

Amino(azido)phosphane und Bis(imino)phosphorane

Untersuchungen zur Struktur, Reaktivität und Sensorik

Dissertation

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

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Claus Overländer
aus Königswinter
Bonn 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2000 bis Juli 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Niecke angefertigt.

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

1. Referent: Prof. Dr. E. Niecke
2. Referent: Prof. Dr. J. Bargon

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2004

Für meine Familie und Andrea

Mein herzlicher Dank gilt meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niecke, für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für seine Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. J. Bargon sei für die Übernahme des Koreferats gedankt.

Mein Dank gilt:

Dr. J. Tirréé und Dr. M. Raab für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit und viele anregende Diskussionen.

Meinen Laborkollegen/innen Dr. J. Tirréé, Frau B. Kenda und Dipl. Chem. U. Schneider aus Labor 4.015 für das angenehme, humorvolle Arbeitsklima.

Frau B. Kenda für die hervorragende Qualität der Vorstufen, die gemeinsame Benutzung der Vakuumpumpe und ihren Optimismus.

Den Kollegen M. Sebastian, Dipl. Chem. Z. Török, Dr. A. V. Ruban, Dr. M. Raab, Dipl. Chem. C. Volkholz und allen namentlich nicht erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für das positive Arbeitsklima und die hilfreichen Diskussionen.

Dr. J. Daniels und Dr. M. Nieger danke ich für die durchgeführten Röntgenkristallstrukturanalysen.

Prof. Nyulaszi für die theoretischen Berechnungen.

Frau K. Prochnicki für die Messungen der NMR-Proben zu jeder Zeit.

Dr. J. Tirréé für die Einweisung im Umgang mit dem Massenspektrometer.

Dr. Lewall für die Durchführung der Cyclovoltammetrie-Messungen.

Dipl. Chem. C. Kreutz und Dr. S. Maric für die Kooperation in der Sensorik.

Den AC-F-Praktikanten Christian Breinlich, Christian Hausen und Christian Kreutz für die Mitarbeit und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Meinen Eltern und meiner Schwester Ruth danke ich besonders für ihre Unterstützung während aller Phasen der Promotion.

Bei Andrea möchte ich bedanken für Zeit, Geduld und in mich gesetztes Vertrauen.

Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
AIBN	Azobisisobutyronitril
br.	breit
BTB	Bis-2,6-(trifluormethyl)benzol
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan)
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
Δ	thermische Reaktionsbedingungen
d	Dublett
Dmp	2,6-Dimesitylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
EI	Elektronenstoßionisation
min/h/d	Minute/Stunde/Tag
HOMO	h ighest o ccupied m olecular o rbital
<i>i</i> -Pr ₂ N	Di- <i>iso</i> -propylamino
KZ	Koordinationszahl
LDA	Lithium-di- <i>iso</i> -propylamid (2 M)
LUMO	l owest u noccupied m olecular o rbital
m	Multiplett
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MeLi	Methylolithium (1.6 M)
Mes	2,4,6-Trimethylbenzol
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert.</i> -butylphenyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ⁿ J	Kopplungskonstante J über n Bindungen
NMR	N uclear M agnetic R esonance
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	p arts p er m illion
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
thf	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Tms	Trimethylsilyl

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Bis(imino)phosphorane	4
2.1.	Überblick	4
2.2.	Isolobal-Analogie der Liganden R_3PN^- und $RP(NR)N^-$	7
2.3.	Syntheseversuch eines silylsubstituierten Imido(imino)phosphorans	9
2.4.	Molekülstruktur des 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidins 15 im Festkörper	12
2.5.	Molekülstruktur des Amino(azido)phosphorans 16 im Festkörper	15
2.6.	Molekülstruktur des Phosphaindens 18 im Festkörper	19
3.	Derivate des Imido(imino)phosphorans 7	25
3.1.	Azidophosphane	25
3.2.	Amino(azido)phosphane	27
3.3.	Synthese und Molekülstruktur des Amino(chlor)phosphans 20	27
3.4.	Bekannte Reaktionen des Imido(imino)phosphorans	30
3.5.	Synthese und Molekülstruktur von 31 im Festkörper	32
3.6.	Reaktionen von 10 mit Bortrifluorid-Etherat	35
3.7.	Reaktionen des Lithium-imido(imino)phosphorans 10 mit Chlorsilanen	38
3.7.1.	Synthese und Molekülstruktur von 39 im Festkörper	39
3.7.2.	Reaktion von 10 mit Trichlorsilan	44
3.8.	Reaktion des Imido(imino)phosphorans 10 mit Trimethylgermylchlorid	46
3.9.	Reaktionen des Imido(imino)phosphorans 10 mit Chlorstannanen	49
3.9.1.	Molekülstruktur des stannylierten Bis(imino)phosphorans 44	49
3.9.2.	Reaktion des Imido(imino)phosphorans 10 mit Chlortriphenylstannan	53
3.9.3.	Molekülstruktur des stannylierten Bis(imino)phosphorans 46	54
3.10.	Vergleich der synthetisierten Bis(imino)phosphoran-Komplexe	57
3.11.	Umsetzung des Imido(imino)phosphorans 10 mit Titanocendichlorid	59
3.11.1.	Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-titankomplexes 48	60
3.12.	Reaktion des Imido(imino)phosphorans 10 mit Quecksilber(II)chlorid	63
3.12.1.	Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-quecksilberkomplexes 52	64
4.	Variation des Substituenten am Phosphoratom	69
4.1.	Der 2,6-Dimesitylphenylligand	69
4.2.	Syntheserouten zum Dmp-substituierten Azido(amino)phosphan 57	71

4.3.	Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan	55	73
4.4.	Amino-chlor-(Dmp)-phosphan	56	76
4.5.	P-(Dmp)-N-(Mes*)-iminophosphan	59	76
4.5.1.	Cyclovoltammetrische Untersuchung des Iminophosphans	59	77
4.6.	Azido-amino-(2,6-dimesitylphenyl)phosphan	57	79
4.7.	Versuch der Thermolyse oder Photolyse des Azido-amino-phosphans	57	81
5.	Bis(amino)phosphane und Amino(imino)phosphorane		83
5.1.	Amino substituierte Phosphane		83
5.2.	Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan	74	84
5.3.	Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan-nickeltricarbonyl	75	86
5.4.	Untersuchungen zur Prototropie der Aminophosphane		87
5.5.	Amino-(2,6-dimesitylphenyl)imino-phosphoran	76	89
6.	Sensorik		91
6.1.	Einführung		91
6.2.	Aufbau eines Sensors		91
6.3.	Die Schwingquarzwage		92
6.4.	Verlauf einer Sensorantwort		94
6.5.	Beschichtungsverfahren		95
6.6.	Verwendete Wirtsubstanzen		97
6.7.	Screening der Wirtsubstanzen		99
6.8.	Theroretische Berechnungen und Diskussion		101
7.	Zusammenfassung		110
8.	Experimenteller Teil		114
8.1.	Allgemeines		114
8.2.	Instrumentelle Analytik		115
8.3.	Umsetzungen mit Stickstoffwasserstoffsäure		117
8.4.	Umsetzungen		
9.	Anhang		180
10.	Literatur		253

1. Einleitung

Der Chemie der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit Mehrfachbindungen und deren Anwendung als Liganden in der metalorganischen Chemie gilt ein grosses Interesse^[1,2]. Phosphorane $R_3P=NR$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) sind durch die Reaktion von Phosphanen PR_3 mit Aziden $R'N_3$ nach *Staudinger*^[3] oder aber aus Phosphoranen R_3PX_2 und Aminen $R'NH_2$ nach *Kirsanov*^[4] zugänglich. Die alkylierten und arylierten Phosphoran(iminato)komplexe der Haupt- und Nebengruppen sind von *Dehnicke*^[5,6,7] eingehend untersucht. Der R_3PN^- -Rest weist aufgrund seines ($1\sigma, 2\pi$)-Orbitalzustandes eine formale Orbitalanalogie (Isolobalität^[8,9]) zum η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden auf^[10,11,12]. Dies führte in der Folgezeit dazu, dass die Anwendung der Phosphoran(iminato)komplexe des Titans ($TiCl_2(NPPH_3)_2$ ^[13] **I**) und ($TiMe_2(NP^t-Bu_3)_2$ ^[14] **II**) in der homogenen Katalyse entdeckt wurden. Die Kokatalysatoren **I** und **II** zeigen somit eine den CGC-Systemen („constrained geometry catalysts“^[15]) ebenbürtige Aktivität bei der Polymerisation von Olefinen.

Mit der Darstellung der ersten acyclischen Iminophosphans $Tms_2N-P=N-Tms$ ^[16] **III** mit einem ($2p_\pi-3p_\pi$)-P-N-Bindungssystem gelang die Grundsteinlegung der Chemie der P-N-Mehrfachbindungssysteme, die 1974 um die Stoffklasse der Bis(imino)phosphorane^[17] ($Tms_2N-P(=N-Tms)_2$ **IV**) erweitert werden konnte und in der Folgezeit die Entwicklung der Chemie dieser Stoffklassen vorantrieb (Abb. 1.1).

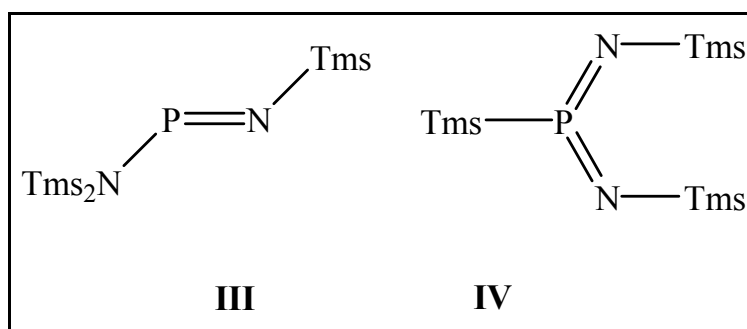


Abb. 1.1: Niederkoordinierte Verbindungen mit P-N-Mehrfachbindungen **III** und **IV**.

Ausgehend von dem persilylierten Bis(imino)phosphoran **IV** konnte z.B. mit Bisallyl-Nickel der Bis(η^3 -allyl)nickelkomplex^[18] **V** erhalten werden, dessen Reaktivität in der 2- ω -Olefinpolymerisation^[19] genutzt wird. Die Synthese des kinetisch stabilisierten

Imido(imino)phosphorans $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NMes}^*)(=\text{NH})$ ^[20] **VI** eröffnet den Zugang zu *s*-, *p*- und *d*-Block Metalkomplexen^[20,21,22,23]. Hierbei ist u.a die katalytische Aktivität des Dimethyltitan-Komplexes **VII** Gegenstand der aktuellen Forschung^[24] (Abb. 1.2).

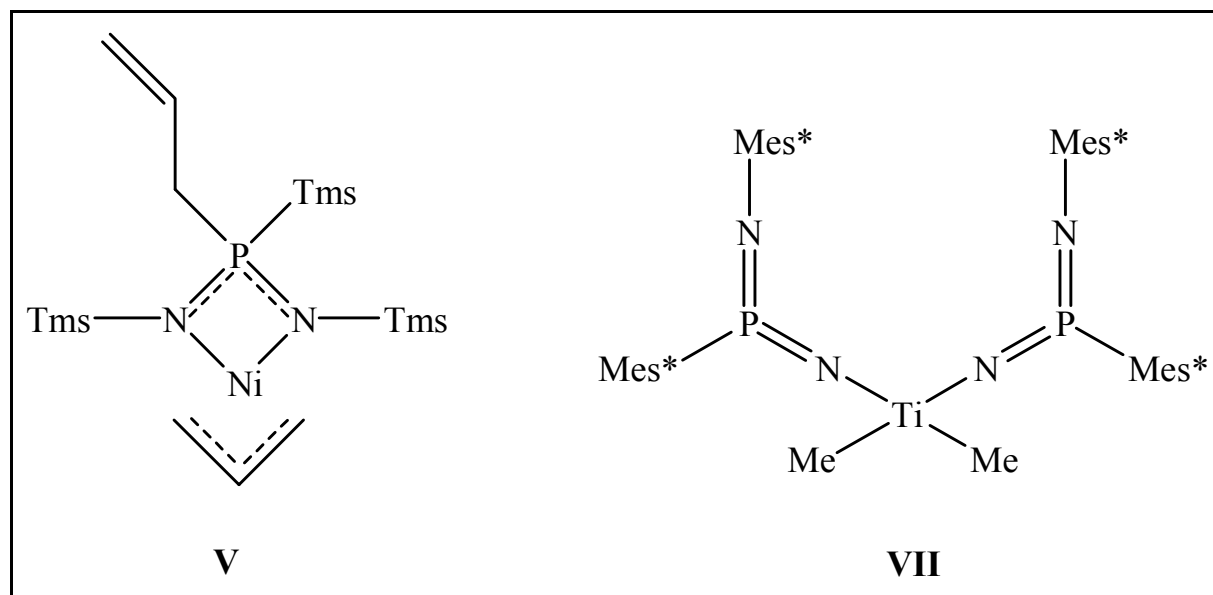


Abb. 1.2: Übergangsmetall-Komplexe **V** und **VII**.

Im Rahmen dieser Arbeit standen Versuche zur Synthese der potentiellen NH-funktionalisierten Derivate **VIII** und **IX** im Vordergrund des Interesses (Abb. 1.3). Des Weiteren sollten Derivate des bekannten Imido(imino)phosphorans^[20] **VI** dargestellt werden.

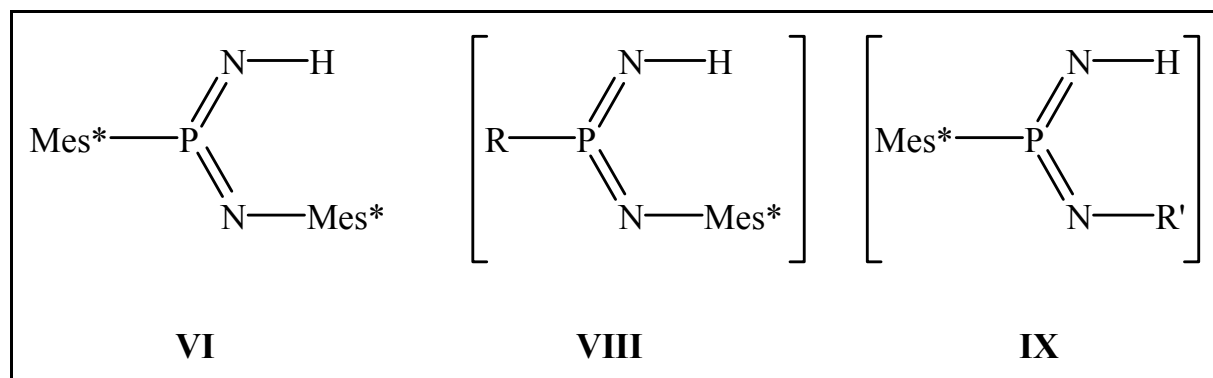


Abb. 1.3: Imido(imino)phosphorane **VI**, **VIII** und **IX**.

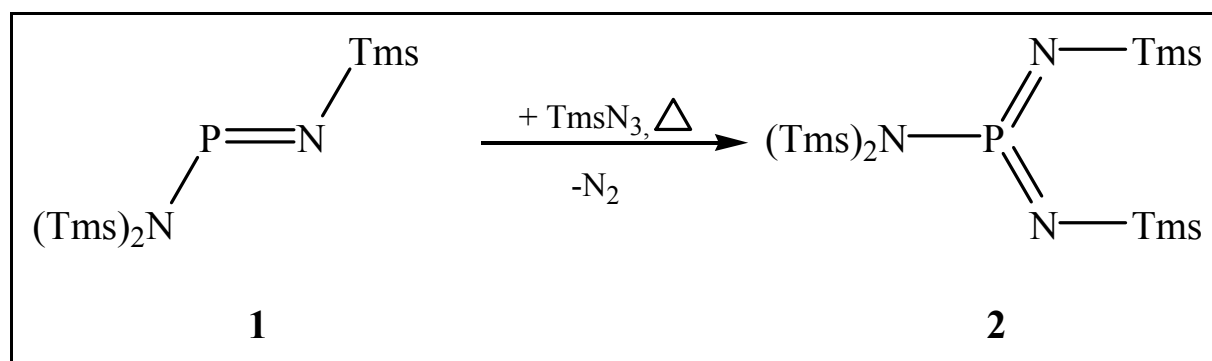
Aufgrund der ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften dieses Hetero-Allyl-Anionsystems, verbunden mit einem sterisch zugänglichen NH-Zentrum, können Bis(imino)phosphorane sowohl als Wasserstoff-Donor, wie auch Wasserstoffakzeptor in einer schwachen Wechselwirkung (Wasserstoffbrücke) partizipieren. Anhand der Sensorik als moderne Anwendungsmethode^[25] sollten die sensorischen Eigenschaften von Phosphoranen des

Typs R_3PNR' ($R = Ph, R' = H, Tms$) und $RP(NR')NR''$ ($R, R' = Mes^*, R'' = H, Tms$) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Bargon in Form auf Schwingquarze aufgebracht Wertschichten im Hinblick auf ihre Eignung in der massensensitiven Sensorik untersucht werden.

2. Bis(imino)phosphorane

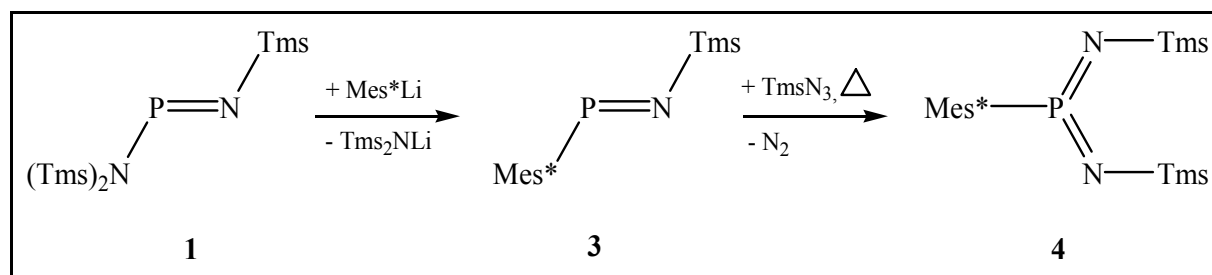
2.1. Überblick

Der Beginn der Chemie der niederkoordinierten Phosphor-Stickstoffchemie gelang mit der Darstellung des ersten Iminophosphans $\text{Tms}_2\text{N-P=N-Tms}$ ^[16] **1**. Diese acyclische Verbindung mit einem $(2p_\pi-3p_\pi)$ -PN-Bindungssystem wird durch die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylsubstituenten stabilisiert. Durch Oxidation des Iminophosphans **1** mit Azidotrimethylsilan konnte das erste persilylierte Bis(imino)phosphoran^[17] $\text{Tms}_2\text{N-P(=NTms)}_2$ **2** synthetisiert werden (Schema 2.1). In der Folgezeit konnten eine Vielzahl derartiger Verbindungen mit einem dreifach-koordinierten pentavalenten Phosphoratom dargestellt werden^[17].



Schema 2.1: Synthese des ersten persilylierten Bis(imino)phosphorans **2**^[17].

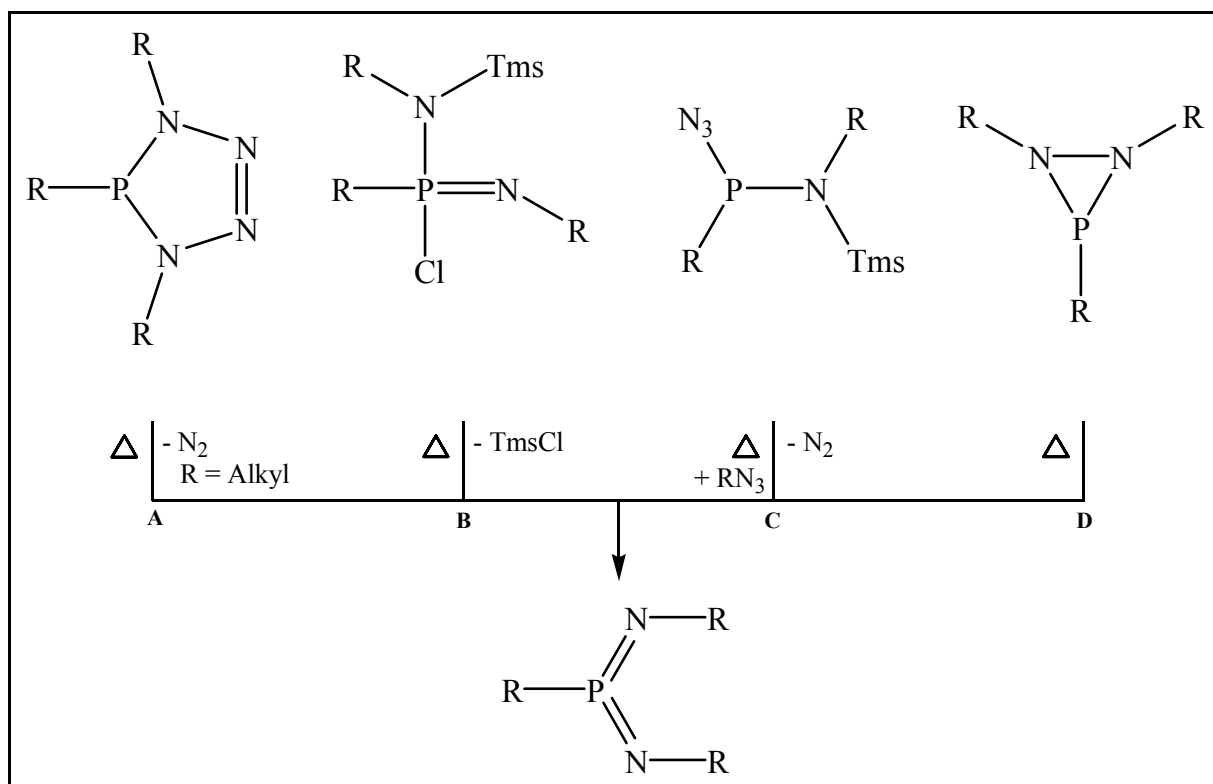
Die Stabilisierung des niederkoordinierten Iminophosphans **1** ermöglicht eine Substitution des Amino(bis)trimethylsilylrestes^[26,27] durch einen Arylrest, wie z. B. den (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-Liganden (Mes^*). Die Oxidation mit Azidotrimethylsilan eröffnete den Weg zu Bis(imino)phosphoran^[28] **4** (Schema 2.2).



Schema 2.2: Synthese des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl-bis(trimethylsilylimino)phosphorans **4**^[28].

Die folgenden Syntheserouten für Bis(imino)phosphorane sind in der Literatur beschrieben worden:

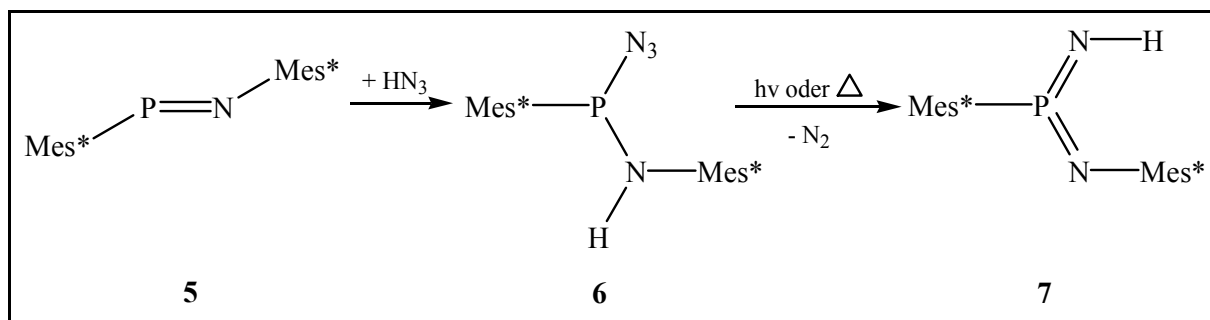
1. Die Reaktion zwischen Alkyl- und Arylaziden mit Iminophosphanen zu 4,5-Dihydro-1H-Tetrazaphospholen und deren nachfolgende Stickstoffabspaltung^[29,30] (Syntheseweg **A**).
2. Die [1,1]-Addition von Halogenaminen an Iminophosphanen zu $\sigma^2\lambda^4$ -Phosphoranen und deren nachfolgende Trimethylchlorsilanabspaltung^[31,32] (Syntheseweg **B**).
3. Die [1,2]-Addition von HN_3 an Iminophosphane^[33] und deren anschließende Stickstoffabspaltung (Syntheseweg **C**).
4. Die Ringöffnung von Diazaphosphiridinen^[34,35] (Syntheseweg **D**) (Schema 2.3).



Schema 2.3: Bekannte Syntheserouten zu Bis(imino)phosphoranen^[36-33].

Eine einzigartige Imidofunktionalisierung der Bis(imino)phosphorane unter Verwendung der 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenylliganden gelang *M. Larbig* und *A. V. Ruban* im Arbeitskreis^[20,22]. Dabei wurde das „Supermesityl“-substituierte (Mes*) Iminophosphan **5** mit Stickstoffwasserstoffsäure zum Amino(azido)phosphan **6** umgesetzt, das durch thermo- bzw.

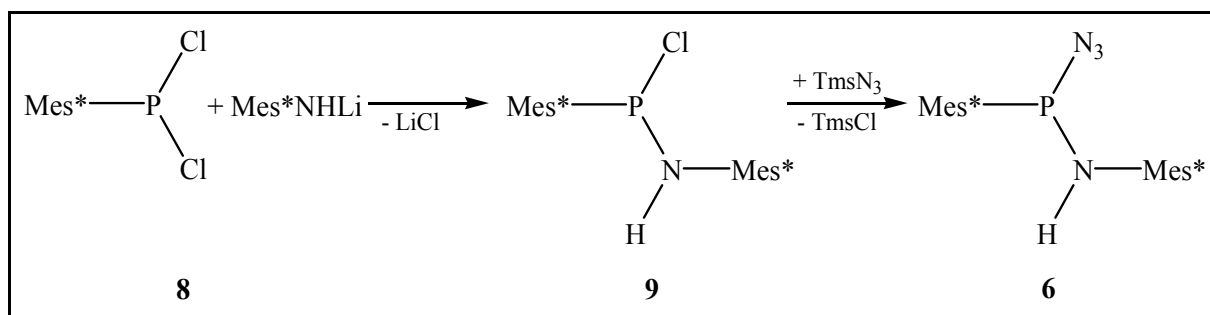
photolytisch induzierte Stickstoffabspaltung über die Zwischenstufe eines Phosphinonitrens^[20] zum Imido(imino)phosphoran **7** weiterreagiert (Schema 2.4).



Schema 2.4: Synthese des ersten Imido(imino)phosphorans **7**.

Im Gegensatz zur [1,2]-Additionsreaktion des Azidotrimethylsilans verläuft die Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure an Iminophosphane zügig und kann anhand der Farbaufhellung der intensiv gefärbten Ausgangsreaktionslösungen über den Farbumschlag von violett nach gelb beobachtet werden. Die Stickwasserstoffsäure wird *in situ* durch Zugabe eines Alkohols, in der Regel Methanol, zu Azidotrimethylsilan in einem protischen Lösungsmittel (THF, Et₂O) generiert.

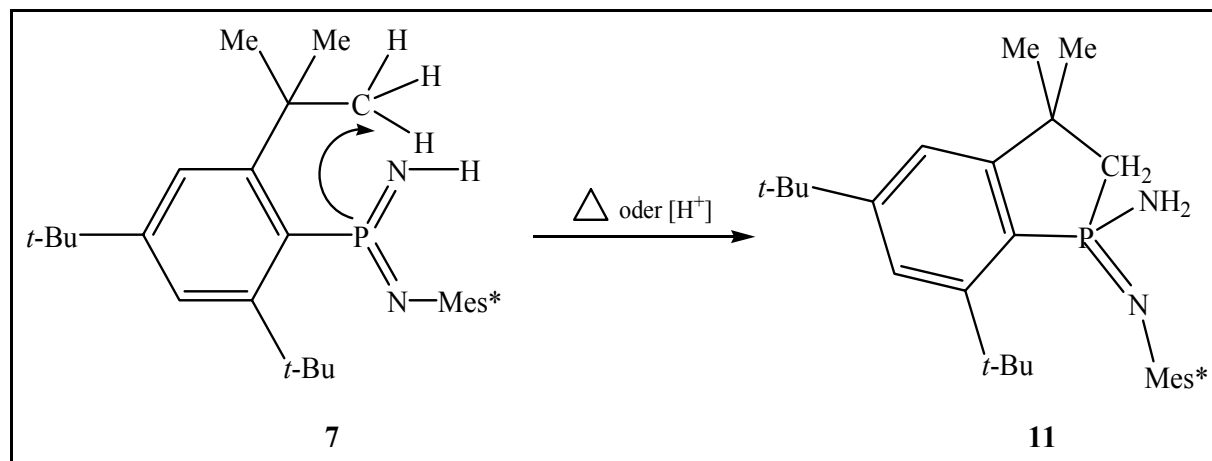
Neben der [1,2]-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an **5** beruht ein alternativer Syntheseweg zum Azido(imino)phosphan **6** auf der Umsetzung des lithierten primären Amins mit dem (Mes*-substituierten) Dichlorphosphan **8**. Unter Salzeliminierung wird das Amino(chlor)phosphan **9** gebildet, das durch eine Scrambling-Reaktion mit Azidotrimethylsilan das Amino(azido)phosphan **6** liefert (Schema 2.5).



Schema 2.5: Alternativer Syntheseweg zum Amino(azido)phosphan **6**.

Das *NH*-funktionalisierte Bis(imino)phosphoran **7** wird quantitativ durch *n*-Butyllithium metalliert. Das erhaltene Lithiumsalz **10** stellt ein vielseitiges, nucleophiles Synthon für eine Vielzahl von Folgereaktionen dar (siehe Kapitel 3).

Eine unerwünschte Folgereaktion des Imido(imino)phosphorans **7** ist die thermisch induzierte intramolekulare Insertion des elektrophilen Phosphoratoms in eine C-H-Bindung der *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppe zum 2,3-Dihydro-1-phosphinden^[20] **11** (Schema 2.6).



Schema 2.6: Intramolekulare Insertionsreaktion des Imido(imino)phosphorans **7**.

Eigene Untersuchungen zur Stabilität von **7** zeigen, dass neben der bereits bekannten thermisch induzierten Insertionsreaktion^[20], diese auch an Luftsauerstoff oder säurekatalysiert erfolgen kann. Die intramolekulare Insertionsreaktion wurde auch für Imino-methylenphosphorane beobachtet^[49].

2.2. Isolobal-Analogie der Liganden R_3PN^- und $RP(NR)N^-$

Die Isolobal-Beziehung zwischen dem Phosphoran(iminato)- (R_3PN^-) und dem η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden ($C_5H_5^-$)^[10,11,12] ist bereits eingehend untersucht worden. Eine vergleichbare Beziehung der $(RP(NR)N^-)$ -Gruppe **D** lässt sich nach Schoeller^[36], ausgehend vom Nitren **A**, über das Nitrid **B** und den Phosphoran(iminato)-Rest **C** herleiten (Abb. 2.1).

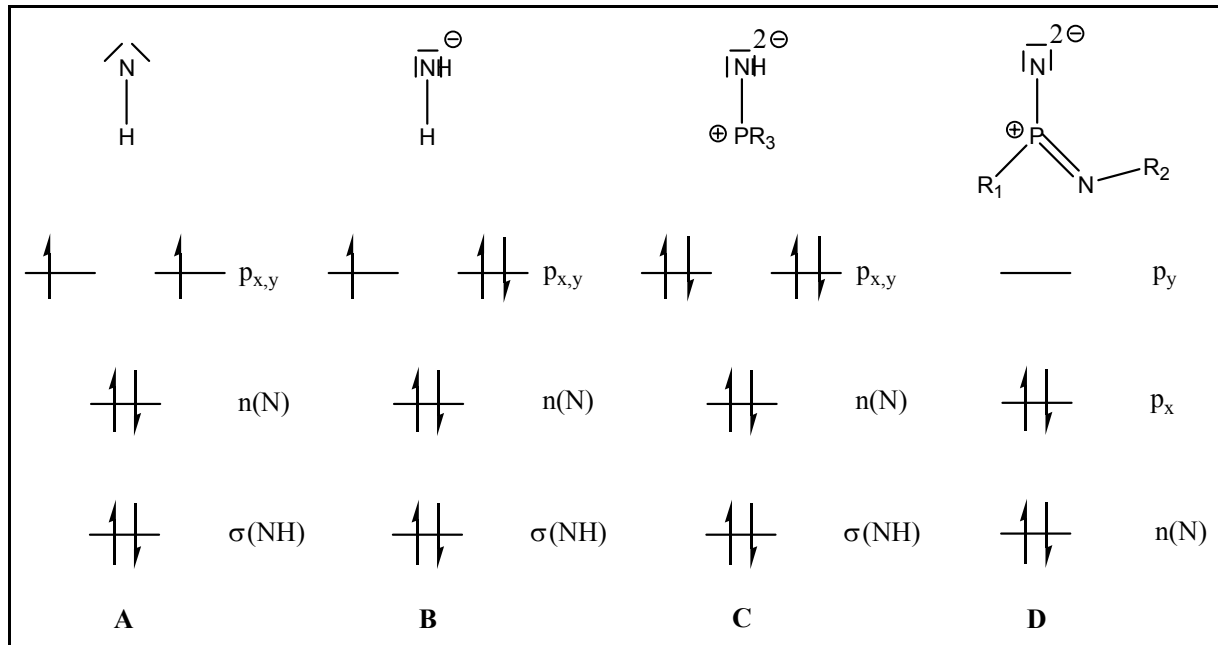


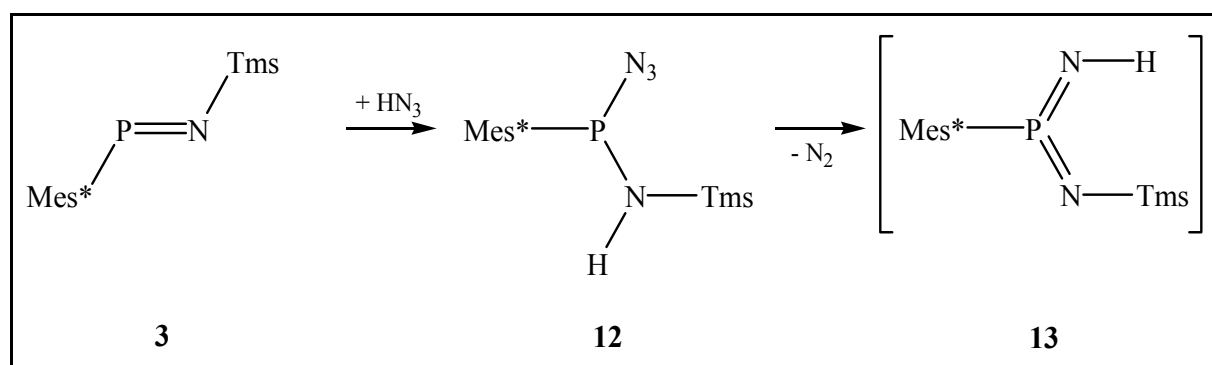
Abb. 2.1: Isolobal-Analogien von A-D^[36].

Die gruppentheoretischen Überlegungen^[8] ergeben für das Nitren **A** die Orbitalfolge „2 über 1“. Das nichtbindende freie Elektronenpaar am Stickstoffatom hat approximativ sp -Charakter und befindet sich somit in der Energie unter den beiden entarteten p -Orbitalen. Daraus folgt für **A** ein Triplettgrundzustand. Der Übergang zum Nitrid **B** führt zur Doppelbesetzung eines der beiden entarteten p -Orbitale. Der formale, weitergehende Schritt zeigt für den Phosphoran(iminato)liganden **C** am Phosphoratom eine positive Ladung, die eine negative Ladung des Stickstoffatoms neutralisiert. Dies bedeutet formal eine zweifach positive Ladung des Stickstoffatoms und somit aufgrund der entarteten p -Schale die Bildung eines „closed shell“-Systems. Wird der PR_3 -Rest durch eine Phosphoranyl(iminato)-Gruppe **D** ersetzt, wird die Orbitalentartung der p -Orbitale aufgehoben und das Molekül C_s symmetrisch. Dies bedeutet, dass dann die strenge Isolobalität zum Nitridsystem nicht mehr gilt. Die Stärke der Störung wird durch die π -Donationsfähigkeit der Phosphoranyl(iminato)-Gruppe **D** bestimmt. Bei kleiner Störung kann **D** als pseudo-isolobal bezeichnet werden. Für den Fall der großen Störung werden die p -Orbitale entartet. Die Orbitalsequenz von **D** entspricht dann dem des Nitrens **A** mit einer stabilen geschlossenen Schale und **D** wirkt wie eine verstärkte Aminogruppe.

2.3. Syntheseversuch eines silylsubstituierten

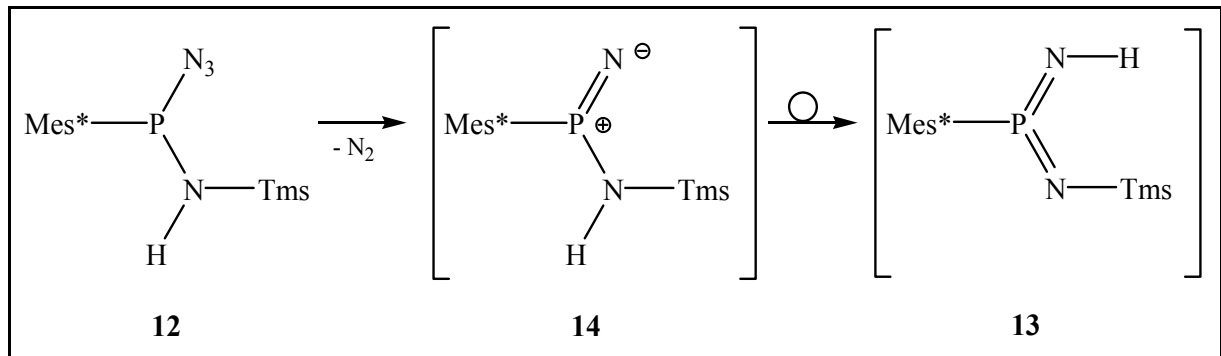
Imido(imino)phosphorans

Aufbauend auf der erfolgreichen Synthese des Imido(imino)phosphorans **7** über eine [1,2]-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an das sterisch überladene Iminophosphan **5** zum Azidophosphan **6** und dessen erfolgreiche Umwandlung in die Zielverbindung **7**, wurde versucht, auf entsprechendem Weg einen weiteren Vertreter dieses Strukturtyps aufzubauen. Hierzu wurde ausgehend vom silylierten Iminophosphan **3** zunächst in Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure (*in situ* generiert aus Azidotrimethylsilan und Methanol) in einem Sauerstoff donorhaltigen, polaren Solvens (THF) das Azidophosphan **12** synthetisiert (Schema 2.7).



Schema 2.7: Potentieller Syntheseweg zum silylsubstituierten Imido(imino)phosphorans **13**.

Der Verlauf der Reaktion ist verbunden mit einem charakteristischen Farbwechsel der Reaktionslösung von violett nach gelb. Im ^{31}P -NMR-chemischen Spektrum kann dies anhand der Änderung der Verschiebungswerte (**3**: $\delta = 475.0$ ppm, **12**: $\delta = 97.3$ ppm) verfolgt werden. Die intermediäre Bildung eines Nitrilphosphorans **14** konnte spektroskopisch nicht wahrscheinlich gemacht werden (Schema 2.8).



Schema 2.8: Synthese des silylsubstituierten Imido(imino)phosphorans **13**.

Die Konstitution von **12** als Azido(amino)phosphan wird anhand der Ergebnisse der ^{31}P -, ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-chemischen sowie der massenspektroskopischen Untersuchungen belegt. Es gelang aus *n*-Hexan Einkristalle zu isolieren, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Diese zeigt eine Fehlordnung bezüglich des zentralen Skeletts, -NH-P(N₃)-, die nur Aussagen über die Konformation von **12**, aber keine Diskussion der Bindungsparameter erlaubt (Abbildung 2.2).

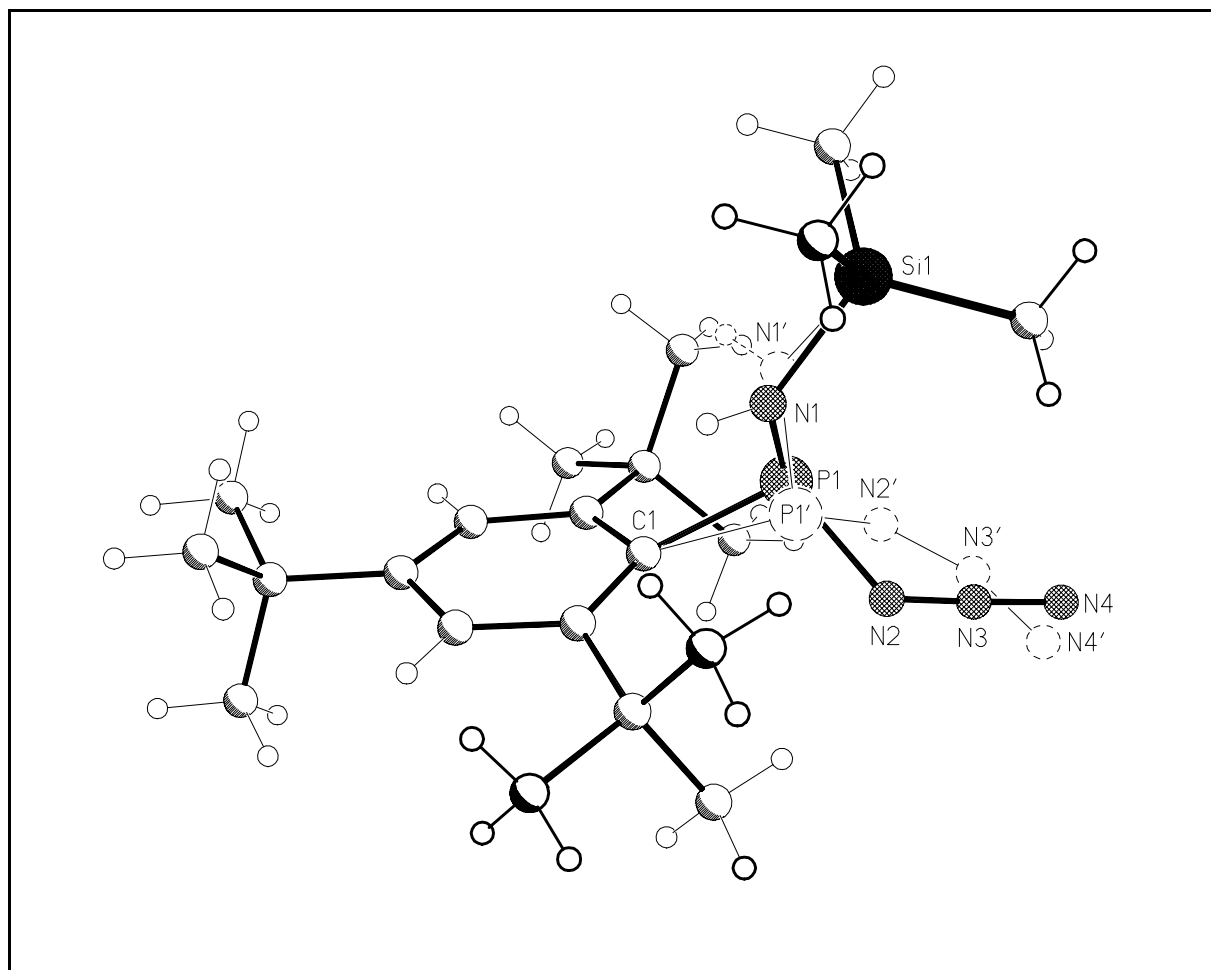
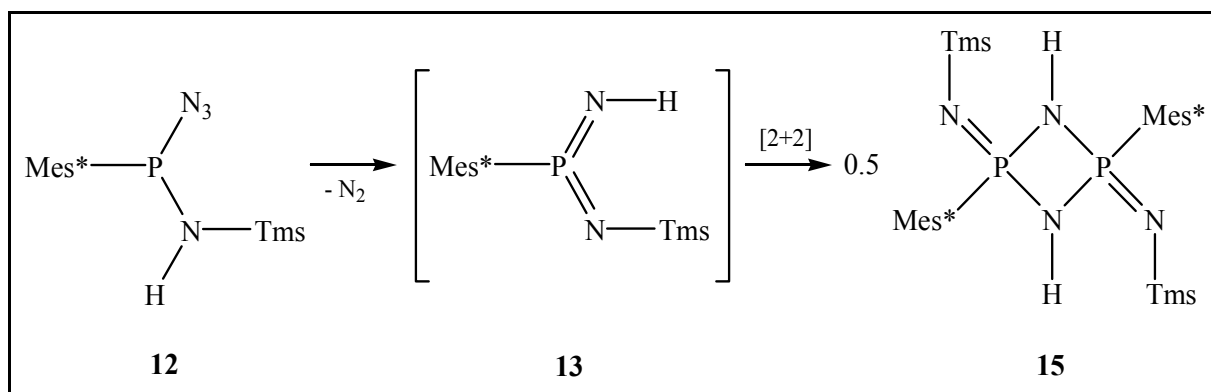


Abbildung 2.2: Fehlgeordnete Molekülstruktur des Amino(azido)phosphans **12** im Festkörper.

Der Strukturplot von **12** bestätigt die zu erwartende pyramidale Konfiguration des Phosphoratoms^[37], sowie die lineare Geometrie der Azidgruppe. Bemerkenswert ist die signifikante Pyramidalisierung des ipso-Kohlenstoffatoms C(1). Die ungewöhnliche Verzerrung des C(1)-Atoms beruht auf der repulsiven Wechselwirkung des Trimethylsilylliganden mit *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppen des Arylrestes. Die Thermolyse des Azido(amino)phosphans **12** eröffnete keinen Zugang zu einem kinetisch stabilen, silylierten Imido(imino)phosphoran **13**. Stattdessen wird bei der Thermolyse in Toluol dessen [2+2]-Cycloadditionsprodukt, das 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidin **15** erhalten (Schema 2.9). Das Hydrido-1,3-Diaza-2,4-diphosphetidins **15** ist ein seltener Vertreter dieses Verbindungstyps, von dem bislang drei Vertreter^[21] ($[(R(R'N)(P=NH))_2]$, R = *t*-Bu **15a**, Mes **15b**, NHMes* **15c**; R' = Mes*) beschrieben wurden.



Schema 2.9: Synthese des 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidins **15**.

Die Bildung eines [2+2]-Cycloadduktes von **13** wird durch spektroskopische Untersuchungen untermauert. So zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei -5.4 ppm, das aufgrund der anwesenden sterisch überladenen Arylsubstituenten an den Phosphoratomen der *trans*-Form angehören sollte. Die Bildung eines *cis*-Isomers wäre nur mit dem Fall einer starken Faltung des P_2N_2 -Gerüsts vereinbar. Die im Fall von *15b* zu beobachtende Bildung von *cis*-/*trans*-Isomeren^[21] wird im Fall von **15** nicht beobachtet.

2.4. Molekülstruktur des 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidins **15** im

Festkörper

Durch Umkristallisieren des 1,3-Diaza-2,4-phosphetidins **15** aus Toluol konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Abbildung 2.3 zeigt die Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Einige ausgewählte Bindungsparameter des 1,2-Diaza-2,4-diphosphetidins **15** sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

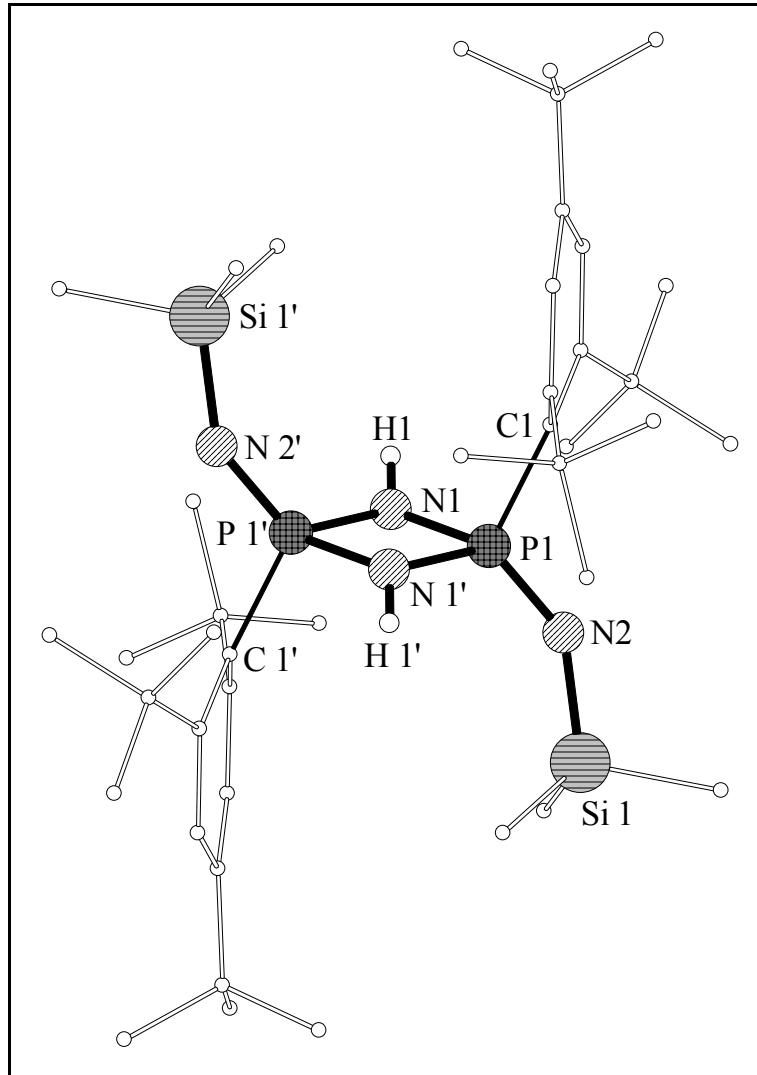
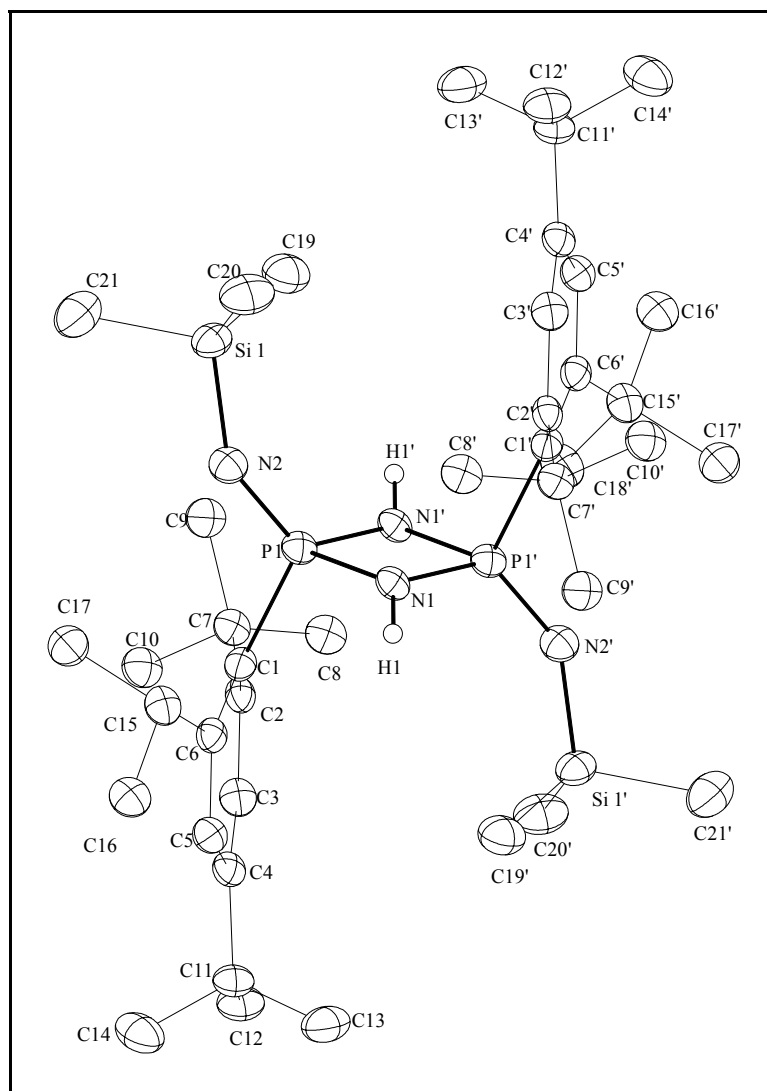


Abb. 2.3: Molekülstruktur des 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidins **15** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	169.7 (2)	N(2)-P(1)-N(1)	121.13(10)
P(1)-N(1')	168.4 (2)	N(2)-P(1)-N(1')	120.53(11)
P(1)-N(2)	152.0 (1)	N(1')-P(1)-N(1)	81.89(10)
P(1)-C(1)	182.0 (2)	P(1)-N(1)-P'(1)	98.11(1)
N(1)-H(1)	85.3 (1)	N(2)-P(1)-C(1)	115.27(11)
Si(1)-N(2)	169.1 (2)	N(1')-P(1)-C(1)	108.71(10)
Si(1)-C(19)	186.0 (3)	N(1)-P(1)-C(1)	104.10(10)

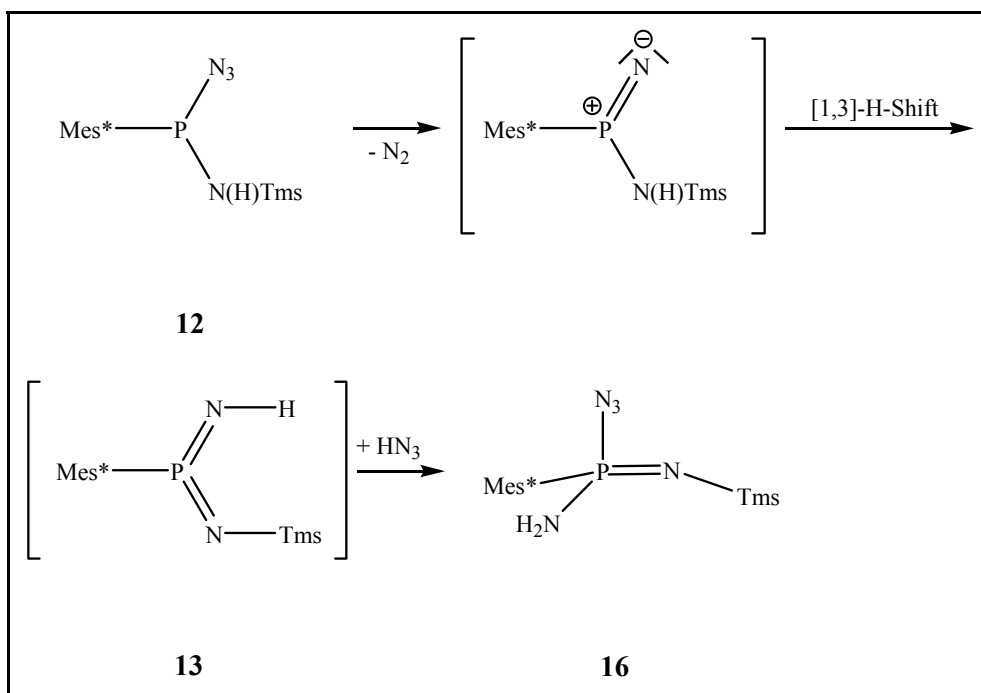
Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des 1,2-Diaza-2,4-diphosphetidins **15**.

Die Verbindung **15** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das P_2N_2 -Grundgerüst liegt in Form eines planaren Vierrings mit den kleineren Bindungswinkeln an den Phosphoratomen (N(1')-P(1)-N(1): $81.9(1)^\circ$) vor. Die endocyclischen PN-Abstände liegen mit P(1)-N(1): 169.7(2); P(1)-N(1'): 168.4(2) pm im Erwartungsbereich für PN-Einfachbindungen^[38]. Die exocyclischen PN-Bindungsabstände entsprechen mit 152.0(1) pm denen der

Iminophosphorane^[39]. Diese sind im Vergleich zu den bekannten Diazaphosphetidenen aufgrund der σ -Donor/ π -Akzeptor Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe [R = *t*-Butyl: 153.5(1)^[21], R = Mes*: 152.9(3) pm^[21]] verkürzt. Der N-Si-Abstand liegt mit 169.1(2) pm im Erwartungsbereich für diese Elementkombination. Die Arylsubstituenten nehmen die energetisch günstige *trans*-Konfiguration ein. Der Bindungsabstand P(1)-C(1)_{ipso} [P(1)-C(1) 182.0(2) pm] entspricht dem einer PC-Einfachbindung^[40]. Bemerkenswert ist die Abwinklung der *ortho*-ständigen *tert.*-Butylgruppen aus der Planarität des Phenylringes um 29°. Dieser Effekt ist möglicherweise eine Folge einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den Butylgruppen und den Wasserstoffatomen H1 und H1'. Die C-C-Abstände im Arylring zeigen, dass die Bindungslängen am *ipso*-Kohlenstoffatom (C(1)-(C2): 141.6(2); C(1)-C(6): 144.5(3) pm) signifikant verlängert sind. Der Grund hierfür ist in einer Umhybridisierung des *ipso*-Kohlenstoffatoms von sp² in Richtung sp³ zu sehen.

2.5. Molekülstruktur des Amino(azido)trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-phosphorans 16 im Festkörper

Im Gegensatz zu der [2+2]-Selbstreaktion des Amido(amino)phosphoran-Intermediates **13** erfolgt in Gegenwart eines Überschusses an Stickstoffwasserstoffsäure die Bildung eines Amino(azido)trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-phosphorans **16**. Dieses kann als das [1,2]-Additionsprodukt zwischen **13** und HN₃ angesehen werden. Der protische Wasserstoff der Stickstoffwasserstoffsäure addiert sich an die im Vergleich zur [P]=NTms stärker polare [P]=NH-Bindung des Intermediats (Schema 2.10).



Schema 2.10: Synthese des Amino(azido)trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphans **16**.

Die Reaktion **12** → **16** äußert sich im ^{31}P -NMR-chemischen Spektrum in einer Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals (**16** ^{31}P -NMR δ : -6.5 ppm), in einem Bereich, der auch für andere Amino(azido)phosphorane^[41,42], u.a. das $\text{Mes}^*\text{P}(\text{N}_3)(\text{NH}_2)\text{NMes}^*$ ^[21] (δ : -8.4 ppm) beobachtet wird. Das ^1H -NMR-chemische Spektrum des Amino(azido)phosphorans **16** zeigt für die Protonen der NH_2 -Gruppe ein Dublett mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 4.3 Hz, wohingegen der Austausch des Trimethylsilylrestes gegen einen Arylrest die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von **17** auf 4.8 Hertz vergrößert.

In Abbildung 2.4 sind die Amino-Azido-Iminophosphorane **16** und **17** gegenübergestellt.

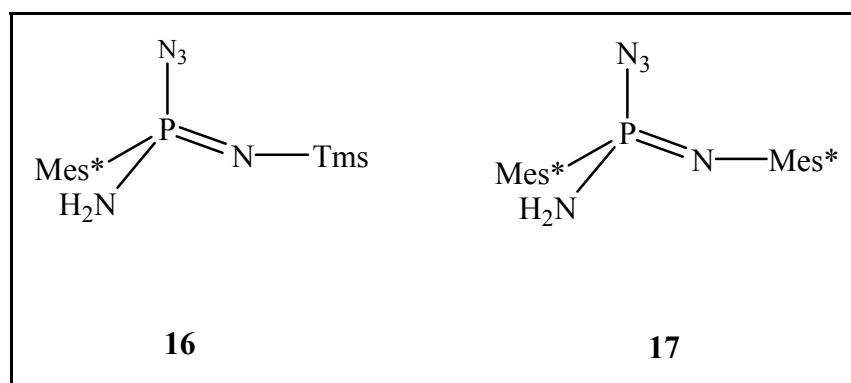


Abb. 2.4: Amino(azido)iminophosphorane **16** und **17**^[21].

Eine thermisch erzwungene Retroreaktion von **16** zu **13** wurde aufgrund der Abspaltung von HN_3 nicht verfolgt. Durch Kristallisation aus Toluol sind Einkristalle zugänglich, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Abbildung 2.5 zeigt die Molekülstruktur des Amino(azido)phosphorans **16** im Festkörper. Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **16** sind in Tabelle 2.2. aufgeführt.

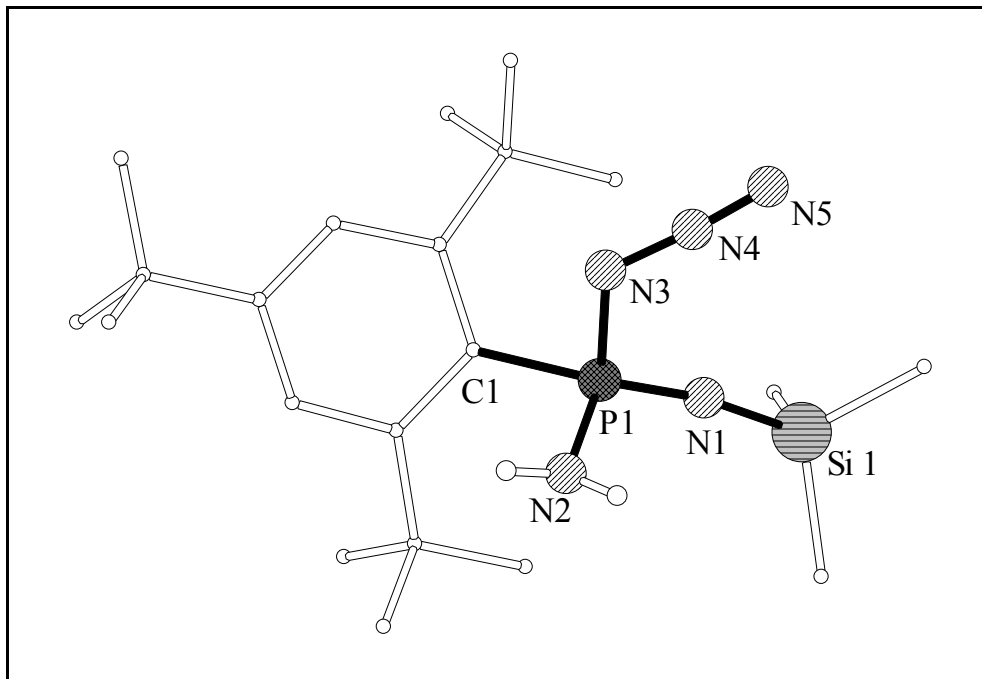
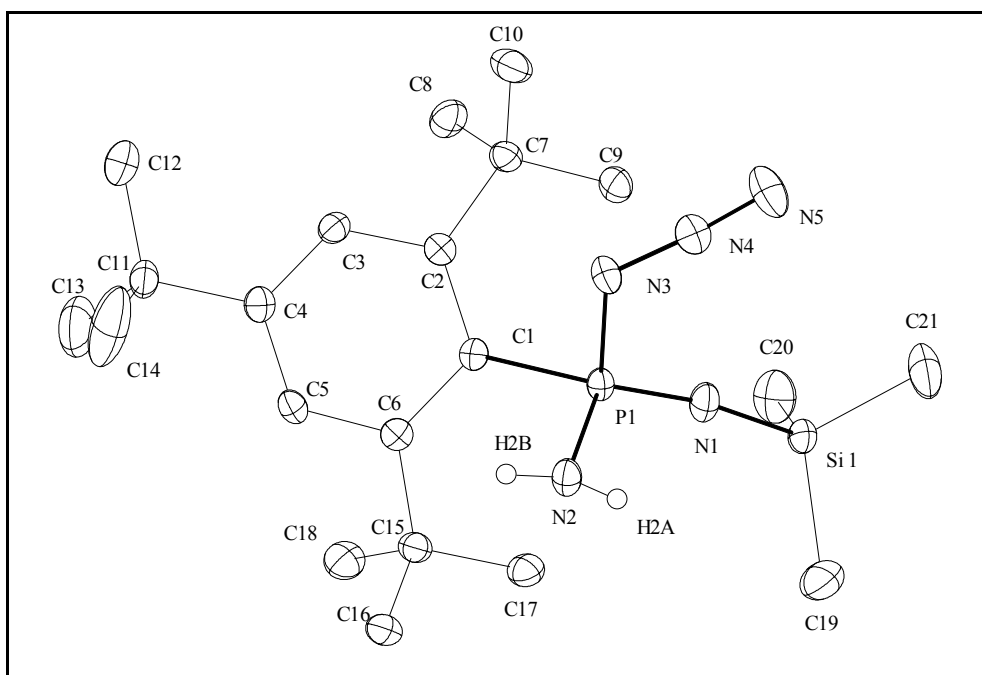


Abb. 2.5: Molekülstruktur des Azido(amino)iminophosphorans **16** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	151.1 (2)	N(1)-P(1)-N(2)	113.9 (9)
P(1)-N(2)	165.0 (2)	N(1)-P(1)-N(3)	110.5 (8)
P(1)-N(3)	175.9 (2)	N(2)-P(1)-N(3)	102.3 (8)
P(1)-C(1)	183.7 (2)	N(1)-P(1)-C(1)	128.8 (8)
Si(1)-N(1)	168.5 (2)	N(2)-P(1)-C(1)	100.7 (8)
N(3)-N(4)	123.7 (2)	P(1)-N(3)-N(4)	117.2 (1)
N(4)-N(5)	112.8 (2)	N(3)-N(4)-N(5)	175.4 (2)
		P(1)-N(1)-Si(1)	166.1 (1)

Tabelle 2.2.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Amino(azido)-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-iminophosphorane **16**.

Die Verbindung **16** kristallisiert monoklin. Das Phosphoratom ist annähernd tetraedrisch koordiniert. Die P(1)-N(1)-Bindungslänge ist mit 151.1(1) pm relativ lang für eine PN-Doppelbindung^[39], ist aber im Vergleich zu der P1-N1-Bindungslänge in **17** (154.7(2) pm) um 3.6 pm aufgrund der σ -Donor- π Akzeptor-Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe deutlich verkürzt. Damit einhergehend ist die P(1)-N(3)-Einfachbindung zur Azidofunktion mit einer Bindungslänge von 175.9(1) pm (**17**: 173.8 pm) um 2.1 pm verlängert^[43]. Dies deutet auf eine π -Wechselwirkung des nichtbindenden Elektronenpaares des Iminstickstoffatoms mit vakanten σ^* -Orbital bzw. π^* -Orbitale des Siliciumatoms hin. Der Winkel N(3)-N(4)-N(5) zeigt mit 175.4° (**17**: 174.0°) eine nahezu lineare Anordnung der Stickstoffatome, die typisch für die Azidofunktion ist. Der Abstand N(3)-N(4) ist mit 123.7(2) pm erwartungsgemäß länger als der N(4)-N(5)-Abstand (112.8(2) pm) und deutet auf eine Polarisierung der Azidofunktion $P-N^{\ominus}=N^{\oplus}=N \leftrightarrow P-N^{\ominus}-N^{\oplus}\equiv N$ hin. Die P(1)-N(2)-Bindungslänge der Aminofunktion hingegen zeigt mit 165.0(1) pm nur eine geringe Abweichung zu der P(1)-N(2)-Bindungslänge von **17** (164.1 pm). Die Winkel am Phosphoratom zeigen in Analogie zu **17** Werte zwischen 110.5-128.8°.

Die Thermolyse von **17** verläuft selektiv unter Eliminierung von Azidotrimethylsilan und liefert das Imido(imino)phosphoran **7** zurück. Untersuchungen zur Thermolyse von **16** zeigen im Gegensatz dazu keinen einheitlichen Reaktionsverlauf.

2.6. Molekülstruktur des Phosphaindens **18** im Festkörper

Neben der [2+2]-Cycloaddition zum 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidin **15** (Abb. 2.10) bzw. dem Amino(azido)trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphoran **16** (Abb. 2.11) als Thermolyseprodukte des Azides **12** konnte durch mehrstündiges Erhitzen einer Toluolenlösung von **12** auf 75°C ein weiteres Produkt isoliert werden. Dieses zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer Verschiebung von 32.0 und -2.8 ppm und einer Kopplung von konstant 26.7 Hz. Das Signal bei hohem Feld zeigt darüber hinaus eine Dublettstruktur und $^1J_{\text{HP}} = 520.1$ Hz, was auf eine direkte P-P-Wechselwirkung hinweist^[44]. Durch Umkristallisation aus Toluol konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (Abbildung 2.6).

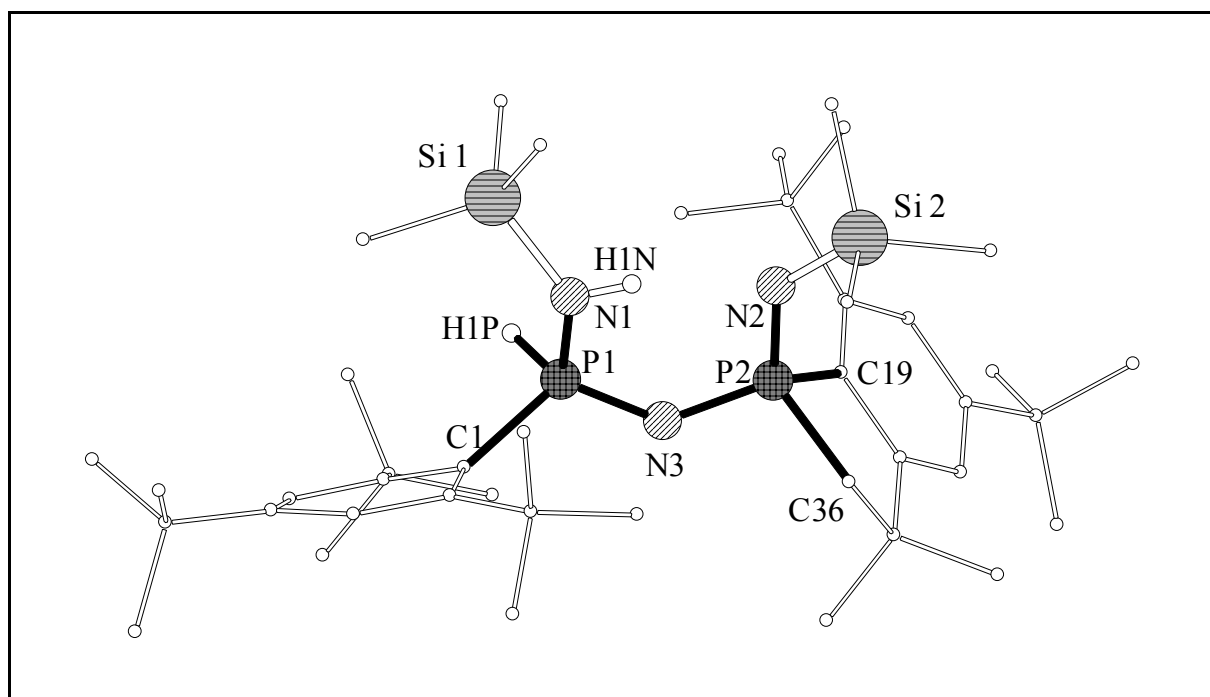
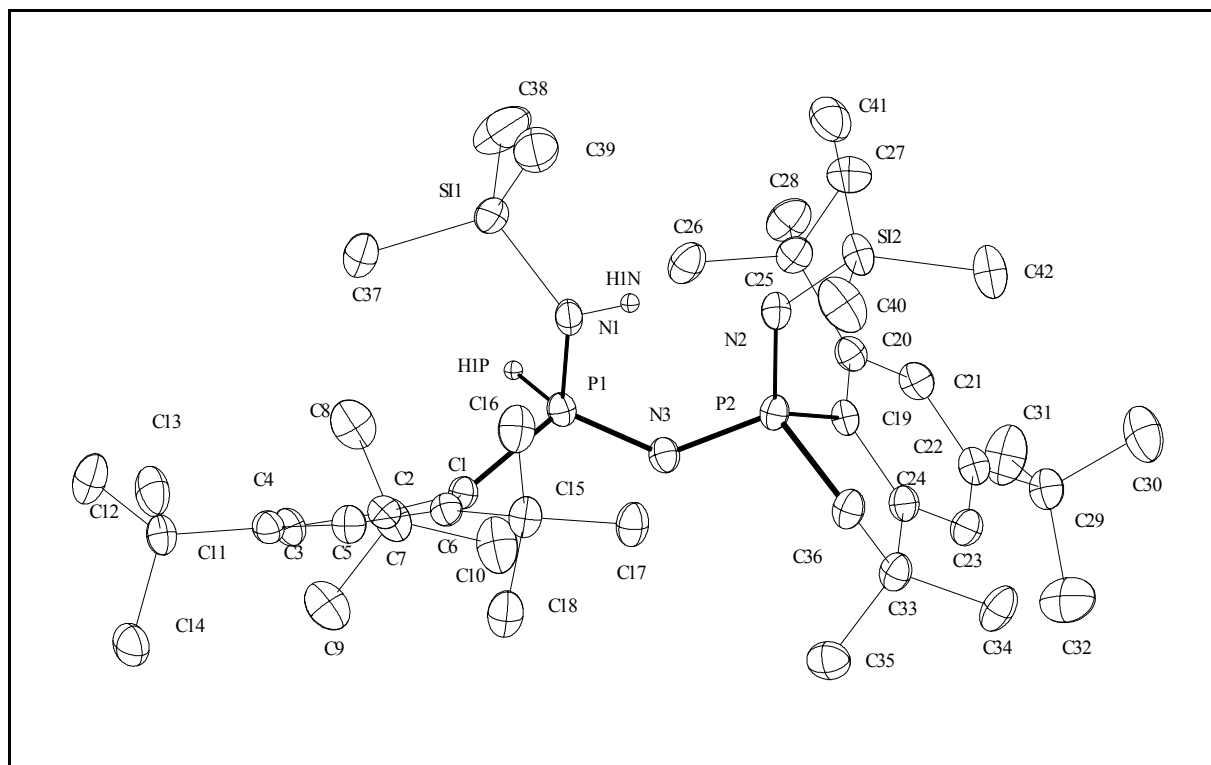


Abb. 2.6: Reduzierte Molekülstruktur des Thermolyseproduktes **18** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **18** sind in Tabelle 2.3. aufgeführt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	163.1 (1)	P(1)-N(1)-Si(1)	130.2 (1)
P(1)-H(1P)	135.4 (1)	P(1)-N(1)-H(1N)	108.1 (1)
P(1)-C(1)	183.2 (1)	Si(1)-N(1)-H(1N)	113.5 (1)
P(1)-N(3)	157.8 (1)	N(1)-P(1)-C(1)	108.0 (8)
P(2)-N(2)	158.4 (1)	N(1)-P(1)-N(3)	114.5 (8)
P(2)-N(3)	161.2 (1)	P(1)-N(3)-P(2)	129.2 (1)
P(2)-C(36)	181.7 (2)	N(2)-P(2)-N(3)	113.4 (8)
P(2)-C(19)	183.6 (2)	P(2)-N(2)-Si(2)	134.7 (1)
Si(1)-N(1)	173.6 (1)	C(36)-P(2)-C(19)	93.0 (8)
Si(2)-N(2)	170.3 (1)		

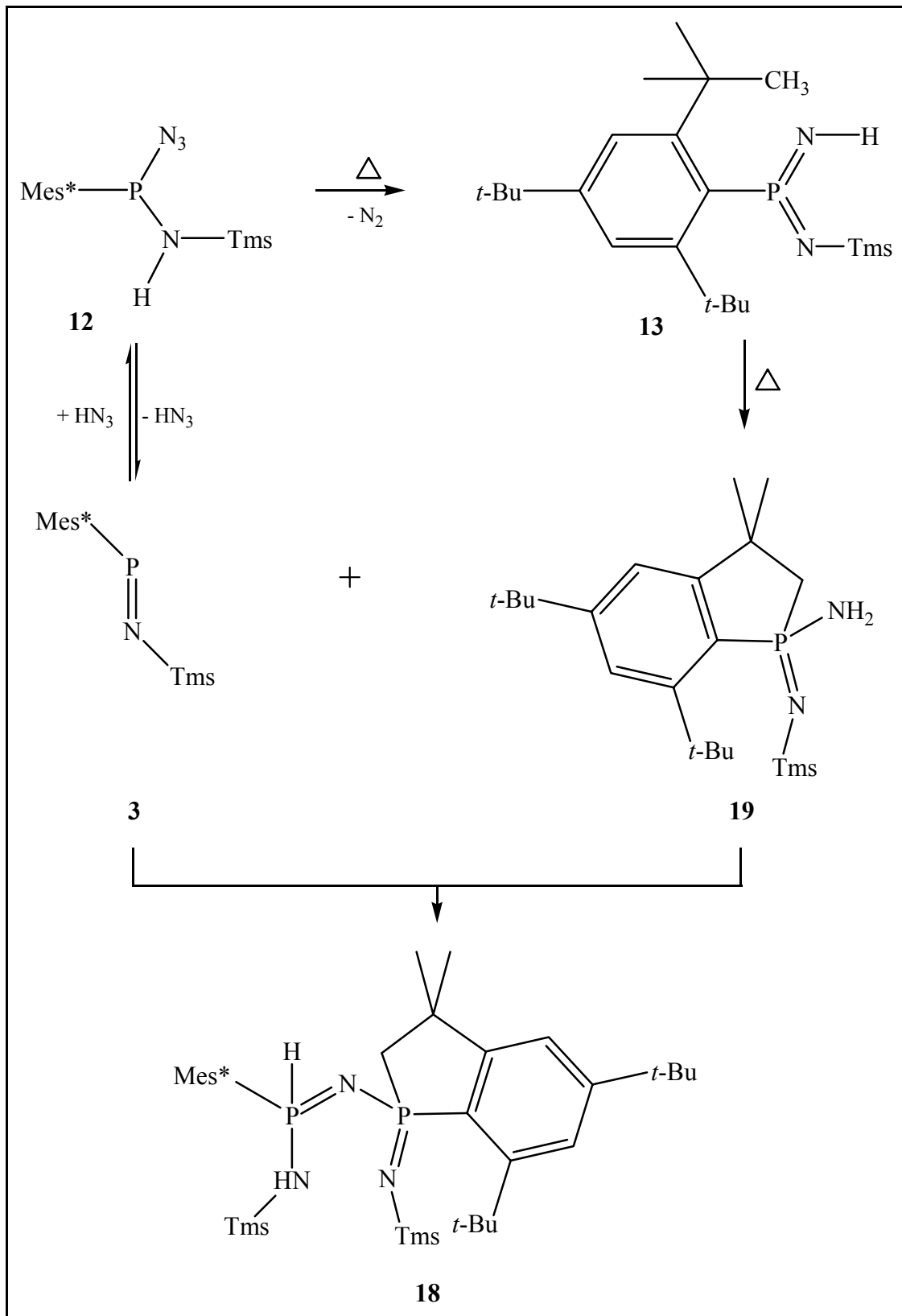
Tabelle 2.3.: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Phosphaindens **18**.

