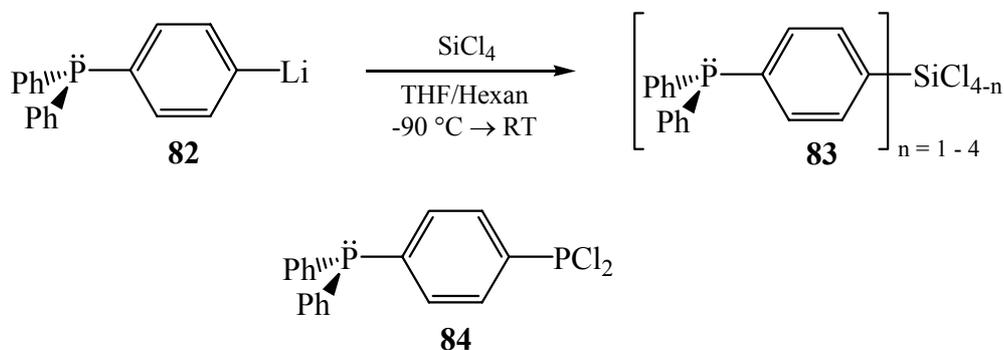
2.1 Einleitung

Hoch funktionalisierte Triarylphosphanliganden begannen mit zunehmendem Anspruch an höhere Aktivität und Selektivität (speziell Enantioselektivität) in organischen Reaktionen das Gebiet der homogenen Übergangsmetallkatalyse zu dominieren. Mit nahezu jeder gängigen organischen funktionellen Gruppe (z. B. Alken^[59], Alkin^[60, 61], Ether^[62], Alkohol^[63], Ester^[64, 65], Kronenether^[66], Carbonsäure^[64, 67], Keton^[68], Amin^[69, 70], Amid^[70], Imin^[71], Nitril^[72], Sulfid, Sulfoxid^[73], Sulfonat^[74], Phosphinoxid^[75], Phosphat und Phosphonat^[74]) und auch komplexeren Strukturformen (z.B. Metalloporphyrin^[76], Silsesquioxane^[77], organische Polymere^[61], anorganische Polymere^[78], Fullerene^[79], Calixarene^[75, 80], Cyclodextrine^[81], Zucker^[82], Proteine und organometallische Moleküle^[73, 83]) wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Phosphanen modifiziert.

Angeregt durch die Ergebnisse der Diplomarbeit sollte das Lithiumorganyl **82** (Schema 2.2) auf sein synthetisches Potential bezüglich der Darstellung in *para*-Stellung zum Phosphoratom funktionalisierter Triarylphosphanliganden untersucht werden. Um eine in Sicht auf dendrimere Strukturen erweiterte Funktionalität zu erreichen, wurden Umsetzungen mit diversen Silicium- und Phosphorelektrophilen vorgenommen. In Analogie zum Trichlorsilan **83** ($n = 1$) (Schema 2.1) sollte die Möglichkeit zur Synthese des Dichlorphosphans **84** untersucht werden, um entsprechend der bekannten Anwendungsmöglichkeit von Dichlorphosphanen RPCl_2 ($\text{R} = \text{Aryl}$) unter anderem Zugang zu niederkoordinierten Phosphorverbindungen zu erlangen, die zwei potentielle Metallkoordinationsstellen mit unterschiedlicher Elektronendichte aufweisen.

2.2 *p*-Diphenylphosphinophenyllithium **82**

Um die Synthese des Trichlorsilans **83** zu optimieren, wurde die Reaktivität des Lithiumorganyls **82** eingehender untersucht. Wird Verbindung **82** bei tiefen Temperaturen generiert und entsprechend der Literaturangaben^[84] nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit dem entsprechenden Elektrophil umgesetzt, so wird mit Siliciumtetrachlorid keine selektive Umsetzung zum monosubstituierten Produkt beobachtet.

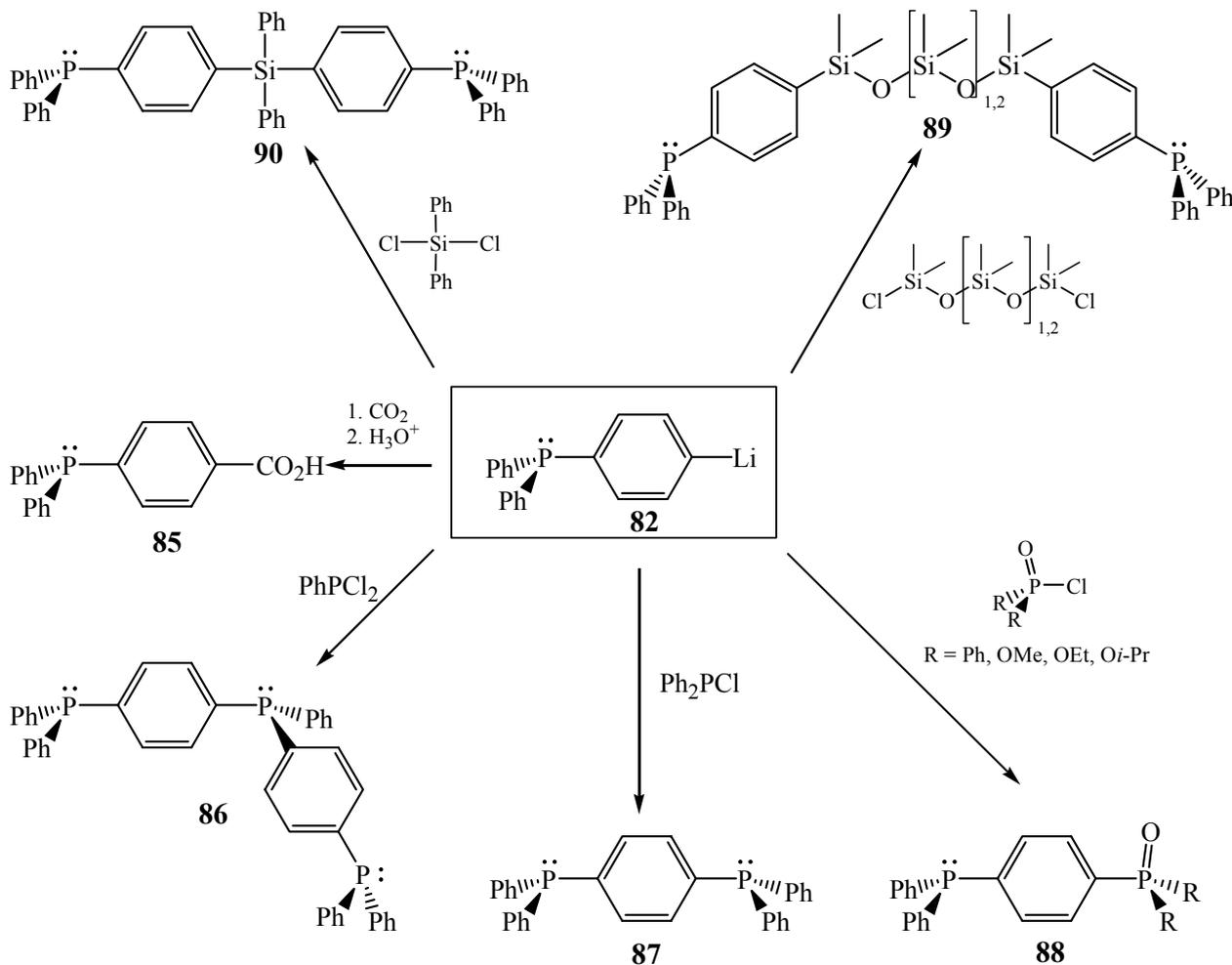


Schema 2.1: Umsetzung von **82** mit Siliciumtetrachlorid (oben) und 4-Diphenylphosphinophenyldichlorphosphan **84** (unten).

Die Zugabe des Lithiumorganyls **82** zu einem achtfachen Überschuß Siliciumtetrachlorid bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ drängt die Entstehung der mehrfach substituierten Nebenprodukte zwar zurück, jedoch ist die Aufarbeitung der Reaktionslösung mit überschüssigem Siliciumtetrachlorid unökonomisch.

2.2.1 *p*-Diphenylphosphinophenyllithium **82** in der Synthese

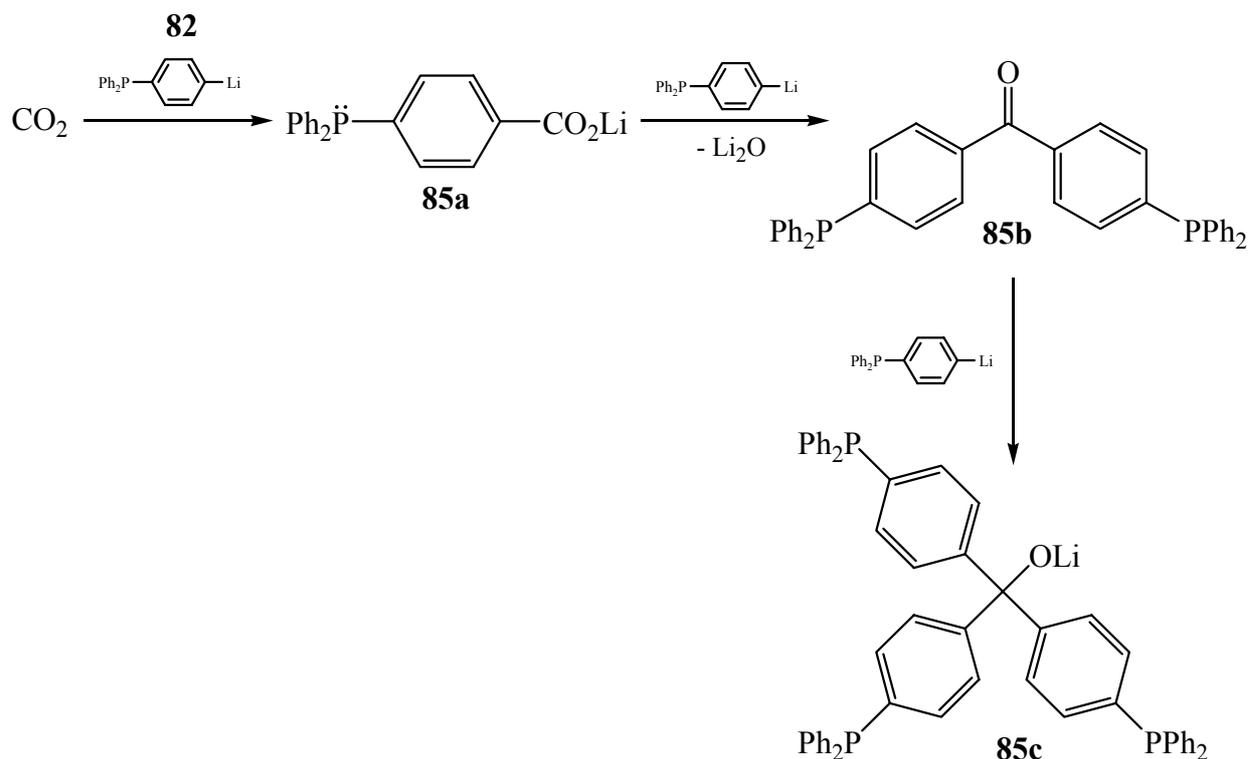
p-Diphenylphosphinophenyllithium **82** wurde bisher schon mehrfach zur Verknüpfung der *p*-Diphenylphosphinophenyl-Einheit mit elektrophilen Gruppen eingesetzt (Schema 2.2).^[85-90]



Schema 2.2: Einsatz des Lithiumorganyls **82** in der Synthese bekannter *p*-funktionalisierter Triarylphosphane.

Die Ausbeuten an *p*-Phosphinobenzoessäure **85** über Reaktion von **82** mit festem Kohlendioxid im 117-fachen Überschuß und wäßriger Aufarbeitung liegen bei 95%.^[87] Für die Darstellung der Phosphonsäureester **88** werden nach chromatographischer Aufreinigung Ausbeuten von 63% erreicht.^[89] Die Darstellung des Trichlorsilans **83** ($n = 1$) über eine Grignardverbindung des Arylbromids **91** zur Herstellung eines verankerten Wilkinsonkatalysators werden bei *deCroon* erwähnt.^[91] Umsetzungen des Lithiumorganyls **82** mit einem Überschuß an Siliciumtetrachlorid oder Triethoxychlorosilan bei Raumtemperatur führen zu nicht charakterisierbaren Produktgemischen.

Mit Kohlendioxid sind Mehrfachreaktionen mit **82** möglich (Schema 2.3).



Schema 2.3 Mögliche Reaktionen von **82** mit Kohlendioxid.

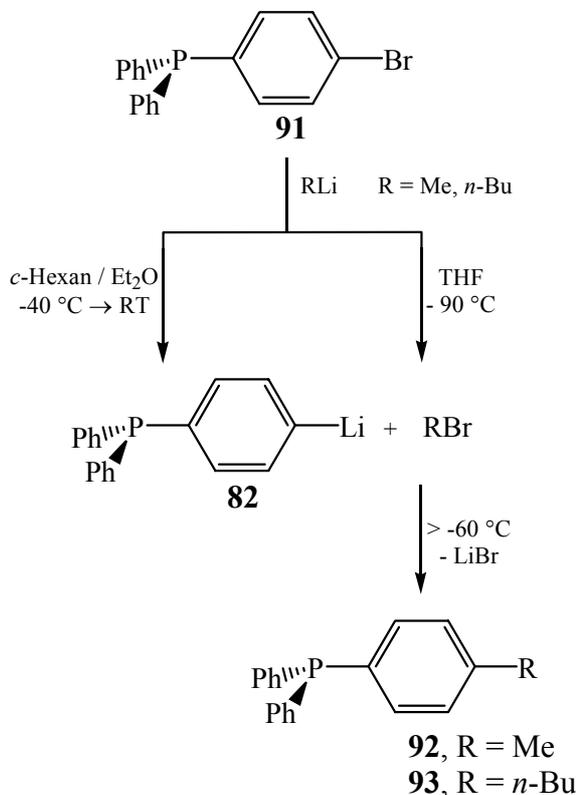
Entsprechende Reaktionen mit Lithiumorganylen wie Phenyllithium sind wohl bekannt.^[92] Durch den Überschuß an Kohlendioxid und die tiefe Temperatur wird jedoch die Weiterreaktion des Carbonsäure-Salzes **85a** zum Keton **85b** und Alkoholat **85c** zurückgedrängt (Schema 2.2).

Die Verwendung von Chlorphosphonsäurediethylester als Elektrophil erlaubt nur eine Monosubstitution zum Phosphinophosphonsäureester **88** (Schema 2.2).^[90] Damit ist die Einhaltung einer tiefen Temperatur nicht erforderlich, und der erforderliche Unterschub an Nucleophil **82** kann durch langsame Zugabe des Lithiumorganyls zum Elektrophil bei Raumtemperatur erreicht werden.

Andere Elektrophile wie Tetrachlorsilan oder Phosphortrichlorid führen zu nicht kontrollierbaren Mehrfachsubstitutionen. Daher wurden alternativ Chlortriethoxysilan und Tetraethoxysilan als weniger reaktive Elektrophile entsprechend der Methode von *T. L. Schull* eingesetzt,^[93] doch auch hier zeigte sich nach NMR-spektroskopischer Untersuchung die Bildung nicht näher charakterisierter Produktgemische. Die massenspektrometrische Untersuchung eines Ansatzes ergab neben dem Zerfallsmuster für Triphenylphosphanderivate einen Molekülpeak bei $m/z = 318$, der auf die Anwesenheit des Kupplungsproduktes von **91** und *n*-Butyllithium hindeutet.

Neben der Metallierung CH-acider Verbindungen und der Direktsynthese aus Metall und organischer Halogenverbindung, stellt der Metall-Halogen austausch eine weitere wichtige Methode zur Darstellung lithiumorganischer Verbindungen dar.^[6, 94]

Die Erzeugung von *p*-Diphenylphosphinophenyllithium **82** erfolgt z. B. unter kinetischer Kontrolle, da bei tiefen Temperaturen der Metall-Halogen-Austausch zwischen dem Arylhalogenid **91** und Lithierungsreagenzien RLi (R = Me, *n*-Bu) als vergleichsweise schnelle Reaktion begünstigt ist (Schema 2.4).



Schema 2.4: Generierung und Salzeliminierung von **82**.

Als Konkurrenzreaktion kann eine Alkylierung unter Bildung von **92** bzw. **93** auftreten. Da es sich bei dem Metall-Halogen-Austausch um ein Gleichgewicht handelt, könnte mit steigender Temperatur die Salzeliminierung von Lithiumbromid aus dem Arylbromid **91** und RLi (R = Me, *n*-Bu) unter Bildung des thermodynamisch begünstigten Kupplungsproduktes **92** bzw. **93** begünstigt sein. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde ein Metall-Halogen-Austausch an **91** mit Methyllithium und mit *n*-Butyllithium durchgeführt. Die Generierung von **82** wurde bei -80 °C vorgenommen und die Reaktionslösung nach weiteren 30 Minuten Rühren bei gleicher Temperatur auf Raumtemperatur erwärmt.

2.2.2 Bildung des Kupplungsproduktes **92** mit Methyllithium

Für Methyllithium als Lithierungsreagenz konnte das Kupplungsprodukt **92** als farblose Festsubstanz mit einem Schmelzpunkt von 61 °C (Lit. 64–66 °C) erhalten werden. Die ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit den Daten aus der Literatur überein.^[95] Die Kupplung in *para*-Position zum Phosphoratom wird im ¹³C-NMR-Spektrum durch eine ⁵J(P,C)-Kopplung von 1.9 Hz belegt. Das Massenspektrum zeigt den Molekülionpeak bei *m/z* = 274. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bisher aus verschiedensten Lösemitteln und Lösemittelkombinationen nicht erhalten werden.

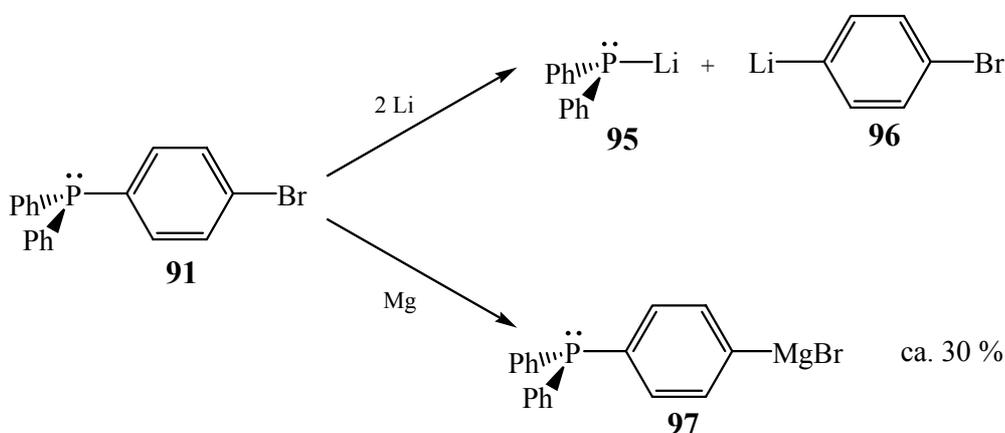
2.2.3 Bildung des Kupplungsproduktes **93** mit *n*-Butyllithium

Mit *n*-Butyllithium als Alkylierungsreagenz läßt sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen der Lithiumhalogenide ebenfalls das Kupplungsprodukt **93** als farbloses Öl isolieren. Die spektroskopische Analyse zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum die für eine Butylaryl-Einheit erwarteten Verschiebungswerte sowie im Massenspektrum den Molekülionpeak bei $m/z = 318$.

2.2.4 Alternativen zur Darstellung/Verwendung des Lithiumorganyls **82**

2.2.4.1 Direktsynthese mit Lithium

Der Versuch der Direktsynthese des Lithiumorganyls **82** über **92** und Lithiummetall führt nicht zu **82**, sondern über eine P-C_{ipso}-Bindungsspaltung in **91** zur einem Produktgemisch (Schema 2.5).^[96]



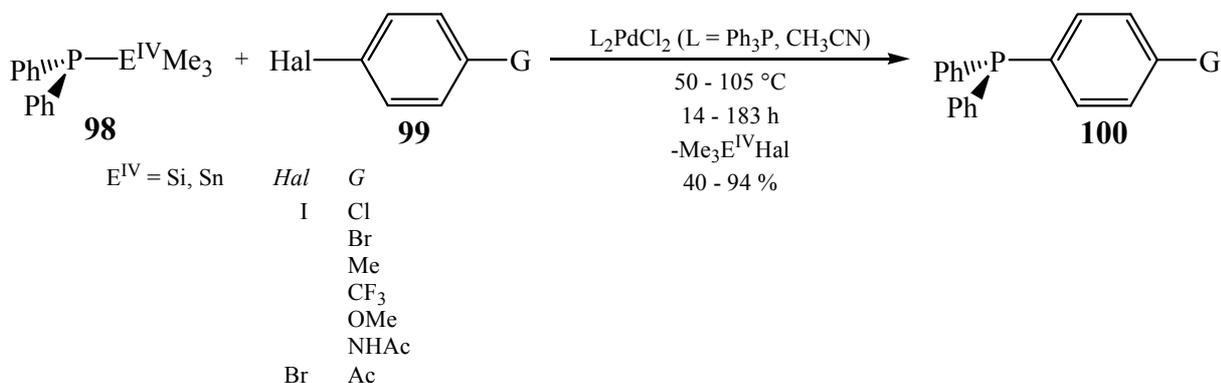
Schema 2.5: Reaktion des Arylbromids **91** mit Lithium- / Magnesiummetall.

2.2.4.2 Verwendung einer Grignardverbindung

Prinzipiell sollten sich die Probleme bei der Generierung von **82** durch die Verwendung der weniger reaktiven Grignardverbindung **97** umgehen lassen (Schema 2.5). In der Literatur ist die Verwendung von **97** unter anderem bei der Umsetzung mit festem Kohlendioxid, Phosphanchloriden und einigen Silanen erwähnt.^[85, 86, 97] Nach *P. Schiemenz*^[97] wird zur vollständigen Umsetzung des Arylbromides **91** zur Grignardverbindung **97** eine äquimolare Menge 1,2-Dibromethan benötigt. *R. A. Baldwin* und *M. T. Cheng*^[85] kamen in ihrer Untersuchung über bis-tertiäre Phosphane zu dem Schluß, daß die Ausbeuten mit der Grignardverbindung hinter denen unter Verwendung von **82** zurückbleiben. Eigene Versuche, die Grignardverbindung in Diethylether herzustellen, schlugen fehl. Die Verwendung von THF als Lösemittel führt zu dem von *R. A. Baldwin* und *M. T. Cheng* beschriebenen Problem einer gelartigen Konsistenz des Niederschlags bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, was die Produktausbeuten erheblich senkt.

2.2.4.3 Pd-katalysierte Verknüpfung

Eine andere Möglichkeit, die Probleme des Metall-Halogen austausches zu umgehen, wäre die Bildung des *para*-funktionalisierten Zieltriarylphosphans **100** über eine Palladium katalysierte Kupplung von Arylhalogeniden mit (Trimethylstannyl)- oder (Trimethylsilyl)diphenylphosphin. Diese Alternative wurde eingehend von *S. E. Tunney* und *J. K. Stille* untersucht.^[95]



Schema 2.6: Funktionale Triarylphosphane über Palladium katalysierte Kupplung.

Über die in Schema 2.6 aufgeführte Route lassen sich eine Reihe funktionalisierte Phosphane *p*-Ph₂PC₆H₄-G (G = Methylester, Ester, Ketone, Nitrile, Anilide und einige Halogene) darstellen. Nitro- und Aldehydgruppen sowie Verbindungen mit Gruppen wie Amino- und Hydroxyl- werden nicht toleriert.

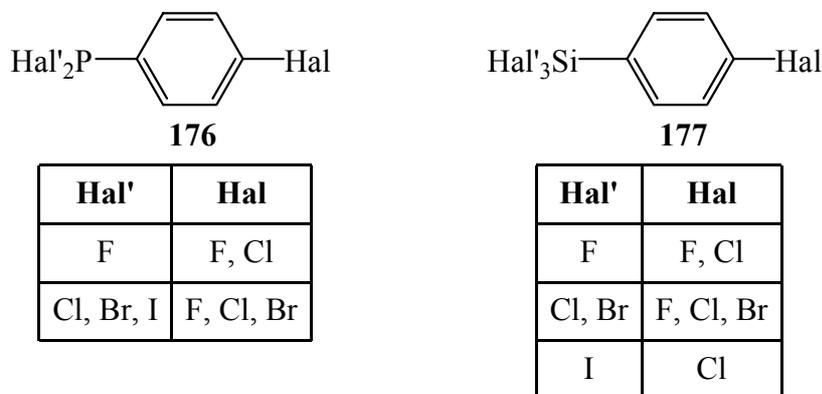


Abbildung 2.1: Bekannte *p*-Halogenphenyldichlorphosphane und -trichlorsilane.

Von den für diese Arbeit interessanten Edukten dieses Reaktionsweges sind Verbindungen des Typs **99** mit G = PCl₂/ SiCl₃ für Hal = Br bekannt (Abbildung 2.1). Die Kombination mit Hal = I ist bisher nicht beschrieben worden. Problematisch bei der Verwendung von Verbindungen des Typs **176** ist die Elektrophilie der PCl₂-Funktion, die einerseits in Konkurrenz zum Substrat **98** die Funktion des Katalysators beeinträchtigt, andererseits selbst unter Ausbildung von P-P-Bindungen mit **98** reagieren kann.

In Ermangelung geeigneter synthetischer Alternativen wurde daher die Optimierung der Synthese von **82** in Angriff genommen.

2.2.5 Syntheseoptimierung zu **82**

Zentraler Punkt in der Syntheseoptimierung von **82** sollte nach obigen Erläuterungen die Temperatur sein. Aus zahlreichen Versuchen konnte die obere Grenze für die Beständigkeit von **82** in der Reaktionslösung – angezeigt durch eine intensive Rotfärbung der Lösung – zu ca. – 65 °C ermittelt werden. Dies deckt sich mit Erfahrungen aus Bereichen der organischen Chemie.^[94] Um eine erfolgreiche Umsetzung mit mehrfach substituierbaren Elektrophilen zu erreichen, sollte das Nucleophil im Unterschuß eingesetzt werden, was üblicherweise durch kontrollierte Zugabe mittels Tropftrichter geschieht. In diesem Fall aber konnte mit herkömmlicher Kryotechnik keine ausreichende Kühlung der zuzutropfenden Lösung des Lithiumorganyls **82** erreicht werden. Die Zugabe des Nucleophils zum Elektrophil mittels Transferkanüle bei tiefen Temperaturen (– 90 °C) führt zwar bei mehrfachem Überschuß an Elektrophil zum Ziel, ermöglicht aber aufgrund mehrerer Unabwägbarkeiten wie Zutropfgeschwindigkeit und Temperaturkonstanz in der Kanüle keine genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen.

Als Alternative wurde die Modifizierung der Reaktivität von **82** bzw. die Koordinationseigenschaften des Lithiumorganyls **82** durch die Lösemittelmoleküle untersucht. Für Phenyllithium ist das Aggregations- und Reaktionsverhalten in Lösung in Abhängigkeit von koordinierenden Cosolventien eingehend untersucht worden.^[98] In Ether bildet Phenyllithium ein Gemisch von Tetrameren und Dimeren. Durch Zugabe nahezu stöchiometrischer Mengen THF, Dioxolan, DME oder TMEDA wird eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Koordinationsdimeren erreicht. In THF liegt Phenyllithium als Gemisch von Dimer und Monomer vor, während die Zugabe von TMEDA zu einer Reihe von Komplexen führt, in denen sich das Verhältnis Dimer/Monomer aber nicht wesentlich ändert. PMDTA und HMPA schließlich bilden stöchiometrisch monomeres Phenyllithium.

Unter der Annahme, daß sich Phenyllithium und *p*-Diphenylphosphinophenyllithium **82** bezüglich ihres Koordinationsverhaltens zu Lewis-Basen ähnlich verhalten, wurden zur Erniedrigung der Reaktivität verschiedene Lösemittelkombinationen aus Kohlenwasserstoffen und Ethern ausgetestet. Ein begrenzender Faktor ist dabei im Fall von **82** die geringe Löslichkeit des Eduktes **92** in nicht koordinierenden Lösemitteln: In *n*-Alkanen wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan zeigt das Arylbromid **92** bei Raumtemperatur nur eine begrenzte Löslichkeit. Aromatische Lösemittel eignen sich erfahrungsgemäß besser, haben im Fall von Benzen aber den Nachteil eines geringen Schmelzpunktes, so daß sich die Reaktionstemperatur nicht unter 0 °C senken läßt. Die Verwendung von Toluol wäre diesbezüglich günstiger, jedoch muß hier aufgrund der im Vergleich zu Benzen höheren CH-Acidität der Methylgruppe mit der Bildung von Benzylolithium gerechnet werden.^[99] Eine sinnvolle Alternative ergab sich durch die Verwendung von Cyclohexan: Mit der strukturellen Ähnlichkeit zu Aromaten zeigt das Edukt **92** eine sehr gute Löslichkeit in *c*-Hexan, die Mischbarkeit mit Ethern ist hervorragend und durch die resultierende Gefrierpunktniedrigung liegt die untere Temperaturgrenze für die Reaktion bei – 40 °C. Die besten Ergebnisse wurden in einem Lösemittelgemisch *c*-Hexan/Ether = 70/30 erhalten. Nach der Erzeugung bei – 30 °C konnte die Reaktionslösung mit dem Produkt **82** auf

Raumtemperatur erwärmt und ohne größere Zersetzung über einen längeren Zeitraum bei dieser Temperatur gehalten werden.

2.2.6 NMR-spektroskopische Untersuchung von *p*-Diphenylphosphinophenyllithium **82**

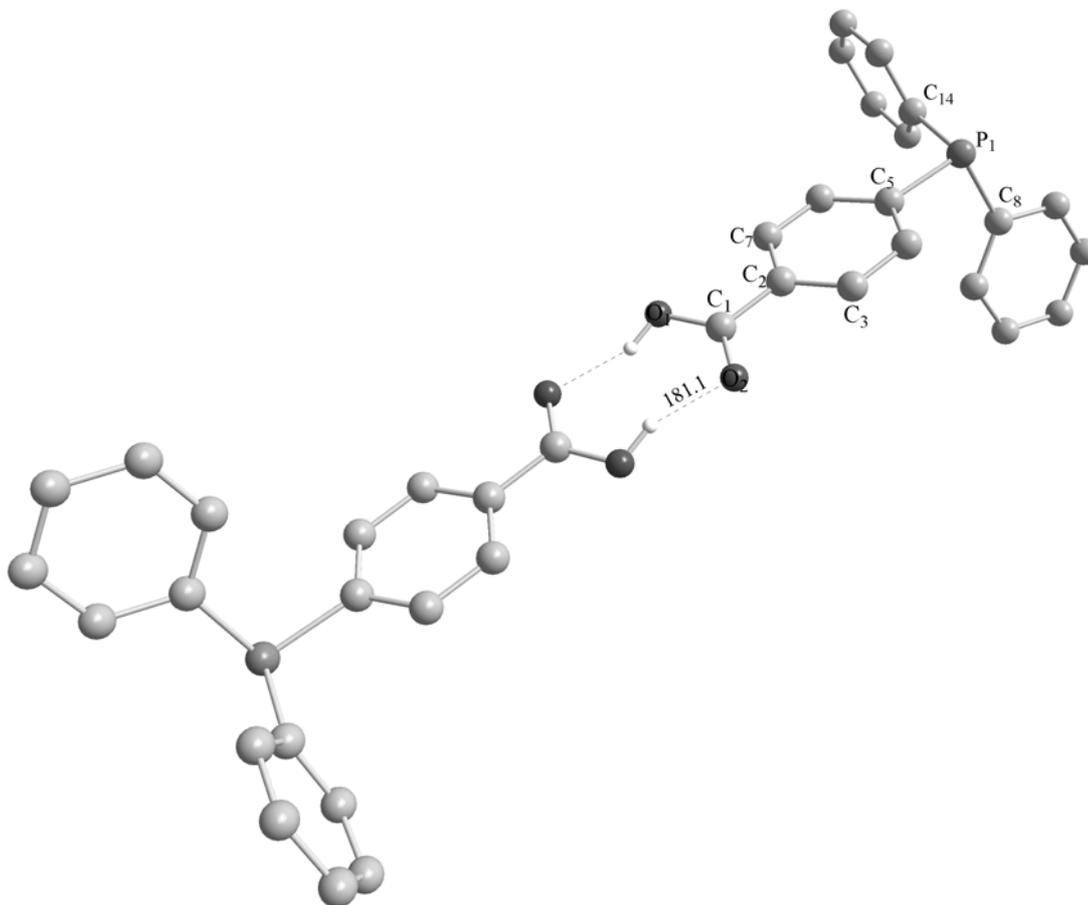
Die ^{13}C -NMR spektroskopische Untersuchung von **82** zeigt für das an Lithium gebundene Kohlenstoffatom ein breites Signal bei 189.8 ppm, das im Vergleich zu den Untersuchungen an Phenyllithium ((PhLi) $_2$: $\delta^{13}\text{C}_{\text{ipso}} = 187$ ppm, 0.16 M in Ether bei -106 °C)^[98] für eine dimere Struktur von **82** in Lösung sprechen würde. Das ^1H -NMR-Spektrum läßt sich nur bedingt zur Strukturaufklärung der Substanz **82** heranziehen, da die Aufklärung der Resonanzsignale im aromatischen Bereich neben H,H-Kopplungen durch zusätzliche P,H-Kopplungen erschwert wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **82** ein Signal bei -6.2 ppm und liegt damit im Bereich bekannter *para*-substituierter Triphenylphosphanderivate. Eine eindeutige Zuordnung allein über ^{31}P -NMR Verschiebungen ist nicht möglich.

2.3 *p*-Diphenylphosphinbenzoesäure **85**

Im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindung **82** wurde auch *p*-Phosphinbenzoesäure **85** dargestellt. Diese ist seit langem bekannt und wurde zur Reaktivitätsuntersuchung von Metallorganen wie der Metallo-*p*-Diphenylphosphinophenyle verwendet.^[87, 97] Die Struktur im Festkörper von **85** ist bis heute nicht beschrieben worden. Prinzipiell sollte die Benzoesäure **85** ähnlich wie andere organische Carbonsäuren aus Dimeren aufgebaut sein, die über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die röntgenographische Untersuchung geeigneter Einkristalle von **85** aus Methanol bestätigt diese Annahme.

2.3.1 Strukturbetrachtung von *p*-Diphenylphosphinbenzoesäure **85**

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Phosphinbenzoesäure **85** konnten aus Methanol bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung **85** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c (No.14). Abbildung 2.2 zeigt die Struktur von **85** im Festkörper, wichtige Strukturparameter sind in Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Abbildung 2.2: Struktur der *p*-Diphenylphosphinobenzoensäure **85** im Festkörper.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–C(8)	183.4(2)	C(8)–P(1)–C(14)	101.84(10)
P(1)–C(14)	183.7(2)	C(8)–P(1)–C(5)	101.25(10)
P(1)–C(5)	183.9(2)	C(14)–P(1)–C(5)	101.08(11)
O(1)–C(1)	128.0(3)	O(2)–C(1)–O(1)	123.5(2)
O(2)–C(1)	124.9(3)	O(2)–C(1)–C(2)	119.6(2)
C(1)–C(2)	148.8(3)	O(1)–C(1)–C(2)	116.8(2)
Torsionswinkel [°]			
O(1)–C(1)–C(2)–C(7)		– 7.6(3)	
O(2)–C(1)–C(2)–C(3)		– 7.0(3)	

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für *p*-Diphenylphosphinobenzoensäure **85**

D–H...A	d(D–H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	<(DHA) °
O(1)–H(1)...O(2)#1	85(2)	181(3)	261.7(3)	158(7)
O(2)–H(2)...O(1)#1	84(2)	185(6)	261.7(3)	152(11)

Tabelle 2.2: Wasserstoffbrückenbindungs-längen [pm] und -winkel [°] für *p*-Diphenylphosphinobenzoensäure **85**

Als zentrale Einheit bildet die *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85**, das über Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxyfunktion des einen mit dem Carbonylsauerstoff des anderen Moleküls verknüpft ist.

Der Torsionswinkel der zentralen Phenyleneinheit gegenüber der Ebene des Carboxylkohlenstoffatoms beträgt 7.7° . Die C–C-Bindungslängen der Phenylengruppe betragen im Mittel $138.9(3)$ pm. Die Kohlenstoffatome der Phenyleneinheit sind mit einer mittleren Abweichung von 0.7 pm zur RMS-Ebene coplanar angeordnet. Die internen Phenylwinkel weichen mit $118.3(2)^\circ$ als unterem und $121.1(2)^\circ$ als oberem Wert (Mittel = $120.9(2)^\circ$) leicht vom Idealwert 120° ab. Die zwei C–O-Bindungslängen unterscheiden sich mit $124.9(3)$ und $128.0(3)$ pm ebenso signifikant wie die entsprechenden C–C–O Bindungswinkel mit $119.6(2)^\circ$ und $116.8(2)^\circ$. Die Länge der O··O-Brücke beträgt $261.7(3)$ pm.

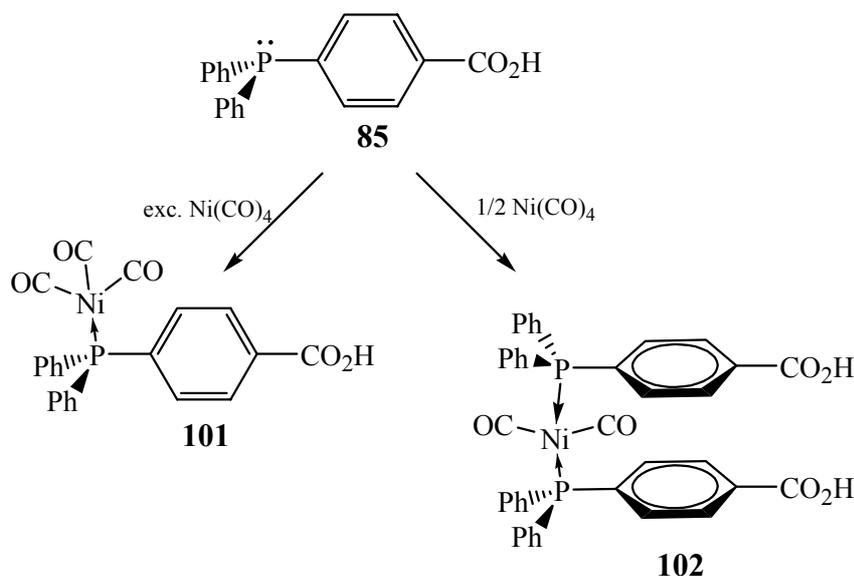
Die beiden Phenylringe am Phosphoratom zeigen eine mittlere C–C-Bindungslänge von $138.8(4)$ pm und sind mit einer mittleren Abweichung von 0.5 bzw. 0.6 pm zu den entsprechenden RMS-Ebenen ebenfalls planar.

Der Vergleich der wichtigsten Strukturparameter der Verbindung **85** mit denen von Benzoesäure einerseits und denen von Triphenylphosphan andererseits ergibt bis auf die Abweichungen in der Phenyleneinheit keine signifikanten Unterschiede.

2.3.2 Komplexierung von **85** mit Nickeltetracarbonyl

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung von *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** als Komplexligand in katalytischen Reaktionen wurde die Umsetzung der Säure **85** mit Nickeltetracarbonyl untersucht.

Umsetzung eines Überschusses an Nickeltetracarbonyl mit der Säure **85** liefert den Komplex **101** als gelben Feststoff. Im Gegensatz zum Triphenylphosphankomplex $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{CO})_3$ ^[100], zeigt **101** nur eine geringe Tendenz zur Disproportionierung.



Schema 2.7: Komplexierung der *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** mit Nickeltetracarbonyl.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Nickelphosphankomplexes **101** konnten aus Toluol erhalten werden. Die Verbindung **101** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P(-1) (No. 2). Abbildung 2.3 zeigt die Struktur von **101** im Festkörper, wichtige Strukturparameter sind in den Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 zusammengefasst.

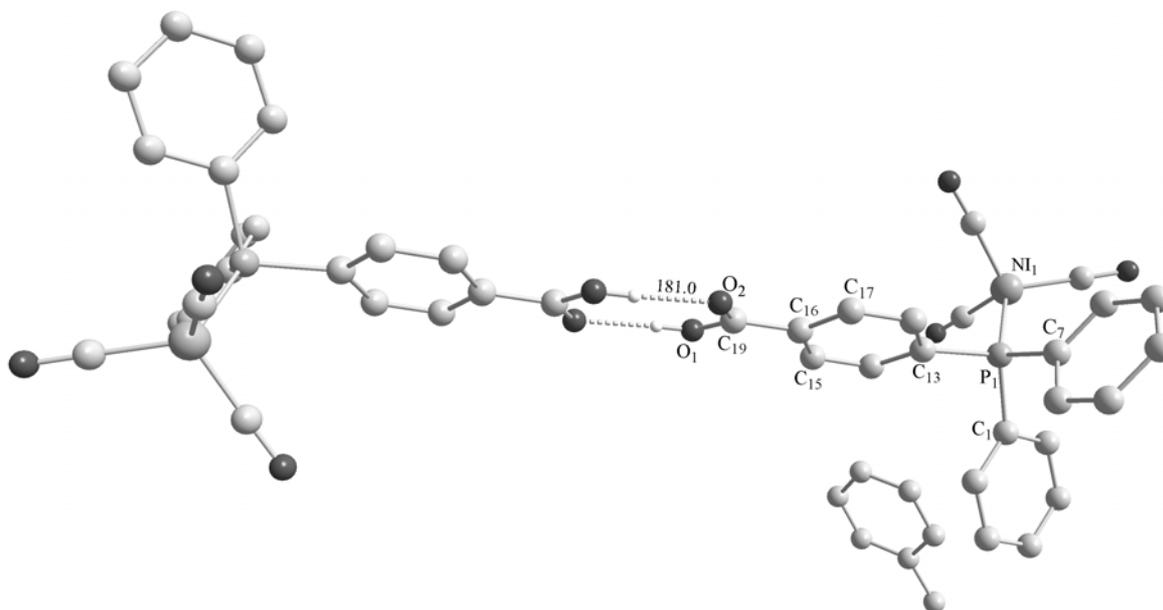


Abbildung 2.3: Struktur des Nickeltricarbonylkomplexes **101** im Festkörper.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ni(1)–C(1A)	179.3(2)	C(1A)–Ni(1)–C(1C)	111.19(9)
Ni(1)–C(1C)	179.9(2)	C(1A)–Ni(1)–C(1B)	109.49(9)
Ni(1)–C(1B)	180.3(2)	C(1C)–Ni(1)–C(1B)	112.92(9)
Ni(1)–P(1)	221.67(6)	C(1A)–Ni(1)–P(1)	104.77(6)
C(1A)–O(1A)	113.9(2)	C(1C)–Ni(1)–P(1)	113.18(7)
C(1B)–O(1B)	113.6(2)	C(1B)–Ni(1)–P(1)	104.80(6)
C(1C)–O(1C)	114.0(2)	O(1A)–C(1A)–Ni(1)	178.7(2)
P(1)–C(1)	182.74(17)	O(1B)–C(1B)–Ni(1)	176.90(18)
P(1)–C(13)	182.77(17)	O(1C)–C(1C)–Ni(1)	178.1(2)
P(1)–C(7)	183.13(18)	C(1)–P(1)–C(13)	104.82(8)
		C(1)–P(1)–C(7)	101.63(8)
		C(13)–P(1)–C(7)	102.47(8)
		C(1)–P(1)–Ni(1)	116.50(6)
		C(13)–P(1)–Ni(1)	110.31(6)
		C(7)–P(1)–Ni(1)	119.31(6)

Tabelle 2.3: Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **101**

D–H...A	d(D–H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	<(DHA) °
O(1)–H(1A)...O(2)#1	81.9(19)	181.0(19)	262.82(18)	177(4)
O(2)–H(2A)...O(1)#1	81.8(19)	188(3)	262.82(18)	152(5)

Tabelle 2.4: Wasserstoffbrückenbindungsängen [pm] und -winkel [°] für **101**.

Die unsymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückte Moleküle **101** sowie ein Molekül Toluol.

Die Torsionswinkel der zentralen Phenyleneinheit gegen die Ebene des Carboxylkohlenstoffatoms liegen bei 10.4°. Die C–C-Bindungsängen der Phenylengruppe betragen im Mittel 138.9(3) pm. Die Kohlenstoffatome der Phenyleneinheit sind mit einer mittleren Abweichung von 0.2 pm zur RMS-Ebene coplanar. Wie in der freien Carbonsäure **85** sind auch in **101** die zwei C–O-Bindungsängen sind mit 125.8(3) und 128.3(2) pm signifikant unterschiedlich. Die entsprechenden C–C–O-Bindungswinkel zeigen mit 118.98(18)° und 117.31(18)° ebenfalls unterschiedliche Werte. Der intermolekulare O...O-Abstand hingegen entspricht mit 262.82(18) pm dem der freien Säure **85**.

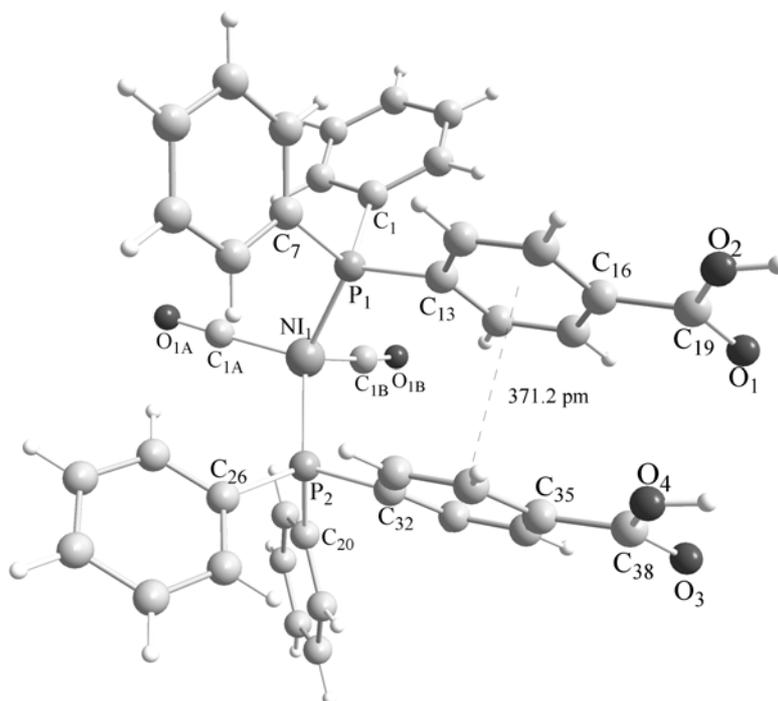
Das Phosphoratom ist tetraedrisch koordiniert. Die Bindungsängen zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe betragen im Mittel 182.88(17) pm. Das benachbarte Nickelzentrum ist ebenfalls tetraedrisch von drei CO-Liganden und der Diphenylphosphinobenzoesäure koordiniert. Die Bindungsängen zu den Kohlenstoffatom der CO-Liganden betragen im Mittel 113.8(2) pm. Der Bindungsabstand zum Phosphoratom beträgt 221.67(2) pm. Im Vergleich zur nicht komplexierten *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** zeigen sich keine wesentlichen strukturellen Unterschiede.

2.3.3 Synthese des Nickeldicarbonylkomplexes **102**

In Fortführung der Substitutionsmöglichkeiten am Übergangsmetall von **101** wurden die Säure **85** und Nickeltriacarbonyl im Verhältnis 2:1 in Toluol umgesetzt. Der Bisphosphanylkomplex fällt gegen Ende der Reaktion als farbloser Niederschlag aus. Für den Zielkomplex **102** ergeben sich theoretisch zwei Anordnungsmöglichkeiten im Festkörper: (1) Die Ausbildung linearer Ketten oder (2) die Bildung diskreter cyclischer Einheiten, die einerseits über die Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxyl-Einheiten und andererseits über die Phosphor-Nickel-Phosphor-Einheit ermöglicht werden.

2.3.3.1 Strukturbeschreibung des Nickeldicarbonylkomplexes **102**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Nickelphosphankomplexes **102** konnten aus Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung **102** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c (No.14). Abbildung 2.4 zeigt die Struktur von **102** im Festkörper, wichtige Strukturparameter sind in den Tabelle 2.4 und Tabelle 2.5 zusammengefaßt.

Abbildung 2.4: Molekülstruktur des Nickeldicarbonylkomplexes **102** im Festkörper.