Das Phosphainden **18** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Das Molekül enthält zwei tetraedrische Phosphoratome P(1) und P(2), die über ein Stickstoffatom verknüpft sind. Beide Phosphoratome tragen eine NTms-Einheit, die im Fall von N(1) ein Proton trägt. Am P(2)-Atom weicht der Winkel C(36)-P(2)-C(19) mit $93.0(8)^\circ$ aufgrund der Ringbildung

erwartungsgemäß erheblich vom idealen Tetraederwinkel ab, während die anderen Winkel am P(2)-Atom mit 108.2-116.8° im Bereich des Tetraederwinkels liegen. Die Phosphor-Kohlenstoffatom-Bindungslängen zeigen mit 181.7(2) bis 183.6(2) pm keine Auffälligkeiten. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C(1) weist aufgrund einer sterischen Hinderung einen Torsionswinkel von 13.0° aus der Ringebene auf. Bezüglich der P(1)-N(3)-Achse nehmen der Arylsubstituent und der Phosphaindenrest die thermodynamisch begünstigte *E*-Konfiguration ein^[45]. Die P(1)-N(1)-Bindungslänge ist mit 163.1(1) pm im typischen Bereich für eine PN-Einfachbindung^[46]. Signifikant kürzer sind mit 157.8(1) und 158.4(1) pm die Phosphor-Stickstoff-Abstände [P(1)-N(3) bzw. P(2)-N(2)] die Werten von Iminophosphoranen entsprechen^[47]. Die Angleichung der Bindungslängen P(2)-N(3) [161.2(1) pm] und P(1)-N(3) [157.8(1) pm] erklärt sich aus einer Ladungsdelokalisation P(1)-N(3)-P(2), die sich andererseits auch in dem intramolekularen NH(1)⋯N(2)-Abstand (204.5(2) pm) widerspiegelt und eine Wasserstoffbrückenbindung erzeugt, die als mäßig stark einzuordnen ist^[48].

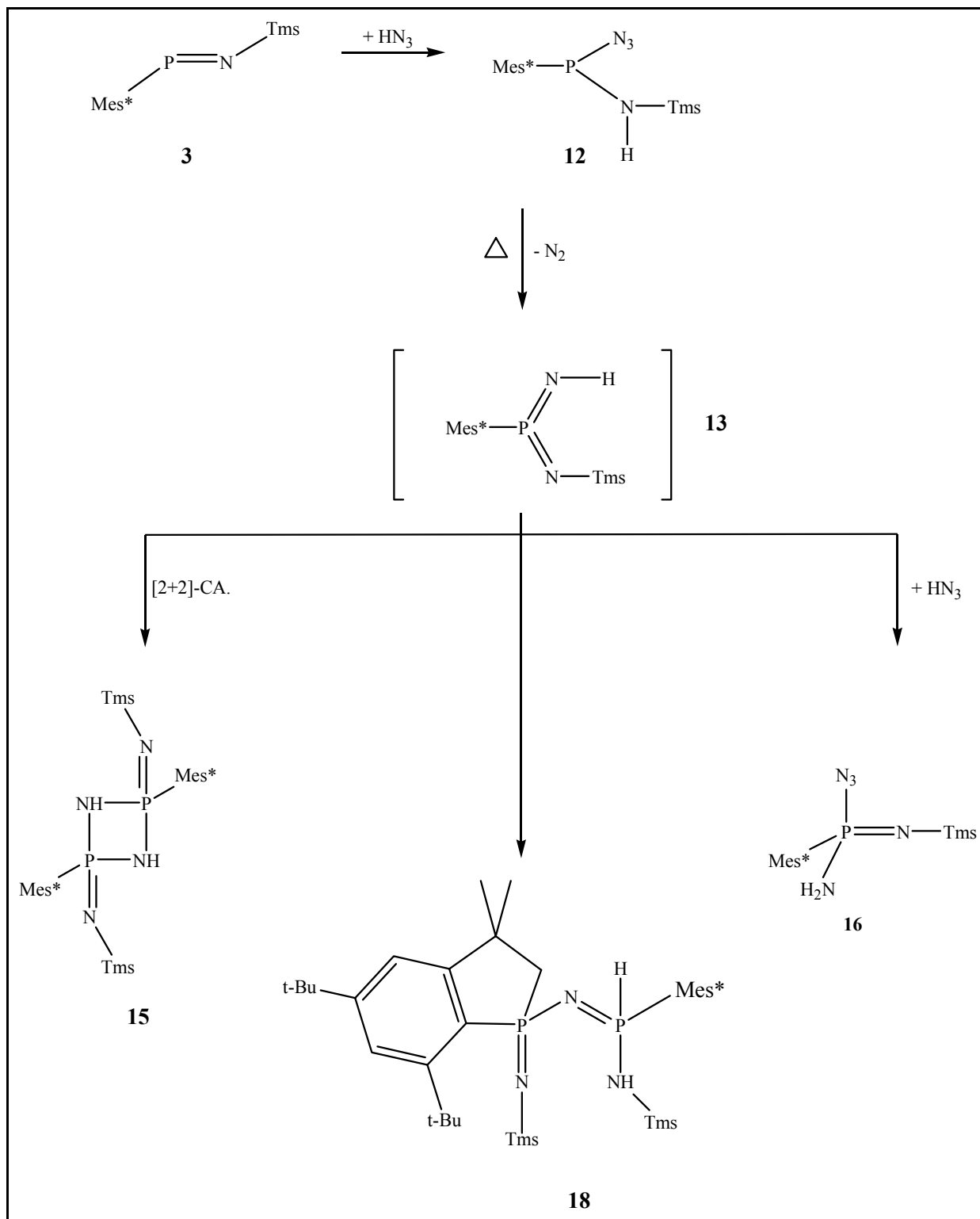
Für die Bildung von **18** erscheint der folgende Bildungsmechanismus plausibel (Schema 2.11). Das zunächst intermediär gebildete Imido(imino)phosphorans **13** isomerisiert in einer thermisch induzierten Reaktion über eine Insertion des elektrophilen Phosphoratoms in die CH-Bindung eines *tert.*-Butylrestes des Arylsubstituenten, wobei ein Phosphaindans **19** gebildet wird. Eine analoge Insertionsreaktion ist sowohl bei Bis(imino)phosphoranen^[20] wie auch von Imino(methylen)phosphoranen^[49] bekannt. Andererseits kann das Azidophosphoran **12** thermisch Stickstoffwasserstoffsäure eliminieren. Das auf diese Weise erzeugte Iminophosphans **3** inseriert in eine NH-Bindung des Phosphaindans **19**. Ein sich anschließender [1,3]-Shift eines Wasserstoffatoms liefert somit das Thermolyseprodukt **18** (Schema 2.11).

Schema 2.11 zeigt einen möglichen Bildungsmechanismus von Verbindung **18** auf.



Schema 2.11: Plausibler Bildungsmechanismus des Phosphaindens **18**.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die kinetische Stabilisierung eines silylierten Imido(imino)phosphorans **13** durch Verwendung des (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-substituenten am Phosphoratom nicht ausreicht. In Abhängigkeit von den Reaktionsparametern Temperatur, Reaktionsdauer und dem molaren Verhältnis Iminophosphan/ Stickstoffwasserstoffsäure in der Thermolysereaktion von **12** konnten als Folgeprodukte des gewünschten Imido(imino)phosphorans **13** dessen Cyclodimer, das Diazadiphosphetidins **15**, das Phosphorans **16** und das Phosphaindens **18** isoliert und charakterisiert werden (Schema 2.12).



Schema 2.12: Zusammenfassung der Thermolyseversuche ausgehend vom Iminophosphan **3**.

3. Derivate des Imido(imino)phosphorans 7

3.1. Azidophosphane

Die thermische Stabilität von Azidophosphanen wird entscheidend geprägt von den stereoelektronischen Eigenschaften der weiteren Substituenten am dreifach koordinierten Phosphorzentrum. Alkylierte Azidophosphane spalten unter explosionsartiger Zersetzung elementaren Stickstoff ab und bilden oligomere und polymere Polyphosphazene^[50,51,52,53,54]. Empirische Untersuchungen ergaben, dass bei kovalenten Aziden mit 25% Gewichtsanteil an Stickstoff in der Azidgruppe im Molekül ein Grenzwert erreicht wird, oberhalb dessen auf eine Isolierung verzichtet werden sollte^[55]. Die Isolierung eines Bis(azido)phosphans ($\text{Mes}^*\text{P}(\text{N}_3)_2$) gelang erstmals *Cowley*^[17] durch die kinetische Stabilisierung anhand der Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Liganden. Unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten lassen sich Azidophosphane thermisch bzw. photolytisch gezielt zersetzen. Das dabei intermediär gebildete, hochreaktive Nitrilophosphan reagiert entweder in einer intramolekularen Umlagerungsreaktion oder einer intermolekularen Abfangreaktion weiter^[56]. So ermöglicht die Substitution des Phosphorzentrums mit Amino(aryl)gruppen die Synthese von Amino(azido)phosphanen, deren Thermolyse bzw. Photolyse den Weg zur Darstellung von pentavalenten, monomeren, niederkoordinierten Phosphorverbindungen eröffnet^[50,18].

Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungswerte literaturbekannter Azidophosphane des Typs $\text{RP}(\text{N}_3)\text{R}'$ überstreichen einen Bereich von ca. 200 ppm^[57,58,59,60,61,62,63,64,65]. Ein Überblick der ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungswerte ist in Tabelle 3.1. dargestellt:

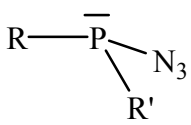
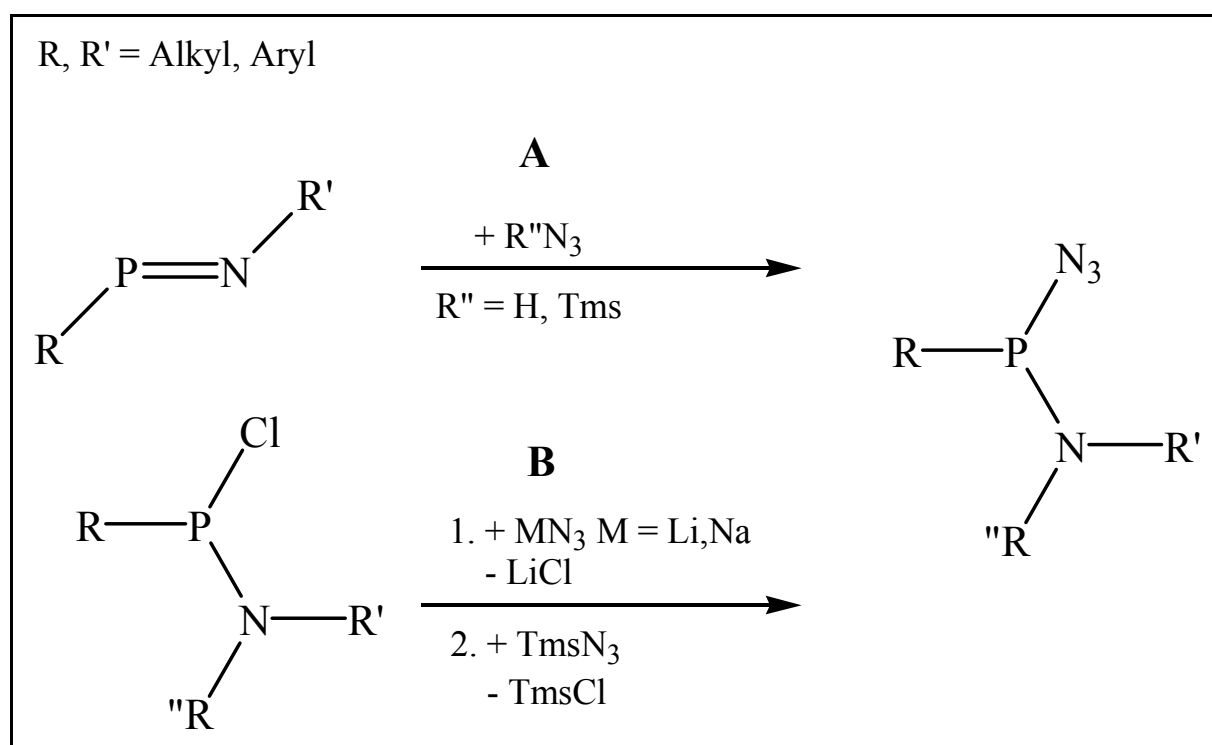
			
R	R'	δ [ppm]	Lit.:
Br	Br	169.3	[58]
Cl	Cl	161.6	[58]
Br	N ₃	158.0	[58]
CTms ₃	NHMe [*]	157.6	[45]
Cl	NEt ₂	149.5	[59]
Cl	N ₃	144.6	[58]
CHTms ₂	NTms ₂	143.6	[57]
Cp [*]	Cp [*]	138.2	[60]
Mes	N ₃	138.0	[61]
CHTms ₂	NHMe [*]	135.2	[45]
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	133.0	[57]
CHTms ₂	TMP	132.7	[57]
Mes [*]	N ₃	128.0	[61]
CH ₂ Tms	NTms ₂	131.5	[62]
<i>t</i> -Bu	NHMe [*]	131.3	[45]
N ₃	Mes [*]	130.2	[58]
N ₃	Ph	125.0	[57]
Mes	NTms ₂	124.8	[63]
<i>t</i> -Bu	N(<i>i</i> -Pr) ₂	121.0	[57]
NEt ₂	NEt ₂	120.8	[45]
NMe ₂	N(<i>i</i> -Pr) ₂	112.0	[45]
N(<i>i</i> -Pr) ₂	N(<i>i</i> -Pr) ₂	105.7	[64]
Mes [*]	NHMe [*]	96.0	[45]
Mes	NHMe [*]	95.3	[45]
BTB	NHMe [*]	86.3	[45]
Mes [*]	Mes	81.7	[45]
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	38.2	[65]
Ph	Ph	26.4	[57]

Tabelle 3.1: ³¹P-NMR-Werte von bekannten Azidophosphanen.

3.2. Amino(azido)phosphane

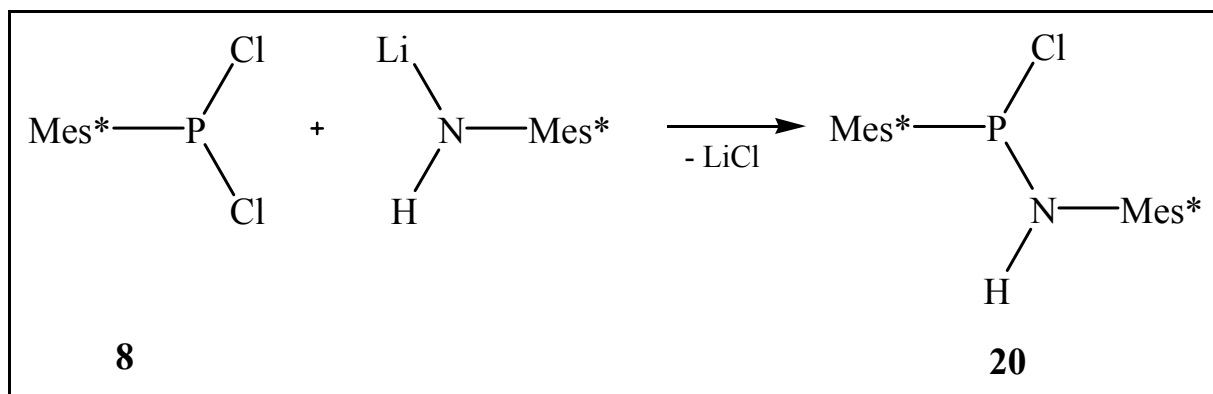
Zur Synthese von Amino(azido)phosphanen hat sich die [1,2]-Addition von Silylaziden bzw. Stickstoffwasserstoffsäure an Iminophosphane **A** als effiziente Route etabliert. Ein alternativer Zugang **B** besteht in der Substitution von Halogenphosphanen durch AlkaliAzide (Lithium-, Natriumazid) unter Zusatz von Kronenethern oder Trimethylsilylazid (Schema 3.1). Die Geschwindigkeit der Substitution wird im Wesentlichen durch die sterischen Effekte der weiteren Phosphorliganden bestimmt. In Fällen mit zwei sterisch anspruchsvollen Phosphorsubstituenten wie Tmp gelingt die Synthese des Azidderivates Tmp_2PN_3 nur auf dem Umweg über das Bis(azido)phosphan $\text{TmpP}(\text{N}_3)_2$ ^[66] (Schema 3.1).



Schema 3.1: Alternative Synthesewege von Azidophosphanen.

3.3 Synthese und Molekülstruktur des Amino(chlor)phosphans 20 im Festkörper

Ein Synthesekonzept zur Darstellung des Amino(chlor)phosphans **20** beruht auf der Nutzung von lithiertem (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)amin, das bei -78°C mit (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)dichlorphosphan unter Salzeliminierung umgesetzt wird (Schema 3.2).



Schema 3.2: Synthese des arylierten Amino(chlor)phosphans **20**.

Von dieser Verbindung konnten durch mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei 0°C Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (Abbildung 3.1).

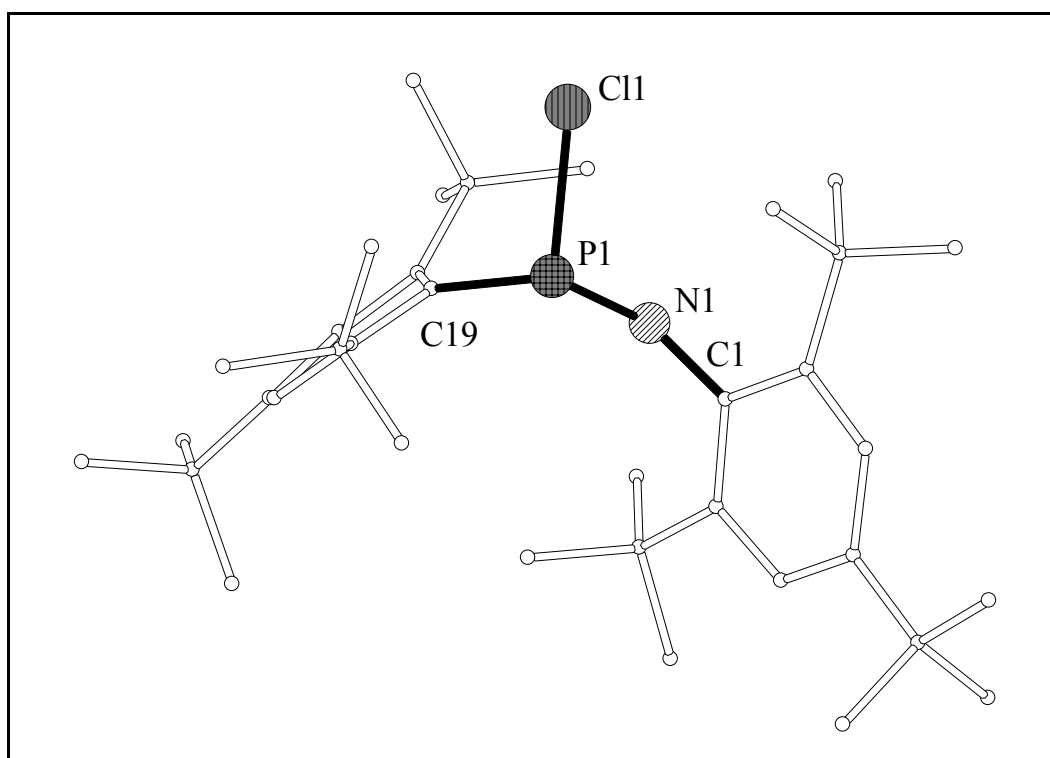
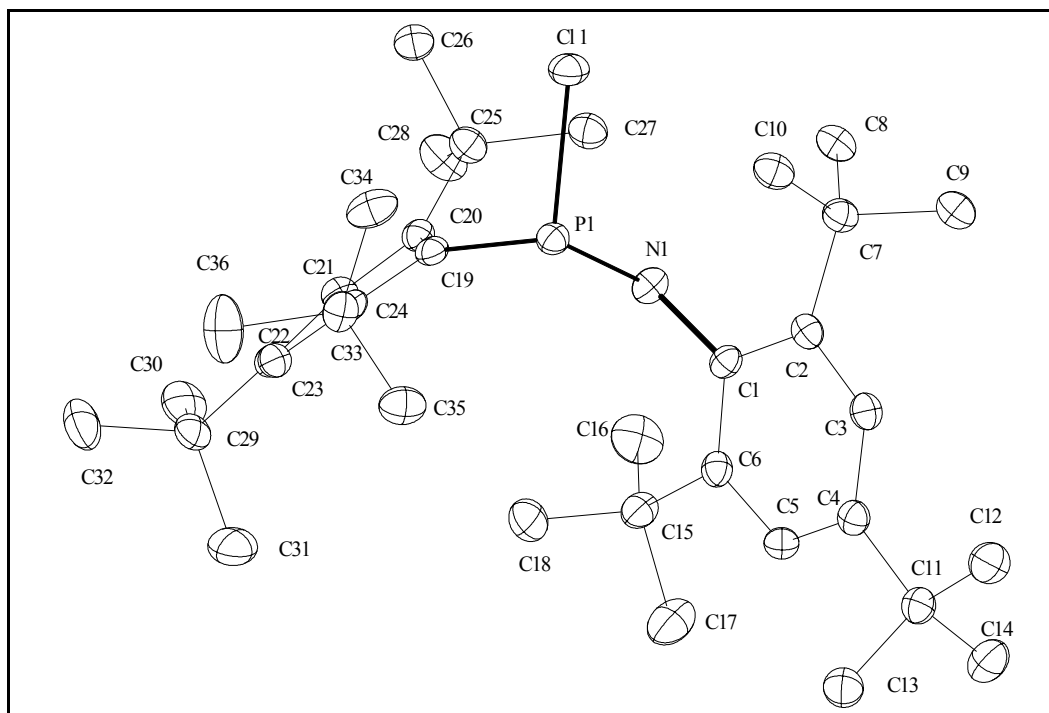


Abb. 3.1: Molekülstruktur des Amino(chlor)phosphans **20** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Ausgewählte Bindungsparameter des Amino(chlor)phosphans **20** sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

20			
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-Cl(1)	214.7 (7)	N(1)-P(1)-Cl(1)	107.76 (7)
P(1)-N(1)	166.7 (2)	N(1)-P(1)-C(19)	105.55 (9)
P(1)-C(19)	185.3 (1)	C(19)-P(1)-Cl(1)	100.49 (6)
		C(1)-P(1)-C(1)	121.60 (13)

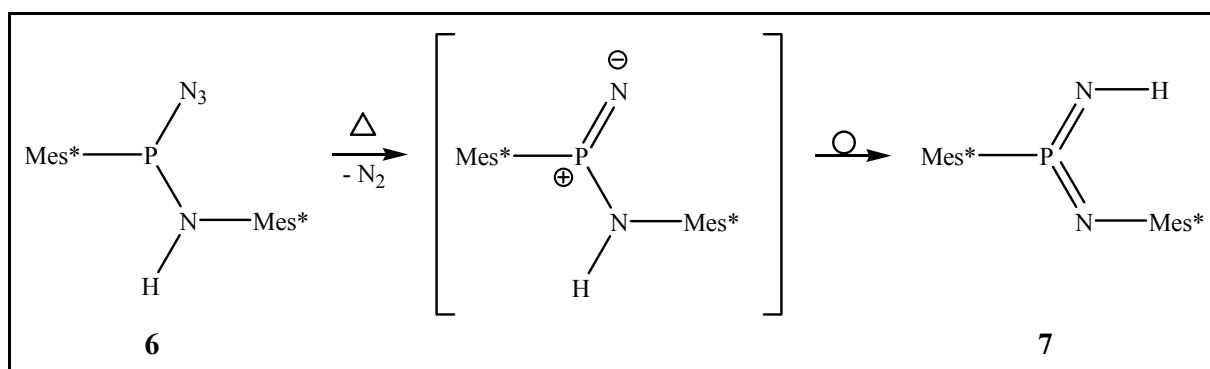
Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] des Aminochlorphosphans **20**.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Phosphoratom ist trigonal pyramidal ($\Sigma_{\angle P}$: 313.8°) koordiniert. Der P(1)-Cl(1)-Abstand ist, mit 214.7 pm signifikant länger als der im PCl_3 (203.9 pm^[67]), jedoch vergleichbar mit dem im Mes*N(H)-PCl(HTMs₂ (P-Cl 213.9 pm^[21]) und kann als eine Polarisierung der Struktur in Richtung der Ausbildung eines Aminophosphenium-Ions interpretiert werden. Demzufolge ist der P(1)-N(1)-Abstand mit 166.7(2) pm im Vergleich mit dem analog aufgebauten

Amino(azido)phosphan **6** (168.3 pm) leicht verkürzt. Der P(1)-C(19)_{ipso}-Abstand zeigt mit 185.3(1) pm keine Auffälligkeit.

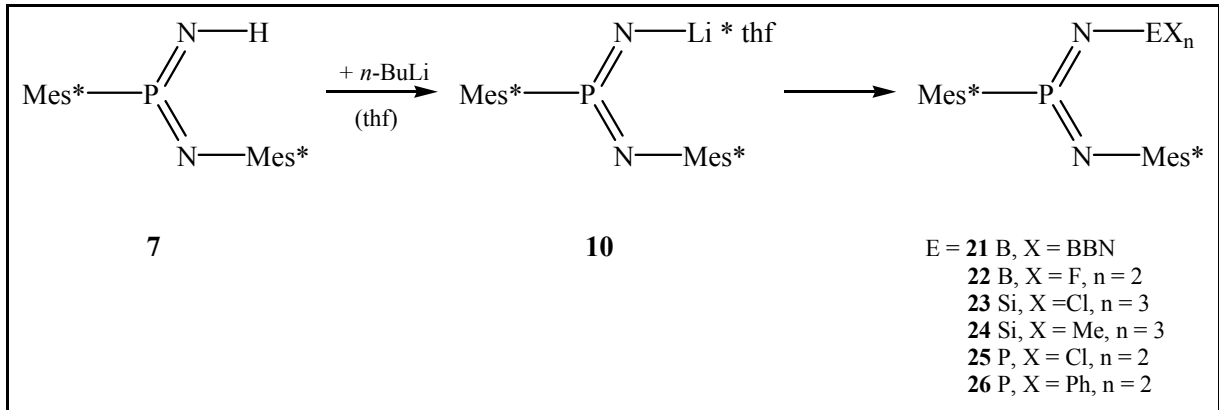
3.4. Bekannte Reaktionen des Imido(imino)phosphorans **7**

Die N₂-Eliminierung der Azidophosphane erlaubt über eine *Curtius*-Umlagerung durch einen anschließenden [1,3]-Shift der Silylgruppe bzw. eines Wasserstoffatoms den Zugang zu stabilen, pentavalenten Phosphorverbindungen in niedriger Koordination, den Bis(imino)phosphoranen. In einem Fall ist unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Ligand über eine [1,3]-H-Verschiebung ebenfalls ein Imino(amido)phosphan Mes*P(=NH)N Mes* **7** zugänglich (Schema 3.3).



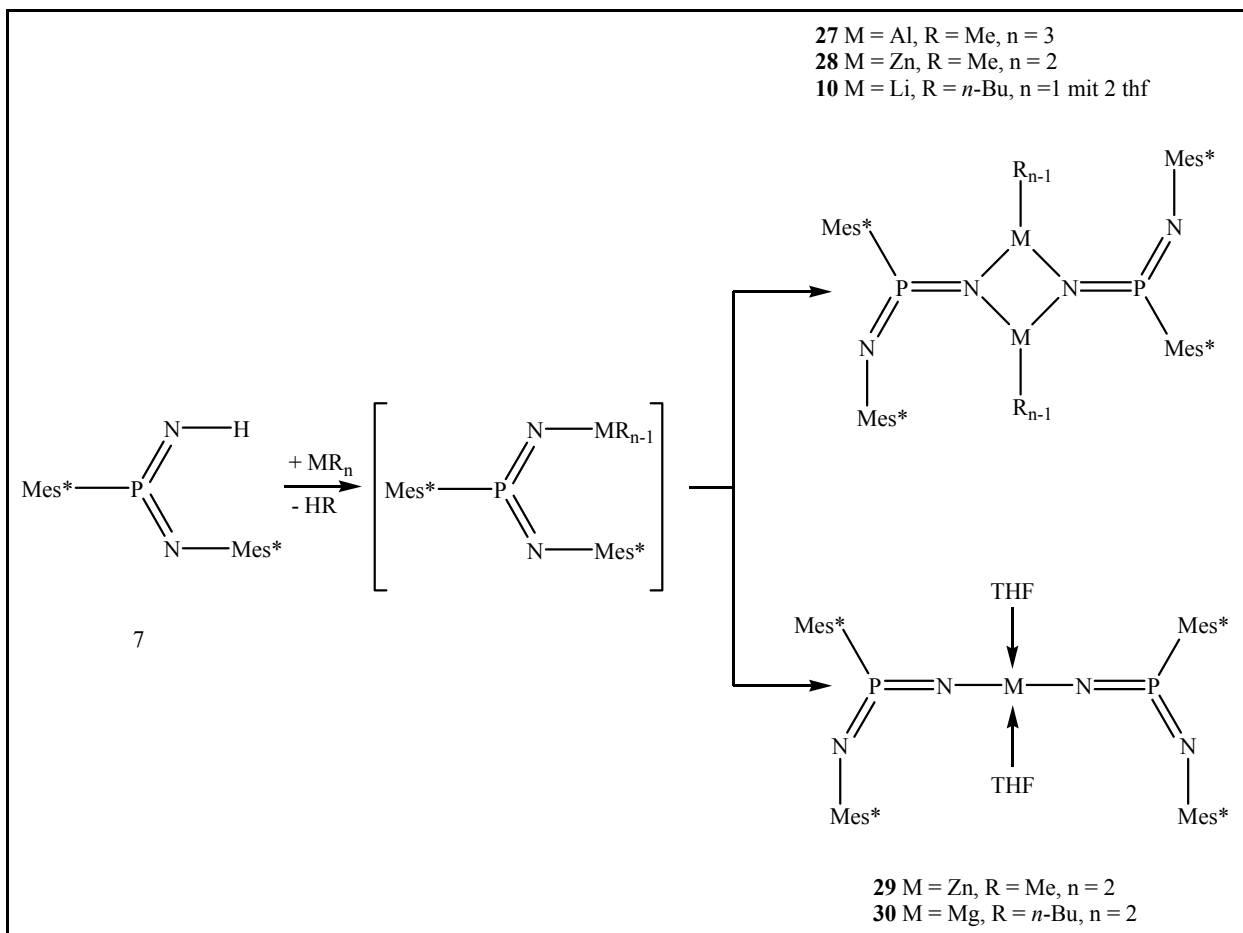
Schema 3.3: Syntheseroute zum Imido(imino)phosphoran **7**.

Die leichte Funktionalisierbarkeit durch Lithierung (**10**) des protischen Wasserstoffatoms der Imidofunktion in **7** eröffnet den Weg zu einer Vielzahl von Verbindungen unter Erhalt der trigonal planaren Koordination des Phosphoratoms. Auf diesem Weg lassen sich unter Salzeliminierung mit verschiedenen Hauptgruppenhalogeniden (BR₂X, SiR₃X, PR₂X) die entsprechenden Derivate gewinnen (Schema 3.4).



Schema 3.4: Bekannte Bis(imino)phosphorane mit Hauptgruppensubstituenten^[20].

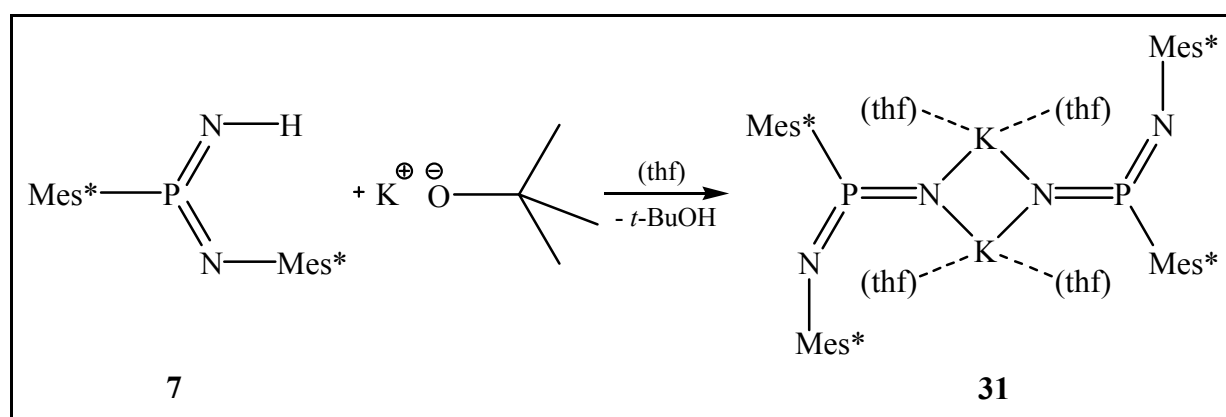
Andererseits reagiert das Imido(imino)phosphoran **7** mit Metallorganen unter Alkaneliminierung, wobei in Abhängigkeit von den Donoreigenschaften des Lösungsmittels, *N*-metallierte Komplexe gebildet werden^[20]. Auf diese Weise sind dimere σ -Komplexe **10**, **27**, **28** bzw. sowie durch Addition eines zweiten Äquivalents von **10** an das Metallatom die verbrückte Metallkomplexe **29**, **30** zugänglich (Schema 3.5).



Schema 3.5: Überblick der metallierten Bis(imino)phosphorane^[20].

3.5. Synthese und Molekülstruktur des Kalium-imido(imino)phosphorans **31** im Festkörper

Aufgrund der zu erwartenden höheren Bildungsenthalpie des Kaliumchlorids ($-100.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[68]) im Vergleich zu Lithiumchlorid ($-79.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[69]) und der daraus resultierenden stärkeren Triebkraft zur Salzeliminierung galt der Synthese eines höheren Homologen der 1. Hauptgruppe, des Kalium-Derivates **31** besonderes Interesse. Als alternativer Syntheseweg eignet sich ebenfalls die Umsetzung des Imido(imino)phosphorans mit Kalium-*tert*-butanolat unter Abspaltung von Kalium-*tert*-butanol (Schema 3.6).



Schema 3.6: Darstellung des Kalium-imido(imino)phosphorans **31**.

Durch Umkristallisation von **31** aus DME bei -30° C lassen sich farblose Einkristalle isolieren, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen Strukturplots von **31**. Repräsentative Daten der Molekülstruktur des *trans*-Kalium-imido(imino)phosphorans **31** sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

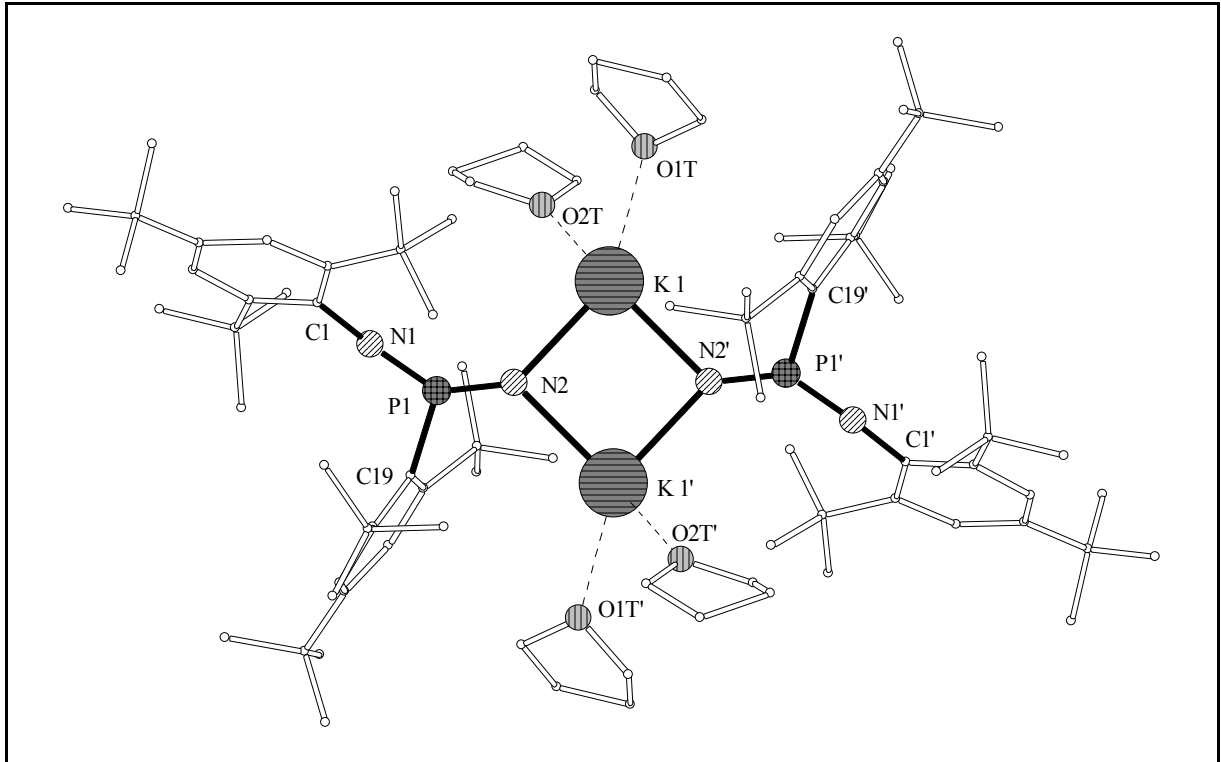
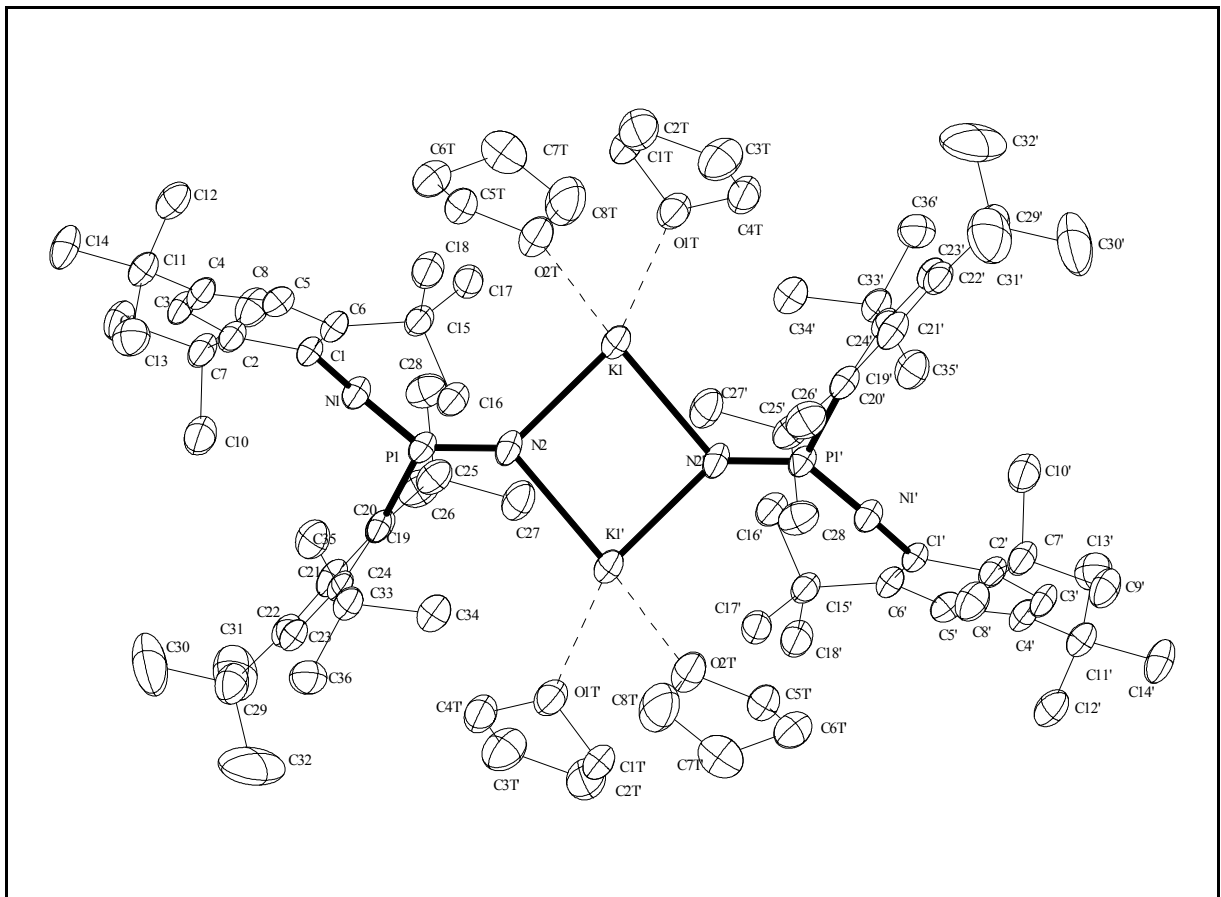


Abb. 0.2: Molekülstruktur des *trans*-Kalium(imido)iminophosphorans **31** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



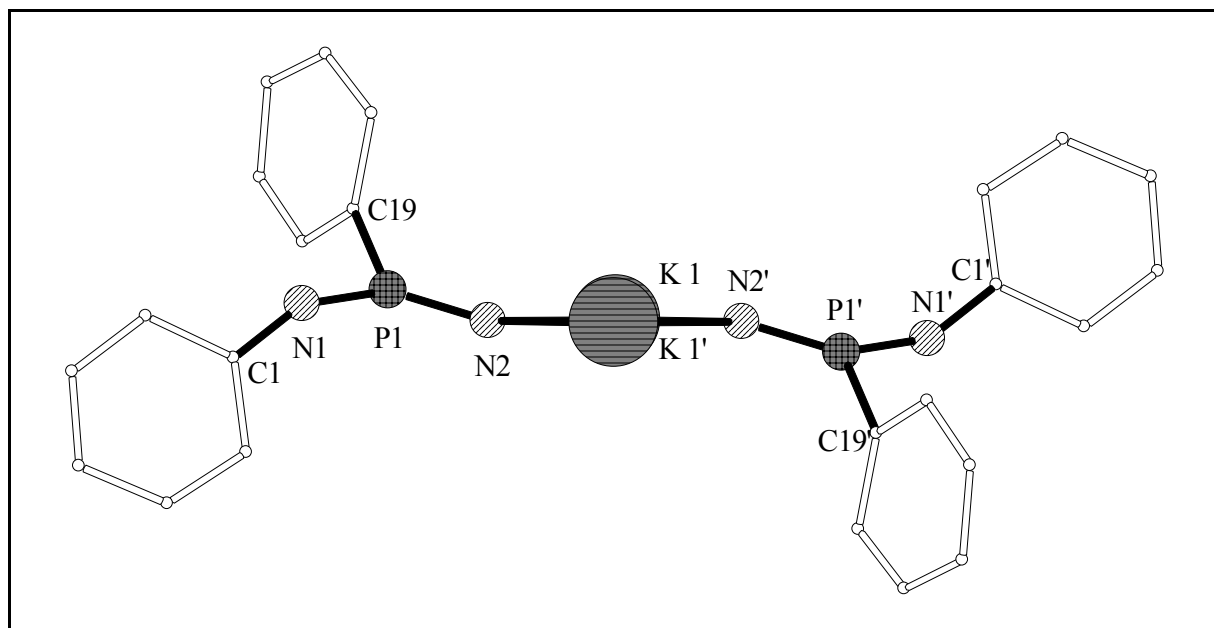


Abbildung 3.3: Seitliche Ansicht der Molekülstruktur des *trans*-Kalium-imido(imino)phosphorans **31** im Festkörper. Die thf-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	153.6 (5)	P(1)-N(2)-K(1)	132.2 (1)
P(1)-N(2)	151.6 (9)	P(1)-N(2)-K(1')	129.6 (1)
P(1)-C(19)	184.1 (3)	P(1)-N(1)-C(1)	153.3 (1)
N(2)-K(1)	267.5 (6)	N(1)-P(1)-N(2)	136.4 (1)
N(2)-K(1')	271.8 (7)	N(2)-K(1)-N(2')	86.1 (1)
N(1)-C(1)	140.6 (3)	K(1)-N(2)-K(1')	93.9 (1)
K(1)-O(1T)	273.1 (4)		
K(1)-O(2T)	275.2 (1)	Σ_{\angle} (P1)	359.8 (3)
(K1-K1')	394.0 (5)	Σ_{\angle} (N2)	355.6 (3)

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **31**.

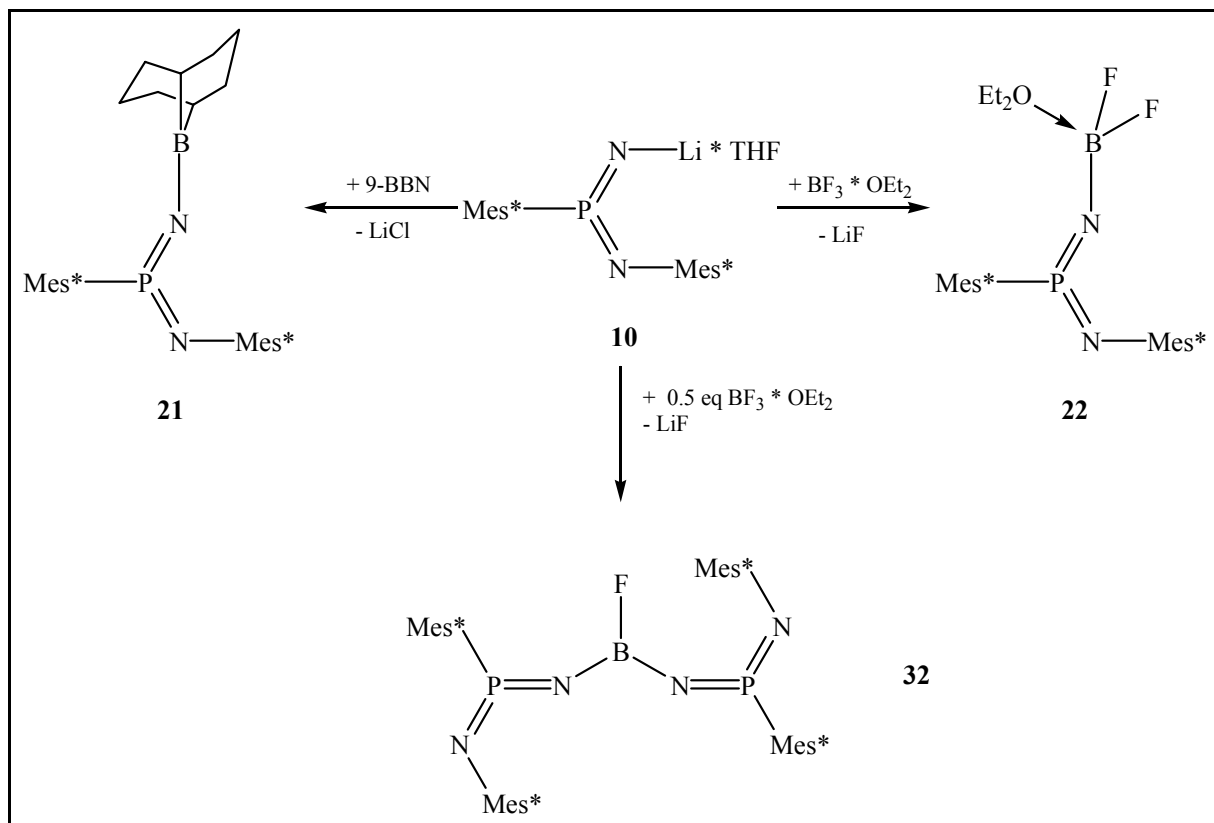
Die Verbindung **31** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 1 21/ n 1. In Analogie zum *trans*-Lithium-imido(imino)phosphoran^[20] liegt **31** als dimerer σ -Komplex in der *trans*-Konfiguration der NPN-Einheiten vor. Die alternierenden Stickstoff- und Kaliumatome bilden einen planaren Vierring, wobei die Kaliumatome durch je zwei THF-Moleküle koordinativ gesättigt werden. Der Heterozyklus ist mit Winkeln von 86.1 und 93.9° weniger stark verzerrt als der Lithium-Stickstoff-Vierring (N(2)-Li(1)-N(2'): 102.4°; Li(1)-N(2)-Li(1'): 76.2°). Der Stickstoff-Kalium-Abstand in **31** ist mit 267.5(6) bzw. 271.8(7) ppm deutlich kürzer als der N-K-Abstand des (Tms₂NK)₂^[70] mit 277.4; bzw. 280.4 pm und dem des kubischen Tetrakis(μ 3-tricyclohexyl-phosphoraniminato)tetrakaliums (Cy₃PNK₄)^[71] mit 290.1; bzw. 296.0 pm. Die Länge der Phosphor-*ipso*-Kohlenstoffbindung ist bei **31** mit 184.1(3) ppm im Vergleich zum Lithium(imido)iminophosphoran um 1.7 ppm verlängert. In trigonal planarer Koordination liegt sowohl das endocyclische Stickstoff- ($\Sigma\angle$ (N2): 355.6°), wie auch das Phosphoratom ($\Sigma\angle$ (P1): 359.8°) vor.

Die analoge Umsetzung des Imido(imino)phosphorans **7** mit Natrium-*tert.*-butanolat zur Darstellung des Natrium-imido(imino)phosphorans gelingt nicht. Ursache hierfür ist möglicherweise in der herabgesetzten Basizität des Natriumalkoholates zu sehen.

3.6. Reaktionen des Lithium-Imido(imino)phosphorans **10**

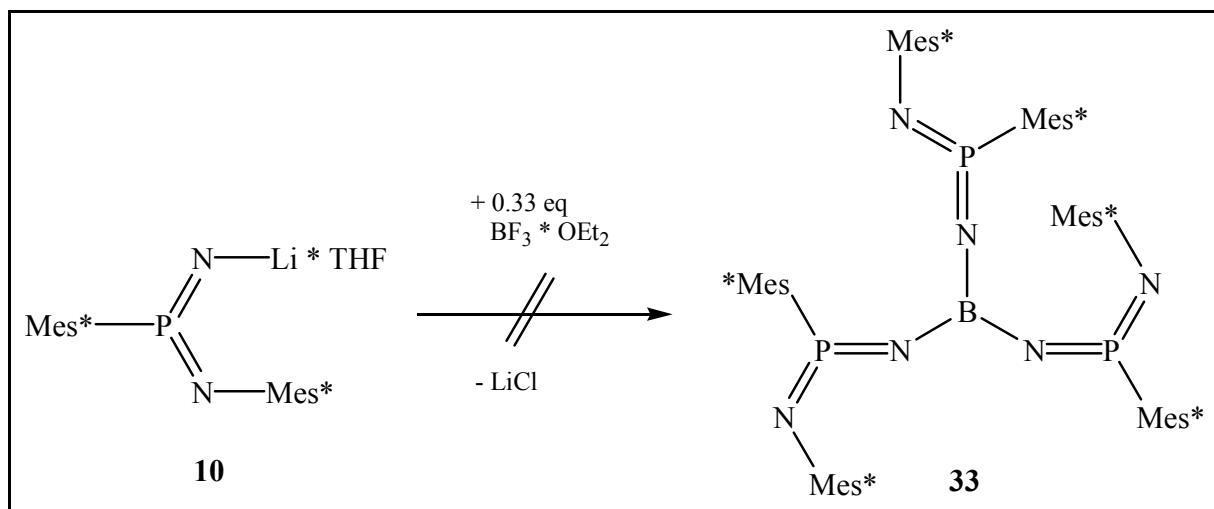
mit Bortrifluorid-Etherat

Borylierte Bis(imino)phosphorane konnten ausgehend von der Lithiumverbindung **10** erhalten werden. Hierzu gehören neben dem silylierten Bis(imino)phosphoran (R₂N-P(=NR₂)=NB(*t*-Bu)NR₂ R = Tms)^[72], die aus dem Bortrifluorid-Diethylether-Komplex zugängliche mono- bzw. die disubstituierte Borverbindung^[20] **32** (Schema 3.7)



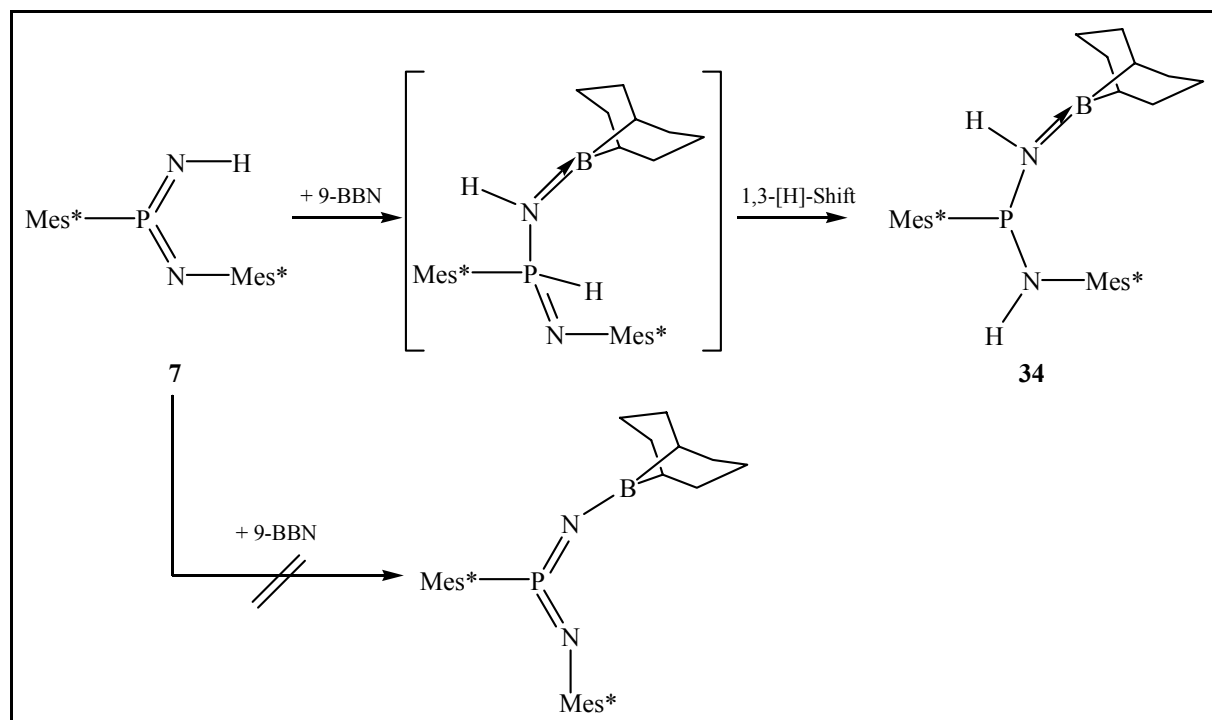
Schema 3.7: Überblick der bekannten borylierten Bis(imino)phosphorane^[20].

Versuche, durch Reaktion des Kalium-Derivates **31** die noch unbekannte dreifach-substituierte Boranverbindung **32** zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Offenbar verhindert die sterische Überfrachtung des Liganden eine derartige Reaktion und die Umsetzung bleibt wie bei **10** auf der Stufe der Disubstitution stehen (Schema 3.8).



Schema 3.8: Potentielle Syntheseroute des Bis(imino)phosphoranyl-substituierten Borans **33**.

Bei der Umsetzung des Lithium(imido)iminophosphorans **10** mit *9*-BBN wurde nicht die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung des Borans beobachtet, sondern es erfolgt eine [1,2]-Addition des *9*-BBNs an die PN-Doppelbindung. Ein anschließender 1,3-[H]-Shift führt dann zum *N*-borylierten Diaminophosphan^[20] **34** (Schema 3.9).



Schema 3.9: Reduktion des Imido(imino)phosphorans **7** durch *9*-BBN^[20].

Die Bildung von **34** wurde durch NMR-spektroskopische Befunde belegt. So liegt der chemische Verschiebungswert der ³¹P-NMR-Untersuchung des Produktes bei 75.3 ppm. Die ¹H-NMR-chemischen (Signale der Aminogruppen ¹H-NMR: δ 5.3 ppm PN(H)_{Aryl}; 4.8 ppm PN(H)BR₂) und massenspektroskopischen Befunde (durch Hochauflösung detektierter Molpeak), sowie die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigen die Bildung des *N*-borylierten Diaminophosphans^[20] **34**.

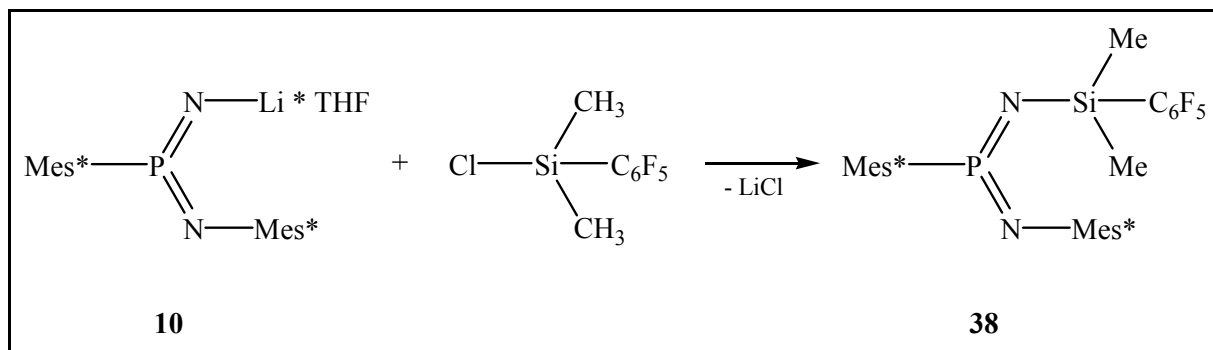
3.7. Reaktionen des Lithium-imido(imino)phosphorans **10** mit Chlorsilanen

Silylsubstituenten stabilisieren aufgrund ihrer stereoelektronischen Eigenschaften Phosphor(V)verbindungen mit P=E-(p π -p π)-Bindung^[20]. Im Rahmen der Arbeit wurde versucht, das Ziel einer sterischen Überfrachtung des NPN-Grundgerüsts durch Substitution des Iminstickstoffatoms mit sterisch anspruchsvollen Silylgruppen zu erreichen. In Tabelle 3.4 sind einige bekannte silylierte Bis(imino)phosphorane Mes*P(=N Mes*)=N-SiR₃^[20,21] aufgeführt.

	R	R'	R''	³¹ P-NMR: δ [ppm]
23	Cl	Cl	Cl	2.5 ^[20]
35	Ph	Ph	Ph	4.2 ^[20]
24	Me	Me	Me	5.3 ^[20]
36	Me	Me	Cl	6.2 ^[20]
37	Me	Cl	Cyclohexyl	8.5 ^[21]

Tabelle 3.4: Überblick der ³¹P-NMR-Daten der silylierten Bis(imino)phosphorane.

Über die Darstellung des Lithium-Imido(imino)phosphorans **10** zeigte die Umsetzung mit Chlor-pentafluorphenyl-dimethyl-silan unter Salzeliminierung die Bildung eines Produktes mit einem ³¹P-NMR-Verschiebungswert in Höhe von 2.34 ppm. Aufgrund der ¹H-NMR-chemischen und massenspektroskopischen Befunde lässt sich das Produkt als das silylierte Bis(imino)phosphorans **38** identifizieren (Schema 3.10).



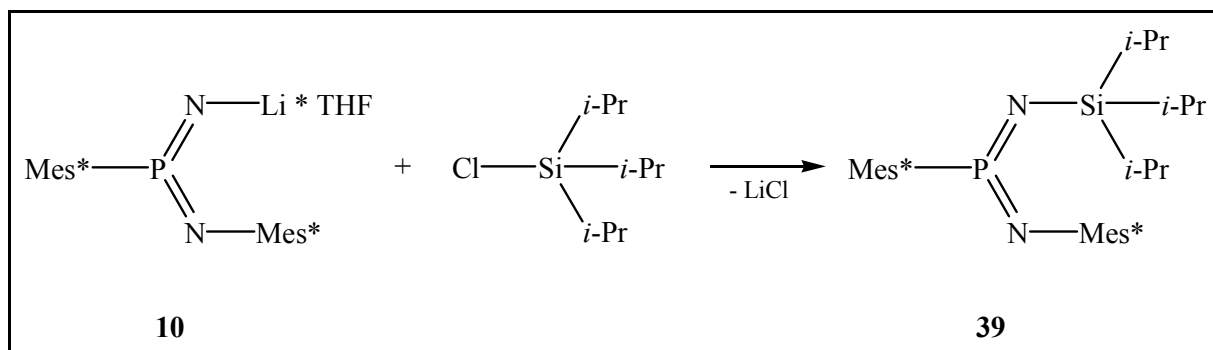
Schema 3.10: Darstellung des silylierten Bis(imino)phosphorans **38**.

Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte von **24** (5.3 ppm) und **38** (2.34 ppm) zeigt eine Tieffeldverschiebung von **38**, da im Gegensatz zu den σ -Donor-Eigenschaften der Methylgruppe der perfluorierte Phenylring einen elektronenziehenden Effekt ausübt und damit über das Siliciumatom einen entschirmenden Effekt auf das Phosphoratom bewirkt.

3.7.1. Synthese und Molekülstruktur des Tri-*iso*-propylsilylierten

Bis(imino)phosphorans **39** im Festkörper

Eine weitere Variation des sterischen Anspruches der Liganden des Siliciumatom auf das NPN-Grundgerüst soll anhand der Umsetzung von Lithium-Imido(imino)phosphoran **10** mit Chlor-tri-*iso*-propylsilylrestes erzielt werden (Schema 3.11).



Schema 3.11: Darstellung des silylierten Bis(imino)phosphorans **39**.

Der ^{31}P -NMR-Verschiebungswert von **39** liegt mit 1.61 ppm im Vergleich zum trimethylsilylierten Bis(imino)phosphoran **24** (5.3 ppm) aufgrund der stärker ausgeprägten σ -

Donorfähigkeit der *Iso*-Propylreste erwartungsgemäß tieffeldverschoben^[20]. Die massenspektroskopische Untersuchung zeigte den Molekülpeak der Verbindung. Durch mehrfaches Umkristallisieren in DME bei -30 °C konnten farblose Einkristalle gezüchtet werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (Abbildung 3.4).

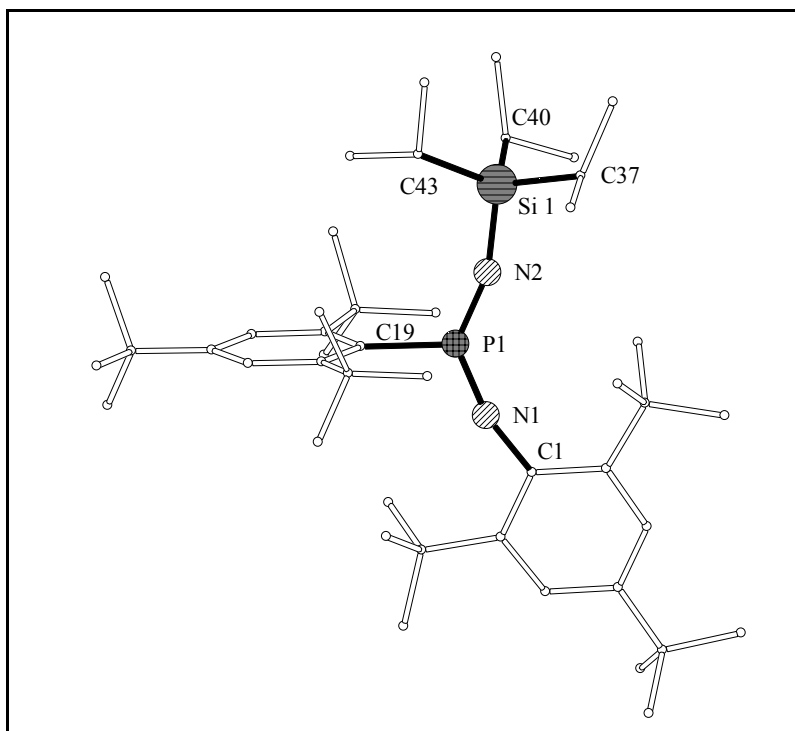
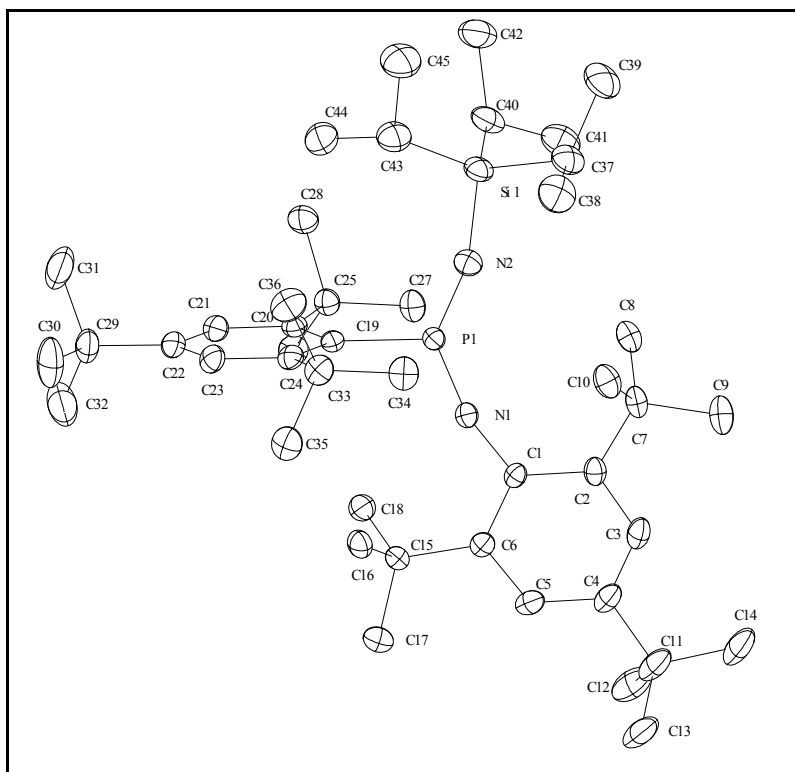


Abb. 3.4: Molekülstruktur des Tri-*iso*-propylsilylierten Bis(imino)phosphorans **39** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Das Tri-*iso*-propylsilylierte Bis(imino)phosphoran **39** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_12_12_1$. Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, liegen das *ipso*-Kohlenstoffatom (C1) und das Siliciumatom (Si1) in einer Ebene mit dem N(1)-P(1)-N(2)-Grundgerüst. Das silylierte Bis(imino)phosphoran **39** zeigt einen isostrukturellen Aufbau zu den bekannten Bis(imino)phosphoranen^[20,21] **24**. Der isostrukturelle Aufbau wird auch anhand der thermodynamisch favorisierten *E*-Konfiguration der Arylsubstituenten sowie der *Z*-Konfiguration des Siliciumsubstituenten zum Arylrest am Phosphoratom deutlich.

In Tabelle 3.5 sind die ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **39** aufgeführt.

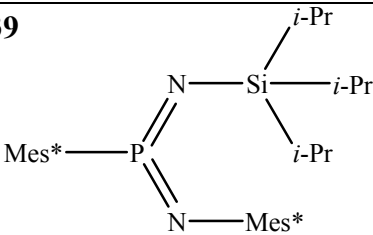
39			
			
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	150.5 (1)	P(1)-N(1)-C(1)	164.39(11)
P(1)-N(2)	151.7 (1)	P(1)-N(2)-Si(1)	162.51(9)
P(1)-C(19)	181.1 (1)	N(1)-P(1)-N(2)	133.41(7)
N(1)-C(1)	140.1 (1)	N(2)-Si(1)-C(37)	106.36(7)
N(2)-Si(1)	170.9 (1)	N(2)-Si(1)-C(40)	107.30(7)
Si(1)-C(37)	190.0 (1)	N(2)-Si(1)-C(43)	108.11(7)
Si(1)-C(40)	189.3 (2)	N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-11.5(4)
Si(1)-C(43)	190.2 (2)	C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	169.9(4)
		N(1)-P(1)-N(2)-Si(1)	179.0(3)
		P(1)-N(2)-Si(1)-C(43)	32.2(3)

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **39**.

Die Winkelsumme am trigonal planar koordinierten Phosphoratom P(1) liegt bei 360°. Die PN-Bindungslängen liegen mit P(1)-N(1): 150.5 pm und P(1)-N(2): 151.7 pm im Erwartungsbereich^[20]. Während bei den bekannten silylierten Bis(imino)phosphoranen einer der Liganden am Siliziumatom nahezu in der Ebene des NPN-Stammsystems liegt (Winkelabweichungen aus der Ebene PNSiR₃: R = Me: -1.9°, Cl: 7.0°, Ph: 5.9°^[20]) sind bei **39** aufgrund des vergrößerten sterischen Anspruches die *Iso*-propylreste signifikant aus der vom NPN-System aufgespannten Ebene gedreht (\angle P(1)-N(2)-Si(1)-C(43): 32.2°). Damit verbunden ist eine Dehnung der N(2)-Si(1)-Bindungslänge (170.9(1) pm) im Vergleich zu den bislang beschriebenen anderen Bis(imino)phosphoranen^[20] (Tabelle 3.6).

	Bindungslänge N-Si [pm]	\angle P=N-Si-X [°]
23 R-SiCl ₃	162.6(4)	7.0(4)
24 R-SiMe ₃	169.3(6)	-1.9(5)
36 R-SiMe ₂ Cl	158.7(3)	-1.3(3)
35 R-SiPh ₃	168.5(3)	5.9(4)
39 R-Si <i>i</i> Pr ₃	170.9(1)	32.2(3)

Tabelle 3.6: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] silylierter Bis(imino)phosphorane.

Die Bindungslängen und -winkel zwischen dem Siliciumatom und den *Iso*-propylsubstituenten zeigen eine geringe Abweichung untereinander ($\Delta(\text{Si-C}) = 0.9$ pm; $\Delta(\text{N-Si-C}) = 1.7^\circ$). Dies deutet auf eine schwache π -Wechselwirkung zwischen dem nichtbindenden Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms und dem unbesetzten σ^* -Orbital der ekliptisch angeordneten Si-C-Bindung mit einer resultierenden negativen Hyperkonjugation^[20]. Diese erreicht bei einem Winkel von 180° den maximalen Wirkungsgrad, während bei 90° die entsprechenden Orbitale nicht überlappen können und somit der Effekt der negativen Hyperkonjugation vollständig entfällt. Da die *Iso*-propylreste um 30 - 90° aus der von den P(19-N(2))-Si(1)-Atomen aufgespannten Ebene gedreht sind und die Bindungen zwischen dem Siliciumatom und den Isopropylresten nur geringfügig voneinander abweichen, kann demnach bei **39** nicht von einer negativen Hyperkonjugation gesprochen werden. (Abbildung 3.5).

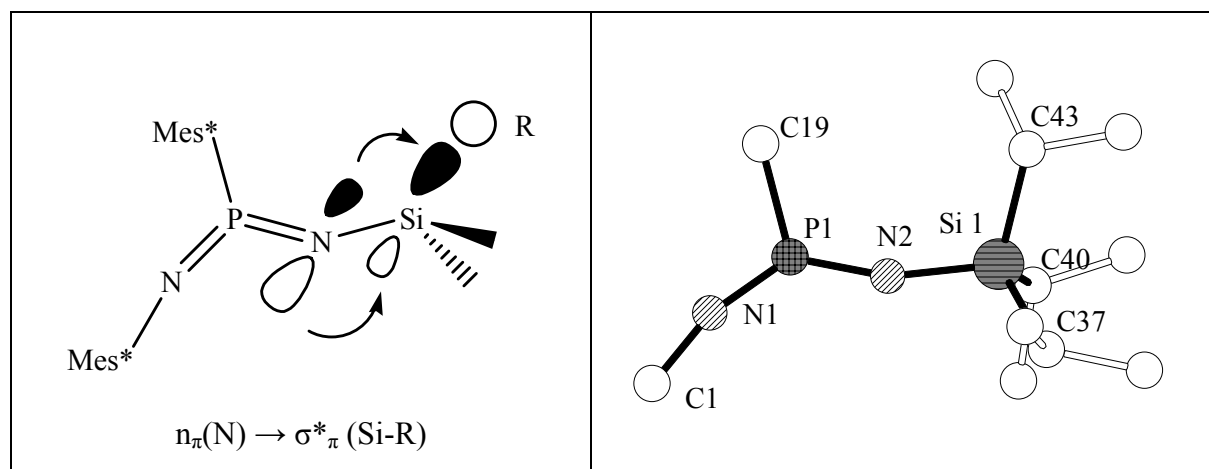
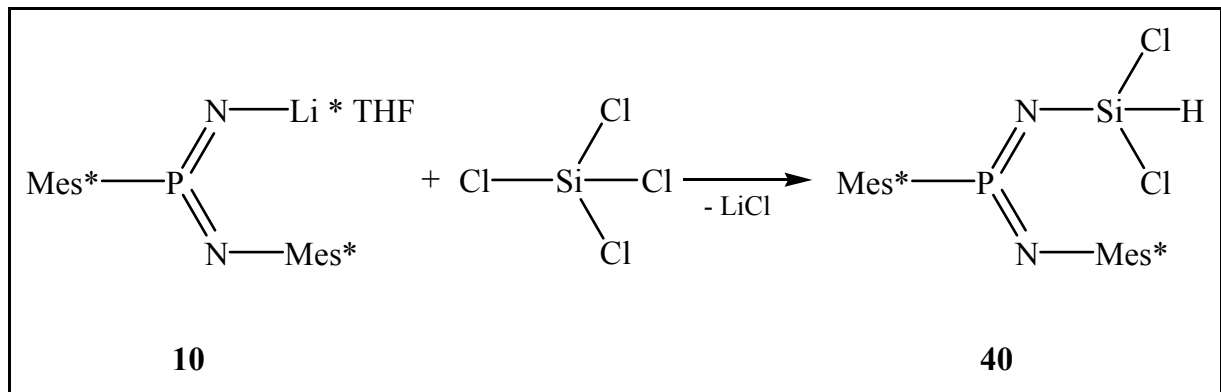


Abb. 3.5: Theoretische, negative Hyperkonjugation des silylierten Bis(imino)phosphorans **39**.

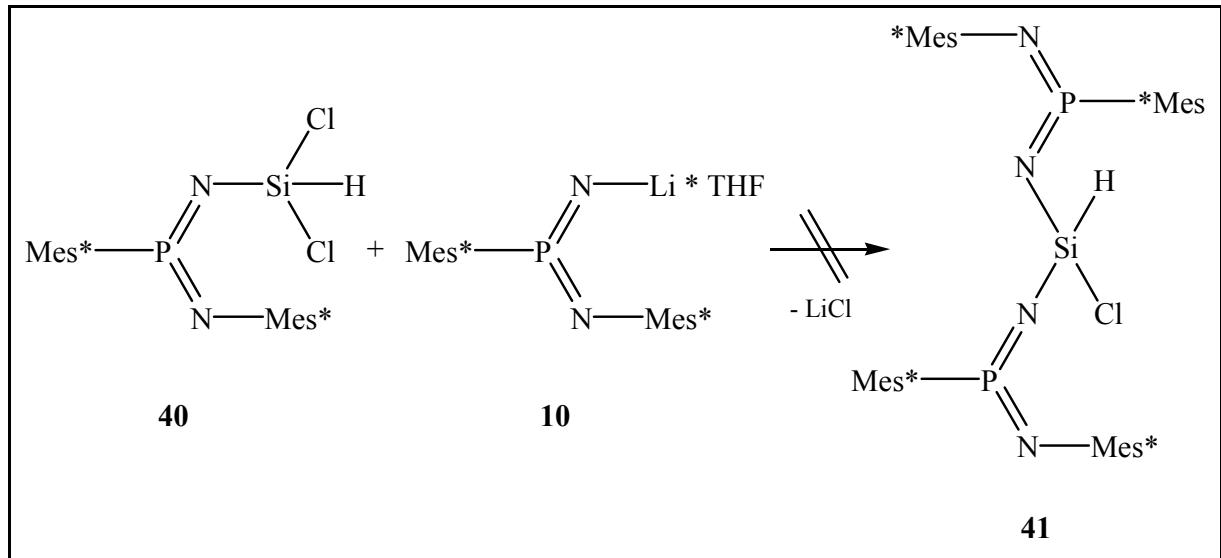
3.7.2. Reaktion des Lithium-imido(imino)phosphorans **10** mit Trichlorsilan

Die Umsetzung von **10** mit Trichlorsilan liefert das Bis(imino)phosphoran **40** in quantitativer Ausbeute, dessen Konstitution durch die Ergebnisse der ^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen belegt werden konnte (Schema 3.12).



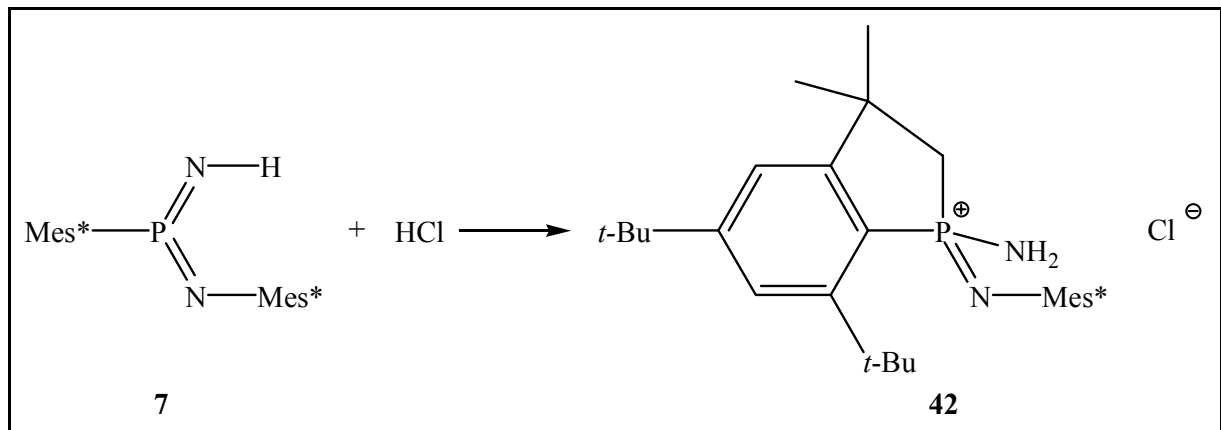
Schema 3.12: Darstellung des silylierten Bis(imino)phosphorans **40**.

Die aus *n*-Hexan kristallisierten Nadeln wurden anschließend mit einem weiteren Äquivalent Lithium-imido(imino)phosphoran **10** umgesetzt. Versuche der Darstellung des Siliciumverbrückten Bis(imido(imino)phosphoranyl)silans **41**, das durch eine baseninduzierte Eliminierung von HCl den Syntheseweg zu einem neuen Silylen eröffnet hätte, blieben erfolglos (Schema 3.13).



Schema 3.13: Umsetzung des Chlorsilans **40** mit **10**.

Bei der Umsetzung von **40** mit **12** wurde ein farbloser Feststoff erhalten, dessen ^{31}P -NMR-Wert bei 66.0 ppm detektiert wird. Durch Umkristallisieren in DME bei 0°C war es möglich, farblose Einkristalle zu erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass - neben der Reprotonierung - eine durch HCl-Spuren katalysierte Insertionsreaktion zu einem Phosphenium-chloridsalz **42** stattfindet (Schema 3.14)

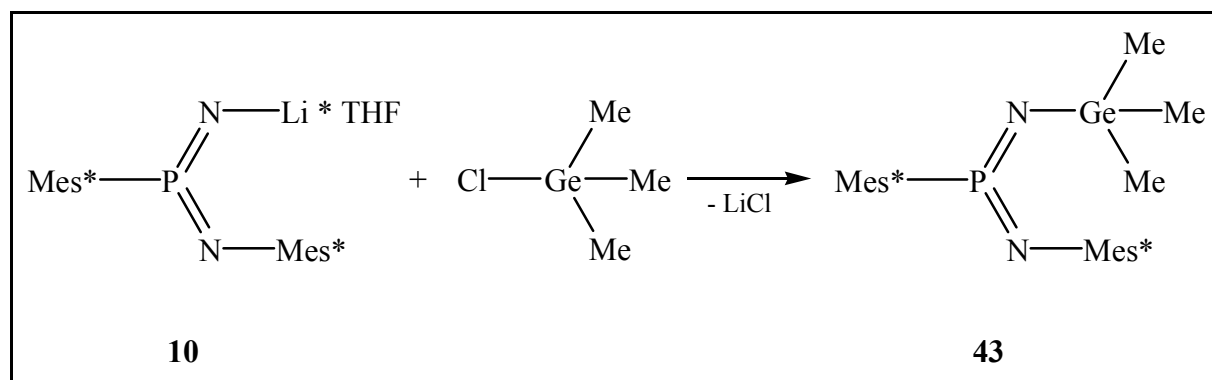


Schema 3.14: Säurekatalysierte Insertionsreaktion zum Phospheniumchlorid **42**.

3.8. Reaktion des Imido(imino)phosphorans **10** mit Trimethylgermylchlorid

Die Chemie der Derivate des Bis(imino)phosphorans **7** mit Verbindungen der 14. Hauptgruppe war bislang auf Derivate des Siliziums beschränkt^[16,18]. Daher galt nun den Umsetzungen des Imido(imino)phosphorans **7** mit höheren Homologen der 14. Gruppe besonderes Interesse. Dabei sollte der Einfluss der Substituenten am Iminstickstoffatom auf die Bindungsparameter der NPN-Einheit untersucht werden.

Daher wurde das Lithium- (**10**) oder Kaliumsalz (**31**) des Imido(imino)phosphorans **7** in THF mit Trimethylgermylchlorid umgesetzt. Nach Abtrennung des Lithiumchlorid-Salzes und Umkristallisieren aus DME bei 5° C erhält man Verbindung **43** in Form farbloser, lichtempfindlicher Kristalle (Schema 3.15).



Schema 3.15: Darstellung des germylierten Bis(imino)phosphorans **43**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Trimethylgermyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-(σ³λ⁵)-phosphoran **43** ein Singulet mit einem Verschiebungswert von 15.21 ppm. In der massenspektroskopischen Untersuchung ist der Molekülpeak zu detektieren.

Der Strukturplot des germylierten Bis(imino)phosphorans **43** ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

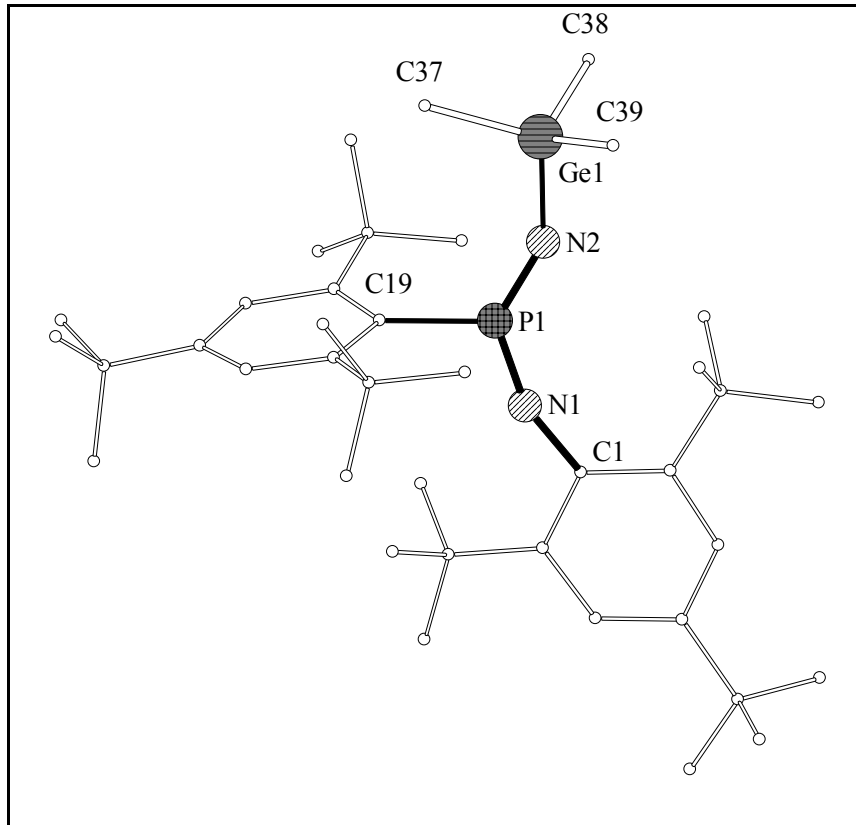
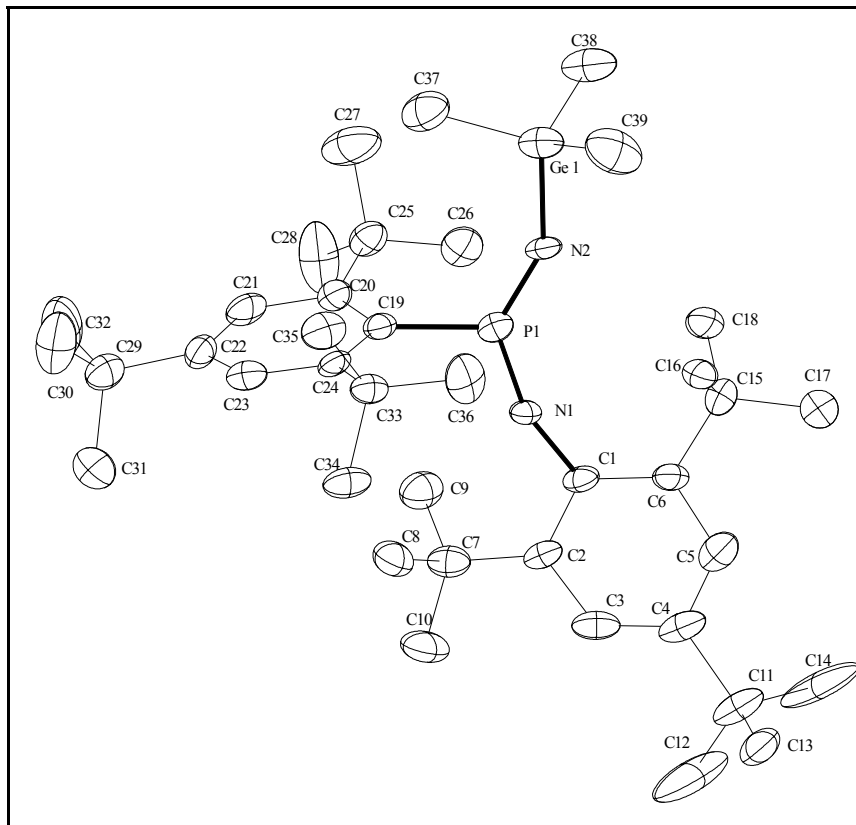


Abb. 3.6: Molekülstruktur des germylierten Bis(imino)phosphorans **43** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



In Tabelle 3.7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **43** aufgeführt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	150.7 (0)	P(1)-N(1)-C(1)	159.7 (0)
P(1)-N(2)	151.1 (0)	P(1)-N(2)-Ge(1)	148.7 (0)
P(1)-C(19)	180.5 (2)	N(1)-P(1)-N(2)	132.1 (0)
N(1)-C(1)	139.9 (1)	N(2)-Ge(1)-C(37)	111.6 (0)
N(2)-Ge(1)	181.0 (0)	N(2)-Ge(1)-C(38)	105.9 (0)
Ge(1)-C(37)	195.4 (2)	N(2)-Ge(1)-C(39)	105.3 (0)
Ge(1)-C(38)	193.8 (2)	N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	8.6 (1)
Ge(1)-C(39)	192.7 (1)	C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-172.9 (1)
		P(1)-N(2)-Ge(1)-C(38)	1.5 (1)

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **43**.

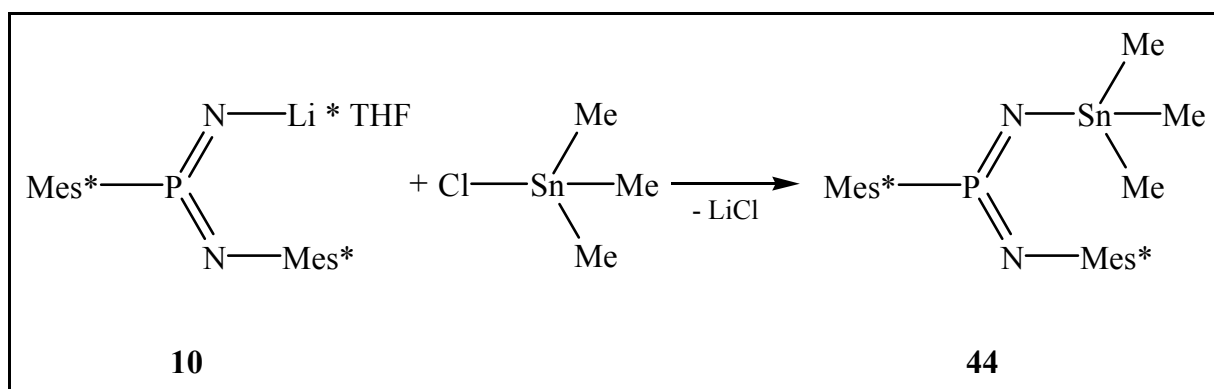
Die Verbindung **43** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die Phosphor-Stickstoffbindungsängen P(1)-N(1) und P(1)-N(2) sind mit 150.7(0) und 151.1(1) ppm den Erwartungen entsprechend^[20]. Der Vergleich mit dem trimethylsilylierten Bis(imino)phosphoran **24** zeigt für P(1)-N(1) und P(1)-N(2) vergleichbare Bindungslängen in Höhe von 150.1(6) und 150.3(6) ppm. Der Bindungsabstand des Phosphoratoms zum *ipso*-Kohlenstoffatom ist mit 180.5(2) ppm relativ kurz^[18]. Die geringen Torsionswinkel C1-N1-P1-N2 mit 8.6(1)° und C19-P1-N2-Ge1 mit 8.8(1)° zeigen, dass die *ipso*-Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten und das Germaniumatom mit dem NPN-Stammsystem nahezu in einer Ebene liegen. Die Arylsubstituenten nehmen die thermodynamisch favorisierte *E*-Konfiguration ein. Da im Gegensatz dazu der Trimethylgermylrest die *Z*-Konfiguration zum Arylrest am Phosphorrest einnimmt, resultiert aufgrund des sterischen Anspruches der Arylsubstituenten eine energetisch ungünstige *endo/exo*-Konformation am Phosphoran-Stammsystem. Die Bindungslänge der Ge(1)-C(37) ist im Vergleich zu den anderen Ge-C_{Me} um Ge(1)-C(37): 2.7 bzw Ge(1)-C(38): 1.6 ppm verlängert. Der Winkel N(2)-Ge(1)-C(37) ist um 6° auf 111.6 (0)° aufgeweitet. Somit ist eine schwache π -Wechselwirkung des

nichtbindenden freien Elektronenpaares des Iminstickstoffatoms mit der in der NPNGe-Ebene liegenden Ge-C(37)-Bindung anzunehmen. Die negative Hyperkonjugation^[20] führt aufgrund des sehr geringen Torsionswinkels P(1)-N(2)-Ge(1)-C(37) von $1.5 (1)^\circ$ zur Verlängerung der Ge(1)-C(37)-Bindung und der Aufweitung des N(2)-Ge(1)-C(37)-Winkels.

3.9. Reaktionen des Imido(imino)phosphorans **10** mit

Chlorstannanen

Die Umsetzung des Lithium-Imido(imino)phosphorans **10** mit Chlortrimethylstannan führt unter Salzeliminierung zum stannylierten Bis(imino)phosphoran **44** (Schema 3.16).



Schema 3.16: Darstellung des stannylierten Bis(imino)phosphorans **44**.

Die Verbindung **44** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplet bei 24.5 ppm mit einer $^2J_{\text{PSn}}$ -Kopplung in Höhe von 66.12 Hz. In der massenspektroskopischen Untersuchung wird der Molekülpeak der Verbindung detektiert.

3.9.1 Molekülstruktur des stannylierten Bis(imino)phosphorans

44 im Festkörper

Aus *n*-Hexan lassen sich bei -30°C Einkristalle erhalten. Der Strukturplot der Röntgenstrukturanalyse von **44** ist in der folgenden Abbildung 3.7 dargestellt ist.

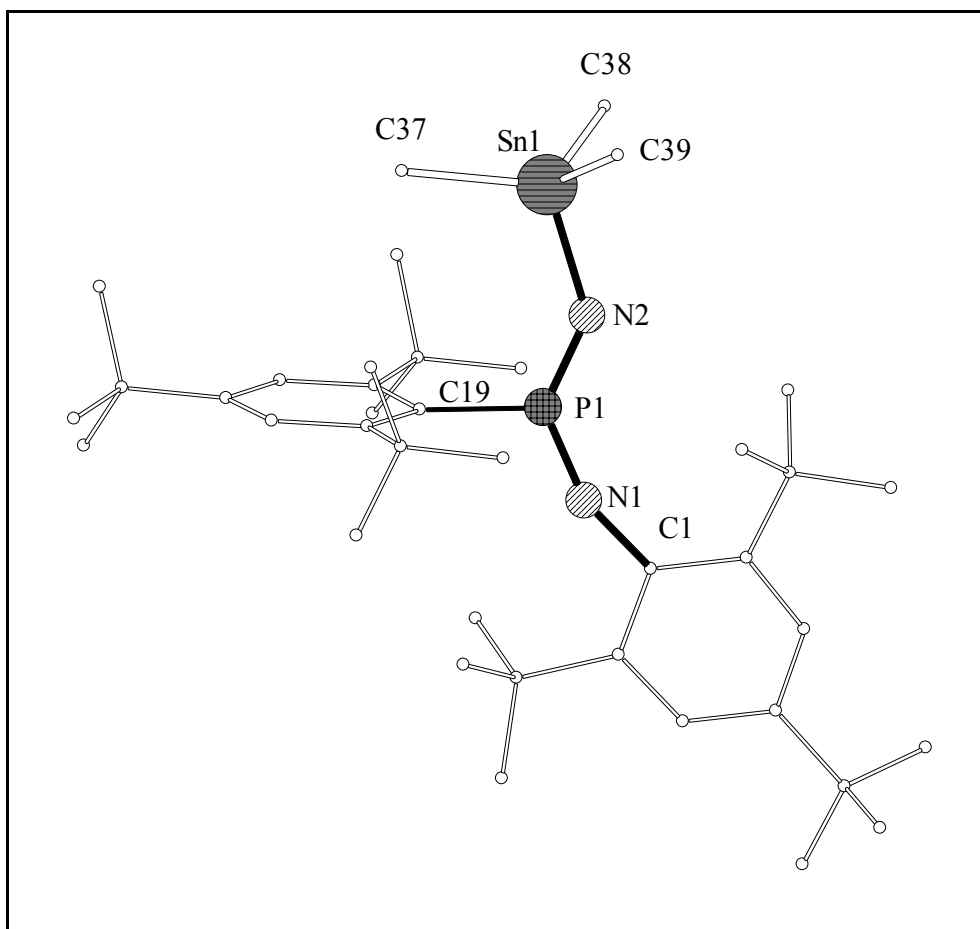
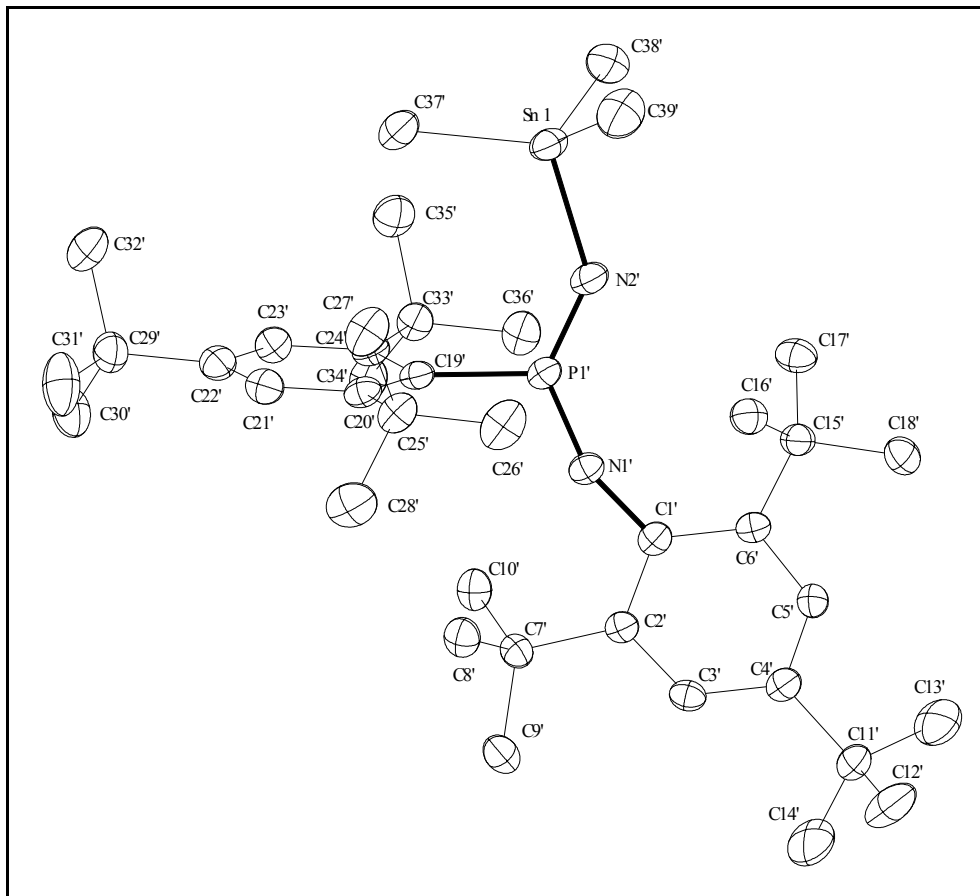


Abb. 3.7: Molekülstruktur des stannylierten Bis(imino)phosphorans **44** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Die Verbindung **44** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P \bar{1}$. Das trigonal planar koordinierte Phosphoratom des Bis(imino)phosphoran-Strukturelementes in der *endo/exo*-Konformation zeigt erwartungsgeäß einen isostrukturellen Aufbau zum trimethylsilylierten **24** und trimethylgermylierten Bis(imino)phosphoran **43** (siehe Kapitel 3.4.6).

In Tabelle 3.8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **44** aufgeführt.

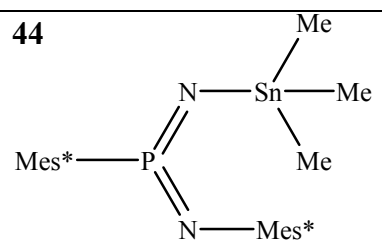
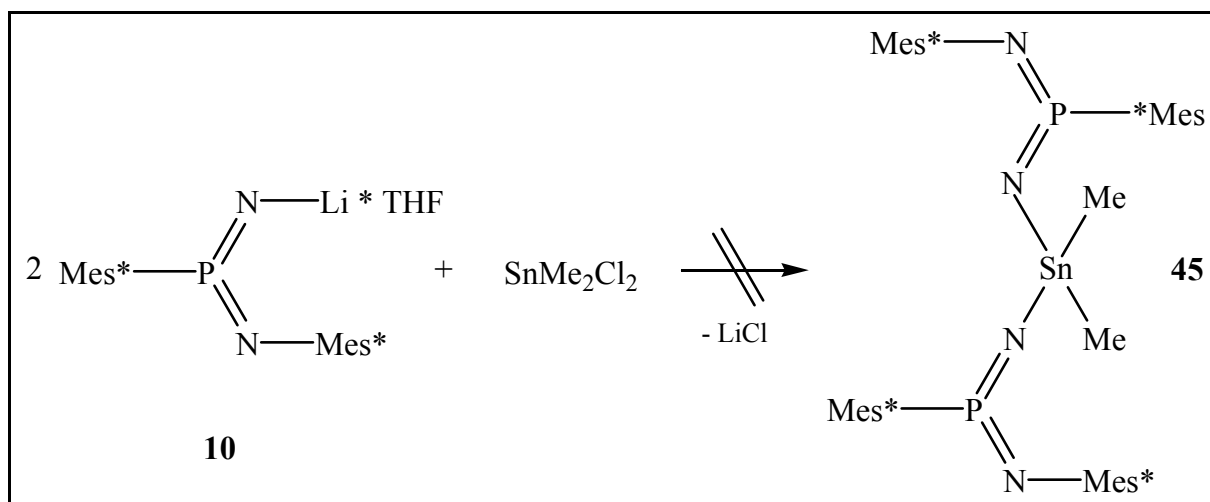
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>44</p>  </div> </div>			
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	150.7 (1)	P(1)-N(1)-C(1)	159.6 (1)
P(1)-N(2)	151.7 (1)	P(1)-N(2)-Sn(1)	138.5 (1)
P(1)-C(19)	181.4 (1)	N(1)-P(1)-N(2)	131.6 (1)
N(1)-C(1)	140.6 (1)	N(2)-Sn(1)-C(37)	112.8 (1)
N(2)-Sn(1)	203.2 (1)	N(2)-Sn(1)-C(38)	104.2 (1)
Sn(1)-C(37)	215.0 (1)	N(2)-Sn(1)-C(39)	102.7 (1)
Sn(1)-C(38)	214.4 (1)	N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	5.7 (1)
Sn(1)-C(39)	213.3 (1)	C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	174.7 (1)
		N(1)-P(1)-N(2)-Sn(1)	-177.6 (1)
		P(1)-N(2)-Sn(1)-C(37)	4.0 (1)

Tabelle 0.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **44**.

Während die P(1)-N(1)-Bindungslänge mit 150.7(0) pm im Erwartungsbereich^[20] liegt, sind die P(1)-N(2)- mit 151.7(7) ppm und die Phosphor-*ipso*-Kohlenstoffbindungslänge P(1)-C(19) mit 181.4 (1) ppm im Vergleich zu **43** auffallend groß. Der Vergleich der Winkel P(1)-N(2)-Sn(1) zeigt, dass bei **44** mit 131.6(0)° (z. Vgl.: **43**:148.7 (0)°) eine deutliche stärkere Abweichung von der Linearisierung auftritt. In Analogie zu den bekannten symmetrisch silylsubstituierten Bis(imino)phosphoranen^[20] ist die, in der Ebene N(1)-P(1)-N(2)-Sn(1) liegende, Sn-C(37)-Bindung verglichen mit den Sn-C(38) und Sn-C(39) aufgrund des hyperkonjugativen Effektes leicht verlängert ($\Delta \approx 1.7$ pm).

Versuche zur Synthese eines zinnverbrückten Bis(imino)phosphorankomplexes **45**, ausgehend der lithiierten Spezies **10** mit Dichlordimethylzink, scheiterten. Stattdessen wurde die Bildung eines Gemisches von **44** und **45** beobachtet (Schema 3.17).

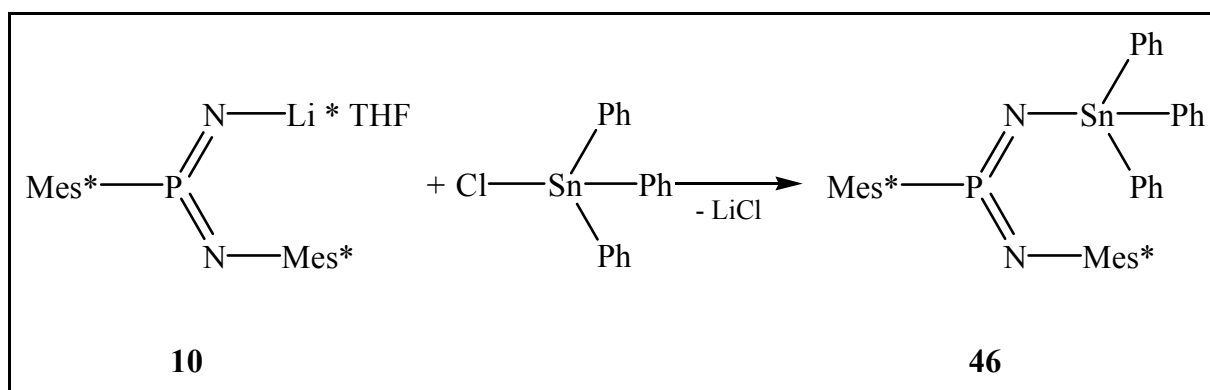


Schema 3.17: Versuch der Synthese eines Bis(imido)iminophosphoranyl)dimethylzinn(IV) **45**.

3.9.2. Reaktion des Imido(imino)phosphorans **10** mit

Chlortriphenylstannan

Die Synthese eines arylierten zinnsubstituierten Bis(imino)phosphorans ist von besonderem Interesse, da der Einfluss der Substituenten des Zinnatoms auf das NPN-Grundgerüst studiert werden kann. Hierzu wurde **10** mit Chlorphenylstannan umgesetzt (Schema 3.18).



Schema 3.18: Darstellung des stannylierten Bis(imino)phosphorans **46**.

Man erhielt nach Abtrennen des Lithiumchlorids eine schwachgelb gefärbte Lösung, deren ^{31}P -NMR-chemisches Spektrum ein Triplett bei 22.9 ppm mit einer $^2J_{\text{P-Sn}}$ -Kopplung von 56.6 Hz aufweist. Der Austausch der Methyl- durch Phenylgruppen am Zinnatom bewirkt

erwartungsgemäß keine signifikante Änderung des ^{31}P -NMR-Verschiebungswertes oder der Kopplungskonstanten.

3.9.3. Molekülstruktur des stanniierten Bis(imino)phosphorans

46 im Festkörper

Durch Umkristallisieren aus DME lassen sich bei Raumtemperatur farblose Einkristalle gewinnen. Die massenspektroskopische Untersuchung der Verbindung **46** identifiziert das Produkt eindeutig anhand des detektierten Molekülpeaks.

In Abbildung 3.8 ist der Strukturplot des stanniierten Bis(imino)phosphorans **46** visualisiert.

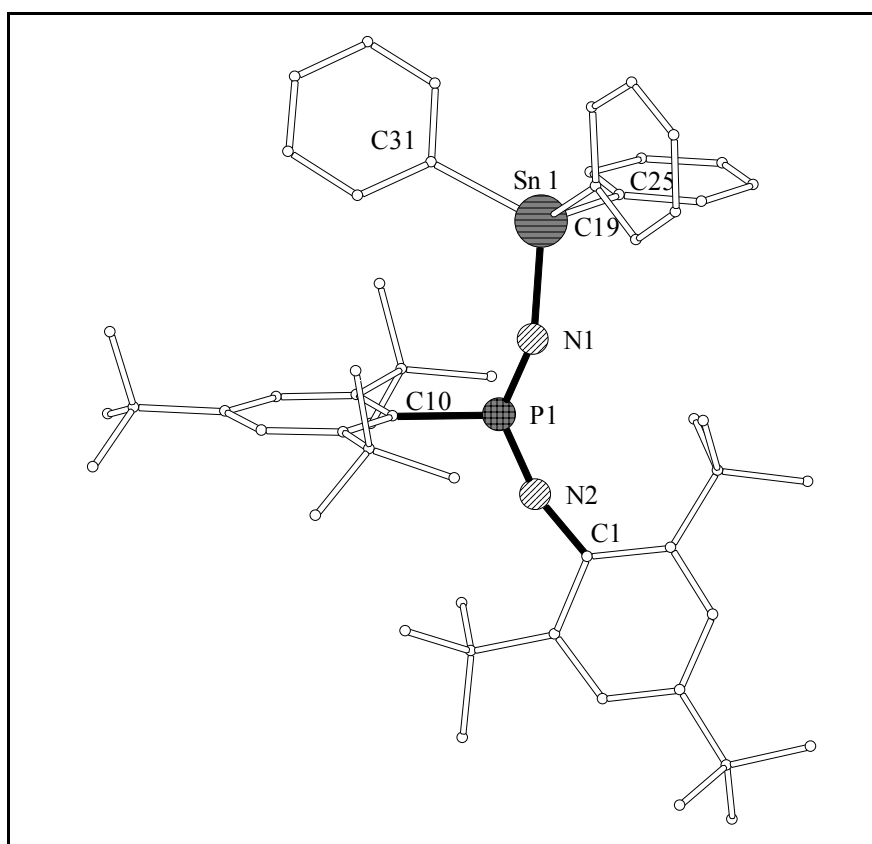
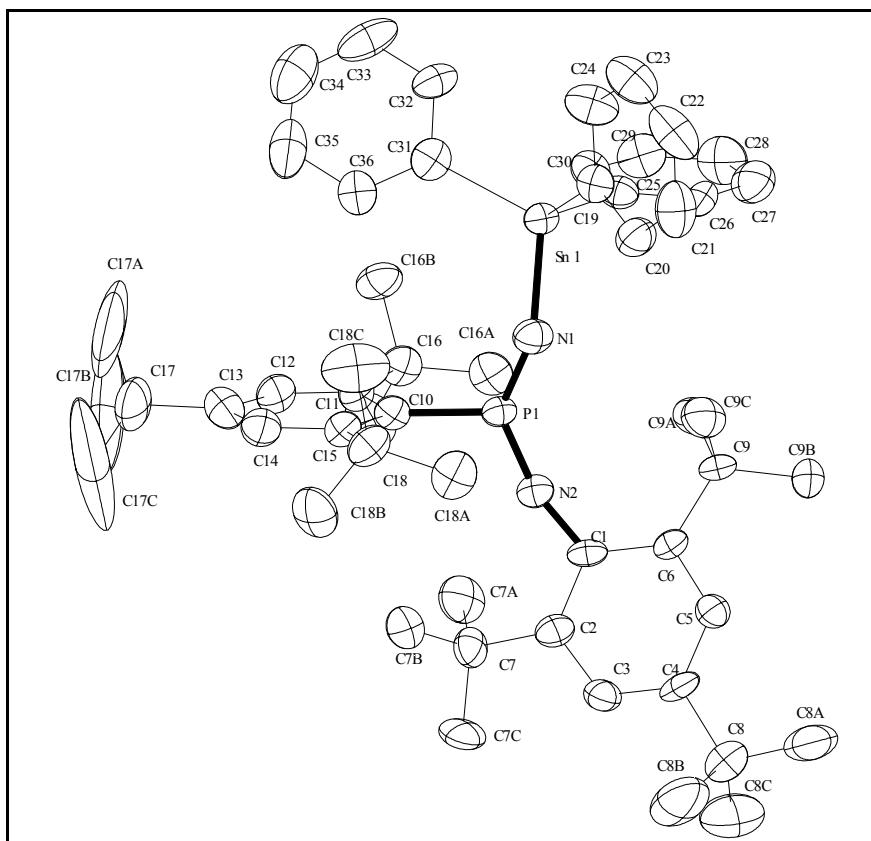


Abb. 3.8: Molekülstruktur des stanniierten Bis(imino)phosphorans **46** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



In Tabelle 3.9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **46** aufgeführt.

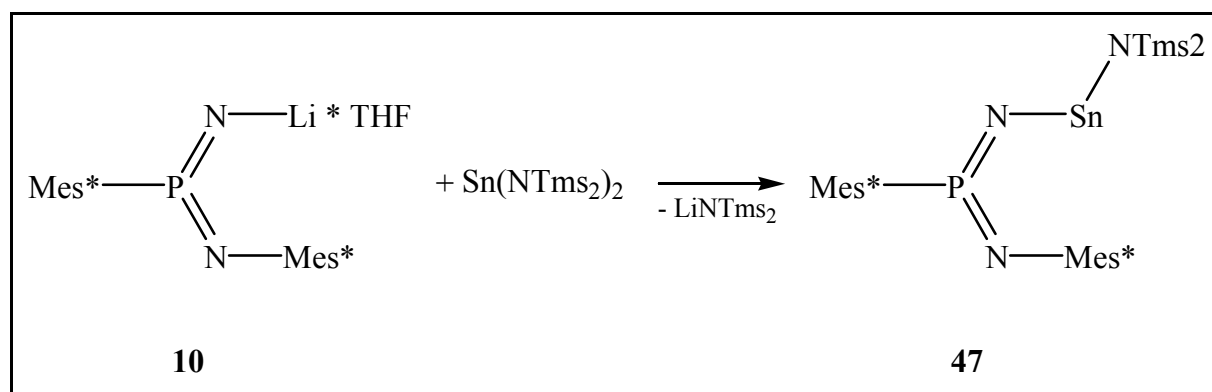
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	149.8 (11)	P(1)-N(2)-C(1)	158.5 (8)
P(1)-N(2)	150.3 (11)	P(1)-N(1)-Sn(1)	149.9 (6)
P(1)-C(10)	180.2 (10)	N(1)-P(1)-N(2)	132.7 (6)
N(2)-C(1)	136.0 (16)	N(1)-Sn(1)-C(19)	101.7 (4)
N(1)-Sn(1)	198.7 (12)	N(1)-Sn(1)-C(25)	105.3 (5)
Sn(1)-C(19)	213.3 (10)	N(1)-Sn(1)-C(31)	114.1 (3)
Sn(1)-C(25)	212.0 (10)	N(1)-P(1)-N(2)-C(1)	23.7 (2)
Sn(1)-C(31)	212.7 (13)	C(10)-P(1)-N(2)-C(1)	-149.4 (1)
		N(2)-P(1)-N(1)-Sn(1)	137.7 (1)
		P(1)-N(2)-Sn(1)-C(31)	14.25 (1)

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **46**.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass das stannylierte Bis(imino)phosphoran **46** triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen sind mit P(1)-N(1): 149.8(11) und P(1)-N(2): 150.3(11) pm im Rahmen des Erwartungsbereiches^[20]. Der Abstand zwischen dem Phosphoratom P(1) und dem *ipso*-Kohlenstoffatom C(10) ist mit 180.2(10) pm nicht auffällig. Der direkte Vergleich der alkylierten Verbindung **44** mit der arylierten **46** bzw. der Winkel P(1)-N(1)-Sn(1) macht den sterischen Einfluss der Substituenten am Zinnatom deutlich. Aufgrund des erhöhten Raumanpruches der Arylreste ist bei **46** der P(1)-N(1)-Sn(1)-Winkel signifikant vergrößert ($\Delta\angle$: P(1)-N(1)-Sn(1) \approx 18.3°). Der aromatischen Charakters und der damit einhergehende stärker elektronenziehende Effekt der Phenylreste verursacht eine deutlich verkürzte Bindungslänge N(1)-Sn(1) bei **46** gegenüber **44** (Δ : (N(1)-Sn(1) \approx 4.5 pm). Dies wird auch durch die Bindungslängen des Phosphoratoms zu den Iminstickstoffatomen und zum *ipso*-Kohlenstoffatom bestätigt, die bei **44** um 0.9 bzw. 1.4 pm länger sind. In der von den P(1)-N(1)-Sn(1)-Atome aufgespannten Ebene liegt keine der Phenylgruppen. Die Sn(1)-C_{*ipso*}-Abstände weisen auch keine größeren Unterschiede auf, sodass bei **46** der hyperkonjugative Effekt als vernachlässigbar anzusehen ist.

Nachdem die Synthese der stannylierten Bis(imino)phosphoranderivate erfolgreich verläuft, stellt sich die Frage, ob eine Umsetzung mit Zinn(II)verbindungen zur Synthese von Stannylenen gelingt. Leider zeigten Umsetzungen von **10** mit Zinn(II)chlorid, dass die Bildung eines methylierten zinnverbrückten Komplexes nicht zu beobachten ist.

Die Umsetzung der lithiierten Spezies **10** mit Bis(ditrimethylsilylamino)zinn(II) hingegen verläuft in einer glatten Reaktion (Schema 3.19).



Schema 3.19: Darstellung des Bis(imino)phosphoranyl-zinn(II)derivates **47**.

Das Produkt **47** wurde anhand der ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebung ($\delta = 28.5 \text{ ppm}$; $^2J_{\text{Psn}}$: 166.9 Hz) und des detektierten Molekülpeaks der massenspektroskopischen Untersuchung identifiziert. Die Verbindung **47** kristallisiert in der Einheitszelle unter Ausbildung eines Zwillings^[73], weshalb keine röntgenstrukturanalytische Untersuchung möglich war.

3.10. Vergleich der synthetisierten Bis(imino)phosphoran-Komplexe der 14. Gruppe

Anhand des Substitutionsmusters am Phosphoraniminato-Stammsystem kann der Einfluss einer Variation des Substituenten am Iminstickstoffatom N1, bzw. des sterischen Anspruches der Substituenten am Metallatom (Si, Ge, Sn) auf die Bindungswinkel und -längen des NPN-Stammsystems abgeschätzt werden.

In Abbildung 3.9 ist das Grundgerüst der Bis(imino)phosphoranverbindungen dargestellt.

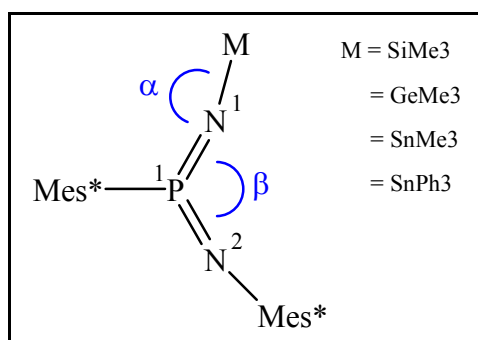


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der Bis(imino)phosphorane.

In Tabelle 3.10 sind ausgewählte Bindungsparameter wiedergegeben.

M =			α (P = N1-M) [°]	P1 = N1 [pm]	P1 = N2 [pm]	N1 - M [pm]	β (N1=P=N2) [°]
24 SiMe ₃			159.4 (4)	150.3 (6)	150.1 (6)	184.1 (9)	132.9(3)
	35 SiPh ₃		163.9 (2)	151.0(3)	149.5 (3)	168.5 (3)	134. (2)
		39 SiPr ₃	162.5 (9)	151.7 (1)	150.5 (2)	190.0 (1)	133.4 (7)
43 GeMe ₃			148.7 (3)	151.1 (4)	150.7 (4)	193.8 (4)	132.1 (2)
44 SnMe ₃			139.4 (1)	152.0 (2)	150.6 (2)	213.4 (3)	131.5 (1)
	46 SnPh ₃		149.9 (6)	149.8 (1)	150.3 (1)	212.7 (1)	132.7 (6)

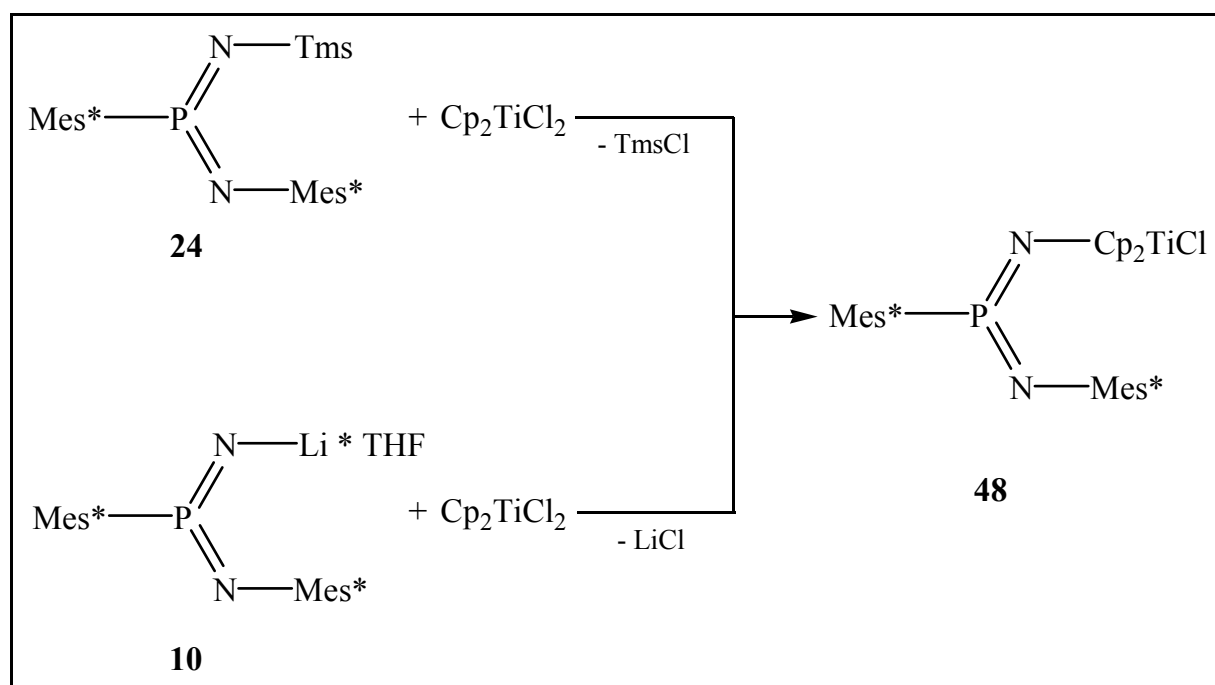
Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungsparameter der Bis(imino)phosphorane.

Anhand der angegebenen Daten der silylierten Bis(imino)phosphorane **24**, **35**, **39** ist ersichtlich, dass ein erhöhter sterischer Anspruch des Liganden am Iminstickstoffatom N1 zu einer Verlängerung der P(1)-N(1)-Bindung sowie einer Linearisierung des Winkels α führt. Wird nun der Substituent an N(1) von einem höherem, homologem Metallatom der 14. Gruppe (Ge **43**, Sn **44**, **46**) koordiniert, so führen die größeren Atomradien und die sinkende Elektronegativität zu einer Verkleinerung des Winkels α . Ferner führt dies zu einer leichten Verlängerung des P(1)-N(1)-Bindungsabstandes. Die Auswirkungen einer Variation der Substitution am N(1)-Iminstickstoffatom auf den Bis(imino)phosphoranwinkel β und den Phosphor-Stickstoff (2)-Abstand sind nicht signifikant.

3.11. Umsetzung des Imido(imino)phosphorans **10** mit

Titanocendichlorid

Die Darstellung des trimethylsilylsubstituierten Imido(imino)phosphorans **24** ermöglichte in Analogie zu $\sigma^4\lambda^5$ -Imido(imino)phosphoran-Komplexen^[74] die Synthese von Bis(phosphoraniminato)komplexen der Übergangsmetalle^[21] unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan. Weiterhin ist eine Synthese von **48** unter Verwendung der Lithium-Verbindung **10** unter Salzeliminierung möglich (Schema 3.20).



Schema 3.20: Darstellung des Phosphoranylbisiminato-titanocenkomplexes Bis(imino)phosphorans **48**.

Beispiele der Darstellung von Iminophosphoraniminato-Komplexen $\text{RP(N=R')}(\text{=N})^-$ mit Übergangsmetallen unter Beibehaltung des planaren NPN-Grundgerüsts sind begrenzt auf wenige Arbeiten^[20,21]. Neben den bereits in Kapitel 3.4 genannten verbrückten Metallkomplexen gelang beispielsweise die Darstellung eines *end-on*-Titan-(imino)phosphoraniminato-Komplexes ($\text{Mes}^*\text{P(=NTiCl}_3\text{)N=Mes}^*$ **49**), wie auch die Synthese einer verbrückten Titankomplexspezies ($\text{Mes}^*\text{P(=NMes}^*)(\text{=NTiR}_2\text{N=)P(=NMes}^*)\text{Mes}^*$ $\text{R} = \text{Cl}$ **50**, Me **51**). Der methylsubstituierte Titan-Komplex **51** ist ein potentieller Kokatalysator für die Polymerisation von Ethen^[24].

In Abb. 3.10 sind bekannte Iminophosphoraniminato-Titan-Komplexe dargestellt^[21].

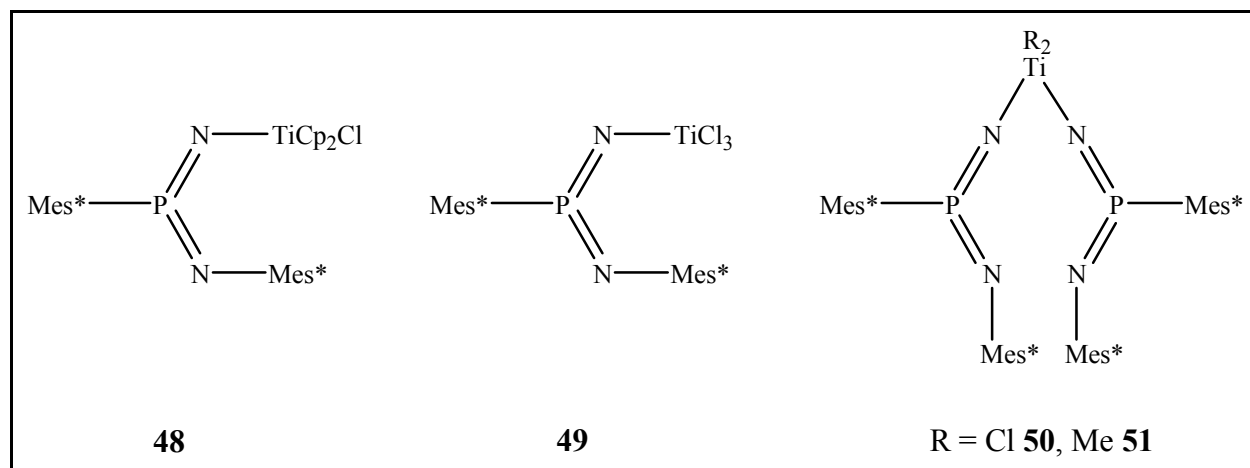


Abbildung 3.10: Iminophosphoraniminato-Titan-Komplexe 48-51.

3.11.1. Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-titankomplexes

48 im Festkörper

Umkristallisieren des Titan-Komplexes **48** aus *n*-Hexan bei Raumtemperatur lieferte Einkristalle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **48** ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

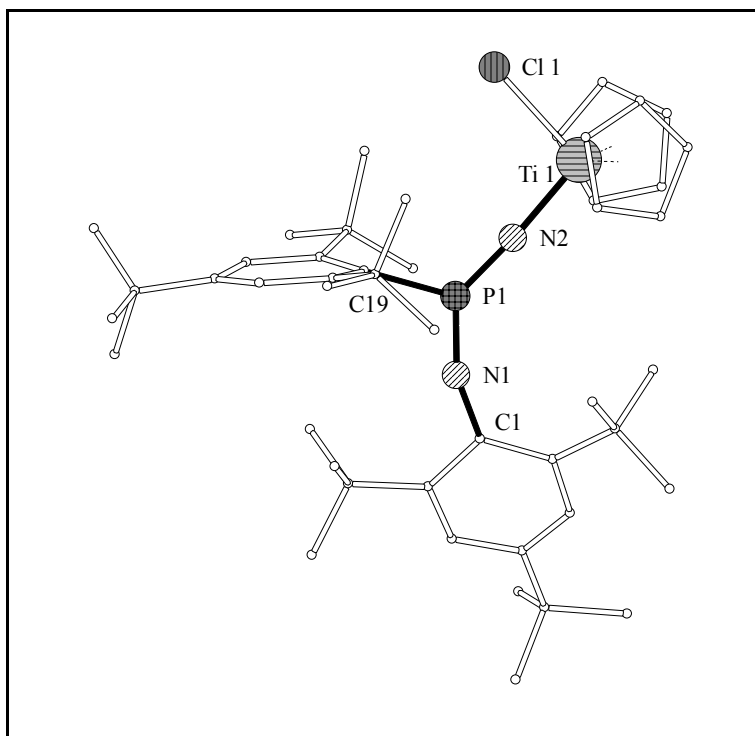
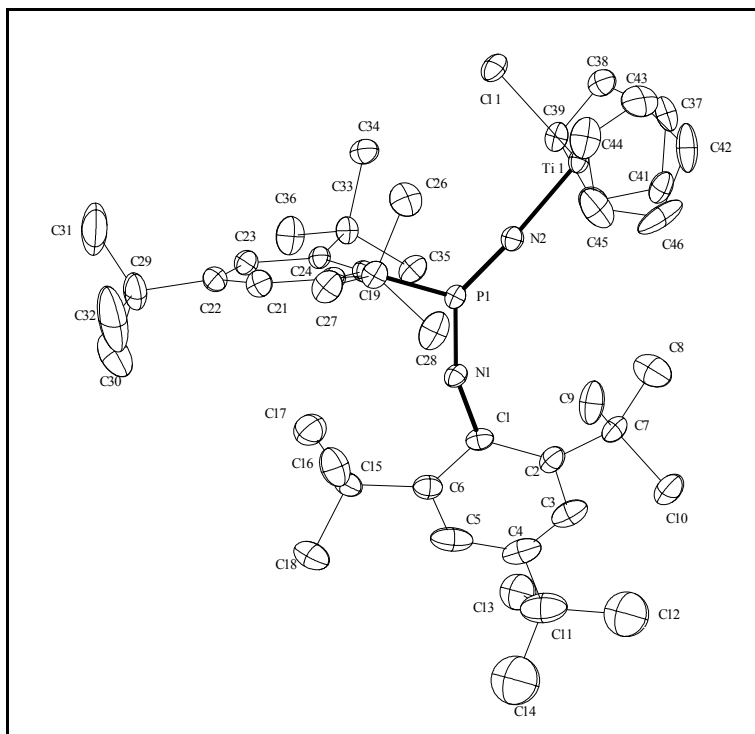


Abb. 3.11: Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-titankomplexes **48**. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



In Tabelle 3.11 sind die repräsentativen Bindungslängen und -winkel der Verbindung **48** aufgeführt.

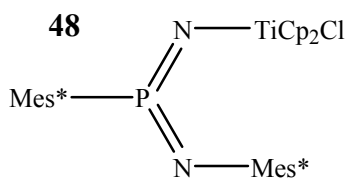
			
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	151.5 (1)	P(1)-N(1)-C(1)	155.9 (1)
P(1)-N(2)	153.9 (1)	P(1)-N(2)-Ti(1)	174.4 (1)
P(1)-C(19)	182.0 (1)	N(1)-P(1)-N(2)	135.1 (1)
N(1)-C(1)	140.1 (1)	N(1)-Ti(1)-Cl(1)	97.4 (1)
N(2)-Ti(1)	192.8 (1)	N(1)-Ti(1)-Cp(1)	107.9 (1)
Ti(1)-Cl(1)	238.6 (1)	N(1)-Ti(1)-Cp(2)	109.3 (1)
Ti-Cp _{centroid}	209.8 (1) ^a	N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-34.5 (1)
^a [Ti(1)-Cp1 _{centroid} + Ti(1)-Cp2 _{centroid}] / 2		C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	147.5 (1)
		N(2)-P(1)-N(1)-Ti(1)	127.8 (1)
		P(1)-N(2)-Ti(1)-Cp(1)	156.9 (1)

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **48**.

Verbindung **48** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P1 21 1. Erwartungsgemäß nehmen die Arylsubstituenten die energetisch günstige *E*-Konfiguration ein. Der Arylsubstituent am trigonal-planarem Phosphoratom steht mit 94° nahezu orthogonal zum NPN-Gerüst. Bezogen auf die zentrale NPN-Einheit sind die Arylreste um 35° gegeneinander gedreht. Die Phosphor-Stickstoffabstände (153.9(0) bzw. 151.5(0) pm) weichen geringfügig von denen des Trichlorokomplexes^[21] **49** (156.9(3) und 149.5(2) pm) ab. Der Abstand P(1)-C(19) ist mit 182.0(0) etwas länger als die der Verbindung **49** ($\Delta = 3.4$ pm). Die Stickstoff-Titan-Bindungslänge N(2)-Ti(1) ist mit 192.8(0) pm signifikant verlängert im Vergleich zu **49** (N-Ti: 177.2(2) pm). Damit einhergehend ist bei **49** (P-N-Cl: 165.1°) ein aufgeweiteter Valenzwinkel am Iminstickstoff (P(1)-N(1)-C(1): 155.9°). Die Länge der Ti-Cl-Bindung ist bei **48** mit 238.6(1) pm aufgrund der Substitution des Titanatoms durch zwei Cp-Reste deutlich verlängert. Bei Komplex **49** entsprechen die Ti-Cl-Abstände mit Bindungslängen zwischen 220.7 - 222.2 pm denen im Titantetrachlorid^[75] mit einem Ti-Cl-Abstand von 219 pm. Der Winkel P(1)-N(2)-Ti(1) ist mit 174.4 (0)° nahezu linear. Es sind mehrere Möglichkeiten der intramolekularen Stabilisierung denkbar, die von den Resonanzformeln A-C repräsentiert werden (Abbildung 3.12).

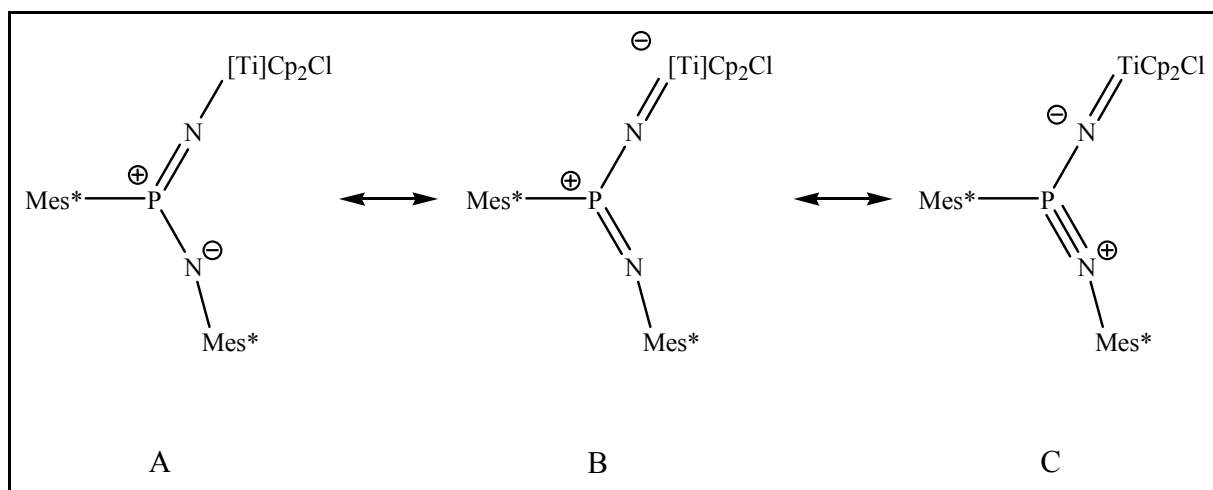


Abb. 3.12: Resonanzformeln des Iminophosphoraniminato-Titan-Komplexe **48**.

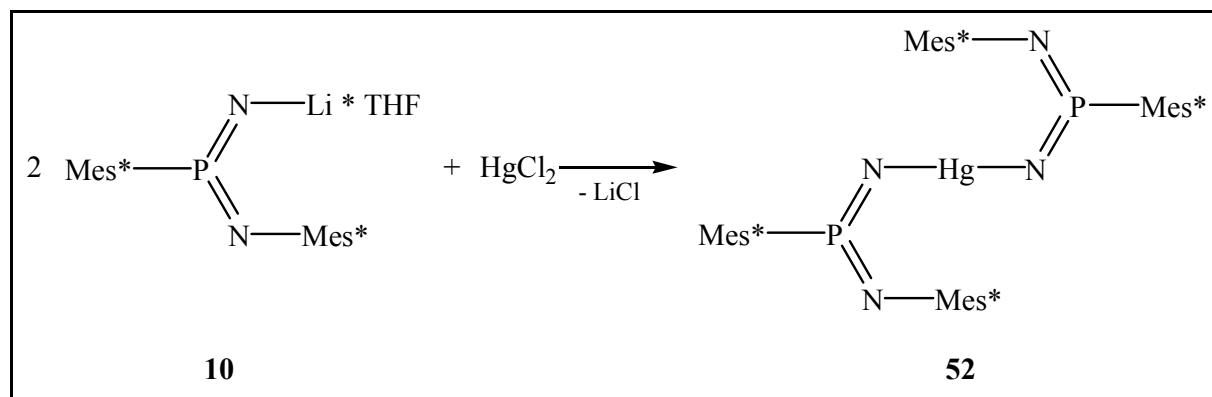
Im Gegensatz zum Trichloro-substituierten Titankomplex **49**, dessen auffallend kurzer Iminstickstoff-Titan-Abstand (177.2 pm) eine besondere Gewichtung der Grenzformel **B** nahe legt, ist bei **48** der Abstand N(2)-Ti(1) mit 192.8 pm eher mit der Grenzformel **A** vereinbar. *Schrock*^[76] zufolge resultiert aus der Grenzformel **B** ein 1σ , 2π -Orbitalzustand für das Iminstickstoffatom mit einer analogen Anordnung der Orbitale zum η^5 -gebundenen Cyclopentadienylrest (Cp^-). Eine von *Dehnicke*^[77] postulierte Isolobalität zwischen Titanocendichlorid und Phosphan(iminato)titanokomplexen, kann hier auch auf die Bis(iminato)phosphoranyltitanokomplexe angewendet werden.

In **49** konkurriert das TiCl_3 erfolgreicher um das lone pair des Stickstoffatoms als in **48**. In Übereinstimmung damit steht der kürzere P=N-Abstand in **48** (151.5 pm) gegen den in **49** (154 pm).

3.12. Reaktion des Imido(imino)phosphorans **10** mit Quecksilber(II)chlorid

Während die frühen Übergangsmetallkomplexe im Arbeitskreis^[21,23] eingehend untersucht wurden, war im Falle späten Übergangsmetallkomplexe bis dato nur ein verbrückter Zinkkomplex bekannt^[20]. Um die Phosphoranyliminato-Einheiten ebenfalls über ein spätes Übergangsmetallatom miteinander zu verknüpfen, wurde das Quecksilber(II)ion, aufgrund des großen Metallradius und des nach dem HSAB-Prinzip „weichen“ Lewis-Zentrums,

ausgewählt. Von Imino(methylen)phosphoranen waren derartige Hg-Kompleverbindungen bereits beschrieben worden (das HgCl-substituierte Imino(methylen)-phosphoran wie auch das metallverbrückte $\sigma^3\lambda^5$ -Diphosphoran^[78,79]). Die Synthese des Quecksilber-verbrückten Diphosphorans **52** ist Schema 3.21 aufgeführt.



Schema 3.21: Darstellung des Phosphoranyliminato-quecksilberkomplexes **52**.

Die doppelt molare Umsetzung des Lithiumsalzes **10** mit Quecksilber(II)chlorid führt zur gewünschten Hg-Verbindung **52**. Der Hg-Bisphosphorankomplex **52** bildet farblose Kristalle, die sich unter Abscheidung von Quecksilber leicht zersetzen.

3.12.1 Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-quecksilberkomplexes **52** im Festkörper

Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan (-30 °C) konnten kubische Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen worden.

In Abb. 3.13 ist der reduzierte Strukturplot von **52** dargestellt.

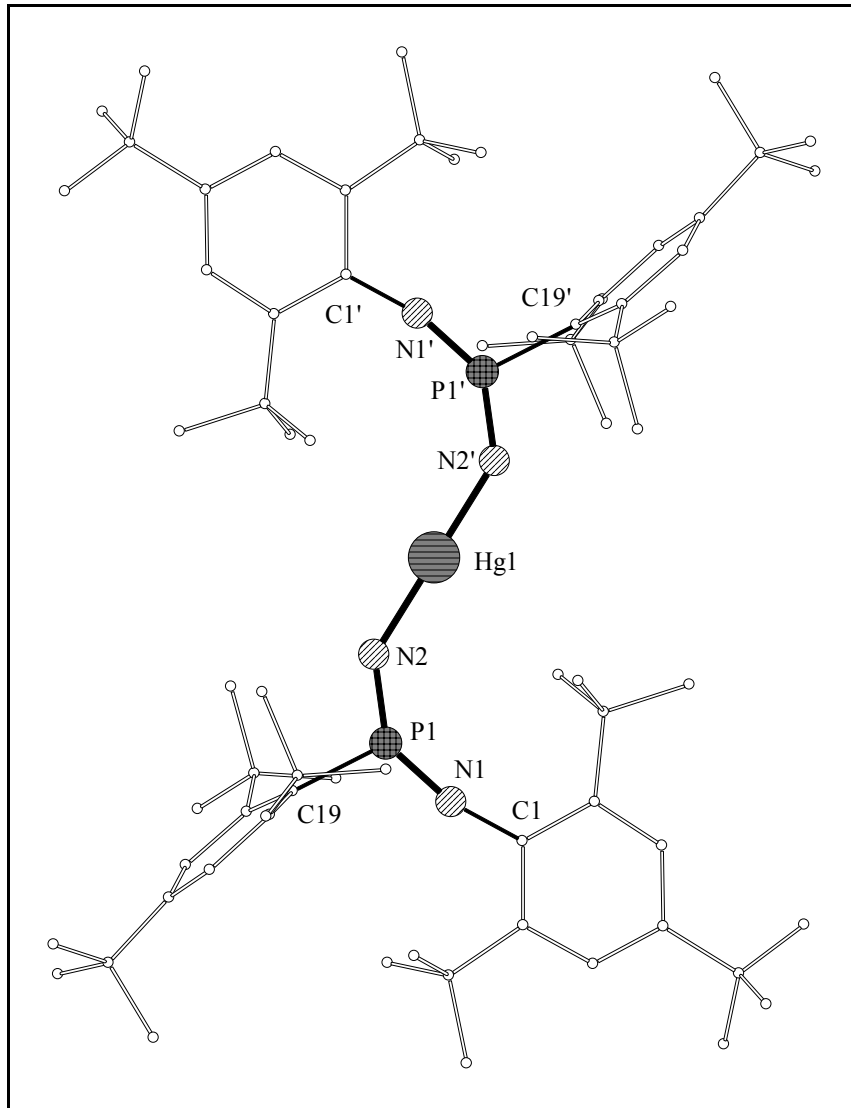
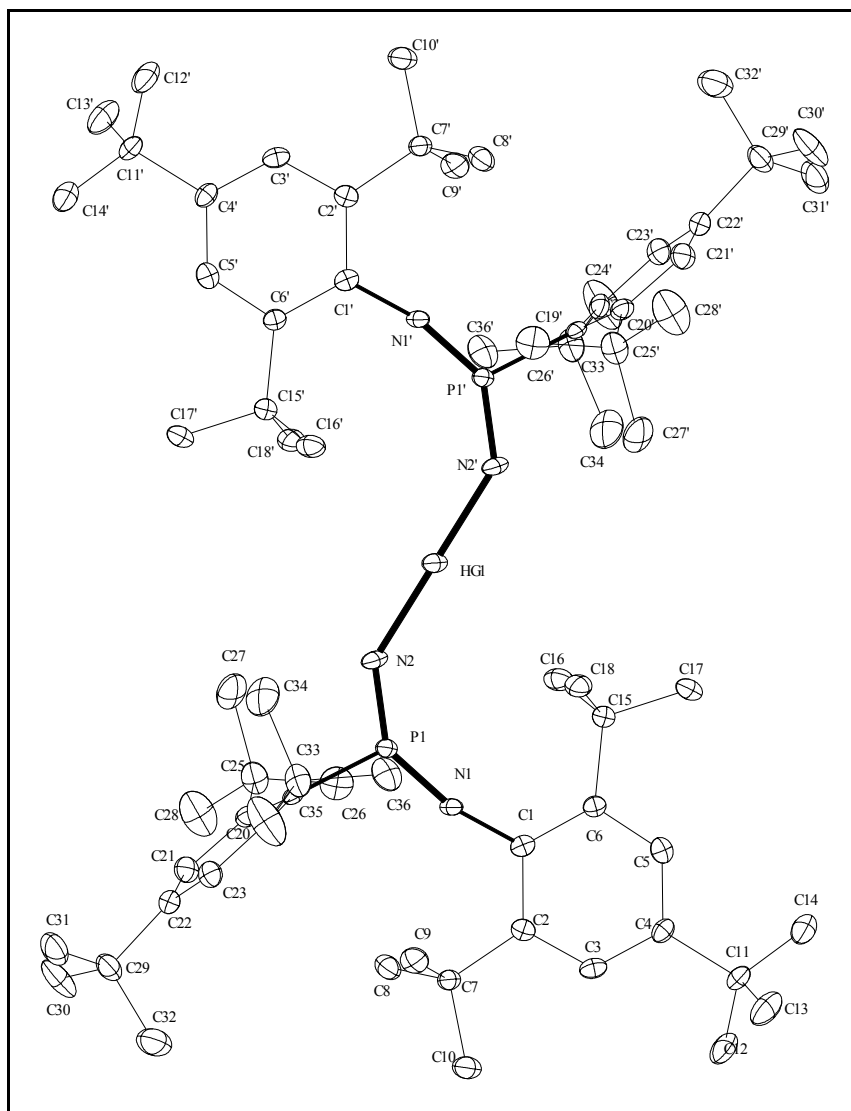


Abb. 3.13: Molekülstruktur des Phosphoranyliminato-quecksilberkomplexes **52** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung des Hg-Komplexes **52** besitzt mit 31.2 ppm im Vergleich zum quecksilberverbrückten Imino(methylen)phosphoran (^{31}P -NMR: 79.8 ppm^[78]) [$\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NH})\text{N-Mes}^*$ ^{31}P -NMR: $\delta = 45.8$ ppm (C_6D_6); $\text{Mes}^*\text{P}(\text{C}=\text{H}_2)\text{N-Mes}^*$ ^{31}P -NMR: $\delta = 68.0$ ppm (C_6D_6)] eine hochfeldverschobene Resonanz. Versuche, den Verschiebungswert von **52** im ^{199}Hg -NMR-Spektrum zu ermitteln scheiterten^[80]. Wegen der zu geringen $^2J_{\text{PHg}}$ -Kopplungswerte war es unmöglich, die Quecksilbersatelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum zu detektieren.

In Tabelle 3.12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **52** aufgeführt.

52

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-N(1)	150.7 (3)	P(1)-N(1)-C(1)	166.6 (3)
P(1)-N(2)	153.4 (3)	P(1)-N(2)-Hg(1)	140.4 (2)
P(1)-C(19)	181.0 (4)	N(1)-P(1)-N(2)	139.6 (2)
N(1)-C(1)	140.2 (4)	N(2)-Hg(1)-N(2')	180.0 (2)
N(2)-Hg(1)	196.0 (3)	N(1)-P(1)-N(2)-Hg(1)	3.7 (5)
		C(19)-P(1)-N(2)-Hg(1)	5.6 (3)
		C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-175.3 (1)

Tabelle 3.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **52**.

Im Festkörper kristallisiert **52** in der Raumgruppe $P2_1$. Aufgrund von eingelagerten Solvensmolekülen (DME) in die Einheitszelle ist die Symmetrie nach monoklin erniedrigt und es liegt kein Inversionszentrum vor. Das Quecksilberatom wird erwartungsgemäß linear koordiniert [N(2)-Hg(1)-N(2')-Winkel: 180°]. Die Verbindung **52** stellt den bis dato ersten Komplex mit einer Hg-N-Bindung mit einem Iminstickstoffatom dar. Mit 196.0(0) pm ist der Hg-N-Abstand gegenüber bekannten Hg-Amid-Abständen, z.B. dem im *trans*-Bis-acetamido-quecksilber^[81] (MeCONH)₂Hg [d (N-Hg): 205.5 pm] und dem im Bis(phenyltrimethylsilyl)amido-quecksilber^[82] [d (N-Hg): 200.5 pm] signifikant verkürzt. Der P(1)-N(2)-Hg(1)-Winkel liegt mit 140.4° zwischen den Werten des verbrückten Zinkdiimids (\angle P=N-Zn: 169.9°) und dem des quecksilberverbrückten Imino(methylen)phosphorans (\angle P=C-Hg: 116.5°). Die gewinkelte P=N-Hg-Anordnung mit einem sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom wird beobachtet, wenn das Metallatom bereits ohne das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Edelgaskonfiguration erreicht^[83]. Die Atome N(1)-P(1)-N(2)-Hg(1)-N(2')-P(1')-N(1') zeigen mit 3.7° nur eine sehr geringe Abweichung von der Planarität. Zu dieser Ebene stehen die an die Iminstickstoffatome gebundenen Arylsubstituenten mit 5.6° nahezu koplanar. Die an das Phosphoratom gebundenen Arylsubstituenten sind mit 91.4° nahezu orthogonal zur Ebene des zentralen (NPN)₂Hg-Systems angeordnet. Die Arylsubstituenten sind *E*-konfiguriert

und bilden einen Diederwinkel C(19)-P(1)-N(1)-C(1) in Höhe von -175.3° . Die P=N-Bindungsabstände, sowie die weiteren Winkel am NPN-Stammsystem entsprechen den Erwartungen^[39].

4. Variation des Substituenten am Phosphoratom

4.1. Der 2,6-Dimesitylphenylligand

Durch sterisch anspruchsvolle Alkyl- bzw. Arylsubstituenten lassen sich niederkoordinierte Verbindungen der p-Block Elemente gegenüber Folgereaktionen kinetisch stabilisieren. Auf diese Weise gelang der Zugang zu einer Reihe von E=E-Hauptgruppenverbindungen. Als Meilensteine seien in diesem Zusammenhang das Disilen $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ **53** von *R. West*^[84] und das Diphosphen $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$ **54** von *M. Yoshifushi*^[85] aus dem Jahr 1989 erwähnt (Abbildung. 4.1).

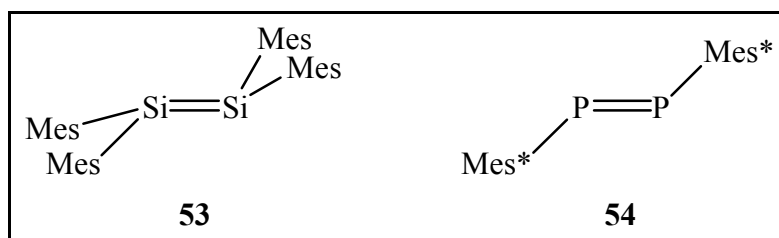


Abb. 4.1: Kinetisch stabilisierte Hauptgruppenverbindungen^[94,95].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Möglichkeit der Synthese NH-funktionalisierter, niederkoordinierter Bis(imino)phosphorane unter Variation sterisch anspruchsvoller Liganden ausgelotet werden.

Im Falle des Imido(imino)phosphorans **7** führt die räumlichen Nähe des elektrophilen Phosphoratoms zur C-H-Bindung einer *ortho*-tert.-Butylgruppe zu einer thermisch wie auch säurekatalysierten Insertionsreaktionsreaktion des Phosphoratoms in eine C-H-Bindung unter Bildung des Phosphaindens **11**, die in Schema 2.6 bereits diskutiert wurde. Daher sollte die Verwendung eines sperrigen Arylliganden, der keine *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen trägt, untersucht werden. Hierzu wurde der Terphenylrest als Phosphorsubstituent ausgewählt.

Abbildung 4.2 zeigt eine Übersicht bekannter Terphenyle.

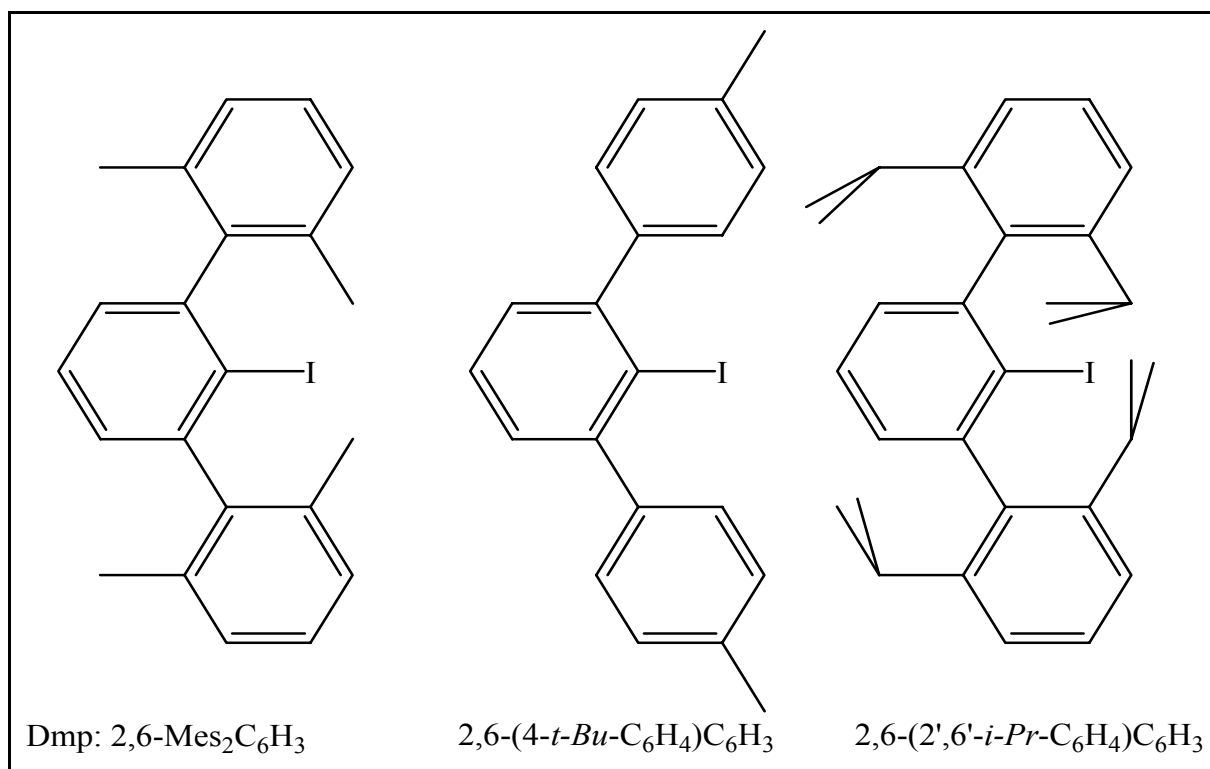


Abb. 4.2: Auswahl bekannter Terphenylverbindungen^[96,97].