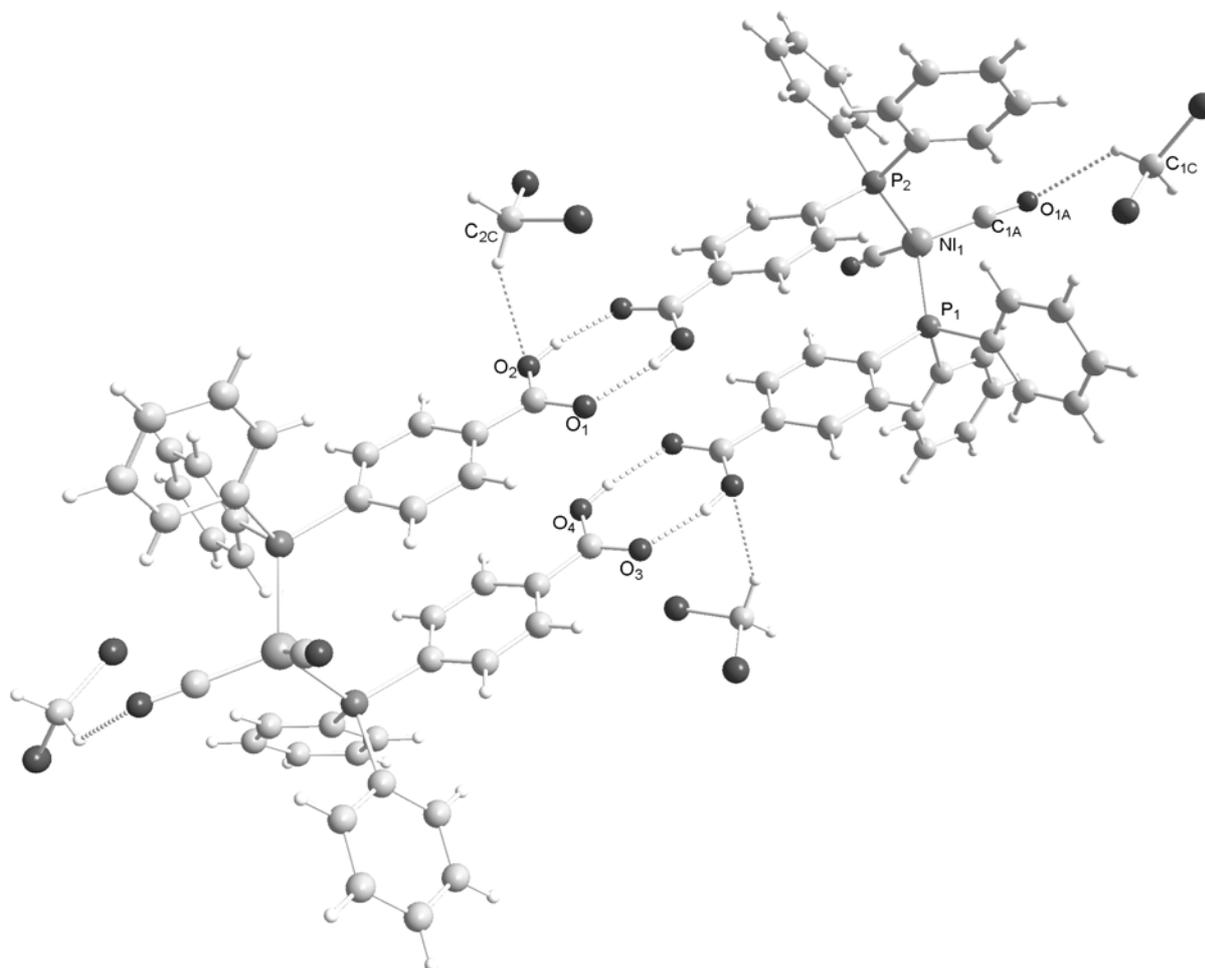
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ni(1)–C(1A)	177.3(4)	C(1A)–Ni(1)–C(1B)	113.65(18)
Ni(1)–C(1B)	177.9(4)	C(1A)–Ni(1)–P(1)	107.34(13)
Ni(1)–P(1)	220.51(11)	C(1B)–Ni(1)–P(1)	102.05(14)
Ni(1)–P(2)	221.31(11)	C(1A)–Ni(1)–P(2)	110.59(13)
C(1A)–O(1A)	114.7(5)	C(1B)–Ni(1)–P(2)	108.92(14)
C(1B)–O(1B)	114.0(5)	P(1)–Ni(1)–P(2)	114.13(4)
P(1)–C(13)	183.5(4)	O(1A)–C(1A)–Ni(1)	177.6(3)
P(1)–C(1)	183.7(4)	O(1B)–C(1B)–Ni(1)	176.0(4)
P(1)–C(7)	183.7(4)	C(13)–P(1)–C(1)	101.81(17)
P(2)–C(32)	182.8(4)	C(13)–P(1)–C(7)	102.06(17)
P(2)–C(20)	183.8(4)	C(1)–P(1)–C(7)	101.59(17)
P(2)–C(26)	184.3(4)	C(13)–P(1)–Ni(1)	119.94(12)
C(19)–O(1)	124.1(5)	C(1)–P(1)–Ni(1)	110.12(12)
C(19)–O(2)	129.4(5)	C(7)–P(1)–Ni(1)	118.64(13)
C(38)–O(3)	124.7(5)	C(32)–P(2)–C(20)	102.92(17)
C(38)–O(4)	129.9(5)	C(32)–P(2)–C(26)	102.02(17)
		C(20)–P(2)–C(26)	101.91(17)
		C(32)–P(2)–Ni(1)	114.37(12)
		C(20)–P(2)–Ni(1)	114.13(12)
		C(26)–P(2)–Ni(1)	119.33(13)

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **102**.

D–H...A	d(D–H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	<(DHA) [°]
O(2)–H(2O)...O(3)#1	81.7(19)	176(2)	257.2(4)	169(5)
O(4)–H(4O)...O(1)#1	82.6(19)	186(2)	267.0(4)	167(5)
C(1C)–H(1C1)...O(1A)	99	251	321.9(7)	128.5
C(2C)–H(2C2)...O(2)	99	251	339.1(7)	148.4
C(2C)–H(2C1)...Cl(2)#2	99	281	357.4(6)	134.1

Tabelle 2.6: Wasserstoffbrückenbindungsängen [pm] und -winkel [°] für **102**.

Das Nickelatom Ni(1) ist tetraedrisch von zwei Molekülen CO und zwei Molekülen **85** koordiniert (Abbildung 2.4). Die Phenyleneinheiten der beiden Phosphinobenzooesäureeinheiten **85** sind mit einem Winkel der RMS-Ebenen von 8.7° und einem Abstand von 371.2(1) pm nahezu planparallel zueinander ausgerichtet. Im Kristallverband sind je zwei unsymmetrische Einheiten von **102** über Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylfunktionen cyclisch verknüpft (Abbildung 2.5). Ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen sind pro symmetrischer Einheit ein Molekül Dichlormethan über den Sauerstoff eines CO-Liganden und ein zweites über den Hydroxylsauerstoff der Carboxylfunktion gebunden.

Abbildung 2.5: Anordnung zu Dimeren im Festkörper von **102**.

Im Kristallverband führt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Chloratom Cl(2) des carbonyl-gebundenen Dichlormethans und dem Wasserstoff (H(2C1)) zu einer dreidimensionalen Verknüpfung der symmetrischen Einheiten (Abbildung 2.6).

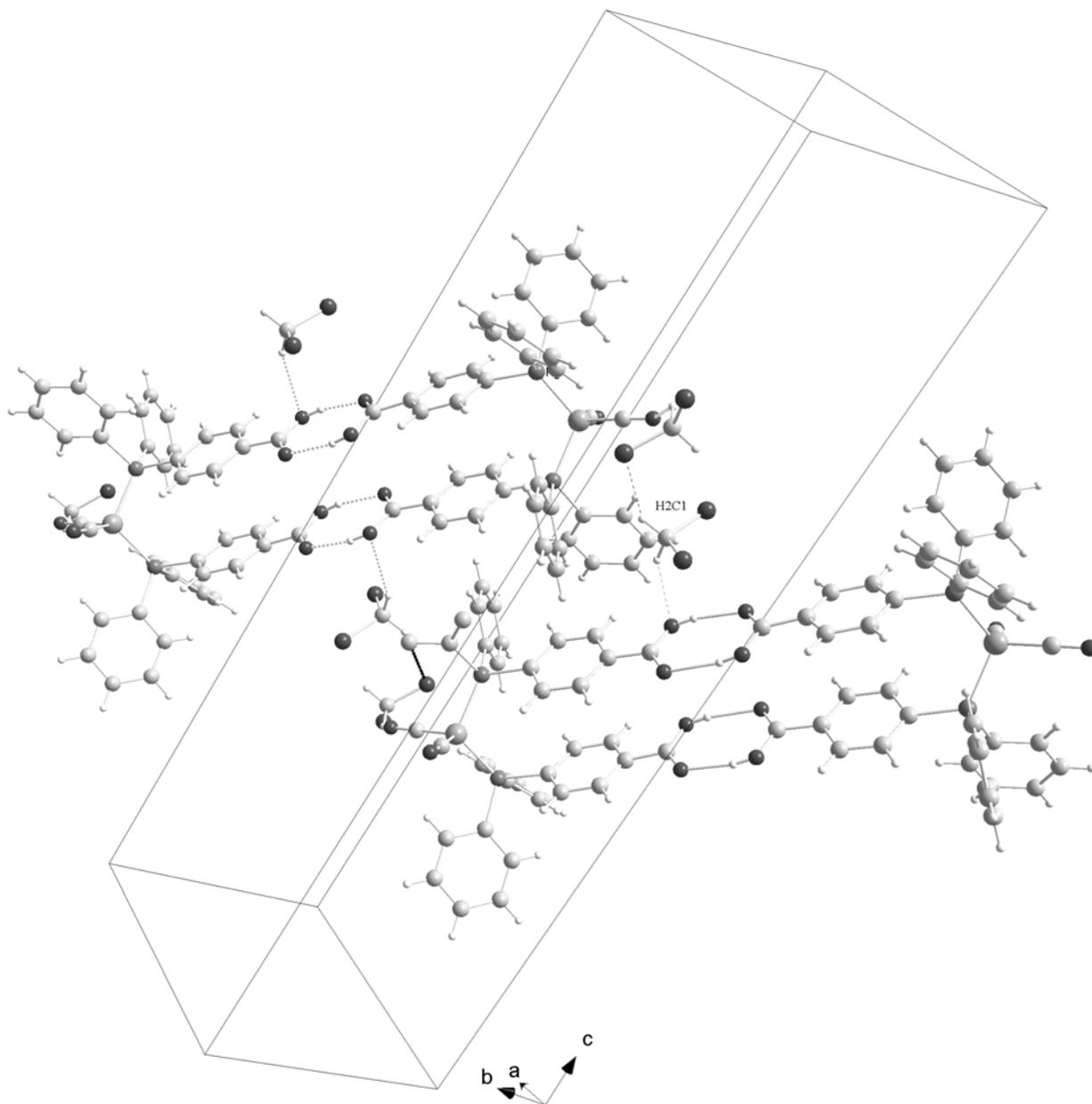


Abbildung 2.6: Elementarzelle der Festkörperstruktur von **102**.

Die Torsion der zentralen Phenyleneinheiten gegen die Ebene des jeweiligen Carboxylkohlenstoffatoms beträgt 0.6° bzw. 5.8° .

Sowohl die Phenyl- als auch die Phenylengruppen des Moleküls **102** sind planar. Signifikante Unterschiede ergeben sich für die C–O-Bindungslängen mit gemittelt $124.4(5)$ pm für die doppelt gebundenen Sauerstoffatome bzw. $129.7(5)$ pm für die einfach gebundenen Sauerstoffatome. Die C–C–O-Bindungswinkel liegen bei gemittelt 121.0° und 115.3° . Die Längen der $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken betragen $257.2(4)$ / $267.0(4)$ pm.

Die Bindungslängen der tetraedrisch koordinierten Phosphoratome P(1) und P(2) zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe betragen im Mittel 183.63(4) pm, während die Abstände zum zentralen Nickelatom 220.510(11) bzw. 221.310(11) pm betragen. Die beiden Phenylringe sind mit mittleren Abweichungen von den entsprechenden RMS-Ebenen von 0.1 bis 0.6 pm planar. Die Bindungen vom Nickelzentrum zu den Kohlenstoffatomen der jeweiligen CO-Liganden betragen 114.70(5) / 114.00(5) pm und sind mit gemittelten Bindungswinkeln von 177.6(3) / 176.0(4) ° nahezu linear.

2.4 Umsetzung von **82** mit Siliciumelektrophilen

Mit der Möglichkeit, das Lithiumorganyl **82** bei Raumtemperatur handhaben zu können, wurden anfänglich fehlgeschlagene Reaktionen teilweise erneut untersucht. Eine Übersicht gibt Abbildung 2.7.

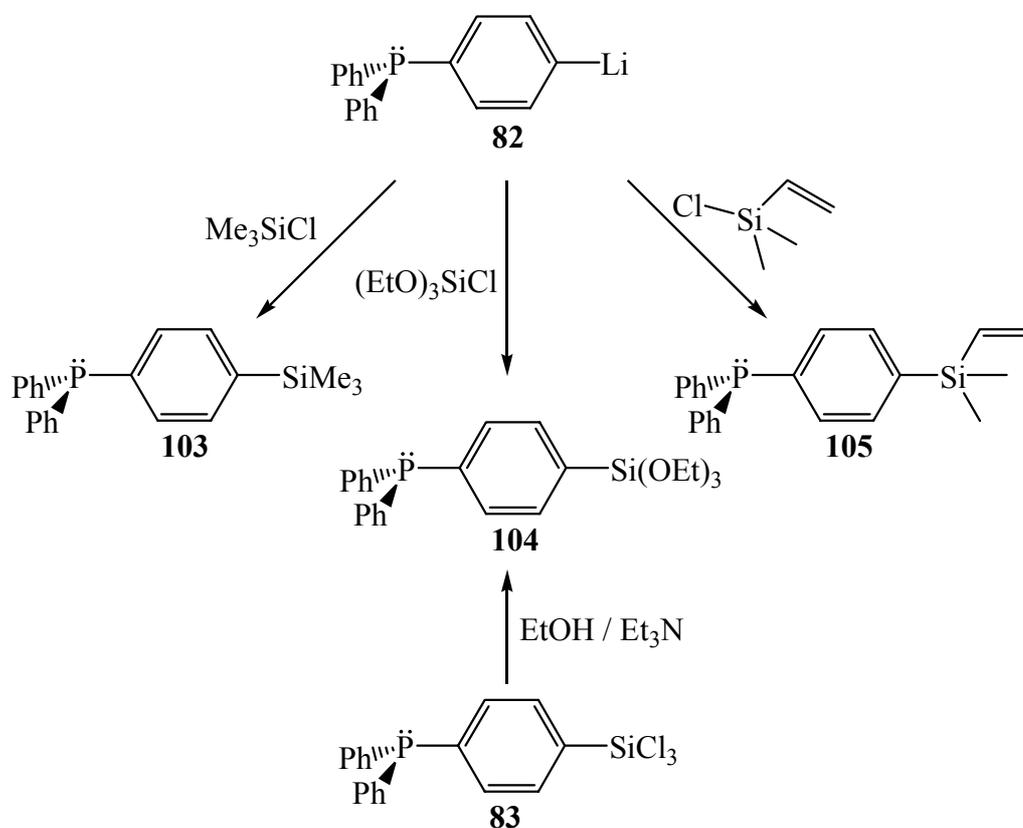


Abbildung 2.7: Umsetzungen des Lithiumorganyls **82** mit Siliciumelektrophilen.

Die Umsetzung von **82** mit Chlortrimethylsilan als monosubstituierbaren Elektrophil ergibt das gewünschte Arylsilan als farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Identität der Verbindung wurde durch Vergleich mit vorhandenen Daten überprüft.^[1]

In Abstufung der sterischen Hinderung und zur Einführung einer funktionellen Gruppe, die sich für eine Hydrosilylierung eignet, wurde Chlordimethylvinylsilan als Elektrophil gewählt. **105** wurde als leicht gelbliches Öl erhalten, und die Struktur konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch aufgeklärt werden.

Erstaunlicherweise fand unter den gegebenen Darstellungsbedingungen keine NMR spektroskopisch detektierbare Polymerisation statt, wie sie für das verwandte Trimethylvinylsilan bekannt ist.^[101]

Zur Darstellung des funktionalisierten Triarylphosphans **104** wurde **82** mit Chlortriethoxysilan umgesetzt. Das auch durch die Alkoholyse des Trichlorsilans **83** zugängliche Zielmolekül konnte in einer entsprechenden Reinheit und Ausbeute erhalten werden.

2.5 Versuche zur Darstellung niederkoordinierter Phosphorverbindungen mittels 82

Das Interesse an niederkoordinierten Phosphorverbindungen basiert wesentlich auf der Analogie zwischen Kohlenstoff und Phosphor in der phosphororganischen Chemie und ist gerade auf dem Gebiet der π -Bindungssysteme sehr ausgeprägt.^[102] Ein Vergleich der MO-Schemata (Abbildung 2.8) von Imin **106** und Phosphaethylen **107** zeigt den unterschiedlichen Charakter von Stickstoff und Phosphor in π -Bindungssystemen auf eindrucksvolle Weise.

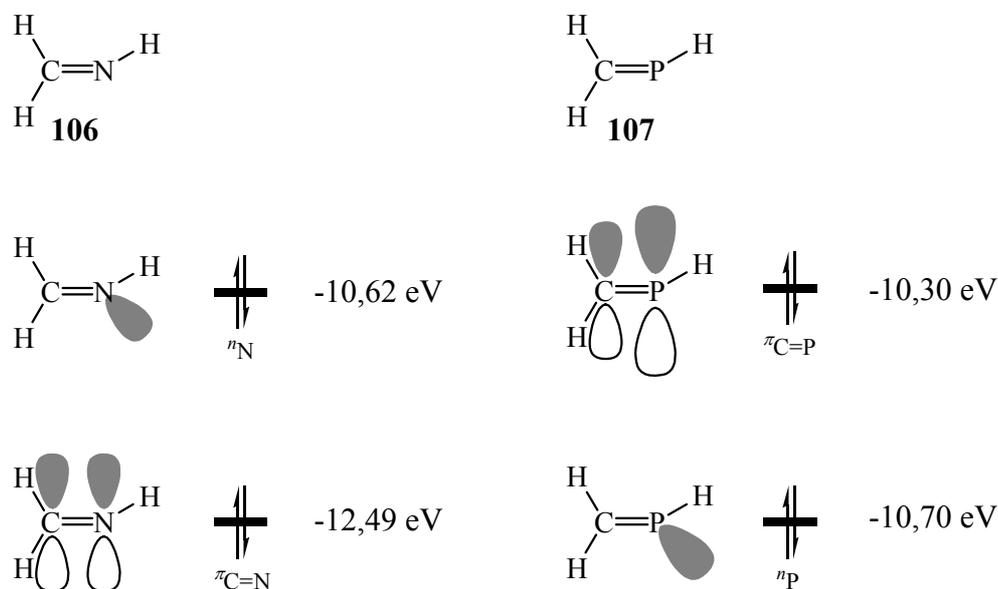


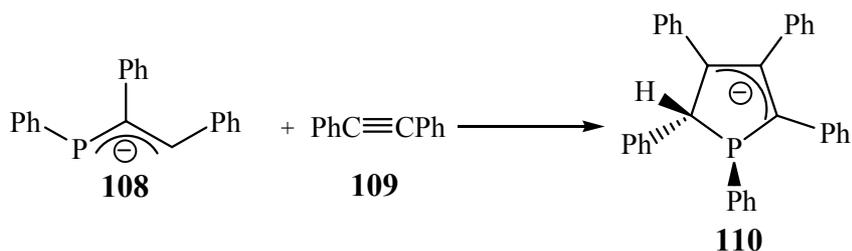
Abbildung 2.8: Grenzorbitalschemata von Imin **106** und Phosphaethylen **107**.^[103]

Trotz gleicher Valenzelektronenzahl von Stickstoff und Phosphor zeigen Imin **106** und Phosphaethylen **107** „gekreuzte“ Grenzorbitalsequenzen: Das HOMO in Imin **106** korreliert mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und liegt 1.82 eV über dem nächst besetzten Orbital mit π -Symmetrie. Im Phosphaethylen **107** dagegen besitzt das HOMO π -Symmetrie und liegt nur 0.4 eV über dem Orbital, das dem freien Elektronenpaar mit σ -Charakter am Phosphor entspricht. Dies schlägt sich in einer hohen Reaktivität der P–C-Doppelbindungssysteme sowohl über die π -Bindung als auch über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom nieder.

Aufgrund der praktisch unpolaren P=C- π -Bindung läßt sich die Regioselektivität der Addition polarer Reagenzien über die Variation der Substituenten an der P=C-Bindung variieren. Der Einfluß des freien Elektronenpaares am Phosphoratom kann durch Komplexierung mit einer fest gebundenen Übergangsmetallgruppe so zurückgedrängt werden, daß typische Alkenreaktionen

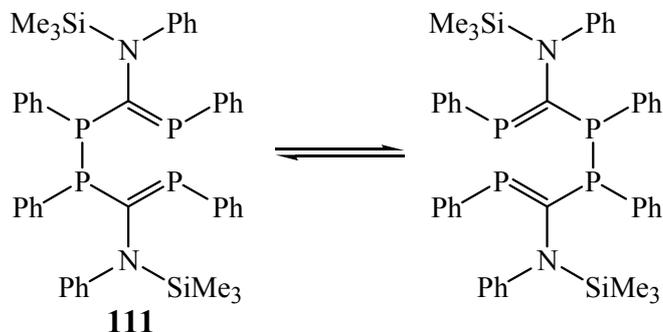
wie Exoxidierung und Hydrierung möglich werden, die mit nicht-komplexierten Phosphaalkenen nicht erreicht werden.^[104]

Eine wesentlicher Aspekt der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen ist die Beteiligung an konzertierten Reaktionen, in denen der Einfluß des freien Elektronenpaares am Phosphoratom vernachlässigt werden kann. So läuft die [4 + 2]-Dimerisierung von 2*H*-Phosphol genauso grenzorbital-kontrolliert wie im Fall von Cyclopentadien.^[105] Eine neuere Entwicklung ist die [3 + 2]-Cycloaddition eines Phosphaallylanions **108** an Alkine wie Tolan **109**, deren hohe Diastereoselektivität ebenfalls durch einen konzertierten Prozess erklärt werden kann (Schema 2.8).^[106]



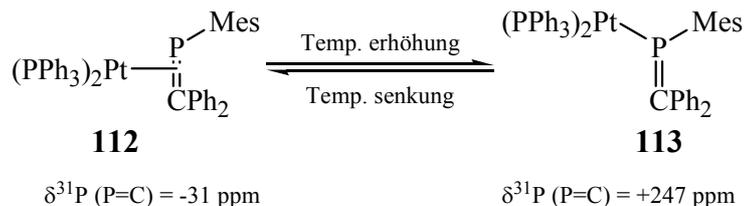
Schema 2.8: Addition von 1-Phosphaallylanionen an Tolan.

Sigmatrope Umlagerungen stellen eine weitere wichtige Klasse konzertierter Reaktionen dar. So ist die von *R. Appel* entdeckte Phospha-Cope-Umlagerung von 1,3,4,6-tetraphosphahexa-1,5-dienen ein schönes Beispiel für eine [3,3] sigmatrope Verschiebung (Schema 2.9).^[107]



Schema 2.9: Phospha-Cope-Umlagerung.

Ähnlich den Alkenen zeigen auch Phosphaalkene unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten in Komplexen: So kann in einem Beispiel **112** / **113** (Schema 2.10) durch Temperaturvariation die Koordination zwischen η^1 -P und η^2 -(P=C) geändert werden, was in einer deutlichen Änderung der ³¹P-NMR-Verschiebung zum Ausdruck kommt.



Schema 2.10: \u00c4nderung der Koordination in Phosphaalken-Komplexen.

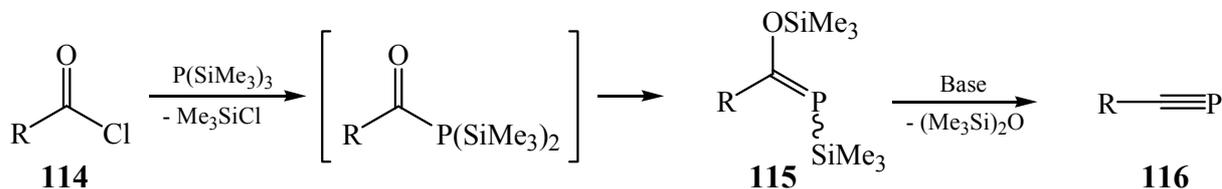
Die Leichtigkeit der Koordinations\u00e4nderung zwischen der η^1 -P Koordinationsform in **113** und der η^2 -(P=C) Koordinationsform in **112** ist genauso wie die hohe Reaktivit\u00e4t der Phosphaalkene in Cycloadditionsreaktionen die Folge eines charakteristisch geringen HOMO-LUMO Abstandes dieser Verbindungen.

Diese Analogie l\u00e4\u00dft sich zwanglos auf P-C-Dreifachbindungen \u00fcbertragen. F\u00fcr *t*-Butylphosphaalkin beispielsweise liegen die entarteten π -Orbitale mit -9.61 eV weit \u00fcber dem sp-hybridisierten freien Elektronenpaar (-11.44 eV) am Phosphoratom, so da\u00df die Chemie dieser Verbindungen gro\u00dfenteils die Dreifachbindung involviert und das freie Elektronenpaar nahezu inert ist. Dementsprechend ist die Koordinationschemie Methode der Wahl, um die Reaktivit\u00e4t von P-C- und C-C-Dreifachbindungen zu vergleichen.

2.5.1 Synthesewege

Zentraler Punkt in der Darstellung von Verbindungen mit P-C-Dreifachbindungen ist die sterische Abschirmung des Phosphorzentrums. Diese wird entweder durch verzweigte Alkylsubstituenten wie *t*-Bu, Me₃Si, (Me₃Si)₃C und Adamantyl-, oder aber durch in beiden *ortho*-Positionen substituierte Arylssysteme wie Mesityl- oder Mes*- am Phosphoratom erreicht.

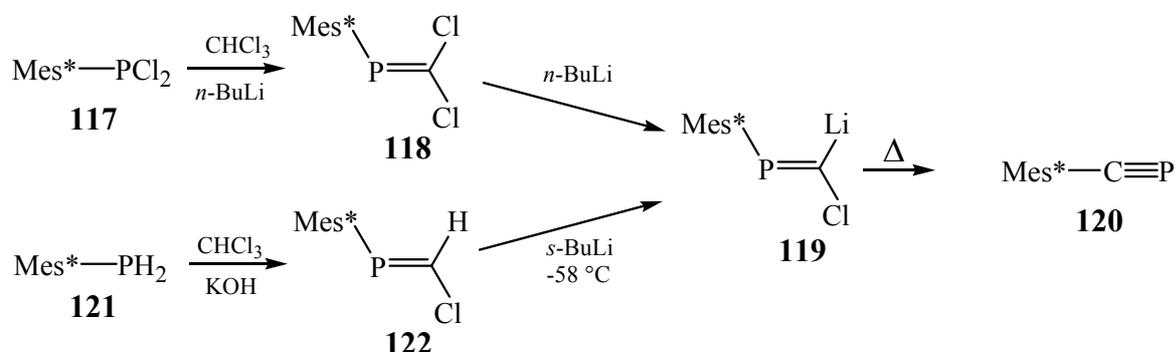
Die Zugangswege zu diesen Verbindungen sind eingehend untersucht worden.^[102] Der synthetische Durchbruch zur Darstellung stabiler Phosphaalkine **116** gelang *Becker et al.*^[108] durch Elimination von Hexamethyldisiloxan aus geeigneten Phosphaalkenen **115** (Schema 2.11). Nach Erweiterung der Methode durch *Regitz* und Mitarbeiter stehen eine Reihe Phosphaalkine **116** mit unterschiedlichen Resten R zur Verf\u00fcgung.



R = *t*-Bu, Me₂EtC, Me₂BuC, Et₂CH, Ad, Mes, Mes*

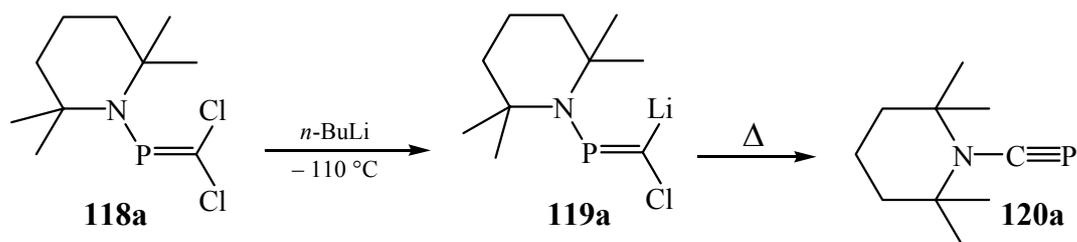
Schema 2.11: Synthese von Phosphaalkinen **116** nach Becker et al..

Ein alternativer Zugang zu Arylphosphaalkinen bietet die einer Isonitril/Nitrilumlagerung analoge Fritsch-Buttenberg-Wichell-Umlagerung von Phosphinidenen **119**, der in der Synthese von Mes*-Phosphaalkin **120** durch *Appel, Bickelhaupt* und *M. Yoshifuji* ^[109] realisiert wurde (Schema 2.12).



Schema 2.12: Synthese des Arylphosphaalkins **120** nach Yoshifuji und Bickelhaupt.

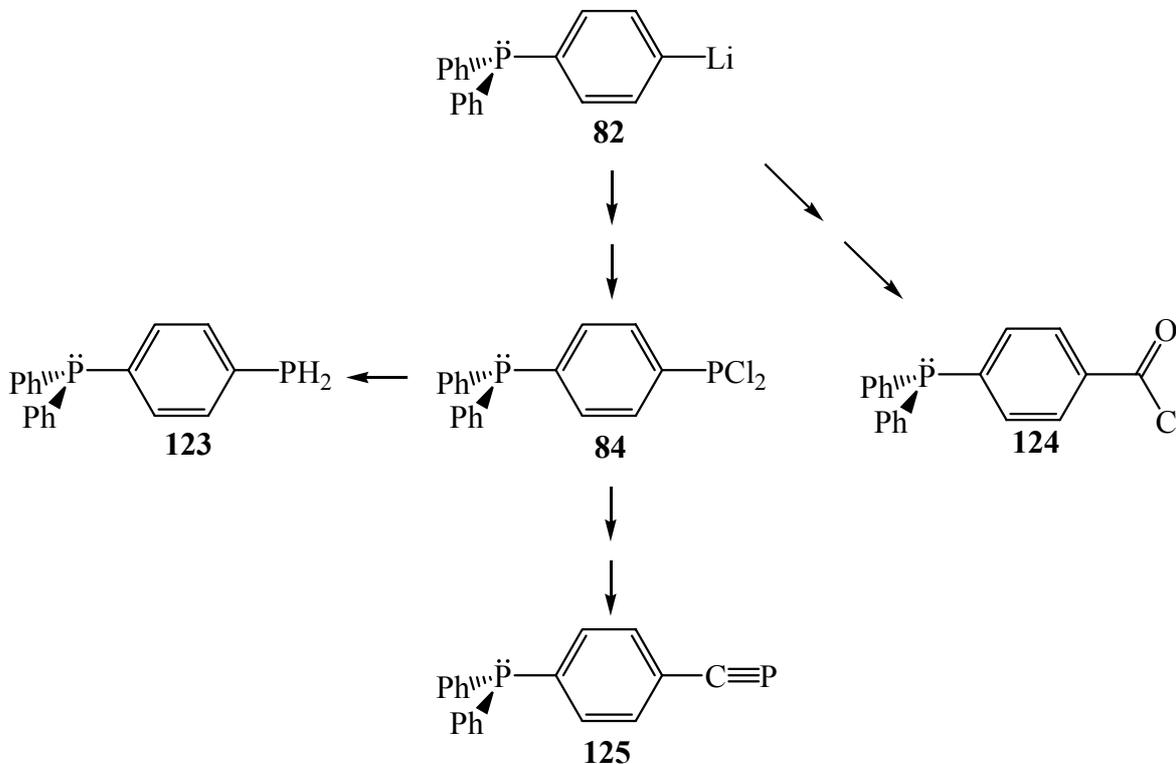
Auf vergleichbare Weise konnte TMP-Phosphaalkin **120a** erhalten werden ^[110] (Schema 2.13).



Schema 2.13: Synthese von TMP-Phosphaalkin **120a**

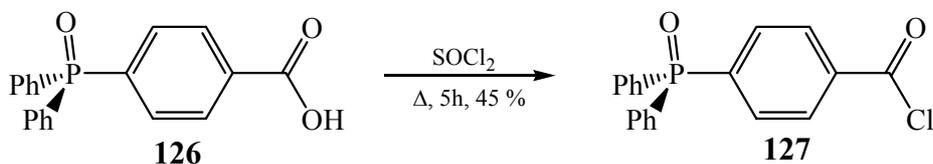
2.5.2 4-(Diphenylphosphino)benzoesäurechlorid als Vorstufe

In der Hoffnung ausgehend von **82** Phosphaalkene und nachfolgend Phosphaalkinen **125** aufzubauen, wurden die in Schema 2.14 aufgeführten Untersuchungen zugeführt.



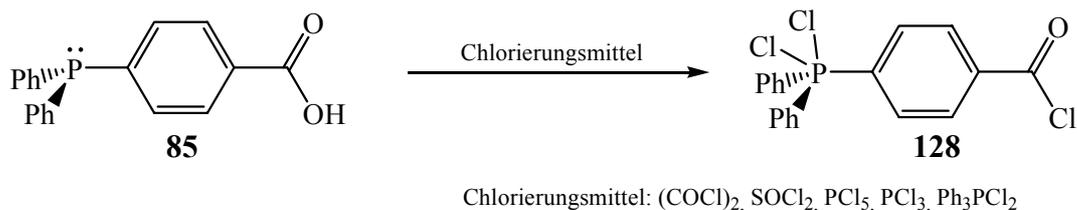
Schema 2.14: Synthesepfad zu phosphanfunktionalisiertem Phosphaalkin **125**.

Für eine Darstellung von **125** entsprechend der Methode von *Becker et al.* war zunächst die Synthese des Säurechlorides **124** oder eines entsprechend reaktiven Eduktes erforderlich. In der Literatur ist bisher nur das 4-(Diphenylphosphinyl)benzoesäurechlorid **127**, das aus der entsprechenden Säure **126** durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten wird, beschrieben.^[111]



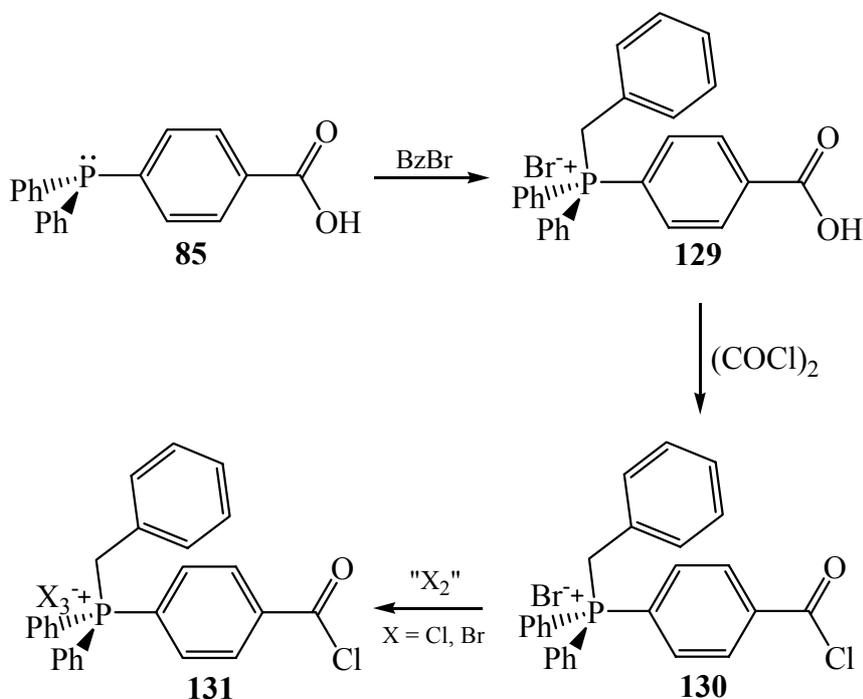
Schema 2.15: Chlorierung von **85**.

Die Übertragung dieser Methode auf 4-(Diphenylphosphino)benzoesäure **85** (Schema 2.16) führte neben der gewünschten Chlorierung des Phosphor-(III)-zentrums zu Verbindung **128**, die durch eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 31.8 ppm angezeigt wird. Die Variation der Chlorierungsmittel (Phosphortrichlorid, Dichlortriphenylphosphoran) brachten diesbezüglich keine Vorteile.

Schema 2.16: Versuche zur Chlorierung von **85**.

Die direkte Synthese des Säurechlorids **124** aus dem Lithiumorganyl **82** und Phosgen im Überschuß führte aufgrund von Mehrfachsubstitution am Carbonylzentrums und Oxidation des Phosphor(III)-zentrums nicht zum gewünschten Ergebnis.

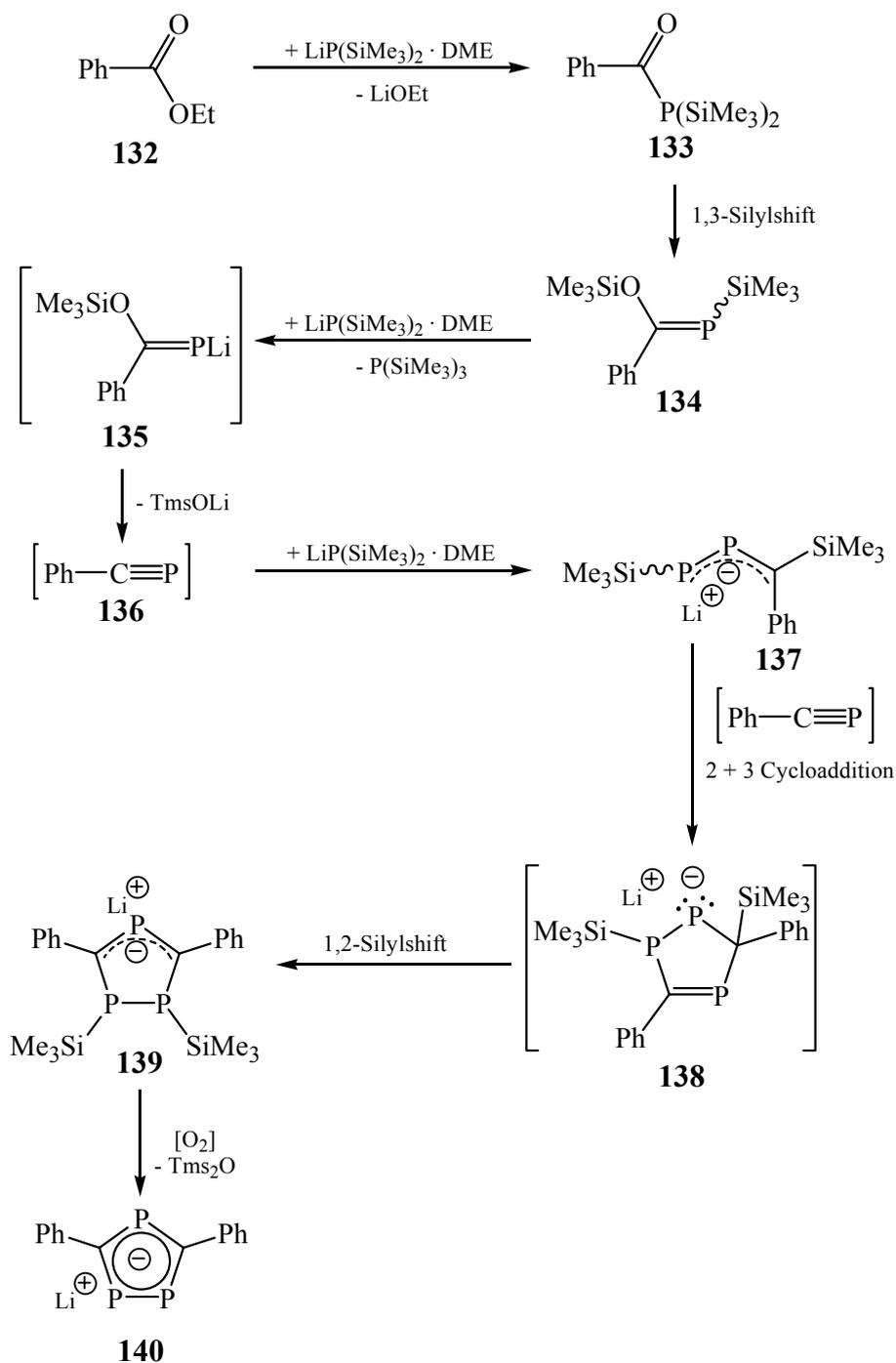
Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Triphenylphosphanyl-Einheit in **85** wurde der Einsatz von Schutzgruppen in Erwägung gezogen. Hier bot sich die Quarternisierung der Phosphanfunktion mittels Benzylbromid an:

Schema 2.17: Quarternisierung von **85** mit nachfolgender Chlorierung.

In diesem Fall gelang laut ^{13}C -NMR-Spektrum die vollständige Chlorierung der Carboxylfunktion. Jedoch wird durch den Überschuß an Chlorierungsmittel bei **129** auch das Gegenion Bromid oxidiert: Das Produkt **131** kristallisiert aus Dichlormethan in Form farbloser Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $156\text{ }^\circ\text{C}$. Einer Kristallstrukturanalyse stand entgegen, daß die Zusammensetzung des Phosphoniumsalzgegenions X_3^- nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Die Verwendung von Benzylchlorid zum Erhalt eines einheitlichen Gegenions X_3^- ist aufgrund dessen unzureichender Reaktivität gegenüber Triphenylphosphan keine Alternative.

2.5.3 Versuche über 4-(Diphenylphosphino)benzoesäuremethylester

Als Alternative zu Carbonsäurehalogeniden wie **124** bieten sich aus der organischen Chemie weniger unreaktive Ester, Anhydride oder reaktive Amide an. So führt die Umsetzung von Benzoesäureethylester mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphanid über Phenylphosphaalkin zu phenylsubstituierten 1,2,4-Triphospholiden (Schema 2.18):^[112]

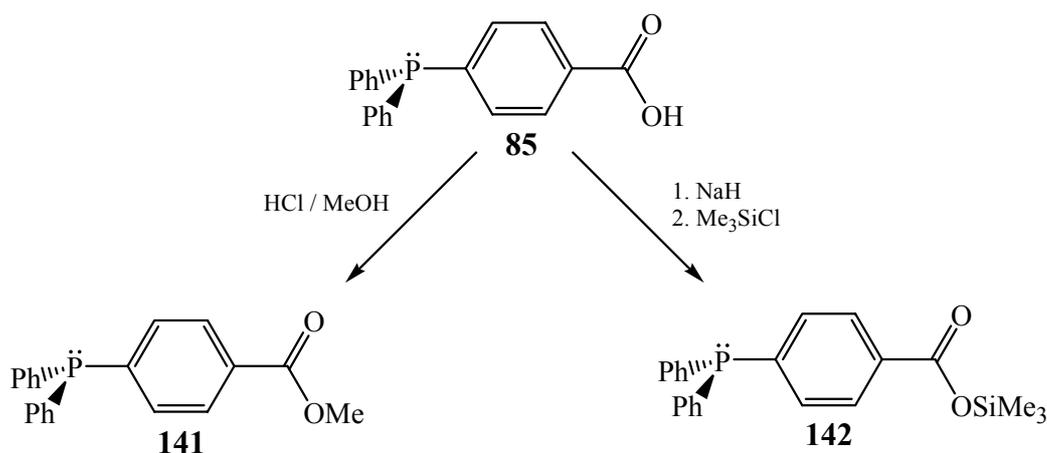


Schema 2.18: Zugang zu Phenylphosphaalkenderivaten.

Der Benzoesäurealkylester **132** reagiert mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid unter Elimination von Metallalkoholat und 1,3-Silylverschiebung zum Phosphaalken **134**. Aus dem

Phosphaalken **134** bildet sich nach Elimination von Lithiumtrimethylsilyloxid das spektroskopisch detektierbare Phenylphosphaalkin **136**. Als reaktive Spezies reagiert dieses mit weiterem Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid unter Ausbildung des 1,2-Diphosphaallylanions **137**. Über eine [2 + 3]-Cycloaddition dieses 1,2-Diphosphapropenids mit Phenylphosphaalkin **136** und einer nachfolgenden 1,2-Silylverschiebung bildet sich das röntgenographisch charakterisierte Triphospholenid **139**. Durch Oxidation mit trockenem Luftsauerstoff erhält man dann daraus das 1,2,4-Triphospholid **140**.

Um eine zu Schema 2.18 analoge Reaktion mit einer 4-Diphenylphosphinophenyl-Einheit als Arylsubstituenten zu erreichen, wurden die Ester **141** und **142** synthetisiert (Schema 2.19).

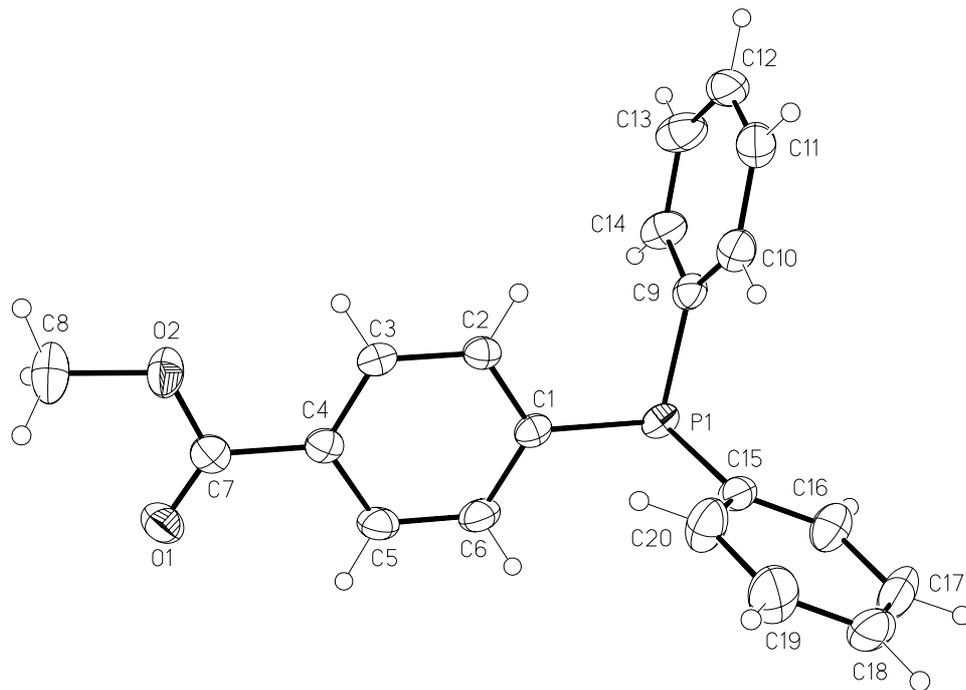
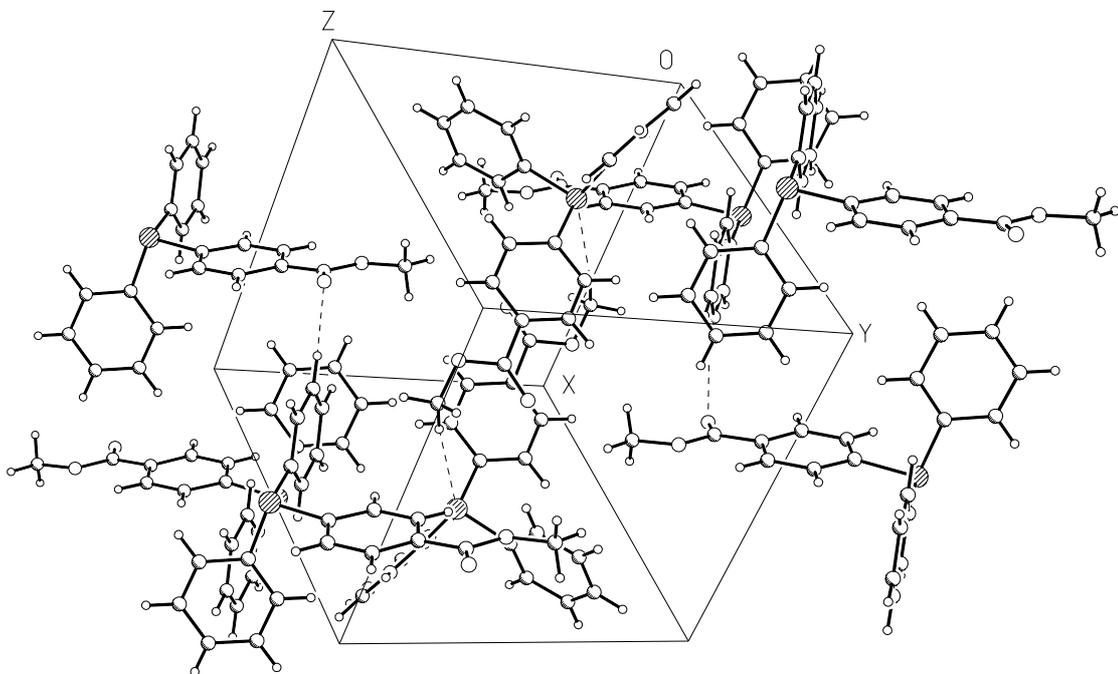


Schema 2.19: Darstellung der Ester **141** und **142** aus **85**.

Die Synthese des Esters **141** aus der Säure **85** mittels Chlorwasserstoff ist seit langem bekannt,^[97] eine Kristallstruktur der Verbindung ist bislang nicht beschrieben worden.

2.5.3.1 Strukturbeschreibung des Phosphinobenzoessäuremethylesters **141**

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **141** konnten bei Raumtemperatur aus Methanol erhalten werden. Die Verbindung **141** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2(1)/c$ (No.14). Abbildung 2.9 zeigt die Struktur von **141** im Festkörper, ausgewählte Strukturparameter sind in den Tabelle 2.7 und Tabelle 2.8 zusammengefaßt.

Abbildung 2.9: Molekülstruktur des Esters **141** im Festkörper.Abbildung 2.10: Verknüpfung des Esters **141** über H-Brücken im Kristallverband.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–C(9)	182.89(16)	C(9)–P(1)–C(15)	104.74(7)
P(1)–C(15)	183.33(15)	C(9)–P(1)–C(1)	101.52(7)
P(1)–C(1)	183.33(15)	C(15)–P(1)–C(1)	102.73(7)
O(1)–C(7)	121.04(18)	O(1)–C(7)–O(2)	123.40(14)
O(2)–C(7)	133.99(19)	O(1)–C(7)–C(4)	124.54(14)
		O(2)–C(7)–C(4)	112.06(13)
		C(10)–C(9)–C(14)	118.70(15)
		C(11)–C(10)–C(9)	120.37(16)
		C(12)–C(11)–C(10)	119.97(17)
		C(13)–C(12)–C(11)	120.16(17)
		C(14)–C(13)–C(12)	119.94(17)
		C(13)–C(14)–C(9)	120.83(16)

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **141**.

D–H...A	d(D–H) [pm]	d(H...A) [pm]	d(D...A) [pm]	<(DHA)
C(8)–H(8C)...P(1)#1	98	299	396.17(17)	171.5
C(13)–H(13)...O(1)#2	95	247	328.0(2)	142.8

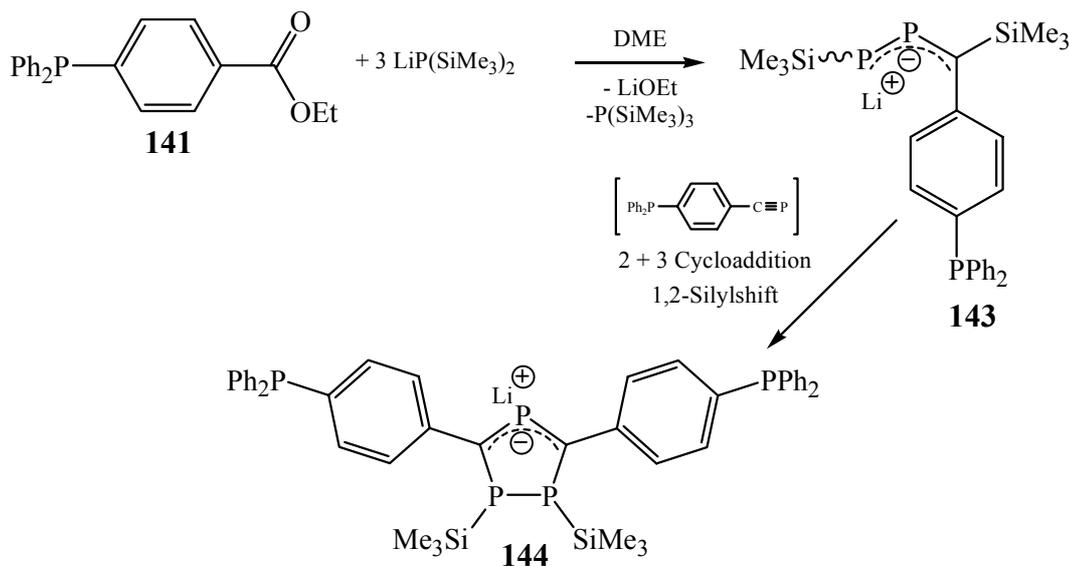
Tabelle 2.8: H-Brückenbindungenlängen [pm] und -winkel [°] für **141**.

In dem Phosphinobenzoessäuremethylesters **141** ist das Phosphoratom pyramidal von zwei Phenyl- und einer Phenylengruppe umgeben. Die Phenylgruppen, die Phenyleneinheit und die Carboxylgruppe sind planar, wobei letztere eine Torsion von 5° gegen die Hauptebene der Phenyleneinheit aufweist.

Im Kristallverband zeigen die Moleküle eine Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen einerseits zwischen dem Carbonylsauerstoffatom O(1) der Esterfunktion und dem *meta*-ständigen Wasserstoffatom H(8C) einer Phenylgruppe und andererseits zwischen dem Phosphoratom P(1) und einem Wasserstoffatom H(13) der Methoxygruppe.

2.5.4 Umsetzungen des Esters **141** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid

Die Umsetzung des Esters **141** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid zeigt ein dem Schema 2.18 analoges Bild:



Schema 2.20: Umsetzung von **141** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid in DME.

Bei Zugabe des Esters **141** zu vorgelegtem Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid in DME tritt eine intensive Rotfärbung der Lösung auf. Nach beendeter Zugabe und Erwärmen schlägt die Farbe bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über intensives Grün nach Gelb um. Weiteres Erwärmen bis auf Raumtemperatur führt wieder zu einer Rotfärbung der Lösung.

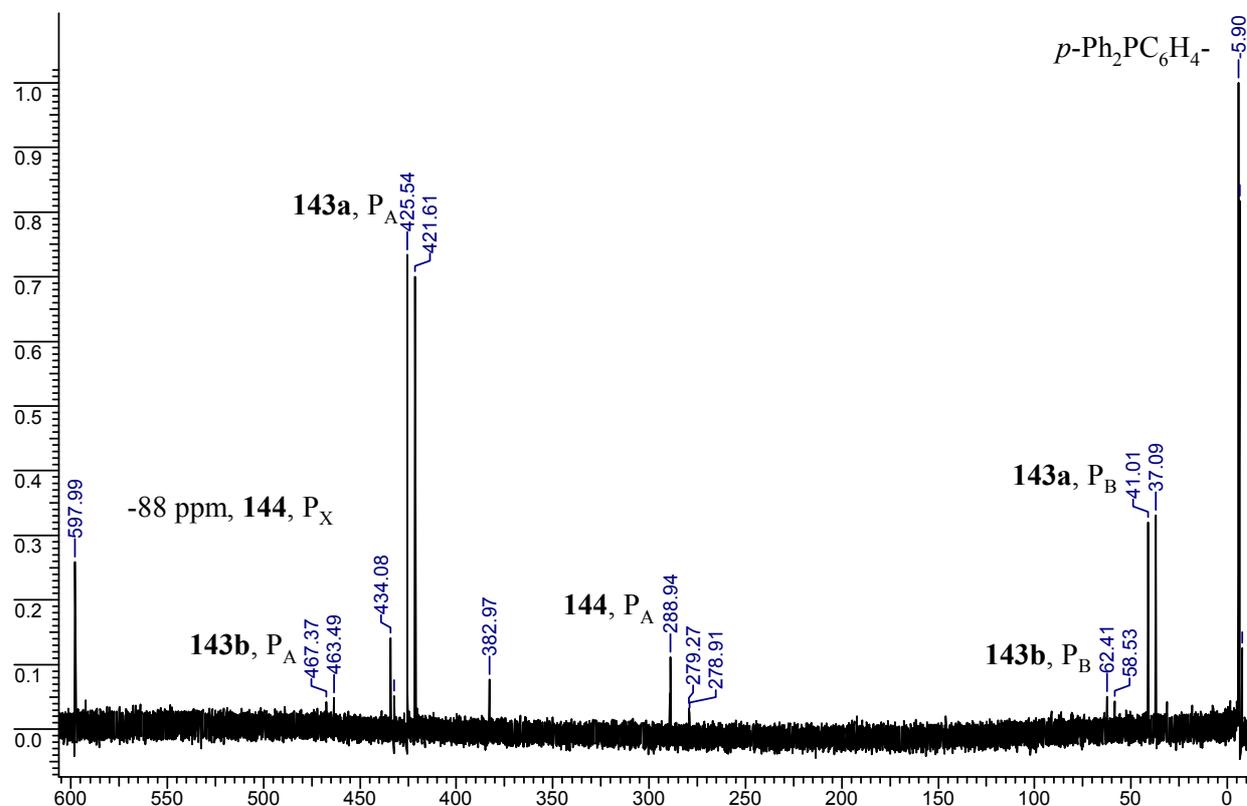


Abbildung 2.11: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von **141** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid in DME.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist neben den Signalen der jeweiligen Triphenylphosphanyl-Einheiten (um -6 ppm) bei $\delta^{31}\text{P} = 423.7$ und $\delta^{31}\text{P} = 39.3$ ppm ein AX-System hoher Intensität mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{(\text{PP})} = 478.1$ Hz auf. Desweiteren zeigt sich bei $\delta^{31}\text{P}_\text{A} = 465.4$ und $\delta^{31}\text{P}_\text{X} = 60.5$ ppm ein AX-Spinsystem mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{(\text{PP})} = 471.0$ Hz und ein AX_2 -Spinsystem bei $\delta^{31}\text{P}_\text{A} = 289$ ppm und $\delta^{31}\text{P}_\text{X} = -88$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{(\text{PP})} = 34$ Hz.

In Abbildung 2.12 sind die ^{31}P -NMR-Daten der bekannten 1,2-Diphosphapropenide **137a/b** und des 1,2,4-Triphospholids **139** den detektierten Verbindungen dieser Arbeit gegenüber gestellt.

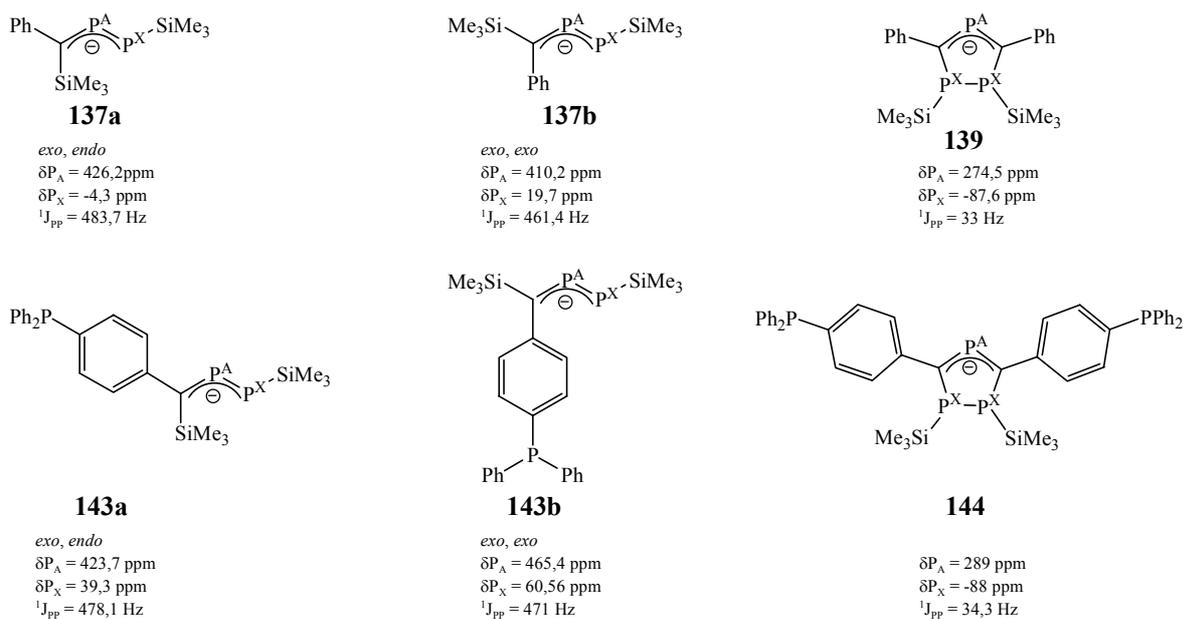
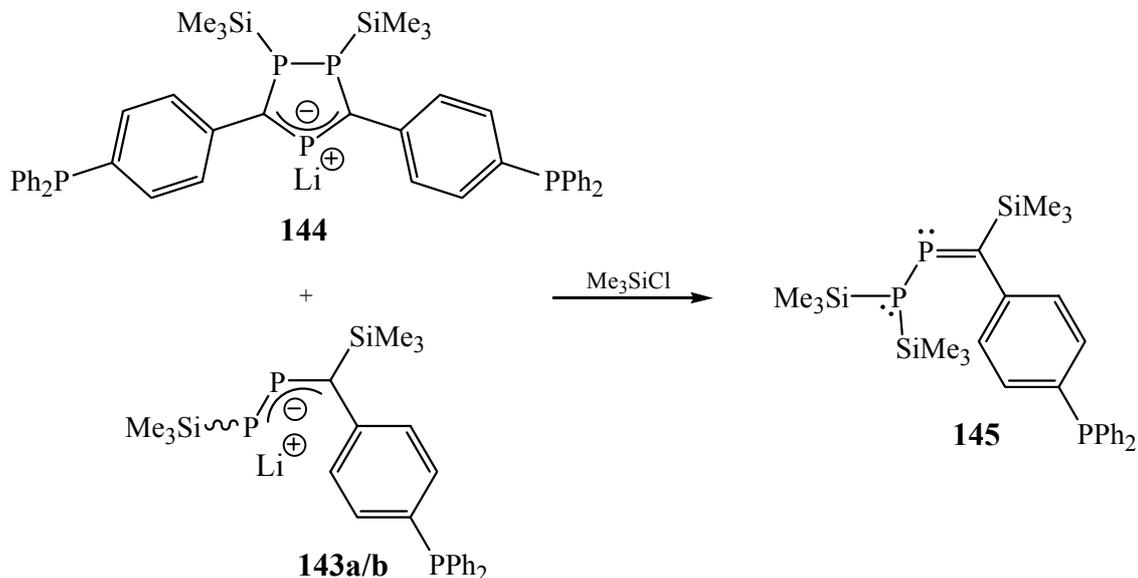


Abbildung 2.12: ^{31}P -NMR-Daten der 1,2-Diphosphapropenide **143** und -phospholide **144** im Vergleich mit den bekannten Verbindungen **137** und **139**.

Unter der Annahme, daß sich mit dem Wechsel der Arylfunktion von Phenyl- zur *p*-Diphenylphosphino-Gruppe nur eine geringe Änderung der direkten P_A - P_X -Kopplungskonstante ergibt, läßt der Vergleich der Daten eine Zuordnung folgendermassen plausibel erscheinen:

Das AX-Spinsystems stärkerer Intensität entspricht jeweils den *exo,endo*-Isomeren, das AX-Systems geringerer Intensität den *exo,exo*-Isomeren. Dem 1,2,4-Triphospholenid **144** kann das AX_2 -Spinsystem zugeordnet werden. Bezüglich der ^{31}P -Verschiebungen und den $^1J_{(\text{PP})}$ -Kopplungen differieren die Paare **137a/143a** bzw. **137b/143b** mehr als **139** und **144**.

Um die Zuordnung der Signale für **143a/b** und **144** untermauern zu können, wurde ein Teil der Reaktionslösung mit Chlortrimethylsilan umgesetzt (Schema 2.21).



Schema 2.21: Reaktion von **143a/b** und **144** mit Chlortrimethylsilan.

Das einzige Produkt dieser Umsetzung ist das 1,2-Diphosphapropen **145**.

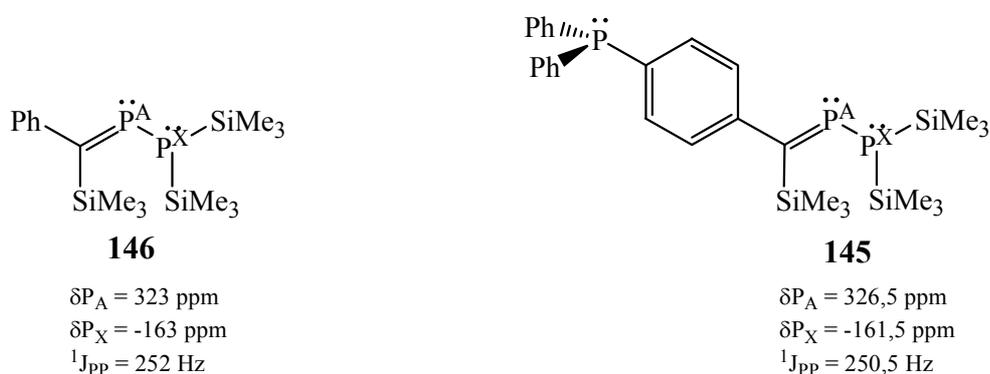


Abbildung 2.13: ^{31}P -NMR Daten der silylierten 1,2-Diphosphapropene **145** und **146** im Vergleich.

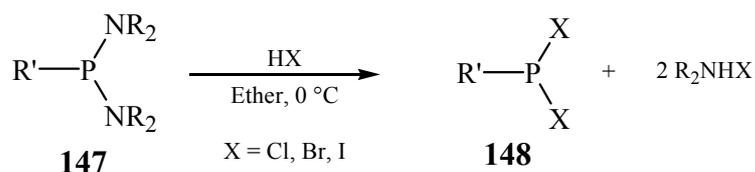
Bemerkenswerterweise wird das anfangs gebildete 1,2,4-Triphospholenid **143a/b** ebenfalls zu dem 1,2-Diphosphapropen **145** umgesetzt. *Endo/exo*-Isomere waren bei dieser Umsetzung nicht nachzuweisen.

Synthese des Phosphinobenzoesäuretrimethylsilylesters **142**

Der Silylester **142** (Schema 2.19, S. 102) konnte über das Natriumcarboxylat der *p*-Phosphinobenzoesäure **85** und nachfolgender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan dargestellt werden, zeigte aber weder mit Tris(trimethylsilyl)phosphan noch mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid eine Reaktion.

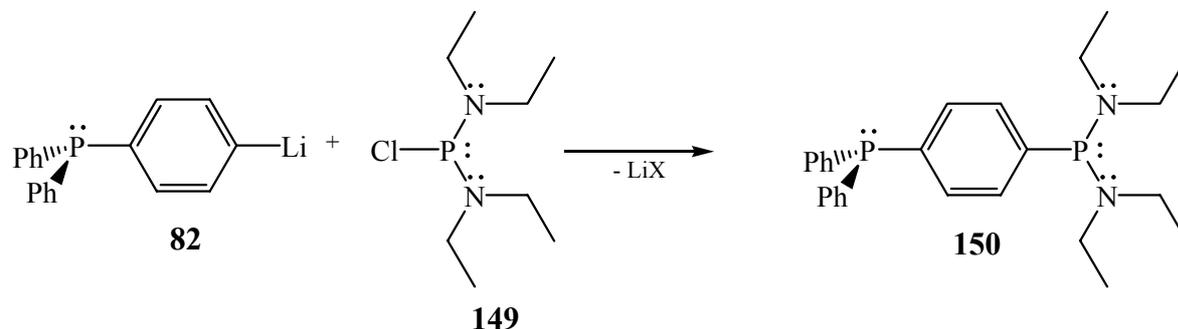
2.6 Vorstufen zu dendrimeren Systemen/Umsetzung mit Phosphorelektrophilen

Um eine Synthese des Phosphaalkins **125** über den Weg einer Fritsch-Buttenberg-Wichell-Umlagerung (Schema 2.12, S. 98) zu erreichen, war die Synthese der bisher unbekanntenen Vorstufen **84** bzw. **123** notwendig (Schema 2.14, S. 99). Die direkte Synthese des Dichlorphosphans **84** aus Phosphortrichlorid und einer Grignardverbindung bzw. **82** scheidet aufgrund der unzureichenden Darstellungsmöglichkeit bzw. der fehlenden Steuerbarkeit zur Monosubstitution aus. Eine seit langem bekannte Methode zur Synthese von Mono- und Dichlorphosphanen stellt die Umsetzung von Alkylaminophosphanen **147** mit trockenen Halogenwasserstoffen in inerten Lösemitteln dar (Schema 2.22).^[113]



Schema 2.22: Darstellung von Halogenphosphanen aus Aminophosphanen.

Das für die analoge Reaktion benötigte Edukt **150** konnte durch Reaktion von Bisdiethylaminochlorphosphan **149** mit dem Lithiumorganyl **82** erhalten werden (Schema 2.23).



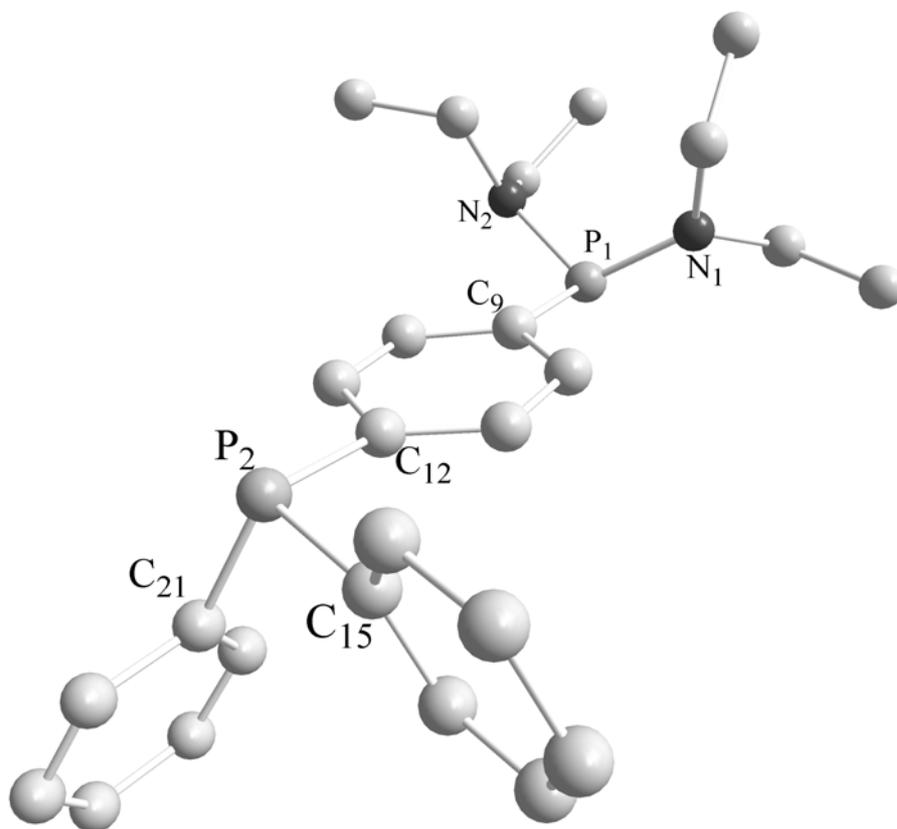
Schema 2.23: Synthese des Diaminophosphans **150**.

Das Bis(amino)chlorphosphan **149** zeigt ähnlich dem Chlorphosphinigsäureester ClP(O)(OEt)_2 unter den gegebenen Bedingungen keine Tendenz zur Mehrfachsubstitution.

2.6.1 Synthese und Charakterisierung des Bis(amino)phosphans **150**

Durch die Umsetzung des Lithiumorganyls **82** mit Bis(amino)chlorphosphan **149** nach Schema 2.23 sowohl bei -90°C in THF als auch bei -40°C in *c*-Hexan/Diethylether kann das Arylbis(amino)phosphan **150** als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 54°C in guten Ausbeuten erhalten werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Phosphans **150** konnten aus Methanol bei Raumtemperatur in Form farbloser Nadeln erhalten werden. Die Verbindung **150** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c (No.14). Abbildung 2.14 zeigt die Struktur von **150** im Festkörper, wichtige Strukturparameter sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Abbildung 2.14: Molekülstruktur des Diaminophosphans **150** im Festkörper.

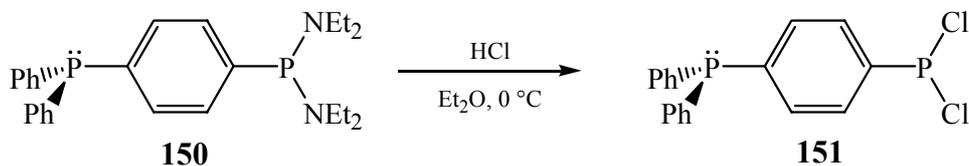
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–N(1)	168.44(10)	N(1)–P(1)–N(2)	113.00(5)
P(1)–N(2)	169.66(10)	N(1)–P(1)–C(9)	101.22(5)
P(1)–C(9)	183.21(12)	N(2)–P(1)–C(9)	99.51(5)
C(12)–P(2)	182.91(12)	C(12)–P(2)–C(15)	102.29(5)
P(2)–C(15)	183.37(12)	C(12)–P(2)–C(21)	103.37(5)
P(2)–C(21)	183.64(12)	C(15)–P(2)–C(21)	100.94(5)

Tabelle 2.9: Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **150**.

Das Phosphoratom P(1) ist mit einer Winkelsumme von 313.7° ebenso wie P(2) trigonal pyramidal koordiniert (Winkelsumme = 306.60°). Die unterschiedliche Ausprägung der Pyramidalisierung erklärt sich über stereoelektronische Effekte, die im Fall von P(1) eine Aufweitung der Bindungswinkel bewirkt. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome P(1) und P(2) stehen mit 150.6° ekliptisch zueinander.

2.6.2 Synthese und Charakterisierung des Dichlorphosphans **151**

Durch Umsetzung des Arylbis(amino)phosphans **150** mit trockenem Chlorwasserstoff in Ether konnte das Dichlorphosphan **151** dargestellt werden.



Schema 2.24: Synthese von des Dichlorphosphans **151**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diphosphans **151** konnten aus Dichlormethan (bei -20 °C) in Form farbloser Nadeln erhalten werden. Die Verbindung **151** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (No. 2). Abbildung 2.15 zeigt die Anordnung des Dichlorphosphans **151** im Kristallverband, Abbildung 2.16 die Molekülstruktur von **151** im Festkörper und ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 zusammengefaßt.

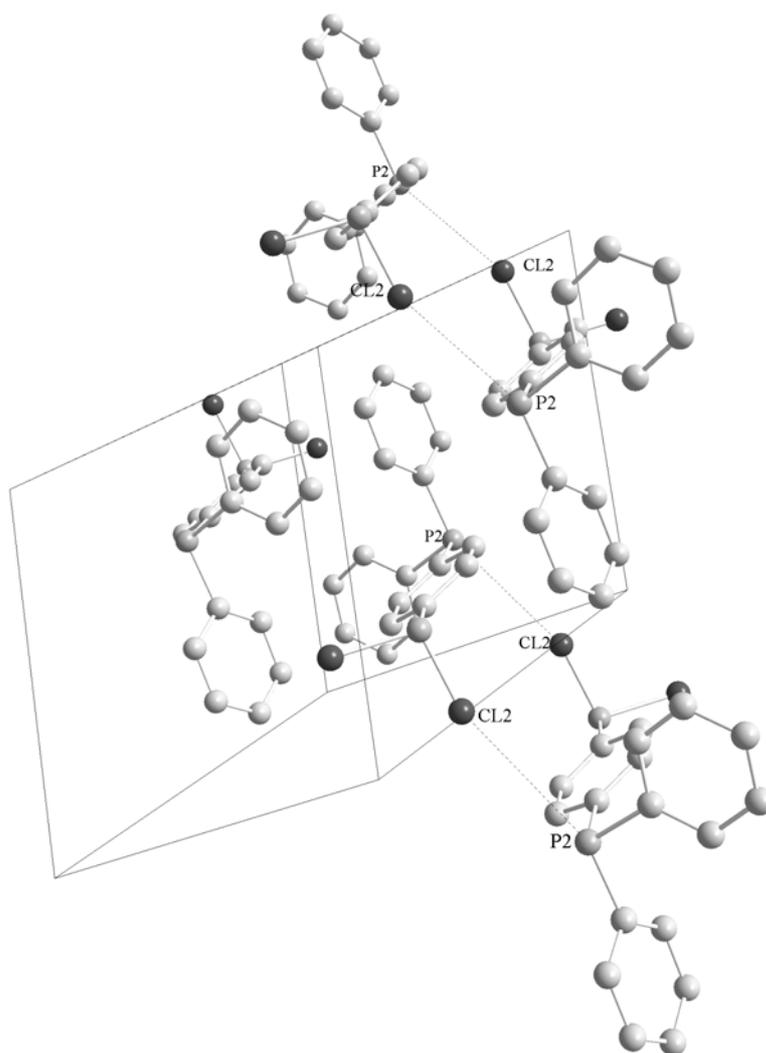


Abbildung 2.15: Anordnung von **151** im Kristallverband.

Im Kristallverband des Dichlorphosphans **151** sind zwei Moleküle derart orientiert, daß ein Chloratom Cl(2) der Dichlorphosphinoeinheit auf das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms P(2) einer Triphenylphosphanyl-Einheit des anderen Moleküls ausgerichtet ist. Bei einem Cl–P–Cl-Winkel von 146.54° beträgt der intermolekulare P–Cl-Abstand $412.6(7)$ ppm.

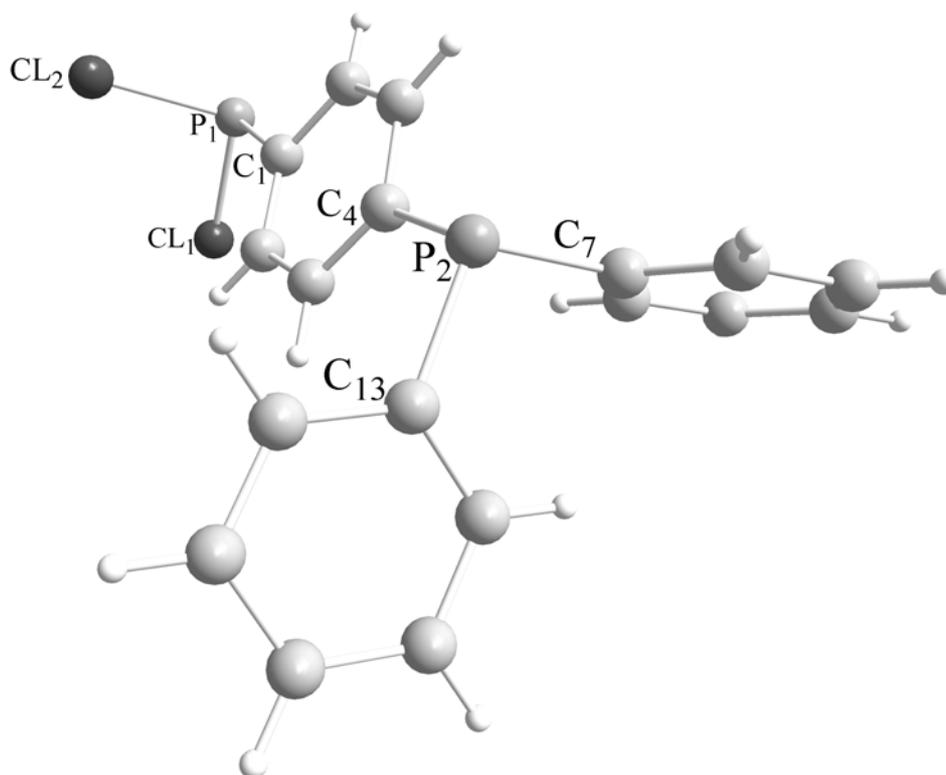


Abbildung 2.16: Molekülstruktur von **151**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Cl(1)–P(1)	206.11(7)	C(1)–P(1)–Cl(2)	99.09(6)
Cl(2)–P(1)	205.79(7)	C(1)–P(1)–Cl(1)	100.84(6)
P(1)–C(1)	182.1(2)	Cl(2)–P(1)–Cl(1)	100.12(3)
P(2)–C(13)	183.62(19)	C(13)–P(2)–C(7)	102.51(8)
P(2)–C(7)	183.77(18)	C(13)–P(2)–C(4)	101.72(8)
P(2)–C(4)	183.86(19)	C(7)–P(2)–C(4)	101.38(8)

Tabelle 2.10: Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **151**.

In Verbindung **151** sind sowohl das Phosphoratom P(1) der Dichlorphosphanyl-Einheit als auch das Phosphoratom P(2) der Triphenylphosphanyl-Einheit trigonal pyramidal von ihren jeweiligen Substituenten umgeben. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome P(1) und P(2) stehen mit 150.6° ekliptisch zueinander, so daß sich das Chloratom Cl(1) in einer Ebene mit dem Phenylring befindet.

Im Vergleich zu strukturell aufgeklärten Dichlorarylphosphanen **180**^[114] und **181**^[115] (Abbildung 2.17) zeigen sich keine strukturellen Abweichungen bezüglich der P–Cl-Bindungslängen und -winkel.

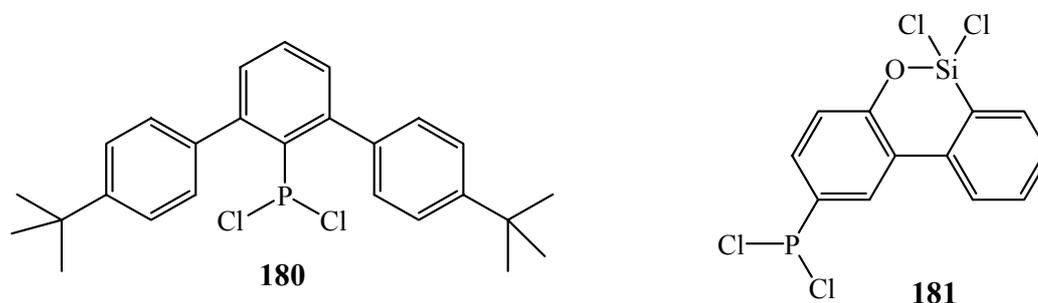


Abbildung 2.17: Strukturell aufgeklärte Dichlorarylphosphane.

2.6.2.1 Umsetzungen mit dem Dichlorphosphan **151**

Da die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen unsymmetrisch substituierter Bisphosphane darauf hin deuten, daß die Phenylengruppe als Spacer wirkt und sich damit die elektronischen Eigenschaften der Phosphangruppen gegenseitig nur unwesentlichen beeinflussen, wurde die Möglichkeit intermolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den beiden Phosphorzentren des Stammsystems *p*-PC₆H₄P in Betracht gezogen. Damit wäre prinzipiell die Ausbildung koordinativer polymerer Strukturen oder Ringsysteme möglich (Abbildung 2.18).

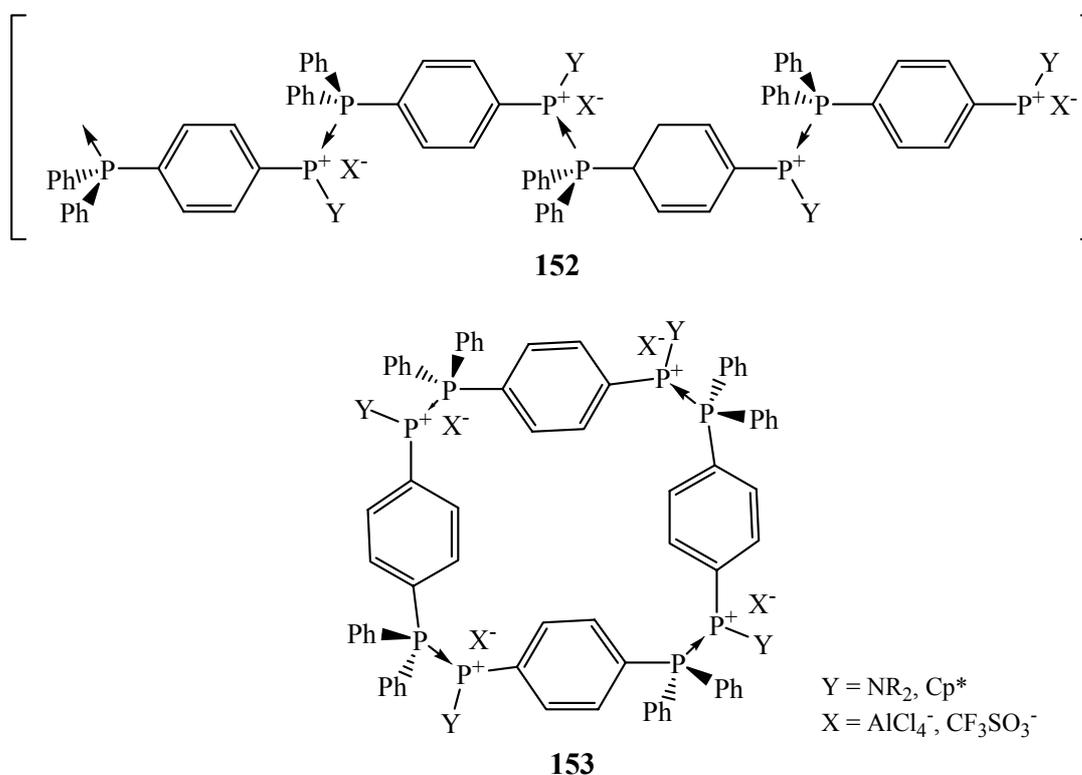


Abbildung 2.18: Koordinativ polymere Strukturen / Ringsysteme mit *p*-PC₆H₄P.

Stabile Phosphin-Phosphenium-Komplexe wie **154** oder **155** sind seit längerem bekannt (Abbildung 2.19).^[116, 117]

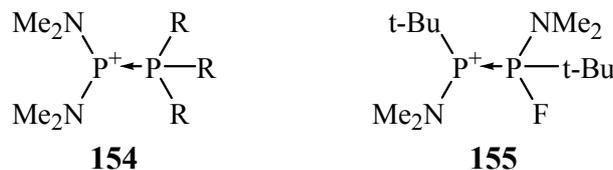
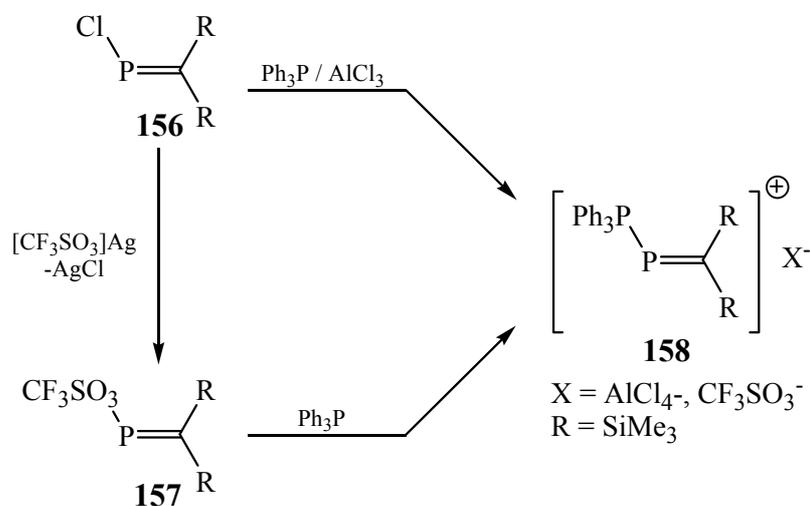


Abbildung 2.19: Phosphenium-Phosphan Komplexe.

Das Konzept der Stabilisierung durch Zusatz separater Phosphan-Donoren ließ sich auf niederkoordinierte Phosphenium-Kationen **158** erweitern (Schema 2.25):^[35]



Schema 2.25: Donor stabilisierte Phosphenium-Kationen.

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der intramolekularen Donorstabilisierung des Phospheniumzentrums (Abbildung 2.20).^[118]

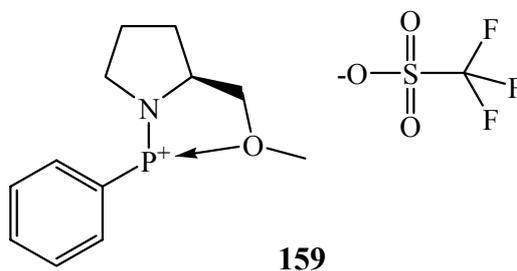
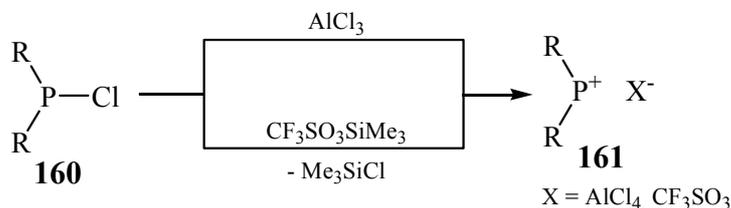


Abbildung 2.20: Intramolekular stabilisierte Phosphenium-Kationen.

Für die Stabilität eines Phosphenium-Kations ist die π -Donorfähigkeit der Substituenten am Phospheniumzentrum wesentlich: so zeigt z. B. **154** eine höhere Stabilität als **155**.^[117] Die Einbindung des Phospheniumzentrums in einen Ring verstärkt diesen Trend weiter, so daß eine ganze Reihe cyclisch konjugierter Phospheniumionen bekannt sind.^[119]

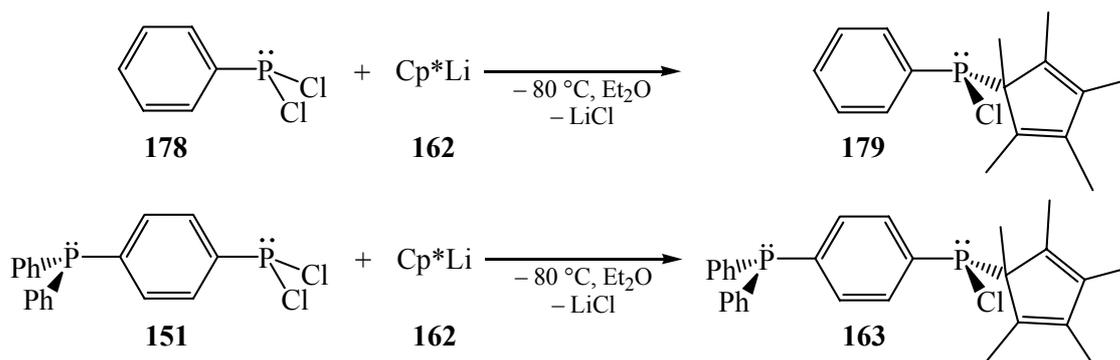
Die Synthese von Phosphenium-Kationen erfolgt in der Regel ausgehend von geeignet substituierten Monochlorphosphanen durch Addition einer halogenabstrahierenden Lewissäure oder durch Reaktion mit Trimethylsilyltrifluorsulfonat unter Eliminierung von leicht flüchtigem Chlortrimethylsilan (Schema 2.26).



Schema 2.26: Darstellung von Phosphenium-Kationen.

Umsetzung des Dichlorphosphans **151** mit Cp^*Li

Ein geeignetes Monochlorphosphan **163** konnte durch einfache Salzeliminierung zwischen dem Dichlorphosphan **151** und dem sterisch anspruchsvollen Lithiumorganyl **162** analog der Darstellung von **179** ^[120] dargestellt werden.

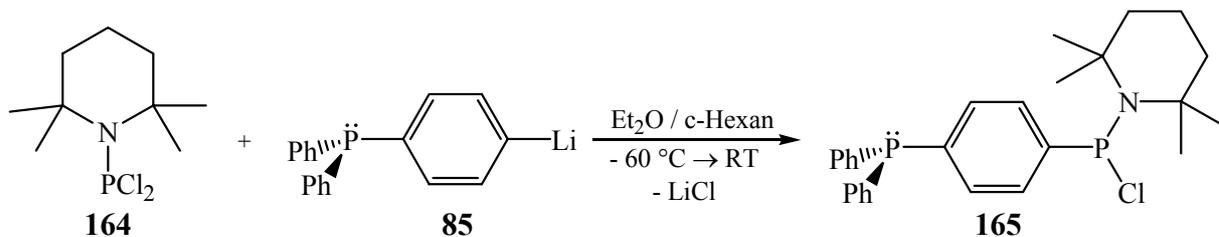


Schema 2.27: Umsetzung von **151** mit **162**.

Die Substanz **163** fällt nach Filtration des ausgefallenen Lithiumchlorids als gelbliches Öl an und konnte ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (vgl. Experimenteller Teil). Versuche, die Substanz **163** zu kristallisieren, blieben erfolglos.

Umsetzung des Dichlorphosphans **151** mit TMPLi

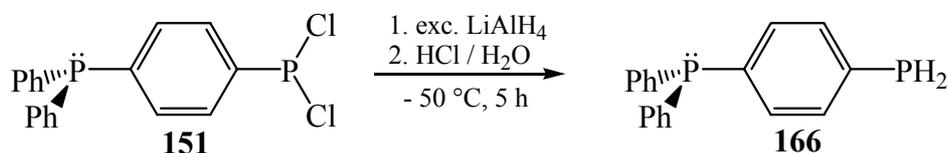
Mit der leichten Zugänglichkeit des sterisch anspruchsvollen Aminodichlorphosphans **164** und des Lithiumorganyls **82** war die Möglichkeit einer parallelen Synthese des Monochlorphosphans **165** gegeben.

Schema 2.28: Synthese von **165**.

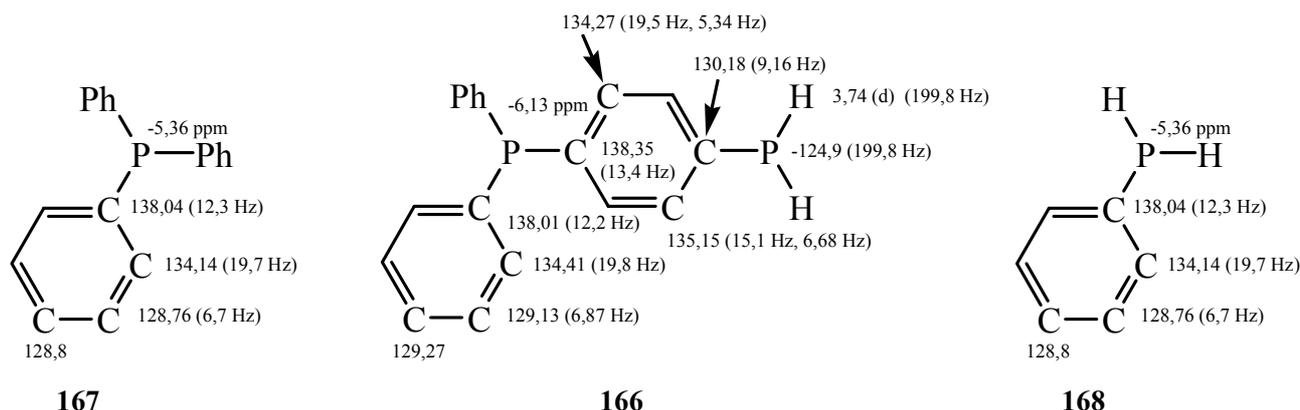
Durch Zugabe von **85** zum Dichlorphosphan **164** bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte die Zweitsubstitution an **165** weitestgehend zurückgedrängt werden. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung der RPh_2PCl Einheit liegt bei 121.5 ppm, während das ^{31}P -NMR-Signal für die Triphenylphosphanyl-Einheit bei -6.05 ppm erscheint. Beide Signale sind zu einem Dublett mit einer $^5J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 5.5 Hz aufgespalten, so daß damit die Bildung des Bisphosphans gestützt wird. Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich entsprechend die Verschiebungen eines in *para*-Stellung substituierten Triphenylphosphanylsystems und im Bereich von 1.5 bis 0.9 ppm die Signale der Tetramethylpiperidyl-Einheit.

2.6.3 Reduktion des Dichlorphosphans **151** zum Bisphosphan **166**

Gemäß Literaturangaben für Phenylphosphan **168** konnte durch Reduktion des Dichlorphosphans **151** mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Bisphosphan **166** dargestellt werden (Schema 2.29).

Schema 2.29: Synthese des Bisphosphans **166**.

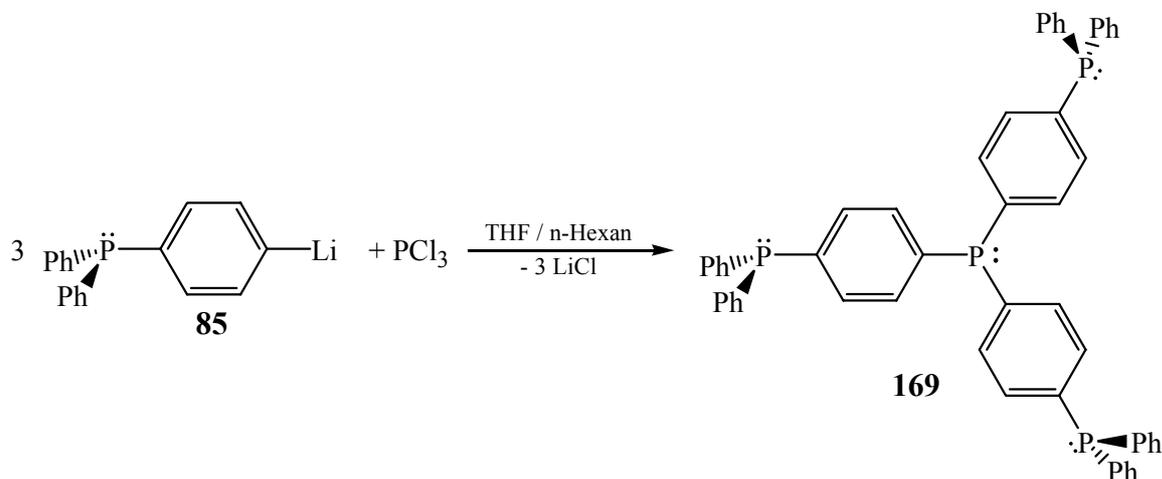
Das Phosphan **166** wird aus Diethylether als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $74\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Substanz **166** konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale bei $\delta^{31}\text{P} = -6.1$ ppm für die Triphenylphosphanyl-Einheit und ein Triplet mit $^1J_{\text{PH}} = 199.5$ Hz bei $\delta^{31}\text{P} = -124.9$ ppm für die Phenylphosphaneinheit. Analog dazu findet sich im ^1H -NMR-Spektrum eine Kopplung derselben Größe bei einer Verschiebung von $\delta^1\text{H} = 3.74$ ppm. Diese Daten sind nahezu identisch mit den Werten für Triphenylphosphan ($\delta^{31}\text{P} = -6.3$ ppm) einerseits und Phenylphosphan ($\delta^{31}\text{P} = -122$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 196$ Hz) [121] andererseits. Das Vorliegen des *para*-substituierten Phenylenringes wird durch zwei Dubletts von Dubletts im aromatischen Bereich des ^{13}C -NMR bestätigt. Unter der Annahme, daß der Einfluß der Zweitsubstitution am Phenylenring auf die Größe der P–C-Kopplungen nur gering ist und sich das ^{13}C -NMR-Spektrum von **166** als Überlagerung der entsprechenden Spektren von Triphenylphosphan **167** und Phenylphosphan **168** interpretieren läßt, ist die folgende Zuordnung wahrscheinlich:

Abbildung 2.21: NMR-Zuordnung für **166**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Substanz **166** konnten nicht erhalten werden. Bemerkenswert ist die geringe Oxidationsempfindlichkeit von **166** in Substanz an der Luft. Nach 12 Monaten lassen sich massenspektrometrisch nur geringe Mengen Oxidationsprodukt detektieren.

2.6.4 Synthese und Charakterisierung des Tetraphosphans **169**

Durch Umsetzung des Lithiumorganyls **85** mit Phosphortrichlorid im Verhältnis 3 : 1 konnte **169** als einfachstes Oligo-Triphenylphosphanylphosphan in Form eines farblosen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 156 °C in moderaten Ausbeuten erhalten werden.

Schema 2.30: Synthese von **169**.

Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta^{31}\text{P} = -5.9$ ppm und ein Quartett bei $\delta^{31}\text{P} = -6.81$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^5J_{(\text{PP})} = 2.5$ Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich entsprechend zwei Dubletts von Dubletts im Verschiebungsbereich der aromatischen Kohlenstoffatome, was ebenfalls auf die vorgeschlagene Molekülstruktur hinweist. Eine eindeutige Zuordnung der Signale in Bezug auf die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen ist mit einer einfachen 1D-Technik nicht möglich, so daß nur die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen durch Vergleich mit den entsprechenden Werten von Triphenylphosphan zugeordnet werden können.

2.6.4.1 Strukturbetrachtung von **169**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Polyphosphans **169** konnten bei Raumtemperatur aus Aceton in Form farbloser Plättchen erhalten werden. Die Verbindung **169** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2(1)/c (No.14). Abbildung 2.22 zeigt die Struktur von **169** im Festkörper, ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst.