Der Dmp-Ligand (2,6-Mes₂C₆H₃) kann in einer optimierten Eintopfreaktion dargestellt werden^[86,87,88]. Aufgrund seines Substitutionsmusters unterliegt der Dmp-Ligand nur schwer einer CH-Insertionsreaktion. Darüberhinaus sollte das polare P(=N)₂-Bisylenfragment gegenüber Oligomerisationsreaktion effektiv abgeschirmt sein^[89]. So zeigt sich, dass bei Verwendung des 2,6-Dimesitylphenylrestes (Dmp) die Reaktion zu einem stabilen Diphosphen Dmp-P=P-Dmp gelingt^[90,91]. Ferner konnte durch die Darstellung analoger Verbindungen (ClGaMes*₂; ClGaDmp₂) belegt werden, dass der Dmp-Ligand sterisch anspruchsvoller ist als der Mes*-Ligand^[92] und das Metallatom maskiert.

Mit Hilfe des Dmp-Liganden gelang es in jüngster Zeit, eine Vielzahl von monomeren bzw. dimeren Metalldiarylverbindungen mit σ -M-C-Bindungen sowohl der 13. und 14. Hauptgruppen (Li^[93], Na^[94], Ga^[95], Si^[96], Ge, Sn, Pb^[97]), wie auch mit Nebengruppenmetallen (Sc, Y, Yb^[98], Hg^[94]) zu stabilisieren (Abbildung 4.3).

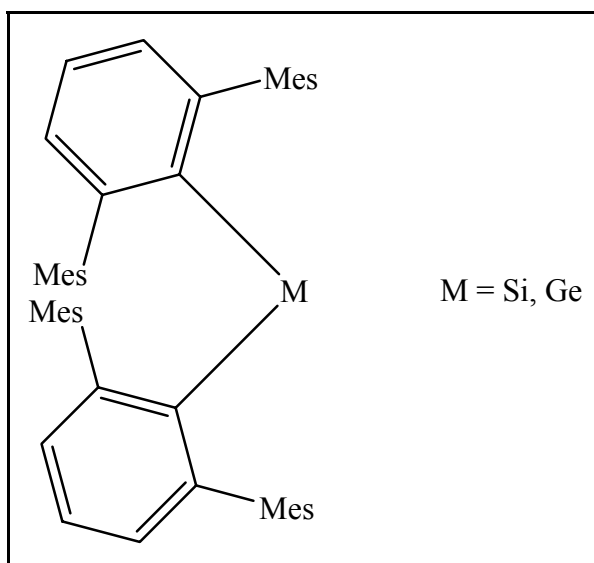


Abb. 4.3: Literaturbekannte monomere Diarylverbindungen des Typs $\text{Dmp}_2\text{M}^{[95-98]}$.

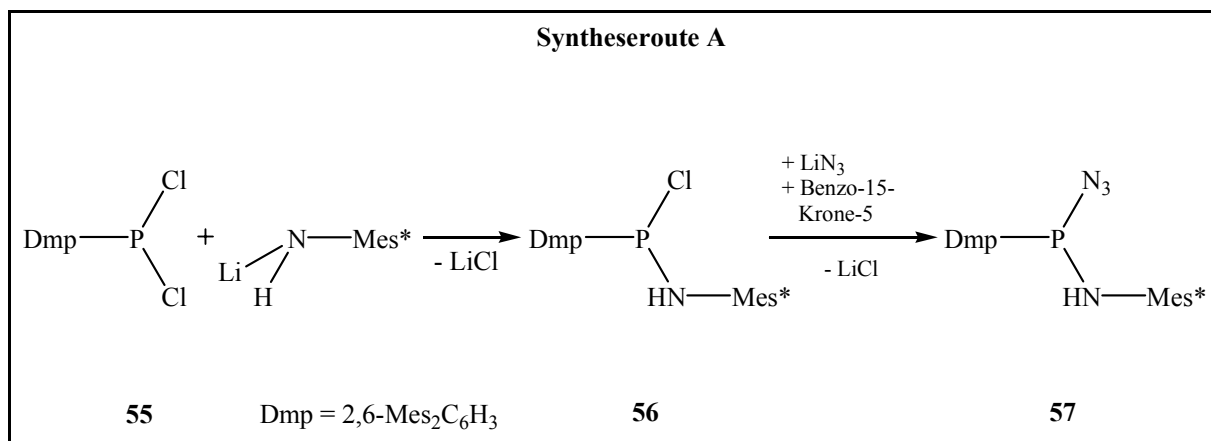
Unterschiede im Reaktionsverhalten des Mes*- und des Dmp-Restes werden anhand der Chemie der Bis(azido)phosphane deutlich. So beobachtete *A. Cowley*^[99], dass bei der Synthese von Bis(azido)phosphanen unter Verwendung des Mes*-Restes ein thermisch stabiles Produkt erhalten wird, wohingegen das Bis(azido)mesitylenphosphan $\text{MesP}(\text{N}_3)_2$ bei Raumtemperatur zu Polyphosphanen $[\text{MesP}]_{4,5}$ weiterreagiert. Die von *Wehmschulte*^[100] synthetisierten Terphenylbis(azido)phosphane mit $\text{RP}(\text{N}_3)_2$, $\text{R} = \text{Dmp}$, 2,6-(4-*t*-Bu-C₆H₄)C₆H₃, 2,6-(4-Me-C₆H₄)C₆H₃ sind überraschenderweise in Lösung nur bis -30°C stabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h. Als Nebenprodukte werden dabei über Umlagerungsreaktionen reaktive Phosponitril-Intermediate erhalten, die zu Cyclodiphosphazenen sowie weiteren Phosphazenen reagieren^[100].

4.2. Syntheserouten zum Dmp-substituierten

Azido(amino)phosphan 57

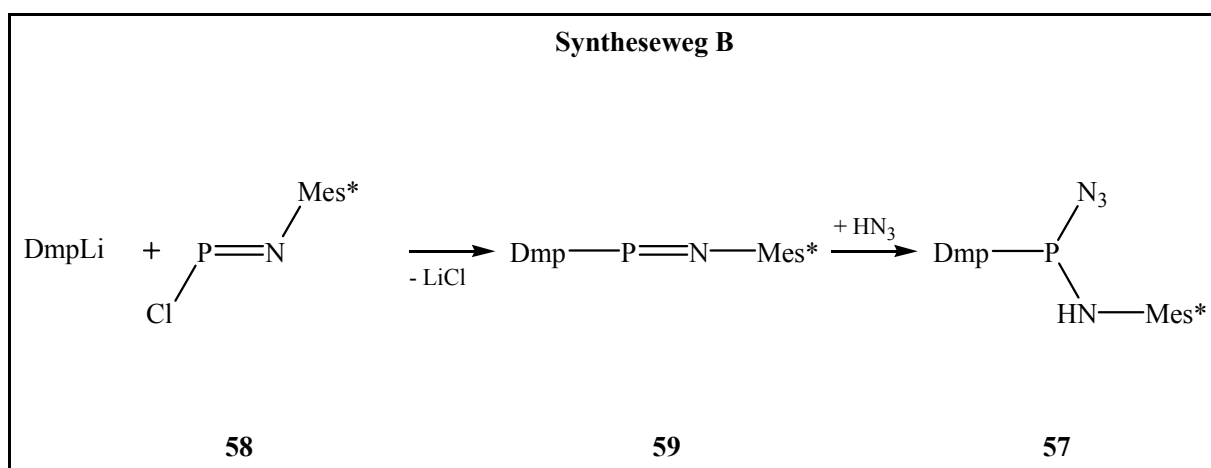
In Kapitel 2 wurde der Versuch zur Synthese des silylierten, NH-funktionalisierten Imido(imino)phosphorans **13** beschrieben, dessen intermediäre Bildung jedoch nur anhand von Abfangreaktionen belegt werden konnte. Durch Verwendung des Dimesitylphenyl-Liganden sollte nun untersucht werden, ob die Isolierung eines Dmp-substituierten Imido(imino)phosphorans gelingt. Entsprechend der Synthese des Imido(imino)phosphorans

7 wurden zwei Syntheserouten ausgelotet, die beide über das Amio(azido)phosphan **58** verlaufen. Der Syntheseweg **A** geht vom Dichlorphosphan **55** aus, das mit dem Lithiumsalz des Amins zum Amino-chlor-(2,6-dimesityl-phenyl)phosphan **56** umgesetzt wird, welches nachfolgend durch Cl^-/N_3^- -Austausch in das Amino(azido)phosphan **57** überführt wird (Schema 4.1).



Schema 4.1: Syntheseroute **A** zum Dmp-substituierten Amino(azido)phosphan **57**.

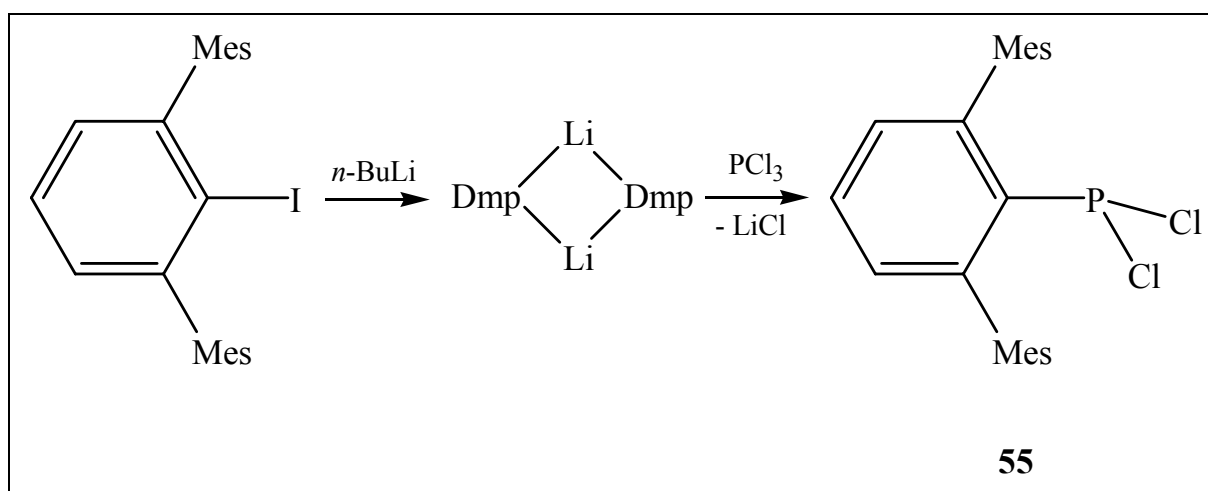
Der alternative Zugang (Syntheseweg **B**) geht vom Chloriminophosphan^[101] **58** aus, das mit dem lithiierten Dimesitylphenyl-Liganden über eine Salzeliminierung in das Iminophosphan **59** überführt wird. Eine anschließende [1,2]-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an das Iminophosphan **59** liefert das Amino(azido)phosphan **57** (Schema 4.2).



Schema 4.2: Syntheseroute **B** zum Dmp-substituierten Amino(azido)phosphan **57**.

4.3. Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **55**

Das für die Synthese von **57** benötigte Dichlorphosphan **55** ist durch die Umsetzung von 2,6-Dimesitylphenyllithium mit Phosphortrichlorid bei tiefer Temperatur zugänglich. Die lithiierte, dimere Spezies^[102] wird durch Umsetzung des Dmp-iodids mit *n*-Butyllithium in hoher Ausbeute unter Metal-Halogen austausch erhalten. Nach Abtrennung des ausgefallenen Lithiumchlorides kann das Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **55** isoliert werden (Schema 4.3).



Schema 4.3: Synthese des Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)phosphans **55**^[102].

Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 161.3$ ppm im ³¹P-NMR-Spektrum fällt **55** in den Erwartungsbereich bekannter Dichlorphosphane mit einem sterisch überladenen Arylrest (2,6-(2-Me-BuC₆H₄)₂C₆H₃PCl₂^[89]: 157.3 ppm, 2,6-(4-*t*-BuC₆H₄)₂C₆H₃PCl₂^[89]: 157.6 ppm). Das Ergebnis der massenspektroskopischen Untersuchung belegt die Bildung von **55**. Durch Umkristallisieren aus Toluol konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

In der Abbildung 4.4 ist die Molekülstruktur von **55** im Festkörper dargestellt.

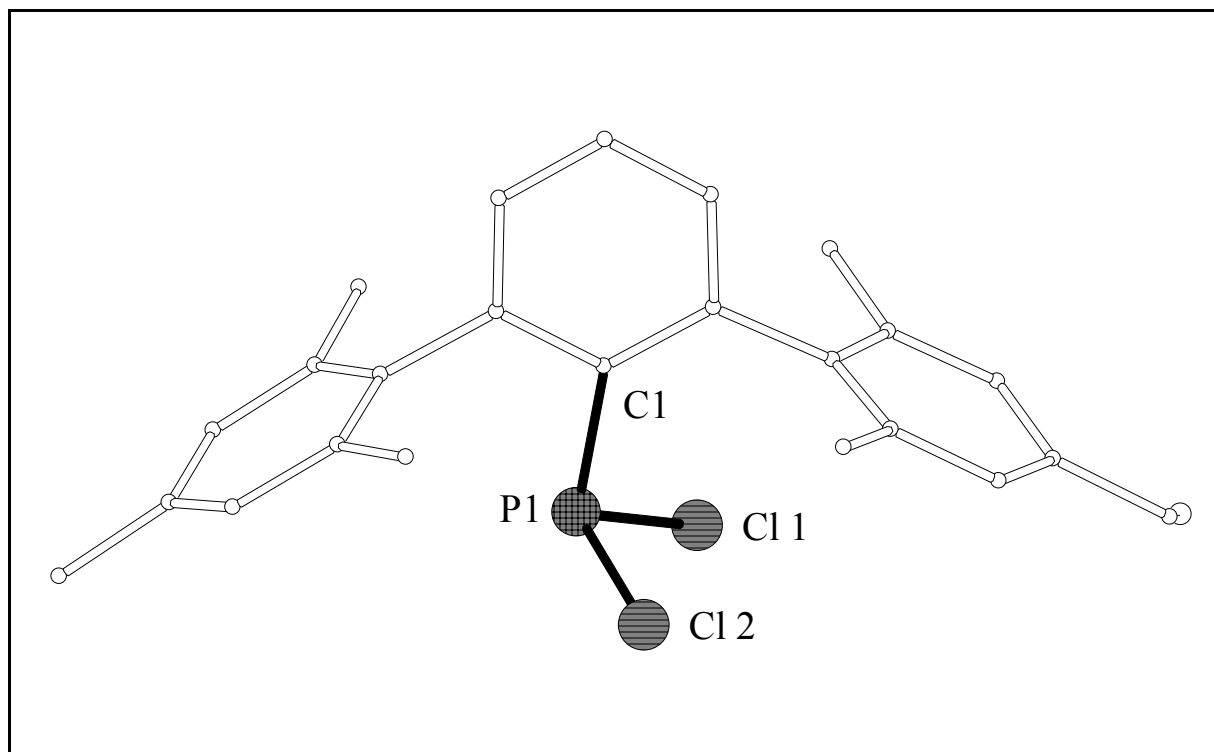
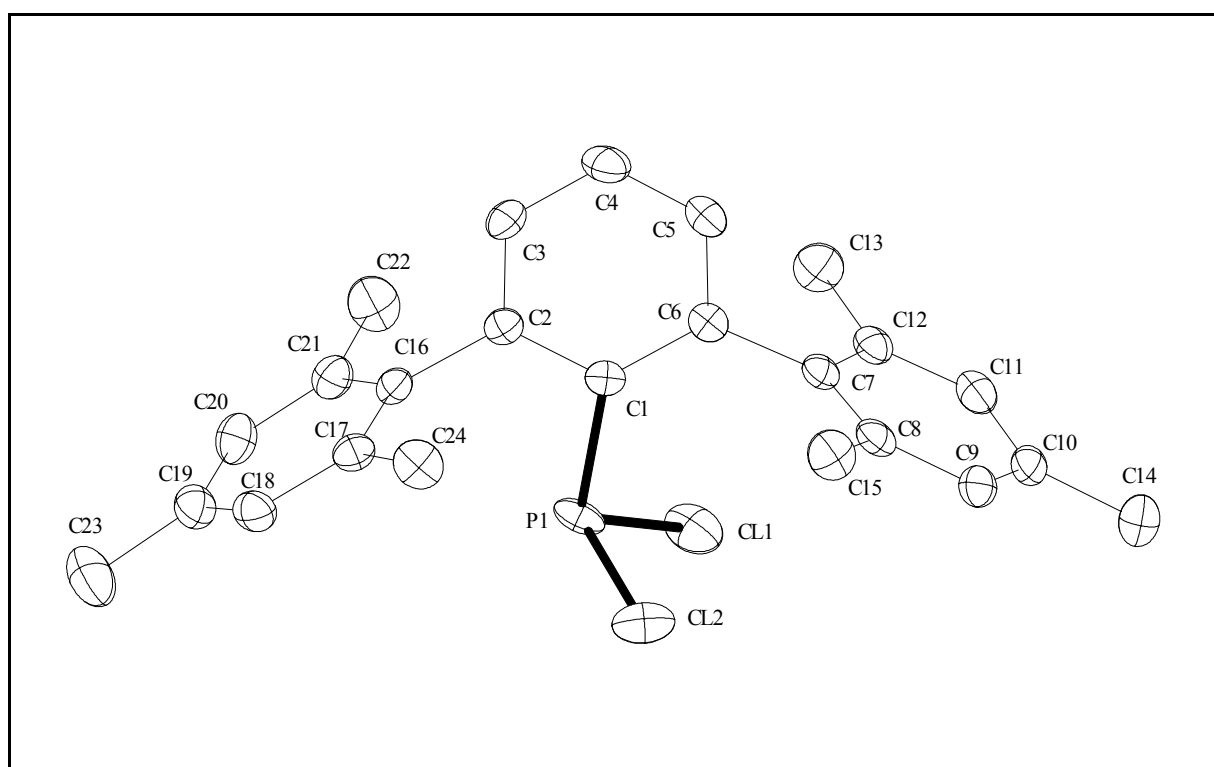


Abb. 4.4: Molekülstruktur von **55** im Festkörper. oben: reduzierter Plot. unten: ORTEP-Plot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



In der Tabelle 4.1 sind ausgewählte Bindungsparameter von **55**, denen von 2,6-(4-*t*-BuC₆H₄)₂C₆H₃PCl₂^[100] **60** gegenübergestellt.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
DmpPCl₂ 56			
P(1)-Cl(1)	205.56 (1)	C(1)-P(1)-Cl(1)	105.53 (9)
P(1)-Cl(2)	206.66 (1)	C(1)-P(1)-Cl(2)	101.28 (9)
P(1)-C(1)	184.70 (3)	Cl(1)-P(1)-Cl(2)	98.77 (5)
2,6-(4-<i>t</i>-BuC₆H₄)₂C₆H₃PCl₂ 60^[100]			
P(1)-Cl(1)	206.12 (9)	C(1)-P(1)-Cl(1)	104.53 (7)
P(1)-Cl(2)	207.23 (9)	C(1)-P(1)-Cl(2)	101.93 (7)
P(1)-Cl(1)	183.7 (2)	Cl(1)-P(1)-Cl(2)	99.68 (4)

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **56** und **60**.

Eine Literaturrecherche über arylsubstituierten Dichlorphosphane in der *Cambridge Structural Database* (CSD, Conquest Version 1.5)^[103] ergab, dass neben dem 2,6-(4-*t*-BuC₆H₄)₂C₆H₃PCl₂ **61** ein *meta* und *para*-substituiertes 10,10-Dichloro-phosphino-10-sila-9-oxa-dihydrophenanthren^[104] **62** durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 4.5)

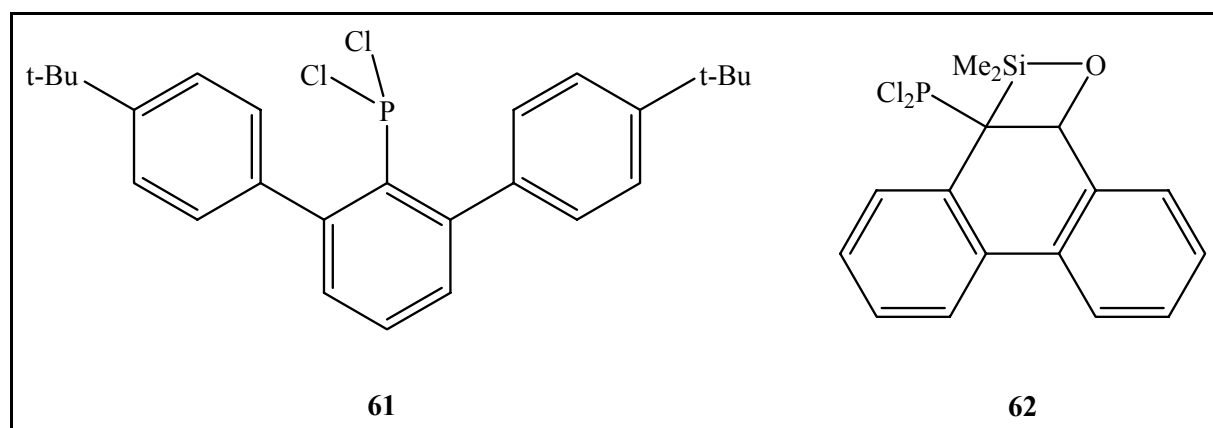


Abb. 4.5: Durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Dichlorphosphane **61** und **62**.

Ein Vergleich repräsentativer Strukturdaten der Dichlorphosphane **55** und **61** zeigt, dass bei **55** die *ortho*-ständigen Methylgruppen des Mesitylenrestes einen leicht erhöhten sterischen Druck auf das Phosphoratom ausüben, der zu einer leichten Verkleinerung des Cl(1)-P(1)-Cl(2)-Winkels [**56**: 98.77 (5)°; **61**: 99.68 (4)°] führt. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass bei **55** die Phosphor-Chloratomabstände gegenüber **61** geringfügig verkürzt, vice versa der Phosphor-Kohlenstoffatom-Bindungsabstand P(1)-C(1) leicht verlängert ist [**56**: 184.70 (3) pm ; **61**: 183.7 (2) pm]. Dieser Befund könnte möglicherweise als Folge einer höheren sterischen Belastung von **55** gegenüber **61** interpretiert werden.

4.4. Amino-chlor-(Dmp)-phosphan **56**

Die Umsetzung von Dichlorphosphan **55** mit lithiiertem (2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)amin liefert nach Abtrennung des ausgefallenen Lithiumchlorids und Umkristallisation aus *n*-Hexan **56** als kristalline, farblose Kristalle. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist **56** mit einer typischen Verschiebung von 124.3 ppm aus im Vergleich zu $\text{Mes}^*\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{Mes}^*$ ($\delta = 115.3 \text{ ppm}^{[21]}$). Neben der ^{31}P -NMR-chemischen Untersuchung, konnte die Konstitution von **56** mit multinuklearen NMR-Experimenten und den Ergebnissen der massenspektroskopischen Untersuchung belegt werden. Versuche, durch Umkristallisation aus *n*-Hexan, DME oder Toluol zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, blieben erfolglos.

4.5. P-(Dmp)-N-(Mes*)-iminophosphan **59**

Die Umsetzung des Chlor-Iminophosphans **58** mit DmpLi führt in glatter Reaktion zum P-(2,6-Dimesitylphenyl)-N-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)imino-phosphan **59**, das durch Umkristallisation in Form violetter Kristalle erhalten wird. Die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung liegt bei 455.9 ppm. Der Austausch des Mes^* -Restes gegen den 2,6-Dimesitylphenyl-Liganden bewirkt somit eine deutliche Verschiebung des Resonanzsignals im ^{31}P -NMR-Spektrum zu tiefem Feld (vgl. $\text{Mes}^*\text{-P=N-Mes}^{*[101]}$: 396 ppm). Der signifikante Unterschied ($\Delta \delta = 59.9 \text{ ppm}$) im ^{31}P -NMR-Spektrum deutet auf die starke Varianz der unterschiedlichen Verschiebungswerte aufgrund der unterschiedlichen sterischen Abschirmung des zentralen Phosphoratoms hin. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung von **59**, obgleich der zu erwartenden stärkeren sterischen Abschirmung des zentralen Phosphoratoms durch die *ortho*-ständigen Mesitylenreste, sogar im Vergleich zum Phenyl-substituierten Iminophosphan **42** ($\text{Ph-P=N-Mes}^{*[101]}$: 415.3 ppm) einen Tieffeldshift im ^{31}P -NMR-Spektrum aufweist.

In Tabelle 4.2 sind die ^{31}P -NMR Verschiebungswerte literaturbekannter arylierter Iminophosphane aufgeführt.

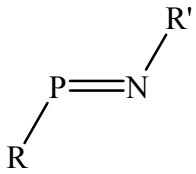
			
R	R'	δ [ppm]	Literatur
Mes*	Mes*	396.0	[101]
Ph	Mes*	415.3	[101]
Dmp	Mes*	455.9	
Mes*	Tms	476.0	[28]
<i>t</i> -Bu	Mes*	490.4	[101]
<i>i</i> -Pr	Mes*	491.2	[101]
Tms ₂ CH	Mes*	487.4	[101]

Tabelle 4.2: Vergleich der ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungswerte von Iminophosphanen des R-P=NMes*.

4.5.1. Cyclovoltammetrische Untersuchung

des Iminophosphans **59**

Es ist bekannt, dass Arylsubstituenten einen erheblichen Beitrag zur Stabilisierung offenschaliger Spezies zu leisten vermögen^[105]. Da in Iminophosphanen wie **59** das LUMO weitgehend am Phosphoratom lokalisiert ist, war zu erwarten, dass **59** möglicherweise ein stabiles Radikalanion ausbildet.

Das Ergebnis einer der cyclovoltammetrischen Messung ist in Abb. 4.6 dargestellt.

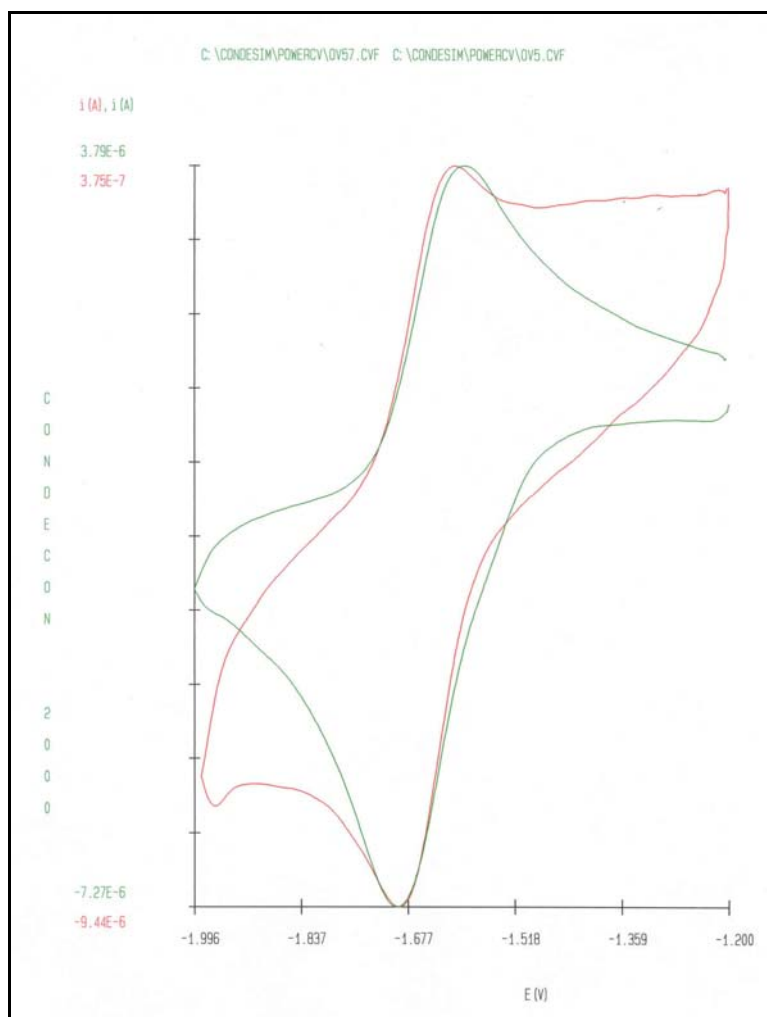
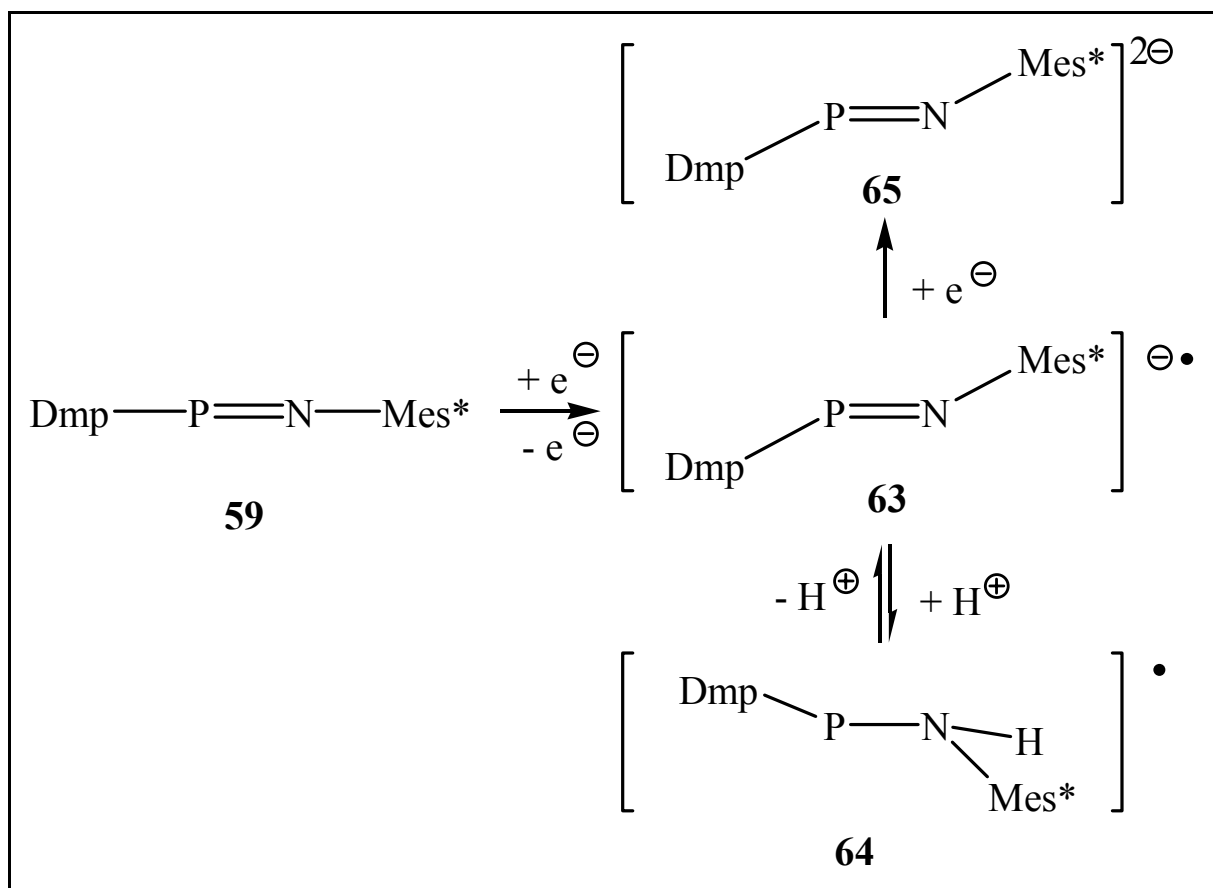


Abb. 4.6: cyclisches Cyclovoltammogramm von Iminophosphan **59**. Konzentration $c = 3.3$ mmol/l in thf/Acetonitril; Leitsalz 0.2 M $(\text{Bu})_4\text{NPF}_6$; Spannungsvorschubgeschwindigkeit: $v = 500$ mV/s.

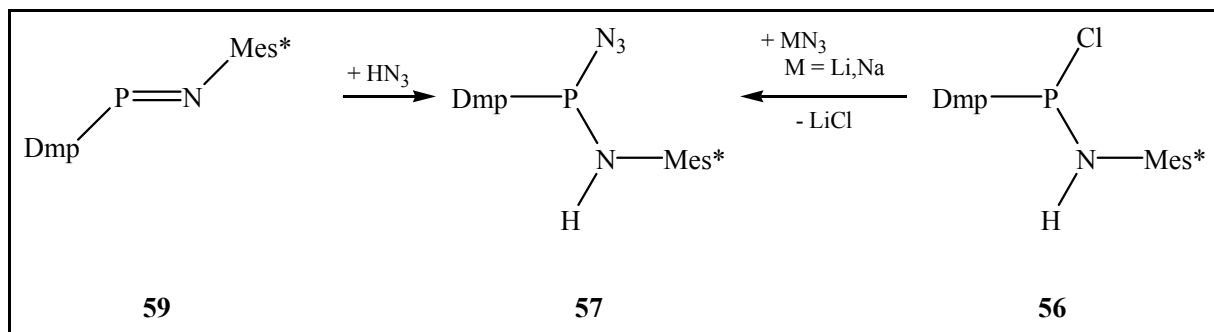
Das Cyclovoltammogramm des Iminophosphans **59** bestätigt diese Vermutung. Im Bereich der Oxidation konnte kein reversibles Verhalten festgestellt werden. Im reduktiven Bereich konnte hingegen gezeigt werden, dass bei -1.55 V ein Elektron in einem reversiblen Elektronenübergang zugeführt werden konnte, sodass ein Radikalanion **63** reversibel entsteht, welches für einen relativ langen Zeitraum von 1.2 sek stabil ist^[106] (Schema 4.4). Ein Proton, das vom, die Glaselektrode umspülenden, Acetonitril (CH_3CN) herrührt, lagert nun reversibel an das Radikalanion an und bildet das protonierte Radikal **64**. Alternativ bildet das Radikalanion irreversibel unter Aufnahme eines weiteren Elektrons das dianionische Radikal **65**. Da Schritt 1 ein E (elektrochemischer) Schritt ist, Schritt 2 ein chemischer und Schritt 3 wiederum ein elektrochemischer, spricht man von einem *ECE*-System^[106] (Schema 4.4).



Schema 4.4: Cyclovoltammetrie des Iminophosphans $\text{Dmp}-\text{P}=\text{N}-\text{Mes}^*$ **59**.

4.6. P-Azido-N-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)amino-P-(2,6-dimesitylphenyl)phosphan **57**

Durch Umsetzung des Iminophosphans **59** mit *in situ* aus Azidotrimethylsian und Methanol hergestellter Stickstoffwasserstoffsäure erhält man in guter Ausbeute das entsprechende Amino(azido)phosphan **57**. Die Möglichkeit einer Synthese von **57** durch Reaktion von Lithiumazid mit dem Amino(chlor)phosphan **56** liefert neben **57** eine Reihe von Nebenprodukten, sodass dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt wurde (Schema 4.5).



Schema 4.5: Darstellungsmethoden des Amino(azido)phosphans **57**.

Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C konnten von **57** Einkristalle erhalten werden. Mit einer chemischen Verschiebung ^{31}P : $\delta = 110.8$ ppm ordnet sich **57** dabei im hochfeldigen Erwartungsbereich für Amino(azido)phosphane^[21] mit dem Substituenten NHMes* sinnvoll ein (Tabelle 4.3).

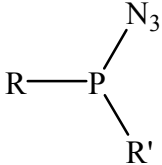
			
R	R'	δ [ppm]	Literatur:
Dmp	NHMes*	110.8	
Mes*	NHMes*	96.0	[21]
Mes	NHMes*	95.3	[21]
BTB	NHMes*	86.3	[21]

Tabelle 4.3: ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte bekannter Amino(azido)phosphane.

Die Konstitution des Amino(azido)phosphans **57** wird durch die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-, sowie der massenspektroskopischen Untersuchung gestützt, die als höchste Masseneinheit das Molekülion zeigt.

Die erhaltenen Einkristalle von **57** wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, die sich einer Verfeinerung entzog (Abb. 4.7).

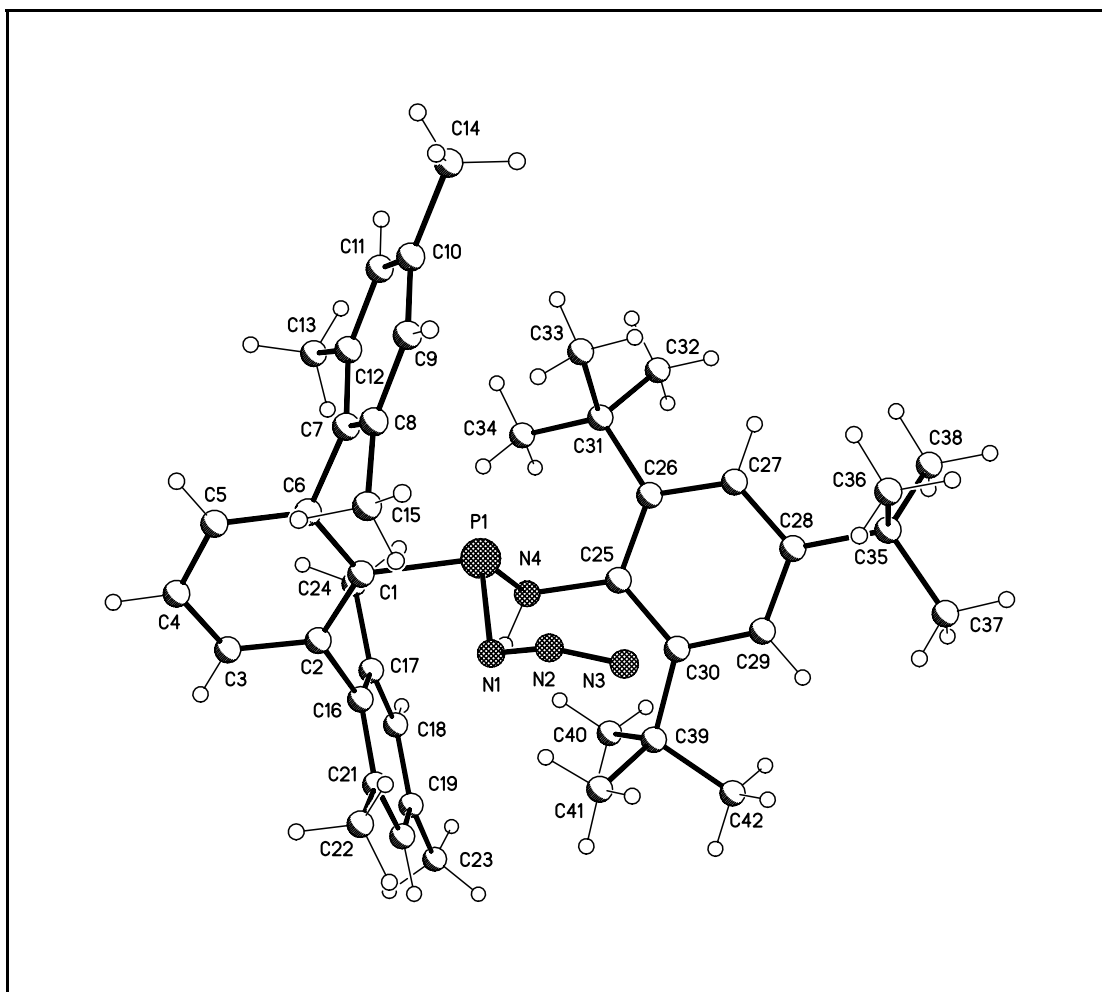


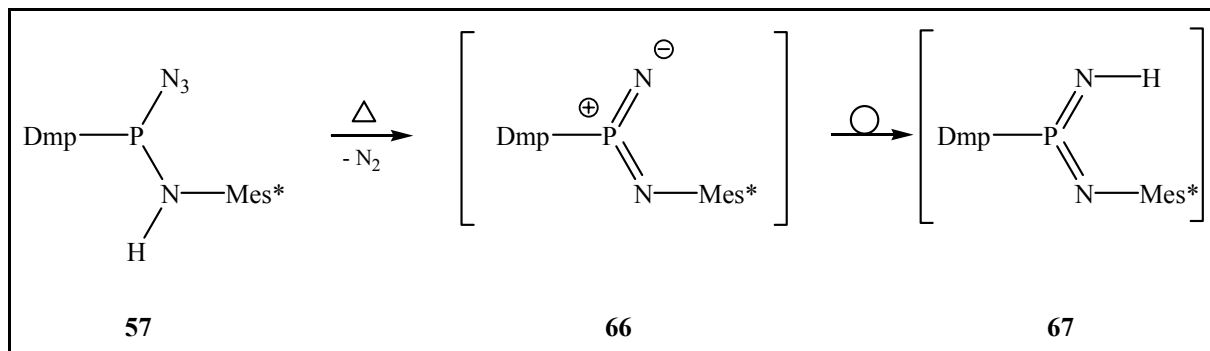
Abb. 4.7: Molekülstruktur des Amino(azido)phosphans **57** im Festkörper.

Aufgrund einer Fehlordnung in der Azidogruppe^[107] war eine Bestimmung der Bindungslängen und -winkel von **57** nicht möglich. Abb. 4.7 zeigt die Konformation des Moleküls. Das Phosphoratom wird tetraedrisch koordiniert. Die quasi lineare Anordnung der Azidfunktion entspricht den Erwartungen. Die arylierten Liganden stehen gestaffelt zueinander in einer *trans*-Konformation bezüglich der P-N-Bindung.

4.7. Versuch einer Thermolyse oder Photolyse des (Azido-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)amino-(2,6-dimesitylphenyl)phosphans **57**

In Analogie zur bekannten Darstellung des NH-funktionalisierten Imido(imino)phosphorans **7**, sollte bei der Photolyse/ Thermolyse des Azido(amino)phosphans **57** durch Abspaltung von

Distickstoff ein intermediäres Nitrilphosphan **66** generiert werden, das sich nachfolgend durch einen 1,3-[H]-Shift zum Dmp-substituierte Imido(imino)phosphoran **67** umlagert (Schema 4.6).



Schema 4.6: Thermolyse des Amino(azido)phosphans **57** zum potentiellen Imido(imino)phosphoran **67**.

Entgegen den Erwartungen ergaben die Photolyseversuche des reinen Azidophosphans **57**, dass unabhängig vom verwendeten Solvens und der Konzentration von **57** auch nach mehrtägiger Bestrahlung weder einen Hinweis auf die Abspaltung von Distickstoff und die Bildung des Imido(imino)phosphorans **67**, noch auf die Bildung polymerer Phosphazene. Dass auch keine Insertionsreaktion zu einem Phosphainden stattfindet, und **57** unverändert vorliegt, belegen die Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Untersuchungen. Auch die Stabilität von Verbindung **57** bei Thermolyseversuchen unter Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel, Thermolysedauer) zeugen von der aussergewöhnlichen thermodynamischen Stabilität des Azidophosphans **57**, die im finalen Reaktionsschritt beider Syntheserouten, einen synthetischen Zugang zum Imido(imino)phosphoran **67** verwehrt.

5 Bis(amino)phosphane und Amino(imino)phosphorane

5.1. Amino substituierte Phosphane

Bereits im Jahr 1958 zeigten Untersuchungen zur Stammverbindung der Aminophosphane, $\text{P}(\text{NH}_3)_3$ **68** von *Becke-Goehring*, dass das, durch die Umsetzung von Phosphortrichlorid in Ammoniak postulierte, Trisaminophosphan sehr instabil ist^[108]. Eine Stabilisierung dieser Spezies gelang erstmals durch eine Komplexierung mit einem Metallcarbonylfragment, $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[109] sowie in Form des Boranadduktes $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}\rightarrow\text{BH}_3$ ^[110,111]. Diese Addukte verhinderten eine Kondensation unter Ammoniakabspaltung. Versuche zur Isolierung des Trisaminophosphans konnten bis zum heutigen Tag nicht bestätigt werden. MO-Rechnungen konnten zeigen, dass für die C_3 -Symmetrie ein globales Minimum der Verbindung gilt^[112]. Eine höhere Stabilität gegenüber Folgereaktionen weisen Amino-substituierten Phosphane auf, bei denen eine Aminogruppe durch einen sterisch anspruchsvollen Liganden ersetzt ist. Diese kinetische Stabilisierung ermöglichte erstmals die Synthese eines isolierbaren Diaminophosphans $\text{RP}(\text{NH}_2)_2$ in Form des *tert.*-Butylderivates **69**, das sogar unzersetzt sublimierbar ist^[113,114]. Dies ermöglichte in jüngster Zeit die Umsetzung von **69** mit HAlEt_2 unter Bildung eines achtgliedrigen Aluminophosphinat-Heterocyclus^[115]. Ebenso ist der Pentamethyl-cyclopentadienyl-Ligand in der Lage, dass Bisaminophosphan $\text{Cp}^*\text{P}(\text{NH}_2)_2$ **70** hinreichend gegenüber Folgereaktionen kinetisch zu stabilisieren^[116]. In Abb. 5.1 sind literaturbekannte Aminophosphane **68** - **70** dargestellt.

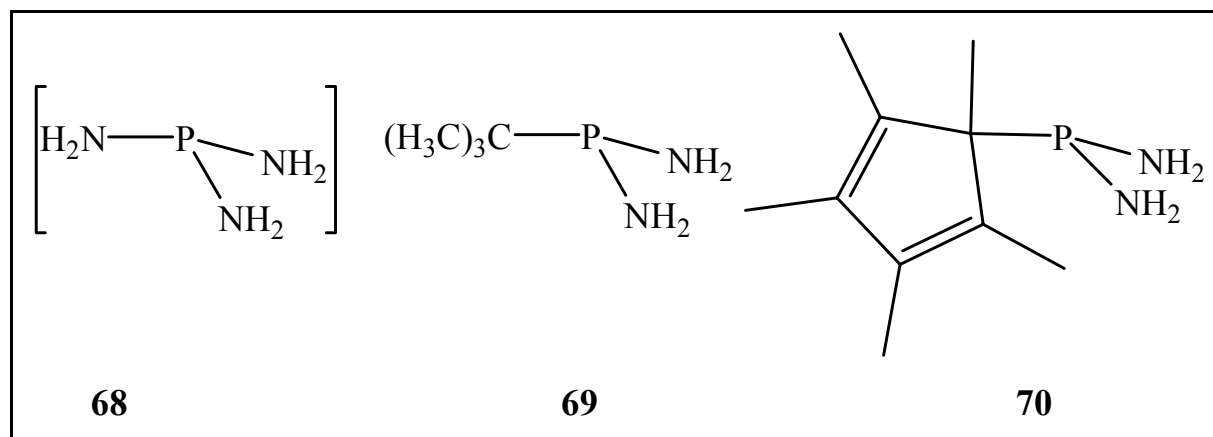
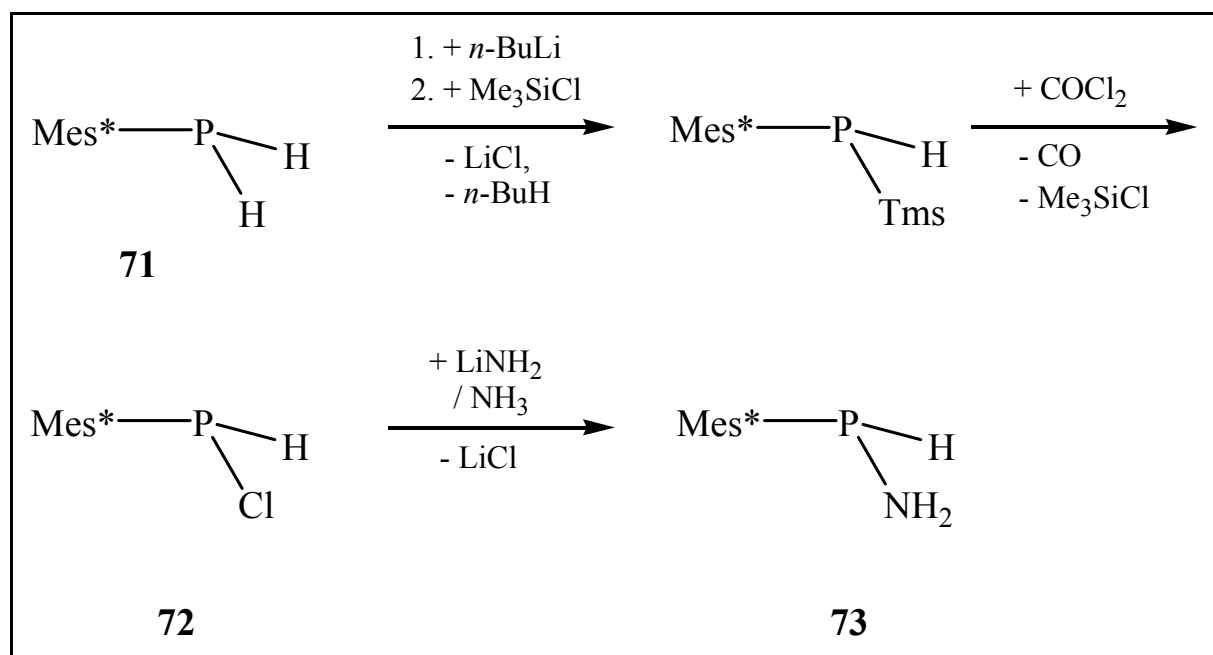


Abb. 5.1: Literaturbekannte Aminophosphane **68** - **70**.

Ausgehend vom (2,4,6-Tri-*tert.*-butyl)phenyl-phosphan **71** ist das aryl-substituierte Chlorphosphans **72** in einer mehrstufigen Synthese zugänglich^[117] (Schema. 5.1). Die anschließende Reaktion von **72** mit Lithiumamid liefert unter Salzeliminierung das Aminophosphan **73**, das durch kristallstrukturanalytische, NMR, - und massenspektroskopische Untersuchungsmethoden eindeutig charakterisiert wurde. Eine alternative Syntheseroute zu **73** nutzt die Umsetzung von **71** mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von AIBN^[118].



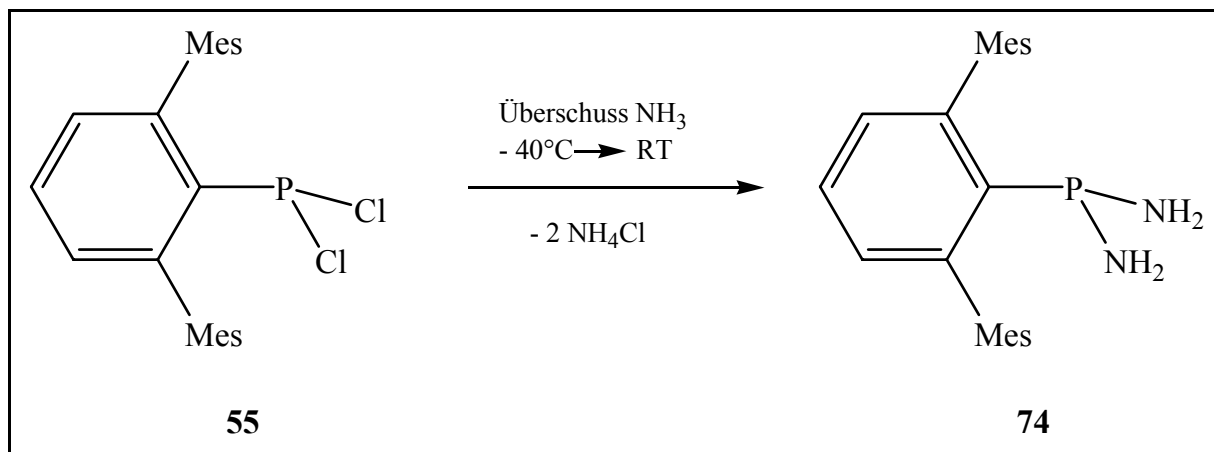
Schema 5.1: Synthese des Amino(2,4,6-Tri-*tert.*-butyl)phenylphosphans **73**^[117].

Die Ammonolyse des Dichlorphosphans Mes^*PCl_2 führt nicht zum Diaminophosphan $\text{Mes}^*\text{P}(\text{NH}_2)_2$ **74**, sondern zur Bildung von polymeren Folgeprodukten, die sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein breites Signal im Bereich von 5-10 ppm zu erkennen geben.

5.2. Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **74**

In Kapitel 4 wurde die Darstellung des Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphans **55** beschrieben. Es lag somit nahe eine Ammonolysereaktion durchzuführen, um auf diesem Weg das Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **74** zu erhalten. Im Gegensatz zur Reaktion des Mes^*PCl_2 wird bei der Ammonolyse des Dichlor-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphans **55** ein Produkt erhalten, das sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein Signal bei 48.3 ppm auszeichnet

(Schema 5.2). Das Erscheinen des Signal der Aminogruppen im ^1H -chemischen Spektrum mit einer Resonanzlage bei 3.55 ppm (t, 4H, $^2J_{\text{P,H}} = 6.56$ Hz), sowie die massenspektroskopische Untersuchung identifiziert das Produkt als Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **74**.



Schema 5.2: Synthese des Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphans **74**.

Durch Umkristallisation aus DME bei -78°C konnten von **74** farblose, kubische Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Diese ergab, dass eine Fehlordnung bezüglich der $\text{P}(\text{NH}_2)_2$ -Einheit vorliegt. Die Abbildung 5.2 zeigt diesen Sachverhalt.

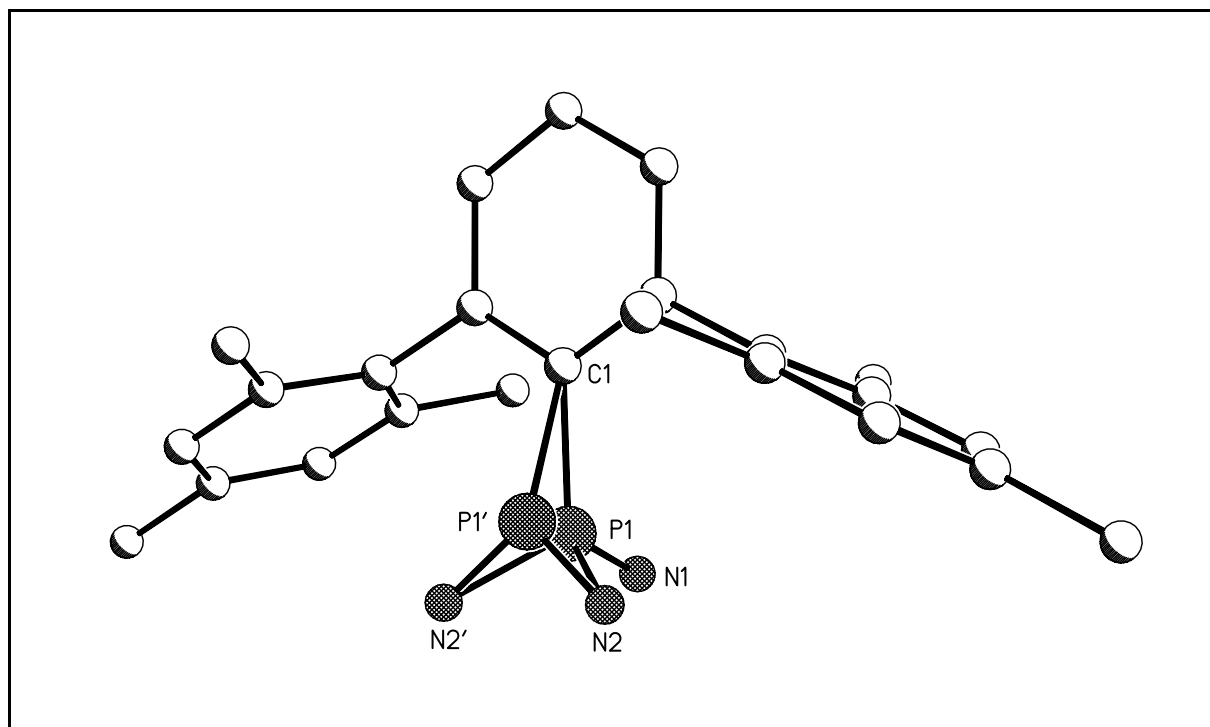
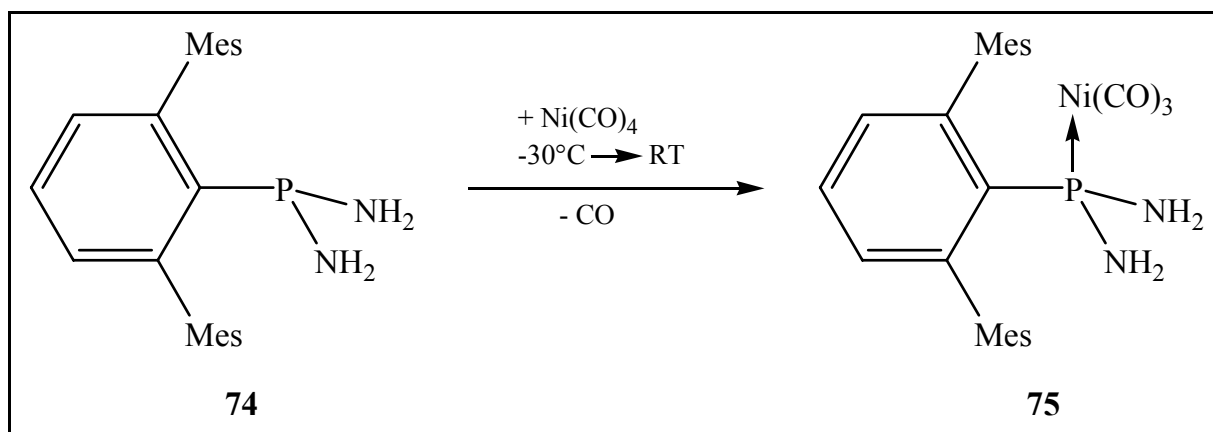


Abb. 5.2: Fehlgeordnete reduzierte Molekülstruktur des Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphans **74** im Festkörper. Die H(C)-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Trotz der Fehlordnung in **74** belegt die Röntgenstrukturanalyse die postulierte Konstitution. Die Mesitylsubstituenten sind nahezu orthogonal zum zentralen Phenyl orientiert. Die Fehlordnung ist auf das zentrale Phosphoratom und die Aminfunktionen beschränkt.

5.3. Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan-nickeltricarbonyl **75**

Die Umsetzung von Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan **74** mit Nickeltricarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) führt zum Komplex **75**, der als Festkörper isoliert werden konnte (Schema 5.3). Eine bei 0°C einsetzende Gasentwicklung deutet auf die CO-Abspaltung hin, wobei das Metallcarbonyl vom freien Elektronenpaar des Phosphoratoms nach dem HSAB-Prinzip^[119] komplexiert wird.



Schema 5.3: Synthese des Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphan-nickeltricarbonyl **75**.

Die Komplexierung des Phosphoratoms durch das Ni(CO)₃-Fragment äußert sich im ³¹P-NMR-chemischen Spektrum in einer Tieffeldverschiebung des Signals ($\delta = 74.9$ ppm) gegenüber dem des freien Diaminophosphans **74** ($\delta = 48.3$ ppm). Eine derartige Entschirmung des ³¹P-NMR-Signals bei Komplexierung wurde ebenfalls bei Cp*-Substituenten^[125], wie auch bei Aminobis(diorganylamino)phosphanen^[120] beobachtet. Die ¹H-spektroskopischen Daten des Komplexes **75** stimmen mit der in Abbildung 5.3 skizzierten Konstitution überein. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist eine charakteristische ²J_{PC}-Kopplung der Carbonylkohlenstoffatome mit dem Phosphoratom in Höhe von 1.2 Hz auf. Im IR-Spektrums^[121] zeigten sich mit 2067.1 und 2010.8 cm⁻¹ die zu erwartenden Schwingungsbanden (A₁+E), die **75** als einen Ni(CO)₃-Komplex ausweisen. Der Molekülpeak von **75** lässt sich massenspektroskopisch nicht detektieren, die typischen Zerfallsprodukte ([M⁺ -CO]) aber belegen die Konstitution von **75**.

5.4. Untersuchungen zur Prototropie der Aminophosphane

Nöth und *Meinel* zeigten bereits im Jahr 1967, dass Aminophosphane **A** („NH-Form“) stabile Verbindungen sind^[122]. Untersuchungen zum prototypen Gleichgewicht zwischen der Aminophosphan und der Iminophosphoran-Form gehen auf *Scherer* und *Schmidtpeter* zurück. Das prototrope Gleichgewicht liegt hierbei auf der Seite des Aminophosphan und es bleibt eine Wanderung des Protons vom Stickstoffatom zum Phosphoratom unter Bildung des Iminophosphoran **B** aus (Abbildung 5.3)

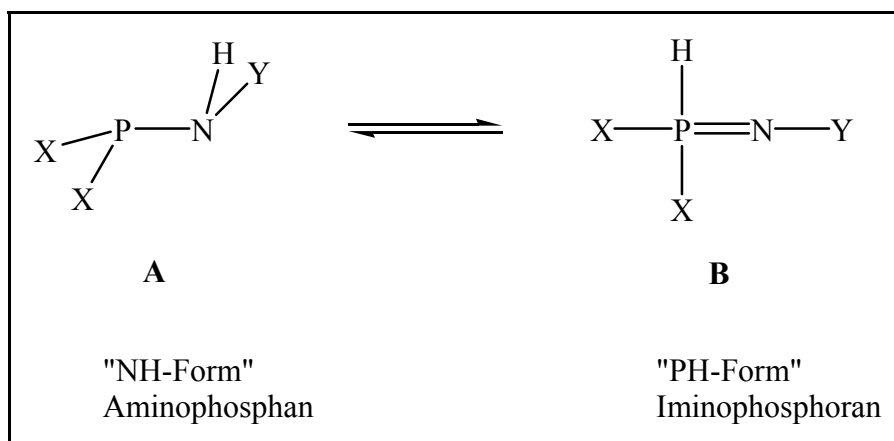


Abb. 5.3: Prototropie im System Aminophosphan **A**/ Iminophosphan **B**.

Theoretische Berechnungen des Stammsystems PNH_4 auf HF/4-31G*-Niveau von *Gonbeau* wiesen das Aminophosphan H_2PNH_2 **A** als das um 68 kJ/mol energieärmere Isomer im Vergleich zum Phosphoran H_3PNH **B** aus^[123]. Desweiteren wurde für das sog. Staudinger-Tautomer **B** eine zwitterionische Struktur mit partiellem Dreifach-Bindungscharakter (PN-Bindungslänge: 153.2 pm) vorgeschlagen. Diese Rechnungen wurden 1991 von *Sudhakar* und *Lammertsma* verfeinert^[124]. Sie berücksichtigten auch das tautomere Phosphinoammoniumylid HPNH_3 **C**, das im Fall des Stammsystems den höheren Energieinhalt aufweist (Abbildung 5.4).

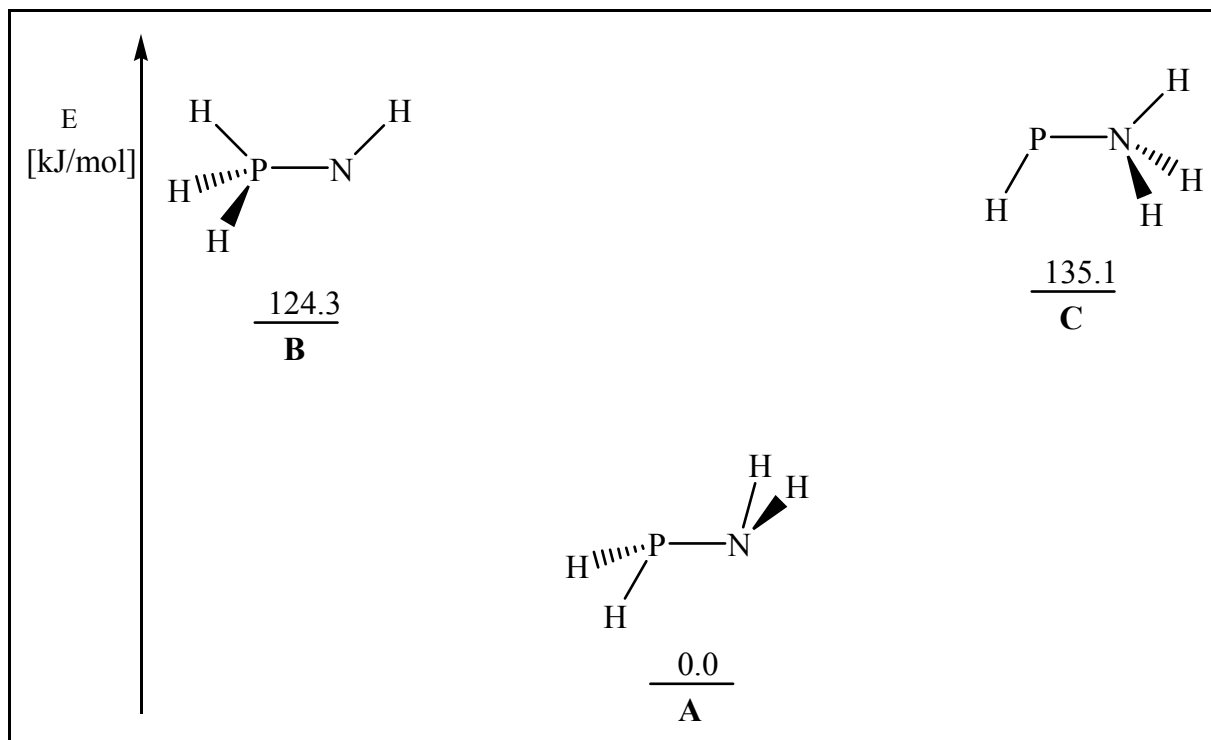


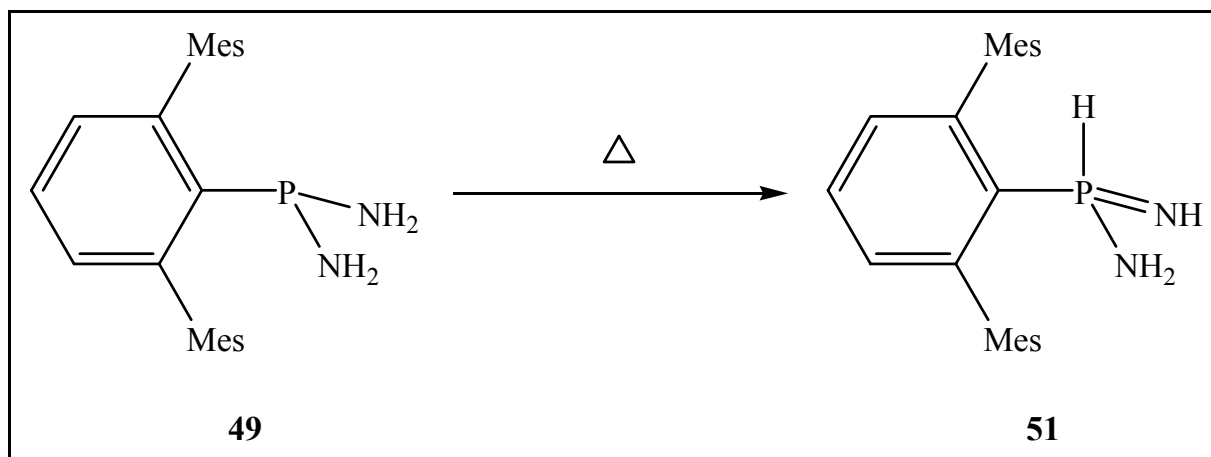
Abb. 5.4: Theoretische Berechnungen des Stammsystems PNH_4 ^[124].

Die *ab initio* Rechnungen (MP2/6-31G*) weisen das Aminophosphan **A** als das stabilste Isomer aus. Die Energien für die Tautomere **B** und **C** liegen mit 124.3 bzw. 135.1 kJ/mol erheblich höher. Die berechnete PN-Bindungslänge von 172.0 pm in der C₁-Symmetrie fällt in den Rahmen experimentell beobachteter Werte^[125]. Arbeiten von Schmidpeter belegen, dass elektronegative Substituenten am Phosphor- und elektropositive Substituenten am Stickstoffatom die Ausbildung der „PH“- gegenüber der „NH“-Form begünstigen^[126].

5.5. Amino-(2,6-dimesitylphenyl)imino-phosphoran **76**

Neben der Stabilisierung der „PH-Form“ durch eine Komplexierung mit Übergangsmetallfragmenten^[127] bieten sterisch anspruchsvolle Liganden die Möglichkeit, das prototrope Gleichgewicht zur Seite der „PH-Form“ zu verschieben. Die Verwendung des Liganden Mes* (2,4,6-Tri-*tert.*-butyl-phenyl) am Stickstoffatom ermöglicht die Umwandlung des trikoordinierten Arylamino(bisdialkylamino)phosphans (R'₂N)₂PN(H)R zum tetrakoordinierten Iminophosphoran (R'₂N)₂P(H)NR^[128]. Ebenso verhält es sich bei der Substitution mit sterisch anspruchsvollen Liganden am Phosphoratom. Die Umsetzung sekundärer Phosphane (Tms₂N)PN(H)R“ mit Azidotrimethylsilan zeigt, dass in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Liganden (R“: Ph, *i*-Pr, *t*-Bu, NTms₂) am Phosphoratom eine zunehmende Verschiebung des Produktmengenverhältnisses von der „NH-“ zur „PH-Form“ zu beobachten ist^[129]. Bemerkenswert ist dabei, dass die Produktverteilung weder durch Erwärmung noch durch längere Lagerung verändert wird. Dies legt den Schluss nahe, dass die Bildung der Produkte auf verschiedenen Reaktionswegen beruht und sie nicht durch Isomerisierung ineinander überführbar sind.

Anhand thermischer Belastungsversuche durch Refluxieren einer Lösung von **74** in THF wird deutlich, dass das Diaminophosphan wie erwartet unter Wanderung eines Protons zum Iminophosphoran **76** umlagert (Schema 5.4).



Schema 5.4: Thermisch induzierte Umwandlung Diaminophosphan **74** – Amino(imino)phosphoran **76**.

Die Konstitution des Amino-PH-Phosphorans **76** konnte durch multinukleare ^{31}P , ^{13}C , ^1H -NMR-chemische Untersuchungen belegt werden. Im Vergleich zu Diamino-Dmp-phosphan **74** führt die Bildung von **76** zu einer hochfeldverschobenen Resonanz (**76**: $\delta = 5.77$ ppm, **74**: $\delta = 48.33$ ppm). Im Gegensatz zum Singulet-Signal von **74** zeigt **76** ein Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten in Höhe von 531.5 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum sind sowohl die Wasserstoffatome der Amino- (δ : 3.53 ppm (s)), wie auch das Wasserstoffatom der Imingruppe (δ : 5.48 ppm (d), $^2J_{\text{P,H}} = 66.80$ Hz) zu detektieren. Der detektierte Molekülpeak von **76** in der massenspektroskopischen Untersuchung bestätigt die in Schema 5.4 aufgeführte Konstitution.

6. Sensorik

6.1. Einführung

Der Grundstein der massensensitiven Sensoren, die Schwingquarzwaage (engl. Quartz-Micro-Balance), wurde von *Sauerbrey* gelegt^[130]. Der Entwicklung dieser so genannten „elektronischen Nasen“ galt in der letzten Zeit besonderes Interesse^[25], da deren Anwendungen in vielfältigen Bereichen des täglichen Lebens zu finden sind. Bereits heute werden Sensoren so z. B. in der medizinischen Diagnostik des Lungenkrebs^[131], in der Arbeitsplatzkontrolle^[25], in der Tierzucht als Ammoniaksensor^[132] und in der Lebensmittelindustrie^[133] genutzt. So rückte kürzlich in der Diskussion um Schadstoffe in Lebensmitteln das krebserregende Acrylamid in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses und zeigte damit die Notwendigkeit und eine Anwendung von „elektronischen Nasen“ auf.

6.2. Aufbau eines Sensors

Der Aufbau der Sensoren basiert auf drei Ebenen. Auf der ersten Ebene, der Erkennungsebene, wird eine zu messende Größe detektiert. Entscheidende Bedeutung kommt hierbei der Selektivität der Erkennungsebene zu, so dass gezielt nur das gewünschte Teilchen, der Analyt, detektiert wird. Des Weiteren ist die Reversibilität der Einlagerung des Analyten in der Erkennungsebene wünschenswert, da der Sensor andernfalls nur zu einer einmaligen Messung fähig ist. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen zwischen Analyt und der Erkennungsebene, der „Wirtschicht“, lassen sich in drei Kategorien, abhängig von den auftretenden Bindungsenergien, aufteilen^[134]. Erstens die Physisorption, die eine sehr schwache Wechselwirkung von bis zu $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beschreibt. Zweitens die Koordination bei der Bildung von Komplexen mit Bindungsenergien zwischen $10\text{-}40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und drittens die kovalente Verknüpfung mit Bindungsenergien bis zu $300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Chemisorption. Die sich anschließende Ebene, der Transducer, wandelt die erhaltene Messgröße in ein elektrisches Signal um. In der dritten Ebene, der transducerspezifischen Elektronik, wird das elektrische Signal erfasst und verarbeitet. In Abbildung 6.1 ist der schematische Aufbau eines Sensors illustriert.

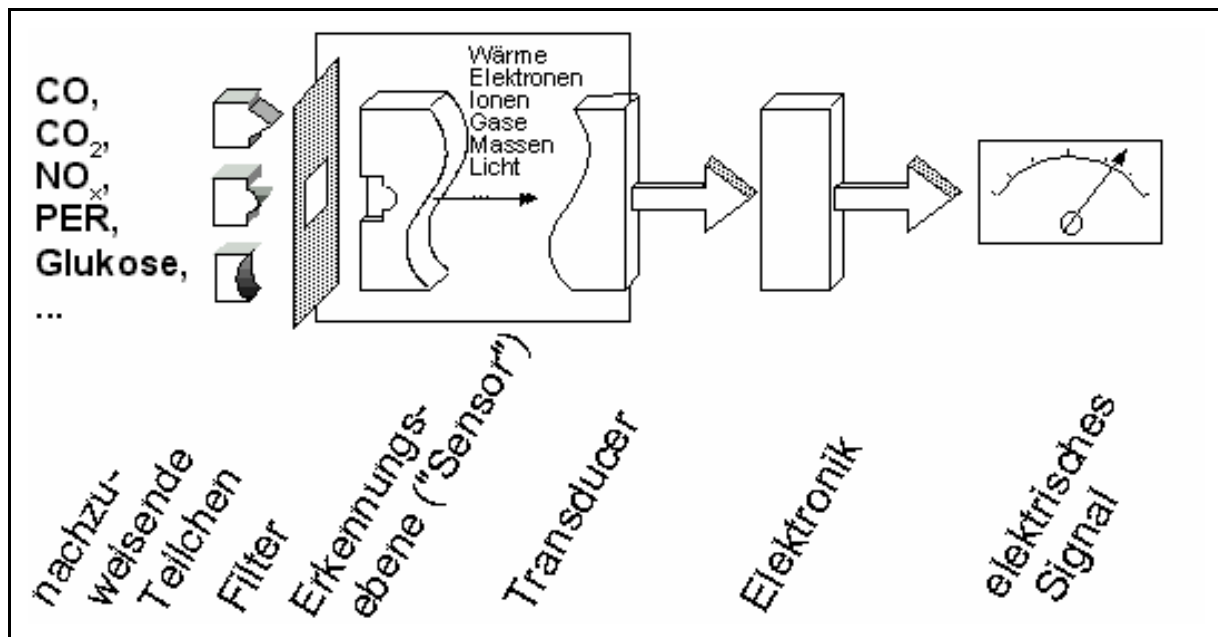


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau eines Sensors^[135].

Obwohl eine Vielzahl von Transducer-Prinzipien bekannt sind (z.B. Flüssig- und Festkörperelektrolyt-, optochemische und photometrische Transducer), beschränken sich die, in dieser Arbeit verwendeten, Sensoren ausschließlich auf die Verwendung der massensensitiven Transducer.

6.3. Die Schwingquarzwaage

Die verwendeten Sensoren nutzen als Transducer das Prinzip der massensensitiven Schwingquarzwaage, QMB (*quartz micro balance*). Der, von den Brüdern *Curie* 1880 entdeckte, piezoelektrische Effekt, der darauf beruht, dass ein piezoelektrischer Kristall bei Druckbelastung ein elektrisches Potential aufbaut, lässt sich umkehren. Dieser Vorgang, dass sich eine piezoelektrische Komponente, eine speziell geschnittene Quarzscheibe (AT-Schnitt) mit aufgetragenen Goldelektroden, bei angelegter Wechselspannung deformiert, wird als Elektrostriktion bezeichnet. Die so angeregte Grundschwingung (10 MHz) ist abhängig von vielen Parametern, u.a. der Masse. Bei der Einlagerung eines Analyten wird so die Gesamtmasse, die auf der Quarzscheibe aufgetragen ist, erhöht und somit die Schwingungsfrequenz der QMB erniedrigt (Abb. 6.2).

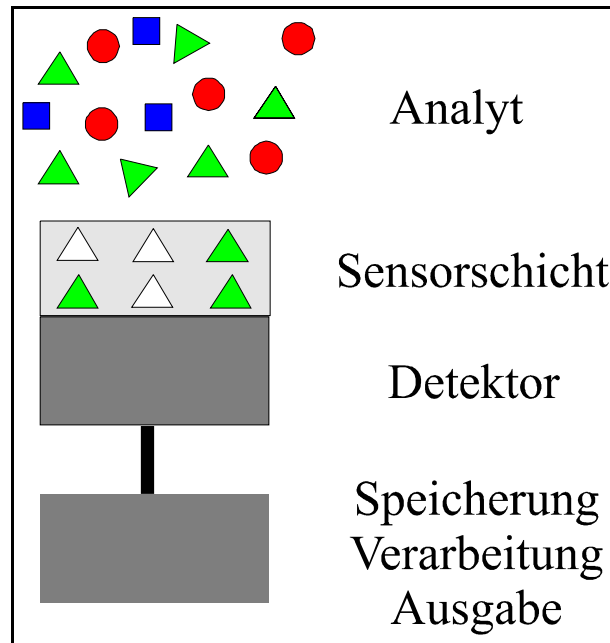


Abb. 6.2: Blockschaltbild eines massensensitiven Sensors^[136].

Dieses Phänomen wurde erstmals 1959 von Sauerbrey^[130] beschrieben und zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Frequenzerniedrigung Δf_F des Schwingquarzes und der Belegung durch eine aufbrachte Analytmassse. Somit resultiert die folgende Formel:

$$\Delta f_F = -\frac{f_0^2}{N\rho F} m_F.$$

f_0 = Resonanzfrequenz
 N = Frequenzkonstante
 ρ = Dichte des Quarzes = 2,658 g/cm³
 F = Elektrodenfläche
 m_F = Masse der Fremdschicht

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist eine die Oberfläche gleichmäßig bedeckende Fremdschicht, die als starr angenommen wird. Die oben aufgeführte Gleichung ist limitiert auf Schichten, die eine Frequenzverschiebung von maximal 2% der Grundresonanzfrequenz des verwendeten Schwingquarzes verursachen. Da die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Schichten eine Frequenzverschiebung von maximal 0,1 % verursachen, hat die Gleichung volle Gültigkeit. Deshalb kann die Masse eines absorbierten Materials ohne Beeinträchtigung durch andere physikalische Materialeigenschaften detektiert werden^[137]. Da der AT-Schnitt des Quarzes einen temperaturabhängigen Verlauf der Resonanzfrequenz aufweist, wurde bei der Konstruktion einer Meßzelle für die Schwingquarz-Sensoren besonderer Wert auf eine ausreichende Thermostatisierung gelegt^[138]. Die Wäageempfindlichkeit der verwendeten Quarze liegt bei $4,4 \cdot 10^{-9}$ g/cm².

Entscheidend für die Erkennung ist somit die Adsorption eines Analyten an der Erkennungsebene. Dies kann am Beispiel der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Für niedrige Partialdrücke des Analyten wird ein linearer Anstieg beobachtet, der bei höheren Partialdrücken abflacht und eine allmähliche Sättigung der sensoraktiven Schicht anzeigt^[139] (Abb. 6.3).

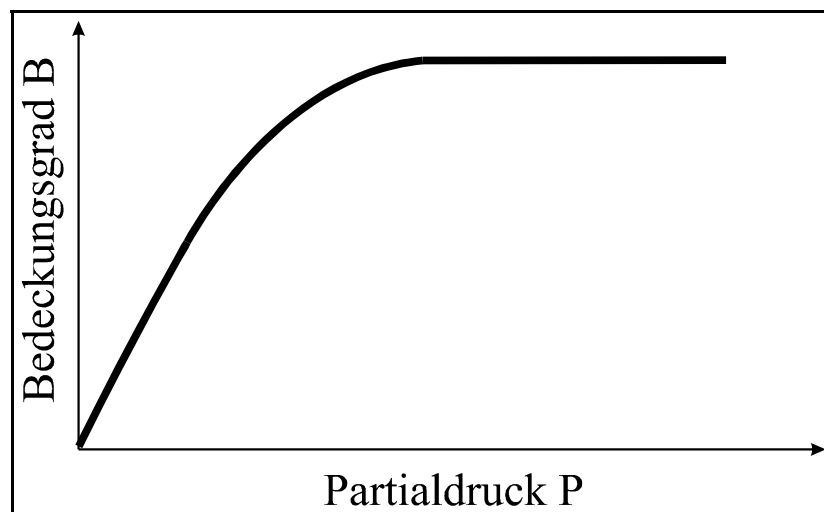


Abb. 6.3: Abhängigkeit der Bedeckung einer Schicht vom Partialdruck^[140].

Wie in Abb. 6.3 ersichtlich, ist der lineare Teil der Langmuir Isotherme der optimale Arbeitsbereich des Sensoreinsatzes. Die Empfindlichkeit des Sensors korreliert mit der Steigung der Isotherme. Einschränkend für die Theorie der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme ist dabei, dass auf der Erkennungsebene eine Monolage des Analyten vorhanden ist. Die Diffusion der adsorbierten Analyte in das Volumen der Wirtsschicht, sowie eine Wechselwirkung der Analytmoleküle untereinander wird nicht berücksichtigt.

6.4. Verlauf einer Sensorantwort

Wird in einer geeigneten Messzelle ein Sensor einem definierten Partialdruck des Analyten ausgesetzt, treten Analyt und Erkennungsebene miteinander in Wechselwirkung. Im Verlauf der Messzeit wird eine Abnahme der Schwingungsfrequenz mit zunehmender Einlagerung des Analyten beobachtet. Nach einiger Zeit tritt ein thermisches Gleichgewicht auf, da die Anzahl der desorbierten Analyte gleich der neu eingelagerten Analyten ist und die Frequenz

erreicht einen stabilen Zustand. Die Phase der Messung bis zum Erreichen der Frequenzstabilität wird Beaufschlagungsphase genannt. Die beobachtete Frequenzerniedrigung ist ein indirektes Maß für Stärke und Art der Wechselwirkung zwischen Analyten und Erkennungsebene. Aufgrund der unterschiedlichen funktionellen Gruppe bei gleichen Partialdrücken zeigen Analyte oft gravierende Unterschiede der Frequenzänderung. Eine solche Sensorschicht wird als selektiv gegenüber einem Analyten bezeichnet. Durch Austausch des Analytgases gegen Stickstoff werden die zuvor eingelagerten Analyten desorbiert, der Schwingquarz kehrt zu seiner Ausgangsfrequenz zurück und ist für den nächsten Messzyklus bereit. Dieser Vorgang wird als Desorptionsphase bezeichnet. Der Verlauf einer Sensorantwort ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

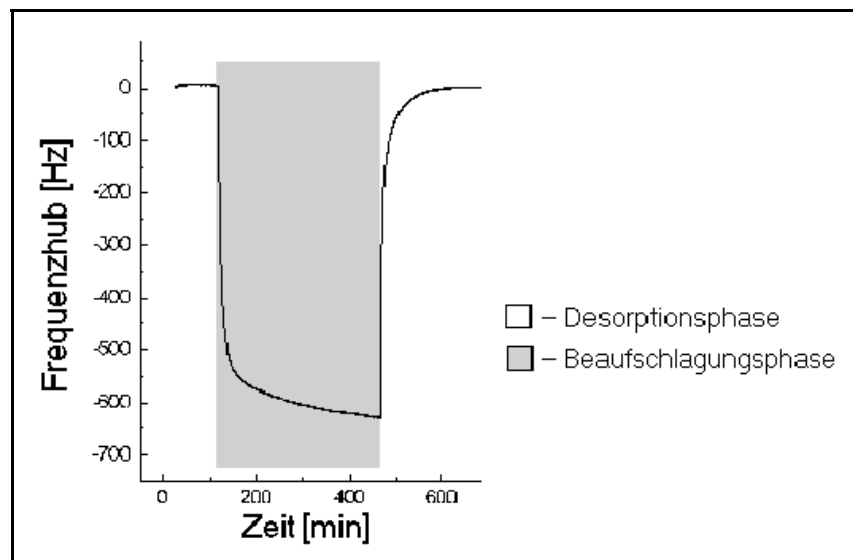


Abb. 6.4: Verlauf einer Sensorantwort.

Wird die Grundfrequenz wieder erreicht so sind die Analyten vollständig desorbiert und die Einlagerung war reversibel. Dies trifft auf alle in dieser Arbeit diskutierten Einlagerungen zu.

6.5. Beschichtungsverfahren

Die Anforderungen an das Beschichtungsverfahren beinhalten neben der Reproduzierbarkeit, der homogenen Bedeckung der Goldelektrode, der Staubfreiheit und der Reinheit der verwendeten Lösungsmittel auch das zerstörungsfreie Aufbringen der sensoraktiven Schicht auf den Schwingquarz. Als Methode der Wahl stellt sich das Elektrospray-Verfahren heraus,

dass im Gegensatz zu anderen bekannten Verfahren (Dropcoating-, Spincoating- und Airbrush-Verfahren) die Verwendung von geringen Substanzmengen zur Beschichtung ermöglicht. Das, aus der Massenspektroskopie entlehene^[141], Elektrosprayverfahren wurde zur Oberflächenbeschichtung modifiziert^[142] und ist in Abbildung 6.5 illustriert.

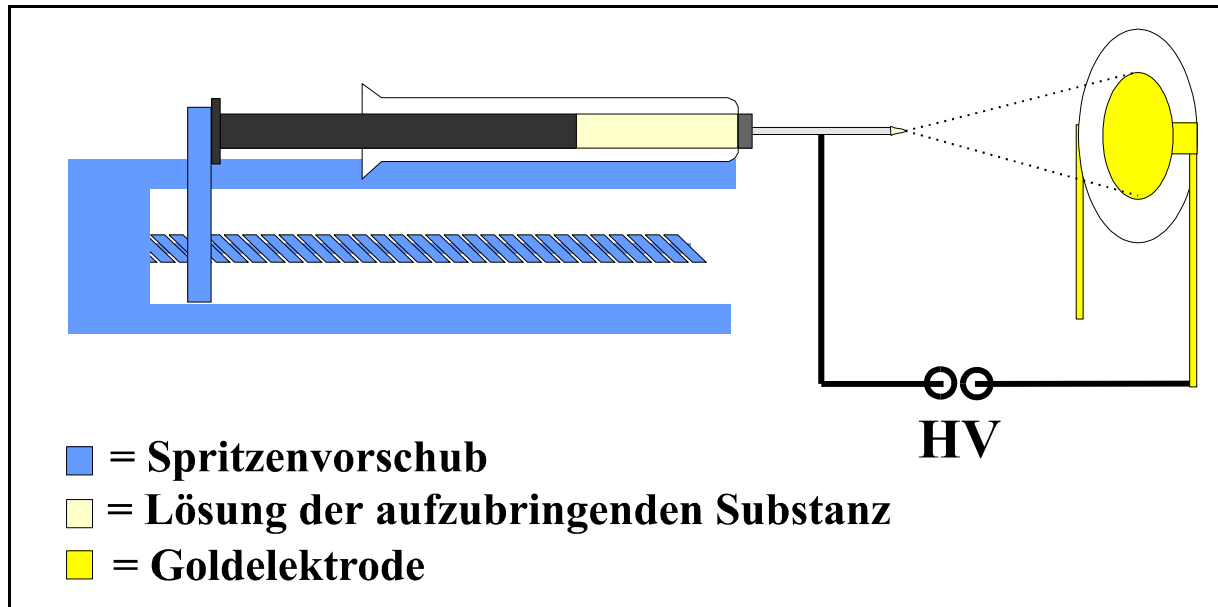


Abb. 6.5: Schematischer Aufbau der Elektrospray-Anlage^[143].

Die zu verwendende Wirtsubstanz wird in einem polaren Lösungsmittel (z. B. THF) gelöst und in einer 10 μ l-Hamiltonspritze aufgenommen. Diese wird in einen Spritzenvorschub gespannt. Durch langsamen, kontinuierlichen Druck auf den Stempel werden austretende Tröpfchen, aufgrund des zwischen Spritzenspitze und Goldelektrode des Schwingquarzes angelegten Hochspannungsfeldes, aufgeladen, zerstäubt und zur Quarzelektrode hin beschleunigt. Dieser fein verteilte Nebel aus Lösungsmittel und Substanz wird als Jetspray bezeichnet, kann mit einer CCD-Kamera beobachtet werden und erlaubt somit Parameter wie Vorlaufgeschwindigkeit, Hochspannung und Sprühwinkel auch während des Beschichtens den lösungsspezifischen Gegebenheiten anzupassen (Abbildung 6.6).

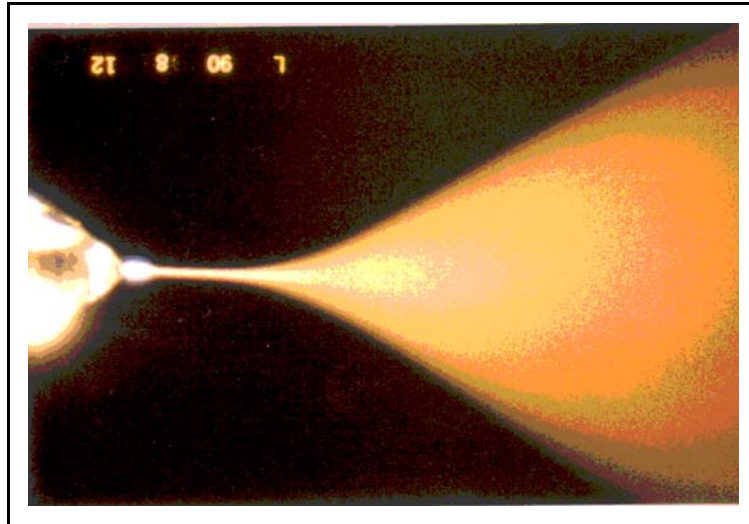


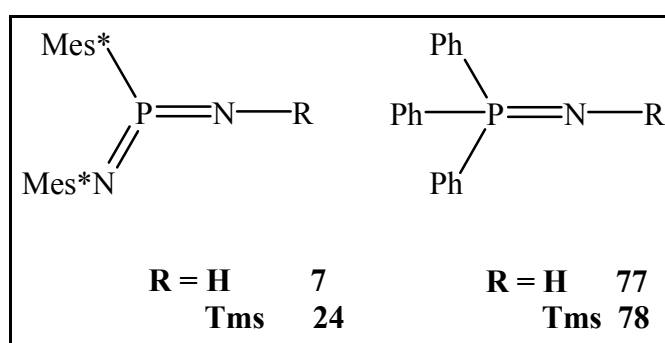
Abb. 6.6: Austretende Tröpfchen bilden den Jetspray-Kegel.

Auf der Beschleunigungsstrecke zwischen Spritze und Elektrode verdampft das Lösungsmittel und erzielt eine homogene Beschichtung der Goldelektrode mit der als Sensorschicht zu verwendenden Substanz. Die dabei auftretende Frequenzerniedrigung des Schwingquarzes kann mittels eines angeschlossenen Oszillators *online* verfolgt werden und ermöglicht so eine hohe Reproduzierbarkeit der aufgetragenen Sensorschichten. Ein weiterer Vorteil des Elektrospray-Verfahrens gegenüber anderen Verfahren liegt in der Materialersparnis, da der Spraykegel durch die angelegte Hochspannung zur Goldelektrode fokussiert wird. Da die verwendeten Substanzen hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind, wurde die Elektrospryanlage den Anforderungen angepasst und von einer Glasapparatur umschlossen^[144]. Über drei am Boden befindliche Einlässe wird die Anlage kontinuierlich mit Inertgas (Stickstoff) geflutet. Das Einbringen des Inertgases über drei Einlässe vermeidet Verwirbelungen des Inertgases und ermöglicht zudem eine stark verbesserte Stabilität der Schwingungsfrequenz. Über einen schmalen Schlitz wird die Spitze der Hamilton-Spritze positioniert. Der Auslass am Kopf des Glasapparates ermöglicht das Entweichen des Inertgases.

6.6. Verwendete Wirtsubstanzen

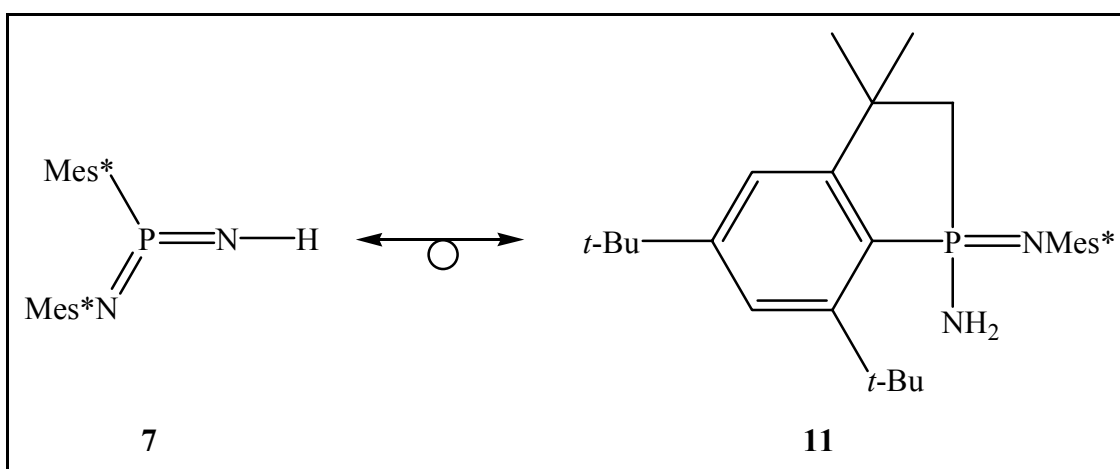
Die verwendeten Wirtsubstanzen beschränkten sich bislang auf Wirtmoleküle, die einen definierten Hohlraum ausbilden. Organische Verbindungen, wie z.B. Polymere^[145], Calixarene^[146] und Dendrimere^[147], sind in der Lage, über die ausgebildeten Cavitäten,

Analyten nach dem Schlüsse-Schloß-Prinzip^[148] einzulagern und wurden im Hinblick auf ihre Eignung als sensoraktive Schichten im Arbeitskreis von Prof. Bargon bereits erfolgreich untersucht^[149]. Die für die o.g. organischen, unpolaren Verbindungen diskutierten Arten der Wechselwirkung mit Analyten, π - σ -Wechselwirkungen oder σ - σ -Wechselwirkungen lassen sich nicht auf die Wechselwirkung der polaren Phosphorane [Bis(imino)phosphorane und (Imino)phosph(or)ane] übertragen. Nachdem durch die Arbeit von *Kreutz* ein inertes Elektrospray-Verfahren zur Aufbringung der Wirtschicht auf den Schwingquarz bereitgestellt worden war, wurden folgende Phosphorane auf ihre Sensoraktivität getestet (Schema 6.1).



Schema 6.1: Überblick der verwendeten Wirtsubstanzen 7,24,77,78.

Um eine Aussage treffen zu können, inwiefern das trigonal-planare Grundgerüst der Bis(imino)phosphorane 7, 24 einen entscheidenden Beitrag zur Sensoraktivität liefert, wurden auch die Phosphorane 77, 78 als Wirtsubstanzen getestet. Ferner wurde das Insertionsprodukt, das Phosphainden 11 mit in die Untersuchungen einbezogen, das thermische sowie säurekatalysiert aus 7 erhalten werden kann (Schema 6.2).



Schema 6.2: Insertionsreaktion des Imido(imino)phosphorans 7 zum Phosphainden 11.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die vorangestellten [Bis(imino)]phosphorane da die ebenfalls untersuchten Iminophosphane Dmp-P=N-Mes* **59**, Mes*-P=N-Mes* **5** sowie das Diphosphen Mes*P=PMes* **54** signifikant schwächere sensorische Potentiale zeigen^[144,150].

6.7. Screening der Wirtsubstanzen

Das sensorische Potential der Wirtsubstanz lässt sich anhand des „Screenings“ abschätzen. Dabei werden die beschichteten Schwingquarze in der Multikomponenten-Gasmischanlage einer Vielzahl an Analyten mit unterschiedlichen Funktionalitäten ausgesetzt. Hierzu zählen alkylierte wie auch arylierte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Die Messung in unterschiedlicher Analytkonzentration erlaubt die Vergleichbarkeit der Analyte, da sich aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der Analyten nicht eine einheitliche Konzentration für alle Analyten einstellen lässt. Daher werden die Analyten einzeln in der Gasmischanlage vermessen. Pro Messvorgang werden vier Wirtsubstanzen einer definierten Konzentration eines Analyten ausgesetzt. Jede Wirtsubstanz wurde auf zwei Quarze (Doppelbestimmung) aufgebracht und vermessen. Obwohl alle Messvorgänge unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, stellten Vergleichsmessungen mit dem Phosphindan **11** sicher, dass keine unerwünschten Insertionsreaktionen der Bis(imino)phosphorane stattgefunden hatten.

In Tabelle 6.1 sind ausgewählte Sensorantworten der Verbindungen **7**, **24**, **77**, **78** gegenüber Analyten aufgeführt^[144,150].

Analyt	7	24	11	77 ^[150]	78 ^[150]
Propanol 500	12 (0.2)	14 (0.23)	0 (0)	8 (0.13)	8 (0.13)
Propanal 500	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Propionsäureremethylester 500	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Propionsäure 500	450 (6.07)	365 (4.93)	444 (5.99)	211 (2.85)	108 (1.46)
Acetonitril 500	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	(0)
Benzonitril 500	130 (1.26)	244 (2.37)	30 (0.29)	95 (0.92)	124 (1.20)
Diethylamin 200	33 (0.73)	0 (0)	12 (0.27)	0 (0)	0 (0)
Triethylamin 200	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Anilin 200	168 (1.80)	162 (1.74)	31 (0.72)	76 (0.81)	36 (0.83)
Dimethylanilin 200	16 (0.13)	0 (0)	6 (0.05)	8 (0.07)	18 (0.15)

Tabelle 6.1: Sensorantworten der Phosphorane gegenüber Analyten. Es wird die Frequenzerniedrigung in Hz. Angegeben. Dies erlaubt einen Vergleich innerhalb einer Zeile. Die Werte in der Klammer sind die auf die molare Masse der Analyten normierten Ergebnisse [Hz/u]. So können alle bei gleicher Konzentration gemessenen Analyten miteinander verglichen werden.

6.8 Theroretische Berechnungen und Diskussion

Ein Vergleich der Röntgenstrukturanalyse von **7** (Abb. 6.7).mit dem berechneten Modell **7'** zeigt eine große Übereinstimmung (Abb. 6.8).

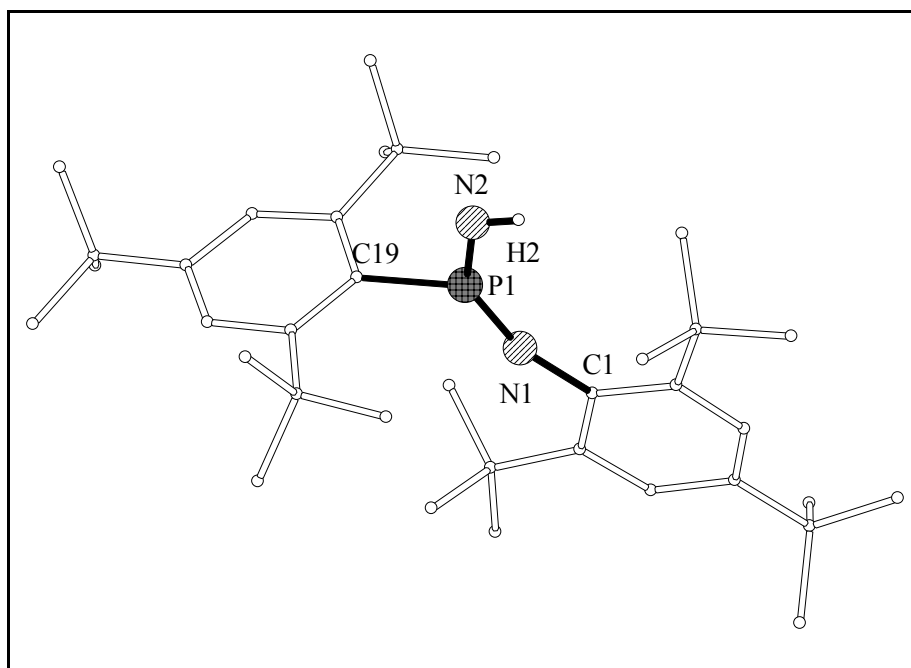


Abb. 6.7: Molekülstruktur von Imido(imino)phosphoran **7** im Festkörper^[20].

Um ein besseres Verständnis der Sensoraktivitäten zu erhalten wurden von Nyulaszi^[151] quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um eine Wechselwirkung zwischen den Wirten **7**, **24**, **77**, **78** und den Analyten zu modellieren. Dabei wurden die *para-tert.*-Butyl-Gruppen der Supermesitylenreste vernachlässigt, um die Berechnungszeiten zu senken. Das resultierende Molekül wird im Folgenden als **7'** bezeichnet. Die glättenden Effekte der *ortho-tert.*-Butyl-Gruppen wurden weiterhin berücksichtigt, um die Umgebung des zentralen Phosphoratoms zu simulieren. Die B3LYP/6-31+G* Strukturen von **7'** und **77** sind in Abbildung 6.8 illustriert.

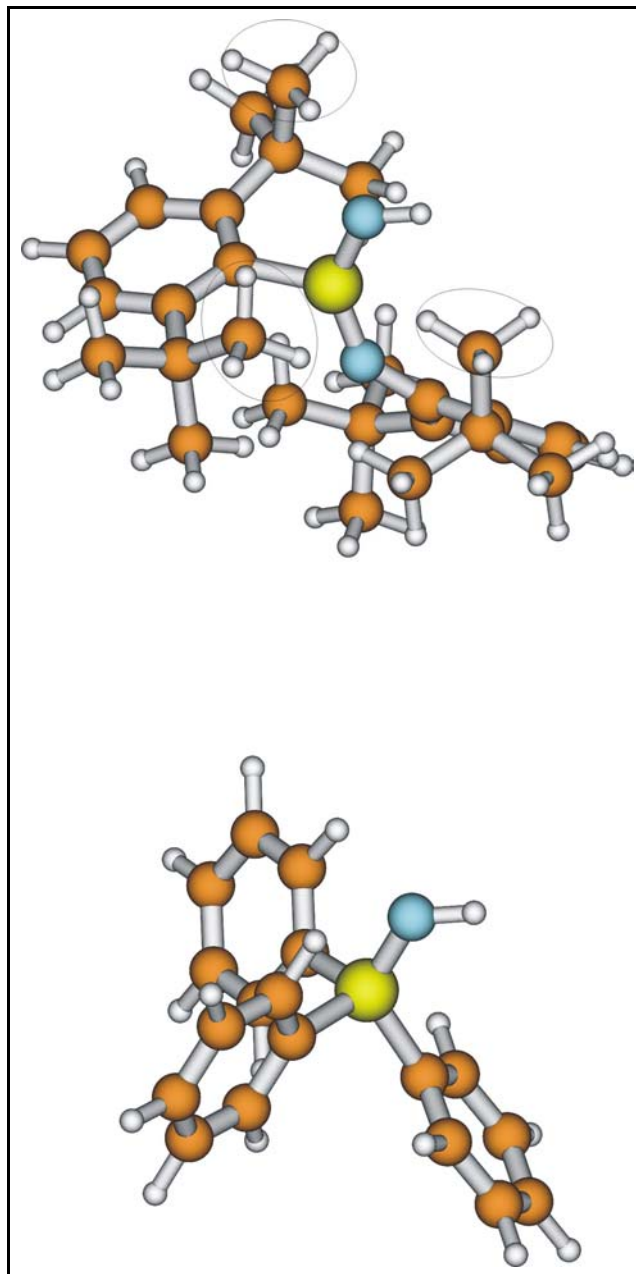


Abb. 6.8: Berechnete Strukturplots von **7'** und **77**^[152].

Der Supermesitylenrest am Phosphoratom ist orthogonal zum zentralen NPN-Grundgerüst angeordnet, um die sterische Abstoßung zu minimieren. Der Winkel des imingebundenen Arylrestes zur NPN-Ebene ist kleiner als 90° . Durch die Arylreste werden sowohl das Iminstickstoffatom, wie auch das Phosphoratom effektiv abgeschirmt, während das Stickstoffatom der NH-Einheit für eine Wechselwirkung mit einem Substratmolekül weniger abgeschirmt ist. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NMes}^*)=\text{NH}$ **7** zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem berechneten Modell (Winkels der P-Arylrestes zum NPN-System: 88° , Winkels der N-Arylrestes zum NPN-System: 8°). Übereinstimmend mit der

Röntgenstrukturanalyse konnte anhand der Berechnungen gezeigt werden, dass eine *cis*-Anordnung des Wasserstoffatoms der Iminfunktion gegenüber der *trans*-Anordnung bei Verwendung des B3LYP/6-31+G*-Levels um 1.7 kcal/mol stabiler ist. Daher wird diese Anordnung für die folgende Diskussion berücksichtigt. Das aktive Zentrum einer Wechselwirkung mit einem Analyten, (N=H-Einheit) ist in beiden Fällen von den *tert.*-Butylgruppen eingebettet. Die optimierte Geometrie von **77** zeigt Übereinstimmungen zu **7'**. So ist das Phosphoratom von den Phenylresten umgeben wohingegen die N-H-Einheit frei liegt. Die elektrostatischen Oberflächenpotentiale von **7'** und **77** zeigen für beide Verbindungen vergleichbare Polaritäten (Abbildung 6.9).

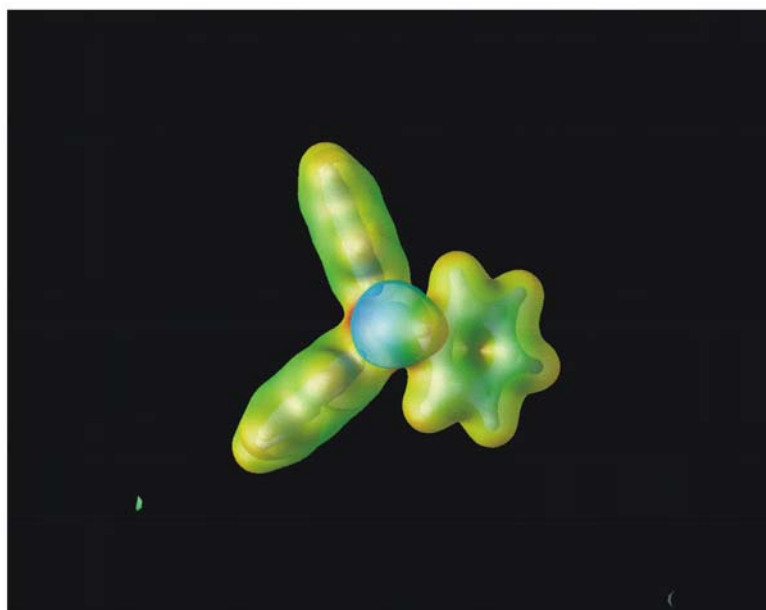
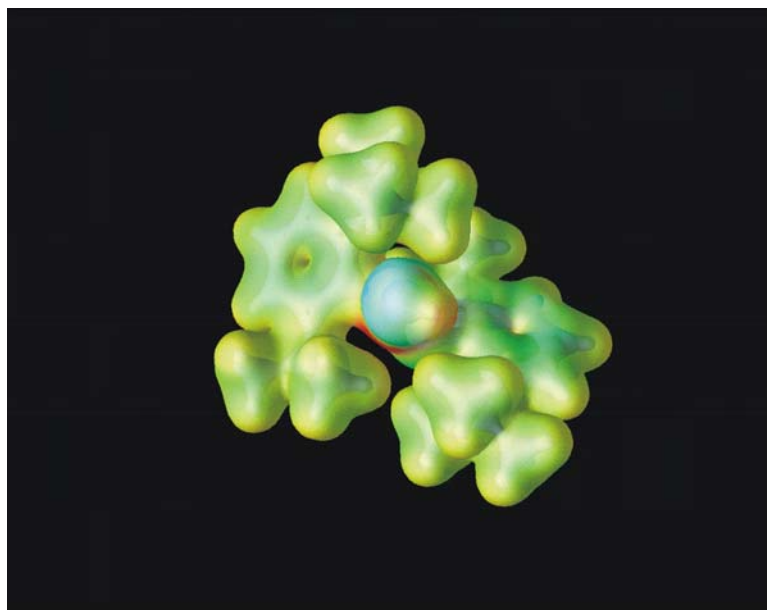


Abb. 6.9: Berechnete Oberflächenpotentiale von 7' und 77.

Da das Imin-Wasserstoffatom des Bis(imino)phosphorans 7' im Vergleich zum Iminophosphoran 77 geringfügig stärker polarisiert ist, kommt als Hauptfaktor für die Wirtmolekül-Analyt-Wechselwirkung die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke in Betracht. Um die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zu untersuchen, wurden die Säure- und Basenstärke der verwendeten Wirtsubstanzen durch Berechnungen ihrer Protonenaffinität und Ionisierungsenergien berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Basizität des Bis(imino)phosphorans 7' sehr viel größer im Vergleich zu anderen Aminen ist, und der von

77 nahekommst, die als eine der stärksten nicht-ionischen Basen bekannt ist^[153]. Daraus lässt sich ableiten, dass Verbindung **7'** über das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffatoms mit Säuren eine Wasserstoffbrücke ausbilden sollte. Die Ionisierungsenergie von **77**, wie auch die der Amine Anilin und *N,N*-Dimethylamin, sind im Vergleich zu **7'** größer. Daraus kann geschlossen werden, dass **7'** und **77** über das Iminstickstoffatom mit Säuren als Wasserstoffbrückenakzeptor eine Wasserstoffbrücke ausbildet, aber allein **7'** über das azidere Wasserstoffatom der NH-Einheit ebenfalls als Wasserstoffbrückendonator fungieren kann. In Tabelle 6.1 sind die berechneten Protonenaffinitäten und Ionisierungsenergien (in kcal/mol) von **7'**, **77**, Anilin und *N,N*-Dimethylanilin aufgeführt.

Verbindung	Protonenaffinität [kcal/mol]	Ionisierungsenergie [kcal/mol]
Mes [*] P(NMes [*])NH 7'	252.0	349.6
Ph ₃ PNH 77	265.5	381.4
Phosphainden 11	235.1	n.b.
Anilin PhNH ₂	217.2	373.2
Diethylamin Et ₂ NH	234.9	395.8

Tabelle 6.2: Protonenaffinitäten und Ionisierungsenergien auf B3LYP/6-31+G*-Level von **7'**, **52**, Anilin und *N,N*-Dimethylamin.

Betrachtet man die sensorische Aktivität der Wirtschichten **7'**, **24**, **11** in Bezug auf die Analyten der Propyl-derivate so zeigt sich, dass die sensorische Antwort auf Propanol (**7'**: 12 Hz, **24**: 14 Hz), und Propionsäure (**7'**: 450 Hz, **24**: 365 Hz) mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms von **7'** und **24** als Donor erklärt werden kann. Weder Propanal noch der Ester ist in der Lage, eine Wasserstoffbrückenbindung zu den Wirtschichten auszubilden. Propanol als schwache Säure erniedrigt die Schwingungsfrequenz des Quarzes relativ gering, wohingegen die Propionsäure aufgrund ihrer Säurestärke eine deutliche höhere Sensorantwort hervorruft.

Desweiteren wurden die Analyten Acetonitril und Benzonitril untersucht, da nur das arylierte Benzonitril (**7'**: 130 Hz, **24**: 244 Hz) eine starke Sensorantwort gegenüber **7'** zeigt. Die durch Geometrieoptimierung erhaltenen Komplexe sind in Abbildung 6.10 aufgeführt.

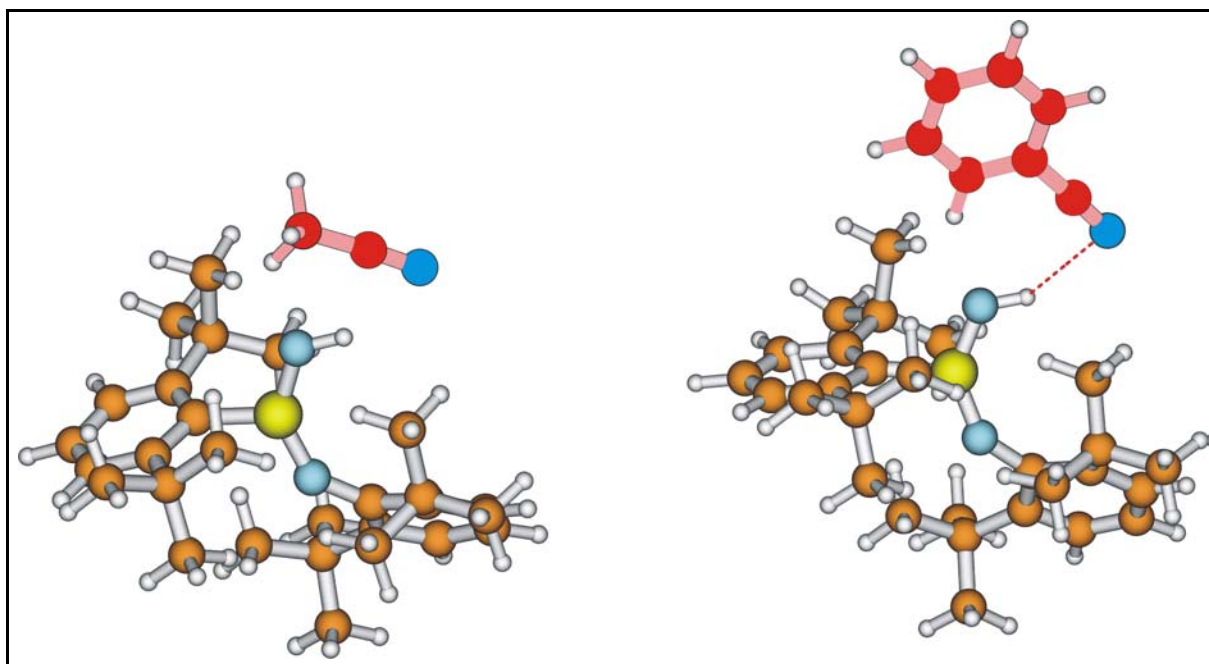


Abbildung 6.10: Geometrie optimierte Komplexe von **7'** mit Aceto- und Benzonitril^[151].

Bei beiden Komplexen liegt eine Wechselwirkung zwischen der Iminfunktion von **7'** und der Nitrilfunktion vor. Das Stickstoffatom der Nitrilfunktion fungiert als Wasserstoffakzeptor, aber auch ein Wasserstoffatom des Alkyl- bzw. der Arylrestes ist an der Wirtschicht-Analyt-Wechselwirkung beteiligt. Wasserstoffbrückenbindung unter Beteiligung von Wasserstoffatomen von Alkyl- bzw. Arylresten sind von *Jensen et al* untersucht^[154]. Es ist daher bekannt, dass die Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindungen von dem Winkel C-H---X (X = das elektronegative Atom der Wasserstoffbrücke) beeinflusst wird. Bei linearem Winkel wird diese minimiert. Durch Vergleich der zwei Strukturen ist es offensichtlich, dass im Fall des Benzonitrils sich beide wechselwirkenden Zentren (H_{Aryl} - und das N-Atom) besser für eine Wechselwirkung annähern können als die H_{Alkyl} - und N-Atome des Acetonitrils, da in diesem Fall die Winkel wesentlich weniger linearer sind.

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zeigt sich in den Sensorantworten von **7'** mit Diethylamin (**7'**: 33 Hz, **24**: 0 Hz) und Triethylamin (**7'**: 0 Hz, **24**: 0 Hz). Während mit Diethylamin als Analyt die Möglichkeit zur Ausbildung zweier Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist, zeigt die optimierte Struktur, dass nur eine Wasserstoffbrücke mit dem Wasserstoffatom der Iminfunktion von **7'** als Wasserstoffdonor ausgebildet wird (Abbildung 6.11).

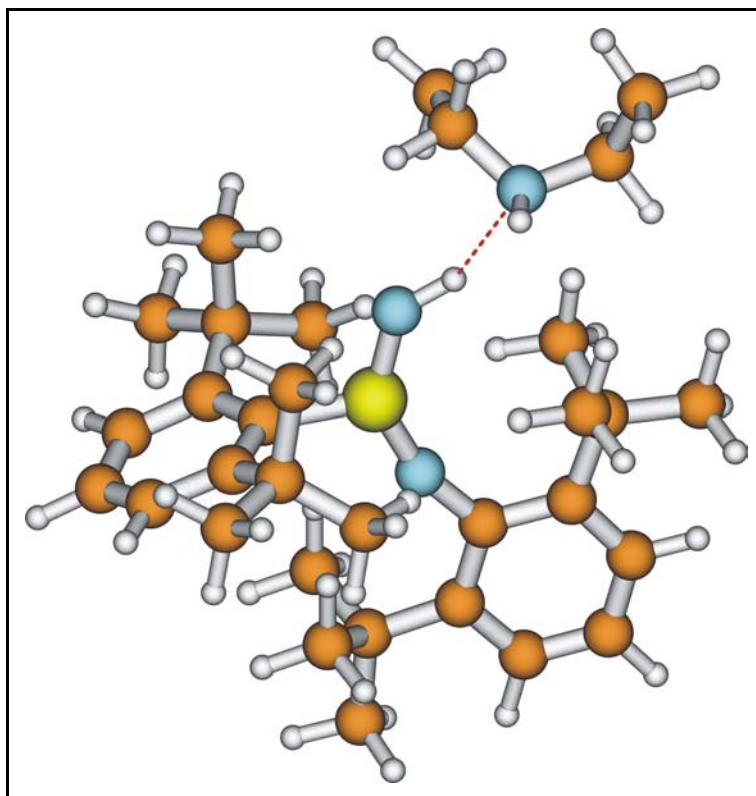


Abbildung 6.11: Theoretisch berechnete Wechselwirkung zwischen 7' und Diethylamin^[151].

Die berechneten Protonenaffinitäten und Ionisationsenergien von 7' (siehe Tab.6.2) geben hierbei Aufschluss. Die Ionisationsenergie von 7' ist gegenüber Diethylamin um 45 kcal/mol schwächer, wohingegen die Differenz der Protonenaffinität nur 17 kcal/mol beträgt. Daher besteht keine stabile Struktur in der das Wasserstoffatom des Diethylamins an einer Wechselwirkung beteiligt ist. Die berechnete Struktur des Triethylamins^[155] veranschaulicht, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms nicht an einer Wasserstoffbrücke teilnehmen kann, da das freie Elektronenpaar von den Ethylgruppen sterisch effektiv abgeschirmt wird (Abb. 6.11).

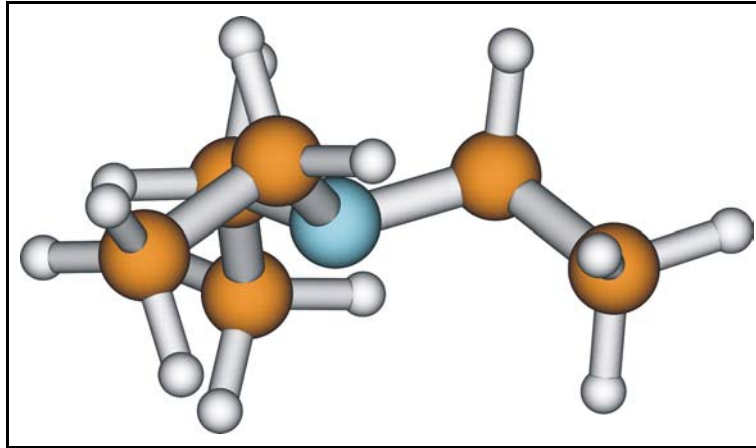


Abbildung 6.12: Theoretisch berechnete Struktur des Triethylamins^[151].

Bei der Wechselwirkung zwischen **7'** und Anilin liegt die umgekehrte Situation vor (**7'**: 350 Hz, **24**: 326 Hz). Die Basizität des Anilins ist gegenüber **7'** um 35 kcal/mol verringert, während die Differenz der Azidität nur 24 kcal/mol beträgt. Die optimierte Struktur zeigt, dass das Wasserstoffatom der Aminfunktion des Anilins als Donor in der Wasserstoffbrücke fungiert (Abb. 6.11). Der berechnete Abstand zweier Wasserstoffatome der *ortho*-tert.-Butylgruppe (280-290 pm) zum Anilin-Stickstoffatom begründet die Annahme einer zusätzlichen schwachen Wechselwirkung.

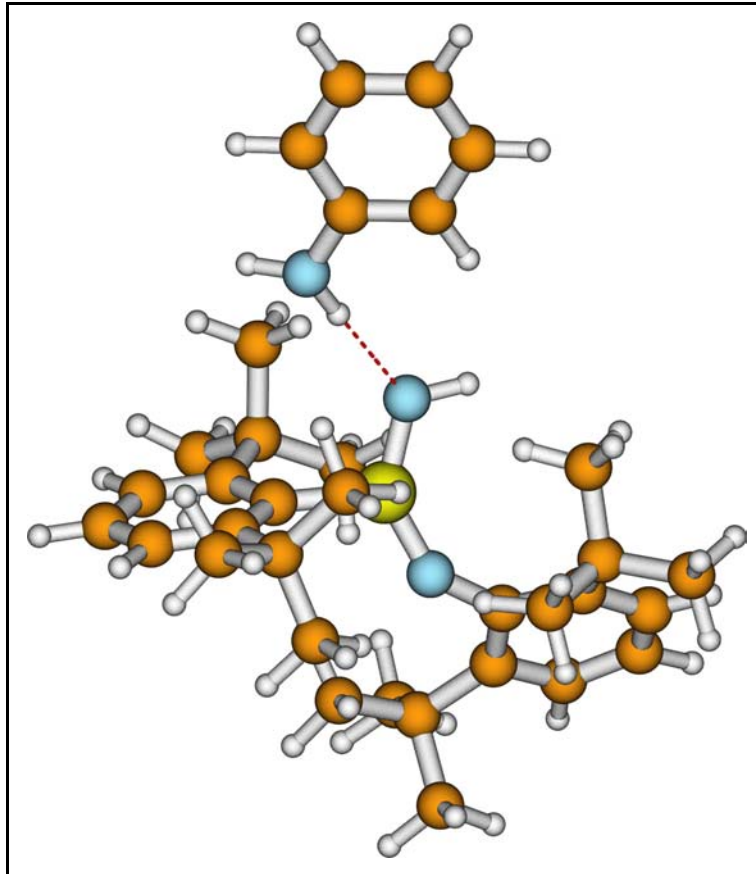


Abbildung 6.13: Theoretisch berechnete Wechselwirkung zwischen 7' und Anilin^[151].

In Übereinstimmung hiermit besteht zwischen 7' bzw. 24 und dem methylierten Dimethylanilin nur eine sehr schwach ausgeprägte Wechselwirkung und somit eine minimale Frequenzerniedrigung des Schwingquarzes (7': 16 Hz, 24: 0 Hz).

7. Zusammenfassung

Bei der vorliegenden Arbeit wurde zunächst in Kapitel 2 die Syntheseveruche eines potentiellen, silylsubstituierten Imido(imino)phosphorans des Types $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NH})=\text{NTms}$ **13** vorgestellt. Hierbei zeigte sich, dass die Einführung eines Trimethylsilylsubstituenten eine Stabilisierung des NH-substituierten Phosphorans aufgrund der zu geringen sterischen Abschirmung des NPN-Grundgerüsts nicht ermöglicht. Dieser Befund wurde bestätigt durch die Synthese des Azidophosphans **12**, sowie der direkten Folgeprodukte Diazadiphosphetidin **15** und Amino(azido)trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphoran **16**. Diese Thermolyseprodukte belegen eindeutig, dass ein intermediär vorliegendes Imido(imino)phosphoran **13** zwar existiert, aber aufgrund geringer Stabilität weiterreagiert. Durch Variation der Thermolysebedingungen konnte zudem ein weiteres bicyclisches Insertionsprodukt **19** isoliert werden.

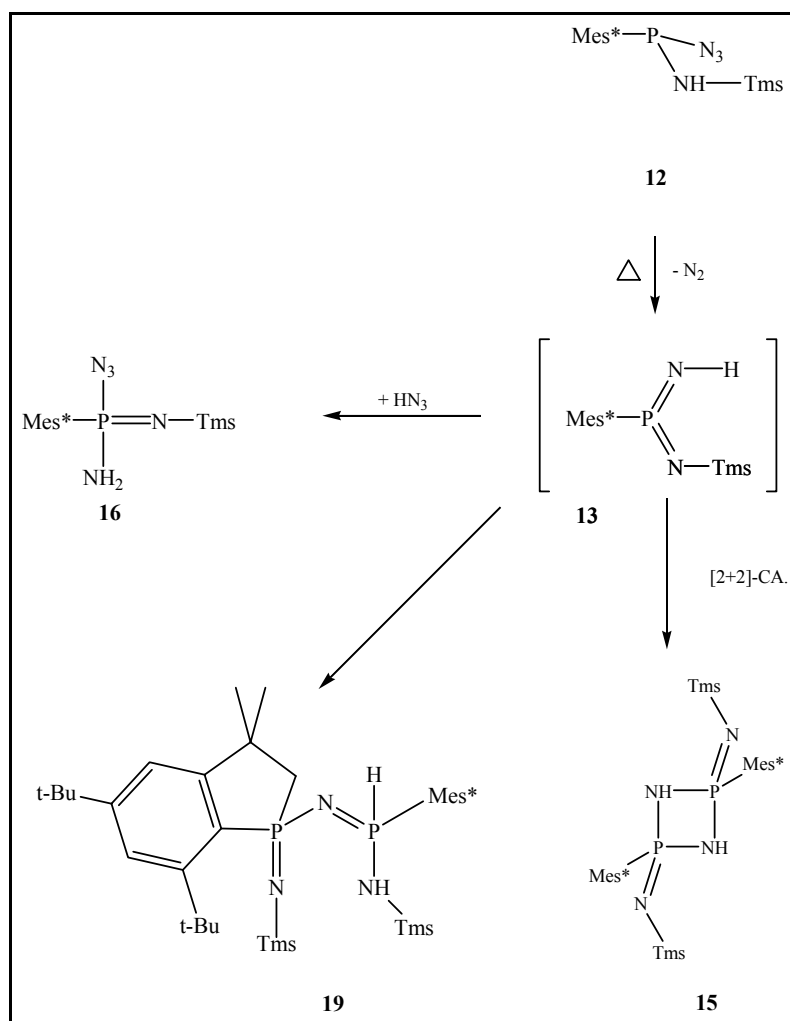


Abb. 7.1: Versuche zur Darstellung des silylierten Imido(imino)phosphorans **13**.

Aufbauend auf den Arbeiten des Arbeitskreises^[20,21], wurden neue Derivate des Imido(imino)phosphorans $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NH})=\text{NMes}^*$ **7** synthetisiert und vollständig charakterisiert. Neben der Darstellung eines weiteren geeigneten Synthons für die Folgechemie, dem Kalium-imido(imino)phosphorans **31**, wurden die Auswirkungen einer Variation des sterischen Anspruches der Substituenten am Iminstickstoffatom auf das NPN-Gerüst untersucht. Die Darstellung silylsubstituierter (**38**), sowie bis dato unbekannter höherer Homologe der 14. Gruppe in Form der germyl- (**43**) und stannyl-substituierten (**44**, **46**) Bis(imino)phosphorane ermöglichte eine Diskussion der Auswirkung der Ligandvariation am Iminstickstoffatom auf die Geometrie des planaren NPN-Grundgerüsts. Desweiteren gelang die Synthese und röntgenstrukturanalytische Untersuchung des „end on“-Titanokomplexes $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NTiCp}_2\text{Cl})=\text{NMes}^*$ **48** und des Quecksilber-verbrücktes Bis(imino)phosphoran $\text{Mes}^*\text{P}(=\text{NMes}^*)=\text{N-Hg-N}=\text{P}(=\text{NMes}^*)\text{Mes}^*$ (**52**).

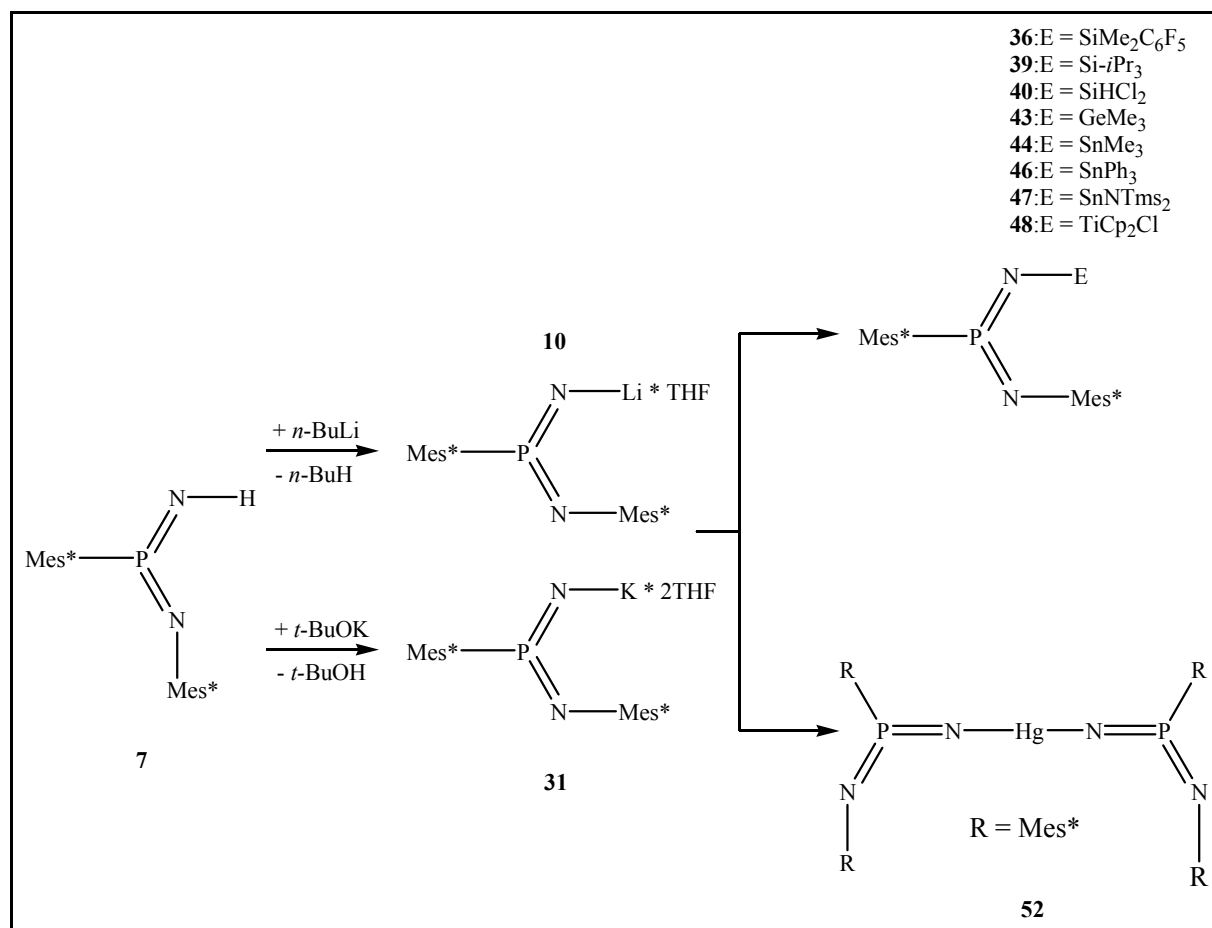


Abb. 7.2: Derivatisierung des Imido(imino)phosphorans **7**.

Nach der Variation am Iminstickstoffatom wurde die Möglichkeit untersucht, durch Variation des arylierten Liganden am Phosphoratom zu einem potentiellen neuen

Imido(imino)phosphoran **67** zu gelangen. Durch die Wahl des Dmp-Liganden (2,6-Dimesitylphenyl) sollte die bekannte thermisch katalysierte Insertionsreaktion des Mes*-Substituenten vermieden und dadurch eine besser nutzbare Synthesemöglichkeit der Derivate erzielt werden. So konnte als Edukt der Synthesewege zum Imido(imino)phosphoran Dmp-P(=NH)=NMe^{*} **67** das Dichlorphosphan Dmp-PCl₂ **55** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Das Iminophosphan Dmp-P=N-Mes^{*} **59** zeigte zudem durch eine CV-Messung eine ungewöhnliche Stabilität des radikalischen Anions. Die Synthese des Azidophosphans **57** bzw. die sich anschließenden Versuche, thermolytisch oder photolytisch eine Stickstoffabspaltung zu induzieren, um zum Imido(imino)phosphoran **67** zu gelangen, blieben jedoch aufgrund der außerordentlich großen Stabilität des Azidophosphans **57** erfolglos (Abb. 7.3).

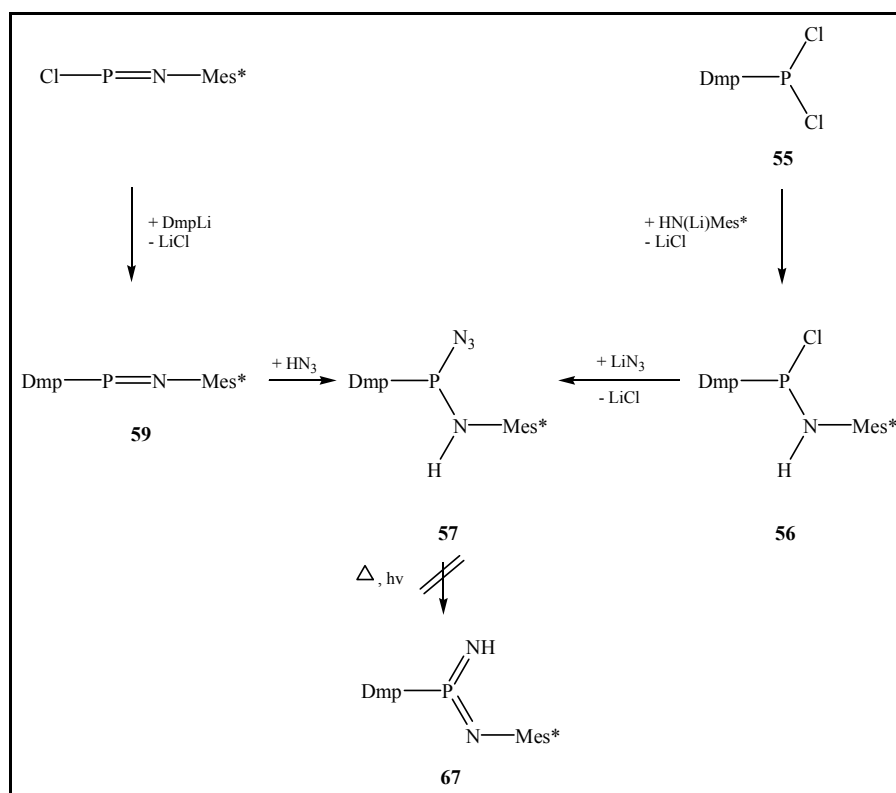


Abb. 7.3: Versuche zur Darstellung des Dmp-substituierten Imido(imino)phosphorans **67**.

Die Verwendung des Dmp-Liganden ermöglichte aber die Synthese des Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-phosphans **74**, das neben dem $\text{Cp}^*\text{P}(\text{NH}_2)_2$ und dem $t\text{-BuP}(\text{NH}_2)_2$ erst das dritte, bei tiefen Temperaturen stabile Diaminophosphan darstellt. Neben der Stabilisierung durch die Komplexbildung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ **75** konnte gezeigt werden, dass ein prototropes Gleichgewicht zwischen der „NH“ **74** und der „PH“-Form **76** vorliegt (Abb. 7.4).

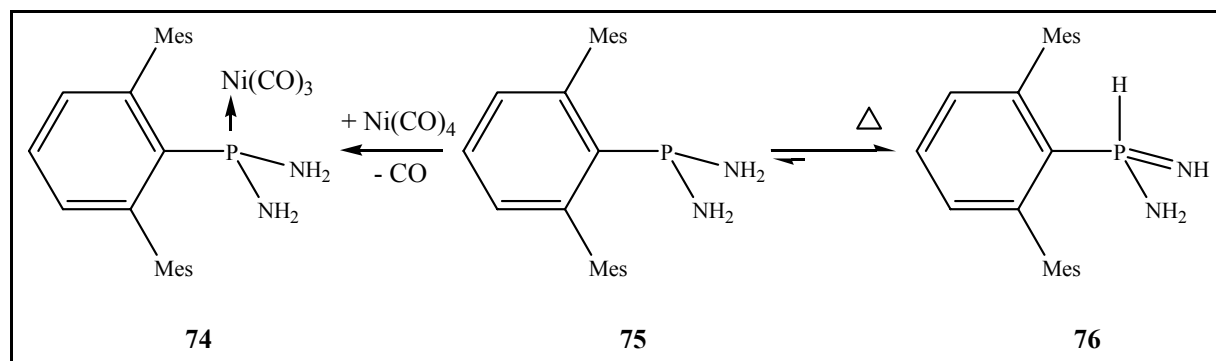


Abb. 7.4: Darstellung des Diaminophosphans **74**, der „PH“-Form **76**, sowie des Komplexes **75**.

Die Bedeutung des Imido(imino)phosphorans **7**, der Bis(imino)phosphorane und Iminophosphorane als Wirtschichten für die selektive, qualitative und quantitative Detektion organischer Analyten wird anhand ausgewählter Beispiele beschrieben. Hierbei weisen Bis(imino)phosphorane eine exzellente Sensoraktivität, sowie einer sehr gute Selektivität gegenüber elektronenarmen Aromaten wie auch Nichtaromaten auf. Anhand theoretischer Berechnungen konnte erstmals die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wirtschicht und Analyt belegt werden. Eine Analyse der elektronischen Wechselwirkung zwischen [Bis(imino)]phosphoran/ Iminophosphan und Analyt ergab, dass der Polarität des allylischen R-P(=NR)₂-Stammsystems für die Einlagerungen des Analyten eine zentrale Bedeutung zukommt und dass sich das Substitutionsmuster maßgeblich auf die Selektivität auswirkt.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Arbeitsbedingungen

Aufgrund der Oxidations- und der Hydrolyseempfindlichkeit der Mehrheit der verwendeten Substanzen wurden alle Reaktionen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von über P_4O_{10} getrocknetem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden gereinigt und getrocknet^[156]. Die Dosierung und Zugabe geringer Flüssigkeitsmengen erfolgte mit Kunststoffinjektionsspritzen.

Zu Arbeiten mit Stickstoffwasserstoffsäure ist anzumerken, dass aufgrund der Explosionsgefahr von HN_3 , sowie deren toxischen, teratogenen^[157] und mutagenen^[158] Eigenschaften unter keinen Umständen Konzentrationen von 5% überschritten werden.

Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden nach Literaturangaben synthetisiert:

Ph_3PNTms ^[159],

Ph_3PNH ^[160],

Bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilyl)iminophosphan^[161],

(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-(trimethylsilyl)iminophosphan^[162]

Dmpl^[163],

(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)bromid^[21],

(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)-chloriminophosphan^[21],

2,6-Dimesitylphenyliodid^[164]; eine optimierte Darstellung wurde nach der folgenden Arbeitsvorschrift durchgeführt^[165].

Magnesium (4.89 g, 0.201 mol) werden in 50 ml THF vorgelegt, mit 0.3 ml MeI angeätzt und zum Sieden erhitzt. Mesitylenbromid (39.8 g, 0.2 mol) in 50 ml THF wird unter Reflux zugetropft. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden refluxiert. Para-chlorbenzol (11.03 g, 0.075 mol) werden in 100 ml THF auf -80°C gekühlt und langsam *n*-Butyllithium (51.56 ml, 0.0825 mol) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei tiefer Temperatur wird die Grignard-Verbindung langsam zugetroft. Man lässt die Reaktionslösung über Nacht auftauen. Nach dreistündigem Rühren wird die Lösung auf 0°C gekühlt und Iod (37.8 g, 0.150) zugesetzt. Über Nacht wird die Reaktionslösung gerührt und eine Natriumsulfidlösung (30g in 100 ml Aqua dest.) zugegeben. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden nach einmaligem Waschen mit Wasser in einem Gemisch aus Ethanol (120 ml) und Benzol (20 ml) umkristallisiert.

Ausbeute: 60 g (75 %)

Alle übrigen Verbindungen wurden über den Handel bezogen oder aus Lagerbeständen entnommen und aufgereinigt worden.

8.2 Instrumentelle Analytik

Kernresonanzspektroskopie

Chemische Verschiebungen werden in δ -Werten [ppm] angegeben. Der Konvention entsprechend werden Tieffeldverschiebungen relativ zum verwendeten Standard mit positivem Vorzeichen angegeben. Alle Spektren wurden auf einem AMX 300 der Firma Bruker und, falls nicht gesondert aufgeführt, bei Raumtemperatur gemessen.

^{31}P -NMR: 121.499 MHz; externer Standard: 85%ige *o*-Phosphorsäure

^1H -NMR: 300.113 MHz; interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel (bezogen auf Tms = 0)

^{13}C -NMR: 74.478 MHz; interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

Frau K. Prochnicki danke ich an dieser Stelle für die Durchführung der NMR-Messungen sowie die Einweisung in die Bedienung des NMR-Gerätes.

Röntgenstrukturanalyse

Nonius-Kappa CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$]. Die Strukturlösung erfolgte mit den Programmen SHELXS 97¹⁶⁶ und SHELXL 97¹⁶⁷.

Herrn Dr. M. Nieger und Herrn Dr. J. Daniels danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Massenspektrometrie

Masslab VG 12-250, VG Instruments, Altricham (GB), EI (Direkteinlass)

Herrn Dr. J. Tirrée danke ich für die Einweisung sowohl in die Messtechniken, Reparaturen des Gerätes wie auch die Anfertigung einiger der Spektren.

Cyclovoltammetrie

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale wurden mit einem Potentiostat-Galvanostat EG&G Parc Modell 173 und Modell 176 der Firma Princeton Applied Research vermessen. Als Arbeitselektrode diente ein Platindraht, als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Das als Leitsalz eingesetzte Tetra-*n*-butylammoniumtetrafluoroborat hatte in der Messlösung eine Konzentration von ca. 0.2 mol/l.

Infrarotspektroskopie

FT-IR Vektor 22, Firma Bruker, Lösung in NaCl-Küvette (0.051 mm)

Bandenintensitäten: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach)

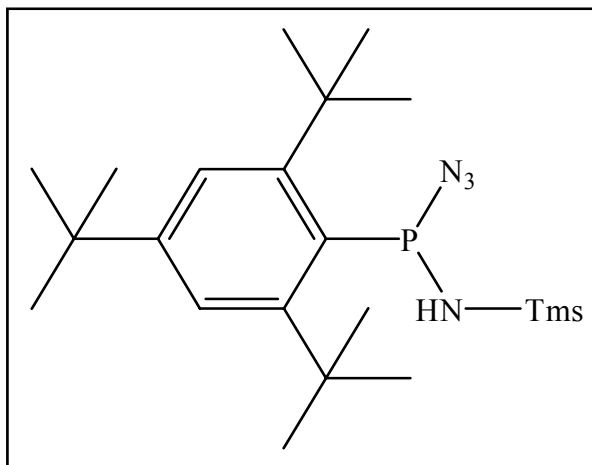
Schmelzpunktbestimmung

Firma Büchi, Flavil (CH), Messung in abgeschmolzenen Kapillaren, keine Fadenkorrektur.

8.3 Umsetzungen mit Stickstoffwasserstoffsäure

Bei Umsetzungen mit Stickstoffwasserstoffsäure ist darauf zu achten, dass eine Konzentration von 8% nicht überschritten wird. Des Weiteren ist ein Donor-Solvens zu verwenden (THF, Et₂O). Die Gefahr der Stickstoffwasserstoffsäure ist aufgrund der explosionsartigen Zersetzung, sowie der extrem toxischen, teratogenen und mutagenen Wirkung nicht zu unterschätzen^[168,169]. Der wiederholte Kontakt mit Stickstoffwasserstoffsäure führt zudem zu einer Überempfindlichkeit.

8.4 Umsetzungen

Azido-trimethylsilylamino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphan **12**

2.55 g (7.0 mmol) des (2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-(trimethylsilylimino)phosphans **3** werden in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenk wird 0.89 g (7.7 mmol) Azidotrimethylsilan in 20 ml THF vorgelegt und 0.25 g (7.7 mmol) Methanol zugegeben und zehn Minuten gerührt, bevor die Reaktionslösung zum Iminophosphan zugetropft wird. Hierbei schlägt die Farbe der Reaktionslösung von rot nach gelb um. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in THF bei 5 °C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: $C_{21}H_{39}SiN_4P$ Molmasse: 406.63

Ausbeute: 2.05 g (72 %)

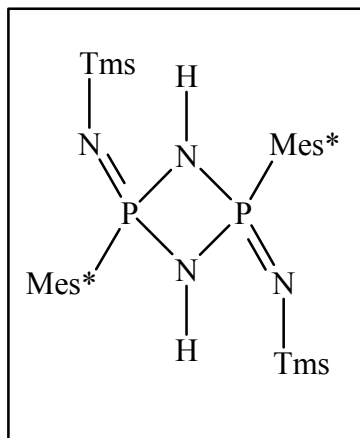
Schmelzpunkt: 60-62 °C

$^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 97.28$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.33	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 2.39 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	2.78	(Sbreit)		NH
	1.61	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.23	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	0.10	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	156.65	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 6.25 \text{ Hz}$	PCCCH
δ [ppm], C_6D_6	149.83	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 1.76 \text{ Hz}$	PCCCC
	138.26	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 188.11 \text{ Hz}$	PC
	125.54	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 10.31 \text{ Hz}$	PCC
	39.79	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 4.62 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	34.88	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	33.92	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	32.28	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.67	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Massenspektrum [m/z (%)]:		$\text{M}^{\cdot+} - \text{N}_3$	364	(43)
(EI)		$\text{M}^{\cdot+} - \text{HN}_3$	363	(100)
		$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(5)
		$\text{Mes}^*\text{P}^{\cdot+}$	276	(2)
		$\text{Tms}^{\cdot+}$	73	(7)
		$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	57	(15)
Elementaranalyse:	berechnet	C: 62.02 %	H: 9.66 %	N: 13.77 %
	gefunden	C: 61.98 %	H: 9.65 %	N: 13.69 %

Hydrido-trimethylsilylimino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-diazaphosphetidin 15



1.00 g (2.5 mmol) Azido-trimethylsilylamino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphan **12** werden in 20 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung im Ölbad bei 52°C für fünf Stunden gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in Toluol bei 5°C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: $C_{42}H_{78}N_2P_2Si_2$ Molmasse: 757.20

Ausbeute: 0.21 g (11 %)

Schmelzpunkt: 148-150 °C

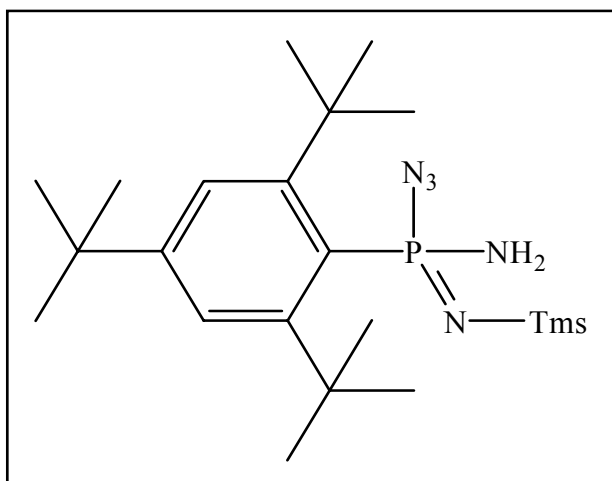
$^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -6.13$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.65	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 5.19 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	2.57	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 20.30$	NH
	1.55	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	1.32	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	0.08	(s)		$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	147.92	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 9.53 \text{ Hz}$	PCC
δ [ppm], C_6D_6	135.88	(s)		PCCCC
	126.92	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 16.16 \text{ Hz}$	PCCCH
	126.09	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 274.46 \text{ Hz}$	PC
	33.20	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	32.62	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	30.42	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	29.67	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}}(\text{CH}_3)_3$
	0	(s)		$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$\text{M}^{\cdot+}$	757	(1)
(EI)	$\text{M}^{\cdot+} - \text{Me}_3$	742	(1)
	$\text{M}^{\cdot+} - t\text{-Bu}$	700	(11)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{SiMe}_3$	684	(2)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{Mes}^*$	512	(4)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{Mes}^* - \text{SiMe}_3 -$	439	(100)
	$\text{Mes}^{\cdot+}$	245	(38)
	$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	57	(28)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 66.62 %	H: 10.38 %	N: 3.70 %
	gefunden	C: 66.68 %	H: 10.29 %	N: 3.65 %

Amino-azido-trimethylsilylamino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-(σ⁴λ⁵)-phosphoran 16

1.20 g (3.31 mmol) des Trimethylsilylamino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphans **12** werden in 20 ml Toluol gelöst. Nach Zutropfen einer etherischen Lösung von 0.12 g (3.63 mmol) Methanol und 0.42 g (3.63 mmol) Trimethylsilylazid wird die Reaktionslösung im Ölbad bei 60°C für sechs Stunden gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in Toluol bei -30° C gereinigt und in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle isoliert.