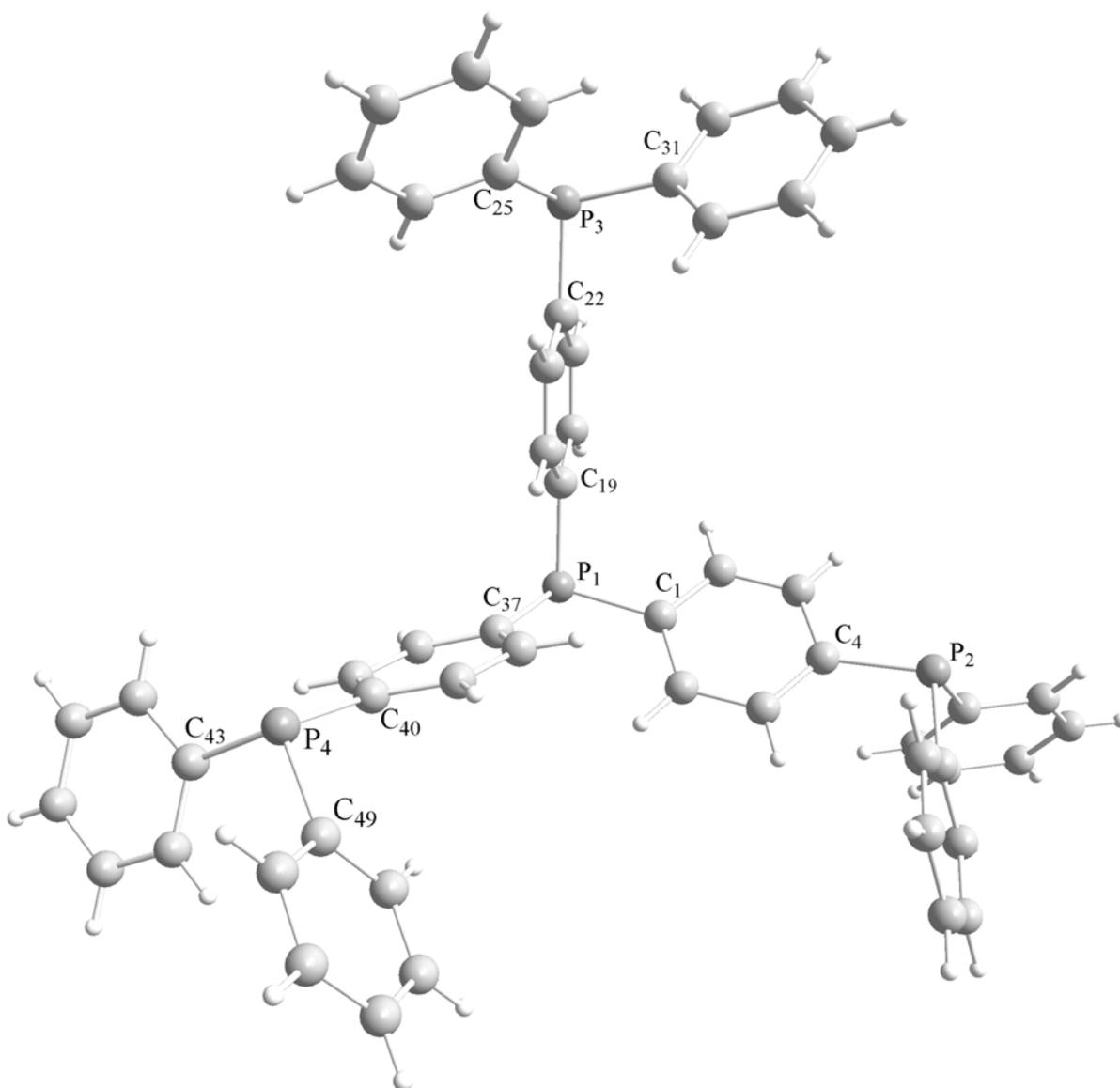


Abbildung 2.22: Molekülstruktur von **169** im Festkörper.

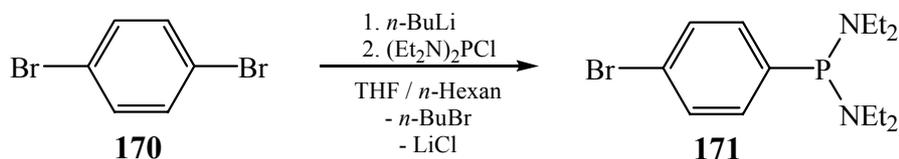
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–C(37)	183.56(15)	C(37)–P(1)–C(1)	104.95(7)
P(1)–C(1)	183.84(14)	C(37)–P(1)–C(19)	101.10(6)
P(1)–C(19)	184.88(14)	C(1)–P(1)–C(19)	101.13(6)
C(4)–P(2)	183.93(15)	C(7)–P(2)–C(13)	101.80(7)
P(2)–C(7)	182.73(15)	C(7)–P(2)–C(4)	104.22(7)
P(2)–C(13)	183.07(16)	C(13)–P(2)–C(4)	101.36(7)
C(22)–P(3)	184.10(14)	C(31)–P(3)–C(22)	102.25(6)
P(3)–C(31)	184.06(15)	C(31)–P(3)–C(25)	100.12(6)
P(3)–C(25)	184.10(14)	C(22)–P(3)–C(25)	102.52(6)
C(40)–P(4)	183.52(15)	C(49)–P(4)–C(40)	103.29(7)
P(4)–C(49)	183.29(15)	C(49)–P(4)–C(43)	102.90(7)
P(4)–C(43)	183.58(16)	C(40)–P(4)–C(43)	103.37(7)

Tabelle 2.11: Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **169**.

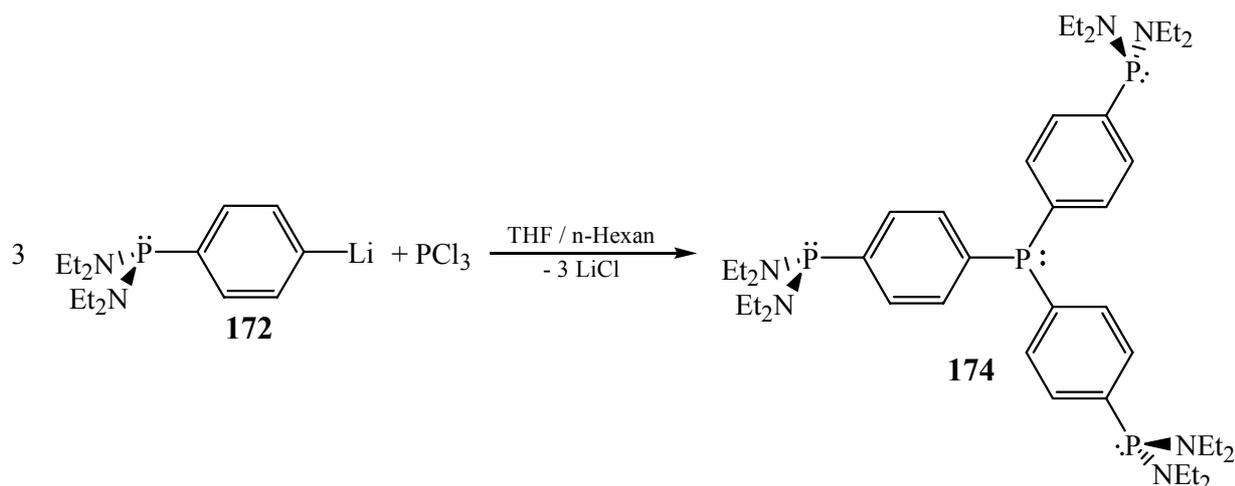
Das zentrale Phosphoratom P(1) ist trigonal pyramidal von drei Triphenylphosphanyl-Einheiten derart umgeben, daß die freie Elektronenpaare von P(2) und P(4) mit 131.3 bzw. 126.6 ° *gauche* zum freien Elektronenpaar von Atom P(1) stehen, während das freie Elektronenpaar des Atom P(3) mit einem Winkel von 2.1 ° eine ekliptische Stellung zum freien Elektronenpaar an P(1) einnimmt. Sowohl die Phenyl- als auch die Phenylengruppen der Verbindung **169** sind planar und zeigen bezüglich der Bindungslängen und -winkel keine wesentlichen Unterschiede zu den Strukturdaten von Triphenylphosphan **167**. Das Gleiche gilt mit einem Bereich von 182.7(2) bis 184.9(1) pm für die Bindungslängen und 100.1(1) bis 104.9(1) ° für die Bindungswinkel an den Phosphoratomen.

2.6.5 Synthese und Charakterisierung des Aryl-bis(dialkylamino)phosphans **171**

In Anlehnung an die Synthese von *p*-Diphenylphosphinobrombenzen **91** aus *p*-Dibrombenzen und Diphenylchlorphosphan erfolgte die Synthese von *p*-Bis(diethylamino)phosphinobrombenzen **171** durch Lithiierung von 1,4-Dibrombenzen **170** und Umsetzung mit Bis(diethylamino)chlorphosphan **149** bei tiefen Temperaturen in THF (Schema 2.31).

Schema 2.31: Synthese von **171**.

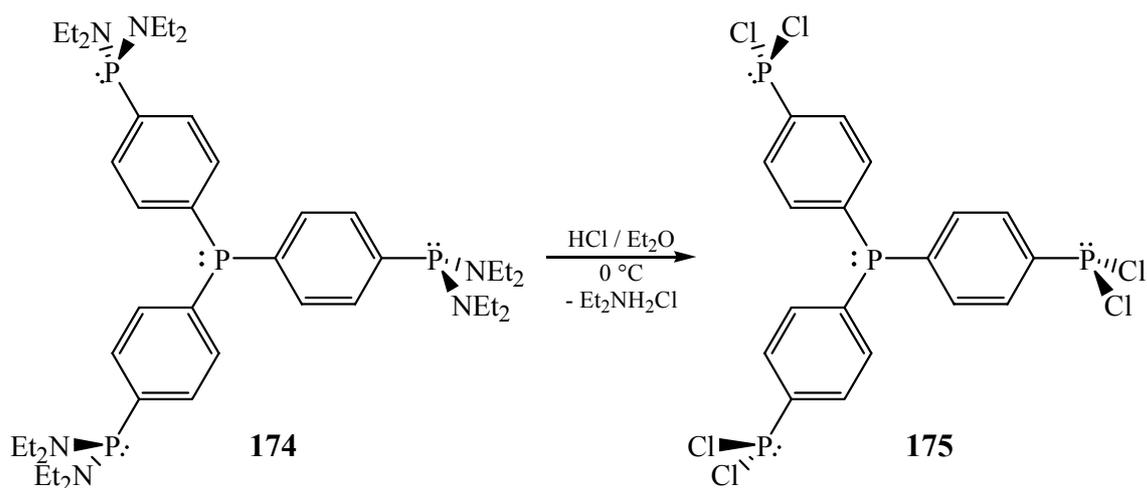
Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wird das Aryl-bis(dialkylamino)phosphans **171** als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 40 °C erhalten, der ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (s. experimenteller Teil). Die Spektren zeigen keine Auffälligkeiten, und die erfolgreiche Substitution in 4-Stellung wird durch die

Schema 2.33: Synthese von **174**.

Durch die Umsetzung von **172** mit PCl_3 im Verhältnis 3 : 1 läßt sich **174** in bisher moderaten Ausbeuten gewinnen. Die ^{31}P -NMR spektroskopische Untersuchung zeigt den Erfolg der gewünschten Umsetzung durch eine Quartettaufspaltung (3.8 Hz, $^5J_{\text{PP}}$) für die Phenylen₃P-Einheit bei $\delta^{31}\text{P} = -7.4$ ppm und ein entsprechendes Dublett bei $\delta^{31}\text{P} = 96.8$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben sich analog dazu die zwei Dubletts von Dubletts für die tertiären Phenylen-Kohlenstoffatome. Auch hier wurde die Zuordnung der Signale unter der Voraussetzung getroffen, daß sich die Kopplungskonstanten der Ring-Kohlenstoffatome im Vergleich zu den jeweiligen monosubstituierten Systemen nicht wesentlich ändern.

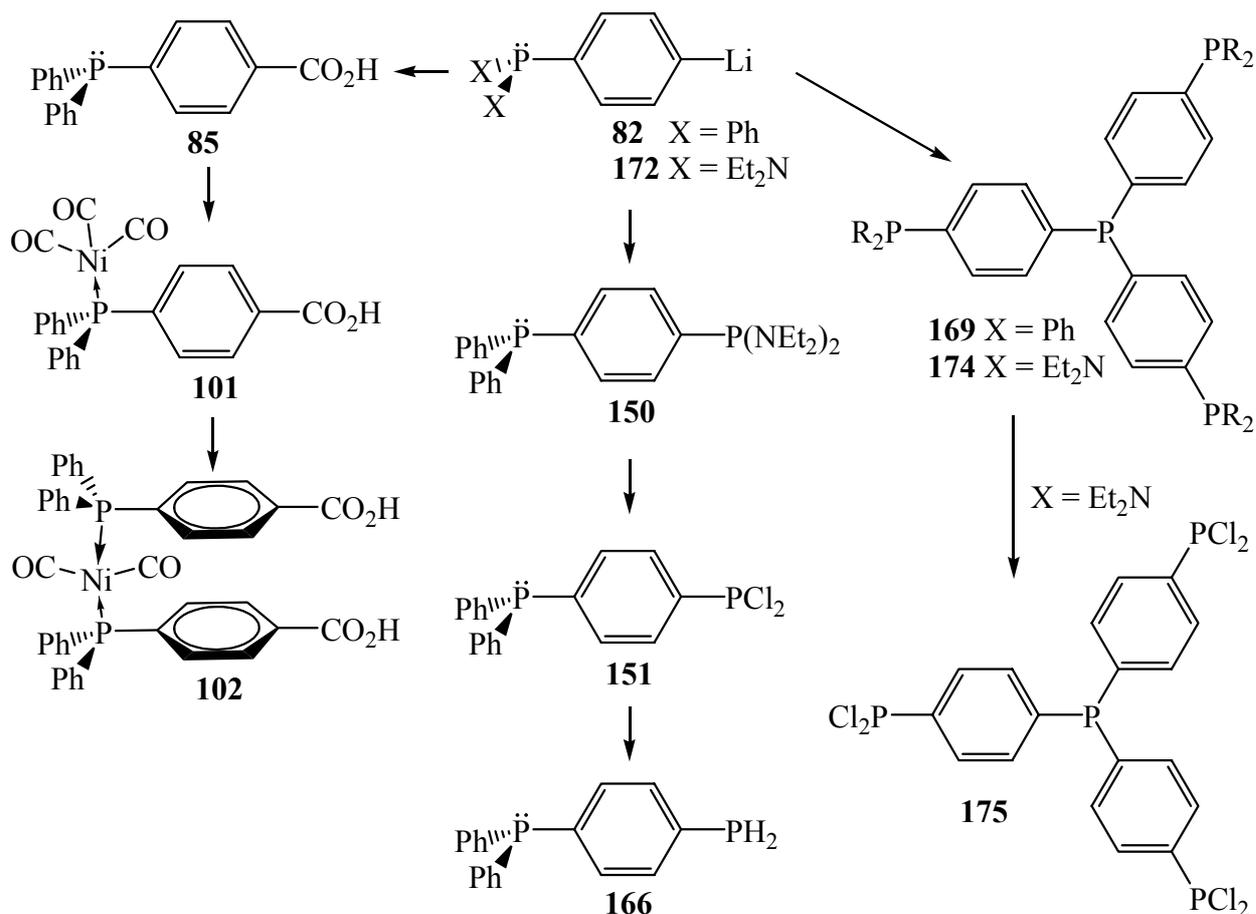
2.6.7 Synthese und Charakterisierung des Tri-4-dichlorphoshinophenylphosphans **175**

Die Substitution der Dialkylaminoschutzgruppen mittels Chlorwasserstoff lieferte das gewünschte Produkt **175**.

Schema 2.34: Darstellung von **175** aus **174**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für **175** das Signal mit Quartettstruktur (Phenylen₃P) bei -4.8 ppm ($^5J_{\text{PP}} = 3.5$ Hz) und das korrespondierende Dublett Aryl PCl_2 -Einheit bei $\delta^{31}\text{P} = 158.8$ ppm

2.7 Zusammenfassung Teil B



Die Umsetzung des phosphafunktionalisierten Lithiumorganyls **82** mit dem Elektrophil CO₂ lieferte die *p*-Phosphinobenzoessäure **85**, die im Festkörper als H-verbrücktes Dimer vorliegt. Durch Reaktion mit Nickel-tetracarbonyl im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 wurden die zweikernigen Nickelcarbonylkomplexe LNi(CO)₃ **101** und L₂Ni(CO)₂ **102** erhalten, die ebenfalls im Festkörper über H-Brücken verknüpft vorliegen.

Die Umsetzung von Lithiumorganyl **82** mit Bis(diethylamino)chlorphosphan (Et₂N)₂PCl zum Bis-phosphanylsubstituiertem Aren **150** eröffnete über die Transformation **150** → **151** bzw. **151** → **172** den Zugang zu zwei wertvollen Synthesebausteinen.

Die Umsetzung von 4-phosphanyl-funktionalisierten Lithiumorganylen *p*-X₂PC₆H₄Li (X = Ph (**82**), X = R₂N (**172**)) mit PCl₃ führte zu Polytriphenylphosphanen **169** und **174**. Letzteres konnte durch Et₂N/Cl-Austausch zum Tetraphosphan **175** umfunktionalisiert werden.

3 Methodischer Teil

3.1 Berechnungen

Die in dieser Arbeit vorliegenden Berechnungen wurden mit den Computerprogrammen GAMESS^[125] und Gaussian98^[126] durchgeführt. In der Regel erfolgte eine erste geometrische Optimierung^[127, 128] der Struktur mit der semiempirischen MNDO^[129] Methode, worauf sich eine Verfeinerung mit der Hartree-Fock^[128, 130] und/oder DFT-Methode mit B3LYP^[131, 132] Hybridfunktionen unter Verwendung eines 6-31G Basissatzes^[133, 134] mit d-Polarisationsfunktionen anschloß. Die Überprüfung auf Erreichen des lokalen Minimums erfolgte mittels Frequenzanalyse^[131] über die 2. Ableitung der ermittelten Funktionen.

In den Berechnungen zum Anion **4** wurden diffuse Funktionen^[133] an den Schweratomen hinzugefügt.

Die Partialladungen für die Kationen der Tabelle 1.6 ergaben sich aus entsprechenden Mulliken Populationsanalysen^[135] auf RHF/6-31G(d)-Niveau.

3.2 Analytik

3.2.1 Kernresonanzspektren

Alle NMR-Spektren wurden auf einem AMX 300 der Fa. Bruker gemessen

³¹P-NMR: 121.499 Mhz, externer Standard: 85 %ige Phosphorsäure

¹H-NMR: 300 Mhz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

¹³C-NMR: 75.47 Mhz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

²⁹Si-NMR: 300 Mhz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

Alle NMR-Verschiebungswerte werden auf der δ -Skala in ppm angegeben. Der Konvention entsprechend gelten positive Vorzeichen für eine Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum Standard des Nullpunktes. Spinmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: s-Singulett, d-Dublett, t-Triplett, q-Quartett, m-Multipllett. Falls nicht anders vermerkt, wurden alle Spektren bei 303 K aufgenommen.

3.2.2 Massenspektren

VG Instruments VG 12-250 (Elektronenstoßionisation mit Direkteinlaßsystem).

Concept 1H der Fa. Cratos Analytical Ltd., Manchester, GB (FAB-Spektren).

Die angegebenen Molmassen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements.

3.2.3 Cyclovoltammetrie

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale wurden mit einem Potentiostat-Galvanostat EG&G Parc Modell 173 + Modell 276, der Fa. Princeton Applied Research vermessen. Als Arbeitselektrode diente ein Platindraht, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Das als Leitsalz eingesetzte Tetra-*n*-butylammoniumtetrafluoroborat hatte in der Meßlösung eine Konzentration von ca. 0.1 mol l^{-1} .

3.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil (Schweiz). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Durchführung erfolgte durch Herrn Dr. M. Nieger am Chemischen Institut der Universität Bonn. Gemessen wurde auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Gemessen wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Nicolet R3m ($\text{MoK}\alpha$). Die Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL PLUS-Programmsystem durchgeführt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitsbedingungen

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden die Umsetzungen in ausgeheizten Glasapparaturen unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zur Einwaage extrem empfindlicher Substanzen diente eine Glove-Box mit Stickstoff-Schutzgasatmosphäre. Die Zugabe von Flüssigkeiten und Lösemitteln erfolgte mittels Kunststoffinjektionsspritzen oder Edelstahltransferkanülen. Die Lösemittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet.^[136]

4.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben hergestellt:

Bis-(trimethylsilyl)-dichlormethan^[137]

Bis-(trimethylsilyl)-chlormethan^[138]

Bis-(trimethylsilyl)-methyllithium^[139]

Bis-(trimethylsilyl)methyldiphenylphosphan^[139]

Bis-(trimethylsilyl)diphenylphosphinomethyllithium^[140]

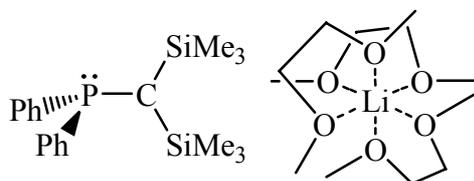
p-Diphenylphosphinobrombenzen^[85]

p-Diphenylphosphinobenzoesyäuremethylester^[97]

Benzyl-4-carboxyphenyl-diphenylphosphoniumbromid^[141]

Alle übrigen erwähnten Substanzen wurden käuflich erworben oder waren in der Abteilung vorrätig.

4.3 Experimentelle Arbeiten

Diphenylphosphino-bis(trimethylsilyl)methylithium-DME-Komplex 9bSummenformel: $C_{31}H_{59}LiO_6PSi_2$

Molekulargewicht: 621,88 g/mol

Darstellung des Komplexes **9b** erfolgte in leichter Modifikation der Vorschrift von *G. Haubrich*:

3.24 g (9.4 mmol) Bis(trimethylsilyl)methyldiphenylphosphan **1** in 25 mL 1,2-Dimethoxyethan werden bei 0 °C mit 25 mL (40 mmol) einer 15%igen Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexanfraktion metalliert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über 12 Stunden wird noch in Lösung befindlicher Komplex mit 10 mL *n*-Hexan gefällt, und abfiltriert. Der Rückstand wird zweimal mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der Komplex fällt als leuchtend gelber, fein pulveriger Feststoff an, der über längere Zeit bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre haltbar ist.

Ausbeute: 95 % (bezogen auf **1**)

Smp.: Bei 62 °C erfolgt Zersetzung unter Rotfärbung

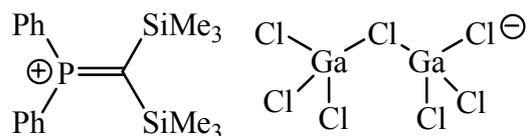
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ([D8]Toluol): $\delta = 9.69$ (s, PPh₂)

1H -NMR ([D8]Toluol): $\delta = 7.73$ –7.80 (m, 4 H, *o*-CH), 7.24–7.16 (m, 4 H, *o*-CH), 7.05–7.14 (m, 2 H, *p*-CH), 3.10 (s, 4 H, CH₂O), 3.06 (s, 6 H, OCH₃), 0.37 (s, 18 H, SiCH₃)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ([D8]Toluol): $\delta = 149.60$ (d, 2 C, *i*-Phenyl-C, $^1J_{(C,P)} = 24.8$ Hz), 132.83 (d, 4 C, *o*-Phenyl-C, $^2J_{(C,P)} = 18.3$ Hz), 126.10 (s, 2 C, *p*-Phenyl-C), 128.10 (d, 4 C, *m*-Phenyl-C, $^3J_{(C,P)} = 5.0$ Hz), 71.83 (s, 12 C, DME-CH₂), 59.26 (s, 6 C, DME-CH₃), 5.82 (d, 1 C, PC, $^1J_{(C,P)} = 51.1$ Hz), 6.84 (d, 6 C, SiCH₃, $^3J_{(C,P)} = 6.9$ Hz)

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ([D8]Toluol): $\delta = -6.9$ (d, SiCH₃, $^2J_{(Si,P)} = 18.7$ Hz)

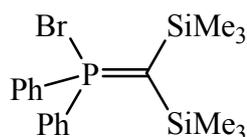
MS: Aufgrund der Empfindlichkeit und des ionogenen Charakters der Verbindung lässt sich nur das Spektrum der protonierten Spezies **1** detektieren.

Bis-(trimethylsilyl)methylen-diphenylphosphonium-heptachlorogallanat 5*49Summenformel: C₁₉H₂₈Cl₇Ga₂PSi₂

Molekulargewicht: Mol. Wt.: 731,19

In einem Schlenkgefäß mit Seithahn und am Seitenarm eingeschmolzener Glasfritte G4 werden 0.38 g (1 mmol) Bis-(trimethylsilyl)methylenchloridiphenylphosphoran **2** und 0.35 g (2 mmol) Galliumtrichlorid vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 10 mL Toluol zugegeben. Das Produkt fällt sofort als farbloser Niederschlag an. Nach 10 Minuten Rühren und sedimentieren, wird der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist unter Stickstoffschutzgasatmosphäre mehrere Wochen unzersetzt lagerfähig.

Ausbeute: 78 % (bezogen auf **2**)**Smp.:** 109 °C³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ = 168.3 (s, PPh₂)¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ = 7.98–8.06 (m, 2 H, *p*-Phenyl-H), 7.78–7.88 (m, 8 H, *o,m*-Phenyl-H), 0.35 ppm (d, 18 H, ⁴J_(PH) = 0.6 Hz, SiCH₃)¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ = 160.78 (d, 1 C, ¹J_(C,P) = 38.9 Hz, PC), 138.62 (d, 2 C, ⁵J_(C,P) = 4.6 Hz, *p*-Phenyl-C), 136.53 (d, 2 C, ³J_(C,P) = 9.3 Hz, *m*-Phenyl-C), 131.42 (d, 2 C, ²J_(C,P) = 14.9 Hz, *o*-Phenyl-C), 126.16 (d, 2 C, ¹J_(C,P) = 82.0 Hz, *i*-Phenyl-C), 3.02 (d, 6 C, ³J_(C,P) = 7.25 Hz, SiCH₃)²⁹Si{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ = 6.2 (d, ²J_(Si,P) = 6.5 Hz, SiCH₃)

Bis(trimethylsilyl)methylenbromdiphenylphosphoran 81Summenformel: C₁₉H₂₈BrPSi₂

Molekulargewicht: 423,47

In einem Schlenkgefäß mit Seithahn werden zu 5 g (14.5 mmol) Phosphan **1** in 35 mL Chloroform 4.81 g (14.5 mmol) Tetrabrommethan in 15 mL Chloroform gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dabei gelb. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch eine halbe Stunde weitergerührt und nachfolgend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Aufnehmen des leicht gelblichen Rückstandes und erneutes Entfernen des Lösemittels im Vakuum ergeben 5.59 g (13.2 mmol) des Bromylides **81**.

Ausbeute: 91 % (bezogen auf **1**)

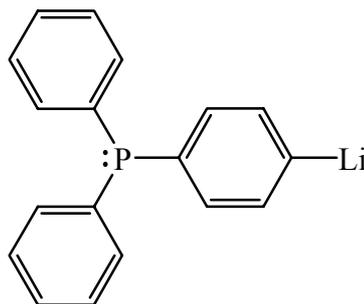
Smp.: 64 °C

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ = 56.1 (s, PPh₂)

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7.98–8.06 (m, 4 H, *m*-Phenyl-H), 7.36–7.49 (m, 6 H, *o*, *p*-Phenyl-H), -0.06 (s, 18 H, SiCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) δ = 136.25 (d, 2 C, ¹J_(C,P) = 103.4 Hz, *i*-Phenyl-C), 133.61 (d, ³J_(C,P) = 9.7 Hz, *m*-Phenyl-C), 131.82 (d, 2 C, ⁵J_(C,P) = 3.24 Hz, *p*-Phenyl-C), 128.15 (d, 2 C, ²J_(C,P) = 13.2 Hz, *o*-Phenyl-C), 42.59 (d, 1 C, ¹J_(C,P) = 43.6 Hz, PC), 3.64 (d, 6 C, ³J_(C,P) = 7.7 Hz, SiCH₃)

MS (EI, 16 eV, 175 °C) *m/z* (%) = 424(3) [M⁺], 409(3) [M⁺ – CH₃], 199(12) [M⁺ – Br + CH₃], 345(7) [M⁺ – Br], 270(16) [M⁺ – 2Ph], 185(7) [M⁺ – Ph₂P], 107(11) [PhP⁺], 73(93) [SiMe₃]

4-Diphenylphosphinophenyllithium 83 in LösungSummenformel: $C_{40}H_{72}Li_2O_6P_2Si_2$

Molekulargewicht: 889,09

In Verbesserung der in der Literatur erwähnten Darstellung^[84] wurden folgende Methoden zur Generierung von **83** angewandt:

Variante A: in THF

Zu 10 mL *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexanfraktion) in 5 mL THF werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.34 g (1 mmol) **92** in 2 mL THF gegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei gleicher Temperatur wird das Elektrophil in THF, Ether oder *n*-Hexan zugegeben. Alternativ kann die Lösung mit **83** mittels isolierter Transferkanüle zu einer vorgelegten, gekühlten Lösung des Elektrophils im Überschuß gegeben werden. In diesem Fall ist aber aufgrund mehrerer Unabwägbarkeiten wie Zutropfgeschwindigkeit und Temperaturkonstanz in der Kanüle, die genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen nicht gegeben.

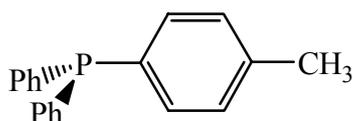
Variante B: in *c*-Hexan/Diethylether

Zu 10 mL *n*-Butyllithiumlösung in einem Gemisch aus 6 mL Ether und 14 mL *c*-Hexan werden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.4 g (10 mmol) **92** in 12 mL Ether und 28 mL *c*-Hexan gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung zu einer Lösung des Elektrophils in *c*-Hexan/Ether 70/30 gegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D8]Toluol) $\delta = -6.18$ (s, PPh_2)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.84\text{--}7.99$ (m, 2 H, *m*-Phenylen-H), $7.30\text{--}7.43$ (m, 4 H, *o*-Phenyl-H), $7.19\text{--}7.26$ (m, 2 H, *o*-Phenylen-H), $6.98\text{--}7.10$ (m, 4 H, *m/p*-Phenyl-H)

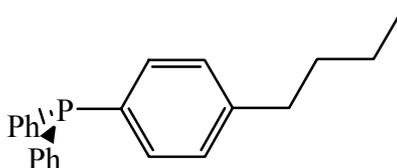
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 189.85$ (s, br, *p*-Phenylen-C(1)), 138.33 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 12.5$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.23 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 12.5$ Hz, *i*-Phenylen-C(4)), 133.84 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19.4$ Hz, *o*-Phenyl-C), 134.65 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 20.2$ Hz, *m*-Phenylen-C), 129.97 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.3$ Hz, *o*-Phenylen-C), 128.65 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 6.8$ Hz, *m*-Phenyl-C), 128.88 (d, $^5J_{\text{C,P}} = 4.96$ Hz, *p*-Phenyl-C)

4-Diphenylphosphinotoluol 92Summenformel: C₁₉H₁₇P

Molekulargewicht: Mol. Wt.: 276,31

Zu einer Lösung von 8.5 mL Methyllithium (1.6 M in Diethylether) werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren langsam 4.21 g (12.3 mmol) *p*-Diphenylphosphinobrombenzen **91** in 10 mL THF zutropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Reaktionslösung eine intensiv rote Färbung annimmt. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, werden 0.15 mL (2.4 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 20 mL *c*-Hexan aufgenommen. Die ausgefallenen Lithiumhalogenide werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus abs. Methanol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben 2.16 g 4-Diphenylphosphinotoluol **92**.

Ausbeute: 64 % (bezogen auf **91**)**Smp.:** 60.5 °C**³¹P{¹H}-NMR** (C₆D₆) $\delta = -6.57$ (s, PPh₂)**¹H-NMR** (C₆D₆) $\delta = 7.26\text{--}7.42$ (m, 6 H, Phenyl-H), $7.01\text{--}7.11$ (m, 6 H, Phenyl-H), $6.87\text{--}6.95$ (m, 2 H, Phenyl-H), 2.04 (s, 3 H, CH₃)**¹³C{¹H}-NMR** (C₆D₆) $\delta = 139.10$ (s, *i*-Tolyl-C), 138.70 (d, $^1J_{(C,P)} = 12.2$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.23 (d, $^3J_{(C,P)} = 19.5$ Hz, *o*-Phenyl-C), 134.65 (d, $^1J_{(C,P)} = 11$ Hz, *p*-Tolyl-C), 134.65 (d, $^2J_{(C,P)} = 20.2$ Hz, *m*-Tolyl-C), 129.97 (d, $^3J_{(C,P)} = 7.3$ Hz, *o*-Tolyl-C), 129.04 (d, $^4J_{(C,P)} = 6.5$ Hz, *m*-Phenyl-C), 129.00 (s, *p*-Phenyl-C), 21.5 (d, $^5J_{(C,P)} = 1.9$ Hz, CH₃)**MS** (EI, 16 eV, T ca. 100 °C) m/z (%) = 276(100) [M⁺], 261(3) [M⁺ - CH₃], 199(4) [M⁺ - Ph], 183(9) [M⁺ - PhCH₃ - 2H], 107(11) [PhP⁺]

(4-Butyl-phenyl)-diphenyl-phosphan 93Summenformel: C₂₂H₂₃P

Molekulargewicht: 318,39

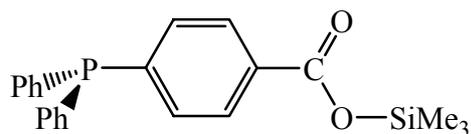
Zu einer Lösung von 1 mL Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren langsam 0.56 g (1.6 mmol) *p*-Diphenylphosphinobrombenzen **91** in 5 mL THF zugetropft. Nach vollständiger Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Reaktionslösung eine intensiv rote Färbung annimmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 5 mL *c*-Hexan aufgenommen. Die ausgefallenen Salze werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fällt als farbloses Öl an.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆) $\delta = -6.57$ (s, PPh₂)

^1H -NMR (C₆D₆) $\delta = 7.34\text{--}7.48$ (m, 6 H, *o*-Phenyl/en-H), $7.01\text{--}7.12$ (m, 6 H, *m*, *p*-Phenyl-H), $6.95\text{--}7.00$ (m, 2 H, *m*-Phenyl-H(3,5)), $2.34\text{--}2.43$ (m, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, C(14)H₂), $1.34\text{--}1.48$ (m, 2 H, C(15)H₂), 1.11 (m, 2 H, C(16)H₂), 0.81 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, C(17)H₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆) $\delta = 138.35$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 32.8$ Hz, *i*-Phenyl-C), 138.70 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 32.8$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.69 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, *p*-Phenyl-C), 134.41 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19.8$ Hz, *o*-Phenyl-C), 134.08 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 19.4$ Hz, *o*-Phenyl-C), 129.06 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, *m*-Phenyl-C), 128.73 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.8$ Hz, *m*-Phenyl-C), 128.70 (s, *p*-Phenyl-C), 35.6 (s, CH₂), 33.6 (s, CH₂), 22.5 (s, CH₂), 14.0 (s, CH₃)

MS (EI, 16 eV, T ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = $318(100)$ [M⁺], $261(11)$ [M⁺ – Bu], $199(4)$ [M⁺ – Ph], $183(9)$ [M⁺ – PhCH₃ – 2H], $107(11)$ [PhP⁺]

4-Diphenylphosphinobenzoesäuretrimethylsilylester 142Summenformel: C₂₂H₂₃O₂PSi

Molekulargewicht: 378,48

3.06 g (10 mmol) *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** werden bei 0 ° C in einem Lösemittelgemisch bestehend aus 20 mL Diethylether und 10 mL THF mit einer äquivalenten Menge Natriumhydrid deprotoniert. Um die Reaktion zu vervollständigen wird 3 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf 0 ° C wird Chlortrimethylsilan in geringem Überschuß zugegeben. Nach erneutem Reflux und Abkühlen werden ausgefallene Salze abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Silylester **142** wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.98 g (7.9 mmol), 79 % d. Th. (bezogen auf **85**)

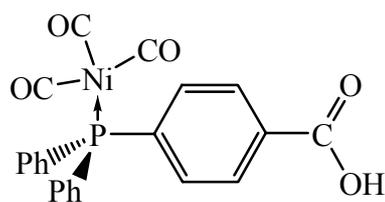
Smp.: 78.5 °C

³¹P-NMR (C₆D₆) δ = - 5.35 (s, PPh₂)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 8.00 (dd, 2 H, 8.1 Hz, 1.33 Hz, Phenyl-H), 7.26–7.38 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.02–7.09 (m, 6 H, Phenyl-H), 0.29 (s, 9 H, SiCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 166.5 (d, ⁵J_(C,P) = 1 Hz, CO₂), 144.9 (d, ¹J_(C,P) = 15.2 Hz, *i*-Phenylen-C), 137.4 (d, ¹J_(C,P) = 12.2 Hz, *i*-Phenyl-C), 134.6 (d, ²J_(C,P) = 19.5 Hz, *o*-Phenyl-C), 133.9 (d, ²J_(C,P) = 19 Hz, *o*-Phenylen-C), 132.2 (d, ⁴J_(C,P) = 0.7 Hz, *p*-Phenylen-C), 130.7 (d, ³J_(C,P) = 6.5 Hz, *m*-Phenylen-C), 129.6 (s, *p*-Phenyl-C), 0.1 (s, SiCH₃)

MS (16 eV, T ca. 100 °C) m/z (%) = 378(100) [M⁺], 363(4) [M⁺ - CH₃], 72(41) [SiMe₃⁺ - H]

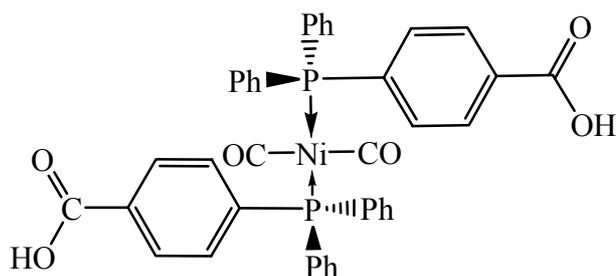
***p*-Diphenylphosphinobenzoesäure-nickel-tricarbonyl 101**

Summenformel: C₂₂H₁₅NiO₅P
Molekulargewicht: 449,02

0.61 g (2 mmol) *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** werden bei Raumtemperatur in 20 mL Toluol suspendiert. Zu der Suspension wird langsam ein Überschuß an Nickeltriacarbonyl gegeben, wobei die Säure unter Grünfärbung gelöst wird. Nach 15 Minuten fällt das Produkt als feinkristalliner Niederschlag an, der abfiltriert wird. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle konnten aus der Mutterlauge durch langsames Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhalten werden.

Smp.: 170 °C (Zersetzung)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 31.8 (s, PPh₂)

Bis-(4-Diphenylphosphinobenzoessäure)-nickel-dicarbonyl 102

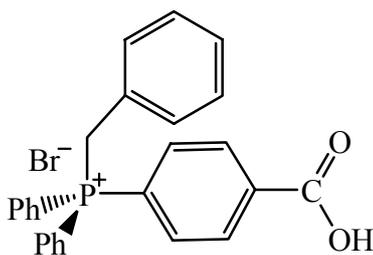
Summenformel: $C_{40}H_{30}NiO_6P_2$
 Molekulargewicht: 727,30

0.61 g (2 mmol) 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **85** werden bei Raumtemperatur in 20 mL Toluol suspendiert. Zu der Suspension werden bei Raumtemperatur langsam 0.17 g (1 mmol) Nickeltetracarbonyl gegeben, wobei die Säure unter Gelbfärbung gelöst wird. Gegen Ende der Zugabe fällt das Produkt als farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der in der Kälte in gängigen organischen Lösemitteln unlöslich ist. Durch Erhitzen in Dichlormethan und Stehenlassen bei Raumtemperatur konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Smp.: 240 °C (Zersetzung)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 33.4$ (s, PPh_2)

MS (16 eV, T 500 °C) m/z (%) = 306(100) [**85**] + entsprechende Fragmente

Benzyl(4-carboxy-phenyl)diphenyl-phosphoniumbromid 129Summenformel: C₂₆H₂₂BrO₂P

Molekulargewicht: 477,33

6.12 g (20 mmol) *p*-Diphenylphosphinobenzoesäure **85** werden durch Erhitzen in 100 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 3.42 g (20 mmol) Benzylbromid wird 2 Stunden refluxiert. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

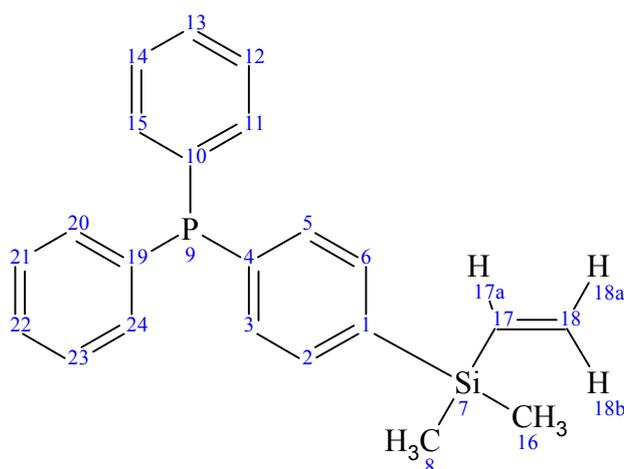
Ausbeute: 7.73 g (16.2 mmol), 81 % (bezogen auf **85**)

Smp.: 280 °C (Zers.)

³¹P-NMR (CD₃OD) δ = 23.0 (s, BzPh₂P⁺)

¹H-NMR (CD₃OD) δ = 8.27–8.32 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.90–7.97 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.65–7.83 (m, 10 H, Phenyl-H), 7.33–7.40 (m, 1 H, Phenyl-H), 7.22–7.29 (m, 2 H, Phenyl-H), 7.00–7.06 (m, 2 H, Phenyl-H), 5.0 (d, ²J_{PH} = 14.5 Hz, PhCH₂-)

¹³C{¹H}-NMR (CD₃OD) δ = 168.1 (s, CO₂H), 138.7 (s, *p*-Phenylene-C), 136.1 (d, ²J_{PC} = 10.3 Hz, *o*-Phenylene-C), 135.9 (d, ²J_{PC} = 9.5 Hz, *o*-Phenyl-C), 132.7 (d, ³J_{PC} = 5.7 Hz, *o*-Benzyl-C), 132.2 (d, ³J_{PC} = 12.9 Hz, *m*-Phenyl-C), 130.6 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz, *m*-Benzyl-C), 130.4 (s, ⁵J_{PC} = 3.8 Hz, *p*-Benzyl-C), 129.0 (d, ²J_{PC} = 8.8 Hz, *i*-Benzyl-C), 124.3 (d, ¹J_{PC} = 84.7 Hz, *i*-Phenylene-C), 119.0 (d, ¹J_{PC} = 85.8 Hz, *i*-Phenyl-C), 31.2 (d, ¹J_{PC} = 47.3 Hz, PhCH₂)

[4-(Dimethyl-vinyl-silanyl)-phenyl]-diphenyl-phosphan 105

Summenformel: C₂₂H₂₃PSi

Molekulargewicht: 346,48

1.09 g (2.3 mmol) **92** werden nach Methode B lithiiert (Lösung 1). 0.4 g (3.2 mmol) Chlordimethylvinylsilan in 2 mL Diethylether werden bei –40 °C vorgelegt und Lösung 1 langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam erwärmt und ausgefallene Salze abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird zur Fällung restlicher Lithiumhalogenide in *c*-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Lösemittel wird wieder im Vakuum entfernt und **105** bleibt als leicht gelbliches Öl zurück.

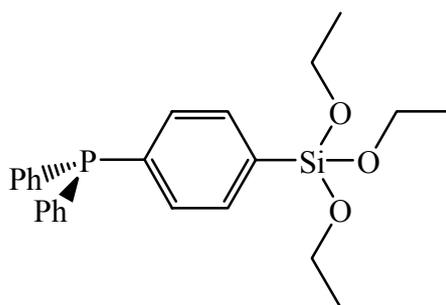
Ausbeute: 0.58 g (1.68 mmol), 73 % (bezogen auf **92**)

³¹P-NMR (C₆D₆) δ = – 5.7 (s, PPh₂)

²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]-Aceton) δ = – 54.93 (s, SiMe₂Vinyl)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.34–7.48 (m, 8 H, *o*-Phenyl-H), 6.98–7.12 (m, 6 H, *m,p*-Phenyl-H), 6.2 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{HH} = 20.1 Hz, H(17a)), 5.93 (dd, ³J_{HH} = 14.6 Hz, ²J_{HH} = 3.7 Hz, H(18a)), 5.67 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 20.1 Hz, ²J_{HH} = 3.7 Hz, H(18b)), 0.23 (s, 6 H, H(8,16))

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 137.9 (d, ¹J_{PC} = 12.2 Hz, C(10,19)), 137.8 (s, C(17)), 134.2 (d, ²J_{PC} = 19.4 Hz, C(2,6)), 134.2 (d, ²J_{PC} = 19 Hz, C(11,15,20,24)), 133.4 (d, C(3,5)), 133.0 (s, C(18)), 128.8 (d, ⁴J_{PC} = 6.8 Hz, C(13,22)), 129 (d, C(12,14,21,23)), – 2.5 (s, C(8,16))

[4-(Triethoxy-silyl)-phenyl]-diphenyl-phosphan 104Summenformel: C₂₄H₂₉O₃PSi

Molekulargewicht: 424,54

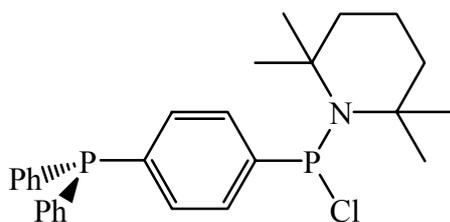
Zu einer Lösung aus 2.1 mL (36 mmol) Ethanol und 5 mL (36 mmol) Triethylamin in 30 mL Diethylether werden unter Rühren bei Raumtemperatur 5 mL einer 2.4 molaren Lösung von **83** in Diethylether getropft. Nach Beenden der Reaktion wird entstandenes Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und das Lösemittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende farblose Öl wurde NMR- und massenspektroskopisch untersucht.

Ausbeute: n. b.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = - 5.43 (s, PPh₂)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.71–7.81 (m, 2 H, *m*-Phenylen-H), 7.33–7.50 (m, 6 H, *o*-Phenyl-H), 7.01–7.09 (m, 6 H, *m*, *p*-Phenyl-H), 3.83 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂), 1.15 (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₃)

MS (16 eV, T ca. 100 °C) m/z (%) = 424(100) [M⁺], 410(23) [M⁺ - CH₂], 379(5) [M⁺ - OCH₂CH₃], 262(8) [M⁺ - Si(OEt)₃+H⁺], 183(20) [M⁺ - Ph - 2H], 119(9) [SiH(OCH₂CH₃)₂⁺]

4-(Diphenylphosphino)-phenylen-chlor-2,6-tetramethylpiperidyl-phosphan 165Summenformel: C₂₇H₃₂ClNP₂

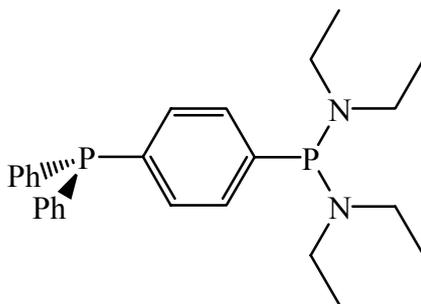
Molekulargewicht: 467,95

Eine aus 1 mL (1.6 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) in 1 mL Diethylether und 0.54 g (1.6 mmol) **91** in 7 mL *c*-Hexan und 2 mL Diethylether nach Variante B generierte Lösung von **83** wird bei – 60 °C unter Rühren zu einer vorgelegten Lösung aus 0.46 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorphosphan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abfiltrieren des ausgefallenen Lithiumchlorids werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt **165** bleibt als leicht gelbliches Öl zurück.

Ausbeute: n. b.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 121.5 (d, ⁵J_{PP} = 5.5 Hz, (TMP)ClP(7)), – 6.06 (d, ⁵J_{PP} = 5.5 Hz, Ph₂P(19))

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.66–7.73 (m, 2 H, *o*-Phenylen-H), 7.31–7.44 (m, 6 H, *o*-Phenyl/-en-H), 7.0–7.15 (m, 6 H, *m,p*-Phenyl-H), 1.41–1.53 (m, 12 H, CH₃), 1.08–1.34 (m, 6 H, CH₂)

4-(Diphenylphosphino)phenyl-bis(diethylamino)phenyl-phosphan 150Summenformel: C₂₆H₃₄N₂P₂

Molekulargewicht: 436,51

10.92 g (32 mmol) **92** werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 20 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) in 20 mL THF nach Methode A lithiiert. Nach beendeter Zugabe werden 6.89 g (32 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan **149** in 100 mL THF langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, in 100 mL Hexan aufgenommen und ausgefallene Lithiumhalogenide abfiltriert. Der Rückstand wird mit 50 mL Hexan nachgewaschen, das Filtrat auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, woraufhin das farblose Produkt **150** auskristallisiert.

Ausbeute: 8.9 g (20.5 mmol), 64 % (bezogen auf **92**)

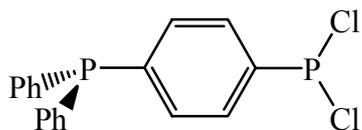
Smp.: 54 $^{\circ}\text{C}$

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 97.01 (d, ⁵J_{PP} = 3.8 Hz, P(NEt₂)₂), - 5.9 (d, ⁵J_{PP} = 3.8 Hz, Ph₂P)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.41–7.56 (m, 8 H, *o*-Phenyl/-en-H), 7.0–7.12 (m, 6 H, *m,p*-Phenyl-H), 2.90–3.07 (m, 8 H, CH₂), 0.93–1.03 (t, ³J_{HH} = 7.03 Hz, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 143.59 (s, *i*-Phenylen-C), 138.15 (d, ¹J_{PC} = 12.2 Hz, ⁵J_{PC} = 1.1 Hz, *i*-Phenyl-C), 136.93 (dd, ¹J_{PC} = 11.82 Hz, ⁴J_{PC} = 2.6 Hz, *p*-Phenylen-C), 134.22 (d, ³J_{PC} = 19.8 Hz, *o*-Phenyl-C), 133.99 (dd, ²J_{PC} = 19.4 Hz, ³J_{PC} = 2.6 Hz, *m*-Phenylen-C), 131.57 (dd, ²J_{PC} = 16.0 Hz, ³J_{PC} = 6.5 Hz, *o*-Phenylen-C), 128.81 (s, *p*-Phenyl-C), 127.95 (d, ³J_{PC} = 6.8 Hz, *m*-Phenyl-C), 43.25 (d, ²J_{PC} = 16.8 Hz, CH₂), 14.77 (d, ³J_{PC} = 3.4 Hz, CH₃)

MS (16 eV, T ca. 150 $^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = 436(100) [M⁺], 379(14) [M⁺ - N(CH₂CH₃)₂ + CH₃], 364(87) [M⁺ - N(CH₂CH₃)₂], 293(17) [M⁺ - 2 N(CH₂CH₃)₂]

4-(Diphenylphosphino)phenyl-dichlorphosphan 151

Summenformel: $C_{18}H_{14}Cl_2P_2$
 Molekulargewicht: 363,16

12.96 g einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Diethyletherlösung werden mit 50 mL Diethylether bei $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ verdünnt. Dazu wird eine Lösung von 4.37 g (10 mmol) **150** in 50 mL Diethylether langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten getropft. Nach beendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur und noch 2 Stunden nachgerührt. Ausgefällene Ammoniumsalze werden abfiltriert und das Lösemittel des Filtrates im Vakuum entfernt. **151** wird als farbloses Öl erhalten, das sich aus *n*-Hexan und *n*-Pentan bei $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisieren läßt.