Summenformel: C₂₁H₄₀SiN₅P Molmasse: 421.64

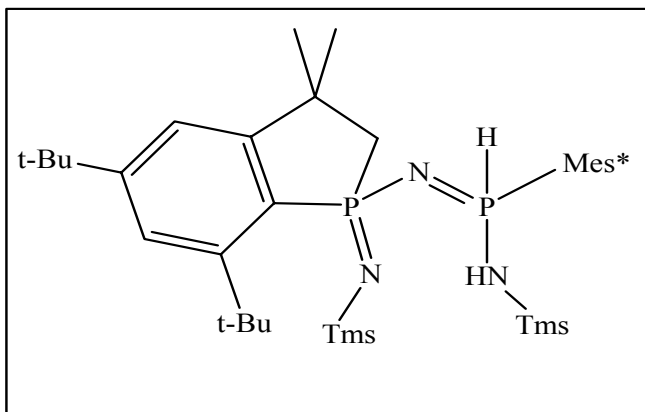
Ausbeute: 0.11 g (8 %)

Schmelzpunkt: 124-126 °C

³¹P-¹H}-NMR: δ = -5.45 (s)

δ [ppm], CDCl₃

$^1\text{H-NMR}$:	7.45	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 6.65 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], CDCl_3	2.34	(Sbreit)	$^5J_{\text{PH}} = 1,48 \text{ Hz}$	NH_2
	1.54	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.33	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	0.12	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	157.17	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 9.05 \text{ Hz}$	PCC
δ [ppm], CDCl_3	150.13	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 5.50 \text{ Hz}$	PCCCC
	123.38	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 15.84 \text{ Hz}$	PCCCH
	125.68	(s)breit	$^1J_{\text{PC}} = 218.05 \text{ Hz}$	PC
	39.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 3.23 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	33.92	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	32.73	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	30.07	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	0	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Massenspektrum [m/z (%)]:		$\text{M}^{\cdot+}$	422	(3)
(EI)		$\text{M}^{\cdot+} - \text{NH}_2$	406	(2)
		$\text{M}^{\cdot+} - \text{N}_3$	380	(100)
		$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(7)
		$\text{Mes}^*\text{P}^{\cdot+}$	276	(16)
		$\text{Mes}^*\text{I}^{\cdot+}$	245	(14)
		$\text{Tms}^{\cdot+}$	73	(13)
		$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	57	(100)

[Amino-phosporan]-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphinden 18

1.00 g (3.8 mmol) des Trimethylsilylamino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphans **12** werden in 20 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung im Ölbad für zehn Stunden refluxiert. Nach Einengen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in Toluol bei -30°C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{P}_2\text{Si}_2$ Molmasse: 742.19

Ausbeute: 0.33 g (12 %)

Schmelzpunkt: 168°C

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 32.04$ (d) $^3J_{\text{PP}} = 26.70$ Hz P

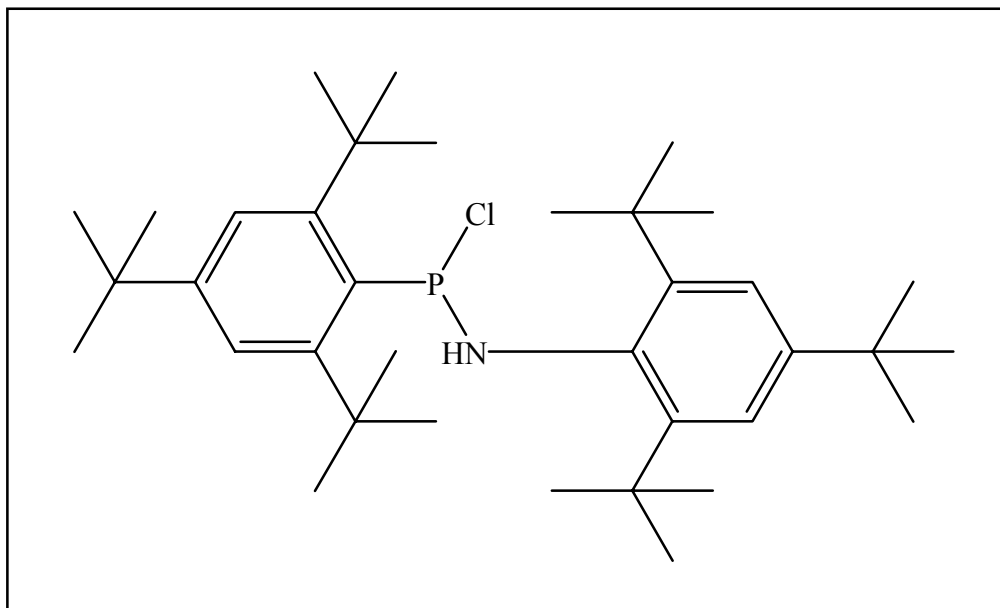
δ [ppm], C_6D_6 $\delta = -2.76$ (dd) $^1J_{\text{PH}} = 520.1$ Hz P
 $^3J_{\text{PP}} = 26.70$ Hz

$^1\text{H-NMR}$:	8.44	(d)	$^1J_{\text{PH}} = 519.98 \text{ Hz}$	PH
δ [ppm], C_6D_6	7.56	(d)	$^4J_{\text{HH}} = 1.78 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	7.54	(d)	$^4J_{\text{HH}} = 1.78 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	7.36	(d)	$^4J_{\text{HH}} = 1.75 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	7.33	(d)	$^4J_{\text{HH}} = 1.75 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	3.11	(s)		NH
	2.57	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 2.57 \text{ Hz}$	PCH₂
	2.52	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 2.52 \text{ Hz}$	PCH₂
	1.85	(s)		<i>o</i> -C(CH ₃) ₃
	1.80	(s)		<i>o</i> -C(CH ₃) ₃
	1.60	(s)		<i>o</i> -C(CH ₃) ₃
	1.24	(s)		<i>p</i> -C(CH ₃) ₃
	1.22	(s)		<i>p</i> -C(CH ₃) ₃
	0.24	(s)		NSi(CH ₃) ₃
	-0.09	(s)		N(H)Si(CH ₃) ₃
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	155.51	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 1.89 \text{ Hz}$	PCC[(CH₃)₂CH₂]
δ [ppm], C_6D_6	155.42	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 4.53 \text{ Hz}$	PCCC(CH₃)₃
	155.08	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 7.11 \text{ Hz}$	PCCC(CH₃)₃
	152.32	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 6.57 \text{ Hz}$	PCCC(CH₃)₃
	151.06	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 2.57 \text{ Hz}$	PCCCC
	150.65	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 3.87 \text{ Hz}$	PCCCC
	123.99	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 104.09 \text{ Hz}$	PC
	123.47	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.96 \text{ Hz}$	PCC[(CH₃)₂CH₂]C
	122.27	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 14.55 \text{ Hz}$	PCC[C(CH₃)₂]CH
	121.60	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.35 \text{ Hz}$	PCCCH
	120.67	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 121.18 \text{ Hz}$	PC
	117.04	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 14.55 \text{ Hz}$	PCCCH

45.62	(d)	$^1J_{PC} = 91.16 \text{ Hz}$	PCH_2
38.76	(d)	$^3J_{PC} = 3.56 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
37.79	(d)	$^3J_{PC} = 6.14 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
37.66	(d)	$^2J_{PC} = 4.53 \text{ Hz}$	PCH_2C
36.84	(d)	$^5J_{PC} = 1.62 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
33.75	(d)	$^5J_{PC} = 1.13 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
33.45	(d)	$^5J_{PC} = 1.38 \text{ Hz}$	$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
31.59	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
31.42	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
30.51	(s)		$\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
30.32	(s)		$\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
30.06	(s)		$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
28.86	(s)		$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
2.23	(s)		$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$
0.04	(s)		$\text{N}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$\text{M}^{\cdot+} - \text{NHTms}$	654	(3)
(EI)	$\text{M}^{\cdot+} - \text{NH}_2\text{Tms}$	653	(21)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{NH}_2\text{Tms} - \text{Me}$	638	(87)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{NH}_2\text{Tms} - t\text{-Bu}$	595	(33)
	$\text{Mes}^*\text{PNTms}^{\cdot+}$	245	(42)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(4)
	$\text{Tms}^{\cdot+}$	73	(100)

Chlor-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-phosphan 20



5 g (19.45 mmol) (2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)amins werden in 100 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (12 ml, 1.6 molare Lösung in Hexan) wird die Reaktionslösung eine Stunde bei 0 C gerührt. 6.63g (19.12 mmol) Dichloro-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)phosphan werden in 50 ml THF gelöst, auf -30°C gekühlt und das lithiierte Amin zugetropft. Nach einer Stunde lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur auftauen und entfernt die Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der Rückstand wird in 70 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -30° C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: C₃₆H₅₉ClNP Molmasse: 572.26

Ausbeute: 10.24 g (92 %)

Schmelzbereich: 146-148 °C

³¹P-¹H}-NMR: δ = 115.26 (s)

δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR:}$	7.35	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 2.73 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.21	(s)		$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
	4.77	(d)	$^2J_{\text{PH}} = 7.68 \text{ Hz}$	NH
	1.46	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.38	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.32	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.26	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$	150.68	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 1.91 \text{ Hz}$	PCCCC
δ [ppm], C_6D_6	145.63	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 4.42 \text{ Hz}$	PCC
	145.41	(s)		NCC
	145.27	(s)		NCCCC
	137.59	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 28.64 \text{ Hz}$	NC
	132.43	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 67.54 \text{ Hz}$	PC
	122.74	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 7.32 \text{ Hz}$	PCCC
	122.55	(s)		NCCC
	39.08	(d)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	36.11	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	35.01	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	34.59	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	31.71	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	31.13	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	30.97	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$

Massenspektrum [m/z (%)]:

(EI)

$M^{1\bullet+}$

$M^{1\bullet+} -$

$M^{1\bullet+} -$

$M^{1\bullet+} -$

$M^{1\bullet+}$

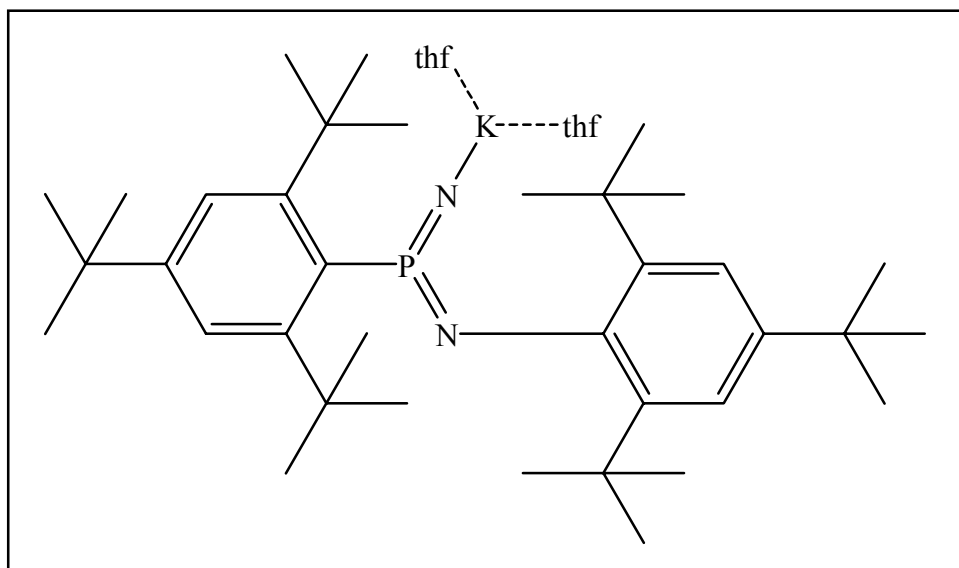
$M^{1\bullet+}$

$Mes^{*1\bullet+}$

$t-Bu^{1\bullet+}$

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 75.60 %	H: 10.40 %	N: 2.40 %	P: 5.40 %
	gefunden:	C: 75.61 %	H: 10.66 %	N: 2.39 %	P: 5.38 %

**Kalium-Imido-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-($\sigma^3 \lambda^5$)-
phosphoran*2 THF 31**



0.20 g (1.78 mmol) Kalium-*tert.*-butanol werden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser farblosen Lösung werden 0.98 g (1.78 mmol) des Imido(imino)phosphorans 7 (in 20 ml THF) zügig zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren wird das Lösungsmittel und *tert.*-Butanol unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 2 ml THF aufgenommen, und das Produkt bei -28°C auskristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus THF erhält man farblose, kubische Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{KN}_2\text{O}_2\text{P}$

Molmasse: 733.15

Ausbeute: 0.46 g (36 %)

Schmelzbereich: 142-144 $^\circ\text{C}$

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.56$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

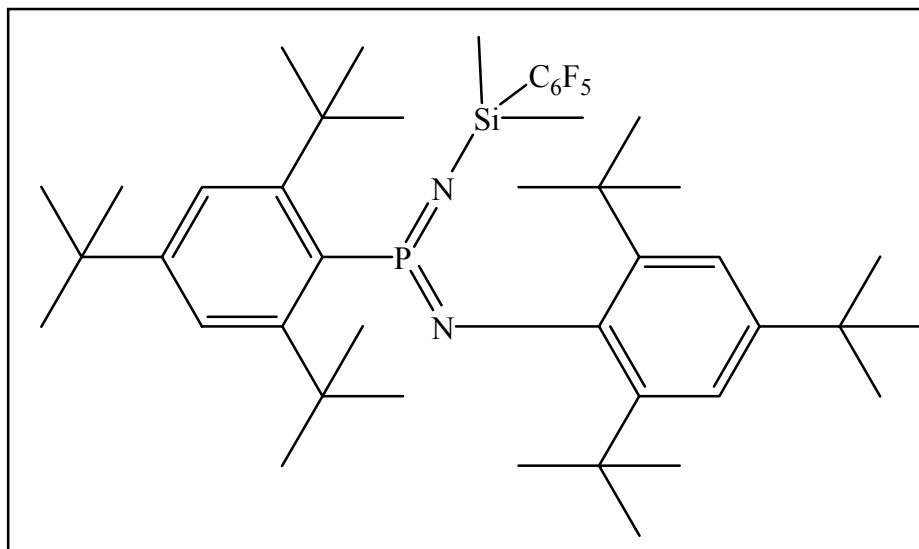
$^1\text{H-NMR}$:	7.59	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 6.51 \text{ Hz}$	PCCCH
δ [ppm], C_6D_6	7.54	(d)	$^5J_{\text{PH}} = 1.42 \text{ Hz}$	NCCCH
	3.55	(m)		OCH₂
	1.75	(s)		P_{Aryl} o-C(CH₃)₃
	1.73	(s)		P_{Aryl} p-C(CH₃)₃
	1.40	(m)		OCCH₂
	1.41	(s)		N_{Aryl} o-C(CH₃)₃
	1.26	(s)		N_{Aryl} p-C(CH₃)₃
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	150.41	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.44 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	148.81	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 9.30 \text{ Hz}$	PCC
	147.88	(s)		NCC
	146.13	(s)		NCCCC
	137.64	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 8.73 \text{ Hz}$	PCCCC
	128.24	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 195.70 \text{ Hz}$	PC
	123.80	(s)		PCCCH
	123.57	(s)		NCCCH
	68.01			OCCH₂
	39.28		$^3J_{\text{PC}} = 4.44 \text{ Hz}$	P_{Aryl} o-C(CH₃)₃
	36.42			N_{Aryl} o-C(CH₃)₃

35.36		$P_{\text{Aryl}} \text{ p-C}(\text{CH}_3)_3$
35.20		$N_{\text{Aryl}} \text{ o-C}(\text{CH}_3)_3$
33.49	(s)	$P_{\text{Aryl}} \text{ o-C}(\text{CH}_3)_3$
32.44	(s)	$N_{\text{Aryl}} \text{ o-C}(\text{CH}_3)_3$
31.87	(s)	$P_{\text{Aryl}} \text{ p-C}(\text{CH}_3)_3$
31.45	(s)	$N_{\text{Aryl}} \text{ p-C}(\text{CH}_3)_3$
26.01	(s)	OCCH_2

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\cdot+} - \text{K}$	550	(7)
(EI)	$M^{\cdot+} - \text{K} - \text{Me}_3$	535	(48)
	$M^{\cdot+} - \text{K} - t\text{-Bu}$	493	(97)
	$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	57	(100)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 73.70 %	H: 9.60 %	N: 4.8 %
	gefunden	C: 74.60 %	H: 10.58 %	N: 3.81 %

Dimethyl(pentafluorphenyl)-silyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 38



0.65 g (1.18 mmol) des Imido(imino)phosphorans 7 werden in 25 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (0.77 ml, 1.6 molare Lösung in Hexan) wird die Reaktionslösung 45 Minuten bei 0 °C gerührt und in eine farblose Lösung von Dimethyl(pentafluorphenyl)silylchlorid 0.31 g (1.18 mmol) in 20 ml THF getropft. Nach einer Stunde werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan bei 5 °C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: C₄₄H₆₄F₅N₂PSi Molmasse: 775.06

Ausbeute: 0.88 g (96 %)

Schmelzbereich: 192-194 °C

³¹P-¹H}-NMR: δ = 2.34 (s)

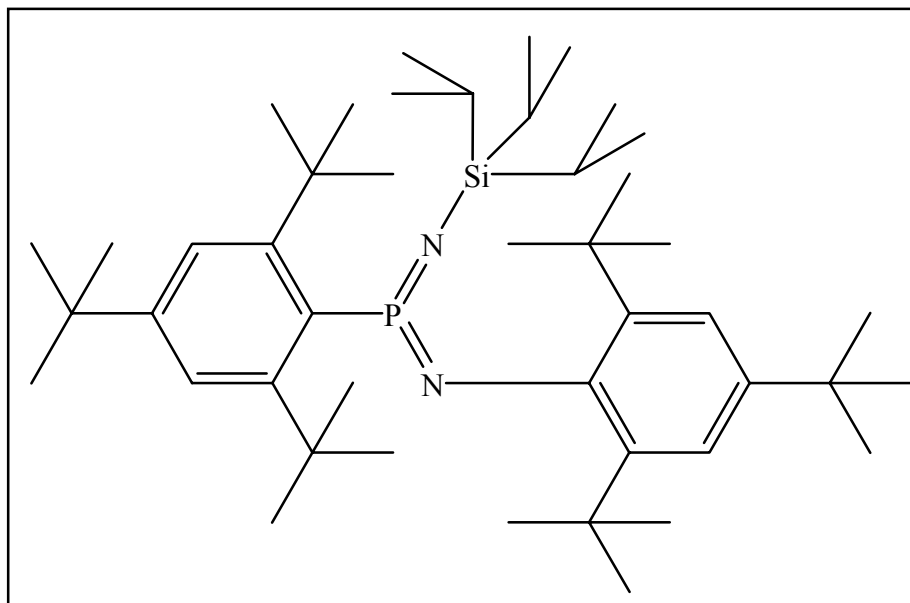
δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR}$:	7.52	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 2.04 \text{ Hz}$	$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.50	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 3.40 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
	1.61	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.38	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.28	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.19	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	0.25	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	150.41	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 2.85 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.50	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.4 \text{ Hz}$	PCC
	148.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.68 \text{ Hz}$	NCC
	146.07	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.67 \text{ Hz}$	PCCCC
		(d)	$^3J_{\text{PC}} = 12.28 \text{ Hz}$	PCCCH
	142.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 2.92 \text{ Hz}$	NCCCC
	123.45	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 16.66 \text{ Hz}$	NCC
	127.02	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 177.88 \text{ Hz}$	PC
	37.93	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	35.36	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	33.55	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	32.25	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	31.92	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	31.23	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	30.40	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	29.82	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	3.03	(s)		$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]: (EI)	$M^{\cdot+}$	775	(8)
	$M^{\cdot+} - \text{Me}$	770	(4)
	$M^{\cdot+} - \text{C}_6\text{F}_5$	608	(5)
	$M^{\cdot+} - \text{C}_6\text{F}_5 - 2 \text{ Me}$	578	(81)
	$M^{\cdot+} - \text{Mes}$	530	(26)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(14)
	$\text{Mes}^*\text{P}^{\cdot+}$	259	(12)
	$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	56	(100)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 68.20 %	H: 8.30 %	N: 3.60 %
	gefunden	C: 67.32 %	H: 8.27 %	N: 3.55 %

**Tri-*iso*-propylsilyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-
($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 39**



0.92 g (1.67 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (1.08 ml, 1.6 molare Lösung in Hexan) wird die Reaktionslösung eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das Lithiumsalz wird in eine Lösung von Tri-*iso*-propylsilylchlorid 0.32 g (1.67 mmol) in 10 ml THF getropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in DME bei -30 °C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: C₄₅H₇₉SiN₂P Molmasse: 707.16

Ausbeute: 1.14 g (97 %)

Schmelzbereich: 142-144 °C

³¹P-¹H-NMR: δ = 1.59 (s)

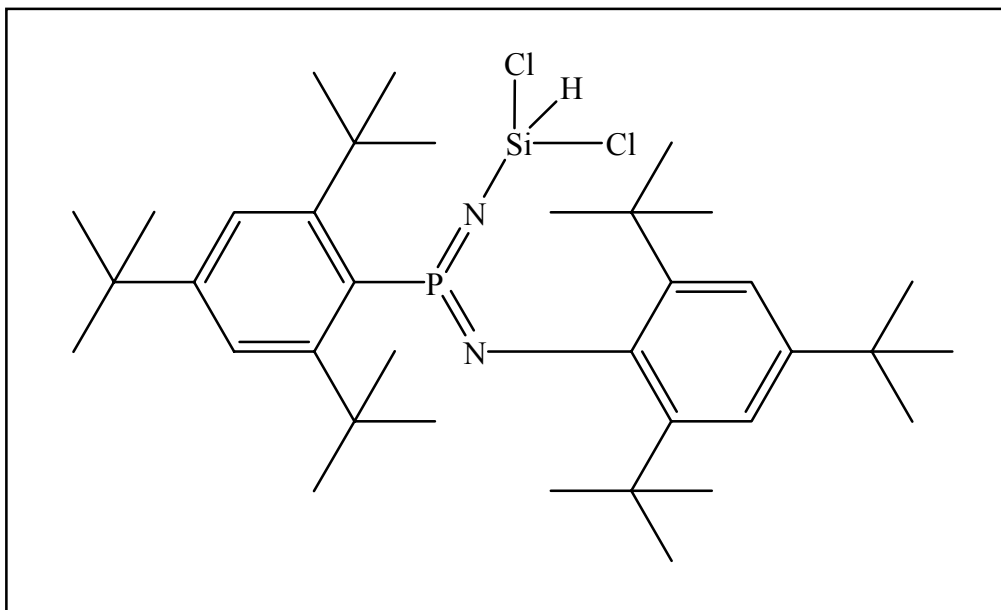
δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR:}$	7.55	(d)	$^5J_{\text{PH}} = 1.48 \text{ Hz}$	$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.49	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 7.27 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
	1.67	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	1.53	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	1.30	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	1.17	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	1.12	(m)		$\text{SiCH(CH}_3)_2$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$	150.47	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.61 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.24	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.52 \text{ Hz}$	PCC
	146.77	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 8.41 \text{ Hz}$	NCC
	143.41	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 9.88 \text{ Hz}$	PCCCC
	130.09	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.53 \text{ Hz}$	PCCCH
	129.57	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 2.47 \text{ Hz}$	NCCCC
	121.03	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.24 \text{ Hz}$	NCC
	119.71	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 188.62 \text{ Hz}$	PC
	38.04	(s)	$^3J_{\text{PC}} = 4.63 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	37.89	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	35.30	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	32.20	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	31.86	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	31.23	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	30.28	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	29.66	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	17.54	(s)		$\text{SiCH(CH}_3)_2$
	13.52	(s)		$\text{SiCH(CH}_3)_2$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{1\bullet+}$	707	(4)
(EI)	$M^{1\bullet+} - i\text{-Pr}$	663	(29)
	$M^{1\bullet+} - i\text{-Pr} - t\text{-Bu} + \text{H}$	608	(100)
	$M^{1\bullet+} - \text{Si}(i\text{-Pr})_3 + \text{H}$	551	(83)
	$M^{1\bullet+} - \text{NMes}^*$	448	(4)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{1\bullet+}$	290	(10)
	$\text{Mes}^*\text{N}^{1\bullet+}$	259	(11)
	$\text{Si}(i\text{-Pr})_3^{1\bullet+}$	157	(8)
	$\text{Si}(i\text{-Pr})_2\text{Me}^{1\bullet+}$	118	(8)
	$t\text{-Bu}^{1\bullet+}$	57	(18)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 76.43 %	H: 11.26 %	N: 3.96 %
	gefunden	C: 71.23 %	H: 11.49 %	N: 3.38 %

**Dichlorhydrosilyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-($\sigma^3\lambda^5$)-
phosphoran 40**



0,42 g (0,76 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 25 ml DME gelöst. Bei 0 °C werden *n*-Butyllithium (0,50 ml) in 10 ml THF zugetropft und eine Stunde nachgerührt. 0,15g Dichlorhydrosilan in 10 ml DME werden zugetropft. Nach zwei Stunden werden die Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene, gelbe Feststoff in 40 ml Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird der weiße Feststoff durch Umkristallisieren in DME bei 5° C gereinigt und in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert.

Summenformel: $C_{39}H_{59}SiN_2PCl_2$ Molmasse: 685.88

Ausbeute: 0.88 g (96 %)

Schmelzbereich: 168-170 °C

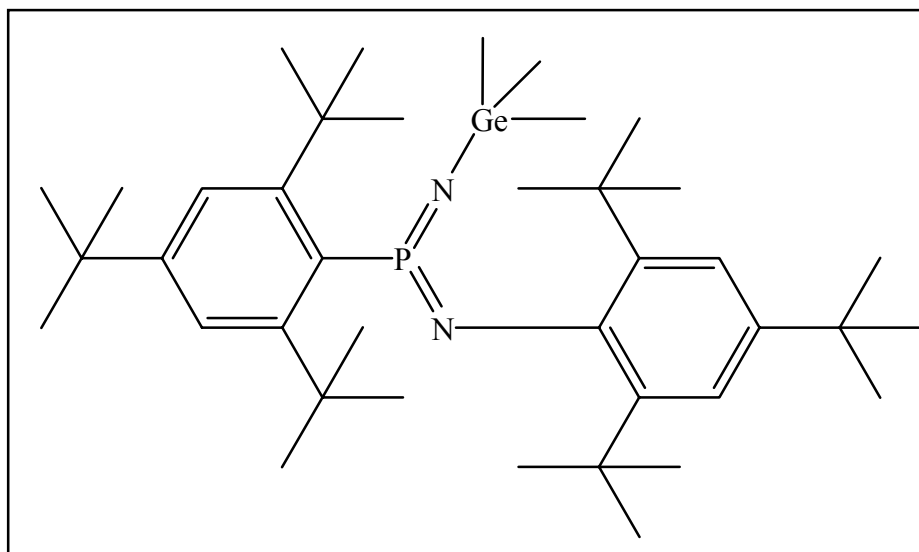
^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 7.7$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.56	(d)	$^5J_{\text{PH}} = 1.44 \text{ Hz}$	$\text{NCCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.50	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 7.36 \text{ Hz}$	$\text{PCCCCH}_{\text{Aryl}}$
	1.66	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	1.51	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	1.32	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	1.15	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	151.27	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.66 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.11	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.51 \text{ Hz}$	PCC
	146.77	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 7.81 \text{ Hz}$	NCC
	143.41	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.0 \text{ Hz}$	PCCCC
	130.12	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.47 \text{ Hz}$	PCCCH
	129.88	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 2.21 \text{ Hz}$	NCCCC
	121.54	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.17 \text{ Hz}$	NCC
	119.35	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 120.0 \text{ Hz}$	PC
	38.75	(s)	$^3J_{\text{PC}} = 4.58 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	37.93	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	35.0	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl o-C(CH}_3)_3}$
	32.47	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	31.93	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$
	31.12	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl p-C(CH}_3)_3}$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\cdot+}$	686	(2)
(EI)	$M^{\cdot+} - Cl$	650	(17)
	$M^{\cdot+} - HCl$	649	(11)
	$Mes^*PN^{\cdot+}$	290	(100)
	$Mes^*N^{\cdot+}$	259	(12)
	$t-Bu^{\cdot+}$	57	(28)

**Trimethylgermyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-
($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 43**



2.0 g (3.63 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 30 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium als 1.6 molare Lösung in Hexan wird die Reaktionslösung eine Stunde bei 0 °C gerührt und in eine farblose Lösung von Trimethylgermylchlorid 0.75 g (3,63 mmol) in 10 ml THF getropft. Nach einer Stunde werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in DME bei 5 °C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: C₃₉H₆₇GeN₂P Molmasse: 667.53

Ausbeute: 2.06 g (85 %)

Schmelzbereich: 151-153 °C

³¹P-¹H}-NMR: δ = 15.2 (s)

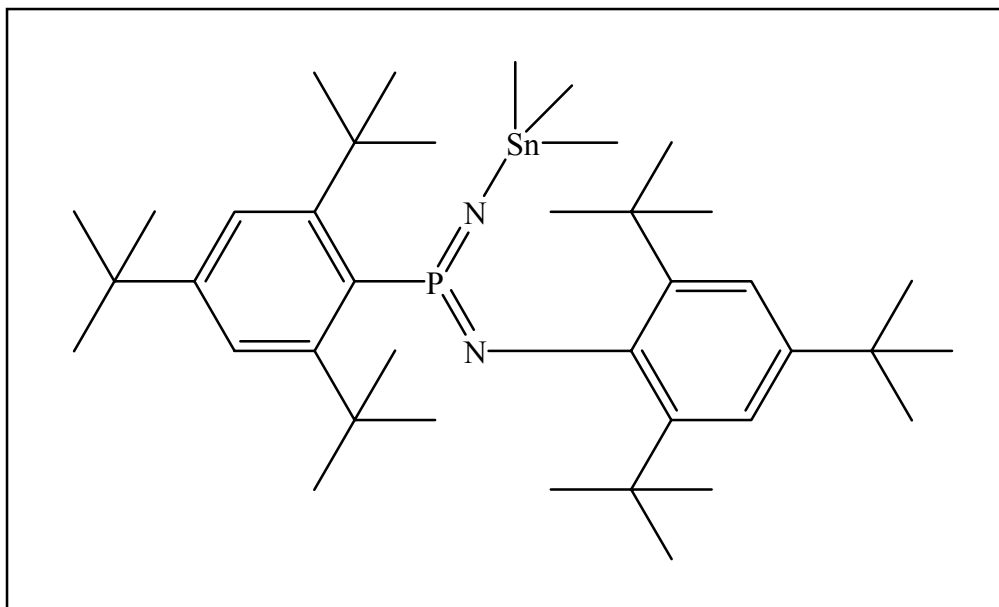
δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR}$:	7.60	(s)		$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.52	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 5.85 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
	1.66	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.55	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.33	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.21	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	0.30	(s)		$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	150.88	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.9 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.62	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.5 \text{ Hz}$	PCC
	148.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 9.0 \text{ Hz}$	NCC
	146.07	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.67 \text{ Hz}$	PCCCC
	145.34	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 12.28 \text{ Hz}$	PCCCH
	142.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 2.92 \text{ Hz}$	NCCCC
	123.45	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 16.66 \text{ Hz}$	NCC
	127.02	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 177.88 \text{ Hz}$	PC
	37.93	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	35.36	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	33.55	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	32.25	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	31.92	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	31.23	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	30.40	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	29.82	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	3.03	(s)		$\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{1\bullet+}$	667	(2)
(EI)	$M^{1\bullet+} - \text{GeMe}_3$	550	(8)
	$M^{1\bullet+} - \text{GeMe}_3 - \text{Me}$	535	(14)
	$M^{1\bullet+} - \text{GeMe}_3 - t\text{-Bu}$	493	(47)
	$\text{Mes}^{*\bullet+}$	245	(14)
	$\text{GeMe}_3^{1\bullet+}$	118	(3)
	$t\text{-Bu}^{1\bullet+}$	56	(100)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 76,48 %	H: 11,08 %	N: 4,05 %
	gefunden	C: 76,38 %	H: 10,75 %	N: 4,19 %

**Trimethylstannyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-
($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 44**



2.32 g (4.2 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 20 ml DME gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium als 1.6 molare Lösung (2.74 ml) in Hexan wird die Reaktionslösung drei Stunden bei 0°C gerührt und in eine farblose Lösung von Trimethylstannylchlorid 0.84 g (4.2 mmol) in 15 ml DME getropft. Nach dreißigminütigem Rühren der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 35 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids über eine G4-Fritte wird das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren in Hexan bei -30° C gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert.

Summenformel: C₃₉H₆₇N₂PSn Molmasse: 713.61

Ausbeute: 1.24 g (41.4 %)

Schmelzbereich: 113-115 °C

³¹P-¹H-NMR: δ = 27.08 (t)

δ [ppm], C₆D₆ ²J_{PSn} = 66.12 Hz

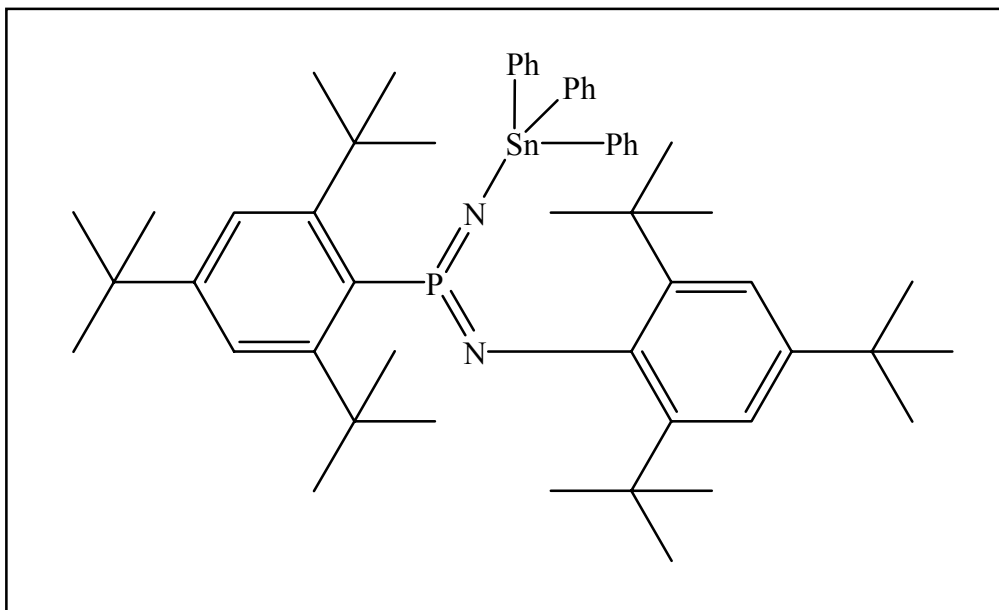
$^1\text{H-NMR}$:	7.59	(s)		NCH_{Aryl}
δ [ppm], C_6D_6	7.51	(s)		PCH_{Aryl}
	1.66	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.56	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.34	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.23	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	0.16	(s)		$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	149.41	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.51 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	145.81	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 10.06 \text{ Hz}$	PCC
	145.14	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.87 \text{ Hz}$	NCC
	142.50	(d)	$^5J_{\text{PC}} = 2.61 \text{ Hz}$	NCCCC
	136.75	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 7.34 \text{ Hz}$	PCCCC
	127.63	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 217.0 \text{ Hz}$	PC
	123.25	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 16.70 \text{ Hz}$	PCCC
	121.99	(s)		NCCC
	38.00	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	37.84	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	37.80	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	35.37	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	32.21	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$

31.25	(s)	$P_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
30.68	(s)	$N_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
30.44	(s)	$N_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
-5.45	(d)	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]: (EI)	$M^{\cdot+}$	713	(1)
	$M^{\cdot+} - \text{Me}$	699	(3)
	$M^{\cdot+} - t\text{-Bu}$	657	(100)
	$M^{\cdot+} - \text{SnMe}_3$	551	(2)
	$M^{\cdot+} - \text{SnMe}_3 - \text{Me}$	536	(5)
	$M^{\cdot+} - \text{SnMe}_3 - t\text{-Bu}$	494	(15)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(5)
	$\text{Mes}^*\text{NH}_2^{\cdot+}$	261	(6)
	$\text{Mes}^*\text{H}^{\cdot+}$	246	(10)
	$\text{SnMe}_3^{\cdot+}$	165	(12)
$t\text{-Bu}^{\cdot+}$	57	(50)	

Elementaranalyse:	berechnet	C: 65.64 %	H: 9.46 %	N: 3.92 %
	gefunden	C: 65.71 %	H: 9.53 %	N: 3.75 %

**Triphenylstannyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-
($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 46**



1.0 g (1.82 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 30 ml DME gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan) wird die Reaktionslösung zwei Stunden bei 0 °C gerührt und in eine farblose Lösung von Triphenylstannylchlorid 0.70 g (1.82 mmol) in 20 ml DME getropft. Nach zwei Stunden werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Absitzenlassen und zweifachem Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt als gelbes Öl erhalten, das durch mehrfaches Umkristallisieren in DME bei Raumtemperatur gereinigt und in Form farbloser Kristalle isoliert wird.

Summenformel:	$C_{39}H_{67}SnN_2P$	Molmasse:	899.95
Ausbeute:	1.27g (78 %)		
Schmelzbereich:	94 °C (Zersetzung)		

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR: } \delta = 23.80 \text{ (t; 56.59 Hz)}$

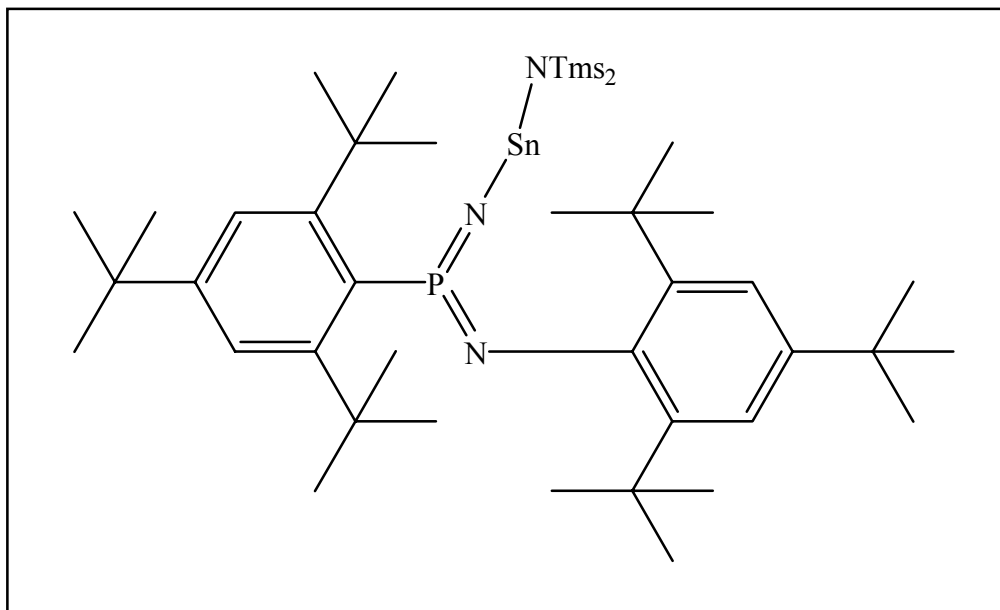
δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR:}$	7.65	(d)	$^5J_{\text{PH}} = 1.98 \text{ Hz}$	NCCCH
δ [ppm], C_6D_6	7.58	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 6.61 \text{ Hz}$	PCCCH
	7.53	(m) _{breit}		Sn(C ₆ H ₅) ₃
	7.12	(m) _{breit}		Sn(C ₆ H ₅) ₃
	1.72	(s)		P _{Aryl} <i>o-tert.</i> -C(CH ₃) ₃
	1.54	(s)		P _{Aryl} <i>p-tert.</i> -C(CH ₃) ₃
	1.30	(s)		N _{Aryl} <i>p-tert.</i> -C(CH ₃) ₃
	1.27	(s)		N _{Aryl} <i>p-tert.</i> -C(CH ₃) ₃
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$	150.92	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.88 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.45	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.47 \text{ Hz}$	PCC
	148.95	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 3.41 \text{ Hz}$	NCCC
	148.82	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 9.37 \text{ Hz}$	NCC
	145.92	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.64 \text{ Hz}$	PCCCC
	145.50	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 11.94 \text{ Hz}$	PCCC
	143.75	(s)		NCCC
	139.75	(t)	$^2J_{\text{SnC}} = 1.74$	SnC
	138.62	(s)		SnCC
	135.83	(s)		SnCCC
	135.48	(s)		SnCCC
	123.84	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 192.28 \text{ Hz}$	PC

37.95	(s)	${}^3J_{PC} = 4.00 \text{ Hz}$	$P_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
35.44	(s)		$N_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
33.81	(d)	${}^5J_{PC} = 1.30 \text{ Hz}$	$P_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
32.25	(s)		$N_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
31.90	(d)	${}^4J_{PC} = 0.97 \text{ Hz}$	$P_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
31.24	(s)		$P_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
30.36	(s)		$N_{\text{Aryl-}o\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$
30.00	(s)		$N_{\text{Aryl-}p\text{-tert.}-C(\text{CH}_3)_3}$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\bar{1}\bullet+}$	900	(4)
(EI)	$M^{\bar{1}\bullet+} - t\text{-Bu}$	843	(46)
	$M^{\bar{1}\bullet+} - \text{NMes}^*$	641	(100)
	$M^{\bar{1}\bullet+} - \text{SnPh}_3$	550	(3)
	$M^{\bar{1}\bullet+} - \text{SnPh}_3 - t\text{-Bu}$	493	(7)
	$\text{Ph}_3\text{Sn}^{\bar{1}\bullet+}$	351	(43)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{\bar{1}\bullet+}$	290	(25)

Bis(trimethylsilyl)aminostannyl-imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-($\sigma^3\lambda^5$)-phosphoran 47



0.8 g (1.46 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 30 ml *n*-Hexan gelöst und auf -30 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an $\text{Sn}(\text{Tms}_2)_2$ in 20 ml *n*-Hexan wird die Reaktionslösung zwei Stunden gerührt. Nach zwei Stunden werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Das Produkt als weißer Feststoff erhalten, das durch mehrfaches Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -30°C gereinigt.

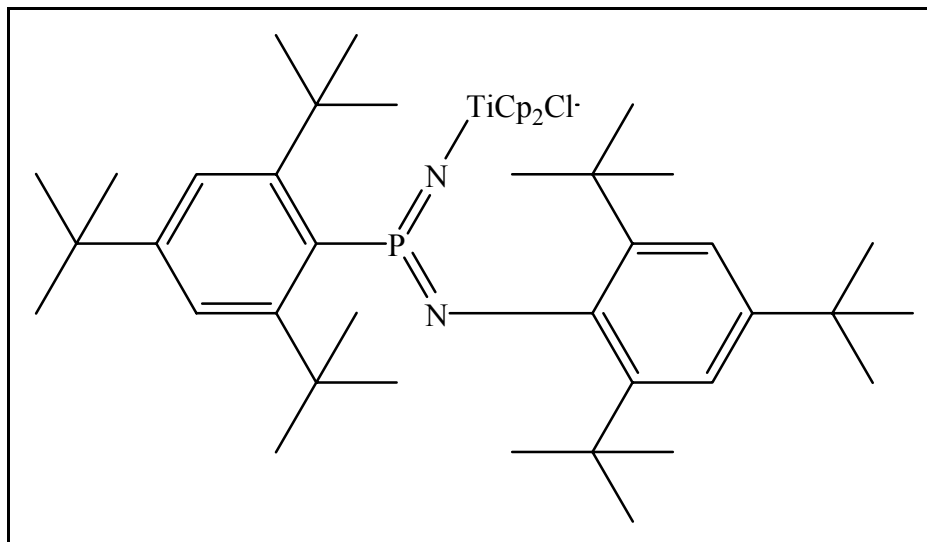
Summenformel:	$\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{SnN}_3\text{PSi}_2$	Molmasse:	828.92
Ausbeute:	0.10 g (8 %)		
Schmelzbereich:	114 °C (Zersetzung)		

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 28.5$ (t; 166.9 Hz)
 δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.61	(d)	$^5J_{\text{PH}} = 2.03 \text{ Hz}$	NCCCH
δ [ppm], C_6D_6	7.54	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 6.44 \text{ Hz}$	PCCCH
	1.77	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}o\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.58	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.33	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.29	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}p\text{-tert.}}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	0.22	(s)		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$\text{M}^{\cdot+}$	829	(1)
(EI)	$\text{M}^{\cdot+} - \text{NMes}^*$	570	(54)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{SnNTms}_2$	550	(37)
	$\text{M}^{\cdot+} - \text{SnNTms}_2 - t\text{-Bu}$	493	(13)
	$\text{SnNTms}_2^{\cdot+}$	280	(13)
	$\text{Mes}^*\text{PN}^{\cdot+}$	290	(25)
	$\text{Tms}^{\cdot+}$	73	(100)

**(2,4,6-Tri-*t*-butylphenylamino)-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-imido-($\sigma^3\lambda^5$)-
phosphoranylchloro-biscyclopentadienyl-titan (IV) 48**



0.39 g (0.71 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 20 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (0.45 ml, 1.6 molare Lösung in *n*-Hexan) wird die Reaktionslösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und bei -30 °C zu einer Lösung von Titanocendichlorid (0.18 g, 0.71 mmol) in 15 ml THF getropft. Nach einer Stunde entfernt man das Kühlbad und daraufhin die Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der rote Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids wird das Produkt durch dreifaches Umkristallisieren in *n*-Hexan bei Raumtemperatur gereinigt und in Form roter Kristalle isoliert.

Summenformel: C₄₆H₆₈ClN₂PTi Molmasse: 763.34

Ausbeute: 0.51 g (96 %)

Schmelzbereich: 203 °C

³¹P-¹H-NMR: δ = 21.75 (s)

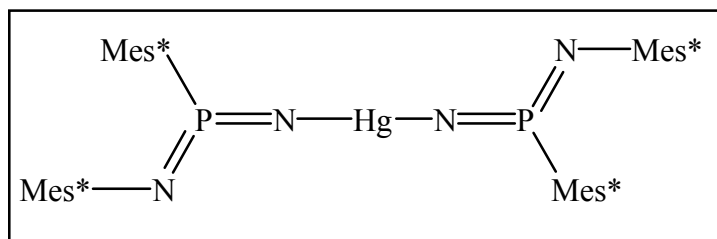
δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR}$:	7.55	(s)		NCH_{Aryl}
δ [ppm], C_6D_6	7.53	(s)		PCH_{Aryl}
	6.15	(s)		CH_{Cp}
	1.79			$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.44			$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.35	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	1.19	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	149.83	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.9 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	147.86	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 11.80 \text{ Hz}$	PCC
	144.60	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 9.38 \text{ Hz}$	NCC
	143.88	(d)	$^5J_{\text{PC}} = 2.78 \text{ Hz}$	NCCCC
	142.92	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 2.91 \text{ Hz}$	PCCCC
	134.11	(s)		CH_{Cp}
	123.02	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 17.52 \text{ Hz}$	PCCC
	122.25	(s)		NCCC
	119.75	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 184.88 \text{ Hz}$	PC
	38.04	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 3.56 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	35.01			$\text{P}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	33.51			$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	32.32	(d)	$^5J_{\text{PC}} = 1.26 \text{ Hz}$	$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	31.00			$\text{N}_{\text{Aryl } o\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	30.32			$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	29.71			$\text{P}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$
	29.23			$\text{N}_{\text{Aryl } p\text{-C}(\text{CH}_3)_3}$

Massenspektrum [m/z (%)]: (EI)	$M^{1\bullet+}$	x	(10)
	$M^{1\bullet+} - t\text{-Bu}$	x	(78)
	$M^{1\bullet+} - \text{Cp} - t\text{-Bu}$		(14)
	$M^{1\bullet+} - \text{GeMe}_3 - t\text{-Bu}$		(47)
	$M^{1\bullet+} - \text{GeMe}_3 - t\text{-Bu} - \text{N}$		(3)
	$M^{1\bullet+} - \text{Mes}^* - \text{Cl}$		(15)
	$t\text{-Bu}^{1\bullet+}$		(100)

Elementaranalyse:	berechnet	C: 72.44 %	H: 8.92 %	N: 3.67 %
	gefunden	C: 72.23 %	H: 8.66 %	N: 3.77 %

[1,2,6,7-Tetra(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)-1,3,4,7-tetraza-2,6-di-($\sigma^3\lambda^5$)-phosphora-4-quecksilber-1,2,5,6-tetraen] 52



0.78 g (1.42 mmol) des Imido(imino)phosphorans **7** werden in 20 ml THF gelöst und bei 0° C mit einem 3%igem Überschuss lithiiert. Nach einer Stunde Rühren der Reaktionslösung tropft man die gelbe Lösung unter Lichtausschluss zu einer Suspension von 0.19 g (0.71 mmol) Quecksilber(II)chlorid in 20 ml THF. Dabei beobachtet man eine Farbaufhellung der Reaktionslösung. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abfritten der Lösung wird nochmals die Fritte mit 40 ml *n*-Hexan. Die vereinigten Hexanlösungen werden eingengt und das Produkt innerhalb einiger Tage bei -27°C auskristallisiert. Die farblosen, lichtempfindlichen Kristalle werden aus DME bei -30° C umkristallisiert.

Summenformel:	C ₈₈ H ₁₃₆ HgN ₄ O ₄ P ₂	Molmasse:	1480.46
Ausbeute:	0.88 g (89 %)		
Schmelzbereich:	234-236° C		

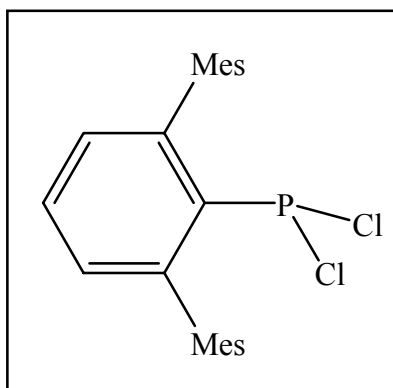
³¹P-¹H}-NMR: δ = 31.23 (s)

δ [ppm], C₆D₆

$^1\text{H-NMR}$:	7.58	(s)		$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], C_6D_6	7.55	(d)	$^4J_{\text{PH}} = 6.23 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
	1.72	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.56	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.34	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.25	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	147.82	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.9 \text{ Hz}$	NC
δ [ppm], C_6D_6	149.62	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.3 \text{ Hz}$	PCC
	148.82	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 8.8 \text{ Hz}$	NCC
	146.07	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 10.42 \text{ Hz}$	PCCCC
	145.34	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 11.65 \text{ Hz}$	PCCCH
	122.48	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 3.11 \text{ Hz}$	NCCCC
	122.25	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 15.33 \text{ Hz}$	NCC
	121.13	(d)	$^1J_{\text{PC}} = 168.12 \text{ Hz}$	PC
	37.89	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	37.82	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	33.56	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	32.00	(s)		$\text{P}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	31.00	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	30.55	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{p-C}(\text{CH}_3)_3$
	30.32	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$
	29.90	(s)		$\text{N}_{\text{Aryl}} \text{o-C}(\text{CH}_3)_3$

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\cdot+} - \text{HgR}$	550	(17)
(EI)	$M^{\cdot+} - \text{HgR} - \text{Me}$	535	(13)
	$M^{\cdot+} - \text{HgR} - t\text{-Bu}$	493	(71)
	$\text{Mes}^*\text{P}^{\cdot+}$	276	(2)
	$\text{Mes}^*\text{I}^{\cdot+}$	245	(4)
	$\text{Hg}^{\cdot+}$	200	(2)
	t-Bu	57	(100)

Dichloro-(2,6-dimesitylphenyl)-($\sigma^2\lambda^3$)-phosphan 55



1.76 g (4.00 mmol) 2,6-Dimesitylphenyliodid werden in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 2.5 ml *n*-Butyllithium metalliert und über Nacht gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird auf -78°C gekühlt und 0.55 ml Phosphortrichlorid in 20 ml *n*-Hexan zugetropft. Das Kältebad wird nach 30 Minuten entfernt. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hat, wird über eine G4-Fritte das Lithiumchlorid abgetrennt. Nach Entfernen des *n*-Hexans unter vermindertem Druck wird der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Bei 0°C kristallisiert das Dichlorphosphan in Form kubischer, farbloser Einkristalle aus.

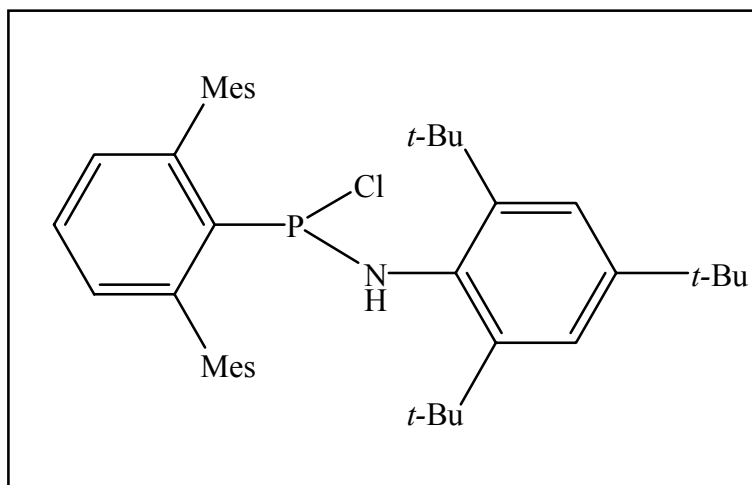
Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{P}$	Molmasse:	415.31
Ausbeute:	0.57 g (34.3 %)		
Schmelzbereich:	205°C		

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 161.3$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.07	(t)	$^3J_{\text{H,H}} = 7.37 \text{ Hz}$	<i>p</i> - CH_{Aryl}
δ [ppm], C_6D_6	6.81	(s)		Mes- CH_{Aryl}
	6.77	(d)	$^3J_{\text{H,H}} = 3.12 \text{ Hz}$	<i>m</i> - CH_{Aryl}
	2.15	(s)		<i>p</i> - CH_3
	2.07	(s)		<i>o</i> - CH_3
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR:	147.61	(s)		C_q
δ [ppm], C_6D_6	138.04	(s)		C_q
	136.74	(s)		C_q
	136.70	(s)		C_q
	133.35	(s)		CH
	131.05	(s)		CH
	128.75	(s)		CH
	128.57	(s)		C_q
	128.25	(s)		C_q
	127.93	(s)		C_q
	21.76	(s)		<i>m</i> - CH_3
	21.41	(s)		<i>o</i> - CH_3

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\cdot+}$	415	(2)
(EI)	$M^{\cdot+} - Me_3$	400	(26)
	$M^{\cdot+} - Me_3 - H$	399	(100)
	$M^{\cdot+} - 2 Cl$	344	(3)
	$M^{\cdot+} - 2 Cl - H$	343	(8)
	$M^{\cdot+} - PCl_2$	313	(3)

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)amino-chlor-(2,6-dimesitylphenyl)-(σ²λ³)-phosphan 56

0.25 g (0.96 mmol) „Superrest“-Amin werden in 20 ml THF vorgelegt und mit 0.62 ml (1.0 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Nach zweistündigem Rühren tropft man das Reaktionsgemisch bei -78°C zu 0.4 g (0.96 mmol) des Terphenyldichlorphosphans in 15 ml THF. Bei tiefer Temperatur wird die Reaktionslösung 30 Minuten nachgerührt. Nach Auftauen der Lösung und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene gelbe Feststoff in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Ausgefallenes Lithiumchlorid wird mittels einer G4-Fritte abgetrennt und die schwach gelbe Lösung eingeeengt. Durch zweimaliges Umkristallisieren bei Raumtemperatur erhält man das Chlorphosphan in Form farbloser Kristalle.

Summenformel:	$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{NPCl}$	Molmasse:	640.33
Ausbeute:	0.48 g (78 %)		
Schmelzbereich:	126-128° C (Zersetzung)		

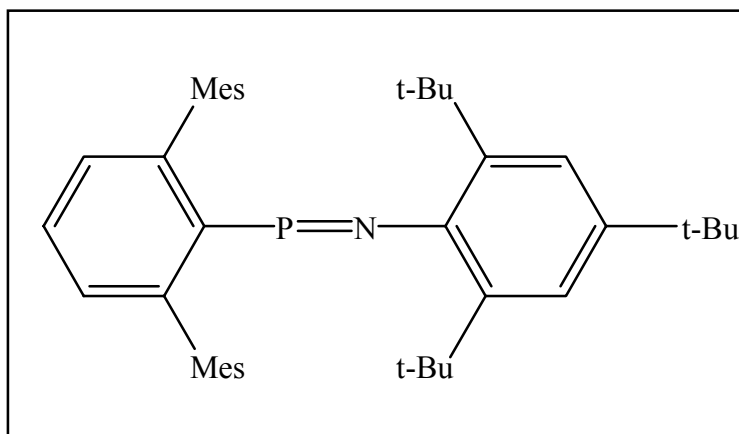
$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 124.30$ (s)

δ [ppm], D_8 -Toluen

$^1\text{H-NMR}$:	7.29	(s)		NCCCH
δ [ppm], d_8 -Tol.	7.17	(t)	$^3J_{\text{HH}} = 7.58 \text{ Hz}$	PCCCCH_{Aryl}
	6.84	(d)	$^3J_{\text{HH}} = 2.60 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	6.81	(d)	$^3J_{\text{HH}} = 2.60 \text{ Hz}$	PCCCH_{Aryl}
	6.79	(s)		<i>m</i> - CH(Mes)
	5.64	(d)	$^3J_{\text{PH}} = 5.90 \text{ Hz}$	NH
	2.27	(s)		<i>p</i> - CH₃
	2.11	(s)		<i>o</i> - CH₃
	1.43			N_{Aryl} <i>o</i> - C(CH₃)₃
	1.18			N_{Aryl} <i>p</i> - C(CH₃)₃
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	145.38	(s)		C_q
δ [ppm], d_8 -Tol.	145.04	(s)		C_q
	143.23	(d)	$^2J_{\text{PC}} = 3.88 \text{ Hz}$	PCC
	142.68	(d)	$^3J_{\text{PC}} = 6.93 \text{ Hz}$	PCCC
	136.90	(d)	$^4J_{\text{PC}} = 2.77 \text{ Hz}$	PCCCC
	136.55	(s)		C_q
	136.39	(s)		C_q
	136.11	(s)		C_q
	129.84	(s)		CH

128.05			CH
127.73			CH
124.26			NCCCH
33.03	(d)	$^4J_{PC} = 1.22 \text{ Hz}$	$N_{\text{Aryl}O}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
30.65	(s)		$N_{\text{Aryl}O}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
32.58	(s)		$N_{\text{Aryl}P}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
30.04	(s)		$N_{\text{Aryl}P}\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
20.97	(s)		<i>m</i> -CH ₃
20.39	(s)		<i>o</i> -CH ₃

Massenspektrum [<i>m/z</i> (%):	$M^{\cdot+}$	640	(26)
(EI)	$M^{\cdot+} - \text{H}$	639	(3)
	$M^{\cdot+} - \text{Cl}$	605	(4)
	$M^{\cdot+} - t\text{-Bu}$	583	(21)
	$\text{TerPNH}^{\cdot+}$	359	(20)
	$\text{TerPN}^{\cdot+}$	358	(100)
	$\text{TerH}^{\cdot+}$	315	(12)
	$\text{Ter}^{\cdot+}$	314	(23)
	$\text{Ter}^{\cdot+} - \text{CH}_3$	299	(2)
	$\text{Mes}^*\text{H}^{\cdot+}$	246	(40)
	$\text{Ter}^{\cdot+} - \text{CH}_3$	299	(7)
	$\text{Mes}^*\text{H}^{\cdot+}$	246	(34)
	<i>t</i> -Bu	57	(88)

(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)imino-(2,6-dimesitylphenyl)-(σ²λ³)-phosphan 59

2.52 g (6.41 mmol) des Terphenylbromids werden in 30ml THF gelöst und auf - 70°C gekühlt. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (4.10 ml, 6.41 mmol, 1.6 molare Lösung in Hexan) schlägt die Farbe der Reaktionslösung von weiß nach hellbeige um. Nach 3 stündigem Rühren bei -70°C wird eine Lösung von 2.09 g Chloriminophosphan in 30 ml THF zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt schon bei tiefer Temperatur nach violett um. Die Reaktionslösung taut über Nacht langsam auf Raumtemperatur auf. Das Solvens wird unter vermindertem Druck entfernt, der violette Schaum in 50 ml Hexan aufgenommen und das ausgefallene Lithiumbromid abgetrennt. Das Produkt fällt bei -30°C aus *n*-Hexan nach 3 Tagen in Form violetter Kristalle aus.

Summenformel:	C ₄₁ H ₅₄ NP	Molmasse:	603.87
Ausbeute:	3.67 g (95 %)		
Schmelzbereich:	156-158°C		

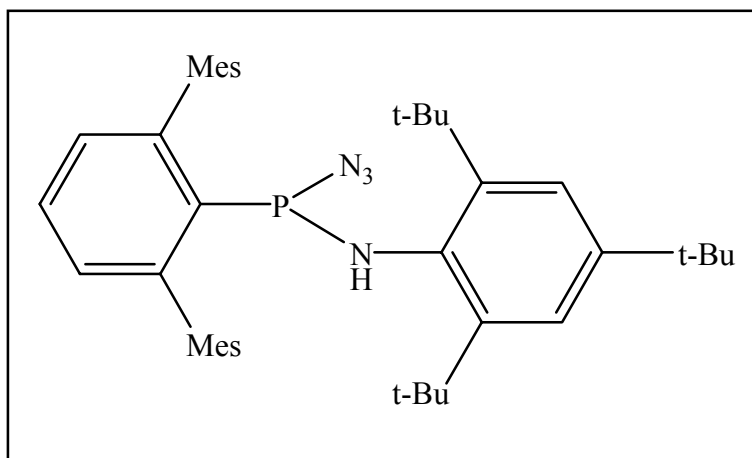
³¹P-¹H-NMR: δ = 455.9 (s)

δ [ppm], CD₂Cl₂

$^1\text{H-NMR}$:	7.69	t, 1H	$^3J_{\text{HH}} = 7.55 \text{ Hz}$	$\text{PCCCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], CD_2Cl_2	7.54	s, 2H		$\text{NCCCCH}_{\text{Aryl}}$
	7.18	d, 2H	$^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$	$\text{PCCCCH}_{\text{Aryl}}$
	6.91	s, 4H		o-Mes $\text{CCCH}_{\text{Aryl}}$
	2.32	s, 6H		p-Mes CH_3
	2.16	s, 12H		o-Mes CH_3
	1.41	s, 18H		$\text{N}_{\text{ArylO-C}}(\text{CH}_3)_3$
	1.32	s, 9H		$\text{N}_{\text{ArylP-C}}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	145.20	(s)		C_q
δ [ppm], CD_2Cl_2	142.27	(s)		NCCCC
	140.52	(s)		NCC
	138.25	(s)		NC
	136.64	(s)		C_q
	136.38	(s)		C_q
	134.90	(s)		C_q
	132.06	(s)		CH
	129.70	(s)		CH
	129.54	(s)		C_q
	126.73	(s)		CH

120.74	(s)	NCCCH
31.93	(s)	N _{Aryl} <i>p</i> -C(CH ₃) ₃
31.88	(s)	N _{Aryl} <i>p</i> -C(CH ₃) ₃
30.54	(s)	N _{Aryl} <i>o</i> -C(CH ₃) ₃
30.48	(s)	N _{Aryl} <i>o</i> -C(CH ₃) ₃
20.60	(s)	<i>m</i> -CH ₃
19.68	(s)	<i>o</i> -CH ₃

Massenspektrum [<i>m/z</i> (%)]:	M ^{1•+}	604	(34)
(EI)	M ^{1•+} – Me	550	(100)
	TerP ⁺	345	(4)
	M ^{1•+} – Mes* – Me	344	(14)
	M ^{1•+} – Mes* – 2 Me	329	(3)
	Mes*N ^{1•+}	259	(5)
	<i>t</i> -Bu	57	(2)

Azido-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)amino-(2,6-dimesitylphenyl)-($\sigma^2\lambda^3$)-phosphan **57**

0.17 g (1.5 mmol) Azidotrimethylsilan werden in 20 ml THF vorgelegt und mit 0.05 g (1.5 mmol) Methanol versetzt. Nach 10-minütigem Rühren tropft man das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur zu 0.82 g (1.36 mmol) des Terphenyliminophosphans **59** in 30ml THF. Der Farbumschlag der Reaktionslösung von violett nach gelb zeigt den vollständigen Umsatz an. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird der erhaltene gelbe Feststoff in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Durch zweimalige Umkristallisation bei -30°C erhält man das Azidophosphan in Form schwach gelb gefärbter Plättchen.

Summenformel:	$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{P}$	Molmasse:	646.90
Ausbeute:	0.77 g (88 %)		
Schmelzbereich:	126-128° C (Zersetzung)		

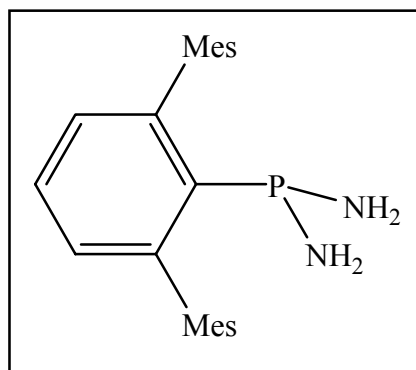
^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 110.80$ (s)

δ [ppm], d_8 -Tol.

$^1\text{H-NMR}$:	7.25	(s)		$\text{NCCCH}_{\text{Aryl}}$
δ [ppm], $\text{d}_8\text{-Tol.}$	7.22	(t)	$^3J_{\text{HH}} = 8.73 \text{ Hz}$	$\text{PCCCCCH}_{\text{Aryl}}$
	6.91	(d)	$^3J_{\text{HH}} = 4.01 \text{ Hz}$	$\text{PCCCH}_{\text{Aryl}}$
	6.36	(s)		$m\text{-CH}(\text{Mes})$
	4.17	(s)		NH
	2.44	(s)		CH_3 $p\text{-Me}$
	1.88	(s)		CH_3 $o\text{-Me}$
	1.32			N_{Aryl} $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
	1.18			N_{Aryl} $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$:	145.51	(s)		C_q
δ [ppm], $\text{d}_8\text{-Tol.}$	145.20	(s)		NCCCC
	144.89	(s)		NCC
	138.10	(s)		C_q
	137.76	(s)		C_q
	136.13	(s)		C_q
	135.18	(s)		C_q
	130.87	(s)		CH
	129.33	(s)		CH

127.19	(d)	${}^2J_{PC} = 28.21 \text{ Hz}$	NC
126.42	(s)		CH
123.76	(s)		C _q
122.30	(s)		NCCCCH
33.08	(s)		N _{Aryl} <i>o</i> -C(CH ₃) ₃
30.69	(s)		N _{Aryl} <i>o</i> -C(CH ₃) ₃
32.48	(s)		N _{Aryl} <i>p</i> -C(CH ₃) ₃
30.20	(s)		N _{Aryl} <i>p</i> -C(CH ₃) ₃
21.73	(s)		<i>m</i> -CH ₃
20.66	(s)		<i>o</i> -CH ₃

Massenspektrum [<i>m/z</i> (%)]:	M ^{1•+} + H	648	(2)
(EI)	M ^{1•+}	647	(5)
	M ^{1•+} - N ₃	535	(4)
	TerPNH ^{1•+}	359	(23)
	TerPN ^{1•+}	358	(100)
	TerH ^{1•+}	315	(8)
	Ter ^{1•+}	314	(33)
	Ter ^{1•+} - CH ₃	299	(4)
	Mes*H ^{1•+}	246	(44)

Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-($\sigma^2\lambda^3$)-phosphan 74

In einem Dreihalskolben mit einem Überdruckventil werden ca. 20 ml Ammoniak einkondensiert. 1.46 g (3.52 mmol) Dichlor-2,6-Dimesitylphenylphosphan **55** werden in 40 ml DME gelöst und langsam zugetropft. Nach zweistündigem Rühren der Reaktionslösung lässt man die Reaktionslösung auf -10°C auftauen, um überschüssigen Ammoniak verdampfen zu lassen. Unter Kühlung wird ausgefallenes Ammoniumchlorid mittels G4-Fritte abgetrennt. Nach Einengen der Reaktionslösung kristallisiert das Produkt bei -78°C aus DME in Form farbloser, kubischer Kristalle aus.

Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$	Molmasse:	376.48
Ausbeute:	1.19 g (90 %)		
Schmelzbereich:	146°C		

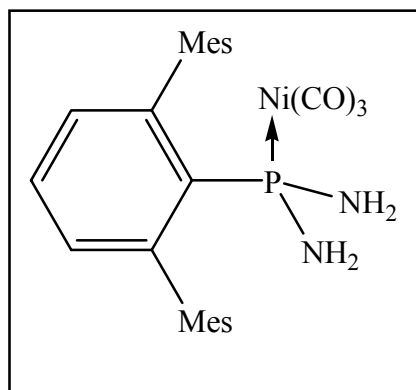
$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$ $\delta = 48.33$ (s)

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.23	(t)	$^3J_{\text{H,H}} = 7.69 \text{ Hz}$	PCCCCH
δ [ppm], C_7D_8	6.98	(d)	$^3J_{\text{H,H}} = 7.55 \text{ Hz}$	PCCCH
	6.91	(s)		<i>m</i> - H (Mes)
	3.55	(d)	$^2J_{\text{P,H}} = 6.56 \text{ Hz}$	NH₂
	2.18	(s)		CH₃ <i>p</i> -Me
	2.14	(s)		CH₃ <i>o</i> -Me
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	138.00	(s)		C_q
δ [ppm], C_6D_6	130.22	(s)		C_q
	129.66	(s)		C_q
	129.61	(s)		C_q
	129.58	(s)		C_q
	129.47	(s)		C_q
	128.87	(s)		C_q
	128.64	(s)		C_q
	128.61	(s)		CH
	128.19	(s)		CH
	20.05	(s)		<i>m</i> - CH₃
	19.77	(s)		<i>o</i> - CH₃

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{\cdot+} - Me$	361	(71)
(EI)	$M^{\cdot+} - 2 NH_3$	344	(100)
	$TerH^{\cdot+}$	314	(21)
	$Ter^{\cdot+}$	313	(8)
	$Ter^{\cdot+} - Me$	298	(10)
	$Ter^{\cdot+} - Mes$	195	(3)

Diamino-(2,6-dimesitylphenyl)-($\sigma^2\lambda^3$)-phosphan-nickeltricarboxyl 75



0.1 g (0.27 mmol) Diamino-2,6-Dimesitylphenylphosphan **74** werden in 5 ml DME gelöst und auf -30°C gekühlt. Dazu wird Nickeltricarboxyl (0.08 ml, 0.5 mmol) langsam zutropft. Nach halbstündigem Rühren der farblosen Reaktionslösung schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach gelb um und man lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur auftauen. Bei 0°C setzt eine Gasentwicklung ein. CO wird über ein Überdruckventil abgeführt. Bei Raumtemperatur rührt man die gelbe Reaktionslösung eine Stunde nach.

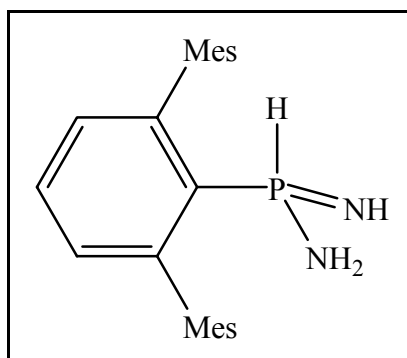
Summenformel:	$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{NiPO}_3$	Molmasse:	519.22
Ausbeute:	0.11 g (90 %)		
Schmelzbereich:	54°C (Zersetzung)		

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 74.9$ (s)

δ [ppm], d^8 -Tol.

$^1\text{H-NMR}$:	7.12 (t)	$^3J_{\text{H,H}} = 10.03 \text{ Hz}$	1 H, PCCCCH
δ [ppm], C_6D_6	7.02 (d)	$^3J_{\text{H,H}} = 10.03 \text{ Hz}$	2 H, PCCCH
	6.85 (s)		4 H, <i>m</i> -CH(Mes)
	3.43 (s)		4 H, NH_2
	2.24 (s)		6 H, CH_3 <i>p</i> -Me
	2.09 (s)		12 H, CH_3 <i>o</i> -Me
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	195.10 (d)		CO, $^2J_{\text{PC}} = 1.2 \text{ Hz}$
δ [ppm], C_6D_6	136.12		C_q
	129.70 (d)		C_{ipso} , $^1J_{\text{PC}} = 5.82 \text{ Hz}$
	128.51		CH
	127.88		C_q
	127.50		C_q
	127.18		C_q
	126.91		C_q
	126.59		C_q
	127.88		CH
	128.19		CH
	20.05		<i>m</i> - CH_3
	19.77		<i>o</i> - CH_3

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{1\bullet+} - CO$	491	(1)
(EI)	$M^{1\bullet+} - 2 CO$	463	(1)
	$M^{1\bullet+} - Ni(CO)_3$	376	(6)
	$TerH^{1\bullet+}$	314	(11)
	$Ter^{1\bullet+}$	313	(100)
	$Ter^{1\bullet+} - Me$	298	(22)
	$Ter^{1\bullet+} - 2 Me$	283	(4)
IR [cm^{-1}]	$\nu_{CO} = 2067.1 (s), 2010.8 (s)$		

Amino-imino-(2,6-dimesitylphenyl)-($\sigma^4\lambda^5$)-phosphoran 76

1.00 g (2.66 mmol) Diamino-2,6-Dimesitylphenylphosphan **74** werden in 40 ml THF gelöst und zwei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der weiße Niederschlag in 40 ml *n*-Hexan bei -30°C umkristallisiert.

Summenformel:	$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$	Molmasse:	376.48
Ausbeute:	0.54 g (54 %)		
Schmelzbereich:	162°C		

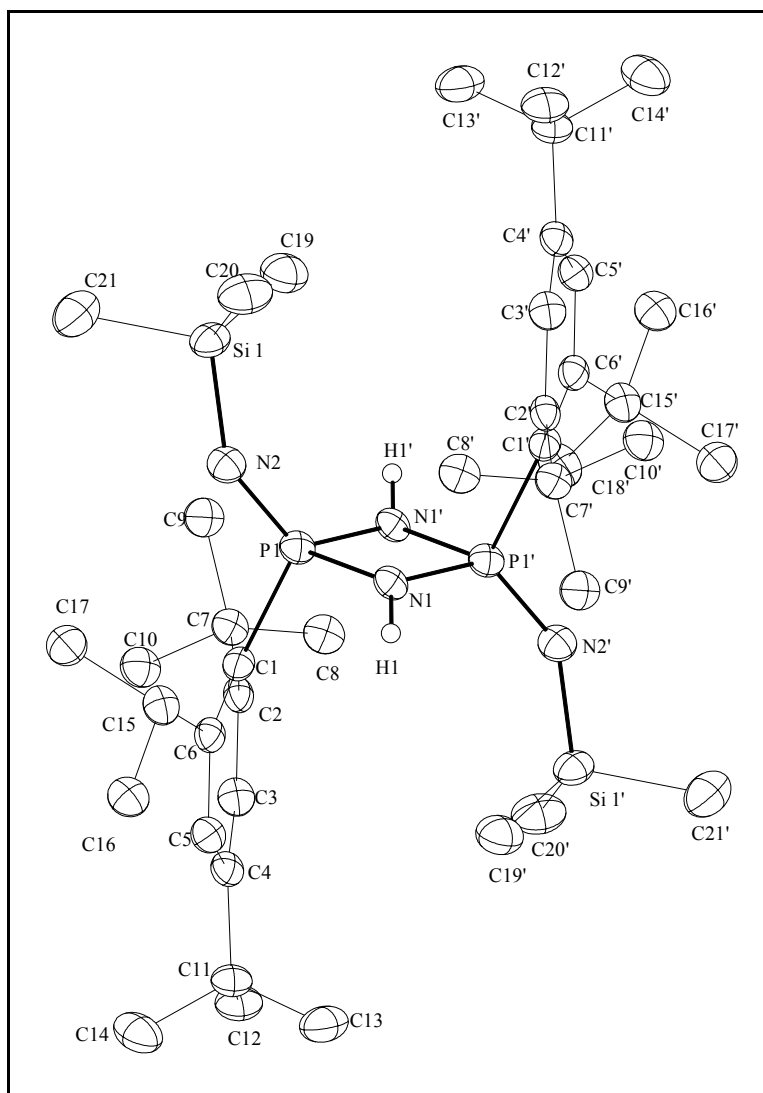
^{31}P -NMR: $\delta = 5.77$ (d) $^1J_{\text{PH}} = 531.5$ Hz

δ [ppm], C_6D_6

$^1\text{H-NMR}$:	7.20	(t)	$^3J_{\text{H,H}} = 6.22 \text{ Hz}$	PCCCCH
δ [ppm], C_6D_6	6.99	(d)	$^1J_{\text{P,H}} = 531.5 \text{ Hz}$	PH
	6.98	(d)	$^3J_{\text{H,H}} = 6.22 \text{ Hz}$	PCCCH
	6.89	(s)		<i>m</i> - H (Mes)
	5.48	(d)	$^2J_{\text{P,H}} = 66.80 \text{ Hz}$	NH
	3.53	(s)		NH₂
	2.20	(s)		CH₃ <i>p</i> -Me
	2.12	(s)		CH₃ <i>o</i> -Me
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	136.34	(s)		PC_q
δ [ppm], C_6D_6	127.88	(s)		C_q
	127.56	(s)		CH
	127.24	(s)		CH
	126.97	(s)		C_q
	126.66	(s)		C_q
	126.33	(s)		C_q
	124.11	(s)		C_q
	123.79	(s)		CH
	123.47	(s)		C_q
	19.90	(s)		<i>m</i> - CH₃
	18.89	(s)		<i>o</i> - CH₃

Massenspektrum [m/z (%)]:	$M^{1\bullet+}$	376	(3)
(EI)	$M^{1\bullet+} - 2 \text{NH}_3$	344	(100)
	$\text{TerH}^{1\bullet+}$	314	(24)
	$\text{Ter}^{1\bullet+}$	313	(6)
	$\text{Ter}^{1\bullet+} - \text{Me}$	298	(14)
	$\text{Ter}^{1\bullet+} - \text{Mes}$	195	(2)

9. Anhang

Table 1. Crystal data and structure refinement for **15**.

Identification code	nk251
Empirical formula	C ₄₂ H ₇₈ N ₄ P ₂ Si ₂
Formula weight	757.20
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.5261(5) Å alpha = 62.029(2) deg.
	b = 11.5256(4) Å beta = 83.588(2) deg.
	c = 11.8755(6) Å gamma = 84.771(2) deg.
Volume	1143.23(9) Å ³

Z, Calculated density	1, 1.100 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.179 mm ⁻¹
F(000)	416
Crystal size	0.32 x 0.16 x 0.08 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.79 to 25.00 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -13<=k<=12, -14<=l<=12
Reflections collected / unique	5655 / 3898 [R(int) = 0.0363]
Completeness to theta = 25.00	96.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3898 / 1 / 229
Goodness-of-fit on F ²	0.922
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0969
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1054
Largest diff. peak and hole	0.312 and -0.389 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **15**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	4578(1)	4534(1)	1183(1)	22(1)
Si(1)	2402(1)	6243(1)	1918(1)	27(1)
N(1)	5983(2)	5312(2)	177(2)	21(1)
H(1)	6852(17)	5130(20)	330(20)	25
N(2)	3701(2)	5127(2)	1952(2)	26(1)
C(1)	5251(2)	2852(2)	2112(2)	21(1)
C(2)	4681(2)	1798(2)	2040(2)	21(1)
C(3)	5567(2)	690(2)	2250(2)	24(1)
C(4)	6920(2)	522(2)	2607(2)	22(1)
C(5)	7349(2)	1468(2)	2911(2)	23(1)
C(6)	6552(2)	2606(2)	2724(2)	21(1)
C(7)	3113(2)	1664(2)	1880(2)	23(1)
C(8)	2978(2)	1635(2)	620(2)	28(1)
C(9)	2039(2)	2681(2)	2016(2)	28(1)
C(10)	2663(2)	333(2)	3015(2)	29(1)
C(11)	7910(2)	-652(2)	2748(2)	25(1)
C(12)	7179(3)	-1669(2)	2550(3)	33(1)
C(13)	9159(3)	-153(2)	1740(3)	38(1)
C(14)	8450(3)	-1353(3)	4091(3)	39(1)
C(15)	6956(3)	3383(2)	3420(2)	25(1)
C(16)	8313(3)	2804(2)	4101(2)	28(1)
C(17)	5737(3)	3203(2)	4455(2)	31(1)
C(18)	7185(3)	4863(2)	2600(2)	32(1)
C(19)	1136(3)	6548(3)	714(3)	38(1)
C(20)	3171(3)	7825(2)	1553(3)	41(1)
C(21)	1415(3)	5558(3)	3525(3)	42(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **15**.