Ausbeute: 3g (8.2 mmol), 83 % (bezogen auf **150**)

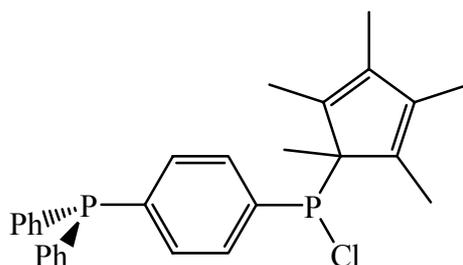
Smp.: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 159.10$ (d, $^5J_{PP} = 2.5$ Hz, PCl_2), -4.87 (d, $^5J_{PP} = 2.5$ Hz, Ph_2P)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.39\text{--}7.50$ (m, 2 H, *o*-Phenylen-H: H(3,5)), $7.26\text{--}7.37$ (m, 4 H, *o*-Phenyl-H: H(11,15,18,22)), $7.17\text{--}7.25$ (m, 2 H, *o*-Phenylen-H: H(2,6)), $7.04\text{--}7.11$ (m, 6 H, *m,p*-Phenyl-H: H(12,13,14,19,20,21))

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 144.62$ (d, $^1J_{PC} = 16.4$ Hz, *i*-Phenylen-C(1)), 140.45 (d, $^1J_{PC} = 53.0$ Hz, *i*-Phenylen-C(4)), 136.56 (d, $^1J_{PC} = 11.8$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.33 (d, $^3J_{PC} = 20.2$ Hz, *o*-Phenyl-C), 133.69 (dd, $^2J_{PC} = 18.69$ Hz, $^3J_{PC} = 7.6$ Hz, *o*-Phenylen-C), 130.02 (dd, $^2J_{PC} = 30.9$ Hz, $^3J_{PC} = 6.1$ Hz, *o*-Phenylen-C), 129.37 (s, *p*-Phenyl-C), 128.99 (d, $^3J_{PC} = 7.2$ Hz, *m*-Phenyl-C)

MS (16 eV, T ca. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = $362(100)$ [M^+], $327(4)$ [$M^+ - Cl$], $262(20)$ [$M^+ - PCl_2$]

4-(diphenylphosphino)phenyl-pentamethylcyclopentadienylchlorophosphan 163

Summenformel: C₂₈H₂₉ClP₂
 Molekulargewicht: 462,93

0.72 g (2 mmol) des Dichlorphosphans **151** werden bei -80 °C in 2 mL Diethylether mit einer Suspension von 0.28 g (2 mmol) Cp*Li in 8 mL Diethylether versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und die flüchtigen Bestandteile des Filtrates im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als leicht gelbliches Öl erhalten.

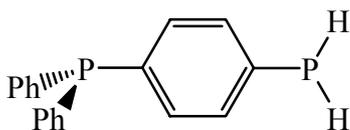
Ausbeute: 0.72 g (1.5 mmol) (78 % d. Th. bezogen auf **151**)

Smp.: 50 °C

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 128.0 (s, PClCp*), -5.76 (s, Ph₂P)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.31–7.42 (m, 4 H, Phenylen-H), 7.16–7.29 (m, 4 H, *o*-Phenyl-H), 7.02–7.13 (m, 6 H, *m/p*-Phenyl-H), 1.79 (d, 6 H, ⁴J_{PH} = 4.2 Hz, CH₃), 1.44 (d, 3 H, ³J_{PH} = 13.6 Hz, CH₃), 1.33 (s, 6 H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 137.95 (d, ³J_{PC} = 12.2 Hz Cp*-C), 137.92 (d, ³J_{PC} = 12.2 Hz Cp*-C), 137.1 (d, ¹J_{PC} = 43.4 Hz, *i*-Phenylen-C), 134.38 (d, ²J_{PC} = 19.8 Hz, *o*-Phenyl-C), 132.33 (dd, 2 C, ²J_{PC} = 19.6 Hz, ³J_{PC} = 7.4 Hz, Phenylen-C), 131.65 (dd, 2 C, ²J_{PC} = 24.7 Hz, ³J_{PC} = 6.8 Hz, Phenylen-C), 129.01 (s, *p*-Phenyl-C), 129.09 (d, ³J_{PC} = 6.8 Hz, *m*-Phenyl-C), 65.85 (s, C(16)), 30.3 (s, CH₃), 15.52 (s, CH₃), 1.35 (s, CH₃)

4-(Diphenylphosphino)phenylphosphan 166

Summenformel: C₁₈H₁₆P₂
Molekulargewicht: 294,27

0.64 g (16.45 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Suspension von 4.13 g (11.4 mmol) **151** in 35 mL Diethylether gegeben. Nach 5 Stunden Rühren bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird restliches Lithiumaluminiumhydrid mit 10-fachem Überschuß an Salzsäure in wenig Wasser zerstört. Nach weiteren 3 Stunden Rühren wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und viermal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 63 % d. Th. (bezogen auf **151**)

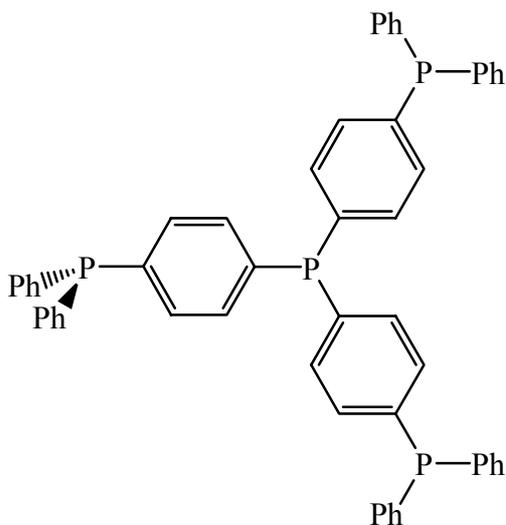
Smp.: 74–75 °C

³¹P{¹H}-/³¹P-NMR (C₆D₆) $\delta = -6.13$ (s, Ph₂P), -124.88 (t, ¹J_{PH} = 199.5 Hz, PH₂)

¹H-NMR (C₆D₆) $\delta = 7.31\text{--}7.44$ (m, 4 H, *o*-Phenyl-H), $7.18\text{--}7.26$ (m, 2 H, *o*-Phenyl-H: H(2,6)), $7.11\text{--}7.18$ (m, 2 H, *o*-Phenyl-H: H(3,5)), $7.00\text{--}7.10$ (m, 6 H, *m,p*-Phenyl-H), 3.74 (d, 2 H, ¹J_{PH} = 199.5 Hz, PH₂)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) $\delta = 138.04$ (d, ¹J_{PC} = 13.3 Hz, *i*-Phenyl-C: C(1)), 137.69 (d, ¹J_{PC} = 12.2 Hz, *i*-Phenyl-C), 134.83 (dd, ²J_{PC} = 15.07 Hz, ³J_{PC} = 6.6 Hz, *o*-Phenyl-C), 134.10 (d, ²J_{PC} = 19.84 Hz, *o*-Phenyl-C), 133.96 (dd, ²J_{PC} = 19.4 Hz, ³J_{PC} = 5.3 Hz, *o*-Phenyl-C), 129.80 (d, ¹J_{PC} = 9.1 Hz, *i*-Phenyl-C), 128.96 (s, *p*-Phenyl-C), 128.82 (d, ³J_{PC} = 6.8 Hz, *m*-Phenyl-C)

MS: (EI, 12 eV, T ca. 200 °C) m/z (%) = 294(100) [M⁺], 185(7) [Ph₂P],

Tris-[4-(Diphenylphosphino)phenyl]-phosphan 169

Summenformel: $C_{54}H_{42}P_4$
Molekulargewicht: 814,81

1.09 g (3.2 mmol) **92** in 10 mL THF werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2 mL (3.2 mmol) *n*-Butyllithium in 5 mL THF metalliert. Nach 30 Minuten Rühren werden 0.58 g (1.6 mmol) **151** in 5 mL THF langsam zugegeben und 1 Stunde weitergerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und in *c*-Hexan aufgenommen. Verunreinigungen werden mit Aceton eluiert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch bei Raumtemperatur aus einer heiß gesättigten Lösung in Aceton erhalten werden.

Ausbeute: 0.67g (0.82 mmol); 51 % d. Th. (bezogen auf **92**)

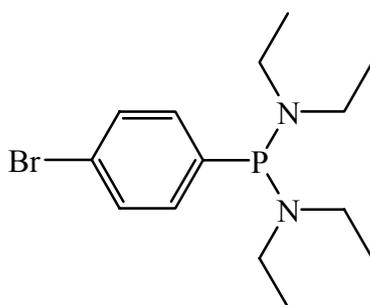
Smp.: $156\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = -5.82$ (s, 3 P, Ph_2P) -6.59 (s, 1 P, PPh_3)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.11\text{--}7.18$ (m, 24 H, *o*-Phenyl-/en-H), $6.94\text{--}7.12$ (m, 18 H, *m,p*-Phenyl-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 139.22$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, *i*-Phenylen-C), 137.91 (d, $^1J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, *i*-Phenylen-C), 137.49 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.26 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz, *o*-Phenyl-C), 134.21 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *o*-Phenylen-C), 133.96 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *o*-Phenylen-C), 128.98 (s, *p*-Phenyl-C), 128.83 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *m*-Phenyl-C)

MS (EI, 12 eV, T $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = $814(42)$ [M^+], $630(75)$ [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{P}$], $554(12)$ [$\text{M}^+ - \text{Ph}_3\text{P}^+ - 2\text{H}$], $262(15)$ [Ph_3P]

1-Brom-4-bis(diethylamino)phosphinobenzen 171

Summenformel: $C_{14}H_{24}BrN_2P$

Molekulargewicht: 331,23

Zu 10.5 mL (16.8 mmol) *n*-Butyllithium werden bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.03 g (16.8 mmol) 1,4-Dibrombenzen in 20 mL THF langsam zugetropft. Nach 10 Minuten Rühren werden 3.53 g (16.8 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan in 10 mL THF zügig zugegeben und 10 Minuten nachgerührt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende zähe Öl in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen. Der entstehende Niederschlag von Lithiumhalogeniden wird über eine Fritte G4 / Celite abfiltriert und zweimal mit je 20 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein zähes rotes Öl, das sich nach Zugabe von kaltem Ethanol bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfärbt. Aus der Lösung kristallisiert das gewünschte Produkt bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute 3.50 g (10.6 mmol), 63 % d. Th. (bezogen auf 1,4-Dibrombenzen)

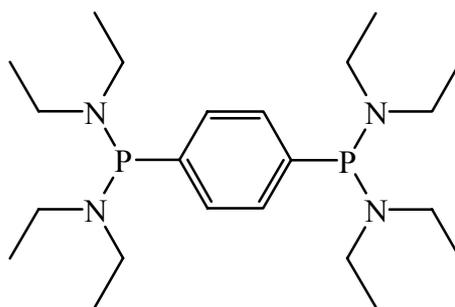
Smp.: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 94.85$ (s, $P(NEt_2)_2$)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.33\text{--}7.39$ (m, 2 H, *m*-Phenylen-H(3,5)), $7.23\text{--}7.29$ (m, 2 H, *o*-Phenylen-H(2,6))

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 140.38$ (d, $^1J_{PC} = 0.6$ Hz, *i*-Phenylen-C(4)), 131.74 (d, $^2J_{PC} = 16.4$ Hz, *o*-Phenylen-C(3,5)), 130.24 (d, $^3J_{PC} = 2.9$ Hz, *m*-Phenylen-C(2,6)), 120.72 (d, $^4J_{PC} = 3.5$ Hz, *p*-Phenylen-C(1)), 41.75 (d, $^2J_{PC} = 17.1$ Hz, $C(10,13,15,17)H_2$), 13.36 (d, $^3J_{PC} = 3.2$ Hz, $C(11,14,16,18)H_3$)

MS (EI, 16 eV, $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = 330(37) [M^+], 258(100) [$M^+ - (C_4H_{10}N^+) + H$], 187(29) [$M^+ - 2$ (72)], 175(36) [$M^+ - (C_4H_{10}N)_2P^+$], 72(18) [$C_4H_{10}N^+$]

1,4-Di[bis(diethylamino)]phosphinobenzen 173Summenformel: C₂₂H₄₄N₄P₂

Molekulargewicht: 426,56

Zu 1 mL (1.6 mmol) *n*-Butyllithium werden bei – 70 °C 0.53 g (1.6 mmol) **171** in 5 mL THF langsam zugetropft. Nach 10 Minuten Rühren werden 0.34 g (1.6 mmol) Bis(diethylamino)-chlorphosphan in 3 mL THF zügig zugegeben und nochmals 10 Minuten nachgerührt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 10 mL *c*-Hexan aufgenommen. Der entstehende Niederschlag von Lithiumhalogeniden wird über eine Fritte G4 / Celite abfiltriert und zweimal mit je 5 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein farbloser Feststoff.

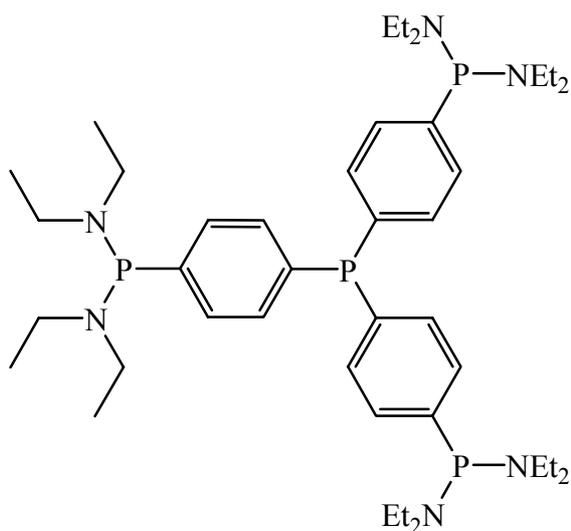
Ausbeute: 0.50 g (1.1 mmol), 68 % d. Th. (bezogen auf **171**)

Smp.: 40 °C

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 97.42 (s, P(NEt₂)₂)

¹H-NMR (C₆D₆) δ = 7.68 (t, 4 H, ²J_{PH} = 3.8 Hz, Phenylen-H), 3.14–2.98 (m, 16 H, CH₂), 1.04 (t, 24 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ = 141.71 (t, ¹J_{PC} = 2.1 Hz, *i*-Phenylen-C(1,4)), 131.33 (d, ²J_{PC} = 19.0 Hz, Phenylen-C)

Tri[4-bis(diethylamino)]phosphinophenylphosphan 174

Summenformel: $C_{42}H_{72}N_6P_4$
 Molekulargewicht: 784,96

Zu 4.2 mL (6.7 mmol) *n*-Butyllithium in 10 mL THF werden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.22 g (6.7 mmol) **171** in 20 mL THF langsam zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren werden 0.31 g (2.2 mmol) Phosphortrichlorid in 10 mL THF langsam zugegeben und 1 Stunde nachgerührt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 15 mL *c*-Hexan aufgenommen. Der entstehende Niederschlag von Lithiumhalogeniden wird über eine Fritte G4 / Celite abfiltriert und zweimal mit je 5 mL *c*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 mL Ethanol aufgenommen. Aus der Lösung fällt das gewünschte Produkt bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ als feinkristalliner Feststoff aus.

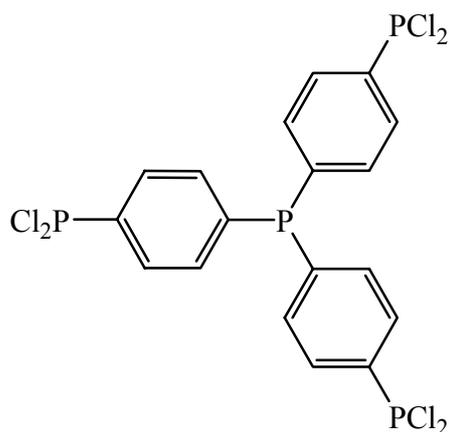
Ausbeute: 0.73 g (1 mmol); 46 % d. Th. (bezogen auf Phosphortrichlorid)

Smp.: $93\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 96.8$ (d, 3 P, $^5J_{\text{PP}} = 3.8$ Hz, $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}$), -7.4 (q, $^5J_{\text{PP}} = 3.8$ Hz, Phenylen₃P)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.71\text{--}7.5$ (m, 12 H, Phenylen-H), $3.13\text{--}2.84$ (m, 24 H, CH_2), $1.07\text{--}0.87$ (m, 38 H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 142.21$ (s, 3 C, *i*-Phenylen-C), 132.80 (dd, 6 C, $^2J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, Phenylen-C), 130.27 (dd, 6 C, $^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, Phenylen-C), 41.90 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 13.41 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

Tri(dichlorphosphinophenyl)phosphan 175Summenformel: $C_{18}H_{12}Cl_6P_4$

Molekulargewicht: 564,90

Zu einer Lösung von 0.73 g (1.04mmol) **174** in 30 mL Diethylether werden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 12 Äquivalente einer gesättigten Chlorwasserstofflösung in Diethylether getropft. Nach 15 Minuten Rühren bei gleicher Temperatur wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ausgefallenes Diethylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert, mit wenig Diethylether nachgewaschen und das Lösemittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.48 g (0.84 mmol); 81 % d. Th. (bezogen auf **174**)

Smp.: $87\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 158.8$ (d, 3 P, $^5J_{PP} = 3.8$ Hz, PCl_2), -4.8 (q, 1 P, $^5J_{PP} = 3.4$ Hz, Phenylen₃P)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 7.71\text{--}7.5$ (m, 12 H, Phenylen-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta = 144.78$ (d, $^1J_{PC} = 16.4$ Hz, *i*-Phenylen-C(1)), 140.12 (d, $^1J_{PC} = 52.3$ Hz, *i*-Phenylen-C(4)), 136.56 (d, $^1J_{PC} = 11.8$ Hz, *i*-Phenyl-C), 134.33 (d, $^3J_{PC} = 20.2$ Hz, *o*-Phenyl-C), 133.69 (dd, $^2J_{PC} = 18.69$ Hz, $^3J_{PC} = 7.6$ Hz, *o*-Phenylen-C), 130.02 (dd, $^2J_{PC} = 30.9$ Hz, $^3J_{PC} = 6.1$ Hz, *o*-Phenylen-C), 129.37 (s, *p*-Phenyl-C), 128.99 (d, $^3J_{PC} = 7.2$ Hz, *m*-Phenyl-C)

5 Literaturverzeichnis

- [1] C. Boelsen, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **1996**.
- [2] H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 151; H. H. Karsch, R. Richter, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 185; H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380; H. H. Karsch, B. Deubelly, U. Keller, O. Steigelmann, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 671; H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610; H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 95; H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, *Organometallics* **1993**, *12*, 2757; H. H. Karsch, G. Ferazin, H. Kooijman, O. Steigelmann, A. Schier, P. Bissinger, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 151; H. H. Karsch, G. Ferazin, P. Bissinger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 505; K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 33.
- [3] K. Issleib, H. P. Abicht, *Journal f. prakt. Chemie* **1970**, *312*, 456-65.
- [4] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65-71.
- [5] P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-75.
- [6] C. Elschenbroich, A. Slazer, *Organometalchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [7] E. J. Fernandez, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, E. Olmos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2891.
- [8] D. J. Brauer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *J. Organometal. Chem.* **1986**, *299*, 137-42.
- [9] G. Fraenkel, W. R. Winchester, P. G. Williard, *Organometallics* **1989**, *8*, 2308-11.
- [10] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827-28.
- [11] M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1323-4.
- [12] H. Koster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [13] H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1416-26.
- [14] L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 220-2.
- [15] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 47-59.
- [16] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **1986**, *5*, 1664-70.
- [17] D. J. Peterson, *Organometal. Chem. Rev. A* **1972**, *7*, 295-358.
- [18] R. Appel, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2063-75.
- [19] G. Haubrich, Inaugural-Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **1982**.
- [20] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7015.
- [21] N. Poetschke, M. Nieger, M. A. Khan, E. Niecke, M. T. Ashby, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4087-93.
- [22] G. Müller, V. Knapp, M. Winkler, *Zeitschrift für Naturforschung* **2000**, *55b*, 1114-20.
- [23] E. A. Carter, W. A. Goddard, III., *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998.
- [24] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [25] J. Radseck, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **1997**.
- [26] W. W. Schöllner, **2001**.
- [27] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701-04.
- [28] R. Appel, in *Multiple Bonds an Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, pp. 157-219.
- [29] A. H. Cowley, D. J. Mitchel, M. H. Whangboo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5224.
- [30] O. Guerret, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 486-93.

- [31] W. W. Schöllner, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 5.
- [32] A. Igau, A. Baceiredo, A. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853-54.
- [33] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92-94.
- [34] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, A. Foucaud, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5535.
- [35] G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, W. W. Schöllner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2191-2.
- [36] J. Peters, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **1982**.
- [37] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721-23.
- [38] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [39] J. Thomaier, G. Alcaraz, H. Grützmacher, H. Hillebrecht, C. Marchand, U. Heim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 91-97.
- [40] H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287-344.
- [41] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8829; N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Organometallics* **1995**, *14*, 1578.
- [42] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomsen, *Organic chemistry of free stable radicals*, Academic Press, New York, **1968**.
- [43] S. F. Nelsen, in *Free Radicals, Vol. 2* (Ed.: J. Kochi), Wiley, New York, **1973**.
- [44] G. Chachaty, C. Mathieu, A. Mercier, P. Tordo, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 46.
- [45] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- [46] B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 609.
- [47] S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, U. Röthlisberger, H. Grützmacher", *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 749-51.
- [48] Y. Canac, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, D. Gigmes, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7579-80.
- [49] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 351.
- [50] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640; E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 640.
- [51] R. A. Kaba, D. Griller, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6202-3.
- [52] Medenhall, Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3422.
- [53] H. H. Karsch, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *95* - 105.
- [54] S. Loss, C. Widauer, H. Ruegger, H. Gruetzmacher, in *XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC15)*, Sendai, Japan, **2001**.
- [55] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [56] M. Grzeszczuk, C. E. Smith, *Electroanal. Chem.* **1983**, *157*, 205.
- [57] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1 ed., VCH, Weinheim; Basel; Cambridge; New York, NY, **1987**.
- [58] G. G. Eberhardt, W. A. Butte, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2928-32.
- [59] J. C. Bookham, W. J. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 489-94.
- [60] L. T. Scott, M. Unno, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7823.
- [61] P. Blenkinsop, D. Pillete, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2165-6.
- [62] E. Lindner, M. Kemmler, T. Scheller, H. A. Mayer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5489.
- [63] D. B. Grotjahn, C. Joubert, *Organometallics* **1995**, *14*, 5171-7; V. S. Reddy, D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, A. R. Ketring, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1753.
- [64] H. D. Empsall, E. L. Hyde, D. Pawson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1292.

- [65] J. Bank, O. Gevert, W. Wolfsberger, H. Werner, *Organometallics* **1995**, *14*, 4972.
- [66] M. M. Taqui Khan, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 33; A. L. Balch, S. P. Rowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6139-40.
- [67] Y. Okada, T. Minami, Y. Sasaki, Y. Umezumi, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3905-8.
- [68] S.-E. Bouadoud, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3765; D. A. Knight, D. J. Cole-Hamilton, D. C. Cupertino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3051; P. Crochet, B. Demerseman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2173-6.
- [69] M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, in *Inorganic Synthesis, Vol. 25* (Ed.: H. R. Allcock), John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**, S. 129; A. Ecke, W. Keim, M. C. Bonnet, I. Tkatchenko, F. Dahan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5302.
- [70] D. Hedden, M. D. Roundhill, *Inorganic Synthesis* **1990**, *27*, 322.
- [71] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 353.
- [72] D. A. Blinn, R. S. Bulton, V. Farazi, M. K. Neeb, C. L. Tapley, T. E. Trehearne, s. D. West, T. L. Kruber, B. N. Storhoff, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 143.
- [73] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 644-5.
- [74] S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3500.
- [75] C. Loeber, D. Matt, A. D. Cian, J. Fisher, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 297.
- [76] G. Märkel, M. Reiss, P. Kreitmeier, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2439-41.
- [77] F. J. Feher, J. J. Schwab, S. H. Phillips, A. Eklund, E. Martinez, *Organometallics* **1995**, *14*, 4452-3.
- [78] N. S. Hosmane, K.-J. Lu, A. H. Cowley, M. A. Mardones, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1325.
- [79] S. Yamago, M. Yanagawa, E. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2093.
- [80] B. R. Cameron, F. C. J. M. v. Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, 2802.
- [81] M. T. Reetz, J. Rudolph, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2405.
- [82] V. Sunjic, I. Habus, G. Snatzke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 295.
- [83] G. P. Sollott, E. Howard, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4034.
- [84] D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717-23.
- [85] R. A. Baldwin, M. T. Cheng, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1572-77.
- [86] N. Imaki, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 27-32.
- [87] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schuhmann, J. Blum, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 841-51.
- [88] T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1487-88.
- [89] T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717-23.
- [90] D. Villemin, P.-A. Jaffrès, B. Nechab, F. Courivaud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6581-84.
- [91] M. H. J. M. De Croon, J. W. E. Coenen, *Journal of Molecular Catalysis* **1981**, *11*, 301-11.
- [92] M. J. Jorgenson, *Org. React.* **1971**, *18*, 1; R. Levine, M. J. Karten, W. M. Kadunce, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1770; G. M. Rubottom, C.-w. Kim, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1550-2.
- [93] S. Pawlenko, in *Metallorganische Verbindungen, Vol. 13,5*, 4 ed. (Eds.: O. Bayer, E. Müller), Thieme, Stuttgart, New York, **1980**, S. 181.
- [94] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Reactions and Synthesis, Vol. B*, Third Edition ed., Plenum Press, New York, London, **1991**.
- [95] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 748-53.
- [96] D. Wittenberg, H. Gilman, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1063; A. M. Aguiar, J. Beisler, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1001; A. M. Aguiar, J. Giacin, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 674.
- [97] G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 504-13.

- [98] H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201-10.
- [99] H. Gilman, Pacevitz, Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1514-9; G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303-09.
- [100] J. Tyler, L. H. Sommer, in *Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. Bd. 57 Ni [B]* (Ed.: Gmelin), pp. 821-23.
- [101] G. K. Rickle, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1986**, *A23*, 1287-97.
- [102] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. N. FRS, *Phosphorus: The Carbon Copy*, 1 ed., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**.
- [103] S. Lacombe, D. Gonbeau, J.-L. Cabioch, B. Pellerin, J.-M. Denis, G. Pfister-Guilouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6964.
- [104] S. Bauer, A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1166; R. Vaumas, A. Marinetti, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 411.
- [105] G. d. Lauzon, C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1272; C. Charrier, H. Bonnard, G. d. Lauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871-7.
- [106] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1953.
- [107] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1617.
- [108] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36*, 16.
- [109] M. Yoshifuji, T. Nitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1733-34; M. Yoshifuji, H. Kawanami, Y. Kawai, K. Toyota, M. Yasunami, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1053-56.
- [110] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, M. I. Povolotskii, L. K. Polyachenko, L. N. Markovski, *J. Gen. Chem. USSR* **1986**, *56*, 1044; V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *J. Gen. Chem. USSR* **1989**, *59*, 1528.
- [111] M. El-Deek, M. A. Hassen, S. El-Haroshary, *J. Indian Chem. Soc.* **1981**, *58*, 197-99.
- [112] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopoldina* **1985**, *59*, 55-68; C. Müller, R. Bartsch, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 141-48.
- [113] A. B. Burg, R. I. Wagner, in *A.P.2934564*, American Potash & Chemical Corp., **1957**.
- [114] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756.
- [115] G. P. Matveicheva, T. L. Krasnova, G. M. Apal'kova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, E. F. Bugerenko, E. A. Chernyshev, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1433.
- [116] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994.
- [117] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916-9.
- [118] J.-M. Brunel, R. Villard, G. Buono, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4669-72.
- [119] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087-94; M. K. Denk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41-49.
- [120] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222-33.
- [121] T. Weil, B. Prigs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 616; J. W. Akitt, R. H. Cragg, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, *5*, 135.
- [122] H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1936-40.
- [123] W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3625-35.
- [124] U. Honrath, L. Shu-Tang, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 132-43.
- [125] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-63.
- [126] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci,

- C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Revision A.11 ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- [127] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135; H. B. Schlegel, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 43; F. Bernardi, A. Bottini, J. J. W. McDougall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Far. Symp. Chem. Soc.* **1984**, *19*, 137.
- [128] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [129] M. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899; M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899; M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 777; M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3607; M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 542; M. J. S. Dewar, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6771; M. J. S. Dewar, *Organometallics* **1985**, *4*, 1964.
- [130] Roothan, *Rev. Modl. Phys.* **1951**, *23*, 69; J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [131] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **1979**, *13*, 325; M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122; G. W. Trucks, M. J. Frisch, J. L. Andres, H. B. Schlegel, *in prep.* **1988**; H. B. Schlegel, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1976; Y. Yamaguchi, M. J. Frisch, J. Gaw, H. F. Schaefer, III, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 531; R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 185; B. G. Johnson, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1993**, *100*, 7429; R. E. Stratmann, J. C. Burant, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 10175.
- [132] D. R. Salahub, M. C. Zerner, ACS, Washington, D.C., **1989**; R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**; J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, *B 45*, 13244; J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.* **1992**, *B46*, 1280; J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, Springer-Verlag, New York, **1991**; C. Sosa, C. Lee, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8004; J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1280; G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7528; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173; A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155; P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 499; P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. S. Ashvar, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 103; P. J. Stephens, F. J. Devlin, M. J. Frisch, C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9003.
- [133] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [134] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [135] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, *23*, 1833-40; R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1841-6; R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2338-42; R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2343-6.
- [136] D. D. Perrin, W. L. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3 ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [137] W. R. Bamford, P. C. Pant, *J. Chem. Soc.* **1967**, *C*, 1470-2.
- [138] R. H. Kriehle, J. R. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1810.
- [139] C. Eaborn, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 905-09.
- [140] G. Haubrich, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **1982**.
- [141] M. G. Russell, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7995-98.

6 Kristallographischer Anhang

Kristallographische Daten der Verbindungen **4**, **5*49**, **81**, **85**, **101**, **102**, **141**, **150**, **151** und **169**

6.1 Lithium-Bis(trimethylsilyl)diphenylphospinomethanid 4

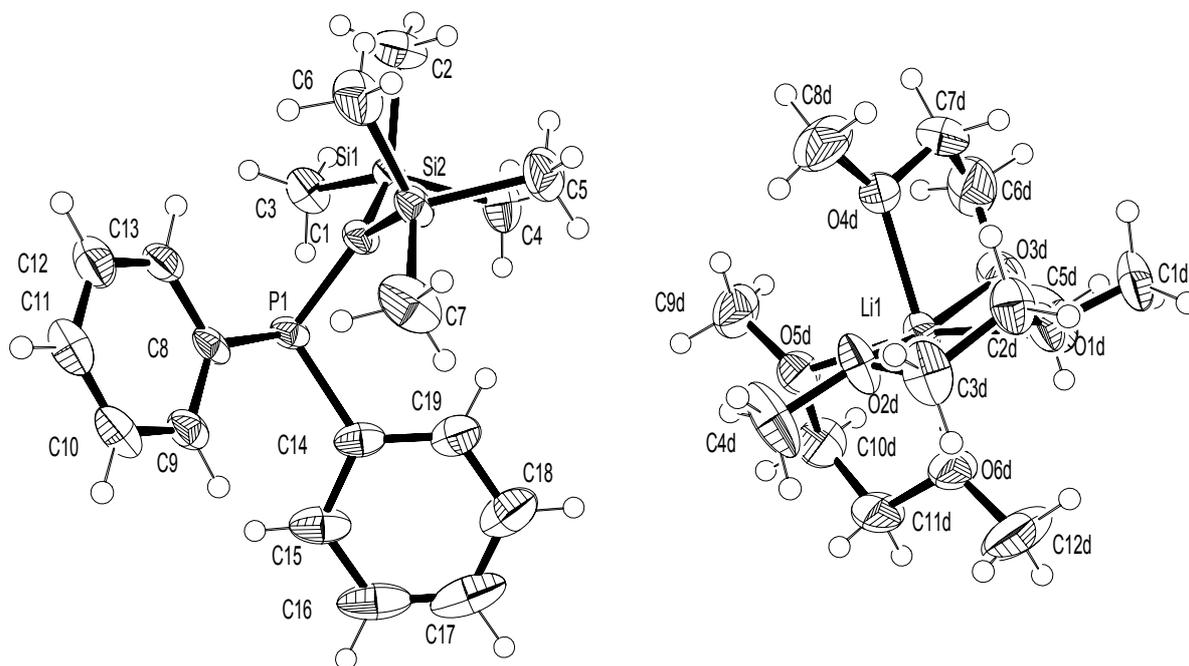


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk71.

Identification code	nk71
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₈ P Si ₂ - Li (dme) ₃
Formula weight	620.86
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuKα)
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2 (no.18)
Unit cell dimensions	a = 13.384(1) Å α = 90 deg.
	b = 27.682(1) Å β = 90 deg.
	c = 10.265(1) Å γ = 90 deg.
Volume	3803.1(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.084 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.522 mm ⁻¹
F(000)	1352
Crystal size	0.45 x 0.13 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.19 to 67.88 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 33, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	7388 / 6931 [R(int) = 0.0509]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.819 and 0.269
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6931 / 0 / 370

Goodness-of-fit on F^2	1.054
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0580$, $wR2 = 0.1425$
R indices (all data)	$R1 = 0.0731$, $wR2 = 0.1508$
Absolute structure parameter	-0.05(3)
Largest diff. peak and hole	0.272 and -0.327 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk71. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2691(1)	6760(1)	4287(1)	28(1)
Si(1)	1151(1)	6097(1)	3133(1)	29(1)
Si(2)	3367(1)	5725(1)	3355(1)	34(1)
C(1)	2441(3)	6202(1)	3554(3)	29(1)
C(2)	1005(4)	5735(2)	1585(4)	53(1)
C(3)	399(3)	6665(2)	2898(4)	43(1)
C(4)	425(4)	5730(2)	4367(5)	55(1)
C(5)	2886(4)	5110(2)	3835(5)	53(1)
C(6)	3817(4)	5639(2)	1625(5)	54(1)
C(7)	4542(4)	5810(2)	4327(6)	64(1)
C(8)	3953(3)	6941(1)	3740(4)	29(1)
C(9)	4720(3)	7130(1)	4507(4)	35(1)
C(10)	5622(3)	7278(1)	3948(5)	45(1)
C(11)	5776(3)	7242(2)	2629(5)	49(1)
C(12)	5020(3)	7062(1)	1857(5)	47(1)
C(13)	4121(3)	6917(1)	2394(4)	35(1)
C(14)	2869(3)	6682(2)	6073(3)	37(1)
C(15)	3072(3)	7072(2)	6892(4)	49(1)
C(16)	3062(4)	7019(2)	8235(5)	65(2)
C(17)	2811(4)	6590(3)	8803(5)	74(2)
C(18)	2596(4)	6203(2)	8017(4)	66(1)
C(19)	2623(3)	6247(2)	6673(4)	47(1)
Li(1)	2445(5)	3808(2)	8240(6)	35(1)
C(1D)	2886(4)	2681(1)	8720(5)	53(1)
O(1D)	3279(2)	3157(1)	8659(3)	40(1)
C(2D)	4187(3)	3175(2)	7950(5)	45(1)
C(3D)	4646(3)	3659(2)	8154(6)	54(1)
O(2D)	3915(2)	4015(1)	7853(3)	50(1)
C(4D)	4321(4)	4491(2)	7933(8)	80(2)
C(5D)	404(5)	3379(2)	9390(7)	90(2)
O(3D)	1082(2)	3425(1)	8343(3)	53(1)

C(6D)	632(4)	3380(2)	7105(6)	76(2)
C(7D)	1395(5)	3329(2)	6101(5)	70(2)
O(4D)	2121(2)	3691(1)	6273(3)	49(1)
C(8D)	2761(5)	3768(2)	5174(5)	75(2)
C(9D)	1369(5)	4745(2)	7089(5)	64(1)
O(5D)	1888(2)	4545(1)	8157(3)	43(1)
C(10D)	1453(5)	4665(2)	9350(5)	64(2)
C(11D)	2105(5)	4499(2)	10420(4)	64(2)
O(6D)	2348(3)	4011(1)	10225(3)	54(1)
C(12D)	2942(6)	3812(3)	11244(5)	102(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk71.

P(1)-C(1)	1.751(3)
P(1)-C(8)	1.849(4)
P(1)-C(14)	1.862(4)
Si(1)-C(1)	1.804(4)
Si(1)-C(3)	1.884(4)
Si(1)-C(2)	1.889(4)
Si(1)-C(4)	1.891(4)
Si(2)-C(1)	1.821(3)
Si(2)-C(7)	1.878(5)
Si(2)-C(5)	1.886(4)
Si(2)-C(6)	1.890(5)
C(8)-C(9)	1.396(5)
C(8)-C(13)	1.401(5)
C(9)-C(10)	1.398(6)
C(10)-C(11)	1.373(6)
C(11)-C(12)	1.378(6)
C(12)-C(13)	1.383(6)
C(14)-C(19)	1.391(6)
C(14)-C(15)	1.395(5)
C(15)-C(16)	1.387(7)
C(16)-C(17)	1.366(8)
C(17)-C(18)	1.371(8)
C(18)-C(19)	1.385(6)
Li(1)-O(2D)	2.087(7)
Li(1)-O(4D)	2.091(7)
Li(1)-O(3D)	2.114(7)
Li(1)-O(6D)	2.118(7)
Li(1)-O(1D)	2.164(6)

Li(1)-O(5D)	2.172(6)
C(1D)-O(1D)	1.421(5)
O(1D)-C(2D)	1.418(5)
C(2D)-C(3D)	1.488(6)
C(3D)-O(2D)	1.424(5)
O(2D)-C(4D)	1.426(5)
C(5D)-O(3D)	1.412(6)
O(3D)-C(6D)	1.412(6)
C(6D)-C(7D)	1.456(8)
C(7D)-O(4D)	1.409(6)
O(4D)-C(8D)	1.432(6)
C(9D)-O(5D)	1.412(5)
O(5D)-C(10D)	1.396(5)
C(10D)-C(11D)	1.477(7)
C(11D)-O(6D)	1.401(5)
O(6D)-C(12D)	1.425(6)
C(1)-P(1)-C(8)	106.41(16)
C(1)-P(1)-C(14)	110.22(18)
C(8)-P(1)-C(14)	102.35(17)
C(1)-Si(1)-C(3)	114.05(17)
C(1)-Si(1)-C(2)	112.69(18)
C(3)-Si(1)-C(2)	106.2(2)
C(1)-Si(1)-C(4)	114.7(2)
C(3)-Si(1)-C(4)	105.1(2)
C(2)-Si(1)-C(4)	103.1(2)
C(1)-Si(2)-C(7)	114.81(18)
C(1)-Si(2)-C(5)	113.1(2)
C(7)-Si(2)-C(5)	105.1(2)
C(1)-Si(2)-C(6)	114.40(18)
C(7)-Si(2)-C(6)	104.4(3)
C(5)-Si(2)-C(6)	104.0(2)
P(1)-C(1)-Si(1)	115.32(19)
P(1)-C(1)-Si(2)	123.9(2)
Si(1)-C(1)-Si(2)	120.52(19)
C(9)-C(8)-C(13)	117.1(4)
C(9)-C(8)-P(1)	127.0(3)
C(13)-C(8)-P(1)	115.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.0(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.8(4)
C(10)-C(11)-C(12)	118.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(4)

C(12)-C(13)-C(8)	121.3(4)
C(19)-C(14)-C(15)	116.7(4)
C(19)-C(14)-P(1)	120.4(3)
C(15)-C(14)-P(1)	121.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.0(5)
C(17)-C(16)-C(15)	121.2(5)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(5)
C(17)-C(18)-C(19)	120.8(5)
C(18)-C(19)-C(14)	121.5(4)
O(2D)-Li(1)-O(4D)	93.1(3)
O(2D)-Li(1)-O(3D)	164.0(3)
O(4D)-Li(1)-O(3D)	78.0(2)
O(2D)-Li(1)-O(6D)	99.7(3)
O(4D)-Li(1)-O(6D)	163.3(3)
O(3D)-Li(1)-O(6D)	91.8(3)
O(2D)-Li(1)-O(1D)	77.3(2)
O(4D)-Li(1)-O(1D)	99.8(3)
O(3D)-Li(1)-O(1D)	91.0(2)
O(6D)-Li(1)-O(1D)	93.5(3)
O(2D)-Li(1)-O(5D)	93.4(3)
O(4D)-Li(1)-O(5D)	92.1(3)
O(3D)-Li(1)-O(5D)	100.2(3)
O(6D)-Li(1)-O(5D)	76.6(2)
O(1D)-Li(1)-O(5D)	165.2(3)
C(2D)-O(1D)-C(1D)	111.9(3)
C(2D)-O(1D)-Li(1)	108.1(3)
C(1D)-O(1D)-Li(1)	126.3(3)
O(1D)-C(2D)-C(3D)	108.3(3)
O(2D)-C(3D)-C(2D)	108.0(3)
C(3D)-O(2D)-C(4D)	111.5(4)
C(3D)-O(2D)-Li(1)	114.6(3)
C(4D)-O(2D)-Li(1)	127.0(3)
C(6D)-O(3D)-C(5D)	113.8(5)
C(6D)-O(3D)-Li(1)	111.5(3)
C(5D)-O(3D)-Li(1)	129.6(4)
O(3D)-C(6D)-C(7D)	110.3(4)
O(4D)-C(7D)-C(6D)	109.1(4)
C(7D)-O(4D)-C(8D)	114.9(4)
C(7D)-O(4D)-Li(1)	112.0(3)
C(8D)-O(4D)-Li(1)	127.8(4)
C(10D)-O(5D)-C(9D)	112.5(3)

C(10D)-O(5D)-Li(1)	109.5(3)
C(9D)-O(5D)-Li(1)	124.6(3)
O(5D)-C(10D)-C(11D)	109.4(4)
O(6D)-C(11D)-C(10D)	109.3(4)
C(11D)-O(6D)-C(12D)	113.4(4)
C(11D)-O(6D)-Li(1)	114.0(3)
C(12D)-O(6D)-Li(1)	124.7(4)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk71.

C(8)-P(1)-C(1)-Si(1)	-146.70(19)
C(14)-P(1)-C(1)-Si(1)	103.1(2)
C(8)-P(1)-C(1)-Si(2)	39.2(3)
C(14)-P(1)-C(1)-Si(2)	-71.1(3)
C(3)-Si(1)-C(1)-P(1)	23.9(3)
C(2)-Si(1)-C(1)-P(1)	145.1(2)
C(4)-Si(1)-C(1)-P(1)	-97.3(3)
C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-161.8(2)
C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-40.6(3)
C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	77.0(3)
C(7)-Si(2)-C(1)-P(1)	13.5(3)
C(5)-Si(2)-C(1)-P(1)	134.0(3)
C(6)-Si(2)-C(1)-P(1)	-107.2(3)
C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-160.3(3)
C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-39.8(3)
C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	79.0(3)
C(1)-P(1)-C(8)-C(9)	-135.2(3)
C(14)-P(1)-C(8)-C(9)	-19.5(3)
C(1)-P(1)-C(8)-C(13)	49.9(3)
C(14)-P(1)-C(8)-C(13)	165.5(3)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.3(5)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-176.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.0(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.9(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.4(7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.9(6)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.7(5)
P(1)-C(8)-C(13)-C(12)	177.2(3)
C(1)-P(1)-C(14)-C(19)	-11.5(4)
C(8)-P(1)-C(14)-C(19)	-124.4(3)
C(1)-P(1)-C(14)-C(15)	-179.7(3)

C(8)-P(1)-C(14)-C(15)	67.4(3)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	2.2(6)
P(1)-C(14)-C(15)-C(16)	170.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.8(7)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.0(8)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.6(8)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.1(7)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-0.8(6)
P(1)-C(14)-C(19)-C(18)	-169.6(4)
O(2D)-Li(1)-O(1D)-C(2D)	-24.0(3)
O(4D)-Li(1)-O(1D)-C(2D)	67.0(3)
O(3D)-Li(1)-O(1D)-C(2D)	145.0(3)
O(6D)-Li(1)-O(1D)-C(2D)	-123.1(3)
O(5D)-Li(1)-O(1D)-C(2D)	-75.9(13)
O(2D)-Li(1)-O(1D)-C(1D)	-160.5(3)
O(4D)-Li(1)-O(1D)-C(1D)	-69.5(4)
O(3D)-Li(1)-O(1D)-C(1D)	8.5(4)
O(6D)-Li(1)-O(1D)-C(1D)	100.4(4)
O(5D)-Li(1)-O(1D)-C(1D)	147.6(12)
C(1D)-O(1D)-C(2D)-C(3D)	-168.9(4)
Li(1)-O(1D)-C(2D)-C(3D)	47.8(4)
O(1D)-C(2D)-C(3D)-O(2D)	-52.5(5)
C(2D)-C(3D)-O(2D)-C(4D)	-175.7(4)
C(2D)-C(3D)-O(2D)-Li(1)	31.4(5)
O(4D)-Li(1)-O(2D)-C(3D)	-104.1(4)
O(3D)-Li(1)-O(2D)-C(3D)	-48.6(14)
O(6D)-Li(1)-O(2D)-C(3D)	86.6(4)
O(1D)-Li(1)-O(2D)-C(3D)	-4.8(4)
O(5D)-Li(1)-O(2D)-C(3D)	163.6(3)
O(4D)-Li(1)-O(2D)-C(4D)	107.9(5)
O(3D)-Li(1)-O(2D)-C(4D)	163.4(12)
O(6D)-Li(1)-O(2D)-C(4D)	-61.4(5)
O(1D)-Li(1)-O(2D)-C(4D)	-152.8(5)
O(5D)-Li(1)-O(2D)-C(4D)	15.6(6)
O(2D)-Li(1)-O(3D)-C(6D)	-67.5(14)
O(4D)-Li(1)-O(3D)-C(6D)	-10.2(4)
O(6D)-Li(1)-O(3D)-C(6D)	156.4(4)
O(1D)-Li(1)-O(3D)-C(6D)	-110.0(4)
O(5D)-Li(1)-O(3D)-C(6D)	79.8(4)
O(2D)-Li(1)-O(3D)-C(5D)	139.5(13)
O(4D)-Li(1)-O(3D)-C(5D)	-163.2(5)

O(6D)-Li(1)-O(3D)-C(5D)	3.5(6)
O(1D)-Li(1)-O(3D)-C(5D)	97.1(5)
O(5D)-Li(1)-O(3D)-C(5D)	-73.2(5)
C(5D)-O(3D)-C(6D)-C(7D)	-168.0(5)
Li(1)-O(3D)-C(6D)-C(7D)	34.5(6)
O(3D)-C(6D)-C(7D)-O(4D)	-48.9(6)
C(6D)-C(7D)-O(4D)-C(8D)	-163.9(5)
C(6D)-C(7D)-O(4D)-Li(1)	39.6(5)
O(2D)-Li(1)-O(4D)-C(7D)	150.1(4)
O(3D)-Li(1)-O(4D)-C(7D)	-16.5(4)
O(6D)-Li(1)-O(4D)-C(7D)	-69.8(12)
O(1D)-Li(1)-O(4D)-C(7D)	72.4(4)
O(5D)-Li(1)-O(4D)-C(7D)	-116.4(4)
O(2D)-Li(1)-O(4D)-C(8D)	-2.6(5)
O(3D)-Li(1)-O(4D)-C(8D)	-169.2(4)
O(6D)-Li(1)-O(4D)-C(8D)	137.5(11)
O(1D)-Li(1)-O(4D)-C(8D)	-80.3(4)
O(5D)-Li(1)-O(4D)-C(8D)	90.9(4)
O(2D)-Li(1)-O(5D)-C(10D)	-120.2(4)
O(4D)-Li(1)-O(5D)-C(10D)	146.5(4)
O(3D)-Li(1)-O(5D)-C(10D)	68.4(4)
O(6D)-Li(1)-O(5D)-C(10D)	-21.1(4)
O(1D)-Li(1)-O(5D)-C(10D)	-69.9(14)
O(2D)-Li(1)-O(5D)-C(9D)	102.3(4)
O(4D)-Li(1)-O(5D)-C(9D)	9.0(5)
O(3D)-Li(1)-O(5D)-C(9D)	-69.1(5)
O(6D)-Li(1)-O(5D)-C(9D)	-158.6(4)
O(1D)-Li(1)-O(5D)-C(9D)	152.6(12)
C(9D)-O(5D)-C(10D)-C(11D)	-172.6(5)
Li(1)-O(5D)-C(10D)-C(11D)	44.4(5)
O(5D)-C(10D)-C(11D)-O(6D)	-50.8(6)
C(10D)-C(11D)-O(6D)-C(12D)	-177.4(5)
C(10D)-C(11D)-O(6D)-Li(1)	31.9(6)
O(2D)-Li(1)-O(6D)-C(11D)	84.5(4)
O(4D)-Li(1)-O(6D)-C(11D)	-55.0(13)
O(3D)-Li(1)-O(6D)-C(11D)	-106.7(4)
O(1D)-Li(1)-O(6D)-C(11D)	162.2(4)
O(5D)-Li(1)-O(6D)-C(11D)	-6.7(4)
O(2D)-Li(1)-O(6D)-C(12D)	-62.4(6)
O(4D)-Li(1)-O(6D)-C(12D)	158.1(11)
O(3D)-Li(1)-O(6D)-C(12D)	106.4(6)

O(1D)-Li(1)-O(6D)-C(12D)	15.3(6)
O(5D)-Li(1)-O(6D)-C(12D)	-153.6(5)

6.2 Bis(trimethylsilyl)methyldiphenylphosphoniumheptachlorogallanate 5

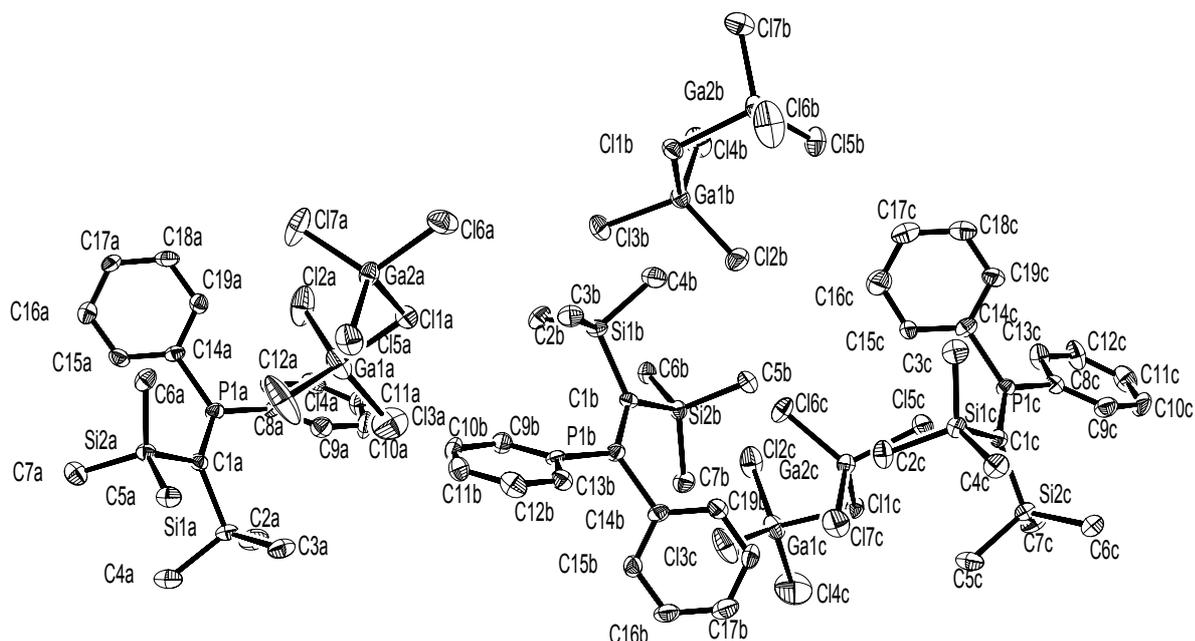


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk199.