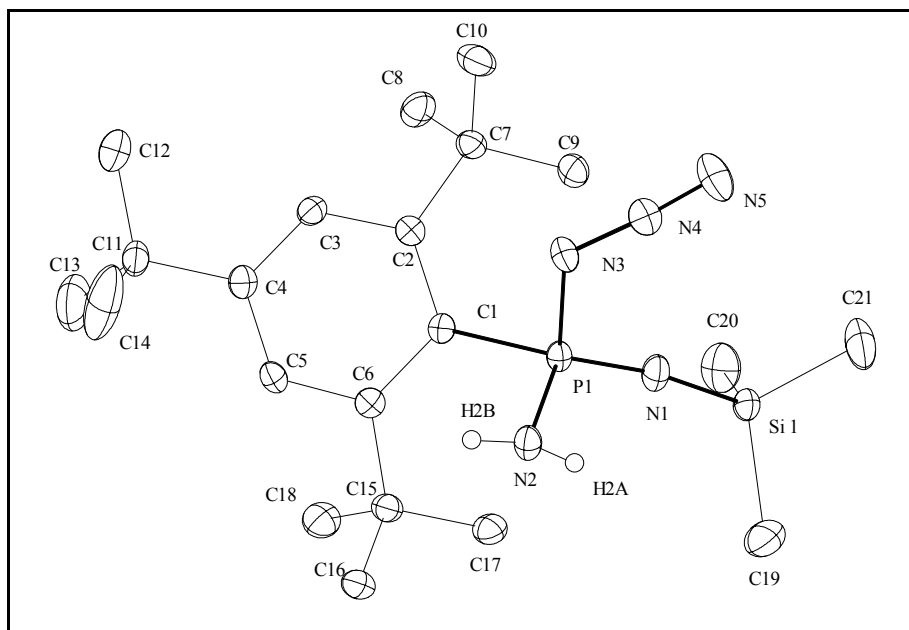
P(1)-N(2)	1.5197(18)	C(19)-Si(1)-C(21)	108.14(13)
P(1)-N(1)#1	1.684(2)	N(2)-Si(1)-C(20)	110.33(11)
P(1)-N(1)	1.6966(18)	C(19)-Si(1)-C(20)	109.39(13)
P(1)-C(1)	1.820(2)	C(21)-Si(1)-C(20)	109.66(12)
P(1)-P(1)#1	2.5534(12)	P(1)#1-N(1)-P(1)	98.11(10)
Si(1)-N(2)	1.691(2)	P(1)#1-N(1)-H(1)	120.7(16)
Si(1)-C(19)	1.860(3)	P(1)-N(1)-H(1)	126.4(16)
Si(1)-C(21)	1.863(3)	P(1)-N(2)-Si(1)	145.42(15)
Si(1)-C(20)	1.866(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.4(2)
N(1)-P(1)#1	1.684(2)	C(2)-C(1)-P(1)	120.66(19)
N(1)-H(1)	0.853(15)	C(6)-C(1)-P(1)	119.79(16)
C(1)-C(2)	1.416(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.9(2)
C(1)-C(6)	1.445(3)	C(3)-C(2)-C(7)	114.72(19)
C(2)-C(3)	1.399(3)	C(1)-C(2)-C(7)	127.08(19)
C(2)-C(7)	1.557(3)	C(4)-C(3)-C(2)	124.1(2)
C(3)-C(4)	1.370(3)	C(3)-C(4)-C(5)	116.1(2)
C(4)-C(5)	1.404(3)	C(3)-C(4)-C(11)	123.5(2)
C(4)-C(11)	1.529(3)	C(5)-C(4)-C(11)	120.3(2)
C(5)-C(6)	1.389(3)	C(6)-C(5)-C(4)	123.6(2)
C(6)-C(15)	1.569(3)	C(5)-C(6)-C(1)	117.4(2)
C(7)-C(8)	1.532(3)	C(5)-C(6)-C(15)	117.8(2)
C(7)-C(9)	1.539(3)	C(1)-C(6)-C(15)	123.66(19)
C(7)-C(10)	1.551(3)	C(8)-C(7)-C(9)	110.3(2)
C(11)-C(13)	1.530(3)	C(8)-C(7)-C(10)	109.23(18)
C(11)-C(14)	1.536(4)	C(9)-C(7)-C(10)	104.11(17)
C(11)-C(12)	1.536(3)	C(8)-C(7)-C(2)	110.93(17)
C(15)-C(16)	1.530(3)	C(9)-C(7)-C(2)	115.95(18)
C(15)-C(18)	1.539(3)	C(10)-C(7)-C(2)	105.9(2)
C(15)-C(17)	1.546(3)	C(4)-C(11)-C(13)	108.65(19)
N(2)-P(1)-N(1)#1	120.53(11)	C(4)-C(11)-C(14)	110.33(19)
N(2)-P(1)-N(1)	121.13(10)	C(13)-C(11)-C(14)	109.8(2)
N(1)#1-P(1)-N(1)	81.89(10)	C(4)-C(11)-C(12)	112.4(2)
N(2)-P(1)-C(1)	115.27(11)	C(13)-C(11)-C(12)	108.01(18)
N(1)#1-P(1)-C(1)	108.71(10)	C(14)-C(11)-C(12)	107.6(2)
N(1)-P(1)-C(1)	104.10(10)	C(16)-C(15)-C(18)	105.42(19)
N(2)-P(1)-P(1)#1	132.73(9)	C(16)-C(15)-C(17)	107.5(2)
N(1)#1-P(1)-P(1)#1	41.13(6)	C(18)-C(15)-C(17)	108.46(18)
N(1)-P(1)-P(1)#1	40.76(7)	C(16)-C(15)-C(6)	111.67(19)
C(1)-P(1)-P(1)#1	111.93(7)	C(18)-C(15)-C(6)	117.5(2)
N(2)-Si(1)-C(19)	111.59(11)	C(17)-C(15)-C(6)	105.87(18)
N(2)-Si(1)-C(21)	107.67(12)		

Table 4. Torsion angles [deg] for **15**.

N(2)-P(1)-N(1)-P(1)#1	-120.89(13)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-7.8(3)
N(1)#1-P(1)-N(1)-P(1)#1	0.0	C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	175.3(2)
C(1)-P(1)-N(1)-P(1)#1	107.36(11)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-3.7(3)
N(1)#1-P(1)-N(2)-Si(1)	-19.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	164.5(2)
N(1)-P(1)-N(2)-Si(1)	80.0(2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	16.0(3)
C(1)-P(1)-N(2)-Si(1)	-153.2(2)	P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-151.77(16)
P(1)#1-P(1)-N(2)-Si(1)	30.2(3)	C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	-151.4(2)
C(19)-Si(1)-N(2)-P(1)	28.4(3)	P(1)-C(1)-C(6)-C(15)	40.8(3)
C(21)-Si(1)-N(2)-P(1)	146.9(2)	C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-69.3(3)
C(20)-Si(1)-N(2)-P(1)	-93.4(2)	C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	116.9(2)
N(2)-P(1)-C(1)-C(2)	108.12(18)	C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	163.9(2)
N(1)#1-P(1)-C(1)-C(2)	-30.73(19)	C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	-9.8(3)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-116.80(17)	C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	49.1(2)
P(1)#1-P(1)-C(1)-C(2)	-74.60(18)	C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	-124.7(2)
N(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-84.38(19)	C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	114.9(3)
N(1)#1-P(1)-C(1)-C(6)	136.77(17)	C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-68.5(3)
N(1)-P(1)-C(1)-C(6)	50.69(19)	C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-124.6(2)
P(1)#1-P(1)-C(1)-C(6)	92.90(17)	C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	52.0(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-16.5(3)	C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	-4.6(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	151.15(17)	C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	172.1(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	157.1(2)	C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	6.2(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-35.3(3)	C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	173.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4.7(3)	C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	128.2(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-169.6(2)	C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-64.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	7.4(3)	C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	-110.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	-175.8(2)	C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	56.9(3)

Table 5. Hydrogen bonds for **15** [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)- H(1N)...N(2)	0.863(15)	2.045(17)	2.834(2)	151.6(19)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **16**.

Identification code	nk214
Empirical formula	C ₂₁ H ₄₀ N ₅ P Si
Formula weight	421.64
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.4041(1) Å alpha = 90 deg. b = 9.6210(1) Å beta = 94.622(1) deg. c = 21.0297(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2501.52(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.120 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.173 mm ⁻¹
F(000)	920
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.81 to 25.00 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	50529 / 4401 [R(int) = 0.0344]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4401 / 2 / 261
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1155
R indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1192
Largest diff. peak and hole	0.930 and -0.416 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **16**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	5038(1)	4966(1)	3852(1)	15(1)
Si(1)	5710(1)	4049(1)	2490(1)	20(1)
N(1)	5506(1)	4561(2)	3237(1)	22(1)
N(2)	4931(1)	3661(2)	4352(1)	20(1)
H(2A)	5493(15)	3100(20)	4388(11)	31(6)
H(2B)	4632(18)	3800(20)	4702(9)	35(6)
N(3)	5917(1)	6102(2)	4297(1)	20(1)
N(4)	6818(1)	6303(2)	4100(1)	23(1)
N(5)	7646(1)	6560(2)	3947(1)	37(1)
C(1)	3785(1)	5919(2)	3965(1)	15(1)
C(2)	3808(1)	7386(2)	4062(1)	16(1)
C(3)	3121(1)	7950(2)	4490(1)	18(1)
C(4)	2368(1)	7170(2)	4788(1)	18(1)
C(5)	2226(1)	5798(2)	4584(1)	18(1)
C(6)	2873(1)	5165(2)	4156(1)	16(1)
C(7)	4401(1)	8468(2)	3665(1)	19(1)
C(8)	3499(2)	9413(2)	3352(1)	26(1)
C(9)	4971(2)	7873(2)	3105(1)	21(1)
C(10)	5190(2)	9378(2)	4083(1)	28(1)
C(11)	1644(2)	7799(2)	5273(1)	22(1)
C(12)	1843(2)	9341(3)	5382(2)	61(1)
C(13)	452(2)	7657(3)	5015(1)	53(1)
C(14)	1800(3)	7015(4)	5901(1)	65(1)
C(15)	2423(1)	3787(2)	3856(1)	19(1)
C(16)	2367(2)	2612(2)	4347(1)	23(1)
C(17)	3015(2)	3256(2)	3291(1)	22(1)
C(18)	1258(2)	4124(2)	3576(1)	27(1)
C(19)	5393(2)	2166(2)	2378(1)	43(1)
C(20)	4831(2)	5032(2)	1879(1)	35(1)
C(21)	7148(2)	4366(3)	2339(1)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **16**.

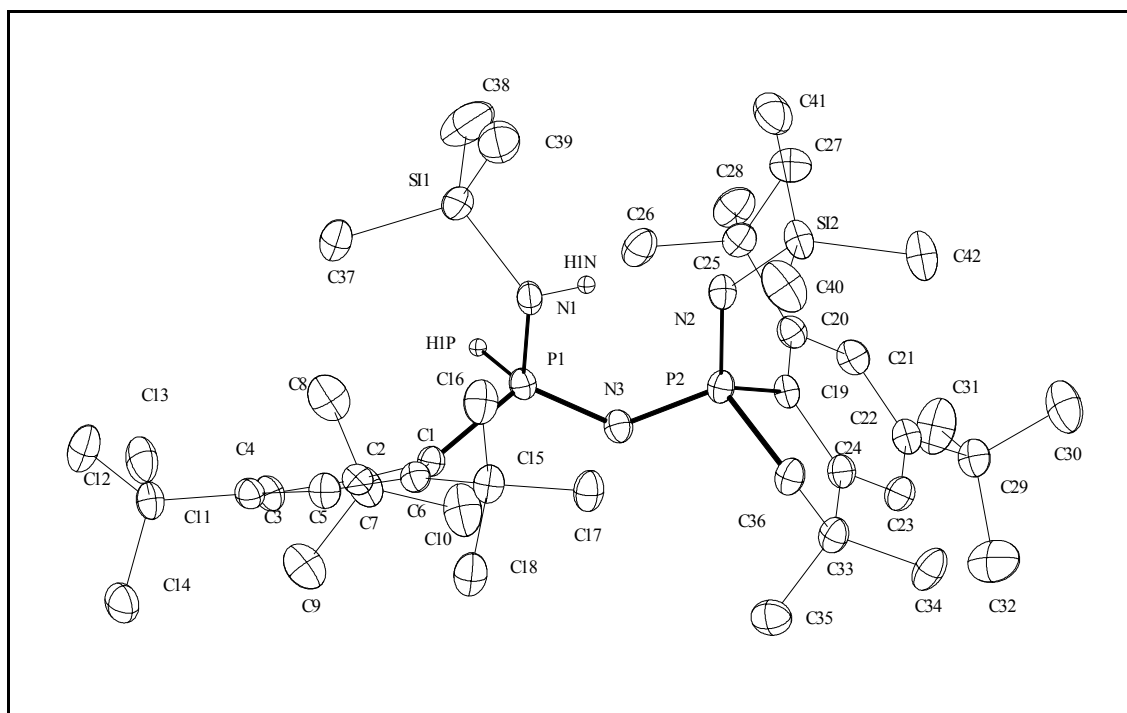
P(1)-N(1)	1.5111(15)	C(21)-Si(1)-C(20)	108.20(11)
P(1)-N(2)	1.6499(16)	C(19)-Si(1)-C(20)	107.40(12)
P(1)-N(3)	1.7589(16)	P(1)-N(1)-Si(1)	166.08(11)
P(1)-C(1)	1.8367(17)	P(1)-N(2)-H(2A)	114.6(15)
Si(1)-N(1)	1.6845(16)	P(1)-N(2)-H(2B)	119.4(16)
Si(1)-C(21)	1.862(2)	H(2A)-N(2)-H(2B)	114(2)
Si(1)-C(19)	1.864(2)	N(4)-N(3)-P(1)	117.22(13)
Si(1)-C(20)	1.874(2)	N(5)-N(4)-N(3)	175.4(2)
N(2)-H(2A)	0.880(16)	C(2)-C(1)-C(6)	118.03(15)
N(2)-H(2B)	0.860(16)	C(2)-C(1)-P(1)	120.30(13)
N(3)-N(4)	1.237(2)	C(6)-C(1)-P(1)	118.73(13)
N(4)-N(5)	1.128(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.01(16)
C(1)-C(2)	1.426(2)	C(3)-C(2)-C(7)	115.13(15)
C(1)-C(6)	1.429(2)	C(1)-C(2)-C(7)	126.21(15)
C(2)-C(3)	1.398(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.29(16)
C(2)-C(7)	1.556(2)	C(3)-C(4)-C(5)	116.44(16)
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(3)-C(4)-C(11)	122.55(16)
C(4)-C(5)	1.395(3)	C(5)-C(4)-C(11)	120.76(16)
C(4)-C(11)	1.536(2)	C(6)-C(5)-C(4)	123.27(16)
C(5)-C(6)	1.392(2)	C(5)-C(6)-C(1)	118.02(16)
C(6)-C(15)	1.553(2)	C(5)-C(6)-C(15)	115.46(15)
C(7)-C(9)	1.533(2)	C(1)-C(6)-C(15)	125.83(15)
C(7)-C(10)	1.536(3)	C(9)-C(7)-C(10)	109.93(15)
C(7)-C(8)	1.548(3)	C(9)-C(7)-C(8)	104.72(14)
C(11)-C(12)	1.518(3)	C(10)-C(7)-C(8)	108.35(15)
C(11)-C(14)	1.520(3)	C(9)-C(7)-C(2)	115.42(14)
C(11)-C(13)	1.539(3)	C(10)-C(7)-C(2)	112.44(14)
C(15)-C(17)	1.533(2)	C(8)-C(7)-C(2)	105.36(14)
C(15)-C(16)	1.537(2)	C(12)-C(11)-C(14)	110.3(2)
C(15)-C(18)	1.550(3)	C(12)-C(11)-C(4)	112.83(16)
N(1)-P(1)-N(2)	113.89(9)	C(14)-C(11)-C(4)	109.97(16)
N(1)-P(1)-N(3)	110.55(8)	C(12)-C(11)-C(13)	106.2(2)
N(2)-P(1)-N(3)	102.29(8)	C(14)-C(11)-C(13)	108.3(2)
N(1)-P(1)-C(1)	128.82(8)	C(4)-C(11)-C(13)	109.11(17)
N(2)-P(1)-C(1)	100.67(8)	C(17)-C(15)-C(16)	109.05(15)
N(3)-P(1)-C(1)	96.69(7)	C(17)-C(15)-C(18)	105.34(15)
N(1)-Si(1)-C(21)	109.20(9)	C(16)-C(15)-C(18)	108.53(15)
N(1)-Si(1)-C(19)	110.87(9)	C(17)-C(15)-C(6)	114.92(14)
C(21)-Si(1)-C(19)	109.43(12)	C(16)-C(15)-C(6)	112.88(14)
N(1)-Si(1)-C(20)	111.67(9)	C(18)-C(15)-C(6)	105.62(14)

Table 4. Torsion angles [deg] for **16**.

N(2)-P(1)-N(1)-Si(1)	91.1(5)	C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.58(16)
N(3)-P(1)-N(1)-Si(1)	-154.4(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	5.9(3)
C(1)-P(1)-N(1)-Si(1)	-36.9(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-165.19(16)
C(21)-Si(1)-N(1)-P(1)	169.6(5)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-18.2(2)
C(19)-Si(1)-N(1)-P(1)	-69.8(5)	P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	142.43(14)
C(20)-Si(1)-N(1)-P(1)	50.0(5)	C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	151.84(16)
N(1)-P(1)-N(3)-N(4)	-7.43(16)	P(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-47.5(2)
N(2)-P(1)-N(3)-N(4)	114.18(14)	C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-168.16(15)
C(1)-P(1)-N(3)-N(4)	-143.33(14)	C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	2.4(2)
P(1)-N(3)-N(4)-N(5)	166(2)	C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	64.6(2)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-94.88(16)	C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	-124.79(19)
N(2)-P(1)-C(1)-C(2)	132.25(14)	C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-53.17(19)
N(3)-P(1)-C(1)-C(2)	28.35(15)	C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	117.39(18)
N(1)-P(1)-C(1)-C(6)	104.92(15)	C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	0.3(3)
N(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-27.96(15)	C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-173.8(2)
N(3)-P(1)-C(1)-C(6)	-131.85(14)	C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-123.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	17.7(2)	C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	62.6(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-142.66(14)	C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	118.1(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-152.64(16)	C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-56.0(2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	47.0(2)	C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	168.14(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.8(3)	C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-2.2(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	166.63(16)	C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-65.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-7.5(3)	C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	123.77(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	178.09(16)	C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	52.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	6.9(3)	C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-117.80(18)

Table 5. Hydrogen bonds for **16** [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2B)...N(3)#1	0.860(16)	2.268(17)	3.117(2)	170(2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **18**.

Identification code	nk249
Empirical formula	C ₄₂ H ₇₇ N ₃ P ₂ Si ₂
Formula weight	742.19
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.8804(1) Å α = 76.146(1) deg.
	b = 13.7964(2) Å β = 87.742(1) deg.
	c = 17.4171(3) Å γ = 81.580(1) deg.
Volume	2280.26(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.081 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.178 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.53 to 25.00 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	44742 / 8034 [R(int) = 0.0449]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8034 / 2 / 448
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394, wR ₂ = 0.1085
R indices (all data)	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1141
Largest diff. peak and hole	0.505 and -0.446 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **18**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	4839(1)	3378(1)	2490(1)	19(1)
H(1P)	5103(18)	3943(13)	1765(9)	22
P(2)	5974(1)	1277(1)	2773(1)	19(1)
Si(1)	6868(1)	4584(1)	2986(1)	28(1)
Si(2)	8372(1)	879(1)	3895(1)	24(1)
N(1)	6013(2)	3553(1)	3056(1)	22(1)
H(1N)	6516(19)	2981(13)	3232(12)	27
N(2)	7244(2)	1534(1)	3176(1)	21(1)
N(3)	4837(2)	2244(1)	2462(1)	20(1)
C(1)	3227(2)	4119(1)	2692(1)	18(1)
C(2)	2577(2)	4843(1)	2030(1)	20(1)
C(3)	1852(2)	5733(1)	2164(1)	23(1)
C(4)	1690(2)	5937(1)	2904(1)	21(1)
C(5)	2139(2)	5153(1)	3544(1)	22(1)
C(6)	2870(2)	4239(1)	3466(1)	20(1)
C(7)	2581(2)	4740(2)	1161(1)	26(1)
C(8)	3597(2)	5385(2)	655(1)	36(1)
C(9)	1153(2)	5154(2)	793(1)	35(1)
C(10)	2848(2)	3649(2)	1070(1)	39(1)
C(11)	988(2)	6964(1)	3012(1)	24(1)
C(12)	1340(2)	7816(2)	2323(1)	37(1)
C(13)	1443(2)	7170(2)	3785(1)	34(1)
C(14)	-567(2)	6969(2)	3039(1)	33(1)
C(15)	3170(2)	3444(1)	4263(1)	23(1)
C(16)	4208(2)	3764(2)	4755(1)	30(1)
C(17)	3681(2)	2371(1)	4181(1)	27(1)
C(18)	1808(2)	3378(2)	4731(1)	30(1)
C(19)	6349(2)	572(1)	2003(1)	19(1)
C(20)	7231(2)	688(1)	1328(1)	21(1)
C(21)	7280(2)	-28(1)	879(1)	22(1)
C(22)	6512(2)	-821(1)	1030(1)	21(1)
C(23)	5656(2)	-913(1)	1686(1)	22(1)
C(24)	5582(2)	-236(1)	2167(1)	20(1)
C(25)	8177(2)	1507(1)	1091(1)	24(1)
C(26)	7469(2)	2540(1)	1189(1)	29(1)
C(27)	9463(2)	1183(2)	1609(1)	33(1)
C(28)	8638(2)	1658(2)	219(1)	33(1)
C(29)	6656(2)	-1592(1)	511(1)	24(1)
C(30)	7872(2)	-2393(2)	824(1)	40(1)
C(31)	6911(3)	-1100(2)	-356(1)	41(1)
C(32)	5372(2)	-2095(2)	546(2)	44(1)
C(33)	4628(2)	-337(1)	2886(1)	23(1)
C(34)	4712(2)	-1444(1)	3353(1)	30(1)
C(35)	3153(2)	83(2)	2612(1)	31(1)

C(36)	5129(2)	292(1)	3406(1)	23(1)
C(37)	5645(2)	5760(2)	2896(1)	38(1)
C(38)	8057(3)	4709(2)	2125(2)	57(1)
C(39)	7892(2)	4323(2)	3911(2)	45(1)
C(40)	7590(2)	898(2)	4890(1)	42(1)
C(41)	9929(2)	1515(2)	3785(1)	37(1)
C(42)	8891(2)	-462(2)	3834(1)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **18**.

P(1)-N(3)	1.5784(15)	N(2)-Si(2)-C(40)	109.47(9)
P(1)-N(1)	1.6314(16)	C(41)-Si(2)-C(40)	108.67(11)
P(1)-C(1)	1.8316(17)	C(42)-Si(2)-C(40)	109.14(11)
P(1)-H(1P)	1.354(14)	P(1)-N(1)-Si(1)	130.24(10)
P(2)-N(2)	1.5843(16)	P(1)-N(1)-H(1N)	108.1(14)
P(2)-N(3)	1.6116(15)	Si(1)-N(1)-H(1N)	113.5(14)
P(2)-C(36)	1.8172(18)	P(2)-N(2)-Si(2)	134.66(10)
P(2)-C(19)	1.8356(18)	P(1)-N(3)-P(2)	129.28(10)
Si(1)-N(1)	1.7358(16)	C(6)-C(1)-C(2)	118.43(15)
Si(1)-C(37)	1.854(2)	C(6)-C(1)-P(1)	121.66(13)
Si(1)-C(38)	1.858(2)	C(2)-C(1)-P(1)	116.54(12)
Si(1)-C(39)	1.869(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.12(16)
Si(2)-N(2)	1.7027(15)	C(3)-C(2)-C(7)	115.24(15)
Si(2)-C(41)	1.862(2)	C(1)-C(2)-C(7)	126.64(16)
Si(2)-C(42)	1.872(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.35(16)
Si(2)-C(40)	1.873(2)	C(3)-C(4)-C(5)	116.60(16)
N(1)-H(1N)	0.863(15)	C(3)-C(4)-C(11)	121.41(16)
C(1)-C(6)	1.422(2)	C(5)-C(4)-C(11)	121.93(16)
C(1)-C(2)	1.434(2)	C(4)-C(5)-C(6)	123.48(17)
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(5)-C(6)-C(1)	118.19(15)
C(2)-C(7)	1.553(2)	C(5)-C(6)-C(15)	114.34(15)
C(3)-C(4)	1.384(3)	C(1)-C(6)-C(15)	127.45(16)
C(4)-C(5)	1.389(2)	C(10)-C(7)-C(9)	104.26(17)
C(4)-C(11)	1.533(2)	C(10)-C(7)-C(8)	111.03(17)
C(5)-C(6)	1.392(2)	C(9)-C(7)-C(8)	106.44(16)
C(6)-C(15)	1.558(2)	C(10)-C(7)-C(2)	114.38(15)
C(7)-C(10)	1.535(3)	C(9)-C(7)-C(2)	109.81(15)
C(7)-C(9)	1.546(3)	C(8)-C(7)-C(2)	110.45(16)
C(7)-C(8)	1.546(3)	C(4)-C(11)-C(12)	110.71(15)
C(11)-C(12)	1.535(3)	C(4)-C(11)-C(14)	109.07(15)
C(11)-C(14)	1.535(3)	C(12)-C(11)-C(14)	108.85(16)
C(11)-C(13)	1.536(3)	C(4)-C(11)-C(13)	111.01(15)
C(15)-C(17)	1.531(3)	C(12)-C(11)-C(13)	108.24(17)
C(15)-C(16)	1.537(3)	C(14)-C(11)-C(13)	108.91(16)
C(15)-C(18)	1.548(3)	C(17)-C(15)-C(16)	108.73(15)
C(19)-C(24)	1.405(2)	C(17)-C(15)-C(18)	105.61(15)
C(19)-C(20)	1.427(2)	C(16)-C(15)-C(18)	108.86(16)
C(20)-C(21)	1.393(3)	C(17)-C(15)-C(6)	114.78(15)
C(20)-C(25)	1.542(3)	C(16)-C(15)-C(6)	110.82(15)

C(21)-C(22)	1.390(3)	C(18)-C(15)-C(6)	107.77(15)
C(22)-C(23)	1.386(3)	C(24)-C(19)-C(20)	118.80(16)
C(22)-C(29)	1.540(3)	C(24)-C(19)-P(2)	108.13(12)
C(23)-C(24)	1.390(3)	C(20)-C(19)-P(2)	133.06(14)
C(24)-C(33)	1.529(2)	C(21)-C(20)-C(19)	116.85(16)
C(25)-C(27)	1.536(3)	C(21)-C(20)-C(25)	118.30(15)
C(25)-C(26)	1.537(3)	C(19)-C(20)-C(25)	124.77(16)
C(25)-C(28)	1.542(3)	C(22)-C(21)-C(20)	124.80(16)
C(29)-C(32)	1.526(3)	C(23)-C(22)-C(21)	117.20(17)
C(29)-C(31)	1.528(3)	C(23)-C(22)-C(29)	121.49(16)
C(29)-C(30)	1.528(3)	C(21)-C(22)-C(29)	121.26(16)
C(33)-C(36)	1.533(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.79(17)
C(33)-C(35)	1.538(3)	C(23)-C(24)-C(19)	121.55(16)
C(33)-C(34)	1.541(3)	C(23)-C(24)-C(33)	120.54(16)
N(3)-P(1)-N(1)	114.52(8)	C(19)-C(24)-C(33)	117.90(16)
N(3)-P(1)-C(1)	118.73(8)	C(27)-C(25)-C(26)	109.54(17)
N(1)-P(1)-C(1)	107.99(8)	C(27)-C(25)-C(28)	107.91(16)
N(3)-P(1)-H(1P)	110.7(8)	C(26)-C(25)-C(28)	106.44(15)
N(1)-P(1)-H(1P)	104.4(8)	C(27)-C(25)-C(20)	108.73(15)
C(1)-P(1)-H(1P)	98.5(8)	C(26)-C(25)-C(20)	111.98(15)
N(2)-P(2)-N(3)	113.39(8)	C(28)-C(25)-C(20)	112.14(16)
N(2)-P(2)-C(36)	113.59(8)	C(32)-C(29)-C(31)	107.37(18)
N(3)-P(2)-C(36)	108.19(8)	C(32)-C(29)-C(30)	109.29(18)
N(2)-P(2)-C(19)	116.88(8)	C(31)-C(29)-C(30)	109.24(17)
N(3)-P(2)-C(19)	109.82(8)	C(32)-C(29)-C(22)	111.64(15)
C(36)-P(2)-C(19)	93.05(8)	C(31)-C(29)-C(22)	111.78(16)
N(1)-Si(1)-C(37)	111.03(9)	C(30)-C(29)-C(22)	107.50(15)
N(1)-Si(1)-C(38)	110.26(10)	C(24)-C(33)-C(36)	105.78(15)
C(37)-Si(1)-C(38)	110.06(12)	C(24)-C(33)-C(35)	109.38(15)
N(1)-Si(1)-C(39)	106.44(9)	C(36)-C(33)-C(35)	110.59(16)
C(37)-Si(1)-C(39)	110.20(11)	C(24)-C(33)-C(34)	111.15(15)
C(38)-Si(1)-C(39)	108.77(13)	C(36)-C(33)-C(34)	109.58(15)
N(2)-Si(2)-C(41)	108.22(9)	C(35)-C(33)-C(34)	110.28(16)
N(2)-Si(2)-C(42)	112.65(9)	C(33)-C(36)-P(2)	108.28(12)
C(41)-Si(2)-C(42)	108.61(10)		

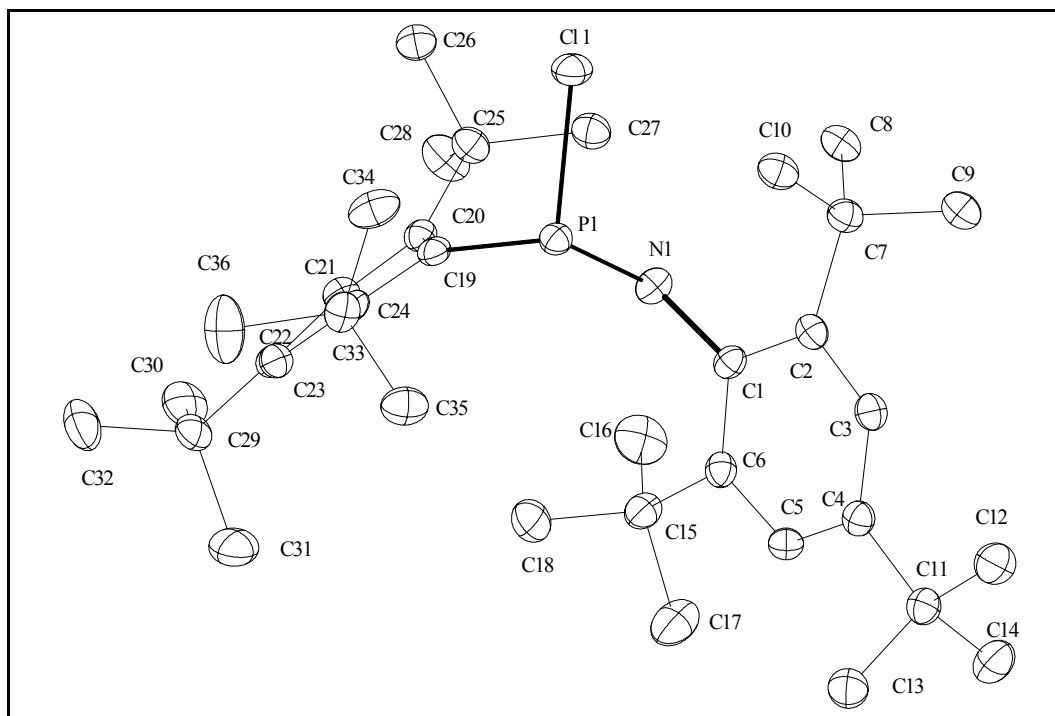
Table 4. Torsion angles [deg] for **18**.

N(3)-P(1)-N(1)-Si(1)	150.42(11)	C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-69.4(2)
C(1)-P(1)-N(1)-Si(1)	-74.86(13)	C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	112.3(2)
C(37)-Si(1)-N(1)-P(1)	52.42(16)	C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	49.6(2)
C(38)-Si(1)-N(1)-P(1)	-69.83(16)	C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-128.66(19)
C(39)-Si(1)-N(1)-P(1)	172.37(13)	N(2)-P(2)-C(19)-C(24)	131.24(12)
N(3)-P(2)-N(2)-Si(2)	150.98(12)	N(3)-P(2)-C(19)-C(24)	-97.79(13)
C(36)-P(2)-N(2)-Si(2)	26.92(16)	C(36)-P(2)-C(19)-C(24)	12.79(13)
C(19)-P(2)-N(2)-Si(2)	-79.72(15)	N(2)-P(2)-C(19)-C(20)	-47.75(19)
C(41)-Si(2)-N(2)-P(2)	159.19(13)	N(3)-P(2)-C(19)-C(20)	83.22(18)
C(42)-Si(2)-N(2)-P(2)	39.09(17)	C(36)-P(2)-C(19)-C(20)	-166.20(17)
C(40)-Si(2)-N(2)-P(2)	-82.53(16)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.8(2)

N(1)-P(1)-N(3)-P(2)	-12.51(15)	P(2)-C(19)-C(20)-C(21)	178.13(14)
C(1)-P(1)-N(3)-P(2)	-142.10(11)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-177.35(16)
N(2)-P(2)-N(3)-P(1)	1.28(15)	P(2)-C(19)-C(20)-C(25)	1.5(3)
C(36)-P(2)-N(3)-P(1)	128.23(12)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	1.7(3)
C(19)-P(2)-N(3)-P(1)	-131.52(12)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	178.55(17)
N(3)-P(1)-C(1)-C(6)	96.38(16)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.3(3)
N(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-36.13(16)	C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	-178.61(16)
N(3)-P(1)-C(1)-C(2)	-104.68(14)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.1(3)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	122.81(14)	C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	177.18(16)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	13.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	1.0(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-146.66(14)	C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	179.58(16)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-166.45(17)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-0.5(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(7)	33.9(2)	P(2)-C(19)-C(24)-C(23)	-179.70(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.2(3)	C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	-179.13(15)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	177.30(17)	P(2)-C(19)-C(24)-C(33)	1.71(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-8.1(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	-97.42(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	174.68(17)	C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	79.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	7.9(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	141.40(17)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-174.95(17)	C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	-42.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	2.8(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	21.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-175.66(17)	C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	-161.64(17)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-13.2(2)	C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	26.8(2)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	145.33(14)	C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-155.95(18)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	164.97(17)	C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	147.13(18)
P(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-36.5(2)	C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	-35.7(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-156.54(17)	C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	-93.0(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	22.9(3)	C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	84.2(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-39.8(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	162.70(16)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	139.70(19)	C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	-18.7(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	77.3(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	-78.2(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-103.2(2)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	100.43(19)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	-36.1(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	43.8(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	146.82(18)	C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	-137.56(17)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	83.6(2)	C(24)-C(33)-C(36)-P(2)	26.57(17)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	-93.4(2)	C(35)-C(33)-C(36)-P(2)	-91.75(15)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	-156.37(18)	C(34)-C(33)-C(36)-P(2)	146.47(13)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	26.6(2)	N(2)-P(2)-C(36)-C(33)	-144.57(12)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	166.94(16)	N(3)-P(2)-C(36)-C(33)	88.60(13)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-11.3(3)	C(19)-P(2)-C(36)-C(33)	-23.42(13)

Table 5. Hydrogen bonds for **18** [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)- H(1N)...N(2)	0.863(15)	2.045(17)	2.834(2)	151.6(19)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **20**.

Identification code	nk227
Empirical formula	C ₃₆ H ₅₉ ClN P
Formula weight	572.26
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.8186(2) Å alpha = 90 deg. b = 20.3195(3) Å beta = 99.301(1) deg. c = 16.0362(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3478.87(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.093 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.179 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal size	0.45 x 0.35 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.66 to 25.00 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	23907 / 6097 [R(int) = 0.0417]
Completeness to theta = 25.00	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6097 / 1 / 355
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1028
R indices (all data)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1118
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.302 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	5199(1)	7402(1)	4471(1)	24(1)
P(1)	3850(1)	6622(1)	4221(1)	18(1)
N(1)	3140(2)	6697(1)	3223(1)	20(1)
H(1)	2654(18)	7027(9)	3077(13)	24
C(1)	3162(2)	6170(1)	2613(1)	18(1)
C(2)	4247(2)	6034(1)	2256(1)	18(1)
C(3)	4256(2)	5458(1)	1781(1)	19(1)
C(4)	3233(2)	5044(1)	1593(1)	19(1)
C(5)	2141(2)	5237(1)	1872(1)	20(1)
C(6)	2053(2)	5790(1)	2372(1)	19(1)
C(7)	5429(2)	6483(1)	2321(1)	20(1)
C(8)	5087(2)	7218(1)	2256(1)	24(1)
C(9)	6145(2)	6356(1)	1582(1)	27(1)
C(10)	6360(2)	6327(1)	3128(1)	24(1)
C(11)	3253(2)	4410(1)	1071(1)	22(1)
C(12)	4552(2)	4260(1)	862(2)	29(1)
C(13)	2855(2)	3825(1)	1573(1)	30(1)
C(14)	2332(2)	4476(1)	240(1)	31(1)
C(15)	765(2)	5939(1)	2638(1)	23(1)
C(16)	414(2)	6673(1)	2555(2)	36(1)
C(17)	-302(2)	5563(1)	2078(2)	37(1)
C(18)	758(2)	5710(1)	3547(1)	33(1)
C(19)	2682(2)	6891(1)	4877(1)	17(1)
C(20)	1773(2)	7413(1)	4729(1)	18(1)
C(21)	665(2)	7334(1)	5056(1)	20(1)
C(22)	424(2)	6807(1)	5554(1)	20(1)
C(23)	1398(2)	6371(1)	5797(1)	21(1)
C(24)	2536(2)	6401(1)	5494(1)	18(1)
C(25)	1990(2)	8115(1)	4382(1)	22(1)
C(26)	2902(2)	8458(1)	5082(1)	27(1)
C(27)	2501(2)	8160(1)	3545(1)	23(1)
C(28)	779(2)	8531(1)	4237(2)	32(1)
C(29)	-855(2)	6705(1)	5826(1)	23(1)
C(30)	-1708(2)	7312(1)	5654(2)	33(1)
C(31)	-1501(2)	6125(1)	5318(2)	38(1)
C(32)	-712(2)	6551(1)	6769(1)	36(1)
C(33)	3546(2)	5879(1)	5870(1)	22(1)
C(34)	4900(2)	6140(1)	5996(1)	30(1)
C(35)	3427(2)	5252(1)	5333(1)	28(1)
C(36)	3333(3)	5676(1)	6765(2)	43(1)

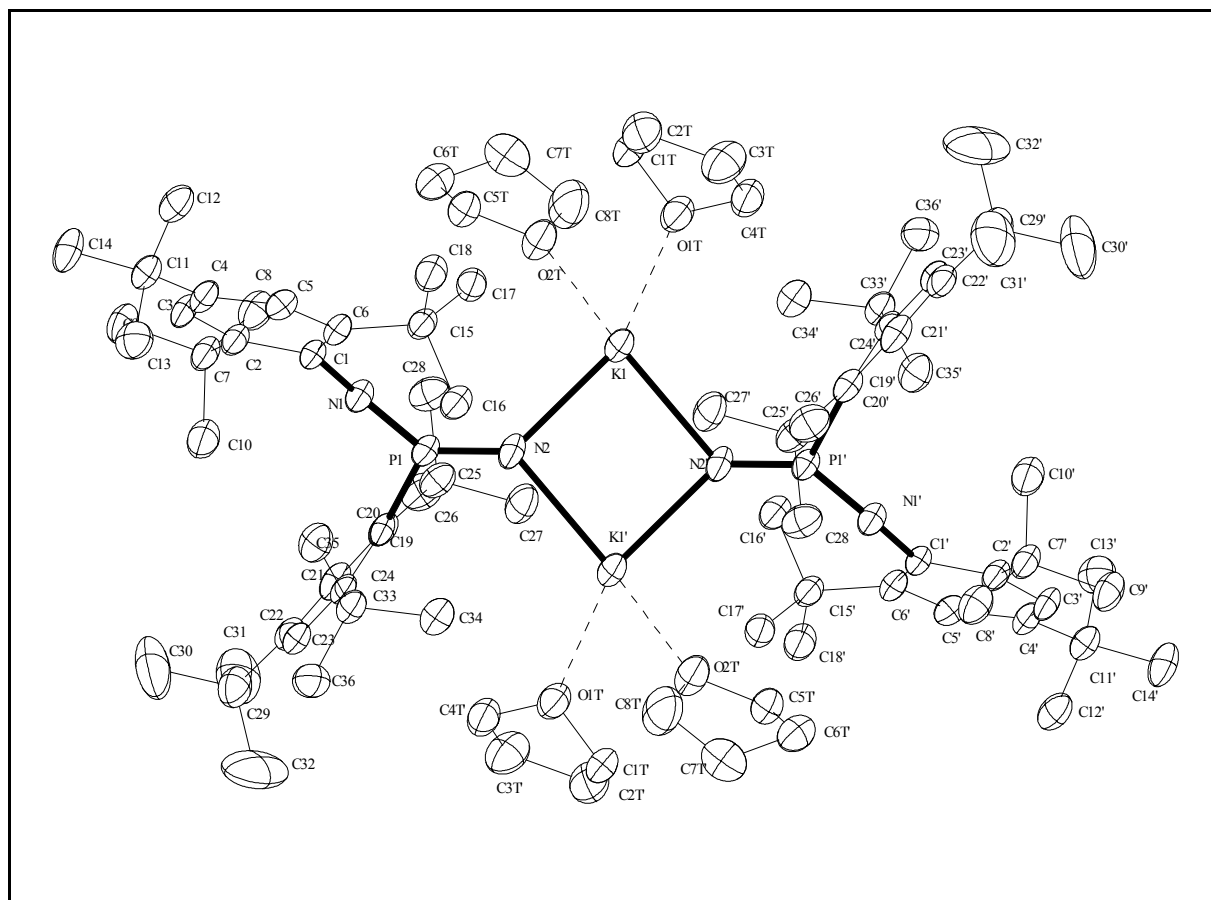
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **20**.

Cl(1)-P(1)	2.1469(7)	C(20)-C(21)	1.393(3)
P(1)-N(1)	1.6668(17)	C(20)-C(25)	1.563(3)
P(1)-C(19)	1.853(2)	C(21)-C(22)	1.385(3)
N(1)-C(1)	1.453(3)	C(22)-C(23)	1.383(3)
N(1)-H(1)	0.860(15)	C(22)-C(29)	1.530(3)
C(1)-C(2)	1.414(3)	C(23)-C(24)	1.395(3)
C(1)-C(6)	1.427(3)	C(24)-C(33)	1.571(3)
C(2)-C(3)	1.398(3)	C(25)-C(27)	1.534(3)
C(2)-C(7)	1.559(3)	C(25)-C(26)	1.537(3)
C(3)-C(4)	1.384(3)	C(25)-C(28)	1.545(3)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(29)-C(32)	1.528(3)
C(4)-C(11)	1.537(3)	C(29)-C(31)	1.536(3)
C(5)-C(6)	1.393(3)	C(29)-C(30)	1.537(3)
C(6)-C(15)	1.552(3)	C(33)-C(35)	1.532(3)
C(7)-C(10)	1.539(3)	C(33)-C(34)	1.540(3)
C(7)-C(8)	1.539(3)	C(33)-C(36)	1.546(3)
C(7)-C(9)	1.540(3)	N(1)-P(1)-C(19)	105.55(9)
C(11)-C(12)	1.527(3)	N(1)-P(1)-Cl(1)	107.76(7)
C(11)-C(14)	1.534(3)	C(19)-P(1)-Cl(1)	100.49(6)
C(11)-C(13)	1.537(3)	C(1)-N(1)-P(1)	121.60(13)
C(15)-C(18)	1.532(3)	C(1)-N(1)-H(1)	117.8(14)
C(15)-C(16)	1.539(3)	P(1)-N(1)-H(1)	120.0(14)
C(15)-C(17)	1.545(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120.08(17)
C(19)-C(24)	1.430(3)	C(2)-C(1)-N(1)	121.45(17)
C(19)-C(20)	1.440(3)	C(6)-C(1)-N(1)	118.46(17)
C(3)-C(2)-C(7)	116.62(17)	C(20)-C(19)-P(1)	129.32(15)
C(1)-C(2)-C(7)	125.71(17)	C(21)-C(20)-C(19)	117.35(18)
C(4)-C(3)-C(2)	123.51(19)	C(21)-C(20)-C(25)	115.28(17)
C(3)-C(4)-C(5)	116.77(18)	C(19)-C(20)-C(25)	126.41(17)
C(3)-C(4)-C(11)	123.11(18)	C(22)-C(21)-C(20)	124.00(18)
C(5)-C(4)-C(11)	120.07(17)	C(23)-C(22)-C(21)	116.82(19)
C(4)-C(5)-C(6)	123.77(18)	C(23)-C(22)-C(29)	121.08(18)
C(5)-C(6)-C(1)	117.39(18)	C(21)-C(22)-C(29)	122.10(18)
C(5)-C(6)-C(15)	117.61(17)	C(22)-C(23)-C(24)	123.32(19)
C(1)-C(6)-C(15)	124.99(17)	C(23)-C(24)-C(19)	118.22(18)
C(10)-C(7)-C(8)	111.97(17)	C(23)-C(24)-C(33)	115.78(17)
C(10)-C(7)-C(9)	105.71(16)	C(19)-C(24)-C(33)	125.99(18)
C(8)-C(7)-C(9)	104.82(17)	C(27)-C(25)-C(26)	109.42(17)
C(10)-C(7)-C(2)	110.76(16)	C(27)-C(25)-C(28)	104.64(17)
C(8)-C(7)-C(2)	112.16(16)	C(26)-C(25)-C(28)	106.90(17)
C(9)-C(7)-C(2)	111.08(16)	C(27)-C(25)-C(20)	117.53(17)
C(12)-C(11)-C(14)	108.59(17)	C(26)-C(25)-C(20)	105.59(16)
C(12)-C(11)-C(13)	107.80(17)	C(28)-C(25)-C(20)	112.36(17)
C(14)-C(11)-C(13)	108.98(17)	C(32)-C(29)-C(22)	110.99(17)
C(12)-C(11)-C(4)	112.38(17)	C(32)-C(29)-C(31)	109.32(19)
C(14)-C(11)-C(4)	109.58(16)	C(22)-C(29)-C(31)	107.94(17)
C(13)-C(11)-C(4)	109.44(17)	C(32)-C(29)-C(30)	107.66(18)

C(18)-C(15)-C(16)	109.70(18)	C(22)-C(29)-C(30)	112.64(17)
C(3)-C(2)-C(1)	117.64(17)	C(31)-C(29)-C(30)	108.23(18)
C(16)-C(15)-C(17)	106.16(18)	C(35)-C(33)-C(34)	110.57(18)
C(18)-C(15)-C(6)	110.15(16)	C(35)-C(33)-C(36)	106.72(18)
C(16)-C(15)-C(6)	112.68(18)	C(34)-C(33)-C(36)	104.59(18)
C(17)-C(15)-C(6)	111.33(16)	C(35)-C(33)-C(24)	110.81(16)
C(24)-C(19)-C(20)	118.58(18)	C(34)-C(33)-C(24)	113.94(17)
C(24)-C(19)-P(1)	110.44(14)	C(36)-C(33)-C(24)	109.79(17)

Table 4. Torsion angles [deg] for **20**.

C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-131.72(16)	N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	127.45(13)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(1)	121.57(14)	Cl(1)-P(1)-C(19)-C(24)	-120.62(12)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-75.2(2)	N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	-37.38(19)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	105.29(18)	Cl(1)-P(1)-C(19)-C(20)	74.55(17)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-10.4(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-13.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	170.08(17)	P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	150.14(16)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	167.60(18)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	154.50(18)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-11.9(3)	P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	-41.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4.9(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	4.2(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-173.29(17)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-165.27(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.6(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	6.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	-179.91(18)	C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	-173.78(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-4.8(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-6.9(3)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	177.63(18)	C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	172.88(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.6(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-2.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-179.61(18)	C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	177.76(18)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	8.4(3)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	12.9(3)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-172.07(17)	P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	-153.77(15)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	-172.71(18)	C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	-167.39(17)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	6.8(3)	P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	25.9(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-94.6(2)	C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	-137.56(18)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	87.4(2)	C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	54.1(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	139.55(18)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	100.1(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-38.5(3)	C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	-68.2(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	22.6(2)	C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	-16.0(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	-155.39(18)	C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	175.59(19)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	5.6(3)	C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	47.0(3)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-177.00(18)	C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-133.2(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-115.3(2)	C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	-72.8(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	62.2(2)	C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	107.0(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	125.3(2)	C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	167.81(19)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-57.3(2)	C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	-12.4(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	100.7(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	90.4(2)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-78.2(2)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	-89.3(2)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-136.4(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	-144.11(19)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	44.7(3)	C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	36.2(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	-17.2(3)	C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-27.2(2)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	163.9(2)	C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	153.1(2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **31**.

Identification code	nk256
Empirical formula	C ₈₈ H ₁₄₈ K ₂ N ₄ O ₄ P ₂
Formula weight	1466.24
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 12.9068(10) Å alpha = 82.425(4) deg. b = 14.2227(13) Å beta = 64.822(4) deg. c = 14.5311(17) Å gamma = 66.196(7) deg.
Volume	2206.1(4) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.104 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.192 mm ⁻¹
F(000)	804
Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.84 to 25.11 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	9534 / 6943 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 25.11	88.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	6943 / 34 / 451
Goodness-of-fit on F^2	0.956
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0548$, $wR2 = 0.1297$
R indices (all data)	$R1 = 0.1039$, $wR2 = 0.1496$
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.400 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **31**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	7379(1)	6748(1)	6591(1)	30(1)
N(1)	5964(2)	7130(2)	6970(2)	31(1)
N(2)	8500(2)	5825(2)	5969(2)	35(1)
C(1)	4811(2)	7048(2)	7538(2)	28(1)
C(2)	3731(2)	7985(2)	7896(2)	30(1)
C(3)	2616(2)	7931(3)	8607(2)	32(1)
C(4)	2497(2)	7018(3)	8992(2)	31(1)
C(5)	3531(2)	6119(3)	8561(2)	31(1)
C(6)	4674(2)	6092(2)	7808(2)	28(1)
C(7)	3735(2)	9050(3)	7531(2)	34(1)
C(8)	4237(3)	9047(3)	6368(2)	41(1)
C(9)	2418(2)	9914(2)	7934(3)	40(1)
C(10)	4503(3)	9357(3)	7904(3)	44(1)
C(11)	1303(2)	6967(3)	9848(2)	34(1)
C(12)	959(3)	6160(3)	9576(2)	42(1)
C(13)	1533(3)	6669(3)	10820(2)	44(1)
C(14)	195(2)	8012(3)	10068(3)	46(1)
C(15)	5660(2)	5024(2)	7300(2)	31(1)
C(16)	6706(2)	4602(3)	7679(2)	35(1)
C(17)	6194(2)	5077(3)	6133(2)	35(1)
C(18)	5092(3)	4198(3)	7537(3)	40(1)
C(19)	7672(2)	7775(2)	6962(2)	29(1)
C(20)	7965(2)	8527(3)	6259(2)	32(1)
C(21)	7897(2)	9408(3)	6650(3)	36(1)
C(22)	7610(2)	9574(3)	7655(3)	35(1)
C(23)	7469(2)	8775(3)	8297(2)	35(1)
C(24)	7521(2)	7865(3)	7976(2)	30(1)
C(25)	8442(3)	8408(3)	5090(2)	37(1)
C(26)	8630(3)	9378(3)	4558(3)	46(1)
C(27)	9712(3)	7494(3)	4663(2)	43(1)
C(28)	7548(3)	8249(3)	4746(2)	43(1)
C(29)	7484(3)	10561(3)	8070(3)	47(1)
C(30)	6150(4)	11113(4)	8821(4)	92(2)
C(31)	7741(4)	11335(3)	7229(3)	79(1)
C(32)	8400(5)	10344(4)	8529(5)	109(2)
C(33)	7473(2)	7003(3)	8757(2)	33(1)
C(34)	8628(3)	6000(3)	8284(2)	38(1)
C(35)	6277(2)	6790(3)	9090(2)	41(1)

C(36)	7492(3)	7271(3)	9729(2)	44(1)
K(1)	9118(1)	4889(1)	4223(1)	39(1)
O(1T)	8557(2)	3579(2)	3478(2)	42(1)
C(1T)	7309(3)	3808(3)	3623(3)	48(1)
C(2T)	7046(3)	2883(3)	4123(3)	63(1)
C(3T)	8336(3)	1994(3)	3757(3)	58(1)
C(4T)	9218(3)	2517(3)	3137(3)	44(1)
O(2T)	7443(2)	6309(2)	3527(2)	47(1)
C(5T)	6132(2)	6856(3)	4082(2)	39(1)
C(6T)	5779(3)	7816(3)	3505(2)	46(1)
C(7T)	6650(3)	7446(3)	2422(3)	55(1)
C(8T)	7766(3)	6599(4)	2504(3)	73(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **31**.

P(1)-N(2)	1.516(3)		
P(1)-N(1)	1.536(2)	C(8)-C(7)-C(9)	106.2(2)
P(1)-C(19)	1.841(4)	C(2)-C(7)-C(9)	112.8(2)
P(1)-K(1)	3.8610(13)	C(12)-C(11)-C(4)	111.0(3)
P(1)-K(1)#1	3.8650(10)	C(12)-C(11)-C(13)	109.1(3)
N(1)-C(1)	1.406(3)	C(4)-C(11)-C(13)	108.1(2)
N(2)-K(1)	2.675(3)	C(12)-C(11)-C(14)	108.4(2)
N(2)-K(1)#1	2.718(2)	C(4)-C(11)-C(14)	112.0(3)
C(1)-C(6)	1.424(4)	C(13)-C(11)-C(14)	108.2(3)
C(1)-C(2)	1.434(4)	C(17)-C(15)-C(16)	110.9(2)
C(2)-C(3)	1.396(4)	C(17)-C(15)-C(18)	105.3(3)
C(2)-C(7)	1.538(4)	C(16)-C(15)-C(18)	105.6(2)
C(3)-C(4)	1.385(4)	C(17)-C(15)-C(6)	110.3(2)
C(4)-C(5)	1.390(4)	C(16)-C(15)-C(6)	112.3(3)
C(4)-C(11)	1.536(4)	C(18)-C(15)-C(6)	112.1(2)
C(5)-C(6)	1.402(4)	C(15)-C(17)-K(1)	134.64(18)
C(6)-C(15)	1.551(4)	C(24)-C(19)-C(20)	119.4(3)
C(7)-C(10)	1.528(5)	C(24)-C(19)-P(1)	119.8(2)
C(7)-C(8)	1.531(4)	C(20)-C(19)-P(1)	120.7(2)
C(7)-C(9)	1.549(4)	C(21)-C(20)-C(19)	117.5(3)
C(11)-C(12)	1.533(5)	C(21)-C(20)-C(25)	117.4(3)
C(11)-C(13)	1.537(4)	C(19)-C(20)-C(25)	125.0(3)
C(11)-C(14)	1.542(4)	C(22)-C(21)-C(20)	124.1(3)
C(15)-C(17)	1.540(4)	C(21)-C(22)-C(23)	116.9(3)
C(15)-C(16)	1.543(4)	C(21)-C(22)-C(29)	123.0(3)
C(15)-C(18)	1.551(4)	C(23)-C(22)-C(29)	120.0(3)
C(17)-K(1)	3.533(3)	C(22)-C(23)-C(24)	123.0(3)
C(19)-C(24)	1.419(4)	C(23)-C(24)-C(19)	118.3(3)
C(19)-C(20)	1.428(4)	C(23)-C(24)-C(33)	116.7(3)
C(20)-C(21)	1.399(5)	C(19)-C(24)-C(33)	125.0(3)
C(20)-C(25)	1.548(5)	C(28)-C(25)-C(27)	108.9(3)
C(21)-C(22)	1.373(5)	C(28)-C(25)-C(26)	104.9(2)
C(22)-C(23)	1.392(4)	C(27)-C(25)-C(26)	107.4(2)
C(22)-C(29)	1.522(5)	C(28)-C(25)-C(20)	113.9(2)

C(23)-C(24)	1.400(5)	C(27)-C(25)-C(20)	109.7(2)
C(24)-C(33)	1.558(4)	C(26)-C(25)-C(20)	111.7(3)
C(25)-C(28)	1.538(5)	C(32)-C(29)-C(30)	112.6(4)
C(25)-C(27)	1.545(4)	C(32)-C(29)-C(22)	111.0(3)
C(25)-C(26)	1.547(4)	C(30)-C(29)-C(22)	109.2(3)
C(29)-C(32)	1.502(5)	C(32)-C(29)-C(31)	106.3(3)
C(29)-C(30)	1.519(5)	C(30)-C(29)-C(31)	105.2(3)
C(29)-C(31)	1.553(5)	C(22)-C(29)-C(31)	112.4(3)
C(33)-C(36)	1.524(5)	C(36)-C(33)-C(34)	106.6(2)
C(33)-C(34)	1.549(4)	C(36)-C(33)-C(35)	106.3(2)
C(33)-C(35)	1.553(4)	C(34)-C(33)-C(35)	109.4(3)
K(1)-N(2)#1	2.718(2)	C(36)-C(33)-C(24)	112.7(3)
K(1)-O(1T)	2.731(3)	C(34)-C(33)-C(24)	109.6(2)
K(1)-O(2T)	2.752(2)	C(35)-C(33)-C(24)	112.0(2)
K(1)-P(1)#1	3.8650(10)	N(2)-K(1)-N(2)#1	86.14(7)
K(1)-K(1)#1	3.9402(15)	N(2)-K(1)-O(1T)	140.90(7)
O(1T)-C(1T)	1.431(3)	N(2)#1-K(1)-O(1T)	115.22(8)
O(1T)-C(4T)	1.432(4)	N(2)-K(1)-O(2T)	101.41(8)
C(1T)-C(2T)	1.508(5)	N(2)#1-K(1)-O(2T)	143.68(7)
C(2T)-C(3T)	1.542(5)	O(1T)-K(1)-O(2T)	80.81(7)
C(3T)-C(4T)	1.515(4)	N(2)-K(1)-C(17)	65.96(7)
O(2T)-C(8T)	1.415(4)	N(2)#1-K(1)-C(17)	137.47(7)
O(2T)-C(5T)	1.435(3)	O(1T)-K(1)-C(17)	77.11(7)
C(5T)-C(6T)	1.515(4)	O(2T)-K(1)-C(17)	75.98(7)
C(6T)-C(7T)	1.501(5)	N(2)-K(1)-P(1)	16.91(5)
C(7T)-C(8T)	1.499(5)	N(2)#1-K(1)-P(1)	101.74(7)
N(2)-P(1)-N(1)	136.40(16)	O(1T)-K(1)-P(1)	134.31(5)
N(2)-P(1)-C(19)	117.44(13)	O(2T)-K(1)-P(1)	84.94(6)
N(1)-P(1)-C(19)	106.00(14)	C(17)-K(1)-P(1)	57.32(6)
N(2)-P(1)-K(1)	30.88(10)	N(2)-K(1)-P(1)#1	102.49(5)
N(1)-P(1)-K(1)	112.04(11)	N(2)#1-K(1)-P(1)#1	17.60(6)
C(19)-P(1)-K(1)	132.87(9)	O(1T)-K(1)-P(1)#1	97.99(5)
N(2)-P(1)-K(1)#1	32.83(10)	O(2T)-K(1)-P(1)#1	142.35(5)
N(1)-P(1)-K(1)#1	165.41(11)	C(17)-K(1)-P(1)#1	140.86(5)
C(19)-P(1)-K(1)#1	86.53(8)	P(1)-K(1)-P(1)#1	118.67(2)
K(1)-P(1)-K(1)#1	61.33(2)	N(2)-K(1)-K(1)#1	43.50(5)
C(1)-N(1)-P(1)	153.3(2)	N(2)#1-K(1)-K(1)#1	42.65(6)
P(1)-N(2)-K(1)	132.21(14)	O(1T)-K(1)-K(1)#1	145.17(6)
P(1)-N(2)-K(1)#1	129.57(16)	O(2T)-K(1)-K(1)#1	133.65(7)
K(1)-N(2)-K(1)#1	93.86(7)	C(17)-K(1)-K(1)#1	103.40(6)
N(1)-C(1)-C(6)	123.6(3)	P(1)-K(1)-K(1)#1	59.39(2)
N(1)-C(1)-C(2)	117.4(3)	P(1)#1-K(1)-K(1)#1	59.29(2)
C(6)-C(1)-C(2)	118.9(2)	C(1T)-O(1T)-C(4T)	104.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.4(3)	C(1T)-O(1T)-K(1)	121.1(2)
C(3)-C(2)-C(7)	118.2(3)	C(4T)-O(1T)-K(1)	132.26(18)
C(1)-C(2)-C(7)	123.4(2)	O(1T)-C(1T)-C(2T)	104.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	123.5(3)	C(1T)-C(2T)-C(3T)	104.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	116.4(2)	C(4T)-C(3T)-C(2T)	103.7(3)
C(3)-C(4)-C(11)	123.4(3)	O(1T)-C(4T)-C(3T)	105.5(3)

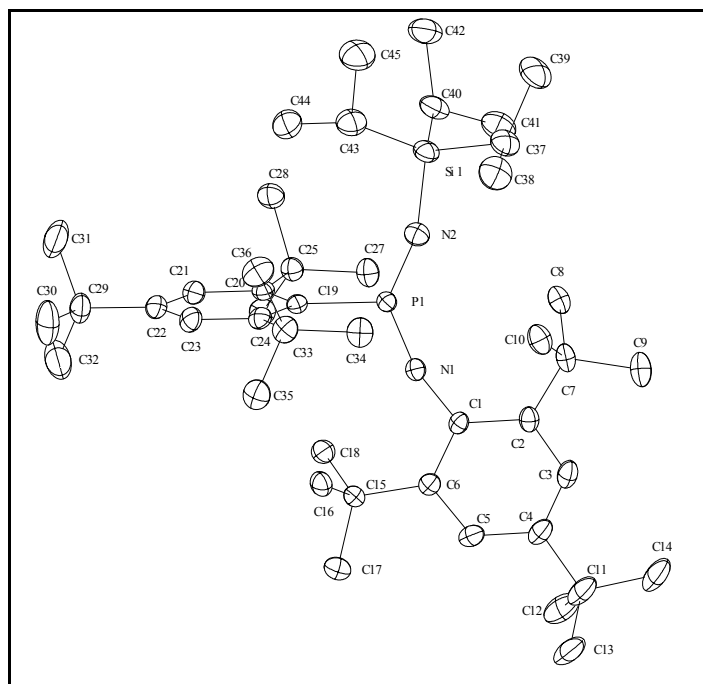
C(5)-C(4)-C(11)	120.2(3)	C(8T)-O(2T)-C(5T)	108.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	124.2(3)	C(8T)-O(2T)-K(1)	123.56(18)
C(5)-C(6)-C(1)	117.5(3)	C(5T)-O(2T)-K(1)	128.37(17)
C(5)-C(6)-C(15)	117.0(3)	O(2T)-C(5T)-C(6T)	105.7(2)
C(1)-C(6)-C(15)	125.4(2)	C(7T)-C(6T)-C(5T)	102.2(3)
C(10)-C(7)-C(8)	110.6(2)	C(8T)-C(7T)-C(6T)	104.1(3)
C(10)-C(7)-C(2)	111.0(2)	O(2T)-C(8T)-C(7T)	108.8(3)
C(8)-C(7)-C(2)	109.9(3)		

Table 4. Torsion angles [deg] for **31**.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	62.3(6)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	114.7(3)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-122.6(5)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	-68.5(4)
K(1)-P(1)-N(1)-C(1)	85.8(5)	P(1)-N(2)-K(1)-N(2)#1	157.4(2)
K(1)#1-P(1)-N(1)-C(1)	25.8(9)	K(1)#1-N(2)-K(1)-N(2)#1	0.0
N(1)-P(1)-N(2)-K(1)	45.9(3)	P(1)-N(2)-K(1)-O(1T)	-76.2(2)
C(19)-P(1)-N(2)-K(1)	-128.71(17)	K(1)#1-N(2)-K(1)-O(1T)	126.45(10)
K(1)#1-P(1)-N(2)-K(1)	-150.2(3)	P(1)-N(2)-K(1)-O(2T)	13.27(19)
N(1)-P(1)-N(2)-K(1)#1	-163.92(14)	K(1)#1-N(2)-K(1)-O(2T)	-144.12(7)
C(19)-P(1)-N(2)-K(1)#1	21.4(2)	P(1)-N(2)-K(1)-C(17)	-55.59(17)
K(1)-P(1)-N(2)-K(1)#1	150.2(3)	K(1)#1-N(2)-K(1)-C(17)	147.02(10)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-26.7(7)	K(1)#1-N(2)-K(1)-P(1)	-157.4(2)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	150.5(5)	P(1)-N(2)-K(1)-P(1)#1	163.96(16)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-168.7(3)	K(1)#1-N(2)-K(1)-P(1)#1	6.57(7)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	8.6(4)	P(1)-N(2)-K(1)-K(1)#1	157.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	11.7(4)	C(15)-C(17)-K(1)-N(2)	-35.5(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-171.0(3)	C(15)-C(17)-K(1)-N(2)#1	18.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(5)	C(15)-C(17)-K(1)-O(1T)	131.4(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-180.0(3)	C(15)-C(17)-K(1)-O(2T)	-145.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-6.0(5)	C(15)-C(17)-K(1)-P(1)	-52.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	174.0(3)	C(15)-C(17)-K(1)-P(1)#1	44.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.8(5)	C(15)-C(17)-K(1)-K(1)#1	-12.8(3)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.3(3)	N(1)-P(1)-K(1)-N(2)	-147.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	5.9(5)	C(19)-P(1)-K(1)-N(2)	70.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-171.0(3)	K(1)#1-P(1)-K(1)-N(2)	17.91(18)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	165.7(3)	N(2)-P(1)-K(1)-N(2)#1	-23.1(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-11.5(4)	N(1)-P(1)-K(1)-N(2)#1	-170.76(11)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-17.6(5)	C(19)-P(1)-K(1)-N(2)#1	47.83(14)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	165.2(3)	K(1)#1-P(1)-K(1)-N(2)#1	-5.16(5)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	112.3(3)	N(2)-P(1)-K(1)-O(1T)	121.1(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	-68.1(4)	N(1)-P(1)-K(1)-O(1T)	-26.55(13)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	-125.0(3)	C(19)-P(1)-K(1)-O(1T)	-167.96(14)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	54.6(4)	K(1)#1-P(1)-K(1)-O(1T)	139.05(8)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-6.8(4)	N(2)-P(1)-K(1)-O(2T)	-166.95(19)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	172.9(3)	N(1)-P(1)-K(1)-O(2T)	45.36(11)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	132.9(3)	C(19)-P(1)-K(1)-O(2T)	-96.05(13)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-47.1(4)	K(1)#1-P(1)-K(1)-O(2T)	-149.04(6)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	-107.5(4)	N(2)-P(1)-K(1)-C(17)	116.48(19)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	72.6(4)	N(1)-P(1)-K(1)-C(17)	-31.21(11)

C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	11.7(4)	C(19)-P(1)-K(1)-C(17)	-172.63(14)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	-168.3(3)	K(1)#1-P(1)-K(1)-C(17)	134.38(6)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	130.7(3)	N(2)-P(1)-K(1)-P(1)#1	-17.91(18)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-46.0(4)	N(1)-P(1)-K(1)-P(1)#1	-165.60(10)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-105.0(3)	C(19)-P(1)-K(1)-P(1)#1	52.99(13)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	78.3(3)	K(1)#1-P(1)-K(1)-P(1)#1	0.0
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	13.7(4)	N(2)-P(1)-K(1)-K(1)#1	-17.91(18)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-163.0(3)	N(1)-P(1)-K(1)-K(1)#1	-165.60(10)
C(16)-C(15)-C(17)-K(1)	-13.2(4)	C(19)-P(1)-K(1)-K(1)#1	52.99(13)
C(18)-C(15)-C(17)-K(1)	-127.0(2)	N(2)-K(1)-O(1T)-C(1T)	55.9(2)
C(6)-C(15)-C(17)-K(1)	111.9(3)	N(2)#1-K(1)-O(1T)-C(1T)	173.4(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	-104.0(2)	O(2T)-K(1)-O(1T)-C(1T)	-40.9(2)
N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	79.8(2)	C(17)-K(1)-O(1T)-C(1T)	36.7(2)
K(1)-P(1)-C(19)-C(24)	-137.13(17)	P(1)-K(1)-O(1T)-C(1T)	32.6(2)
K(1)#1-P(1)-C(19)-C(24)	-92.5(2)	P(1)#1-K(1)-O(1T)-C(1T)	177.2(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	80.4(2)	K(1)#1-K(1)-O(1T)-C(1T)	131.69(19)
N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	-95.8(2)	N(2)-K(1)-O(1T)-C(4T)	-106.5(2)
K(1)-P(1)-C(19)-C(20)	47.3(3)	N(2)#1-K(1)-O(1T)-C(4T)	11.0(3)
K(1)#1-P(1)-C(19)-C(20)	91.8(2)	O(2T)-K(1)-O(1T)-C(4T)	156.7(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-9.9(4)	C(17)-K(1)-O(1T)-C(4T)	-125.7(2)
P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	165.8(2)	P(1)-K(1)-O(1T)-C(4T)	-129.7(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	165.5(2)	P(1)#1-K(1)-O(1T)-C(4T)	14.8(2)
P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	-18.8(3)	K(1)#1-K(1)-O(1T)-C(4T)	-30.7(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	2.4(4)	C(4T)-O(1T)-C(1T)-C(2T)	41.6(3)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-173.4(2)	K(1)-O(1T)-C(1T)-C(2T)	-125.0(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	4.7(4)	O(1T)-C(1T)-C(2T)-C(3T)	-27.0(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	-177.1(3)	C(1T)-C(2T)-C(3T)-C(4T)	3.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-4.6(4)	C(1T)-O(1T)-C(4T)-C(3T)	-39.4(3)
C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	177.2(3)	K(1)-O(1T)-C(4T)-C(3T)	125.1(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-2.7(4)	C(2T)-C(3T)-C(4T)-O(1T)	21.2(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	174.3(2)	N(2)-K(1)-O(2T)-C(8T)	135.8(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	10.0(4)	N(2)#1-K(1)-O(2T)-C(8T)	36.6(4)
P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	-165.64(19)	O(1T)-K(1)-O(2T)-C(8T)	-83.9(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	-166.7(2)	C(17)-K(1)-O(2T)-C(8T)	-162.8(3)
P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	17.6(3)	P(1)-K(1)-O(2T)-C(8T)	139.6(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	-124.9(3)	P(1)#1-K(1)-O(2T)-C(8T)	7.2(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	59.6(4)	K(1)#1-K(1)-O(2T)-C(8T)	101.9(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	112.6(3)	N(2)-K(1)-O(2T)-C(5T)	-46.1(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	-62.8(3)	N(2)#1-K(1)-O(2T)-C(5T)	-145.2(2)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	-6.3(3)	O(1T)-K(1)-O(2T)-C(5T)	94.2(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	178.2(2)	C(17)-K(1)-O(2T)-C(5T)	15.3(2)
C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-120.1(4)	P(1)-K(1)-O(2T)-C(5T)	-42.2(2)
C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	58.0(4)	P(1)#1-K(1)-O(2T)-C(5T)	-174.6(2)
C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	115.2(4)	K(1)#1-K(1)-O(2T)-C(5T)	-80.0(3)
C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	-66.7(4)	C(8T)-O(2T)-C(5T)-C(6T)	-24.9(4)
C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	-1.2(4)	K(1)-O(2T)-C(5T)-C(6T)	156.7(2)
C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	176.9(3)	O(2T)-C(5T)-C(6T)-C(7T)	33.4(4)
C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-5.2(3)	C(5T)-C(6T)-C(7T)-C(8T)	-28.9(4)
C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	171.7(2)	C(5T)-O(2T)-C(8T)-C(7T)	6.1(4)

C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	-123.7(3)	K(1)-O(2T)-C(8T)-C(7T)	-175.4(2)
C(10)-C(7)-C(9)	106.2(3)	C(6T)-C(7T)-C(8T)-O(2T)	15.1(4)
C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	53.2(4)		

Table 1. Crystal data and structure refinement for **39**.

Identification code	nk235
Empirical formula	C ₄₅ H ₇₉ N ₂ P Si
Formula weight	707.16
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No.19)
Unit cell dimensions	a = 9.4977(1) Å α = 90 deg. b = 20.2683(2) Å β = 90 deg. c = 24.0421(2) Å γ = 90 deg.
Volume	4628.16(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.015 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.115 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.50 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.73 to 27.48 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -30 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	72675 / 10548 [R(int) = 0.0424]
Completeness to theta = 27.48	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10548 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F ²	1.004
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0877
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0911
Absolute structure parameter	0.09(5)
Largest diff. peak and hole	0.288 and -0.268 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **39**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	5668(1)	4826(1)	6561(1)	17(1)
Si(1)	6942(1)	4588(1)	7771(1)	25(1)
N(1)	4662(1)	4542(1)	6141(1)	18(1)
N(2)	6121(1)	4616(1)	7139(1)	23(1)
C(1)	3737(2)	4130(1)	5849(1)	17(1)
C(2)	3083(2)	3562(1)	6081(1)	20(1)
C(3)	2289(2)	3151(1)	5730(1)	25(1)
C(4)	2103(2)	3274(1)	5168(1)	25(1)
C(5)	2655(2)	3860(1)	4965(1)	24(1)
C(6)	3452(2)	4296(1)	5281(1)	19(1)
C(7)	3218(2)	3364(1)	6700(1)	25(1)
C(8)	4743(2)	3155(1)	6822(1)	27(1)
C(9)	2295(2)	2768(1)	6853(1)	37(1)
C(10)	2734(2)	3925(1)	7081(1)	29(1)
C(11)	1294(2)	2811(1)	4773(1)	35(1)
C(12)	2220(2)	2640(1)	4270(1)	44(1)
C(13)	-39(2)	3167(1)	4573(1)	42(1)
C(14)	889(2)	2163(1)	5057(1)	42(1)
C(15)	3996(2)	4928(1)	4995(1)	21(1)
C(16)	3517(2)	5544(1)	5313(1)	25(1)
C(17)	3430(2)	5001(1)	4398(1)	31(1)
C(18)	5609(2)	4911(1)	4950(1)	25(1)
C(19)	6448(2)	5585(1)	6309(1)	18(1)
C(20)	7770(2)	5563(1)	6021(1)	19(1)
C(21)	8322(2)	6164(1)	5839(1)	23(1)
C(22)	7677(2)	6770(1)	5916(1)	24(1)
C(23)	6406(2)	6769(1)	6196(1)	24(1)
C(24)	5760(2)	6199(1)	6403(1)	21(1)
C(25)	8761(2)	4965(1)	5904(1)	22(1)
C(26)	9216(2)	4955(1)	5287(1)	26(1)
C(27)	8192(2)	4270(1)	6027(1)	25(1)
C(28)	10099(2)	5061(1)	6264(1)	29(1)
C(29)	8372(2)	7404(1)	5701(1)	31(1)
C(30)	7528(2)	8024(1)	5844(1)	53(1)
C(31)	9839(2)	7473(1)	5976(1)	51(1)
C(32)	8553(3)	7363(1)	5076(1)	53(1)
C(33)	4385(2)	6351(1)	6739(1)	25(1)
C(34)	3550(2)	5764(1)	6958(1)	28(1)
C(35)	3350(2)	6762(1)	6386(1)	31(1)
C(36)	4813(2)	6775(1)	7244(1)	35(1)
C(37)	5669(2)	4166(1)	8267(1)	32(1)
C(38)	4381(2)	4605(1)	8379(1)	42(1)
C(39)	6294(2)	3905(1)	8815(1)	45(1)
C(40)	8612(2)	4090(1)	7681(1)	32(1)

C(41)	8307(2)	3365(1)	7552(1)	39(1)
C(42)	9681(2)	4156(1)	8161(1)	41(1)
C(43)	7296(2)	5469(1)	8004(1)	37(1)
C(44)	8392(2)	5814(1)	7637(1)	42(1)
C(45)	7658(2)	5573(1)	8621(1)	49(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **39**.