Identification code	nk199_m
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₈ Cl ₇ Ga ₂ P Si ₂
Formula weight	731.15
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.4056(1) Å alpha = 89.039(1) deg. b = 11.6632(1) Å beta = 84.425(1) deg. c = 43.1135(7) Å gamma = 81.510(1) deg.
Volume	4655.56(10) Å ³
Z, Calculated density	6, 1.565 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.476 mm ⁻¹
F(000)	2196
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.37 to 25.00 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -48 ≤ l ≤ 51
Reflections collected / unique	29802 / 15323 [R(int) = 0.0538]
Completeness to theta = 25.00	93.5 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.6931 and 0.6037
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15323 / 0 / 838

Goodness-of-fit on F^2	0.946
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1219
R indices (all data)	R1 = 0.0943, wR2 = 0.1368
Largest diff. peak and hole	2.446 (near Ga) and -1.184 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk199. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1A)	3771(1)	9235(1)	1048(1)	41(1)
Ga(2A)	6406(1)	6593(1)	725(1)	27(1)
Cl(1A)	4920(1)	7397(1)	1151(1)	29(1)
Cl(2A)	1828(2)	9037(2)	852(1)	57(1)
Cl(3A)	3397(2)	9970(2)	1513(1)	65(1)
Cl(4A)	5286(2)	10013(2)	751(1)	84(1)
Cl(5A)	8278(2)	7445(2)	659(1)	42(1)
Cl(6A)	6926(2)	4842(1)	887(1)	43(1)
Cl(7A)	5016(2)	6787(2)	358(1)	53(1)
Ga(1B)	278(1)	3473(1)	2611(1)	26(1)
Ga(2B)	2634(1)	556(1)	2496(1)	33(1)
Cl(1B)	1896(2)	2323(1)	2265(1)	29(1)
Cl(2B)	1426(2)	3803(1)	2997(1)	40(1)
Cl(3B)	-168(2)	4987(1)	2323(1)	41(1)
Cl(4B)	-1546(2)	2577(2)	2706(1)	48(1)
Cl(5B)	1932(2)	669(1)	2981(1)	39(1)
Cl(6B)	4904(2)	313(2)	2389(1)	71(1)
Cl(7B)	1502(2)	-603(2)	2261(1)	62(1)
Ga(1C)	460(1)	8888(1)	4198(1)	34(1)
Ga(2C)	3201(1)	6181(1)	4062(1)	24(1)
Cl(1C)	1722(1)	7312(1)	4435(1)	28(1)
Cl(2C)	-1431(2)	8305(2)	4058(1)	49(1)
Cl(3C)	1904(2)	9380(2)	3826(1)	57(1)
Cl(4C)	-44(3)	10071(2)	4580(1)	88(1)
Cl(5C)	3531(2)	4559(1)	4313(1)	35(1)
Cl(6C)	1952(2)	6099(1)	3676(1)	36(1)
Cl(7C)	5145(2)	6936(2)	3976(1)	44(1)
P(1A)	-141(2)	12523(1)	871(1)	22(1)
Si(1A)	1636(2)	14224(1)	1155(1)	23(1)
Si(2A)	2449(2)	13177(1)	446(1)	22(1)
C(1A)	1234(5)	13245(4)	833(1)	20(1)
C(2A)	68(6)	14620(6)	1445(2)	40(2)

C(3A)	3215(6)	13493(5)	1351(2)	36(2)
C(4A)	2012(6)	15591(5)	963(2)	38(2)
C(5A)	4316(5)	13206(5)	546(1)	29(2)
C(6A)	2463(6)	11792(5)	235(1)	28(2)
C(7A)	1833(6)	14464(5)	201(2)	34(2)
C(8A)	-1017(5)	12141(5)	1233(1)	19(1)
C(9A)	-209(6)	11777(5)	1479(2)	30(2)
C(10A)	-917(7)	11497(6)	1761(2)	38(2)
C(11A)	-2392(7)	11541(6)	1796(2)	39(2)
C(12A)	-3189(6)	11844(5)	1548(2)	32(2)
C(13A)	-2521(6)	12133(5)	1264(2)	27(2)
C(14A)	-901(5)	12011(5)	549(1)	22(1)
C(15A)	-1166(6)	12725(5)	295(2)	26(2)
C(16A)	-1716(6)	12330(5)	39(2)	30(2)
C(17A)	-2009(6)	11200(5)	36(2)	30(2)
C(18A)	-1753(6)	10475(5)	290(2)	30(2)
C(19A)	-1220(5)	10878(5)	547(1)	24(1)
P(1B)	6914(2)	7329(1)	2409(1)	21(1)
Si(1B)	5059(2)	5703(1)	2123(1)	21(1)
Si(2B)	4452(2)	6559(1)	2854(1)	20(1)
C(1B)	5564(5)	6592(4)	2454(1)	18(1)
C(2B)	3423(5)	6479(5)	1953(1)	29(2)
C(3B)	6568(6)	5370(5)	1810(1)	30(2)
C(4B)	4716(6)	4278(5)	2292(2)	33(2)
C(5B)	5077(6)	5183(5)	3060(1)	27(2)
C(6B)	2530(5)	6653(5)	2771(1)	24(1)
C(7B)	4574(6)	7839(5)	3099(1)	29(2)
C(8B)	7699(5)	7789(5)	2046(1)	19(1)
C(9B)	6823(6)	8274(5)	1821(1)	26(2)
C(10B)	7467(6)	8660(5)	1540(2)	33(2)
C(11B)	8948(6)	8547(5)	1487(2)	32(2)
C(12B)	9806(6)	8081(5)	1713(2)	32(2)
C(13B)	9199(6)	7717(5)	1994(1)	25(2)
C(14B)	7777(5)	7803(5)	2722(1)	22(1)
C(15B)	8086(6)	8945(5)	2723(2)	26(2)
C(16B)	8697(6)	9314(6)	2973(2)	33(2)
C(17B)	9072(6)	8568(6)	3213(2)	36(2)
C(18B)	8807(6)	7430(5)	3209(2)	33(2)
C(19B)	8161(6)	7047(5)	2966(1)	27(2)
P(1C)	6468(2)	2347(1)	4273(1)	20(1)
Si(1C)	8985(2)	3023(1)	3833(1)	22(1)

Si(2C)	8320(2)	4027(1)	4549(1)	22(1)
C(1C)	7836(5)	3059(4)	4229(1)	20(1)
C(2C)	8380(6)	4377(5)	3615(2)	35(2)
C(3C)	8888(6)	1711(5)	3599(1)	32(2)
C(4C)	10901(5)	2900(5)	3918(1)	29(2)
C(5C)	8810(6)	5378(5)	4359(2)	36(2)
C(6C)	9876(6)	3258(5)	4744(1)	30(2)
C(7C)	6747(6)	4500(5)	4837(1)	34(2)
C(8C)	5578(6)	1953(5)	4636(1)	22(1)
C(9C)	6324(6)	1694(5)	4892(2)	31(2)
C(10C)	5592(7)	1407(5)	5173(2)	36(2)
C(11C)	4135(7)	1387(5)	5189(2)	38(2)
C(12C)	3387(6)	1602(5)	4931(2)	38(2)
C(13C)	4090(6)	1891(5)	4648(2)	31(2)
C(14C)	5742(5)	1792(5)	3953(1)	23(1)
C(15C)	5314(6)	2518(5)	3708(2)	26(2)
C(16C)	4878(6)	2043(6)	3450(2)	42(2)
C(17C)	4911(6)	855(6)	3428(2)	41(2)
C(18C)	5315(6)	146(6)	3672(2)	37(2)
C(19C)	5708(6)	602(5)	3937(2)	28(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk199.

Ga(1A)-Cl(4A)	2.1151(18)
Ga(1A)-Cl(2A)	2.131(2)
Ga(1A)-Cl(3A)	2.171(2)
Ga(1A)-Cl(1A)	2.3112(16)
Ga(2A)-Cl(7A)	2.1345(19)
Ga(2A)-Cl(5A)	2.1399(16)
Ga(2A)-Cl(6A)	2.1496(18)
Ga(2A)-Cl(1A)	2.3201(15)
Cl(2A)-P(1A)	4.210(2)
Ga(1B)-Cl(2B)	2.1387(19)
Ga(1B)-Cl(4B)	2.1407(17)
Ga(1B)-Cl(3B)	2.1548(17)
Ga(1B)-Cl(1B)	2.3160(14)
Ga(2B)-Cl(6B)	2.1187(17)
Ga(2B)-Cl(5B)	2.1302(18)
Ga(2B)-Cl(7B)	2.161(2)
Ga(2B)-Cl(1B)	2.3171(16)
Ga(1C)-Cl(3C)	2.1258(17)

Ga(1C)-Cl(4C)	2.138(2)
Ga(1C)-Cl(2C)	2.139(2)
Ga(1C)-Cl(1C)	2.3155(16)
Ga(2C)-Cl(6C)	2.1388(18)
Ga(2C)-Cl(7C)	2.1420(16)
Ga(2C)-Cl(5C)	2.1604(16)
Ga(2C)-Cl(1C)	2.3137(14)
Cl(5C)-P(1C)	3.4835(19)
P(1A)-C(1A)	1.638(5)
P(1A)-C(8A)	1.774(6)
P(1A)-C(14A)	1.774(6)
P(1A)-Cl(6A)#1	3.563(2)
Si(1A)-C(2A)	1.847(5)
Si(1A)-C(4A)	1.848(6)
Si(1A)-C(3A)	1.870(6)
Si(1A)-C(1A)	1.913(6)
Si(2A)-C(5A)	1.854(6)
Si(2A)-C(6A)	1.864(6)
Si(2A)-C(7A)	1.874(6)
Si(2A)-C(1A)	1.925(5)
C(8A)-C(9A)	1.390(8)
C(8A)-C(13A)	1.409(7)
C(9A)-C(10A)	1.385(8)
C(10A)-C(11A)	1.374(8)
C(11A)-C(12A)	1.377(9)
C(12A)-C(13A)	1.378(8)
C(14A)-C(15A)	1.382(8)
C(14A)-C(19A)	1.397(7)
C(15A)-C(16A)	1.378(8)
C(16A)-C(17A)	1.386(8)
C(17A)-C(18A)	1.389(9)
C(18A)-C(19A)	1.379(8)
P(1B)-C(1B)	1.631(5)
P(1B)-C(8B)	1.774(6)
P(1B)-C(14B)	1.775(6)
P(1B)-Cl(3B)#2	3.571(2)
P(1B)-Cl(6B)#3	3.711(2)
Si(1B)-C(3B)	1.861(5)
Si(1B)-C(4B)	1.862(6)
Si(1B)-C(2B)	1.873(6)
Si(1B)-C(1B)	1.916(6)

Si(2B)-C(6B)	1.864(5)
Si(2B)-C(5B)	1.867(5)
Si(2B)-C(7B)	1.868(6)
Si(2B)-C(1B)	1.930(5)
C(8B)-C(9B)	1.394(8)
C(8B)-C(13B)	1.397(7)
C(9B)-C(10B)	1.397(8)
C(10B)-C(11B)	1.376(8)
C(11B)-C(12B)	1.379(9)
C(12B)-C(13B)	1.376(8)
C(14B)-C(19B)	1.403(8)
C(14B)-C(15B)	1.405(8)
C(15B)-C(16B)	1.375(8)
C(16B)-C(17B)	1.380(9)
C(17B)-C(18B)	1.387(8)
C(18B)-C(19B)	1.372(8)
P(1C)-C(1C)	1.626(5)
P(1C)-C(14C)	1.771(6)
P(1C)-C(8C)	1.786(6)
P(1C)-Cl(4C)#4	4.209(3)
P(1C)-Cl(2C)#4	4.903(2)
Si(1C)-C(4C)	1.859(5)
Si(1C)-C(3C)	1.866(6)
Si(1C)-C(2C)	1.868(6)
Si(1C)-C(1C)	1.929(5)
Si(2C)-C(7C)	1.861(5)
Si(2C)-C(5C)	1.862(6)
Si(2C)-C(6C)	1.865(6)
Si(2C)-C(1C)	1.925(6)
C(8C)-C(9C)	1.373(8)
C(8C)-C(13C)	1.408(7)
C(9C)-C(10C)	1.395(8)
C(10C)-C(11C)	1.369(8)
C(11C)-C(12C)	1.376(9)
C(12C)-C(13C)	1.389(8)
C(14C)-C(19C)	1.395(7)
C(14C)-C(15C)	1.395(8)
C(15C)-C(16C)	1.374(9)
C(16C)-C(17C)	1.386(9)
C(17C)-C(18C)	1.377(9)
C(18C)-C(19C)	1.373(9)

Cl(4A)-Ga(1A)-Cl(2A)	115.28(10)
Cl(4A)-Ga(1A)-Cl(3A)	113.39(10)
Cl(2A)-Ga(1A)-Cl(3A)	113.13(8)
Cl(4A)-Ga(1A)-Cl(1A)	105.42(6)
Cl(2A)-Ga(1A)-Cl(1A)	107.15(7)
Cl(3A)-Ga(1A)-Cl(1A)	100.86(7)
Cl(7A)-Ga(2A)-Cl(5A)	116.26(8)
Cl(7A)-Ga(2A)-Cl(6A)	114.46(8)
Cl(5A)-Ga(2A)-Cl(6A)	111.66(7)
Cl(7A)-Ga(2A)-Cl(1A)	103.18(6)
Cl(5A)-Ga(2A)-Cl(1A)	109.24(7)
Cl(6A)-Ga(2A)-Cl(1A)	100.23(7)
Ga(1A)-Cl(1A)-Ga(2A)	112.32(7)
Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)	99.10(8)
Cl(2B)-Ga(1B)-Cl(4B)	117.30(8)
Cl(2B)-Ga(1B)-Cl(3B)	112.11(7)
Cl(4B)-Ga(1B)-Cl(3B)	112.85(7)
Cl(2B)-Ga(1B)-Cl(1B)	106.93(6)
Cl(4B)-Ga(1B)-Cl(1B)	106.26(7)
Cl(3B)-Ga(1B)-Cl(1B)	99.40(6)
Cl(6B)-Ga(2B)-Cl(5B)	114.74(9)
Cl(6B)-Ga(2B)-Cl(7B)	115.21(9)
Cl(5B)-Ga(2B)-Cl(7B)	111.53(8)
Cl(6B)-Ga(2B)-Cl(1B)	103.10(7)
Cl(5B)-Ga(2B)-Cl(1B)	108.66(6)
Cl(7B)-Ga(2B)-Cl(1B)	102.21(7)
Ga(1B)-Cl(1B)-Ga(2B)	109.66(6)
Cl(3C)-Ga(1C)-Cl(4C)	115.91(10)
Cl(3C)-Ga(1C)-Cl(2C)	114.89(9)
Cl(4C)-Ga(1C)-Cl(2C)	111.77(9)
Cl(3C)-Ga(1C)-Cl(1C)	105.82(6)
Cl(4C)-Ga(1C)-Cl(1C)	100.80(8)
Cl(2C)-Ga(1C)-Cl(1C)	105.88(7)
Cl(6C)-Ga(2C)-Cl(7C)	116.88(7)
Cl(6C)-Ga(2C)-Cl(5C)	112.66(7)
Cl(7C)-Ga(2C)-Cl(5C)	112.36(7)
Cl(6C)-Ga(2C)-Cl(1C)	106.12(6)
Cl(7C)-Ga(2C)-Cl(1C)	107.03(7)
Cl(5C)-Ga(2C)-Cl(1C)	99.97(6)
Ga(2C)-Cl(1C)-Ga(1C)	109.66(7)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)	130.70(7)

C(1A)-P(1A)-C(8A)	124.7(3)
C(1A)-P(1A)-C(14A)	123.0(3)
C(8A)-P(1A)-C(14A)	112.3(3)
C(1A)-P(1A)-Cl(6A)#1	100.67(19)
C(8A)-P(1A)-Cl(6A)#1	83.92(18)
C(14A)-P(1A)-Cl(6A)#1	85.24(18)
C(1A)-P(1A)-Cl(2A)	103.33(18)
C(8A)-P(1A)-Cl(2A)	84.55(18)
C(14A)-P(1A)-Cl(2A)	79.66(19)
Cl(6A)#1-P(1A)-Cl(2A)	155.87(6)
C(2A)-Si(1A)-C(4A)	106.2(3)
C(2A)-Si(1A)-C(3A)	110.2(3)
C(4A)-Si(1A)-C(3A)	111.9(3)
C(2A)-Si(1A)-C(1A)	112.7(3)
C(4A)-Si(1A)-C(1A)	106.3(3)
C(3A)-Si(1A)-C(1A)	109.5(3)
C(5A)-Si(2A)-C(6A)	107.0(3)
C(5A)-Si(2A)-C(7A)	110.7(3)
C(6A)-Si(2A)-C(7A)	111.4(3)
C(5A)-Si(2A)-C(1A)	106.8(3)
C(6A)-Si(2A)-C(1A)	111.8(2)
C(7A)-Si(2A)-C(1A)	109.0(2)
P(1A)-C(1A)-Si(1A)	122.2(3)
P(1A)-C(1A)-Si(2A)	119.7(3)
Si(1A)-C(1A)-Si(2A)	118.0(3)
C(9A)-C(8A)-C(13A)	120.0(5)
C(9A)-C(8A)-P(1A)	120.0(4)
C(13A)-C(8A)-P(1A)	119.9(5)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	119.0(6)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	120.9(6)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	120.2(6)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	120.5(6)
C(12A)-C(13A)-C(8A)	119.3(6)
C(15A)-C(14A)-C(19A)	119.5(6)
C(15A)-C(14A)-P(1A)	120.2(5)
C(19A)-C(14A)-P(1A)	120.3(5)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	121.0(6)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	119.4(6)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	120.2(6)
C(19A)-C(18A)-C(17A)	120.2(6)
C(18A)-C(19A)-C(14A)	119.7(6)

C(1B)-P(1B)-C(8B)	125.1(3)
C(1B)-P(1B)-C(14B)	124.0(3)
C(8B)-P(1B)-C(14B)	110.8(3)
C(1B)-P(1B)-Cl(3B)#2	99.39(18)
C(8B)-P(1B)-Cl(3B)#2	83.79(18)
C(14B)-P(1B)-Cl(3B)#2	86.58(18)
C(1B)-P(1B)-Cl(6B)#3	99.84(18)
C(8B)-P(1B)-Cl(6B)#3	81.05(18)
C(14B)-P(1B)-Cl(6B)#3	86.85(19)
Cl(3B)#2-P(1B)-Cl(6B)#3	160.11(6)
C(3B)-Si(1B)-C(4B)	105.9(3)
C(3B)-Si(1B)-C(2B)	109.9(3)
C(4B)-Si(1B)-C(2B)	111.2(3)
C(3B)-Si(1B)-C(1B)	112.4(2)
C(4B)-Si(1B)-C(1B)	106.9(3)
C(2B)-Si(1B)-C(1B)	110.4(2)
C(6B)-Si(2B)-C(5B)	111.6(2)
C(6B)-Si(2B)-C(7B)	107.0(3)
C(5B)-Si(2B)-C(7B)	110.5(3)
C(6B)-Si(2B)-C(1B)	106.2(2)
C(5B)-Si(2B)-C(1B)	109.2(2)
C(7B)-Si(2B)-C(1B)	112.3(2)
P(1B)-C(1B)-Si(1B)	122.0(3)
P(1B)-C(1B)-Si(2B)	120.1(3)
Si(1B)-C(1B)-Si(2B)	117.8(3)
C(9B)-C(8B)-C(13B)	120.1(5)
C(9B)-C(8B)-P(1B)	120.2(4)
C(13B)-C(8B)-P(1B)	119.6(5)
C(8B)-C(9B)-C(10B)	119.1(5)
C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.2(6)
C(10B)-C(11B)-C(12B)	120.3(6)
C(13B)-C(12B)-C(11B)	120.7(5)
C(12B)-C(13B)-C(8B)	119.5(6)
C(19B)-C(14B)-C(15B)	119.8(6)
C(19B)-C(14B)-P(1B)	120.7(5)
C(15B)-C(14B)-P(1B)	119.5(5)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	118.8(6)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	121.2(6)
C(16B)-C(17B)-C(18B)	120.2(6)
C(19B)-C(18B)-C(17B)	119.9(6)
C(18B)-C(19B)-C(14B)	120.1(6)

C(1C)-P(1C)-C(14C)	122.4(3)
C(1C)-P(1C)-C(8C)	126.1(3)
C(14C)-P(1C)-C(8C)	111.5(3)
C(1C)-P(1C)-Cl(5C)	102.52(18)
C(14C)-P(1C)-Cl(5C)	87.40(18)
C(8C)-P(1C)-Cl(5C)	81.72(18)
C(1C)-P(1C)-Cl(4C)#4	74.78(19)
C(14C)-P(1C)-Cl(4C)#4	112.66(19)
C(8C)-P(1C)-Cl(4C)#4	82.69(18)
Cl(5C)-P(1C)-Cl(4C)#4	158.11(6)
C(1C)-P(1C)-Cl(2C)#4	104.54(18)
C(14C)-P(1C)-Cl(2C)#4	68.43(19)
C(8C)-P(1C)-Cl(2C)#4	91.50(18)
Cl(5C)-P(1C)-Cl(2C)#4	150.58(5)
Cl(4C)#4-P(1C)-Cl(2C)#4	44.93(4)
C(4C)-Si(1C)-C(3C)	105.2(3)
C(4C)-Si(1C)-C(2C)	112.7(3)
C(3C)-Si(1C)-C(2C)	111.0(3)
C(4C)-Si(1C)-C(1C)	106.8(3)
C(3C)-Si(1C)-C(1C)	112.9(2)
C(2C)-Si(1C)-C(1C)	108.3(2)
C(7C)-Si(2C)-C(5C)	105.8(3)
C(7C)-Si(2C)-C(6C)	111.2(3)
C(5C)-Si(2C)-C(6C)	110.1(3)
C(7C)-Si(2C)-C(1C)	112.1(2)
C(5C)-Si(2C)-C(1C)	107.6(3)
C(6C)-Si(2C)-C(1C)	109.9(2)
P(1C)-C(1C)-Si(2C)	123.2(3)
P(1C)-C(1C)-Si(1C)	119.5(3)
Si(2C)-C(1C)-Si(1C)	117.2(3)
C(9C)-C(8C)-C(13C)	120.9(5)
C(9C)-C(8C)-P(1C)	121.2(4)
C(13C)-C(8C)-P(1C)	117.8(5)
C(8C)-C(9C)-C(10C)	119.8(6)
C(11C)-C(10C)-C(9C)	119.4(6)
C(10C)-C(11C)-C(12C)	121.3(6)
C(11C)-C(12C)-C(13C)	120.4(6)
C(12C)-C(13C)-C(8C)	118.1(6)
C(19C)-C(14C)-C(15C)	120.4(6)
C(19C)-C(14C)-P(1C)	119.0(5)
C(15C)-C(14C)-P(1C)	120.4(5)

C(16C)-C(15C)-C(14C)	119.0(6)
C(15C)-C(16C)-C(17C)	120.7(7)
C(18C)-C(17C)-C(16C)	119.8(7)
C(19C)-C(18C)-C(17C)	120.7(6)
C(18C)-C(19C)-C(14C)	119.3(6)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:	
#1 x-1,y+1,z #2 x+1,y,z #3 x,y+1,z #4 x+1,y-1,z	

Table 4. Torsion angles [deg] for nk199.

Cl(4A)-Ga(1A)-Cl(1A)-Ga(2A)	-36.01(12)
Cl(2A)-Ga(1A)-Cl(1A)-Ga(2A)	87.28(8)
Cl(3A)-Ga(1A)-Cl(1A)-Ga(2A)	-154.18(8)
Cl(7A)-Ga(2A)-Cl(1A)-Ga(1A)	-51.91(9)
Cl(5A)-Ga(2A)-Cl(1A)-Ga(1A)	72.36(9)
Cl(6A)-Ga(2A)-Cl(1A)-Ga(1A)	-170.23(7)
Cl(4A)-Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)	-73.15(9)
Cl(3A)-Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)	59.62(8)
Cl(1A)-Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)	169.87(5)
Cl(2B)-Ga(1B)-Cl(1B)-Ga(2B)	63.70(8)
Cl(4B)-Ga(1B)-Cl(1B)-Ga(2B)	-62.34(9)
Cl(3B)-Ga(1B)-Cl(1B)-Ga(2B)	-179.61(7)
Cl(6B)-Ga(2B)-Cl(1B)-Ga(1B)	-133.47(9)
Cl(5B)-Ga(2B)-Cl(1B)-Ga(1B)	-11.32(9)
Cl(7B)-Ga(2B)-Cl(1B)-Ga(1B)	106.67(8)
Cl(6C)-Ga(2C)-Cl(1C)-Ga(1C)	-41.84(8)
Cl(7C)-Ga(2C)-Cl(1C)-Ga(1C)	83.66(8)
Cl(5C)-Ga(2C)-Cl(1C)-Ga(1C)	-159.09(7)
Cl(3C)-Ga(1C)-Cl(1C)-Ga(2C)	-36.01(10)
Cl(4C)-Ga(1C)-Cl(1C)-Ga(2C)	-157.10(9)
Cl(2C)-Ga(1C)-Cl(1C)-Ga(2C)	86.36(8)
Cl(6C)-Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)	98.68(10)
Cl(7C)-Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)	-35.87(12)
Cl(1C)-Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)	-149.06(9)
Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)-C(1A)	30.0(2)
Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)-C(8A)	-94.4(2)
Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)-C(14A)	151.64(19)
Ga(1A)-Cl(2A)-P(1A)-Cl(6A)#1	-156.18(14)
C(8A)-P(1A)-C(1A)-Si(1A)	-22.7(5)
C(14A)-P(1A)-C(1A)-Si(1A)	158.5(3)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(1A)-Si(1A)	67.3(3)

Cl(2A)-P(1A)-C(1A)-Si(1A)	-115.3(3)
C(8A)-P(1A)-C(1A)-Si(2A)	160.3(3)
C(14A)-P(1A)-C(1A)-Si(2A)	-18.6(5)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(1A)-Si(2A)	-109.8(3)
Cl(2A)-P(1A)-C(1A)-Si(2A)	67.7(3)
C(2A)-Si(1A)-C(1A)-P(1A)	-17.9(5)
C(4A)-Si(1A)-C(1A)-P(1A)	-133.9(4)
C(3A)-Si(1A)-C(1A)-P(1A)	105.1(4)
C(2A)-Si(1A)-C(1A)-Si(2A)	159.2(3)
C(4A)-Si(1A)-C(1A)-Si(2A)	43.2(4)
C(3A)-Si(1A)-C(1A)-Si(2A)	-77.8(4)
C(5A)-Si(2A)-C(1A)-P(1A)	-144.3(3)
C(6A)-Si(2A)-C(1A)-P(1A)	-27.6(4)
C(7A)-Si(2A)-C(1A)-P(1A)	96.0(4)
C(5A)-Si(2A)-C(1A)-Si(1A)	38.5(4)
C(6A)-Si(2A)-C(1A)-Si(1A)	155.2(3)
C(7A)-Si(2A)-C(1A)-Si(1A)	-81.2(4)
C(1A)-P(1A)-C(8A)-C(9A)	-39.6(6)
C(14A)-P(1A)-C(8A)-C(9A)	139.3(5)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(8A)-C(9A)	-138.4(5)
Cl(2A)-P(1A)-C(8A)-C(9A)	62.8(5)
C(1A)-P(1A)-C(8A)-C(13A)	144.5(4)
C(14A)-P(1A)-C(8A)-C(13A)	-36.6(5)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(8A)-C(13A)	45.7(4)
Cl(2A)-P(1A)-C(8A)-C(13A)	-113.0(4)
C(13A)-C(8A)-C(9A)-C(10A)	-5.0(9)
P(1A)-C(8A)-C(9A)-C(10A)	179.2(5)
C(8A)-C(9A)-C(10A)-C(11A)	2.0(10)
C(9A)-C(10A)-C(11A)-C(12A)	1.2(10)
C(10A)-C(11A)-C(12A)-C(13A)	-1.5(10)
C(11A)-C(12A)-C(13A)-C(8A)	-1.5(9)
C(9A)-C(8A)-C(13A)-C(12A)	4.7(8)
P(1A)-C(8A)-C(13A)-C(12A)	-179.4(4)
C(1A)-P(1A)-C(14A)-C(15A)	-45.2(5)
C(8A)-P(1A)-C(14A)-C(15A)	135.8(4)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(14A)-C(15A)	54.4(4)
Cl(2A)-P(1A)-C(14A)-C(15A)	-144.5(4)
C(1A)-P(1A)-C(14A)-C(19A)	134.0(4)
C(8A)-P(1A)-C(14A)-C(19A)	-44.9(5)
Cl(6A)#1-P(1A)-C(14A)-C(19A)	-126.3(4)
Cl(2A)-P(1A)-C(14A)-C(19A)	34.8(4)

C(19A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	-1.2(8)
P(1A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	178.1(4)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(17A)	0.2(8)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-C(18A)	0.1(8)
C(16A)-C(17A)-C(18A)-C(19A)	0.6(8)
C(17A)-C(18A)-C(19A)-C(14A)	-1.7(8)
C(15A)-C(14A)-C(19A)-C(18A)	2.0(8)
P(1A)-C(14A)-C(19A)-C(18A)	-177.3(4)
C(8B)-P(1B)-C(1B)-Si(1B)	20.8(5)
C(14B)-P(1B)-C(1B)-Si(1B)	-160.4(3)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(1B)-Si(1B)	-68.2(3)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(1B)-Si(1B)	106.8(3)
C(8B)-P(1B)-C(1B)-Si(2B)	-161.0(3)
C(14B)-P(1B)-C(1B)-Si(2B)	17.8(5)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(1B)-Si(2B)	110.1(3)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(1B)-Si(2B)	-75.0(3)
C(3B)-Si(1B)-C(1B)-P(1B)	19.5(4)
C(4B)-Si(1B)-C(1B)-P(1B)	135.3(3)
C(2B)-Si(1B)-C(1B)-P(1B)	-103.6(4)
C(3B)-Si(1B)-C(1B)-Si(2B)	-158.7(3)
C(4B)-Si(1B)-C(1B)-Si(2B)	-42.9(3)
C(2B)-Si(1B)-C(1B)-Si(2B)	78.2(3)
C(6B)-Si(2B)-C(1B)-P(1B)	139.9(3)
C(5B)-Si(2B)-C(1B)-P(1B)	-99.6(4)
C(7B)-Si(2B)-C(1B)-P(1B)	23.3(4)
C(6B)-Si(2B)-C(1B)-Si(1B)	-41.8(3)
C(5B)-Si(2B)-C(1B)-Si(1B)	78.7(3)
C(7B)-Si(2B)-C(1B)-Si(1B)	-158.4(3)
C(1B)-P(1B)-C(8B)-C(9B)	44.3(6)
C(14B)-P(1B)-C(8B)-C(9B)	-134.7(5)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(8B)-C(9B)	141.4(5)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(8B)-C(9B)	-51.5(5)
C(1B)-P(1B)-C(8B)-C(13B)	-138.9(4)
C(14B)-P(1B)-C(8B)-C(13B)	42.1(5)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(8B)-C(13B)	-41.8(4)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(8B)-C(13B)	125.3(4)
C(13B)-C(8B)-C(9B)-C(10B)	1.4(9)
P(1B)-C(8B)-C(9B)-C(10B)	178.2(4)
C(8B)-C(9B)-C(10B)-C(11B)	0.9(9)
C(9B)-C(10B)-C(11B)-C(12B)	-1.8(10)
C(10B)-C(11B)-C(12B)-C(13B)	0.4(10)

C(11B)-C(12B)-C(13B)-C(8B)	1.9(9)
C(9B)-C(8B)-C(13B)-C(12B)	-2.8(8)
P(1B)-C(8B)-C(13B)-C(12B)	-179.6(4)
C(1B)-P(1B)-C(14B)-C(19B)	45.9(5)
C(8B)-P(1B)-C(14B)-C(19B)	-135.2(4)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(14B)-C(19B)	-53.2(4)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(14B)-C(19B)	145.6(4)
C(1B)-P(1B)-C(14B)-C(15B)	-134.6(4)
C(8B)-P(1B)-C(14B)-C(15B)	44.4(5)
Cl(3B)#2-P(1B)-C(14B)-C(15B)	126.4(4)
Cl(6B)#3-P(1B)-C(14B)-C(15B)	-34.8(4)
C(19B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	-3.2(8)
P(1B)-C(14B)-C(15B)-C(16B)	177.2(4)
C(14B)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	3.3(9)
C(15B)-C(16B)-C(17B)-C(18B)	-1.4(9)
C(16B)-C(17B)-C(18B)-C(19B)	-0.4(9)
C(17B)-C(18B)-C(19B)-C(14B)	0.4(9)
C(15B)-C(14B)-C(19B)-C(18B)	1.4(8)
P(1B)-C(14B)-C(19B)-C(18B)	-179.0(4)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)-C(1C)	38.2(2)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)-C(14C)	-84.4(2)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)-C(8C)	163.5(2)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)-Cl(4C)#4	118.51(16)
Ga(2C)-Cl(5C)-P(1C)-Cl(2C)#4	-118.28(11)
C(14C)-P(1C)-C(1C)-Si(2C)	162.4(3)
C(8C)-P(1C)-C(1C)-Si(2C)	-21.4(5)
Cl(5C)-P(1C)-C(1C)-Si(2C)	67.5(3)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(1C)-Si(2C)	-90.2(3)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(1C)-Si(2C)	-124.2(3)
C(14C)-P(1C)-C(1C)-Si(1C)	-13.9(5)
C(8C)-P(1C)-C(1C)-Si(1C)	162.4(3)
Cl(5C)-P(1C)-C(1C)-Si(1C)	-108.8(3)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(1C)-Si(1C)	93.6(3)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(1C)-Si(1C)	59.5(3)
C(7C)-Si(2C)-C(1C)-P(1C)	-21.7(5)
C(5C)-Si(2C)-C(1C)-P(1C)	-137.6(4)
C(6C)-Si(2C)-C(1C)-P(1C)	102.5(4)
C(7C)-Si(2C)-C(1C)-Si(1C)	154.6(3)
C(5C)-Si(2C)-C(1C)-Si(1C)	38.8(4)
C(6C)-Si(2C)-C(1C)-Si(1C)	-81.1(3)
C(4C)-Si(1C)-C(1C)-P(1C)	-139.4(3)

C(3C)-Si(1C)-C(1C)-P(1C)	-24.3(4)
C(2C)-Si(1C)-C(1C)-P(1C)	99.0(4)
C(4C)-Si(1C)-C(1C)-Si(2C)	44.1(4)
C(3C)-Si(1C)-C(1C)-Si(2C)	159.2(3)
C(2C)-Si(1C)-C(1C)-Si(2C)	-77.5(4)
C(1C)-P(1C)-C(8C)-C(9C)	-32.9(6)
C(14C)-P(1C)-C(8C)-C(9C)	143.7(5)
Cl(5C)-P(1C)-C(8C)-C(9C)	-132.4(5)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(8C)-C(9C)	32.2(5)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(8C)-C(9C)	76.3(5)
C(1C)-P(1C)-C(8C)-C(13C)	148.4(4)
C(14C)-P(1C)-C(8C)-C(13C)	-35.0(5)
Cl(5C)-P(1C)-C(8C)-C(13C)	48.9(4)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(8C)-C(13C)	-146.5(5)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(8C)-C(13C)	-102.3(4)
C(13C)-C(8C)-C(9C)-C(10C)	-2.4(9)
P(1C)-C(8C)-C(9C)-C(10C)	179.0(4)
C(8C)-C(9C)-C(10C)-C(11C)	0.0(9)
C(9C)-C(10C)-C(11C)-C(12C)	2.4(10)
C(10C)-C(11C)-C(12C)-C(13C)	-2.4(10)
C(11C)-C(12C)-C(13C)-C(8C)	0.0(9)
C(9C)-C(8C)-C(13C)-C(12C)	2.4(9)
P(1C)-C(8C)-C(13C)-C(12C)	-179.0(4)
C(1C)-P(1C)-C(14C)-C(19C)	121.0(4)
C(8C)-P(1C)-C(14C)-C(19C)	-55.8(5)
Cl(5C)-P(1C)-C(14C)-C(19C)	-135.8(4)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(14C)-C(19C)	35.1(4)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(14C)-C(19C)	27.0(4)
C(1C)-P(1C)-C(14C)-C(15C)	-54.0(5)
C(8C)-P(1C)-C(14C)-C(15C)	129.2(4)
Cl(5C)-P(1C)-C(14C)-C(15C)	49.1(4)
Cl(4C)#4-P(1C)-C(14C)-C(15C)	-139.9(4)
Cl(2C)#4-P(1C)-C(14C)-C(15C)	-148.0(5)
C(19C)-C(14C)-C(15C)-C(16C)	-0.8(8)
P(1C)-C(14C)-C(15C)-C(16C)	174.2(4)
C(14C)-C(15C)-C(16C)-C(17C)	-2.4(9)
C(15C)-C(16C)-C(17C)-C(18C)	3.3(9)
C(16C)-C(17C)-C(18C)-C(19C)	-0.9(9)
C(17C)-C(18C)-C(19C)-C(14C)	-2.2(9)
C(15C)-C(14C)-C(19C)-C(18C)	3.1(8)
P(1C)-C(14C)-C(19C)-C(18C)	-172.0(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1,y+1,z$ #2 $x+1,y,z$ #3 $x,y+1,z$ #4 $x+1,y-1,z$

6.3 Bis(trimethylsilyl)methylenbromdiphenylphosporan 81

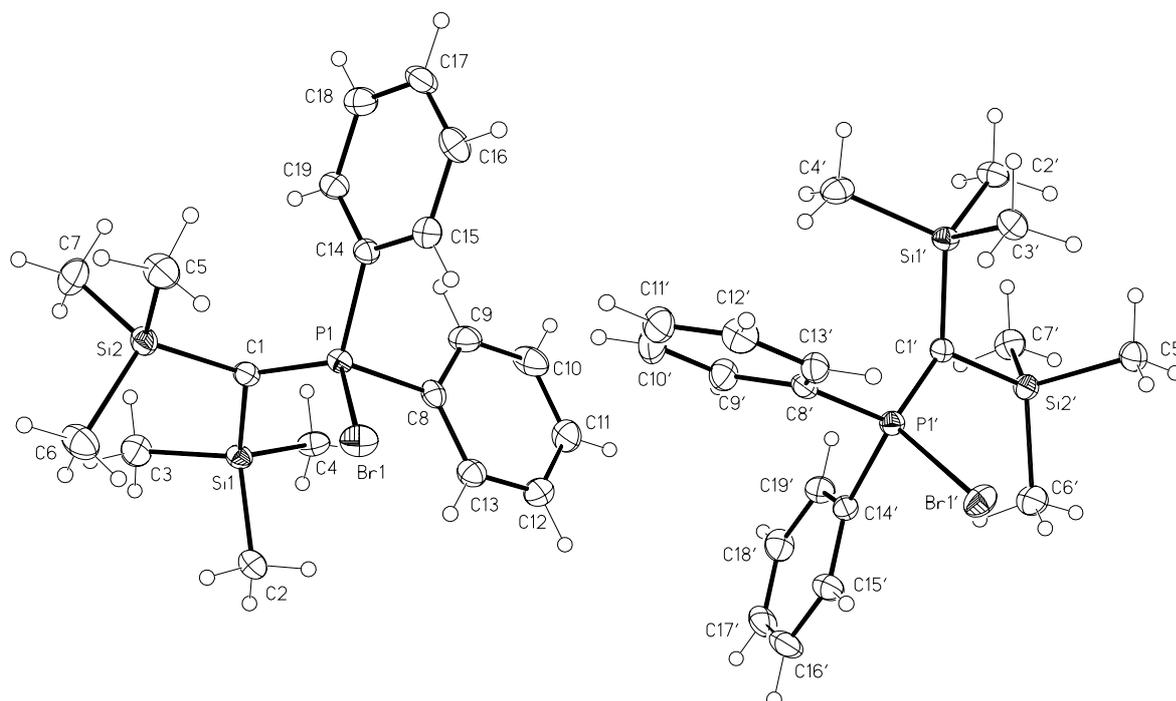


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk258.

Identification code	nk258_m
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₈ Br P Si ₂
Formula weight	423.47
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pca2(1) (No.29)
Unit cell dimensions	a = 21.5319(2) Å alpha = 90 deg.
	b = 6.7487(1) Å beta = 90 deg.
	c = 29.4554(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4280.23(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.314 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.106 mm ⁻¹
F(000)	1760
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.89 to 25.00 deg.
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, -8 ≤ k ≤ 8, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected / unique	63709 / 7492 [R(int) = 0.0487]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.4381 and 0.3623

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7492 / 1 / 415
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0569
R indices (all data)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0577
Absolute structure parameter	-0.003(4)
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.301 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for nk258. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	2384(1)	2844(1)	4943(1)	25(1)
P(1)	2287(1)	-535(1)	4833(1)	16(1)
C(1)	2848(1)	-1894(4)	5055(1)	18(1)
Si(1)	3537(1)	-2496(1)	4694(1)	17(1)
C(2)	3981(1)	-199(4)	4538(1)	24(1)
C(3)	4067(1)	-4221(4)	5011(1)	27(1)
C(4)	3347(1)	-3870(4)	4159(1)	23(1)
Si(2)	2952(1)	-1773(1)	5686(1)	20(1)
C(5)	2292(1)	-538(5)	5994(1)	30(1)
C(6)	3663(1)	-259(5)	5822(1)	32(1)
C(7)	3035(1)	-4293(5)	5943(1)	34(1)
C(8)	2195(1)	-621(4)	4220(1)	18(1)
C(9)	1850(1)	-2177(4)	4036(1)	26(1)
C(10)	1773(1)	-2324(4)	3569(1)	31(1)
C(11)	2037(1)	-928(4)	3285(1)	29(1)
C(12)	2376(1)	640(5)	3465(1)	27(1)
C(13)	2459(1)	787(4)	3927(1)	22(1)
C(14)	1505(1)	-969(4)	5048(1)	17(1)
C(15)	1045(1)	475(5)	5028(1)	24(1)
C(16)	438(1)	-29(4)	5141(1)	30(1)
C(17)	289(1)	-1930(4)	5273(1)	26(1)
C(18)	749(1)	-3360(4)	5299(1)	25(1)
C(19)	1355(1)	-2877(4)	5187(1)	19(1)
Br(1')	175(1)	7902(1)	2479(1)	25(1)
P(1')	259(1)	4508(1)	2579(1)	16(1)
C(1')	-315(1)	3169(4)	2360(1)	18(1)
Si(1')	-997(1)	2563(1)	2720(1)	18(1)
C(2')	-1520(1)	828(4)	2407(1)	24(1)
C(3')	-1442(1)	4849(4)	2882(1)	25(1)

C(4')	-802(1)	1216(4)	3257(1)	24(1)
Si(2')	-418(1)	3290(1)	1728(1)	19(1)
C(5')	-1126(1)	4787(4)	1591(1)	25(1)
C(6')	228(1)	4563(5)	1416(1)	28(1)
C(7')	-493(1)	752(4)	1483(1)	27(1)
C(8')	355(1)	4402(4)	3193(1)	18(1)
C(9')	699(1)	2829(4)	3371(1)	24(1)
C(10')	778(1)	2658(4)	3835(1)	31(1)
C(11')	517(1)	4051(4)	4122(1)	30(1)
C(12')	181(1)	5593(5)	3952(1)	25(1)
C(13')	98(1)	5789(4)	3484(1)	21(1)
C(14')	1030(1)	4063(4)	2356(1)	18(1)
C(15')	1504(1)	5451(5)	2377(1)	23(1)
C(16')	2103(1)	4968(4)	2243(1)	29(1)
C(17')	2233(1)	3098(5)	2087(1)	29(1)
C(18')	1765(1)	1690(4)	2065(1)	27(1)
C(19')	1169(1)	2174(4)	2195(1)	23(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk258.

Br(1)-P(1)	2.3126(8)
P(1)-C(1)	1.651(2)
P(1)-C(8)	1.818(3)
P(1)-C(14)	1.824(2)
C(1)-Si(1)	1.871(2)
C(1)-Si(2)	1.872(3)
Si(1)-C(4)	1.875(3)
Si(1)-C(3)	1.876(3)
Si(1)-C(2)	1.878(3)
Si(2)-C(7)	1.870(3)
Si(2)-C(5)	1.881(3)
Si(2)-C(6)	1.884(3)
C(8)-C(9)	1.395(4)
C(8)-C(13)	1.404(4)
C(9)-C(10)	1.388(4)
C(10)-C(11)	1.381(4)
C(11)-C(12)	1.390(4)
C(12)-C(13)	1.376(4)
C(14)-C(19)	1.388(3)
C(14)-C(15)	1.391(3)
C(15)-C(16)	1.390(4)

C(16)-C(17)	1.378(4)
C(17)-C(18)	1.385(4)
C(18)-C(19)	1.386(3)
Br(1')-P(1')	2.3168(8)
P(1')-C(1')	1.660(2)
P(1')-C(14')	1.811(2)
P(1')-C(8')	1.822(3)
C(1')-Si(1')	1.857(2)
C(1')-Si(2')	1.877(3)
Si(1')-C(2')	1.869(3)
Si(1')-C(4')	1.870(3)
Si(1')-C(3')	1.878(3)
Si(2')-C(7')	1.865(3)
Si(2')-C(5')	1.873(3)
Si(2')-C(6')	1.875(3)
C(8')-C(13')	1.384(4)
C(8')-C(9')	1.396(4)
C(9')-C(10')	1.382(4)
C(10')-C(11')	1.385(4)
C(11')-C(12')	1.363(4)
C(12')-C(13')	1.396(4)
C(14')-C(15')	1.387(3)
C(14')-C(19')	1.393(4)
C(15')-C(16')	1.389(4)
C(16')-C(17')	1.373(4)
C(17')-C(18')	1.386(4)
C(18')-C(19')	1.378(4)
C(1)-P(1)-C(8)	117.19(13)
C(1)-P(1)-C(14)	116.60(12)
C(8)-P(1)-C(14)	103.82(11)
C(1)-P(1)-Br(1)	115.28(9)
C(8)-P(1)-Br(1)	100.37(10)
C(14)-P(1)-Br(1)	101.09(8)
P(1)-C(1)-Si(1)	118.37(15)
P(1)-C(1)-Si(2)	117.20(14)
Si(1)-C(1)-Si(2)	118.53(12)
C(1)-Si(1)-C(4)	114.30(11)
C(1)-Si(1)-C(3)	109.54(11)
C(4)-Si(1)-C(3)	104.13(12)
C(1)-Si(1)-C(2)	111.31(13)
C(4)-Si(1)-C(2)	108.30(14)

C(3)-Si(1)-C(2)	108.93(12)
C(7)-Si(2)-C(1)	111.91(14)
C(7)-Si(2)-C(5)	106.22(15)
C(1)-Si(2)-C(5)	114.04(13)
C(7)-Si(2)-C(6)	109.21(15)
C(1)-Si(2)-C(6)	109.46(14)
C(5)-Si(2)-C(6)	105.72(15)
C(9)-C(8)-C(13)	119.1(3)
C(9)-C(8)-P(1)	117.9(2)
C(13)-C(8)-P(1)	123.0(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0(3)
C(12)-C(13)-C(8)	120.4(3)
C(19)-C(14)-C(15)	119.8(2)
C(19)-C(14)-P(1)	117.74(17)
C(15)-C(14)-P(1)	122.05(19)
C(16)-C(15)-C(14)	119.2(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.0(3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(2)
C(17)-C(18)-C(19)	119.8(3)
C(18)-C(19)-C(14)	120.5(2)
C(1')-P(1')-C(14')	116.80(12)
C(1')-P(1')-C(8')	116.70(12)
C(14')-P(1')-C(8')	104.40(11)
C(1')-P(1')-Br(1')	115.53(9)
C(14')-P(1')-Br(1')	100.91(8)
C(8')-P(1')-Br(1')	99.99(9)
P(1')-C(1')-Si(1')	119.09(14)
P(1')-C(1')-Si(2')	116.72(14)
Si(1')-C(1')-Si(2')	118.85(13)
C(1')-Si(1')-C(2')	109.42(12)
C(1')-Si(1')-C(4')	114.33(11)
C(2')-Si(1')-C(4')	104.39(12)
C(1')-Si(1')-C(3')	111.55(13)
C(2')-Si(1')-C(3')	109.40(12)
C(4')-Si(1')-C(3')	107.44(14)
C(7')-Si(2')-C(5')	110.01(14)
C(7')-Si(2')-C(6')	107.20(14)
C(5')-Si(2')-C(6')	104.52(15)

C(7')-Si(2')-C(1')	110.73(13)
C(5')-Si(2')-C(1')	109.45(14)
C(6')-Si(2')-C(1')	114.71(13)
C(13')-C(8')-C(9')	119.6(3)
C(13')-C(8')-P(1')	122.8(2)
C(9')-C(8')-P(1')	117.5(2)
C(10')-C(9')-C(8')	120.0(3)
C(9')-C(10')-C(11')	119.9(3)
C(12')-C(11')-C(10')	120.6(3)
C(11')-C(12')-C(13')	120.2(3)
C(8')-C(13')-C(12')	119.7(3)
C(15')-C(14')-C(19')	118.4(2)
C(15')-C(14')-P(1')	123.1(2)
C(19')-C(14')-P(1')	118.21(19)
C(14')-C(15')-C(16')	120.9(3)
C(17')-C(16')-C(15')	120.0(3)
C(16')-C(17')-C(18')	119.8(3)
C(19')-C(18')-C(17')	120.2(3)
C(18')-C(19')-C(14')	120.8(3)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk258.

C(8)-P(1)-C(1)-Si(1)	26.4(2)
C(14)-P(1)-C(1)-Si(1)	150.26(13)
Br(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	-91.41(15)
C(8)-P(1)-C(1)-Si(2)	178.97(13)
C(14)-P(1)-C(1)-Si(2)	-57.15(18)
Br(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	61.18(16)
P(1)-C(1)-Si(1)-C(4)	-58.87(19)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(4)	148.91(14)
P(1)-C(1)-Si(1)-C(3)	-175.26(15)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(3)	32.52(19)
P(1)-C(1)-Si(1)-C(2)	64.2(2)
Si(2)-C(1)-Si(1)-C(2)	-88.00(18)
P(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	133.22(16)
Si(1)-C(1)-Si(2)-C(7)	-74.24(18)
P(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	12.6(2)
Si(1)-C(1)-Si(2)-C(5)	165.15(16)
P(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	-105.56(17)
Si(1)-C(1)-Si(2)-C(6)	47.0(2)
C(1)-P(1)-C(8)-C(9)	83.5(2)

C(14)-P(1)-C(8)-C(9)	-46.7(2)
Br(1)-P(1)-C(8)-C(9)	-150.95(19)
C(1)-P(1)-C(8)-C(13)	-95.7(2)
C(14)-P(1)-C(8)-C(13)	134.1(2)
Br(1)-P(1)-C(8)-C(13)	29.9(2)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(4)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.1(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.1(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.5(4)
P(1)-C(8)-C(13)-C(12)	179.7(2)
C(1)-P(1)-C(14)-C(19)	-32.1(2)
C(8)-P(1)-C(14)-C(19)	98.4(2)
Br(1)-P(1)-C(14)-C(19)	-157.92(19)
C(1)-P(1)-C(14)-C(15)	155.4(2)
C(8)-P(1)-C(14)-C(15)	-74.1(2)
Br(1)-P(1)-C(14)-C(15)	29.6(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.9(4)
P(1)-C(14)-C(15)-C(16)	171.4(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.1(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.7(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.8(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.0(4)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.9(4)
P(1)-C(14)-C(19)-C(18)	-171.8(2)
C(14')-P(1')-C(1')-Si(1')	150.16(14)
C(8')-P(1')-C(1')-Si(1')	25.7(2)
Br(1')-P(1')-C(1')-Si(1')	-91.40(15)
C(14')-P(1')-C(1')-Si(2')	-55.92(18)
C(8')-P(1')-C(1')-Si(2')	179.62(13)
Br(1')-P(1')-C(1')-Si(2')	62.53(16)
P(1')-C(1')-Si(1')-C(2')	-173.91(15)
Si(2')-C(1')-Si(1')-C(2')	32.72(19)
P(1')-C(1')-Si(1')-C(4')	-57.3(2)
Si(2')-C(1')-Si(1')-C(4')	149.38(15)
P(1')-C(1')-Si(1')-C(3')	64.9(2)
Si(2')-C(1')-Si(1')-C(3')	-88.47(19)
P(1')-C(1')-Si(2')-C(7')	131.63(15)
Si(1')-C(1')-Si(2')-C(7')	-74.38(17)

P(1')-C(1')-Si(2')-C(5')	-106.93(16)
Si(1')-C(1')-Si(2')-C(5')	47.06(19)
P(1')-C(1')-Si(2')-C(6')	10.2(2)
Si(1')-C(1')-Si(2')-C(6')	164.14(16)
C(1')-P(1')-C(8')-C(13')	-95.1(2)
C(14')-P(1')-C(8')-C(13')	134.3(2)
Br(1')-P(1')-C(8')-C(13')	30.2(2)
C(1')-P(1')-C(8')-C(9')	84.0(2)
C(14')-P(1')-C(8')-C(9')	-46.5(2)
Br(1')-P(1')-C(8')-C(9')	-150.62(19)
C(13')-C(8')-C(9')-C(10')	0.3(4)
P(1')-C(8')-C(9')-C(10')	-178.9(2)
C(8')-C(9')-C(10')-C(11')	-0.1(4)
C(9')-C(10')-C(11')-C(12')	0.1(4)
C(10')-C(11')-C(12')-C(13')	-0.3(4)
C(9')-C(8')-C(13')-C(12')	-0.5(4)
P(1')-C(8')-C(13')-C(12')	178.7(2)
C(11')-C(12')-C(13')-C(8')	0.5(4)
C(1')-P(1')-C(14')-C(15')	156.6(2)
C(8')-P(1')-C(14')-C(15')	-72.9(2)
Br(1')-P(1')-C(14')-C(15')	30.5(2)
C(1')-P(1')-C(14')-C(19')	-29.7(2)
C(8')-P(1')-C(14')-C(19')	100.8(2)
Br(1')-P(1')-C(14')-C(19')	-155.76(19)
C(19')-C(14')-C(15')-C(16')	-0.4(4)
P(1')-C(14')-C(15')-C(16')	173.4(2)
C(14')-C(15')-C(16')-C(17')	0.1(5)
C(15')-C(16')-C(17')-C(18')	-0.4(5)
C(16')-C(17')-C(18')-C(19')	0.9(4)
C(17')-C(18')-C(19')-C(14')	-1.1(4)
C(15')-C(14')-C(19')-C(18')	0.8(4)
P(1')-C(14')-C(19')-C(18')	-173.2(2)

Table 5. Hydrogen bonds for nk258 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(4)-H(4A)...Br(1)#1	0.98	2.97	3.814(3)	145.1
C(19)-H(19)...Br(1)#1	0.95	2.81	3.709(2)	158.0
C(4')-H(4')...Br(1)#1	0.98	3.00	3.830(3)	143.8
C(19')-H(19')...Br(1)#1	0.95	2.81	3.687(3)	154.0
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,y-1,z				

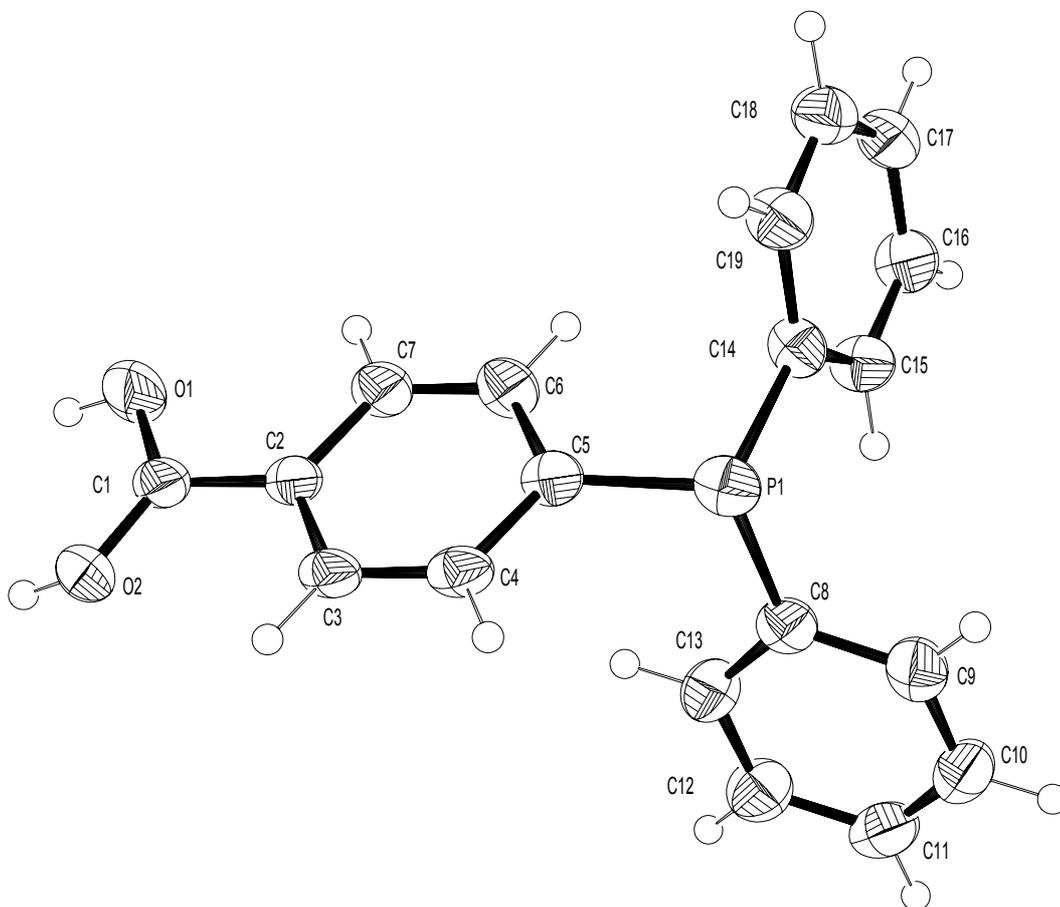
6.4 4-Diphenylphosphinobenzoessäure **85**

Table 1. Crystal data and structure refinement for NK84.

Identification code	nk84
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ O ₂ P
Formula weight	306.28
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å (CuKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 7.900(1) Å alpha = 90 deg.
	b = 28.774(3) Å beta = 96.87(1) deg.
	c = 7.110(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1604.6(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.268 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.547 mm ⁻¹
F(000)	640

Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.07 to 69.99 deg.
Index ranges	-9<=h<=0, -1<=k<=35, -8<=l<=8
Reflections collected / unique	3398 / 3040 [R(int) = 0.0606]
Absorption correction	Empirical from psi-scans
Max. and min. transmission	0.888 and 0.369
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3040 / 2 / 207
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1498
R indices (all data)	R1 = 0.0719, wR2 = 0.1616
Extinction coefficient	0.0070(10)
Largest diff. peak and hole	0.529 and -0.631 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for NK84. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3019(1)	3957(1)	1979(1)	39(1)
O(1)	8158(3)	4673(1)	9813(3)	63(1)
O(2)	9543(2)	4992(1)	7584(3)	52(1)
C(1)	8334(3)	4761(1)	8082(4)	41(1)
C(2)	7009(3)	4572(1)	6620(3)	36(1)
C(3)	7008(3)	4692(1)	4724(4)	39(1)
C(4)	5780(3)	4508(1)	3378(3)	38(1)
C(5)	4563(3)	4192(1)	3883(3)	36(1)
C(6)	4574(3)	4081(1)	5787(4)	42(1)
C(7)	5776(3)	4269(1)	7140(4)	42(1)
C(8)	4326(3)	3525(1)	920(3)	36(1)
C(9)	3600(3)	3293(1)	-708(3)	43(1)
C(10)	4528(4)	2968(1)	-1597(4)	49(1)
C(11)	6194(4)	2874(1)	-916(4)	49(1)
C(12)	6945(3)	3106(1)	675(4)	50(1)
C(13)	6021(3)	3427(1)	1591(4)	44(1)
C(14)	1706(3)	3588(1)	3337(3)	37(1)
C(15)	1904(3)	3107(1)	3529(4)	41(1)
C(16)	876(3)	2853(1)	4598(4)	46(1)
C(17)	-341(3)	3073(1)	5523(4)	47(1)
C(18)	-549(3)	3551(1)	5348(4)	48(1)
C(19)	448(3)	3803(1)	4249(4)	44(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for NK84.

P(1)-C(8)	1.834(2)
P(1)-C(14)	1.837(2)
P(1)-C(5)	1.839(2)
O(1)-C(1)	1.280(3)
O(2)-C(1)	1.249(3)
C(1)-C(2)	1.488(3)
C(2)-C(7)	1.390(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)
C(3)-C(4)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.401(3)
C(5)-C(6)	1.389(3)
C(6)-C(7)	1.378(4)
C(8)-C(13)	1.395(3)
C(8)-C(9)	1.397(3)
C(9)-C(10)	1.388(4)
C(10)-C(11)	1.374(4)
C(11)-C(12)	1.384(4)
C(12)-C(13)	1.387(4)
C(14)-C(19)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.397(3)
C(15)-C(16)	1.385(3)
C(16)-C(17)	1.382(4)
C(17)-C(18)	1.388(4)
C(18)-C(19)	1.380(4)
C(8)-P(1)-C(14)	101.84(10)
C(8)-P(1)-C(5)	101.25(10)
C(14)-P(1)-C(5)	101.08(11)
O(2)-C(1)-O(1)	123.5(2)
O(2)-C(1)-C(2)	119.6(2)
O(1)-C(1)-C(2)	116.8(2)
C(7)-C(2)-C(3)	119.6(2)
C(7)-C(2)-C(1)	120.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.1(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.3(2)
C(6)-C(5)-P(1)	124.01(18)
C(4)-C(5)-P(1)	117.71(18)
C(7)-C(6)-C(5)	120.9(2)
C(6)-C(7)-C(2)	120.4(2)

C(13)-C(8)-C(9)	118.0(2)
C(13)-C(8)-P(1)	124.08(19)
C(9)-C(8)-P(1)	117.84(18)
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(3)
C(12)-C(13)-C(8)	120.7(2)
C(19)-C(14)-C(15)	118.2(2)
C(19)-C(14)-P(1)	117.80(19)
C(15)-C(14)-P(1)	124.05(19)
C(16)-C(15)-C(14)	120.7(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(2)
C(16)-C(17)-C(18)	119.5(2)
C(19)-C(18)-C(17)	120.1(2)
C(18)-C(19)-C(14)	121.1(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for NK84. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	42(1)	30(1)	46(1)	8(1)	9(1)	2(1)
O(1)	71(1)	76(2)	45(1)	-3(1)	22(1)	-35(1)
O(2)	57(1)	51(1)	53(1)	-7(1)	23(1)	-23(1)
C(1)	52(1)	28(1)	47(1)	-4(1)	24(1)	-8(1)
C(2)	47(1)	22(1)	45(1)	-2(1)	22(1)	-4(1)
C(3)	49(1)	24(1)	48(1)	1(1)	26(1)	-5(1)
C(4)	51(1)	27(1)	41(1)	4(1)	22(1)	-1(1)
C(5)	46(1)	22(1)	43(1)	3(1)	15(1)	0(1)
C(6)	51(1)	31(1)	46(1)	9(1)	14(1)	-10(1)
C(7)	53(1)	34(1)	43(1)	3(1)	19(1)	-9(1)
C(8)	45(1)	31(1)	35(1)	7(1)	10(1)	-4(1)
C(9)	51(1)	39(1)	39(1)	8(1)	5(1)	-10(1)
C(10)	74(2)	39(1)	35(1)	-2(1)	13(1)	-16(1)
C(11)	68(2)	37(1)	46(1)	-2(1)	24(1)	-2(1)
C(12)	52(1)	45(2)	56(2)	-6(1)	11(1)	5(1)
C(13)	49(1)	39(1)	43(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
C(14)	35(1)	30(1)	46(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(15)	45(1)	32(1)	47(1)	3(1)	13(1)	4(1)
C(16)	55(1)	32(1)	52(1)	2(1)	12(1)	-4(1)
C(17)	43(1)	47(2)	52(1)	2(1)	12(1)	-10(1)

C(18)	40(1)	48(2)	57(2)	-5(1)	12(1)	1(1)
C(19)	42(1)	34(1)	58(2)	0(1)	11(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for NK84.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	9080(5)	4750(2)	10480(8)	94 a)
H(2)	10480(8)	5040(4)	8230(14)	78 b)
H(3)	7844	4899	4356	46
H(4)	5763	4597	2090	46
H(6)	3741	3874	6162	50
H(7)	5762	4190	8436	51
H(9)	2457	3360	-1211	51
H(10)	4007	2809	-2686	58
H(11)	6826	2652	-1532	59
H(12)	8100	3045	1143	60
H(13)	6549	3582	2687	52
H(15)	2752	2953	2921	49
H(16)	1009	2525	4696	55
H(17)	-1030	2899	6274	56
H(18)	-1381	3704	5985	58
H(19)	276	4129	4113	53
a) s.o.f.= 0	.66(5); b) s	o.f.= 0.34(5)		

Table 6. Torsion angles [deg] for NK84.

O(2)-C(1)-C(2)-C(7)	172.3(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-7.6(3)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-7.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	173.2(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)-P(1)	-178.57(17)
C(8)-P(1)-C(5)-C(6)	-104.1(2)
C(14)-P(1)-C(5)-C(6)	0.6(2)
C(8)-P(1)-C(5)-C(4)	77.11(19)
C(14)-P(1)-C(5)-C(4)	-178.29(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.5(4)

P(1)-C(5)-C(6)-C(7)	179.64(19)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.3(4)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	1.1(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-178.1(2)
C(14)-P(1)-C(8)-C(13)	-102.0(2)
C(5)-P(1)-C(8)-C(13)	2.0(2)
C(14)-P(1)-C(8)-C(9)	80.86(19)
C(5)-P(1)-C(8)-C(9)	-175.14(18)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.6(3)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	178.96(18)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-1.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.7(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.4(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.7(4)
P(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.9(2)
C(8)-P(1)-C(14)-C(19)	-175.76(19)
C(5)-P(1)-C(14)-C(19)	80.1(2)
C(8)-P(1)-C(14)-C(15)	5.1(2)
C(5)-P(1)-C(14)-C(15)	-99.0(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	0.0(4)
P(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179.17(19)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.3(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.1(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.3(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.6(4)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	1.4(4)
P(1)-C(14)-C(19)-C(18)	-177.80(19)

Table 7. Hydrogen bonds for nk106 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2)#1	0.819(19)	1.810(19)	2.6282(18)	177(4)
O(2)-H(2A)...O(1)#1	0.818(19)	1.88(3)	2.6282(18)	152(5)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x,-y,-z				

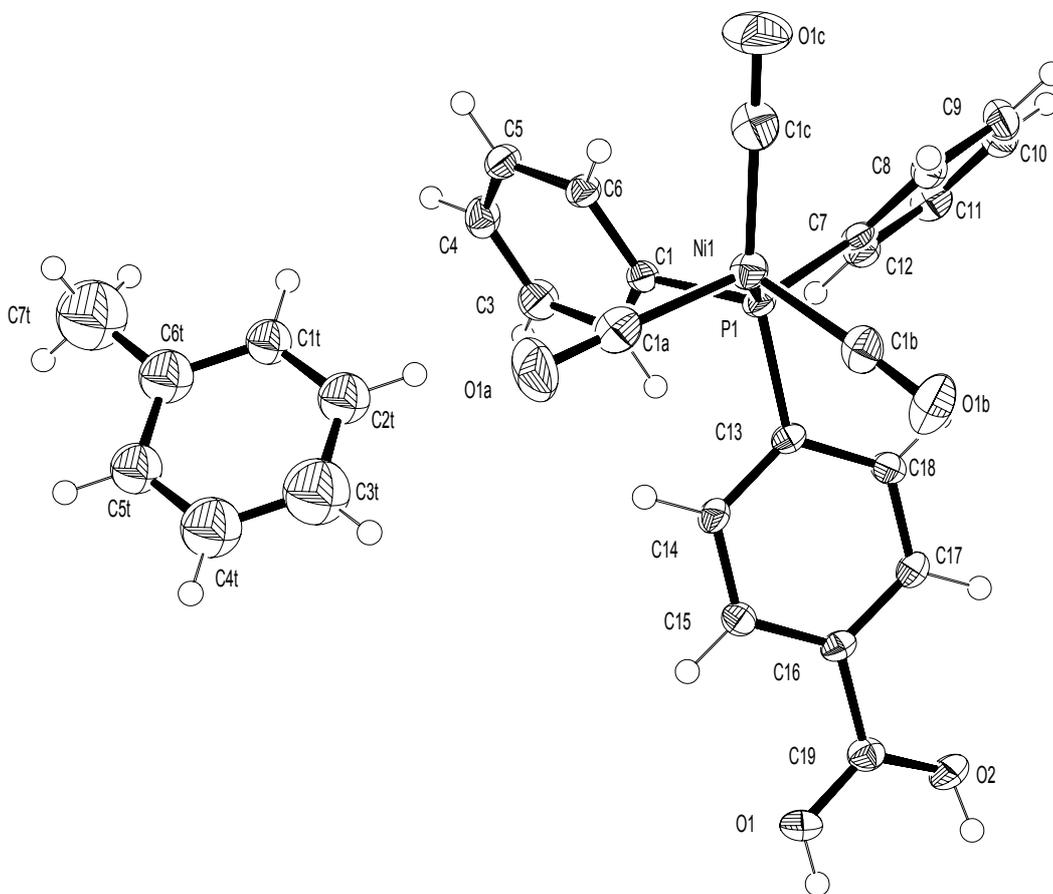
6.5 4-Diphenylphosphinobenzoensäurenickeltricarbonyl **101**

Table 1. Crystal data and structure refinement for nk106.

Identification code	nk106
Empirical formula	C ₅₁ H ₃₈ Ni ₂ O ₁₀ P ₂
Formula weight	990.17
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.8985(9) Å alpha = 103.803(5) deg. b = 10.5270(10) Å beta = 96.254(5) deg. c = 12.9104(10) Å gamma = 92.673(4) deg.
Volume	1164.15(18) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.412 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.936 mm ⁻¹
F(000)	510
Crystal size	0.40 x 0.35 x 0.10 mm

Theta range for data collection	2.66 to 28.29 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -14<=k<=13, -16<=l<=15
Reflections collected / unique	12897 / 5028 [R(int) = 0.0329]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5028 / 16 / 286
Goodness-of-fit on F ²	0.924
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0647
R indices (all data)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0666
Largest diff. peak and hole	0.556 and -0.452 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk106. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	4983(1)	7894(1)	1324(1)	22(1)
C(1A)	6671(2)	7051(2)	1458(2)	30(1)
O(1A)	7734(2)	6499(2)	1526(1)	52(1)
C(1B)	3915(2)	7189(2)	27(2)	28(1)
O(1B)	3285(2)	6701(2)	-796(1)	43(1)
C(1C)	5420(2)	9633(2)	1564(2)	32(1)
O(1C)	5734(2)	10728(1)	1705(1)	54(1)
P(1)	3577(1)	7360(1)	2494(1)	18(1)
C(1)	4550(2)	7425(2)	3829(1)	19(1)
C(2)	4157(2)	6595(2)	4471(2)	26(1)
C(3)	4874(2)	6800(2)	5511(2)	32(1)
C(4)	5963(2)	7829(2)	5928(2)	29(1)
C(5)	6367(2)	8646(2)	5302(2)	26(1)
C(6)	5666(2)	8444(2)	4255(1)	21(1)
C(7)	1916(2)	8269(2)	2824(1)	18(1)
C(8)	1535(2)	9244(2)	2312(2)	23(1)
C(9)	287(2)	9955(2)	2559(2)	29(1)
C(10)	-574(2)	9696(2)	3317(2)	30(1)
C(11)	-213(2)	8720(2)	3828(2)	29(1)
C(12)	1028(2)	8011(2)	3582(2)	25(1)
C(13)	2752(2)	5672(2)	1994(1)	18(1)
C(14)	3672(2)	4622(2)	1934(1)	20(1)
C(15)	3091(2)	3353(2)	1462(1)	20(1)
C(16)	1574(2)	3104(2)	1041(1)	19(1)
C(17)	651(2)	4144(2)	1084(2)	24(1)
C(18)	1234(2)	5407(2)	1551(2)	23(1)

C(19)	908(2)	1747(2)	551(2)	22(1)
O(1)	1827(2)	836(1)	388(1)	30(1)
O(2)	-508(2)	1547(1)	332(1)	32(1)
C(1T)	9325(4)	6059(3)	5360(2)	36(1) c
C(2T)	8526(3)	5531(3)	4349(3)	46(1) c
C(3T)	9000(4)	4424(4)	3678(2)	74(2) c
C(4T)	10274(4)	3845(3)	4017(2)	62(2) c
C(5T)	11074(3)	4373(3)	5027(3)	44(1) c
C(6T)	10599(3)	5480(3)	5699(2)	51(1) c
C(7T)	11422(6)	6073(6)	6766(5)	89(2) c
c) s.o.f. =	0.50			

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk106.

Ni(1)-C(1A)	1.793(2)
Ni(1)-C(1C)	1.799(2)
Ni(1)-C(1B)	1.803(2)
Ni(1)-P(1)	2.2167(6)
C(1A)-O(1A)	1.139(2)
C(1B)-O(1B)	1.136(2)
C(1C)-O(1C)	1.140(2)
P(1)-C(1)	1.8274(17)
P(1)-C(13)	1.8277(17)
P(1)-C(7)	1.8313(18)
C(1)-C(6)	1.393(2)
C(1)-C(2)	1.397(2)
C(2)-C(3)	1.384(2)
C(3)-C(4)	1.383(3)
C(4)-C(5)	1.374(2)
C(5)-C(6)	1.389(2)
C(7)-C(8)	1.384(2)
C(7)-C(12)	1.389(3)
C(8)-C(9)	1.391(2)
C(9)-C(10)	1.375(3)
C(10)-C(11)	1.380(2)
C(11)-C(12)	1.384(2)
C(13)-C(18)	1.396(2)
C(13)-C(14)	1.398(2)
C(14)-C(15)	1.379(2)
C(15)-C(16)	1.387(2)
C(16)-C(17)	1.393(2)

C(16)-C(19)	1.484(2)
C(17)-C(18)	1.373(2)
C(19)-O(2)	1.258(2)
C(19)-O(1)	1.283(2)
C(1T)-C(2T)	1.3900
C(1T)-C(6T)	1.3900
C(2T)-C(3T)	1.3900
C(3T)-C(4T)	1.3900
C(4T)-C(5T)	1.3900
C(5T)-C(6T)	1.3900
C(6T)-C(7T)	1.467(6)
C(1A)-Ni(1)-C(1C)	111.19(9)
C(1A)-Ni(1)-C(1B)	109.49(9)
C(1C)-Ni(1)-C(1B)	112.92(9)
C(1A)-Ni(1)-P(1)	104.77(6)
C(1C)-Ni(1)-P(1)	113.18(7)
C(1B)-Ni(1)-P(1)	104.80(6)
O(1A)-C(1A)-Ni(1)	178.7(2)
O(1B)-C(1B)-Ni(1)	176.90(18)
O(1C)-C(1C)-Ni(1)	178.1(2)
C(1)-P(1)-C(13)	104.82(8)
C(1)-P(1)-C(7)	101.63(8)
C(13)-P(1)-C(7)	102.47(8)
C(1)-P(1)-Ni(1)	116.50(6)
C(13)-P(1)-Ni(1)	110.31(6)
C(7)-P(1)-Ni(1)	119.31(6)
C(6)-C(1)-C(2)	118.77(16)
C(6)-C(1)-P(1)	116.77(13)
C(2)-C(1)-P(1)	124.23(14)
C(3)-C(2)-C(1)	119.81(18)
C(4)-C(3)-C(2)	120.75(17)
C(5)-C(4)-C(3)	120.00(17)
C(4)-C(5)-C(6)	119.81(18)
C(5)-C(6)-C(1)	120.86(17)
C(8)-C(7)-C(12)	118.82(17)
C(8)-C(7)-P(1)	119.37(14)
C(12)-C(7)-P(1)	121.81(13)
C(7)-C(8)-C(9)	120.34(18)
C(10)-C(9)-C(8)	120.18(17)
C(9)-C(10)-C(11)	120.05(18)
C(10)-C(11)-C(12)	119.79(18)

C(11)-C(12)-C(7)	120.81(17)
C(18)-C(13)-C(14)	118.38(16)
C(18)-C(13)-P(1)	120.82(13)
C(14)-C(13)-P(1)	120.39(14)
C(15)-C(14)-C(13)	120.90(17)
C(14)-C(15)-C(16)	120.00(17)
C(15)-C(16)-C(17)	119.64(17)
C(15)-C(16)-C(19)	121.25(17)
C(17)-C(16)-C(19)	119.11(17)
C(18)-C(17)-C(16)	120.23(17)
C(17)-C(18)-C(13)	120.85(17)
O(2)-C(19)-O(1)	123.70(17)
O(2)-C(19)-C(16)	118.98(18)
O(1)-C(19)-C(16)	117.31(18)
C(2T)-C(1T)-C(6T)	120.0
C(1T)-C(2T)-C(3T)	120.0
C(4T)-C(3T)-C(2T)	120.0
C(5T)-C(4T)-C(3T)	120.0
C(4T)-C(5T)-C(6T)	120.0
C(5T)-C(6T)-C(1T)	120.0
C(5T)-C(6T)-C(7T)	121.6(3)
C(1T)-C(6T)-C(7T)	118.4(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk106.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3401	5893	4195	31
H(3)	4614	6227	5942	38
H(4)	6431	7971	6647	35
H(5)	7124	9347	5585	31
H(6)	5953	9008	3823	25
H(8)	2127	9428	1789	28
H(9)	30	10622	2203	35
H(10)	-1419	10190	3489	36
H(11)	-813	8534	4346	34
H(12)	1276	7341	3937	31
H(14)	4711	4785	2222	24
H(15)	3729	2649	1425	24
H(17)	-385	3978	790	29
H(18)	597	6110	1573	28

H(1A)	1430(40)	90(20)	140(30)	45 a)
H(2A)	-860(60)	860(30)	-90(30)	48 b)
H(1T)	9001	6816	5819	44 c)
H(2T)	7655	5927	4118	55 c)
H(3T)	8454	4064	2987	89 c)
H(4T)	10599	3088	3558	74 c)
H(5T)	11944	3977	5259	53 c)
H(7T1)	12257	6678	6700	134 c)
H(7T2)	11829	5382	7082	134 c)
H(7T3)	10729	6555	7230	134 c)
a) s.o.f.= 0	.56(3); b) s	o.f.=0.44(3)		
c) s.o.f. =	0.50			

Table 6. Torsion angles [deg] for nk106.

C(1C)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	-134(9)
C(1B)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	-9(9)
P(1)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	103(9)
C(1A)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	11(4)
C(1C)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	135(3)
P(1)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	-101(3)
C(1A)-Ni(1)-C(1C)-O(1C)	33(6)
C(1B)-Ni(1)-C(1C)-O(1C)	-91(6)
P(1)-Ni(1)-C(1C)-O(1C)	150(6)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(1)	44.96(9)
C(1C)-Ni(1)-P(1)-C(1)	-76.34(9)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(1)	160.21(9)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(13)	-74.32(9)
C(1C)-Ni(1)-P(1)-C(13)	164.38(9)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(13)	40.92(9)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(7)	167.52(9)
C(1C)-Ni(1)-P(1)-C(7)	46.22(9)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(7)	-77.23(9)
C(13)-P(1)-C(1)-C(6)	160.02(14)
C(7)-P(1)-C(1)-C(6)	-93.57(15)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(6)	37.80(16)
C(13)-P(1)-C(1)-C(2)	-25.57(18)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	80.84(17)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-147.78(15)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.09(14)

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.3(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.8(3)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	173.93(14)
C(1)-P(1)-C(7)-C(8)	131.86(14)
C(13)-P(1)-C(7)-C(8)	-119.91(15)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(8)	2.22(17)
C(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-47.83(16)
C(13)-P(1)-C(7)-C(12)	60.41(16)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-177.46(12)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(3)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.35(14)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.1(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.3(3)
P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	179.34(14)
C(1)-P(1)-C(13)-C(18)	131.13(15)
C(7)-P(1)-C(13)-C(18)	25.34(17)
Ni(1)-P(1)-C(13)-C(18)	-102.71(15)
C(1)-P(1)-C(13)-C(14)	-56.33(16)
C(7)-P(1)-C(13)-C(14)	-162.11(15)
Ni(1)-P(1)-C(13)-C(14)	69.83(15)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.9(3)
P(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-173.59(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(19)	-178.57(16)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.7(3)
C(19)-C(16)-C(17)-C(18)	178.83(16)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-0.3(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.1(3)
P(1)-C(13)-C(18)-C(17)	173.80(14)
C(15)-C(16)-C(19)-O(2)	169.08(17)
C(17)-C(16)-C(19)-O(2)	-10.4(3)
C(15)-C(16)-C(19)-O(1)	-10.0(3)
C(17)-C(16)-C(19)-O(1)	170.45(16)
C(6T)-C(1T)-C(2T)-C(3T)	0.0

C(1T)-C(2T)-C(3T)-C(4T)	0.0
C(2T)-C(3T)-C(4T)-C(5T)	0.0
C(3T)-C(4T)-C(5T)-C(6T)	0.0
C(4T)-C(5T)-C(6T)-C(1T)	0.0
C(4T)-C(5T)-C(6T)-C(7T)	-179.4(2)
C(2T)-C(1T)-C(6T)-C(5T)	0.0
C(2T)-C(1T)-C(6T)-C(7T)	179.4(2)

Table 7. Hydrogen bonds for nk106 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2)#1	0.819(19)	1.810(19)	2.6282(18)	177(4)
O(2)-H(2A)...O(1)#1	0.818(19)	1.88(3)	2.6282(18)	152(5)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x,-y,-z				

Completeness to $\theta = 25.00$	96.9 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.9060 and 0.7382
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6981 / 2 / 502
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0537$, $wR2 = 0.1433$
R indices (all data)	$R1 = 0.0760$, $wR2 = 0.1529$
Largest diff. peak and hole	1.661 and -0.692 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk204. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	6408(1)	5119(1)	6584(1)	18(1)
C(1A)	5270(3)	4581(4)	6802(1)	22(1)
O(1A)	4540(2)	4185(3)	6940(1)	36(1)
C(1B)	7488(4)	3826(5)	6611(1)	29(1)
O(1B)	8133(3)	2941(3)	6619(1)	51(1)
P(1)	5803(1)	5219(1)	5978(1)	18(1)
C(1)	5654(3)	3414(4)	5781(1)	20(1)
C(2)	6104(3)	2961(4)	5472(1)	23(1)
C(3)	5961(3)	1586(4)	5341(1)	32(1)
C(4)	5329(4)	642(4)	5519(1)	34(1)
C(5)	4877(4)	1073(4)	5824(1)	32(1)
C(6)	5042(3)	2446(4)	5960(1)	27(1)
C(7)	4414(3)	5969(4)	5814(1)	18(1)
C(8)	4096(3)	7174(4)	5987(1)	24(1)
C(9)	3057(3)	7812(4)	5868(1)	29(1)
C(10)	2342(3)	7224(4)	5572(1)	29(1)
C(11)	2649(3)	6010(4)	5398(1)	29(1)
C(12)	3686(3)	5392(4)	5516(1)	25(1)
C(13)	6652(3)	6090(4)	5668(1)	18(1)
C(14)	6183(3)	6928(4)	5364(1)	20(1)
C(15)	6832(3)	7575(4)	5138(1)	20(1)
C(16)	7989(3)	7391(4)	5203(1)	21(1)
C(17)	8482(3)	6536(4)	5503(1)	23(1)
C(18)	7817(3)	5908(4)	5735(1)	23(1)
C(19)	8684(3)	8096(4)	4955(1)	25(1)
O(1)	9714(2)	7964(3)	5003(1)	34(1)
O(2)	8127(2)	8854(3)	4691(1)	36(1)

H(2O)	8440(40)	9160(50)	4524(11)	53
P(2)	7126(1)	7140(1)	6828(1)	18(1)
C(20)	8108(3)	6922(4)	7266(1)	19(1)
C(21)	8080(3)	5671(4)	7467(1)	23(1)
C(22)	8781(3)	5495(4)	7809(1)	27(1)
C(23)	9503(3)	6535(4)	7954(1)	28(1)
C(24)	9534(3)	7797(4)	7753(1)	30(1)
C(25)	8846(3)	7989(4)	7415(1)	26(1)
C(26)	6188(3)	8536(4)	6954(1)	20(1)
C(27)	5096(3)	8197(4)	6990(1)	24(1)
C(28)	4374(4)	9211(4)	7088(1)	32(1)
C(29)	4720(4)	10604(4)	7149(1)	32(1)
C(30)	5807(4)	10963(4)	7114(1)	35(1)
C(31)	6529(4)	9951(4)	7015(1)	31(1)
C(32)	7950(3)	8114(4)	6532(1)	18(1)
C(33)	9079(3)	7855(4)	6536(1)	21(1)
C(34)	9663(3)	8526(4)	6288(1)	22(1)
C(35)	9123(3)	9472(4)	6027(1)	21(1)
C(36)	7986(3)	9741(4)	6017(1)	24(1)
C(37)	7409(3)	9067(4)	6264(1)	26(1)
C(38)	9730(3)	10143(4)	5750(1)	24(1)
O(3)	10753(2)	9953(3)	5769(1)	32(1)
O(4)	9134(2)	10896(3)	5491(1)	35(1)
H(4O)	9480(40)	11120(50)	5321(10)	52
C(1C)	2166(5)	5592(6)	7009(2)	72(2)
Cl(1)	1396(1)	6535(1)	7299(1)	51(1)
Cl(2)	2400(1)	6455(1)	6624(1)	50(1)
C(2C)	7898(6)	6708(7)	3930(2)	73(2)
Cl(3)	7500(1)	7938(2)	3575(1)	79(1)
Cl(4)	9318(2)	6330(2)	3985(1)	126(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk204.

Ni(1)-C(1A)	1.773(4)
Ni(1)-C(1B)	1.779(4)
Ni(1)-P(1)	2.2051(11)
Ni(1)-P(2)	2.2131(11)
C(1A)-O(1A)	1.147(5)
C(1B)-O(1B)	1.140(5)
P(1)-C(13)	1.835(4)
P(1)-C(1)	1.837(4)

P(1)-C(7)	1.837(4)
C(1)-C(2)	1.389(5)
C(1)-C(6)	1.398(5)
C(2)-C(3)	1.379(5)
C(3)-C(4)	1.397(6)
C(4)-C(5)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.384(5)
C(7)-C(8)	1.379(5)
C(7)-C(12)	1.393(5)
C(8)-C(9)	1.401(5)
C(9)-C(10)	1.383(6)
C(10)-C(11)	1.382(6)
C(11)-C(12)	1.391(5)
C(13)-C(14)	1.399(5)
C(13)-C(18)	1.407(5)
C(14)-C(15)	1.368(5)
C(15)-C(16)	1.398(5)
C(16)-C(17)	1.408(5)
C(16)-C(19)	1.485(5)
C(17)-C(18)	1.387(5)
C(19)-O(1)	1.241(5)
C(19)-O(2)	1.294(5)
O(2)-H(20)	0.817(19)
P(2)-C(32)	1.828(4)
P(2)-C(20)	1.838(4)
P(2)-C(26)	1.843(4)
C(20)-C(21)	1.387(5)
C(20)-C(25)	1.395(5)
C(21)-C(22)	1.397(5)
C(22)-C(23)	1.361(5)
C(23)-C(24)	1.395(5)
C(24)-C(25)	1.379(5)
C(26)-C(27)	1.389(5)
C(26)-C(31)	1.400(5)
C(27)-C(28)	1.381(6)
C(28)-C(29)	1.381(6)
C(29)-C(30)	1.388(6)
C(30)-C(31)	1.380(6)
C(32)-C(33)	1.390(5)
C(32)-C(37)	1.403(5)
C(33)-C(34)	1.385(5)

C(34)-C(35)	1.384(5)
C(35)-C(36)	1.398(5)
C(35)-C(38)	1.479(5)
C(36)-C(37)	1.377(5)
C(38)-O(3)	1.247(5)
C(38)-O(4)	1.299(5)
O(4)-H(4O)	0.826(19)
C(1C)-Cl(2)	1.676(6)
C(1C)-Cl(1)	1.754(5)
C(2C)-Cl(3)	1.740(6)
C(2C)-Cl(4)	1.742(7)
C(1A)-Ni(1)-C(1B)	113.65(18)
C(1A)-Ni(1)-P(1)	107.34(13)
C(1B)-Ni(1)-P(1)	102.05(14)
C(1A)-Ni(1)-P(2)	110.59(13)
C(1B)-Ni(1)-P(2)	108.92(14)
P(1)-Ni(1)-P(2)	114.13(4)
O(1A)-C(1A)-Ni(1)	177.6(3)
O(1B)-C(1B)-Ni(1)	176.0(4)
C(13)-P(1)-C(1)	101.81(17)
C(13)-P(1)-C(7)	102.06(17)
C(1)-P(1)-C(7)	101.59(17)
C(13)-P(1)-Ni(1)	119.94(12)
C(1)-P(1)-Ni(1)	110.12(12)
C(7)-P(1)-Ni(1)	118.64(13)
C(2)-C(1)-C(6)	118.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	124.6(3)
C(6)-C(1)-P(1)	116.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.9(4)
C(8)-C(7)-C(12)	118.9(3)
C(8)-C(7)-P(1)	118.6(3)
C(12)-C(7)-P(1)	122.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.1(4)
C(11)-C(12)-C(7)	120.4(4)

C(14)-C(13)-C(18)	118.4(3)
C(14)-C(13)-P(1)	122.4(3)
C(18)-C(13)-P(1)	119.3(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(3)
C(15)-C(16)-C(19)	119.9(3)
C(17)-C(16)-C(19)	120.7(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.6(4)
C(17)-C(18)-C(13)	120.8(3)
O(1)-C(19)-O(2)	123.7(4)
O(1)-C(19)-C(16)	121.9(4)
O(2)-C(19)-C(16)	114.4(3)
C(19)-O(2)-H(20)	120(4)
C(32)-P(2)-C(20)	102.92(17)
C(32)-P(2)-C(26)	102.02(17)
C(20)-P(2)-C(26)	101.91(17)
C(32)-P(2)-Ni(1)	114.37(12)
C(20)-P(2)-Ni(1)	114.13(12)
C(26)-P(2)-Ni(1)	119.33(13)
C(21)-C(20)-C(25)	118.3(4)
C(21)-C(20)-P(2)	118.8(3)
C(25)-C(20)-P(2)	122.8(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.3(4)
C(23)-C(22)-C(21)	121.3(4)
C(22)-C(23)-C(24)	118.7(4)
C(25)-C(24)-C(23)	120.7(4)
C(24)-C(25)-C(20)	120.7(4)
C(27)-C(26)-C(31)	117.8(4)
C(27)-C(26)-P(2)	119.8(3)
C(31)-C(26)-P(2)	122.4(3)
C(28)-C(27)-C(26)	121.4(4)
C(29)-C(28)-C(27)	120.4(4)
C(28)-C(29)-C(30)	119.0(4)
C(31)-C(30)-C(29)	120.7(4)
C(30)-C(31)-C(26)	120.7(4)
C(33)-C(32)-C(37)	118.2(4)
C(33)-C(32)-P(2)	122.5(3)
C(37)-C(32)-P(2)	119.1(3)
C(34)-C(33)-C(32)	121.3(3)
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(4)

C(34)-C(35)-C(36)	119.4(4)
C(34)-C(35)-C(38)	120.3(4)
C(36)-C(35)-C(38)	120.2(3)
C(37)-C(36)-C(35)	120.2(3)
C(36)-C(37)-C(32)	120.8(4)
O(3)-C(38)-O(4)	123.6(4)
O(3)-C(38)-C(35)	120.2(3)
O(4)-C(38)-C(35)	116.2(4)
C(38)-O(4)-H(4O)	113(4)
Cl(2)-C(1C)-Cl(1)	115.6(4)
Cl(3)-C(2C)-Cl(4)	111.8(4)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk204.

C(1B)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	-32(9)
P(1)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	80(9)
P(2)-Ni(1)-C(1A)-O(1A)	-155(9)
C(1A)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	57(6)
P(1)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	-58(6)
P(2)-Ni(1)-C(1B)-O(1B)	-179(100)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(13)	167.19(18)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(13)	-73.05(19)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(13)	44.27(14)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(1)	-75.26(18)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(1)	44.50(19)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(1)	161.82(14)
C(1A)-Ni(1)-P(1)-C(7)	41.09(18)
C(1B)-Ni(1)-P(1)-C(7)	160.85(19)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(7)	-81.83(14)
C(13)-P(1)-C(1)-C(2)	-0.5(4)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	104.6(3)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-128.8(3)
C(13)-P(1)-C(1)-C(6)	179.5(3)
C(7)-P(1)-C(1)-C(6)	-75.4(3)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(6)	51.2(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(6)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.4(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.3(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.3(6)

C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.2(6)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.9(3)
C(13)-P(1)-C(7)-C(8)	-92.5(3)
C(1)-P(1)-C(7)-C(8)	162.6(3)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(8)	41.8(3)
C(13)-P(1)-C(7)-C(12)	85.5(3)
C(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-19.4(4)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-140.2(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	0.4(6)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	178.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.6(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.2(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	1.4(6)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-1.0(6)
P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-179.0(3)
C(1)-P(1)-C(13)-C(14)	97.1(3)
C(7)-P(1)-C(13)-C(14)	-7.7(3)
Ni(1)-P(1)-C(13)-C(14)	-141.2(3)
C(1)-P(1)-C(13)-C(18)	-82.5(3)
C(7)-P(1)-C(13)-C(18)	172.7(3)
Ni(1)-P(1)-C(13)-C(18)	39.2(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.8(5)
P(1)-C(13)-C(14)-C(15)	179.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.1(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.1(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(19)	179.8(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.2(6)
C(19)-C(16)-C(17)-C(18)	178.9(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	1.5(6)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.5(6)
P(1)-C(13)-C(18)-C(17)	179.1(3)
C(15)-C(16)-C(19)-O(1)	179.8(4)
C(17)-C(16)-C(19)-O(1)	-0.3(6)
C(15)-C(16)-C(19)-O(2)	0.3(5)
C(17)-C(16)-C(19)-O(2)	-179.8(4)
C(1A)-Ni(1)-P(2)-C(32)	-159.72(18)
C(1B)-Ni(1)-P(2)-C(32)	74.7(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(32)	-38.59(14)
C(1A)-Ni(1)-P(2)-C(20)	82.12(19)
C(1B)-Ni(1)-P(2)-C(20)	-43.5(2)

P(1)-Ni(1)-P(2)-C(20)	-156.75(13)
C(1A)-Ni(1)-P(2)-C(26)	-38.6(2)
C(1B)-Ni(1)-P(2)-C(26)	-164.2(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(26)	82.52(15)
C(32)-P(2)-C(20)-C(21)	-143.7(3)
C(26)-P(2)-C(20)-C(21)	110.8(3)
Ni(1)-P(2)-C(20)-C(21)	-19.2(3)
C(32)-P(2)-C(20)-C(25)	39.5(4)
C(26)-P(2)-C(20)-C(25)	-66.0(4)
Ni(1)-P(2)-C(20)-C(25)	164.0(3)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.3(6)
P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	-177.3(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.1(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.1(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.0(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	-0.3(6)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	0.4(6)
P(2)-C(20)-C(25)-C(24)	177.2(3)
C(32)-P(2)-C(26)-C(27)	144.1(3)
C(20)-P(2)-C(26)-C(27)	-109.8(3)
Ni(1)-P(2)-C(26)-C(27)	16.9(4)
C(32)-P(2)-C(26)-C(31)	-35.7(4)
C(20)-P(2)-C(26)-C(31)	70.5(4)
Ni(1)-P(2)-C(26)-C(31)	-162.8(3)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.1(6)
P(2)-C(26)-C(27)-C(28)	179.1(3)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.0(6)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.9(7)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	1.1(7)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	-1.3(7)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	1.3(6)
P(2)-C(26)-C(31)-C(30)	-179.0(3)
C(20)-P(2)-C(32)-C(33)	37.5(3)
C(26)-P(2)-C(32)-C(33)	142.9(3)
Ni(1)-P(2)-C(32)-C(33)	-86.8(3)
C(20)-P(2)-C(32)-C(37)	-148.5(3)
C(26)-P(2)-C(32)-C(37)	-43.1(3)
Ni(1)-P(2)-C(32)-C(37)	87.1(3)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	0.7(6)
P(2)-C(32)-C(33)-C(34)	174.7(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.2(6)

C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.1(6)
C(33)-C(34)-C(35)-C(38)	-177.3(4)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-0.1(6)
C(38)-C(35)-C(36)-C(37)	177.1(4)
C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	0.6(6)
C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-0.9(6)
P(2)-C(32)-C(37)-C(36)	-175.1(3)
C(34)-C(35)-C(38)-O(3)	-6.0(6)
C(36)-C(35)-C(38)-O(3)	176.9(4)
C(34)-C(35)-C(38)-O(4)	172.8(4)
C(36)-C(35)-C(38)-O(4)	-4.3(6)

Table 5. Hydrogen bonds for nk204 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2O)...O(3)#1	0.817(19)	1.76(2)	2.572(4)	169(5)
O(4)-H(4O)...O(1)#1	0.826(19)	1.86(2)	2.670(4)	167(5)
C(1C)-H(1C1)...O(1A)	0.99	2.51	3.219(7)	128.5
C(2C)-H(2C2)...O(2)	0.99	2.51	3.391(7)	148.4
C(2C)-H(2C1)...Cl(2)#2	0.99	2.81	3.574(6)	134.1
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1				

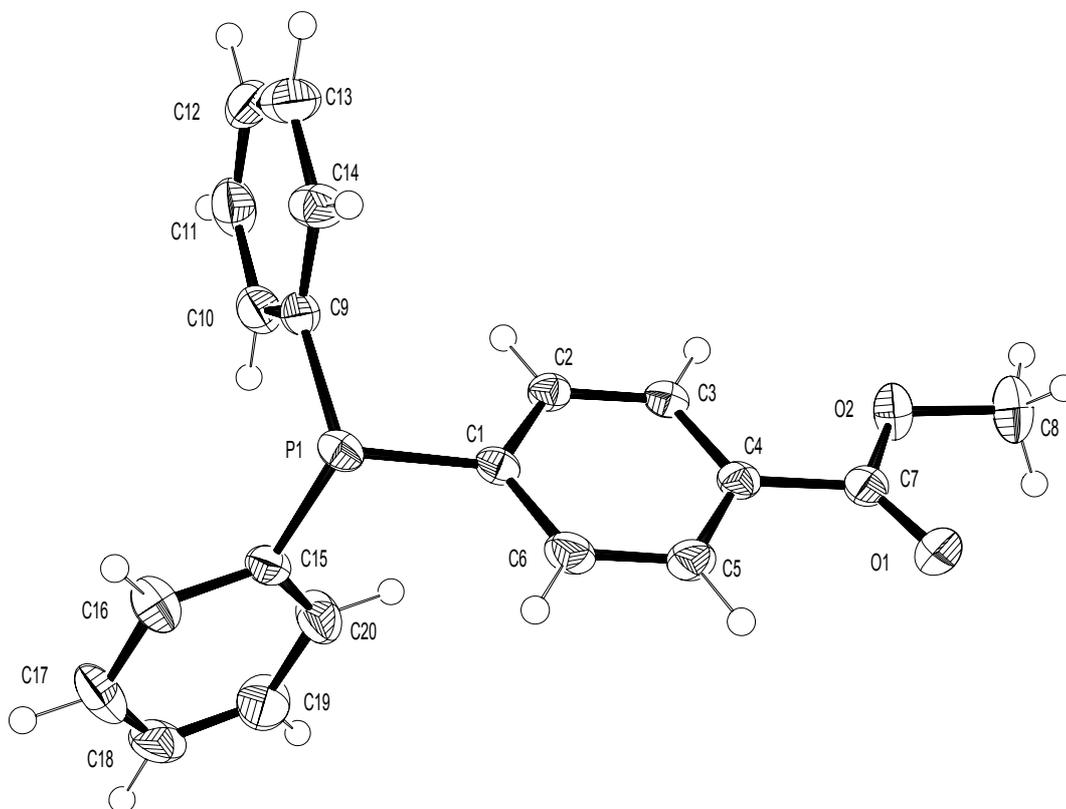
6.7 4-Diphenylphosphinobenzoemethylester **141**

Table 1. Crystal data and structure refinement for nk190.

Identification code	nk190_c
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₇ O ₂ P
Formula weight	320.31
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.3634(4) Å alpha = 90 deg.
	b = 11.3736(3) Å beta = 94.456(2) deg.
	c = 11.9169(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1670.65(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.273 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.171 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.90 to 25.33 deg.

Limiting indices	-11<=h<=14, -13<=k<=12, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	10704 / 2995 [R(int) = 0.0247]
Completeness to theta = 25.33	98.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2995 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0872
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0904
Largest diff. peak and hole	0.321 and -0.254 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for nk190. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2106(1)	2462(1)	3373(1)	24(1)
O(1)	4670(1)	7249(1)	5794(1)	37(1)
O(2)	4480(1)	6119(1)	7312(1)	34(1)
C(1)	2645(1)	3646(1)	4298(1)	22(1)
C(2)	2881(1)	3516(1)	5453(1)	23(1)
C(3)	3409(1)	4396(1)	6086(1)	24(1)
C(4)	3707(1)	5432(1)	5577(1)	23(1)
C(5)	3441(1)	5587(1)	4428(1)	30(1)
C(6)	2922(1)	4706(2)	3797(1)	30(1)
C(7)	4328(1)	6367(1)	6212(1)	26(1)
C(8)	5114(1)	6972(2)	7981(2)	42(1)
C(9)	2147(1)	1213(1)	4342(1)	26(1)
C(10)	1317(1)	896(2)	5006(1)	33(1)
C(11)	1437(2)	-66(2)	5723(1)	42(1)
C(12)	2387(2)	-717(2)	5778(2)	43(1)
C(13)	3224(2)	-398(2)	5137(2)	43(1)
C(14)	3106(1)	555(2)	4424(1)	34(1)
C(15)	664(1)	2840(1)	3145(1)	26(1)
C(16)	90(1)	2348(2)	2216(1)	37(1)
C(17)	-987(1)	2647(2)	1936(2)	45(1)
C(18)	-1497(1)	3445(2)	2581(2)	42(1)
C(19)	-947(1)	3927(2)	3516(2)	48(1)
C(20)	128(1)	3630(2)	3799(2)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk190.

P(1)-C(9)	1.8289(16)
P(1)-C(15)	1.8333(15)
P(1)-C(1)	1.8333(15)
O(1)-C(7)	1.2104(18)
O(2)-C(7)	1.3399(19)
O(2)-C(8)	1.4470(19)
C(1)-C(2)	1.392(2)
C(1)-C(6)	1.399(2)
C(2)-C(3)	1.386(2)
C(3)-C(4)	1.388(2)
C(4)-C(5)	1.394(2)
C(4)-C(7)	1.485(2)
C(5)-C(6)	1.381(2)
C(9)-C(10)	1.392(2)
C(9)-C(14)	1.398(2)
C(10)-C(11)	1.389(2)
C(11)-C(12)	1.386(3)
C(12)-C(13)	1.381(3)
C(13)-C(14)	1.379(2)
C(15)-C(16)	1.386(2)
C(15)-C(20)	1.391(2)
C(16)-C(17)	1.390(2)
C(17)-C(18)	1.374(3)
C(18)-C(19)	1.373(3)
C(19)-C(20)	1.387(2)
C(9)-P(1)-C(15)	104.74(7)
C(9)-P(1)-C(1)	101.52(7)
C(15)-P(1)-C(1)	102.73(7)
C(7)-O(2)-C(8)	115.24(13)
C(2)-C(1)-C(6)	118.28(14)
C(2)-C(1)-P(1)	123.70(11)
C(6)-C(1)-P(1)	117.77(11)
C(3)-C(2)-C(1)	120.98(14)
C(2)-C(3)-C(4)	120.33(14)
C(3)-C(4)-C(5)	119.12(14)
C(3)-C(4)-C(7)	121.98(14)
C(5)-C(4)-C(7)	118.88(14)
C(6)-C(5)-C(4)	120.42(14)
C(5)-C(6)-C(1)	120.81(14)
O(1)-C(7)-O(2)	123.40(14)

O(1)-C(7)-C(4)	124.54(14)
O(2)-C(7)-C(4)	112.06(13)
C(10)-C(9)-C(14)	118.70(15)
C(10)-C(9)-P(1)	125.08(12)
C(14)-C(9)-P(1)	116.21(12)
C(11)-C(10)-C(9)	120.37(16)
C(12)-C(11)-C(10)	119.97(17)
C(13)-C(12)-C(11)	120.16(17)
C(14)-C(13)-C(12)	119.94(17)
C(13)-C(14)-C(9)	120.83(16)
C(16)-C(15)-C(20)	118.16(14)
C(16)-C(15)-P(1)	117.06(12)
C(20)-C(15)-P(1)	124.67(12)
C(15)-C(16)-C(17)	120.97(17)
C(18)-C(17)-C(16)	120.04(17)
C(19)-C(18)-C(17)	119.80(15)
C(18)-C(19)-C(20)	120.36(17)
C(19)-C(20)-C(15)	120.66(16)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk190.

C(9)-P(1)-C(1)-C(2)	-5.71(13)
C(15)-P(1)-C(1)-C(2)	102.48(12)
C(9)-P(1)-C(1)-C(6)	168.42(11)
C(15)-P(1)-C(1)-C(6)	-83.38(12)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.1(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	172.05(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-176.48(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.4(2)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	176.03(13)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.5(2)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-172.91(11)
C(8)-O(2)-C(7)-O(1)	-1.4(2)
C(8)-O(2)-C(7)-C(4)	177.91(12)
C(3)-C(4)-C(7)-O(1)	174.83(14)
C(5)-C(4)-C(7)-O(1)	-3.5(2)
C(3)-C(4)-C(7)-O(2)	-4.51(19)
C(5)-C(4)-C(7)-O(2)	177.15(12)

C(15)-P(1)-C(9)-C(10)	-17.82(15)
C(1)-P(1)-C(9)-C(10)	88.81(14)
C(15)-P(1)-C(9)-C(14)	163.60(12)
C(1)-P(1)-C(9)-C(14)	-89.77(13)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.9(2)
P(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.42(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.3(3)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.8(2)
P(1)-C(9)-C(14)-C(13)	179.47(13)
C(9)-P(1)-C(15)-C(16)	-94.21(13)
C(1)-P(1)-C(15)-C(16)	160.05(13)
C(9)-P(1)-C(15)-C(20)	89.61(15)
C(1)-P(1)-C(15)-C(20)	-16.13(16)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	0.7(3)
P(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-175.69(14)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.3(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	1.2(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.1(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0.9(3)
P(1)-C(15)-C(20)-C(19)	175.28(15)

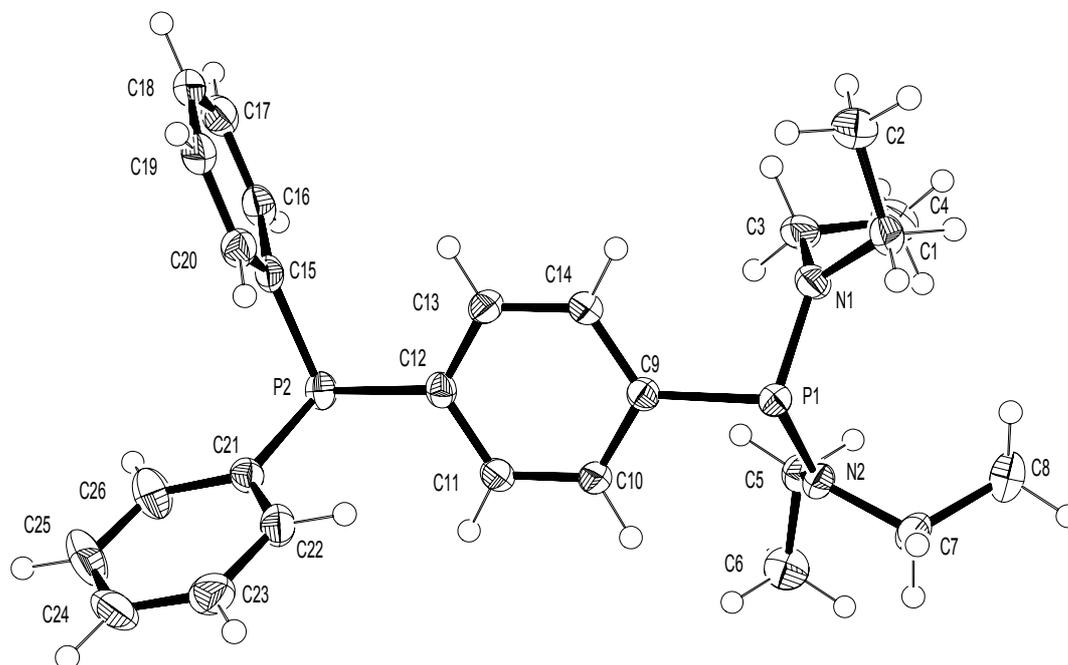
6.8 Bis(diethylamino)-4-diphenylphosphinophenylphosphan **150**

Table 1. Crystal data and structure refinement for nk114.

Identification code	nk114
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₄ N ₂ P ₂
Formula weight	436.49
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKa)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.9395(2) Å alpha = 90 deg. b = 25.6612(6) Å beta = 102.087(1) deg. c = 11.0234(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2472.69(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.173 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.191 mm ⁻¹
F(000)	936
Crystal size	0.50 x 0.45 x 0.40 mm
Theta range for data collection	2.79 to 28.35 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -34 ≤ k ≤ 33, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	23655 / 5706 [R(int) = 0.0318]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5706 / 0 / 271

Goodness-of-fit on F^2	1.041
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0963$
R indices (all data)	$R1 = 0.0449$, $wR2 = 0.0990$
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.347 $e \cdot \text{Å}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for nk114. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	3546(1)	6152(1)	2714(1)	22(1)
N(1)	1856(1)	6108(1)	3153(1)	26(1)
C(1)	575(1)	6400(1)	2413(1)	31(1)
C(2)	-247(2)	6738(1)	3187(1)	38(1)
C(3)	1453(1)	5713(1)	3993(1)	31(1)
C(4)	320(2)	5303(1)	3355(1)	42(1)
N(2)	4079(1)	5586(1)	2132(1)	23(1)
C(5)	4306(1)	5087(1)	2805(1)	27(1)
C(6)	5623(2)	4768(1)	2512(1)	37(1)
C(7)	3632(1)	5535(1)	773(1)	29(1)
C(8)	2055(2)	5307(1)	287(1)	38(1)
C(9)	4884(1)	6155(1)	4220(1)	22(1)
C(10)	6388(1)	5976(1)	4342(1)	24(1)
C(11)	7434(1)	6010(1)	5457(1)	25(1)
C(12)	7044(1)	6241(1)	6501(1)	22(1)
C(13)	5561(1)	6435(1)	6373(1)	24(1)
C(14)	4506(1)	6392(1)	5258(1)	24(1)
P(2)	8436(1)	6200(1)	7972(1)	24(1)
C(15)	7552(1)	6607(1)	8997(1)	24(1)
C(16)	7016(1)	6364(1)	9956(1)	30(1)
C(17)	6338(2)	6655(1)	10760(1)	37(1)
C(18)	6180(1)	7187(1)	10609(1)	36(1)
C(19)	6697(1)	7433(1)	9658(1)	33(1)
C(20)	7386(1)	7146(1)	8864(1)	27(1)
C(21)	9994(1)	6628(1)	7726(1)	24(1)
C(22)	10006(1)	6917(1)	6664(1)	30(1)
C(23)	11262(2)	7223(1)	6573(1)	40(1)
C(24)	12510(2)	7246(1)	7547(2)	43(1)
C(25)	12510(2)	6962(1)	8605(2)	50(1)
C(26)	11277(2)	6652(1)	8695(1)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk114.

P(1)-N(1)	1.6844(10)
P(1)-N(2)	1.6966(10)
P(1)-C(9)	1.8321(12)
N(1)-C(1)	1.4653(16)
N(1)-C(3)	1.4683(16)
C(1)-C(2)	1.5102(18)
C(3)-C(4)	1.5263(19)
N(2)-C(5)	1.4721(15)
N(2)-C(7)	1.4722(14)
C(5)-C(6)	1.5228(18)
C(7)-C(8)	1.5162(18)
C(9)-C(14)	1.3971(16)
C(9)-C(10)	1.4002(16)
C(10)-C(11)	1.3826(17)
C(11)-C(12)	1.4014(17)
C(12)-C(13)	1.3953(17)
C(12)-P(2)	1.8291(12)
C(13)-C(14)	1.3887(17)
P(2)-C(15)	1.8337(12)
P(2)-C(21)	1.8364(12)
C(15)-C(16)	1.3945(17)
C(15)-C(20)	1.3956(18)
C(16)-C(17)	1.3923(19)
C(17)-C(18)	1.378(2)
C(18)-C(19)	1.3829(19)
C(19)-C(20)	1.3827(18)
C(21)-C(22)	1.3887(17)
C(21)-C(26)	1.3948(17)
C(22)-C(23)	1.3910(19)
C(23)-C(24)	1.378(2)
C(24)-C(25)	1.376(2)
C(25)-C(26)	1.380(2)
N(1)-P(1)-N(2)	113.00(5)
N(1)-P(1)-C(9)	101.22(5)
N(2)-P(1)-C(9)	99.51(5)
C(1)-N(1)-C(3)	116.00(10)
C(1)-N(1)-P(1)	116.70(8)
C(3)-N(1)-P(1)	125.52(8)
N(1)-C(1)-C(2)	113.27(11)
N(1)-C(3)-C(4)	114.32(11)

C(5)-N(2)-C(7)	114.56(10)
C(5)-N(2)-P(1)	125.03(8)
C(7)-N(2)-P(1)	114.96(8)
N(2)-C(5)-C(6)	113.06(10)
N(2)-C(7)-C(8)	115.33(10)
C(14)-C(9)-C(10)	117.13(11)
C(14)-C(9)-P(1)	121.34(9)
C(10)-C(9)-P(1)	121.12(9)
C(11)-C(10)-C(9)	121.44(11)
C(10)-C(11)-C(12)	121.21(11)
C(13)-C(12)-C(11)	117.56(11)
C(13)-C(12)-P(2)	124.42(9)
C(11)-C(12)-P(2)	117.62(9)
C(14)-C(13)-C(12)	121.02(11)
C(13)-C(14)-C(9)	121.58(11)
C(12)-P(2)-C(15)	102.29(5)
C(12)-P(2)-C(21)	103.37(5)
C(15)-P(2)-C(21)	100.94(5)
C(16)-C(15)-C(20)	118.45(12)
C(16)-C(15)-P(2)	118.29(10)
C(20)-C(15)-P(2)	123.26(9)
C(17)-C(16)-C(15)	120.47(13)
C(18)-C(17)-C(16)	120.11(13)
C(17)-C(18)-C(19)	120.06(13)
C(20)-C(19)-C(18)	120.05(13)
C(19)-C(20)-C(15)	120.85(12)
C(22)-C(21)-C(26)	118.10(12)
C(22)-C(21)-P(2)	125.72(9)
C(26)-C(21)-P(2)	116.17(10)
C(21)-C(22)-C(23)	120.82(12)
C(24)-C(23)-C(22)	120.10(14)
C(25)-C(24)-C(23)	119.62(13)
C(24)-C(25)-C(26)	120.53(14)
C(25)-C(26)-C(21)	120.82(14)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk114.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-111.46(9)
C(9)-P(1)-N(1)-C(1)	143.04(9)
N(2)-P(1)-N(1)-C(3)	52.66(11)
C(9)-P(1)-N(1)-C(3)	-52.84(11)

C(3)-N(1)-C(1)-C(2)	65.21(15)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-129.13(11)
C(1)-N(1)-C(3)-C(4)	56.65(15)
P(1)-N(1)-C(3)-C(4)	-107.57(12)
N(1)-P(1)-N(2)-C(5)	-58.80(11)
C(9)-P(1)-N(2)-C(5)	47.78(10)
N(1)-P(1)-N(2)-C(7)	93.59(9)
C(9)-P(1)-N(2)-C(7)	-159.82(8)
C(7)-N(2)-C(5)-C(6)	63.93(14)
P(1)-N(2)-C(5)-C(6)	-143.58(10)
C(5)-N(2)-C(7)-C(8)	67.45(14)
P(1)-N(2)-C(7)-C(8)	-87.89(12)
N(1)-P(1)-C(9)-C(14)	-34.25(11)
N(2)-P(1)-C(9)-C(14)	-150.17(10)
N(1)-P(1)-C(9)-C(10)	153.38(10)
N(2)-P(1)-C(9)-C(10)	37.46(11)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	2.87(18)
P(1)-C(9)-C(10)-C(11)	175.56(9)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.16(19)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.16(18)
C(10)-C(11)-C(12)-P(2)	173.25(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.02(18)
P(2)-C(12)-C(13)-C(14)	-171.56(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.23(19)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-1.69(18)
P(1)-C(9)-C(14)-C(13)	-174.36(9)
C(13)-C(12)-P(2)-C(15)	-13.36(12)
C(11)-C(12)-P(2)-C(15)	174.07(9)
C(13)-C(12)-P(2)-C(21)	-117.92(11)
C(11)-C(12)-P(2)-C(21)	69.51(10)
C(12)-P(2)-C(15)-C(16)	111.73(10)
C(21)-P(2)-C(15)-C(16)	-141.82(10)
C(12)-P(2)-C(15)-C(20)	-68.14(11)
C(21)-P(2)-C(15)-C(20)	38.31(11)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.20(18)
P(2)-C(15)-C(16)-C(17)	179.92(9)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.46(19)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.04(19)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.62(19)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	0.89(19)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0.47(18)

P(2)-C(15)-C(20)-C(19)	179.40(9)
C(12)-P(2)-C(21)-C(22)	2.13(12)
C(15)-P(2)-C(21)-C(22)	-103.46(11)
C(12)-P(2)-C(21)-C(26)	-176.80(10)
C(15)-P(2)-C(21)-C(26)	77.60(11)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.23(19)
P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.15(10)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.5(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.5(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.4(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-1.2(2)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1.1(2)
P(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.88(12)

Table 5. Hydrogen bonds for nk114 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(17)-H(17)...P(1)#1	0.95	2.97	3.8452(13)	153.1
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 x,y,z+1				

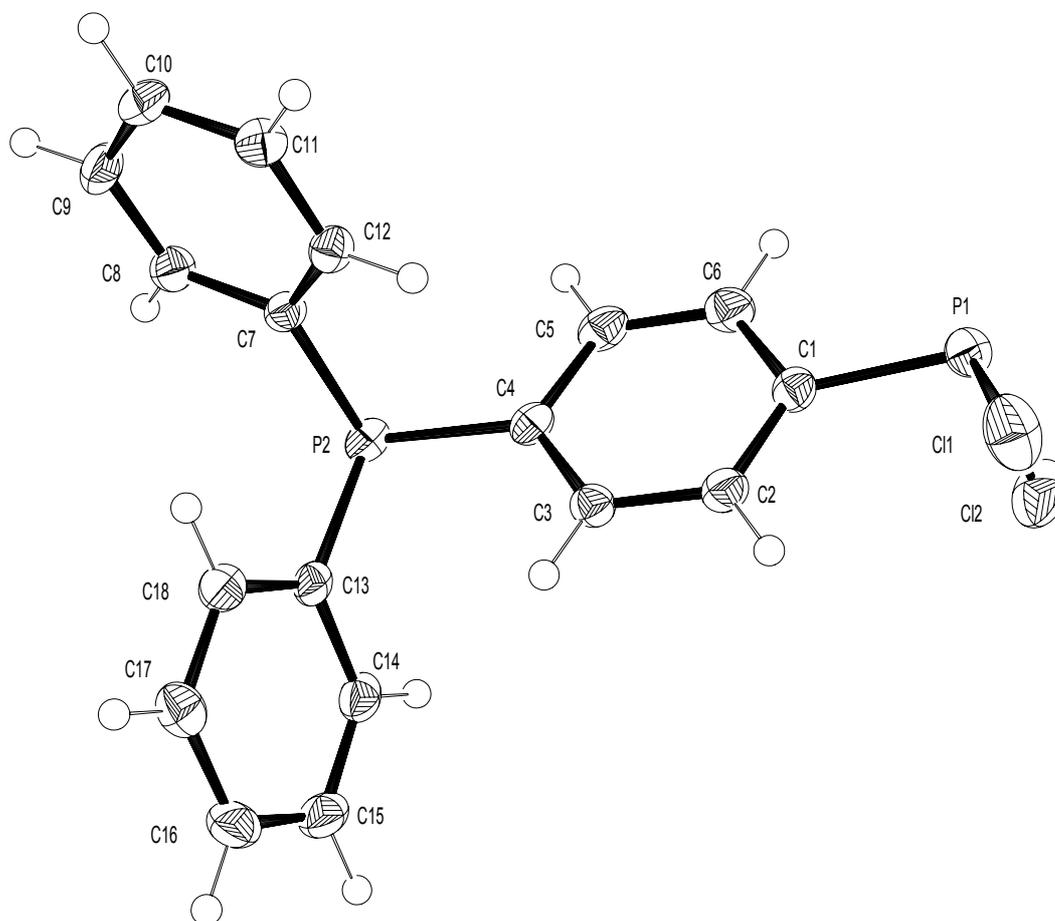
6.9 Dichlor-4-diphenylphosfinophenylphosphan **151**

Table 1. Crystal data and structure refinement for nk157.

Identification code	nk157
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ P ₂
Formula weight	363.13
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.6336(5) Å α = 74.948(3) deg. b = 9.7801(5) Å β = 68.849(3) deg. c = 10.1827(5) Å γ = 81.996(3) deg.
Volume	862.95(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.398 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.554 mm ⁻¹
F(000)	372
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.10 mm

Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.57 to 25.00 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -12<=l<=11
Reflections collected / unique	8663 / 3029 [R(int) = 0.0310]
Completeness to theta = 25.00	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3029 / 0 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.067
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0852
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0879
Largest diff. peak and hole	0.457 and -0.401 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for nk157. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	2882(1)	8714(1)	507(1)	42(1)
Cl(2)	270(1)	10487(1)	2365(1)	46(1)
P(1)	2554(1)	10200(1)	1716(1)	26(1)
P(2)	3334(1)	6719(1)	7753(1)	22(1)
C(1)	2732(2)	9080(2)	3387(2)	22(1)
C(2)	2479(2)	7638(2)	3893(2)	24(1)
C(3)	2678(2)	6904(2)	5180(2)	22(1)
C(4)	3107(2)	7590(2)	6006(2)	21(1)
C(5)	3328(2)	9041(2)	5503(2)	27(1)
C(6)	3171(2)	9769(2)	4198(2)	27(1)
C(7)	5374(2)	6512(2)	7235(2)	20(1)
C(8)	5973(2)	6340(2)	8328(2)	25(1)
C(9)	7501(2)	6187(2)	8028(2)	30(1)
C(10)	8453(2)	6238(2)	6617(2)	29(1)
C(11)	7871(2)	6427(2)	5522(2)	26(1)
C(12)	6344(2)	6555(2)	5825(2)	22(1)
C(13)	2811(2)	4909(2)	8007(2)	21(1)
C(14)	1288(2)	4712(2)	8416(2)	27(1)
C(15)	778(2)	3386(2)	8652(2)	33(1)
C(16)	1782(2)	2228(2)	8497(2)	33(1)
C(17)	3287(2)	2403(2)	8116(2)	30(1)
C(18)	3802(2)	3741(2)	7870(2)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk157.

Cl(1)-P(1)	2.0611(7)
Cl(2)-P(1)	2.0579(7)
P(1)-C(1)	1.821(2)
P(2)-C(13)	1.8362(19)
P(2)-C(7)	1.8377(18)
P(2)-C(4)	1.8386(19)
C(1)-C(6)	1.392(3)
C(1)-C(2)	1.394(3)
C(2)-C(3)	1.387(3)
C(3)-C(4)	1.397(3)
C(4)-C(5)	1.396(3)
C(5)-C(6)	1.385(3)
C(7)-C(8)	1.393(3)
C(7)-C(12)	1.395(3)
C(8)-C(9)	1.386(3)
C(9)-C(10)	1.390(3)
C(10)-C(11)	1.381(3)
C(11)-C(12)	1.385(3)
C(13)-C(18)	1.385(3)
C(13)-C(14)	1.400(3)
C(14)-C(15)	1.382(3)
C(15)-C(16)	1.386(3)
C(16)-C(17)	1.383(3)
C(17)-C(18)	1.394(3)
C(1)-P(1)-Cl(2)	99.09(6)
C(1)-P(1)-Cl(1)	100.84(6)
Cl(2)-P(1)-Cl(1)	100.12(3)
C(13)-P(2)-C(7)	102.51(8)
C(13)-P(2)-C(4)	101.72(8)
C(7)-P(2)-C(4)	101.38(8)
C(6)-C(1)-C(2)	119.01(18)
C(6)-C(1)-P(1)	114.86(14)
C(2)-C(1)-P(1)	126.13(14)
C(3)-C(2)-C(1)	120.17(17)
C(2)-C(3)-C(4)	121.17(17)
C(5)-C(4)-C(3)	118.11(17)
C(5)-C(4)-P(2)	117.68(14)
C(3)-C(4)-P(2)	124.17(14)
C(6)-C(5)-C(4)	120.91(17)
C(5)-C(6)-C(1)	120.58(17)

C(8)-C(7)-C(12)	118.70(16)
C(8)-C(7)-P(2)	117.00(13)
C(12)-C(7)-P(2)	124.28(14)
C(9)-C(8)-C(7)	120.72(17)
C(8)-C(9)-C(10)	119.88(17)
C(11)-C(10)-C(9)	119.85(17)
C(10)-C(11)-C(12)	120.30(17)
C(11)-C(12)-C(7)	120.53(16)
C(18)-C(13)-C(14)	118.67(17)
C(18)-C(13)-P(2)	124.78(14)
C(14)-C(13)-P(2)	116.51(14)
C(15)-C(14)-C(13)	120.96(19)
C(14)-C(15)-C(16)	119.83(18)
C(17)-C(16)-C(15)	119.86(19)
C(16)-C(17)-C(18)	120.30(19)
C(13)-C(18)-C(17)	120.37(18)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk157.

Cl(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-102.97(14)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(6)	154.80(13)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(2)	77.41(16)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-24.82(17)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.6(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.03(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)-P(2)	177.81(14)
C(13)-P(2)-C(4)-C(5)	176.08(14)
C(7)-P(2)-C(4)-C(5)	-78.41(15)
C(13)-P(2)-C(4)-C(3)	-1.56(17)
C(7)-P(2)-C(4)-C(3)	103.95(16)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.0(3)
P(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.77(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	2.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.2(3)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.13(14)
C(13)-P(2)-C(7)-C(8)	-96.63(15)
C(4)-P(2)-C(7)-C(8)	158.48(14)
C(13)-P(2)-C(7)-C(12)	85.18(16)
C(4)-P(2)-C(7)-C(12)	-19.71(17)

C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.2(3)
P(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-179.54(15)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.5(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	0.8(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.1(3)
P(2)-C(7)-C(12)-C(11)	178.25(14)
C(7)-P(2)-C(13)-C(18)	2.27(18)
C(4)-P(2)-C(13)-C(18)	106.90(16)
C(7)-P(2)-C(13)-C(14)	-179.95(14)
C(4)-P(2)-C(13)-C(14)	-75.33(15)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.3(3)
P(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.18(15)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.8(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.9(3)
P(2)-C(13)-C(18)-C(17)	178.59(14)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.2(3)

6.10 Tris(4-diphenylphosphinophenyl)phosphan 169

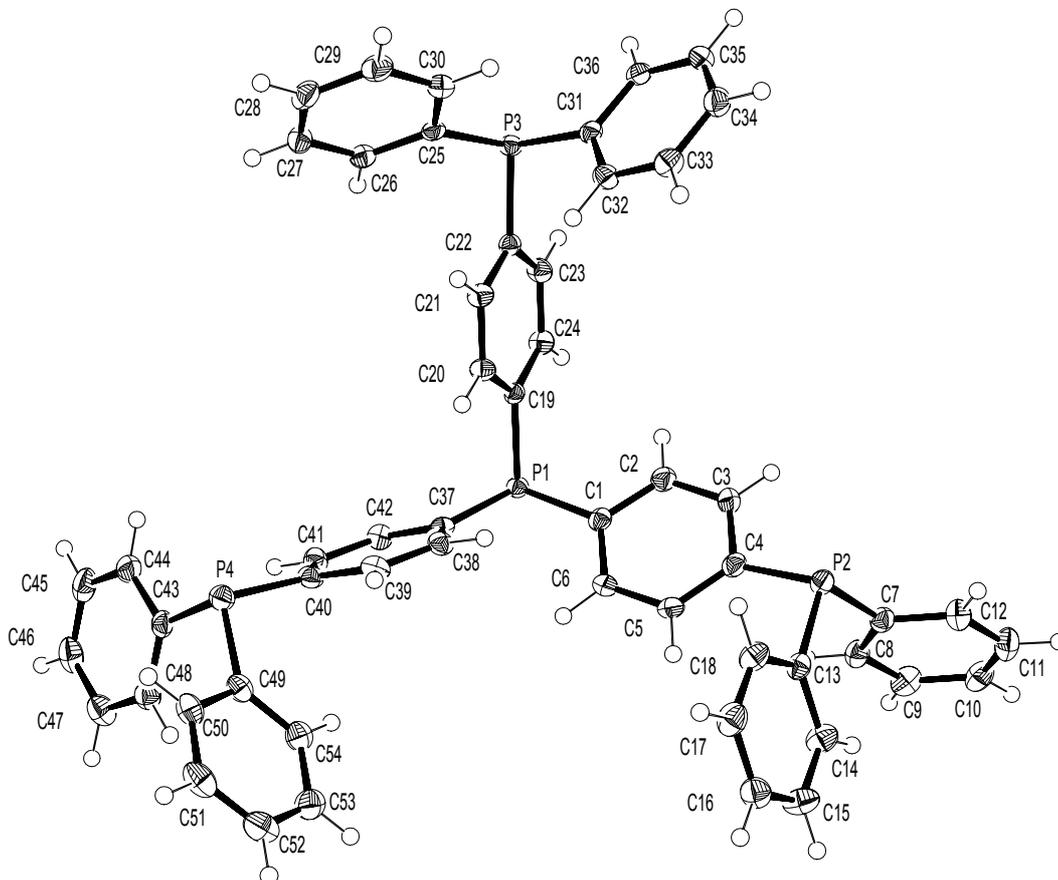


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk200_c.

Identification code	nk200_c
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₂ P ₄
Formula weight	814.76
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å / MoKα
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n No.14
Unit cell dimensions	a = 14.2434(1) Å alpha = 90 deg.
	b = 9.8333(1) Å beta = 90.129(1) deg.
	c = 30.1582(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4223.94(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.281 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.217 mm ⁻¹
F(000)	1704

Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.47 to 25.00 deg.
Limiting indices	-16<=h<=16, -11<=k<=11, -35<=l<=35
Reflections collected / unique	77112 / 7424 [R(int) = 0.0336]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7424 / 0 / 523
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0769
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0794
Largest diff. peak and hole	0.330 and -0.386 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for nk200_c. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3182(1)	4210(1)	2509(1)	17(1)
C(1)	3482(1)	5112(2)	3024(1)	19(1)
C(2)	3640(1)	4353(2)	3409(1)	24(1)
C(3)	3876(1)	4984(2)	3805(1)	24(1)
C(4)	3958(1)	6396(2)	3833(1)	21(1)
C(5)	3744(1)	7153(2)	3456(1)	24(1)
C(6)	3499(1)	6524(2)	3059(1)	23(1)
P(2)	4468(1)	7106(1)	4343(1)	22(1)
C(7)	3486(1)	7152(2)	4732(1)	22(1)
C(8)	2544(1)	7202(2)	4612(1)	25(1)
C(9)	1853(1)	7282(2)	4936(1)	30(1)
C(10)	2100(1)	7326(2)	5379(1)	30(1)
C(11)	3034(1)	7299(2)	5503(1)	31(1)
C(12)	3725(1)	7198(2)	5181(1)	27(1)
C(13)	4586(1)	8902(2)	4195(1)	22(1)
C(14)	3994(1)	9934(2)	4340(1)	28(1)
C(15)	4141(1)	11271(2)	4208(1)	32(1)
C(16)	4880(1)	11587(2)	3930(1)	29(1)
C(17)	5476(1)	10570(2)	3787(1)	31(1)
C(18)	5336(1)	9246(2)	3919(1)	28(1)
C(19)	4126(1)	2922(1)	2487(1)	17(1)
C(20)	5012(1)	3156(1)	2304(1)	19(1)
C(21)	5678(1)	2125(1)	2288(1)	20(1)
C(22)	5488(1)	833(1)	2453(1)	17(1)

C(23)	4596(1)	591(2)	2628(1)	22(1)
C(24)	3930(1)	1620(2)	2645(1)	21(1)
P(3)	6332(1)	-585(1)	2453(1)	18(1)
C(25)	7141(1)	-108(1)	2004(1)	18(1)
C(26)	6788(1)	133(1)	1578(1)	21(1)
C(27)	7389(1)	362(2)	1225(1)	25(1)
C(28)	8355(1)	342(2)	1288(1)	28(1)
C(29)	8715(1)	96(2)	1707(1)	28(1)
C(30)	8112(1)	-123(2)	2062(1)	24(1)
C(31)	7068(1)	-194(1)	2939(1)	18(1)
C(32)	7415(1)	1110(2)	3031(1)	23(1)
C(33)	7987(1)	1335(2)	3393(1)	25(1)
C(34)	8235(1)	259(2)	3669(1)	27(1)
C(35)	7897(1)	-1031(2)	3583(1)	25(1)
C(36)	7311(1)	-1256(2)	3220(1)	20(1)
C(37)	3541(1)	5362(1)	2061(1)	19(1)
C(38)	4292(1)	6287(2)	2071(1)	21(1)
C(39)	4540(1)	7006(2)	1695(1)	23(1)
C(40)	4051(1)	6846(2)	1294(1)	21(1)
C(41)	3295(1)	5948(2)	1286(1)	23(1)
C(42)	3047(1)	5229(2)	1665(1)	22(1)
P(4)	4529(1)	7652(1)	794(1)	23(1)
C(43)	3562(1)	7516(2)	393(1)	23(1)
C(44)	3467(1)	6298(2)	156(1)	29(1)
C(45)	2758(1)	6142(2)	-157(1)	34(1)
C(46)	2154(1)	7205(2)	-246(1)	34(1)
C(47)	2248(1)	8423(2)	-22(1)	33(1)
C(48)	2946(1)	8576(2)	299(1)	26(1)
C(49)	4529(1)	9465(2)	935(1)	23(1)
C(50)	5120(1)	10305(2)	686(1)	27(1)
C(51)	5174(1)	11689(2)	774(1)	33(1)
C(52)	4647(1)	12247(2)	1113(1)	35(1)
C(53)	4053(1)	11426(2)	1361(1)	32(1)
C(54)	3991(1)	10047(2)	1273(1)	26(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk200_c.

P(1)-C(37)	1.8356(15)
P(1)-C(1)	1.8384(14)
P(1)-C(19)	1.8488(14)
C(1)-C(6)	1.392(2)

C(1)-C(2)	1.400(2)
C(2)-C(3)	1.386(2)
C(3)-C(4)	1.396(2)
C(4)-C(5)	1.392(2)
C(4)-P(2)	1.8393(15)
C(5)-C(6)	1.392(2)
P(2)-C(7)	1.8273(15)
P(2)-C(13)	1.8307(16)
C(7)-C(8)	1.390(2)
C(7)-C(12)	1.395(2)
C(8)-C(9)	1.392(2)
C(9)-C(10)	1.381(2)
C(10)-C(11)	1.380(2)
C(11)-C(12)	1.387(2)
C(13)-C(14)	1.391(2)
C(13)-C(18)	1.397(2)
C(14)-C(15)	1.389(2)
C(15)-C(16)	1.381(2)
C(16)-C(17)	1.382(2)
C(17)-C(18)	1.376(2)
C(19)-C(24)	1.394(2)
C(19)-C(20)	1.398(2)
C(20)-C(21)	1.389(2)
C(21)-C(22)	1.392(2)
C(22)-C(23)	1.397(2)
C(22)-P(3)	1.8410(14)
C(23)-C(24)	1.389(2)
P(3)-C(31)	1.8406(15)
P(3)-C(25)	1.8410(14)
C(25)-C(30)	1.394(2)
C(25)-C(26)	1.398(2)
C(26)-C(27)	1.387(2)
C(27)-C(28)	1.388(2)
C(28)-C(29)	1.382(2)
C(29)-C(30)	1.390(2)
C(31)-C(36)	1.390(2)
C(31)-C(32)	1.402(2)
C(32)-C(33)	1.379(2)
C(33)-C(34)	1.392(2)
C(34)-C(35)	1.381(2)
C(35)-C(36)	1.392(2)

C(37)-C(42)	1.392(2)
C(37)-C(38)	1.404(2)
C(38)-C(39)	1.383(2)
C(39)-C(40)	1.402(2)
C(40)-C(41)	1.393(2)
C(40)-P(4)	1.8352(15)
C(41)-C(42)	1.389(2)
P(4)-C(49)	1.8329(15)
P(4)-C(43)	1.8358(16)
C(43)-C(48)	1.391(2)
C(43)-C(44)	1.400(2)
C(44)-C(45)	1.390(2)
C(45)-C(46)	1.379(3)
C(46)-C(47)	1.382(2)
C(47)-C(48)	1.393(2)
C(49)-C(50)	1.398(2)
C(49)-C(54)	1.400(2)
C(50)-C(51)	1.389(2)
C(51)-C(52)	1.384(3)
C(52)-C(53)	1.390(2)
C(53)-C(54)	1.384(2)
C(37)-P(1)-C(1)	104.95(7)
C(37)-P(1)-C(19)	101.10(6)
C(1)-P(1)-C(19)	101.13(6)
C(6)-C(1)-C(2)	117.74(13)
C(6)-C(1)-P(1)	123.36(11)
C(2)-C(1)-P(1)	118.76(11)
C(3)-C(2)-C(1)	121.03(14)
C(2)-C(3)-C(4)	121.09(14)
C(5)-C(4)-C(3)	117.74(14)
C(5)-C(4)-P(2)	124.49(11)
C(3)-C(4)-P(2)	117.38(11)
C(6)-C(5)-C(4)	121.21(14)
C(5)-C(6)-C(1)	120.91(14)
C(7)-P(2)-C(13)	101.80(7)
C(7)-P(2)-C(4)	104.22(7)
C(13)-P(2)-C(4)	101.36(7)
C(8)-C(7)-C(12)	119.03(14)
C(8)-C(7)-P(2)	124.94(12)
C(12)-C(7)-P(2)	115.98(11)
C(7)-C(8)-C(9)	120.15(14)

C(10)-C(9)-C(8)	120.13(15)
C(11)-C(10)-C(9)	120.25(15)
C(10)-C(11)-C(12)	119.83(15)
C(11)-C(12)-C(7)	120.59(15)
C(14)-C(13)-C(18)	118.45(14)
C(14)-C(13)-P(2)	124.78(12)
C(18)-C(13)-P(2)	116.76(11)
C(15)-C(14)-C(13)	120.50(14)
C(16)-C(15)-C(14)	120.16(15)
C(15)-C(16)-C(17)	119.75(15)
C(18)-C(17)-C(16)	120.34(15)
C(17)-C(18)-C(13)	120.79(15)
C(24)-C(19)-C(20)	117.92(13)
C(24)-C(19)-P(1)	118.05(10)
C(20)-C(19)-P(1)	123.97(11)
C(21)-C(20)-C(19)	120.70(13)
C(20)-C(21)-C(22)	121.39(13)
C(21)-C(22)-C(23)	117.94(13)
C(21)-C(22)-P(3)	124.34(11)
C(23)-C(22)-P(3)	117.73(10)
C(24)-C(23)-C(22)	120.76(13)
C(23)-C(24)-C(19)	121.29(13)
C(31)-P(3)-C(22)	102.25(6)
C(31)-P(3)-C(25)	100.12(6)
C(22)-P(3)-C(25)	102.52(6)
C(30)-C(25)-C(26)	118.17(13)
C(30)-C(25)-P(3)	121.85(11)
C(26)-C(25)-P(3)	119.59(11)
C(27)-C(26)-C(25)	120.73(14)
C(26)-C(27)-C(28)	120.32(14)
C(29)-C(28)-C(27)	119.62(14)
C(28)-C(29)-C(30)	120.08(14)
C(29)-C(30)-C(25)	121.07(14)
C(36)-C(31)-C(32)	118.58(13)
C(36)-C(31)-P(3)	118.08(11)
C(32)-C(31)-P(3)	123.32(11)
C(33)-C(32)-C(31)	120.77(14)
C(32)-C(33)-C(34)	120.05(14)
C(35)-C(34)-C(33)	119.83(14)
C(34)-C(35)-C(36)	120.13(14)
C(31)-C(36)-C(35)	120.63(14)

C(42)-C(37)-C(38)	117.54(13)
C(42)-C(37)-P(1)	115.55(11)
C(38)-C(37)-P(1)	126.77(11)
C(39)-C(38)-C(37)	120.63(13)
C(38)-C(39)-C(40)	121.55(14)
C(41)-C(40)-C(39)	117.81(13)
C(41)-C(40)-P(4)	123.30(11)
C(39)-C(40)-P(4)	118.41(11)
C(42)-C(41)-C(40)	120.51(14)
C(41)-C(42)-C(37)	121.92(13)
C(49)-P(4)-C(40)	103.29(7)
C(49)-P(4)-C(43)	102.90(7)
C(40)-P(4)-C(43)	103.37(7)
C(48)-C(43)-C(44)	118.46(14)
C(48)-C(43)-P(4)	123.50(12)
C(44)-C(43)-P(4)	117.99(12)
C(45)-C(44)-C(43)	120.63(15)
C(46)-C(45)-C(44)	120.07(15)
C(45)-C(46)-C(47)	120.11(16)
C(46)-C(47)-C(48)	120.04(16)
C(43)-C(48)-C(47)	120.66(15)
C(50)-C(49)-C(54)	118.75(14)
C(50)-C(49)-P(4)	116.73(12)
C(54)-C(49)-P(4)	124.51(12)
C(51)-C(50)-C(49)	120.66(16)
C(52)-C(51)-C(50)	119.96(16)
C(51)-C(52)-C(53)	119.98(16)
C(54)-C(53)-C(52)	120.30(16)
C(53)-C(54)-C(49)	120.33(15)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk200_c.

C(37)-P(1)-C(1)-C(6)	28.94(14)
C(19)-P(1)-C(1)-C(6)	133.76(12)
C(37)-P(1)-C(1)-C(2)	-155.52(11)
C(19)-P(1)-C(1)-C(2)	-50.71(12)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-4.8(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.44(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	3.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-P(2)	-169.77(12)

C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.9(2)
P(2)-C(4)-C(5)-C(6)	169.79(11)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	5.3(2)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.11(11)
C(5)-C(4)-P(2)-C(7)	104.86(13)
C(3)-C(4)-P(2)-C(7)	-82.39(12)
C(5)-C(4)-P(2)-C(13)	-0.57(14)
C(3)-C(4)-P(2)-C(13)	172.18(12)
C(13)-P(2)-C(7)-C(8)	80.93(14)
C(4)-P(2)-C(7)-C(8)	-24.17(15)
C(13)-P(2)-C(7)-C(12)	-96.15(12)
C(4)-P(2)-C(7)-C(12)	158.76(12)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.8(2)
P(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-177.76(12)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.7(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.4(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	1.3(2)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-0.2(2)
P(2)-C(7)-C(12)-C(11)	177.02(13)
C(7)-P(2)-C(13)-C(14)	-3.64(15)
C(4)-P(2)-C(13)-C(14)	103.69(14)
C(7)-P(2)-C(13)-C(18)	175.53(12)
C(4)-P(2)-C(13)-C(18)	-77.13(13)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	1.0(2)
P(2)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.82(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.3(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.2(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.6(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-1.2(2)
P(2)-C(13)-C(18)-C(17)	179.60(13)
C(37)-P(1)-C(19)-C(24)	-154.83(11)
C(1)-P(1)-C(19)-C(24)	97.32(12)
C(37)-P(1)-C(19)-C(20)	22.21(13)
C(1)-P(1)-C(19)-C(20)	-85.64(13)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.1(2)
P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.17(11)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(2)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.2(2)

C(20)-C(21)-C(22)-P(3)	-179.14(11)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.2(2)
P(3)-C(22)-C(23)-C(24)	179.12(11)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.0(2)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	1.1(2)
P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	178.34(11)
C(21)-C(22)-P(3)-C(31)	80.24(13)
C(23)-C(22)-P(3)-C(31)	-100.09(12)
C(21)-C(22)-P(3)-C(25)	-23.20(14)
C(23)-C(22)-P(3)-C(25)	156.47(11)
C(31)-P(3)-C(25)-C(30)	25.67(13)
C(22)-P(3)-C(25)-C(30)	130.76(12)
C(31)-P(3)-C(25)-C(26)	-161.61(11)
C(22)-P(3)-C(25)-C(26)	-56.51(12)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.6(2)
P(3)-C(25)-C(26)-C(27)	-173.59(11)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.7(2)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.2(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.3(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	0.4(2)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	0.1(2)
P(3)-C(25)-C(30)-C(29)	172.92(12)
C(22)-P(3)-C(31)-C(36)	137.04(11)
C(25)-P(3)-C(31)-C(36)	-117.65(11)
C(22)-P(3)-C(31)-C(32)	-44.78(13)
C(25)-P(3)-C(31)-C(32)	60.54(13)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.2(2)
P(3)-C(31)-C(32)-C(33)	-178.00(11)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.6(2)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.8(2)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.2(2)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.8(2)
P(3)-C(31)-C(36)-C(35)	177.48(11)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.6(2)
C(1)-P(1)-C(37)-C(42)	-152.85(11)
C(19)-P(1)-C(37)-C(42)	102.32(11)
C(1)-P(1)-C(37)-C(38)	31.47(14)
C(19)-P(1)-C(37)-C(38)	-73.36(13)
C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.7(2)
P(1)-C(37)-C(38)-C(39)	173.92(11)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	0.4(2)

C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.9(2)
C(38)-C(39)-C(40)-P(4)	-171.45(11)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-0.8(2)
P(4)-C(40)-C(41)-C(42)	171.15(11)
C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	-0.6(2)
C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	1.8(2)
P(1)-C(37)-C(42)-C(41)	-174.31(12)
C(41)-C(40)-P(4)-C(49)	127.33(13)
C(39)-C(40)-P(4)-C(49)	-60.76(13)
C(41)-C(40)-P(4)-C(43)	20.36(14)
C(39)-C(40)-P(4)-C(43)	-167.72(12)
C(49)-P(4)-C(43)-C(48)	-8.13(14)
C(40)-P(4)-C(43)-C(48)	99.13(13)
C(49)-P(4)-C(43)-C(44)	169.09(12)
C(40)-P(4)-C(43)-C(44)	-83.65(12)
C(48)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.7(2)
P(4)-C(43)-C(44)-C(45)	-179.04(12)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	1.8(2)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-0.7(2)
C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-0.6(3)
C(44)-C(43)-C(48)-C(47)	0.4(2)
P(4)-C(43)-C(48)-C(47)	177.57(12)
C(46)-C(47)-C(48)-C(43)	0.8(2)
C(40)-P(4)-C(49)-C(50)	159.97(11)
C(43)-P(4)-C(49)-C(50)	-92.70(12)
C(40)-P(4)-C(49)-C(54)	-19.27(14)
C(43)-P(4)-C(49)-C(54)	88.06(13)
C(54)-C(49)-C(50)-C(51)	0.1(2)
P(4)-C(49)-C(50)-C(51)	-179.16(12)
C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	0.7(2)
C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	-1.0(2)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	0.5(2)
C(52)-C(53)-C(54)-C(49)	0.3(2)
C(50)-C(49)-C(54)-C(53)	-0.6(2)
P(4)-C(49)-C(54)-C(53)	178.59(12)

Publikationen

Posterpräsentation auf „XVth International Conference on Phosphorus Chemistry“, Sendai, Japan, 29. 07.–03. 08. 01

„From a Phosphinmethanide to the Methylenephosphonium Ion: X-Ray Structures, Electron Transfer and Computational Studies“, C.K.G. Boelsen, M. Nieger, W.W. Schöllner, U. Zenneck, E. Niecke, Phosphorus, Silicon and Related Elements, im Druck