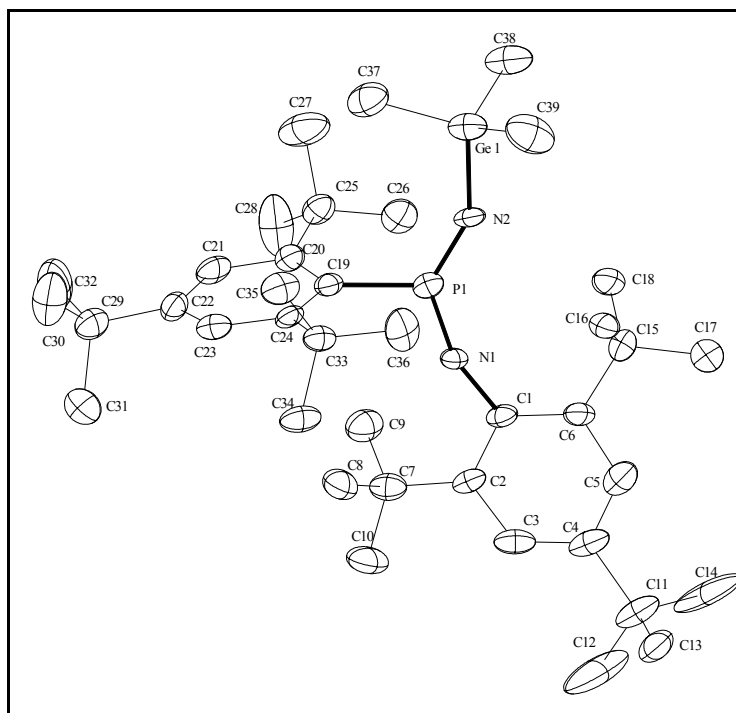
P(1)-N(1)	1.5047(12)	C(4)-C(3)-C(2)	123.21(14)
P(1)-N(2)	1.5166(12)	C(3)-C(4)-C(5)	116.78(14)
P(1)-C(19)	1.8112(15)	C(3)-C(4)-C(11)	123.71(15)
Si(1)-N(2)	1.7091(12)	C(5)-C(4)-C(11)	119.49(14)
Si(1)-C(40)	1.8928(18)	C(4)-C(5)-C(6)	123.84(14)
Si(1)-C(37)	1.8995(17)	C(5)-C(6)-C(1)	118.40(13)
Si(1)-C(43)	1.902(2)	C(5)-C(6)-C(15)	117.76(12)
N(1)-C(1)	1.4013(18)	C(1)-C(6)-C(15)	123.83(12)
C(1)-C(2)	1.423(2)	C(10)-C(7)-C(8)	111.89(13)
C(1)-C(6)	1.4310(19)	C(10)-C(7)-C(9)	105.62(13)
C(2)-C(3)	1.406(2)	C(8)-C(7)-C(9)	105.96(13)
C(2)-C(7)	1.545(2)	C(10)-C(7)-C(2)	111.04(12)
C(3)-C(4)	1.384(2)	C(8)-C(7)-C(2)	109.44(12)
C(4)-C(5)	1.388(2)	C(9)-C(7)-C(2)	112.78(13)
C(4)-C(11)	1.541(2)	C(14)-C(11)-C(13)	109.64(15)
C(5)-C(6)	1.390(2)	C(14)-C(11)-C(12)	107.52(15)
C(6)-C(15)	1.542(2)	C(13)-C(11)-C(12)	109.37(16)
C(7)-C(10)	1.532(2)	C(14)-C(11)-C(4)	111.94(15)
C(7)-C(8)	1.537(2)	C(13)-C(11)-C(4)	108.58(14)
C(7)-C(9)	1.539(2)	C(12)-C(11)-C(4)	109.77(14)
C(11)-C(14)	1.530(3)	C(16)-C(15)-C(18)	110.40(13)
C(11)-C(13)	1.535(3)	C(16)-C(15)-C(17)	106.43(12)
C(11)-C(12)	1.535(3)	C(18)-C(15)-C(17)	106.52(12)
C(15)-C(16)	1.534(2)	C(16)-C(15)-C(6)	110.72(11)
C(15)-C(18)	1.536(2)	C(18)-C(15)-C(6)	110.37(12)
C(15)-C(17)	1.5389(19)	C(17)-C(15)-C(6)	112.26(12)
C(19)-C(24)	1.424(2)	C(24)-C(19)-C(20)	120.32(13)
C(19)-C(20)	1.435(2)	C(24)-C(19)-P(1)	120.13(11)
C(20)-C(21)	1.396(2)	C(20)-C(19)-P(1)	119.55(11)
C(20)-C(25)	1.560(2)	C(21)-C(20)-C(19)	116.91(13)
C(21)-C(22)	1.386(2)	C(21)-C(20)-C(25)	113.26(12)
C(22)-C(23)	1.382(2)	C(19)-C(20)-C(25)	129.72(13)
C(22)-C(29)	1.533(2)	C(22)-C(21)-C(20)	124.47(13)
C(23)-C(24)	1.398(2)	C(23)-C(22)-C(21)	116.69(14)
C(24)-C(33)	1.566(2)	C(23)-C(22)-C(29)	122.84(14)
C(25)-C(27)	1.539(2)	C(21)-C(22)-C(29)	120.47(13)
C(25)-C(26)	1.546(2)	C(22)-C(23)-C(24)	123.92(14)
C(25)-C(28)	1.550(2)	C(23)-C(24)-C(19)	117.67(13)
C(29)-C(32)	1.515(3)	C(23)-C(24)-C(33)	112.78(13)
C(29)-C(30)	1.530(3)	C(19)-C(24)-C(33)	129.46(13)
C(29)-C(31)	1.548(3)	C(27)-C(25)-C(26)	105.73(12)

C(33)-C(34)	1.524(2)	C(27)-C(25)-C(28)	107.19(12)
C(33)-C(35)	1.542(2)	C(26)-C(25)-C(28)	107.98(12)
C(33)-C(36)	1.543(2)	C(27)-C(25)-C(20)	117.71(12)
C(37)-C(38)	1.537(3)	C(26)-C(25)-C(20)	110.57(12)
C(37)-C(39)	1.539(2)	C(28)-C(25)-C(20)	107.27(12)
C(40)-C(41)	1.529(3)	C(32)-C(29)-C(30)	109.11(17)
C(40)-C(42)	1.543(2)	C(32)-C(29)-C(22)	109.77(14)
C(43)-C(44)	1.533(3)	C(30)-C(29)-C(22)	112.73(14)
C(43)-C(45)	1.539(2)	C(32)-C(29)-C(31)	109.02(17)
N(1)-P(1)-N(2)	133.41(7)	C(30)-C(29)-C(31)	107.48(16)
N(1)-P(1)-C(19)	111.12(6)	C(22)-C(29)-C(31)	108.66(14)
N(2)-P(1)-C(19)	115.45(7)	C(34)-C(33)-C(35)	106.27(13)
N(2)-Si(1)-C(40)	107.30(7)	C(34)-C(33)-C(36)	107.38(13)
N(2)-Si(1)-C(37)	106.36(7)	C(35)-C(33)-C(36)	107.44(13)
C(40)-Si(1)-C(37)	111.44(8)	C(34)-C(33)-C(24)	117.37(12)
N(2)-Si(1)-C(43)	108.11(7)	C(35)-C(33)-C(24)	110.76(12)
C(40)-Si(1)-C(43)	112.75(9)	C(36)-C(33)-C(24)	107.20(13)
C(37)-Si(1)-C(43)	110.58(8)	C(38)-C(37)-C(39)	110.82(14)
C(1)-N(1)-P(1)	164.39(11)	C(38)-C(37)-Si(1)	110.86(12)
P(1)-N(2)-Si(1)	162.51(9)	C(39)-C(37)-Si(1)	116.47(13)
N(1)-C(1)-C(2)	123.94(12)	C(41)-C(40)-C(42)	111.05(15)
N(1)-C(1)-C(6)	117.23(12)	C(41)-C(40)-Si(1)	112.16(12)
C(2)-C(1)-C(6)	118.83(13)	C(42)-C(40)-Si(1)	114.77(12)
C(3)-C(2)-C(1)	118.50(13)	C(44)-C(43)-C(45)	110.00(16)
C(3)-C(2)-C(7)	117.99(13)	C(44)-C(43)-Si(1)	112.25(12)
C(1)-C(2)-C(7)	123.50(13)	C(45)-C(43)-Si(1)	116.81(14)

Table 4. Torsion angles [deg] for **39**.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-11.5(4)	N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	-91.16(12)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	169.9(4)	N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	-92.95(11)
N(1)-P(1)-N(2)-Si(1)	179.0(3)	N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	88.13(12)
C(19)-P(1)-N(2)-Si(1)	-2.4(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.41(19)
C(40)-Si(1)-N(2)-P(1)	-89.7(3)	P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.70(10)
C(37)-Si(1)-N(2)-P(1)	151.0(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	175.52(13)
C(43)-Si(1)-N(2)-P(1)	32.2(3)	P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	-3.77(19)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	16.1(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.3(2)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-163.4(3)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-176.93(13)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-173.59(13)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.4(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	5.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	179.90(14)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	5.4(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-175.07(13)	C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.17(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.4(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.0(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.53(14)	C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	175.85(13)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-4.7(2)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	1.05(19)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	177.02(14)	P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	-179.66(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	4.6(2)	C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	-175.23(13)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.09(14)	P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	4.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.8(2)	C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	-173.32(13)

C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	179.88(14)	C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	10.6(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	173.47(13)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	-51.70(16)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-6.1(2)	C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	132.24(15)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-5.6(2)	C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	65.82(15)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	174.89(13)	C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	-110.24(16)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-124.80(15)	C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	-120.32(18)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	56.17(19)	C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	60.2(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	111.19(15)	C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	1.5(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-67.84(17)	C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	-177.96(15)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-6.48(19)	C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	120.54(17)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	174.48(14)	C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	-58.94(19)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-7.2(2)	C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	176.97(13)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	174.54(15)	C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	-6.6(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	113.93(19)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	54.71(16)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-64.3(2)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	-128.86(16)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	-126.55(17)	C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-62.22(16)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	55.2(2)	C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	114.21(16)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	124.14(14)	N(2)-Si(1)-C(37)-C(38)	-68.62(13)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	-56.80(17)	C(40)-Si(1)-C(37)-C(38)	174.75(11)
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	-113.32(14)	C(43)-Si(1)-C(37)-C(38)	48.51(14)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	65.75(18)	N(2)-Si(1)-C(37)-C(39)	163.45(13)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	5.35(19)	C(40)-Si(1)-C(37)-C(39)	46.82(16)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-175.58(13)	C(43)-Si(1)-C(37)-C(39)	-79.42(15)
N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	87.76(12)	N(2)-Si(1)-C(40)-C(41)	-66.93(12)
C(37)-Si(1)-C(40)-C(41)	49.12(13)	N(2)-Si(1)-C(43)-C(44)	-67.60(15)
C(43)-Si(1)-C(40)-C(41)	174.16(11)	C(40)-Si(1)-C(43)-C(44)	50.84(15)
N(2)-Si(1)-C(40)-C(42)	165.11(13)	C(37)-Si(1)-C(43)-C(44)	176.34(12)
C(37)-Si(1)-C(40)-C(42)	-78.84(15)	N(2)-Si(1)-C(43)-C(45)	164.02(14)
C(43)-Si(1)-C(40)-C(42)	46.20(15)	C(40)-Si(1)-C(43)-C(45)	-77.54(17)
		C(37)-Si(1)-C(43)-C(45)	47.96(18)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **43**.

Identification code	nk252
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₇ GeN ₂ P
Formula weight	667.51
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.5409(3) Å α = 90 deg. b = 11.2512(4) Å β = 95.008(2) deg. c = 36.2547(16) Å γ = 90 deg.
Volume	3877.0(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.144 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.858 mm ⁻¹
F(000)	1448
Crystal size	0.50 x 0.15 x 0.08 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.90 to 25.04 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 13, -41 ≤ l ≤ 41
Reflections collected / unique	9148 / 6094 [R(int) = 0.0718]
Completeness to theta = 25.04	88.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6094 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	0.824
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0541, wR2 = 0.0824
R indices (all data)	R1 = 0.1614, wR2 = 0.1011
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.409 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **43**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ge(1)	7106(1)	4883(1)	811(1)	39(1)
P(1)	6349(2)	7395(1)	1156(1)	29(1)
N(1)	5541(4)	8546(3)	1120(1)	23(1)
N(2)	6470(4)	6368(3)	892(1)	31(1)
C(1)	4598(6)	9412(4)	974(2)	27(1)
C(2)	4488(6)	10480(4)	1186(2)	29(2)
C(3)	3462(6)	11309(4)	1064(2)	35(2)
C(4)	2557(6)	11173(5)	753(2)	40(2)
C(5)	2717(5)	10161(4)	544(1)	38(2)
C(6)	3727(6)	9279(4)	642(2)	33(2)
C(7)	5446(6)	10761(4)	1530(2)	33(2)
C(8)	5182(5)	9895(4)	1845(1)	41(2)
C(9)	7009(5)	10729(4)	1453(1)	42(2)
C(10)	5222(5)	12026(3)	1687(1)	47(2)
C(11)	1388(6)	12076(4)	636(2)	47(2)
C(12)	1572(6)	13248(4)	857(2)	105(3)
C(13)	-25(5)	11575(4)	721(1)	43(2)
C(14)	1342(7)	12351(6)	231(2)	117(4)
C(15)	3841(6)	8241(5)	368(2)	40(2)
C(16)	3372(5)	7071(4)	535(1)	44(2)
C(17)	2885(6)	8379(5)	7(2)	60(2)
C(18)	5356(6)	8202(4)	240(1)	45(2)
C(19)	7341(5)	7356(4)	1603(1)	25(1)
C(20)	8739(6)	7801(4)	1638(2)	29(1)
C(21)	9374(6)	7940(4)	1998(2)	35(2)
C(22)	8726(6)	7679(4)	2317(2)	30(1)
C(23)	7406(6)	7177(4)	2265(2)	30(2)
C(24)	6685(5)	6987(4)	1922(2)	25(1)
C(25)	9739(6)	8037(4)	1331(2)	33(2)
C(26)	9075(5)	8367(4)	951(1)	40(2)
C(27)	10593(6)	6908(4)	1293(2)	69(2)
C(28)	10766(6)	9057(5)	1441(2)	67(2)
C(29)	9423(6)	7940(4)	2705(2)	39(2)
C(30)	9353(6)	6819(5)	2955(2)	71(2)
C(31)	8602(7)	8925(5)	2874(2)	82(2)
C(32)	10941(6)	8242(5)	2711(2)	77(2)
C(33)	5269(5)	6306(4)	1940(2)	29(2)
C(34)	4300(5)	6973(4)	2189(1)	39(2)
C(35)	5627(5)	5078(4)	2117(1)	41(2)
C(36)	4393(5)	6058(4)	1576(2)	49(2)
C(37)	8082(6)	4203(4)	1258(1)	49(2)
C(38)	8290(5)	5023(4)	405(1)	52(2)
C(39)	5446(6)	3954(4)	672(2)	61(2)

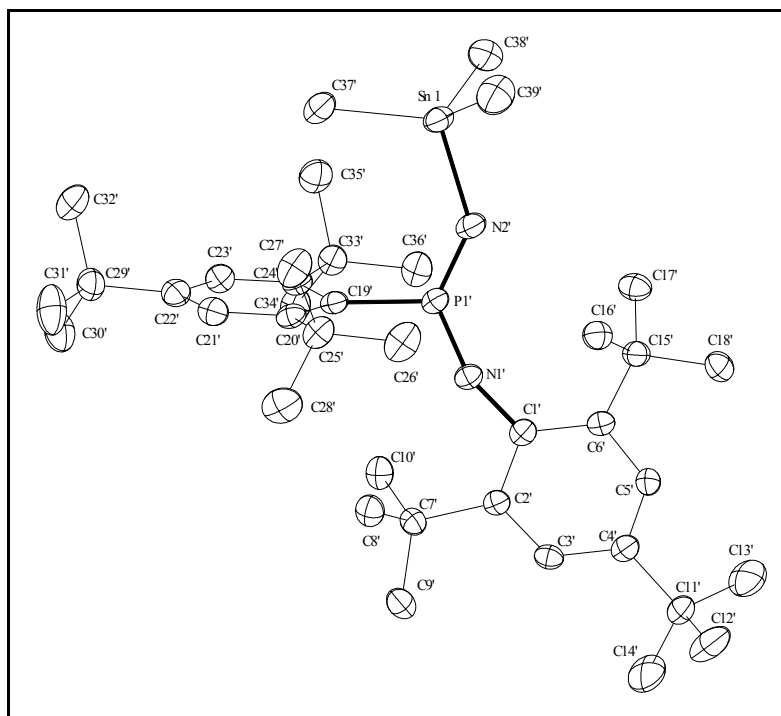
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **43**.

Ge(1)-N(2)	1.810(3)	C(1)-C(2)-C(7)	123.3(5)
Ge(1)-C(39)	1.927(5)	C(4)-C(3)-C(2)	124.1(5)
Ge(1)-C(38)	1.938(4)	C(3)-C(4)-C(5)	116.9(5)
Ge(1)-C(37)	1.954(5)	C(3)-C(4)-C(11)	122.9(6)
P(1)-N(1)	1.507(4)	C(5)-C(4)-C(11)	120.2(6)
P(1)-N(2)	1.511(4)	C(4)-C(5)-C(6)	123.2(5)
P(1)-C(19)	1.805(5)	C(5)-C(6)-C(1)	118.8(5)
N(1)-C(1)	1.399(6)	C(5)-C(6)-C(15)	117.1(5)
C(1)-C(6)	1.408(7)	C(1)-C(6)-C(15)	124.1(5)
C(1)-C(2)	1.435(6)	C(2)-C(7)-C(8)	110.7(4)
C(2)-C(3)	1.396(7)	C(2)-C(7)-C(9)	111.7(4)
C(2)-C(7)	1.514(7)	C(8)-C(7)-C(9)	110.1(4)
C(3)-C(4)	1.367(7)	C(2)-C(7)-C(10)	113.6(5)
C(4)-C(5)	1.384(6)	C(8)-C(7)-C(10)	105.7(4)
C(4)-C(11)	1.541(7)	C(9)-C(7)-C(10)	104.7(4)
C(5)-C(6)	1.407(6)	C(14)-C(11)-C(13)	109.0(5)
C(6)-C(15)	1.544(7)	C(14)-C(11)-C(4)	111.4(5)
C(7)-C(8)	1.538(6)	C(13)-C(11)-C(4)	109.5(4)
C(7)-C(9)	1.541(6)	C(14)-C(11)-C(12)	109.0(5)
C(7)-C(10)	1.555(6)	C(13)-C(11)-C(12)	105.9(4)
C(11)-C(14)	1.498(7)	C(4)-C(11)-C(12)	111.9(5)
C(11)-C(13)	1.518(6)	C(16)-C(15)-C(17)	104.6(5)
C(11)-C(12)	1.546(7)	C(16)-C(15)-C(6)	110.9(4)
C(15)-C(16)	1.531(6)	C(17)-C(15)-C(6)	113.7(5)
C(15)-C(17)	1.538(7)	C(16)-C(15)-C(18)	113.9(4)
C(15)-C(18)	1.556(6)	C(17)-C(15)-C(18)	104.2(4)
C(19)-C(20)	1.420(6)	C(6)-C(15)-C(18)	109.4(4)
C(19)-C(24)	1.425(6)	C(20)-C(19)-C(24)	120.3(5)
C(20)-C(21)	1.397(7)	C(20)-C(19)-P(1)	119.2(4)
C(20)-C(25)	1.550(6)	C(24)-C(19)-P(1)	120.2(4)
C(21)-C(22)	1.389(6)	C(21)-C(20)-C(19)	116.8(5)
C(22)-C(23)	1.378(6)	C(21)-C(20)-C(25)	114.0(5)
C(22)-C(29)	1.532(7)	C(19)-C(20)-C(25)	128.8(5)
C(23)-C(24)	1.384(7)	C(22)-C(21)-C(20)	124.3(5)
C(24)-C(33)	1.560(6)	C(23)-C(22)-C(21)	116.2(5)
C(25)-C(26)	1.514(7)	C(23)-C(22)-C(29)	121.4(5)
C(25)-C(27)	1.522(6)	C(21)-C(22)-C(29)	122.3(5)
C(25)-C(28)	1.538(6)	C(22)-C(23)-C(24)	124.2(5)
C(29)-C(32)	1.486(7)	C(23)-C(24)-C(19)	117.7(5)
C(29)-C(31)	1.518(6)	C(23)-C(24)-C(33)	113.7(5)
C(29)-C(30)	1.557(6)	C(19)-C(24)-C(33)	128.4(5)
C(33)-C(36)	1.526(7)	C(26)-C(25)-C(27)	107.8(5)
C(33)-C(34)	1.542(5)	C(26)-C(25)-C(28)	105.0(4)
C(33)-C(35)	1.548(6)	C(27)-C(25)-C(28)	108.2(5)
N(2)-Ge(1)-C(39)	105.3(2)	C(26)-C(25)-C(20)	117.5(5)
N(2)-Ge(1)-C(38)	105.91(17)	C(27)-C(25)-C(20)	106.9(4)
C(39)-Ge(1)-C(38)	111.5(2)	C(28)-C(25)-C(20)	111.1(4)

N(2)-Ge(1)-C(37)	111.63(19)	C(32)-C(29)-C(31)	111.3(5)
C(39)-Ge(1)-C(37)	109.0(2)	C(32)-C(29)-C(22)	113.7(5)
C(38)-Ge(1)-C(37)	113.2(2)	C(31)-C(29)-C(22)	108.3(5)
N(1)-P(1)-N(2)	132.1(2)	C(32)-C(29)-C(30)	105.6(5)
N(1)-P(1)-C(19)	108.8(2)	C(31)-C(29)-C(30)	107.8(5)
N(2)-P(1)-C(19)	119.1(2)	C(22)-C(29)-C(30)	110.0(4)
C(1)-N(1)-P(1)	159.7(4)	C(36)-C(33)-C(34)	106.5(4)
P(1)-N(2)-Ge(1)	148.7(3)	C(36)-C(33)-C(35)	106.2(4)
N(1)-C(1)-C(6)	124.2(5)	C(34)-C(33)-C(35)	108.4(4)
N(1)-C(1)-C(2)	117.0(5)	C(36)-C(33)-C(24)	117.6(4)
C(6)-C(1)-C(2)	118.7(5)	C(34)-C(33)-C(24)	110.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(5)	C(35)-C(33)-C(24)	107.1(4)
C(3)-C(2)-C(7)	118.5(5)		

Table 4. Torsion angles [deg] for **43**.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	8.6(11)	C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	120.5(5)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-173.0(9)	C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-57.2(7)
N(1)-P(1)-N(2)-Ge(1)	-172.9(4)	N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	-91.1(4)
C(19)-P(1)-N(2)-Ge(1)	8.8(6)	N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	87.5(4)
C(39)-Ge(1)-N(2)-P(1)	119.6(5)	N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	83.0(4)
C(38)-Ge(1)-N(2)-P(1)	-122.1(5)	N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	-98.4(4)
C(37)-Ge(1)-N(2)-P(1)	1.5(5)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-4.7(6)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	0.8(13)	P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	169.3(4)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	178.5(8)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	168.0(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.0(4)	P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	-17.9(6)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	3.8(7)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.4(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	7.1(7)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-174.2(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-175.1(5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	4.5(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.6(8)	C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	-175.0(5)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	178.4(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-3.5(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.0(8)	C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	175.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	177.0(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-1.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.5(8)	C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	174.9(4)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.6(4)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	5.6(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.7(8)	P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	-168.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-176.2(4)	C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	-170.0(4)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	173.4(4)	P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	15.9(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-4.3(7)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	-157.4(4)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-8.9(8)	C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	29.7(7)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	173.4(4)	C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	81.3(6)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	113.9(5)	C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	-91.6(6)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-67.2(6)	C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	-36.5(6)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-123.0(5)	C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	150.6(5)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	55.9(6)	C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	168.1(5)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-4.9(7)	C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-12.5(7)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	174.0(4)	C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	-67.7(6)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	134.7(6)	C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	111.8(6)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	-46.3(7)	C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	49.9(6)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	-104.7(6)	C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	-130.7(5)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	74.4(6)	C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	179.7(4)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	12.4(8)	C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	-4.5(7)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-168.6(5)	C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	57.0(6)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-113.1(5)	C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	-127.2(5)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	69.2(7)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	-60.9(5)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	4.4(7)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	114.9(5)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-173.3(5)		

Table 1. Crystal data and structure refinement for **44**.

Identification code	nk245
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₇ N ₂ P Sn
Formula weight	713.61
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 11.8337(2) Å alpha = 89.614(1) deg. b = 14.6126(3) Å beta = 85.867(1) deg. c = 25.0860(5) Å gamma = 69.496(1) deg.
Volume	4051.72(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.170 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.696 mm ⁻¹
F(000)	1520
Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.13 to 25.00 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected / unique	32157 / 13857 [R(int) = 0.0412]
Completeness to theta = 25.00	97.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13857 / 0 / 775
Goodness-of-fit on F ²	0.964
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0810
R indices (all data)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0880
Largest diff. peak and hole	0.534 and -0.684 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **44**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	5695(1)	1727(1)	2822(1)	32(1)
P(1)	2724(1)	2852(1)	2797(1)	21(1)
N(1)	1558(2)	3292(2)	2531(1)	21(1)
N(2)	4005(2)	2287(2)	2570(1)	29(1)
C(1)	760(2)	3572(2)	2124(1)	21(1)
C(2)	-510(2)	3974(2)	2297(1)	20(1)
C(3)	-1337(2)	4217(2)	1902(1)	22(1)
C(4)	-1011(3)	4123(2)	1359(1)	24(1)
C(5)	218(3)	3768(2)	1209(1)	24(1)
C(6)	1122(2)	3488(2)	1567(1)	21(1)
C(7)	-994(2)	4168(2)	2887(1)	25(1)
C(8)	-692(3)	3219(2)	3199(1)	31(1)
C(9)	-458(3)	4864(2)	3155(1)	31(1)
C(10)	-2377(2)	4676(2)	2952(1)	33(1)
C(11)	-1977(3)	4421(2)	949(1)	29(1)
C(12)	-2829(3)	5476(2)	1061(2)	50(1)
C(13)	-1417(3)	4359(3)	377(1)	48(1)
C(14)	-2708(3)	3736(2)	999(1)	42(1)
C(15)	2450(3)	3123(2)	1331(1)	26(1)
C(16)	3138(3)	3758(2)	1538(1)	29(1)
C(17)	3076(3)	2030(2)	1447(1)	32(1)
C(18)	2562(3)	3210(2)	714(1)	40(1)
C(19)	2510(2)	3030(2)	3516(1)	22(1)
C(20)	2343(2)	2280(2)	3841(1)	23(1)
C(21)	2250(2)	2420(2)	4394(1)	26(1)
C(22)	2324(2)	3244(2)	4643(1)	26(1)
C(23)	2509(2)	3943(2)	4316(1)	25(1)
C(24)	2615(2)	3878(2)	3759(1)	22(1)
C(25)	2324(3)	1257(2)	3669(1)	26(1)
C(26)	1264(3)	1056(2)	3970(1)	34(1)
C(27)	2220(3)	1068(2)	3071(1)	30(1)
C(28)	3531(3)	483(2)	3820(1)	36(1)
C(29)	2189(3)	3333(2)	5257(1)	32(1)
C(30)	3057(3)	2403(2)	5500(1)	46(1)
C(31)	895(3)	3472(2)	5452(1)	42(1)
C(32)	2500(3)	4207(3)	5453(1)	49(1)
C(33)	2910(3)	4741(2)	3489(1)	26(1)
C(34)	1924(3)	5717(2)	3675(1)	36(1)
C(35)	4144(3)	4720(2)	3666(1)	34(1)
C(36)	3005(3)	4753(2)	2878(1)	34(1)
C(37)	5794(3)	1928(3)	3661(1)	50(1)
C(38)	6247(3)	209(2)	2622(2)	49(1)
C(39)	6552(3)	2545(3)	2352(2)	65(1)
Sn(1')	3087(1)	7373(1)	748(1)	28(1)

P(1')	1671(1)	8139(1)	1942(1)	23(1)
N(1')	1581(2)	8294(2)	2539(1)	23(1)
N(2')	2742(2)	7633(2)	1549(1)	32(1)
C(1')	1930(2)	8226(2)	3066(1)	22(1)
C(2')	971(2)	8528(2)	3482(1)	21(1)
C(3')	1264(2)	8387(2)	4010(1)	23(1)
C(4')	2438(3)	8004(2)	4161(1)	25(1)
C(5')	3349(2)	7790(2)	3750(1)	25(1)
C(6')	3160(2)	7893(2)	3209(1)	21(1)
C(7')	-384(2)	9005(2)	3375(1)	24(1)
C(8')	-591(3)	9918(2)	3033(1)	30(1)
C(9')	-1200(3)	9347(2)	3895(1)	34(1)
C(10')	-818(3)	8263(2)	3100(1)	30(1)
C(11')	2729(3)	7880(2)	4746(1)	31(1)
C(12')	3250(3)	8675(2)	4895(1)	51(1)
C(13')	3682(3)	6880(2)	4832(1)	50(1)
C(14')	1627(3)	8018(3)	5131(1)	58(1)
C(15')	4287(2)	7638(2)	2804(1)	25(1)
C(16')	4198(3)	8486(2)	2425(1)	28(1)
C(17')	4467(3)	6686(2)	2493(1)	30(1)
C(18')	5466(2)	7463(2)	3085(1)	32(1)
C(19')	215(2)	8674(2)	1663(1)	22(1)
C(20')	-184(3)	9662(2)	1488(1)	24(1)
C(21')	-1275(3)	10013(2)	1242(1)	27(1)
C(22')	-1973(3)	9448(2)	1149(1)	27(1)
C(23')	-1535(3)	8495(2)	1312(1)	27(1)
C(24')	-478(3)	8075(2)	1567(1)	24(1)
C(25')	462(3)	10426(2)	1508(1)	28(1)
C(26')	1633(3)	10131(2)	1792(1)	39(1)
C(27')	779(3)	10672(2)	935(1)	39(1)
C(28')	-404(3)	11370(2)	1799(1)	43(1)
C(29')	-3135(3)	9832(2)	853(1)	34(1)
C(30')	-4177(3)	9656(2)	1187(1)	41(1)
C(31')	-3529(3)	10927(2)	753(2)	52(1)
C(32')	-2919(3)	9271(3)	321(1)	60(1)
C(33')	-186(3)	6961(2)	1686(1)	27(1)
C(34')	-1290(3)	6821(2)	1986(1)	31(1)
C(35')	77(3)	6414(2)	1140(1)	36(1)
C(36')	895(3)	6433(2)	2013(1)	32(1)
C(37')	1527(3)	8065(2)	308(1)	36(1)
C(38')	3766(3)	5811(2)	668(1)	40(1)
C(39')	4515(3)	7923(3)	561(1)	48(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **44**.

Sn(1)-N(2)	2.025(2)	C(11)-C(12)	1.532(4)
Sn(1)-C(39)	2.123(4)	C(11)-C(14)	1.535(4)
Sn(1)-C(38)	2.134(3)	C(15)-C(17)	1.543(4)
Sn(1)-C(37)	2.143(3)	C(15)-C(16)	1.546(4)
P(1)-N(1)	1.506(2)	C(15)-C(18)	1.552(4)
P(1)-N(2)	1.520(2)	C(19)-C(20)	1.422(4)
P(1)-C(19)	1.812(3)	C(19)-C(24)	1.432(3)
N(1)-C(1)	1.399(3)	C(23')-C(24')	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.426(4)	C(24')-C(33')	1.573(4)
C(1)-C(2)	1.443(4)	C(25')-C(26')	1.527(4)
C(2)-C(3)	1.399(3)	C(25')-C(27')	1.531(4)
C(2)-C(7)	1.538(4)	C(25')-C(28')	1.551(4)
C(3)-C(4)	1.383(4)	C(29')-C(31')	1.526(4)
C(4)-C(5)	1.386(4)	C(29')-C(32')	1.529(4)
C(20)-C(21)	1.393(4)	C(29')-C(30')	1.536(5)
C(20)-C(25)	1.567(3)	C(33')-C(36')	1.534(4)
C(21)-C(22)	1.394(3)	C(33')-C(34')	1.535(4)
C(22)-C(23)	1.374(4)	C(33')-C(35')	1.547(4)
C(22)-C(29)	1.537(4)	N(2)-Sn(1)-C(39)	99.86(13)
C(23)-C(24)	1.395(4)	N(2)-Sn(1)-C(38)	103.54(10)
C(24)-C(33)	1.559(4)	C(39)-Sn(1)-C(38)	116.08(15)
C(25)-C(26)	1.532(4)	N(2)-Sn(1)-C(37)	114.43(11)
C(25)-C(27)	1.548(4)	C(39)-Sn(1)-C(37)	111.97(15)
C(25)-C(28)	1.550(4)	C(38)-Sn(1)-C(37)	110.39(14)
C(29)-C(31)	1.517(4)	N(1)-P(1)-N(2)	131.52(13)
C(29)-C(32)	1.540(4)	N(1)-P(1)-C(19)	112.21(12)
C(29)-C(30)	1.541(4)	N(2)-P(1)-C(19)	116.26(12)
C(33)-C(36)	1.530(4)	C(1)-N(1)-P(1)	159.6(2)
C(33)-C(34)	1.542(4)	P(1)-N(2)-Sn(1)	138.97(14)
C(33)-C(35)	1.546(4)	N(1)-C(1)-C(6)	124.6(2)
Sn(1')-N(2')	2.032(2)	N(1)-C(1)-C(2)	116.0(2)
Sn(1')-C(39')	2.133(3)	C(6)-C(1)-C(2)	119.4(2)
Sn(1')-C(38')	2.144(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.6(2)
Sn(1')-C(37')	2.150(3)	C(3)-C(2)-C(7)	118.7(2)
P(1')-N(1')	1.507(2)	C(1)-C(2)-C(7)	123.7(2)
P(1')-N(2')	1.517(2)	C(4)-C(3)-C(2)	124.1(3)
P(1')-C(19')	1.814(3)	C(3)-C(4)-C(5)	116.5(2)
N(1')-C(1')	1.406(3)	C(3)-C(4)-C(11)	121.0(3)
C(1')-C(2')	1.434(4)	C(5)-C(4)-C(11)	122.5(3)
C(1')-C(6')	1.435(4)	C(4)-C(5)-C(6)	124.4(3)
C(2')-C(3')	1.388(4)	C(5)-C(6)-C(1)	117.9(2)
C(2')-C(7')	1.550(4)	C(5)-C(6)-C(15)	117.6(2)
C(3')-C(4')	1.384(4)	C(1)-C(6)-C(15)	124.5(2)
C(4')-C(5')	1.389(4)	C(8)-C(7)-C(2)	111.7(2)
C(4')-C(11')	1.528(4)	C(8)-C(7)-C(10)	106.9(3)
C(5')-C(6')	1.390(4)	C(2)-C(7)-C(10)	112.5(2)
C(6')-C(15')	1.552(4)	C(8)-C(7)-C(9)	109.3(2)

C(7')-C(8')	1.538(4)	C(2)-C(7)-C(9)	110.3(2)
C(7')-C(10')	1.539(3)	C(10)-C(7)-C(9)	106.0(2)
C(7')-C(9')	1.540(4)	C(13)-C(11)-C(12)	107.9(3)
C(11')-C(14')	1.519(5)	C(13)-C(11)-C(14)	109.1(2)
C(11')-C(13')	1.526(4)	C(12)-C(11)-C(14)	109.3(3)
C(11')-C(12')	1.552(4)	C(13)-C(11)-C(4)	112.1(2)
C(15')-C(16')	1.534(4)	C(12)-C(11)-C(4)	109.9(2)
C(15')-C(17')	1.541(3)	C(14)-C(11)-C(4)	108.5(3)
C(15')-C(18')	1.549(4)	C(17)-C(15)-C(6)	110.5(2)
C(19')-C(24')	1.425(4)	N(1')-C(1')-C(6')	124.6(3)
C(19')-C(20')	1.429(4)	C(2')-C(1')-C(6')	119.0(2)
C(20')-C(21')	1.400(4)	C(3')-C(2')-C(1')	118.6(2)
C(20')-C(25')	1.561(4)	C(3')-C(2')-C(7')	117.9(2)
C(21')-C(22')	1.388(4)	C(1')-C(2')-C(7')	123.6(2)
C(22')-C(23')	1.376(4)	C(4')-C(3')-C(2')	123.7(3)
C(22')-C(29')	1.535(4)	C(3')-C(4')-C(5')	116.2(3)
C(17)-C(15)-C(16)	112.2(2)	C(3')-C(4')-C(11')	122.3(3)
C(6)-C(15)-C(16)	110.9(2)	C(5')-C(4')-C(11')	121.4(2)
C(17)-C(15)-C(18)	106.1(2)	C(4')-C(5')-C(6')	124.9(3)
C(6)-C(15)-C(18)	112.7(2)	C(5')-C(6')-C(1')	117.2(3)
C(16)-C(15)-C(18)	104.3(3)	C(5')-C(6')-C(15')	117.9(2)
C(20)-C(19)-C(24)	120.1(2)	C(1')-C(6')-C(15')	124.8(2)
C(20)-C(19)-P(1)	119.37(18)	C(8')-C(7')-C(10')	110.5(2)
C(24)-C(19)-P(1)	120.3(2)	C(8')-C(7')-C(9')	106.3(2)
C(21)-C(20)-C(19)	117.7(2)	C(10')-C(7')-C(9')	106.8(2)
C(21)-C(20)-C(25)	113.2(3)	C(8')-C(7')-C(2')	110.6(2)
C(19)-C(20)-C(25)	129.0(2)	C(10')-C(7')-C(2')	110.2(2)
C(20)-C(21)-C(22)	123.8(3)	C(9')-C(7')-C(2')	112.3(2)
C(23)-C(22)-C(21)	116.7(3)	C(14')-C(11')-C(13')	109.2(3)
C(23)-C(22)-C(29)	123.6(2)	C(14')-C(11')-C(4')	113.5(2)
C(21)-C(22)-C(29)	119.6(3)	C(13')-C(11')-C(4')	110.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	124.3(2)	C(14')-C(11')-C(12')	106.7(3)
C(23)-C(24)-C(19)	117.4(3)	C(13')-C(11')-C(12')	108.2(3)
C(23)-C(24)-C(33)	113.3(2)	C(4')-C(11')-C(12')	108.0(3)
C(19)-C(24)-C(33)	129.2(3)	C(16')-C(15')-C(17')	111.5(2)
C(26)-C(25)-C(27)	105.4(2)	C(16')-C(15')-C(18')	104.9(2)
C(26)-C(25)-C(28)	109.4(3)	C(17')-C(15')-C(18')	106.2(2)
C(27)-C(25)-C(28)	106.2(2)	C(16')-C(15')-C(6')	111.3(2)
C(26)-C(25)-C(20)	110.3(2)	C(17')-C(15')-C(6')	110.5(2)
C(27)-C(25)-C(20)	118.3(2)	C(18')-C(15')-C(6')	112.1(2)
C(28)-C(25)-C(20)	107.0(2)	C(24')-C(19')-C(20')	119.6(2)
C(31)-C(29)-C(22)	109.3(2)	C(24')-C(19')-P(1')	119.5(2)
C(31)-C(29)-C(32)	108.9(2)	C(20')-C(19')-P(1')	120.6(2)
C(22)-C(29)-C(32)	111.3(3)	C(21')-C(20')-C(19')	118.0(2)
C(31)-C(29)-C(30)	109.5(3)	C(21')-C(20')-C(25')	113.1(2)
C(22)-C(29)-C(30)	110.1(2)	C(19')-C(20')-C(25')	128.9(2)
C(32)-C(29)-C(30)	107.7(2)	C(22')-C(21')-C(20')	123.6(3)
C(36)-C(33)-C(34)	106.1(2)	C(23')-C(22')-C(21')	116.3(3)
C(36)-C(33)-C(35)	106.3(2)	C(23')-C(22')-C(29')	120.9(3)

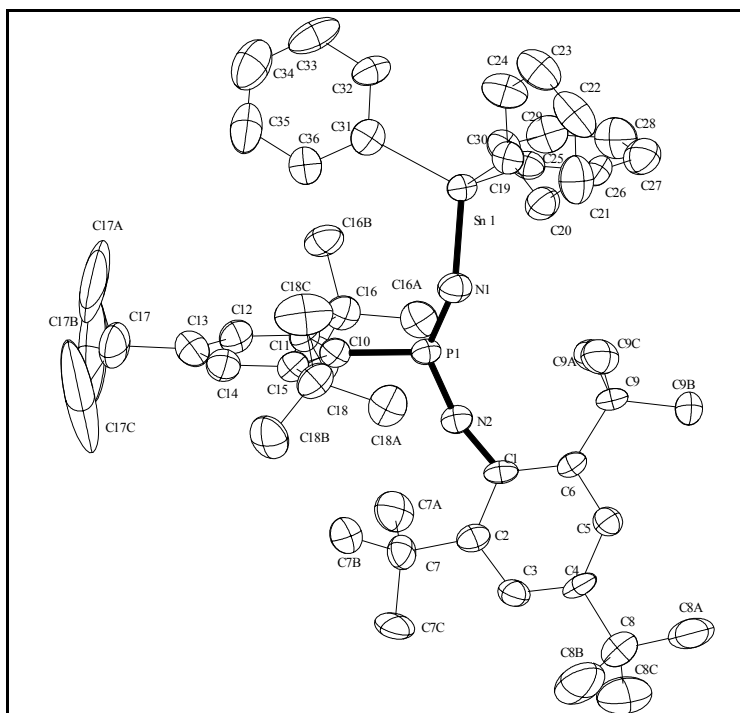
C(34)-C(33)-C(35)	109.2(2)	C(21')-C(22')-C(29')	122.7(3)
C(36)-C(33)-C(24)	117.2(2)	C(22')-C(23')-C(24')	125.1(3)
C(34)-C(33)-C(24)	109.5(2)	C(23')-C(24')-C(19')	117.5(3)
C(35)-C(33)-C(24)	108.3(2)	C(23')-C(24')-C(33')	113.5(2)
N(2')-Sn(1')-C(39')	102.72(11)	C(19')-C(24')-C(33')	129.0(2)
N(2')-Sn(1')-C(38')	104.24(12)	C(26')-C(25')-C(27')	106.4(3)
C(39')-Sn(1')-C(38')	109.84(13)	C(26')-C(25')-C(28')	105.8(2)
N(2')-Sn(1')-C(37')	112.83(11)	C(27')-C(25')-C(28')	109.0(3)
C(39')-Sn(1')-C(37')	113.00(14)	C(26')-C(25')-C(20')	117.2(2)
C(38')-Sn(1')-C(37')	113.36(11)	C(27')-C(25')-C(20')	108.9(2)
N(1')-P(1')-N(2')	131.58(13)	C(28')-C(25')-C(20')	109.4(3)
N(1')-P(1')-C(19')	112.08(12)	C(31')-C(29')-C(32')	109.8(3)
N(2')-P(1')-C(19')	116.33(12)	C(31')-C(29')-C(22')	112.8(3)
C(1')-N(1')-P(1')	159.6(2)	C(32')-C(29')-C(22')	108.4(2)
P(1')-N(2')-Sn(1')	138.45(14)	C(31')-C(29')-C(30')	107.2(3)
N(1')-C(1')-C(2')	116.4(2)	C(32')-C(29')-C(30')	108.8(3)
C(4)-C(11)	1.540(4)	C(22')-C(29')-C(30')	109.8(3)
C(5)-C(6)	1.394(4)	C(36')-C(33')-C(34')	106.0(3)
C(6)-C(15)	1.545(4)	C(36')-C(33')-C(35')	106.1(2)
C(7)-C(8)	1.531(4)	C(34')-C(33')-C(35')	109.4(2)
C(7)-C(10)	1.539(4)	C(36')-C(33')-C(24')	118.6(2)
C(7)-C(9)	1.554(3)	C(34')-C(33')-C(24')	109.5(2)
C(11)-C(13)	1.525(4)	C(35')-C(33')-C(24')	107.0(2)

Table 4. Torsion angles [deg] for **44**.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-2.4(7)	N(2')-P(1')-N(1')-C(1')	-5.7(7)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	178.8(6)	C(19')-P(1')-N(1')-C(1')	174.7(6)
N(1)-P(1)-N(2)-Sn(1)	173.89(18)	N(1')-P(1')-N(2')-Sn(1')	-177.62(18)
C(19)-P(1)-N(2)-Sn(1)	-7.3(3)	C(19')-P(1')-N(2')-Sn(1')	1.9(3)
C(39)-Sn(1)-N(2)-P(1)	-117.9(3)	C(39')-Sn(1')-N(2')-P(1')	126.0(2)
C(38)-Sn(1)-N(2)-P(1)	122.0(3)	C(38')-Sn(1')-N(2')-P(1')	-119.4(2)
C(37)-Sn(1)-N(2)-P(1)	1.8(3)	C(37')-Sn(1')-N(2')-P(1')	4.0(3)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-8.0(7)	P(1')-N(1')-C(1')-C(2')	-165.1(5)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	172.3(5)	P(1')-N(1')-C(1')-C(6')	15.8(7)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.0(2)	N(1')-C(1')-C(2')-C(3')	173.9(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	3.3(4)	C(6')-C(1')-C(2')-C(3')	-7.0(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	4.5(4)	N(1')-C(1')-C(2')-C(7')	-6.0(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-175.2(2)	C(6')-C(1')-C(2')-C(7')	173.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.9(4)	C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	2.6(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	176.7(2)	C(7')-C(2')-C(3')-C(4')	-177.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.3(4)	C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	2.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	-179.1(2)	C(2')-C(3')-C(4')-C(11')	178.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.3(4)	C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	-2.9(4)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.9(2)	C(11')-C(4')-C(5')-C(6')	-179.3(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.1(4)	C(4')-C(5')-C(6')-C(1')	-1.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-179.1(2)	C(4')-C(5')-C(6')-C(15')	178.8(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	177.8(2)	N(1')-C(1')-C(6')-C(5')	-174.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-2.4(4)	C(2')-C(1')-C(6')-C(5')	6.4(4)

N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-3.1(4)	N(1')-C(1')-C(6')-C(15')	5.2(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	176.7(2)	C(2')-C(1')-C(6')-C(15')	-173.9(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	117.0(3)	C(3')-C(2')-C(7')-C(8')	124.4(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-64.5(3)	C(1')-C(2')-C(7')-C(8')	-55.7(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-3.3(4)	C(3')-C(2')-C(7')-C(10')	-113.1(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	175.3(2)	C(1')-C(2')-C(7')-C(10')	66.8(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-121.3(3)	C(3')-C(2')-C(7')-C(9')	5.8(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	57.2(3)	C(1')-C(2')-C(7')-C(9')	-174.3(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	173.9(3)	C(3')-C(4')-C(11')-C(14')	11.6(4)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-4.8(4)	C(5')-C(4')-C(11')-C(14')	-172.2(3)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	53.9(4)	C(3')-C(4')-C(11')-C(13')	135.0(3)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-124.9(3)	C(5')-C(4')-C(11')-C(13')	-48.8(4)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-65.6(3)	C(3')-C(4')-C(11')-C(12')	-106.6(3)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	115.7(3)	C(5')-C(4')-C(11')-C(12')	69.6(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	-113.6(3)	C(5')-C(6')-C(15')-C(16')	-126.7(3)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	67.3(3)	C(1')-C(6')-C(15')-C(16')	53.6(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	121.4(3)	C(5')-C(6')-C(15')-C(17')	108.8(3)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	-57.7(4)	C(1')-C(6')-C(15')-C(17')	-70.9(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	4.9(3)	C(5')-C(6')-C(15')-C(18')	-9.5(3)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-174.2(3)	C(1')-C(6')-C(15')-C(18')	170.8(2)
N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	95.2(2)	N(1')-P(1')-C(19')-C(24')	-96.7(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	-83.8(2)	N(2')-P(1')-C(19')-C(24')	83.7(3)
N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	-90.3(2)	N(1')-P(1')-C(19')-C(20')	89.8(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	90.7(2)	N(2')-P(1')-C(19')-C(20')	-89.9(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	1.9(4)	C(24')-C(19')-C(20')-C(21')	2.1(4)
P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	176.42(19)	P(1')-C(19')-C(20')-C(21')	175.6(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-173.8(2)	C(24')-C(19')-C(20')-C(25')	-174.9(3)
P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	0.7(4)	P(1')-C(19')-C(20')-C(25')	-1.4(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.6(4)	C(19')-C(20')-C(21')-C(22')	-1.5(4)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	175.7(2)	C(25')-C(20')-C(21')-C(22')	175.9(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.6(4)	C(20')-C(21')-C(22')-C(23')	-0.2(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	179.0(3)	C(20')-C(21')-C(22')-C(29')	-176.8(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.5(4)	C(21')-C(22')-C(23')-C(24')	1.4(5)
C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.1(3)	C(29')-C(22')-C(23')-C(24')	178.1(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.7(4)	C(22')-C(23')-C(24')-C(19')	-0.7(4)
C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	-176.0(3)	C(22')-C(23')-C(24')-C(33')	-177.9(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-2.0(4)	C(20')-C(19')-C(24')-C(23')	-1.0(4)
P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	-176.4(2)	P(1')-C(19')-C(24')-C(23')	-174.6(2)
C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	174.2(3)	C(20')-C(19')-C(24')-C(33')	175.6(3)
P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	-0.3(4)	P(1')-C(19')-C(24')-C(33')	2.0(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	49.3(3)	C(21')-C(20')-C(25')-C(26')	177.2(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	-134.9(3)	C(19')-C(20')-C(25')-C(26')	-5.7(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	170.7(2)	C(21')-C(20')-C(25')-C(27')	-62.1(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	-13.5(4)	C(19')-C(20')-C(25')-C(27')	115.0(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	-69.6(3)	C(21')-C(20')-C(25')-C(28')	56.9(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	106.2(3)	C(19')-C(20')-C(25')-C(28')	-126.0(3)
C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	110.8(3)	C(23')-C(22')-C(29')-C(31')	174.7(3)
C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	-68.8(3)	C(21')-C(22')-C(29')-C(31')	-8.8(4)
C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	-9.5(4)	C(23')-C(22')-C(29')-C(32')	-63.5(4)

C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	170.9(3)	C(21')-C(22')-C(29')-C(32')	113.0(3)
C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	-128.8(3)	C(23')-C(22')-C(29')-C(30')	55.3(3)
C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	51.6(4)	C(21')-C(22')-C(29')-C(30')	-128.2(3)
C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-178.1(2)	C(23')-C(24')-C(33')-C(36')	-174.5(3)
C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	5.7(4)	C(19')-C(24')-C(33')-C(36')	8.8(4)
C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	-57.3(3)	C(23')-C(24')-C(33')-C(34')	-52.7(3)
C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	126.5(3)	C(19')-C(24')-C(33')-C(34')	130.6(3)
C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	61.7(3)	C(23')-C(24')-C(33')-C(35')	65.7(3)
C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	-114.6(3)	C(19')-C(24')-C(33')-C(35')	-111.0(3)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **46**.

Identification code	nk o02
Empirical formula	C _{30.86} H _{41.71} N _{1.14} O ₀ P _{0.57} Sn _{0.57}
Formula weight	
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 10.2036(3) Å alpha = 84.3720(10) deg. b = 21.4950(8) Å beta = 80.4050(10) deg. c = 24.3353(8) Å gamma = 87.930(2) deg.
Volume	5236.3(3) Å ³
Z, Calculated density	7, 1.141 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.552 mm ⁻¹
F(000)	1904
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.65 to 27.72 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 27, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	15777 / 11617 [R(int) = 0.0632]
Completeness to theta = 27.72	47.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11617 / 0 / 1081
Goodness-of-fit on F ²	1.122
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0772, wR2 = 0.2409
R indices (all data)	R1 = 0.1165, wR2 = 0.2740
Largest diff. peak and hole	1.274 and -0.728 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **46**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	347(1)	2814(1)	2089(1)	32(1)
P(1)	-1790(3)	3959(2)	2536(1)	32(1)
N(1)	-1148(10)	3426(5)	2230(4)	42(3)
N(2)	-2496(9)	4548(4)	2350(4)	33(2)
C(1)	-3196(10)	4944(5)	2031(4)	32(3)
C(2)	-4106(12)	5369(6)	2317(5)	37(3)
C(3)	-5027(12)	5684(6)	2020(4)	39(3)
C(4)	-5013(11)	5630(6)	1465(5)	39(3)
C(5)	-3986(11)	5288(6)	1184(4)	35(3)
C(6)	-3072(10)	4947(5)	1437(4)	30(3)
C(7)	-4131(13)	5506(6)	2932(4)	42(3)
C(7A)	-2710(15)	5652(8)	3002(6)	62(4)
C(7B)	-4663(15)	4978(7)	3342(5)	57(4)
C(7C)	-4966(17)	6086(8)	3064(6)	66(5)
C(8)	-6099(13)	5981(7)	1181(5)	49(4)
C(8A)	-6000(20)	5861(11)	567(7)	93(6)
C(8B)	-7448(16)	5749(12)	1498(9)	99(8)
C(8C)	-6000(20)	6660(10)	1217(9)	97(7)
C(9)	-1962(11)	4636(6)	1060(4)	34(3)
C(9A)	-569(12)	4717(7)	1224(5)	46(3)
C(9B)	-1839(14)	4871(7)	443(5)	51(4)
C(9C)	-2230(14)	3918(7)	1082(6)	54(4)
C(10)	-1904(10)	3859(6)	3286(4)	34(3)
C(11)	-900(11)	4095(6)	3562(4)	39(3)
C(12)	-1042(11)	4003(7)	4123(5)	43(3)
C(13)	-2024(14)	3656(7)	4457(5)	52(4)
C(14)	-2994(13)	3419(7)	4179(5)	47(3)
C(15)	-2936(10)	3510(6)	3605(4)	35(3)
C(16)	386(12)	4455(7)	3272(5)	44(3)
C(16A)	530(13)	4665(7)	2655(5)	49(4)
C(16B)	1556(12)	4047(7)	3373(6)	51(4)
C(16C)	412(17)	5088(8)	3562(6)	69(5)
C(17)	-2110(17)	3519(9)	5092(6)	68(5)
C(17A)	-1700(80)	2850(20)	5180(10)	340(40)
C(17B)	-1350(50)	3960(19)	5317(8)	230(30)
C(17C)	-3420(30)	3540(30)	5395(9)	320(40)
C(18)	-4040(13)	3171(7)	3392(5)	47(3)
C(18A)	-4373(14)	3388(8)	2813(5)	56(4)
C(18B)	-5400(13)	3233(9)	3792(6)	66(5)
C(18C)	-3600(18)	2481(8)	3406(9)	81(6)
C(19)	-297(11)	2118(6)	1631(4)	37(3)
C(20)	-1388(14)	2217(7)	1364(5)	49(4)
C(21)	-1703(16)	1760(8)	1033(5)	63(5)
C(22)	9011(16)	1228(8)	980(6)	62(5)

C(23)	46(15)	1114(8)	1257(6)	63(5)
C(24)	409(14)	1559(7)	1589(6)	58(4)
C(25)	1913(11)	3326(6)	1582(4)	36(3)
C(26)	1930(13)	3453(6)	1010(4)	42(3)
C(27)	2932(15)	3784(7)	673(6)	57(4)
C(28)	3934(14)	4015(8)	910(6)	62(4)
C(29)	3919(14)	3913(7)	1473(6)	55(4)
C(30)	2950(12)	3562(7)	1805(5)	45(3)
C(31)	1031(12)	2410(6)	2826(5)	43(3)
C(32)	2256(13)	2118(7)	2756(6)	48(3)
C(33)	2743(16)	1846(8)	3199(8)	68(5)
C(34)	2040(20)	1854(10)	3725(8)	82(6)
C(35)	840(20)	2118(10)	3810(6)	79(6)
C(36)	341(15)	2414(7)	3355(5)	56(4)
Sn(2)	5202(1)	214(1)	1742(1)	33(1)
P(2)	3124(3)	-996(1)	2247(1)	30(1)
N(3)	3838(10)	-449(5)	1900(4)	43(3)
N(4)	2428(9)	-1557(4)	2122(3)	31(2)
C(37)	1773(11)	-1911(6)	1792(5)	35(3)
C(38)	885(11)	-2371(6)	2103(5)	38(3)
C(39)	35(12)	-2660(6)	1808(5)	44(3)
C(40)	110(12)	-2546(6)	1237(5)	42(3)
C(41)	1114(11)	-2176(6)	942(5)	39(3)
C(42)	1964(10)	-1857(5)	1205(4)	31(3)
C(43)	785(12)	-2556(6)	2731(5)	44(3)
C(43A)	227(15)	-2039(7)	3083(5)	54(4)
C(43B)	-140(17)	-3116(7)	2931(6)	64(5)
C(43C)	2172(14)	-2770(7)	2851(5)	52(4)
C(44)	-881(15)	-2873(8)	931(6)	59(4)
C(44A)	-10(30)	-3278(13)	474(9)	120(10)
C(44B)	-1750(20)	-3343(11)	1301(9)	115(9)
C(44C)	-1740(30)	-2379(13)	690(14)	174(16)
C(45)	3051(11)	-1468(6)	821(4)	34(3)
C(45A)	2698(13)	-774(6)	811(5)	46(3)
C(45B)	4433(12)	-1601(7)	994(5)	44(3)
C(45C)	3219(15)	-1623(9)	209(5)	62(5)
C(46)	2991(11)	-968(6)	2993(4)	36(3)
C(47)	1923(11)	-611(6)	3272(5)	38(3)
C(48)	1894(13)	-556(8)	3836(5)	54(4)
C(49)	2798(15)	-807(8)	4128(5)	61(5)
C(50)	3815(13)	-1150(7)	3863(5)	51(4)
C(51)	3953(12)	-1233(6)	3279(4)	39(3)
C(52)	813(12)	-235(6)	3009(5)	42(3)
C(52A)	-543(14)	-348(9)	3403(7)	69(5)
C(52B)	539(13)	-373(9)	2436(6)	58(4)
C(52C)	1116(19)	459(8)	2973(8)	83(6)
C(53)	2722(18)	-730(12)	4763(6)	93(8)
C(53A)	1490(30)	-1073(19)	5088(7)	184(19)
C(53B)	3850(30)	-940(20)	4980(9)	210(20)

C(53C)	2610(40)	-17(16)	4838(10)	175(18)
C(54)	5222(13)	-1598(7)	3056(5)	53(4)
C(54A)	5430(12)	-1746(7)	2445(5)	45(3)
C(54B)	6445(13)	-1221(7)	3124(6)	54(4)
C(54C)	5236(17)	-2213(8)	3397(7)	64(4)
C(55)	6853(11)	-171(6)	1230(5)	39(3)
C(56)	7858(13)	-509(7)	1475(5)	49(4)
C(57)	8898(13)	-765(8)	1171(6)	56(4)
C(58)	9046(14)	-720(7)	592(6)	53(4)
C(59)	8100(13)	-384(7)	340(5)	46(4)
C(60)	7018(12)	-120(6)	663(4)	37(3)
C(61)	4407(11)	994(6)	1295(5)	38(3)
C(62)	3711(13)	930(6)	872(5)	44(3)
C(63)	3325(16)	1436(8)	547(6)	60(4)
C(64)	3568(15)	2040(8)	672(6)	60(4)
C(65)	4270(17)	2114(8)	1093(6)	65(5)
C(66)	4673(15)	1587(7)	1413(5)	49(4)
C(67)	5822(12)	493(6)	2472(4)	39(3)
C(68)	7007(12)	827(6)	2402(5)	43(3)
C(69)	7446(15)	1042(7)	2856(6)	54(4)
C(70)	6762(15)	907(7)	3381(5)	51(4)
C(71)	5595(16)	584(7)	3467(5)	56(4)
C(72)	5117(14)	381(6)	3017(5)	48(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **46**.

Sn(1)-N(1)	1.987(12)	C(3)-C(4)	1.364(15)
Sn(1)-C(25)	2.120(10)	C(3)-H(3)	0.9400
Sn(1)-C(31)	2.127(13)	C(4)-C(5)	1.383(18)
Sn(1)-C(19)	2.133(10)	C(4)-C(8)	1.539(19)
P(1)-N(1)	1.498(11)	C(5)-C(6)	1.356(18)
P(1)-N(2)	1.503(11)	C(5)-H(5)	0.9400
P(1)-C(10)	1.802(10)	C(6)-C(9)	1.514(16)
N(2)-C(1)	1.360(16)	C(7)-C(7B)	1.491(17)
C(1)-C(2)	1.426(17)	C(7)-C(7C)	1.51(2)
C(1)-C(6)	1.428(14)	C(7)-C(7A)	1.534(18)
C(2)-C(3)	1.395(19)	C(7A)-H(7A1)	0.9700
C(2)-C(7)	1.550(15)	C(7A)-H(7A2)	0.9700
C(7B)-H(7B1)	0.9700	C(7A)-H(7A3)	0.9700
C(7B)-H(7B2)	0.9700	C(8B)-H(8B2)	0.9700
C(7B)-H(7B3)	0.9700	C(8B)-H(8B3)	0.9700
C(7C)-H(7C1)	0.9700	C(8C)-H(8C1)	0.9700
C(7C)-H(7C2)	0.9700	C(8C)-H(8C2)	0.9700
C(7C)-H(7C3)	0.9700	C(8C)-H(8C3)	0.9700
C(8)-C(8C)	1.48(2)	C(9)-C(9B)	1.522(16)
C(8)-C(8A)	1.53(2)	C(9)-C(9A)	1.559(16)
C(8)-C(8B)	1.535(19)	C(9)-C(9C)	1.571(18)
C(8A)-H(8A1)	0.9700	C(9A)-H(9A1)	0.9700
C(8A)-H(8A2)	0.9700	C(9A)-H(9A2)	0.9700

C(8A)-H(8A3)	0.9700	C(9A)-H(9A3)	0.9700
C(8B)-H(8B1)	0.9700	C(9B)-H(9B1)	0.9700
C(9B)-H(9B2)	0.9700	C(13)-C(17)	1.532(19)
C(9B)-H(9B3)	0.9700	C(14)-C(15)	1.381(16)
C(9C)-H(9C1)	0.9700	C(14)-H(14)	0.9400
C(9C)-H(9C2)	0.9700	C(15)-C(18)	1.548(14)
C(9C)-H(9C3)	0.9700	C(16)-C(16B)	1.50(2)
C(10)-C(15)	1.395(13)	C(16)-C(16A)	1.510(18)
C(10)-C(11)	1.445(13)	C(16)-C(16C)	1.594(19)
C(11)-C(12)	1.343(15)	C(16A)-H(16A)	0.9700
C(11)-C(16)	1.575(14)	C(16A)-H(16B)	0.9700
C(12)-C(13)	1.373(16)	C(16A)-H(16C)	0.9700
C(12)-H(12)	0.9400	C(16B)-H(16D)	0.9700
C(13)-C(14)	1.424(17)	C(16B)-H(16E)	0.9700
C(16B)-H(16F)	0.9700	C(29)-C(30)	1.365(16)
C(16C)-H(16G)	0.9700	C(29)-H(29)	0.9400
C(16C)-H(16H)	0.9700	C(30)-H(30)	0.9400
C(16C)-H(16I)	0.9700	C(31)-C(36)	1.361(17)
C(17)-C(17C)	1.41(3)	C(31)-C(32)	1.37(2)
C(17)-C(17B)	1.45(3)	C(32)-C(33)	1.34(2)
C(17)-C(17A)	1.50(5)	C(32)-H(32)	0.9400
C(17A)-H(17A)	1.0463	C(33)-C(34)	1.36(2)
C(17A)-H(17B)	1.0513	C(33)-H(33)	0.9400
C(17A)-H(17C)	1.0615	C(34)-C(35)	1.32(3)
C(17B)-H(17D)	0.9708	C(34)-H(34)	0.9400
C(17B)-H(17E)	0.9708	C(35)-C(36)	1.38(2)
C(17B)-H(17F)	0.9708	C(35)-H(35)	0.9400
C(17C)-H(17G)	1.0820	C(36)-H(36)	0.9400
C(17C)-H(17H)	1.0871	Sn(2)-N(3)	1.995(8)
C(17C)-H(17I)	1.0831	Sn(2)-C(55)	2.117(12)
C(18)-C(18C)	1.53(2)	Sn(2)-C(61)	2.119(13)
C(18)-C(18A)	1.530(18)	Sn(2)-C(67)	2.128(10)
C(18)-C(18B)	1.565(18)	P(2)-N(4)	1.502(8)
C(18A)-H(18A)	0.9700	P(2)-N(3)	1.512(9)
C(18A)-H(18B)	0.9700	P(2)-C(46)	1.804(10)
C(18A)-H(18C)	0.9700	N(4)-C(37)	1.416(12)
C(18B)-H(18D)	0.9700	C(37)-C(42)	1.404(15)
C(18B)-H(18E)	0.9700	C(37)-C(38)	1.435(14)
C(18B)-H(18F)	0.9700	C(38)-C(39)	1.411(14)
C(18C)-H(18G)	0.9700	C(38)-C(43)	1.527(16)
C(18C)-H(18H)	0.9700	C(39)-C(40)	1.377(17)
C(18C)-H(18I)	0.9700	C(39)-H(39)	0.9400
C(19)-C(20)	1.380(18)	C(40)-C(41)	1.378(14)
C(19)-C(24)	1.38(2)	C(40)-C(44)	1.574(15)
C(20)-C(21)	1.407(19)	C(41)-C(42)	1.396(13)
C(20)-H(20)	0.9400	C(41)-H(41)	0.9400
C(21)-C(22)#1	1.34(2)	C(42)-C(45)	1.539(13)
C(21)-H(21)	0.9400	C(43)-C(43A)	1.506(19)
C(22)-C(21)#2	1.34(2)	C(43)-C(43C)	1.54(2)

C(22)-C(23)#2	1.35(3)	C(43)-C(43B)	1.548(15)
C(22)-H(22)	0.9400	C(43A)-H(43A)	0.9700
C(23)-C(22)#1	1.35(3)	C(43A)-H(43B)	0.9700
C(23)-C(24)	1.408(18)	C(43A)-H(43C)	0.9700
C(23)-H(23)	0.9400	C(43B)-H(43D)	0.9700
C(24)-H(24)	0.9400	C(43B)-H(43E)	0.9700
C(25)-C(26)	1.388(16)	C(43B)-H(43F)	0.9700
C(25)-C(30)	1.399(16)	C(43C)-H(43G)	0.9700
C(26)-C(27)	1.373(16)	C(43C)-H(43H)	0.9700
C(26)-H(26)	0.9400	C(43C)-H(43I)	0.9700
C(27)-C(28)	1.38(2)	C(44)-C(44C)	1.49(3)
C(27)-H(27)	0.9400	C(44)-C(44B)	1.50(2)
C(28)-C(29)	1.36(2)	C(44)-C(44A)	1.61(3)
C(28)-H(28)	0.9400	C(44A)-H(44A)	0.9700
C(44A)-H(44B)	0.9700	C(45B)-H(45E)	0.9700
C(44A)-H(44C)	0.9700	C(45B)-H(45F)	0.9700
C(44B)-H(44D)	0.9700	C(45C)-H(45G)	0.9700
C(44B)-H(44E)	0.9700	C(45C)-H(45H)	0.9700
C(44B)-H(44F)	0.9700	C(45C)-H(45I)	0.9700
C(44C)-H(44G)	0.9700	C(46)-C(51)	1.373(18)
C(44C)-H(44H)	0.9700	C(46)-C(47)	1.426(17)
C(44C)-H(44I)	0.9700	C(47)-C(48)	1.384(16)
C(45)-C(45A)	1.521(19)	C(47)-C(52)	1.555(19)
C(45)-C(45C)	1.538(15)	C(48)-C(49)	1.33(2)
C(45)-C(45B)	1.547(18)	C(48)-H(48)	0.9400
C(45A)-H(45A)	0.9700	C(49)-C(50)	1.36(2)
C(45A)-H(45B)	0.9700	C(49)-C(53)	1.557(17)
C(45A)-H(45C)	0.9700	C(50)-C(51)	1.431(15)
C(45B)-H(45D)	0.9700	C(50)-H(50)	0.9400
C(52)-C(52C)	1.53(2)	C(53B)-H(53D)	0.9700
C(52)-C(52B)	1.525(18)	C(53B)-H(53E)	0.9700
C(52)-C(52A)	1.560(17)	C(53B)-H(53F)	0.9700
C(52A)-H(52A)	0.9700	C(53C)-H(53G)	0.9715
C(52A)-H(52B)	0.9700	C(53C)-H(53H)	0.9715
C(52A)-H(52C)	0.9700	C(53C)-H(53I)	0.9714
C(52B)-H(52D)	0.9700	C(54)-C(54C)	1.49(2)
C(52B)-H(52E)	0.9700	C(54)-C(54A)	1.529(17)
C(52B)-H(52F)	0.9700	C(54)-C(54B)	1.553(16)
C(52C)-H(52G)	0.9700	C(54A)-H(54A)	0.9700
C(52C)-H(52H)	0.9700	C(54A)-H(54B)	0.9700
C(52C)-H(52I)	0.9700	C(54A)-H(54C)	0.9700
C(53)-C(53B)	1.38(4)	C(54B)-H(54D)	0.9700
C(53)-C(53A)	1.54(2)	C(54B)-H(54E)	0.9700
C(53)-C(53C)	1.56(4)	C(54B)-H(54F)	0.9700
C(53A)-H(53A)	0.9906	C(54C)-H(54G)	0.9700
C(53A)-H(53B)	0.9917	C(54C)-H(54H)	0.9700
C(53A)-H(53C)	0.9931	C(54C)-H(54I)	0.9700
C(55)-C(60)	1.357(15)	C(71)-H(71)	0.9400
C(55)-C(56)	1.41(2)	C(72)-H(72)	0.9400

C(56)-C(57)	1.32(2)	N(1)-Sn(1)-C(25)	105.3(5)
C(56)-H(56)	0.9400	N(1)-Sn(1)-C(31)	114.1(5)
C(57)-C(58)	1.385(19)	C(25)-Sn(1)-C(31)	108.7(4)
C(57)-H(57)	0.9400	N(1)-Sn(1)-C(19)	107.1(4)
C(58)-C(59)	1.37(2)	C(25)-Sn(1)-C(19)	109.8(4)
C(58)-H(58)	0.9400	C(31)-Sn(1)-C(19)	111.6(5)
C(59)-C(60)	1.383(19)	N(1)-P(1)-N(2)	132.7(6)
C(59)-H(59)	0.9400	N(1)-P(1)-C(10)	115.6(6)
C(60)-H(60)	0.9400	N(2)-P(1)-C(10)	111.4(6)
C(61)-C(62)	1.366(17)	P(1)-N(1)-Sn(1)	149.9(6)
C(61)-C(66)	1.379(17)	C(1)-N(2)-P(1)	158.5(8)
C(62)-C(63)	1.37(2)	N(2)-C(1)-C(2)	116.7(10)
C(62)-H(62)	0.9400	N(2)-C(1)-C(6)	123.7(11)
C(63)-C(64)	1.40(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.6(11)
C(63)-H(63)	0.9400	C(3)-C(2)-C(1)	117.5(10)
C(64)-C(65)	1.37(2)	C(3)-C(2)-C(7)	118.2(12)
C(64)-H(64)	0.9400	C(1)-C(2)-C(7)	124.3(12)
C(65)-C(66)	1.40(2)	C(4)-C(3)-C(2)	122.3(12)
C(65)-H(65)	0.9400	C(4)-C(3)-H(3)	118.8
C(66)-H(66)	0.9400	C(2)-C(3)-H(3)	118.9
C(67)-C(72)	1.400(15)	C(3)-C(4)-C(5)	118.0(12)
C(67)-C(68)	1.407(15)	C(3)-C(4)-C(8)	118.2(12)
C(68)-C(69)	1.382(16)	C(5)-C(4)-C(8)	123.7(11)
C(68)-H(68)	0.9400	C(6)-C(5)-C(4)	124.0(10)
C(69)-C(70)	1.359(19)	C(6)-C(5)-H(5)	118.0
C(69)-H(69)	0.9400	C(4)-C(5)-H(5)	118.0
C(70)-C(71)	1.376(17)	C(5)-C(6)-C(1)	117.2(11)
C(70)-H(70)	0.9400	C(5)-C(6)-C(9)	116.9(9)
C(71)-C(72)	1.384(17)	C(1)-C(6)-C(9)	125.8(11)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **46**. 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
Sn(1)	31(1)	30(1)	36(1)	-4(1)	-8(1)	1(1)
P(1)	29(1)	31(2)	37(1)	-5(1)	-9(1)	2(2)
N(1)	40(5)	42(7)	46(5)	-10(4)	-14(4)	4(6)
N(2)	32(5)	26(6)	41(5)	-1(4)	-6(4)	-3(5)
C(1)	21(5)	26(7)	48(6)	-4(5)	-9(4)	2(6)
C(2)	40(6)	25(7)	46(6)	-3(5)	-10(5)	1(7)
C(3)	38(6)	38(8)	40(6)	-11(5)	-6(5)	8(7)
C(4)	33(6)	31(8)	51(7)	10(5)	-15(5)	8(7)
C(5)	40(6)	34(7)	34(5)	-9(5)	-8(5)	2(7)
C(6)	28(5)	24(6)	37(5)	3(4)	-9(4)	0(6)
C(7)	57(7)	38(8)	32(6)	-9(5)	-10(5)	-1(7)
C(7A)	65(9)	72(12)	57(8)	-26(7)	-22(7)	-1(10)
C(7B)	59(8)	63(11)	44(7)	0(6)	2(6)	6(9)
C(7C)	79(10)	69(12)	58(8)	-38(8)	-21(7)	44(11)
C(8)	49(7)	45(9)	56(7)	3(6)	-19(6)	-3(8)

C(8A)	115(15)	95(17)	81(12)	-33(10)	-49(11)	69(15)
C(8B)	47(9)	120(20)	114(15)	36(13)	-13(9)	14(13)
C(8C)	100(15)	66(15)	124(16)	-14(11)	-22(13)	27(15)
C(9)	32(6)	27(7)	43(6)	-2(4)	-9(5)	10(6)
C(9A)	35(6)	46(9)	54(7)	-2(6)	1(5)	-2(7)
C(9B)	53(7)	64(10)	32(6)	6(6)	-1(5)	12(8)
C(9C)	55(8)	58(10)	55(7)	-19(6)	-16(6)	5(9)
C(10)	28(5)	38(7)	38(5)	-6(5)	-8(4)	-4(6)
C(11)	32(5)	52(8)	36(6)	-8(5)	-15(4)	-4(7)
C(12)	32(6)	56(9)	45(6)	-6(6)	-17(5)	-3(7)
C(13)	53(8)	56(10)	46(7)	-8(6)	0(6)	-1(8)
C(14)	40(6)	53(9)	47(7)	-2(6)	-6(5)	1(8)
C(15)	28(5)	36(7)	42(6)	3(5)	-6(4)	-7(6)
C(16)	34(6)	50(9)	50(7)	-5(6)	-13(5)	-7(7)
C(16A)	33(6)	54(9)	58(7)	-3(6)	-3(5)	-14(7)
C(16B)	32(6)	54(10)	66(8)	5(6)	-12(6)	2(8)
C(16C)	72(10)	63(11)	77(9)	-23(8)	-14(8)	-31(10)
C(17)	76(10)	94(14)	39(7)	-2(7)	-26(7)	-4(11)
C(17A)	690(120)	280(50)	40(13)	0(20)	-90(30)	220(70)
C(17B)	400(60)	260(40)	37(11)	19(16)	-70(20)	-160(50)
C(17C)	110(19)	810(120)	37(11)	-30(30)	7(12)	-110(40)
C(18)	47(7)	43(9)	55(7)	0(6)	-22(6)	-6(8)
C(18A)	45(7)	62(10)	63(8)	4(7)	-13(6)	-18(9)
C(18B)	37(7)	99(14)	59(8)	-8(8)	3(6)	-12(10)
C(18C)	67(10)	51(11)	136(15)	-27(10)	-35(10)	-13(11)
C(19)	34(6)	33(8)	42(6)	0(5)	-3(5)	-11(7)
C(20)	50(7)	50(9)	48(7)	-4(6)	-15(6)	5(8)
C(21)	67(9)	77(13)	48(7)	-7(7)	-16(6)	-27(11)
C(22)	64(9)	52(10)	67(9)	-28(7)	17(7)	-33(10)
C(23)	60(9)	55(11)	73(9)	-24(7)	7(8)	-15(10)
C(24)	46(7)	48(10)	82(10)	-21(7)	-4(7)	-4(9)
C(25)	36(6)	28(7)	45(6)	-6(5)	-4(5)	-1(6)
C(26)	44(6)	46(8)	33(6)	8(5)	-7(5)	8(7)
C(27)	59(8)	49(10)	59(8)	6(6)	-7(7)	0(9)
C(28)	48(8)	55(10)	77(10)	8(7)	7(7)	-20(9)
C(29)	48(7)	46(9)	71(9)	-3(7)	-12(6)	-11(8)
C(30)	39(6)	50(9)	45(6)	-4(5)	-1(5)	1(7)
C(31)	43(7)	43(8)	47(7)	-8(5)	-16(5)	-10(8)
C(32)	45(7)	42(9)	61(8)	-5(6)	-23(6)	8(8)
C(33)	59(9)	47(11)	110(13)	-2(9)	-55(9)	2(10)
C(34)	110(16)	77(15)	69(11)	-2(9)	-45(11)	-10(15)
C(35)	105(15)	87(15)	43(8)	8(8)	-15(8)	-9(15)
C(36)	61(8)	62(11)	43(7)	-4(6)	-7(6)	3(9)
Sn(2)	32(1)	33(1)	35(1)	-3(1)	-7(1)	-2(1)
P(2)	27(1)	30(2)	33(1)	-2(1)	-9(1)	1(2)
N(3)	45(6)	39(7)	47(5)	1(4)	-15(4)	-5(6)
N(4)	33(5)	31(6)	31(4)	-3(4)	-9(3)	-6(5)
C(37)	29(5)	32(7)	48(6)	-8(5)	-11(5)	3(6)
C(38)	31(5)	38(8)	45(6)	-3(5)	-9(5)	-5(6)

C(39)	41(6)	37(8)	55(7)	-5(5)	-12(5)	-10(7)
C(40)	43(7)	29(7)	60(7)	4(5)	-24(6)	-8(7)
C(41)	41(6)	39(8)	43(6)	-2(5)	-20(5)	-7(7)
C(42)	27(5)	29(7)	39(5)	-5(4)	-15(4)	2(6)
C(43)	44(7)	49(9)	40(6)	-1(5)	-6(5)	-16(7)
C(43A)	55(8)	52(10)	54(7)	-17(6)	5(6)	-3(9)
C(43B)	88(11)	51(10)	54(8)	10(6)	-14(7)	-34(10)
C(43C)	58(8)	56(10)	42(7)	14(6)	-18(6)	5(8)
C(44)	62(9)	55(10)	72(9)	-9(7)	-39(7)	-4(9)
C(44A)	150(20)	130(20)	99(14)	-44(14)	-55(14)	-38(19)
C(44B)	127(17)	111(18)	124(16)	5(13)	-59(13)	-81(17)
C(44C)	190(30)	100(20)	270(30)	40(20)	-200(30)	-40(20)
C(45)	37(6)	34(7)	33(5)	-2(4)	-10(4)	0(6)
C(45A)	50(7)	43(8)	47(7)	6(5)	-14(5)	-4(8)
C(45B)	39(6)	38(8)	56(7)	-12(6)	-2(5)	2(7)
C(45C)	62(8)	85(12)	40(7)	-15(7)	-7(6)	-12(10)
C(46)	36(6)	41(8)	33(5)	-2(5)	-6(4)	-15(7)
C(47)	34(6)	34(8)	45(6)	-11(5)	-2(5)	-5(7)
C(48)	40(6)	83(12)	42(7)	-23(7)	-5(5)	-1(8)
C(49)	62(9)	85(12)	37(6)	-21(7)	1(6)	-27(10)
C(50)	50(7)	70(10)	36(6)	6(6)	-15(5)	-25(8)
C(51)	41(6)	34(7)	42(6)	2(5)	-13(5)	-9(7)
C(52)	33(6)	29(8)	64(8)	-10(5)	-7(5)	22(7)
C(52A)	40(7)	82(14)	85(10)	-25(9)	-3(7)	15(10)
C(52B)	36(6)	75(12)	66(8)	-15(7)	-12(6)	16(9)
C(52C)	76(12)	50(12)	124(15)	-10(10)	-18(10)	-5(12)
C(53)	83(11)	170(20)	33(7)	-20(9)	-7(7)	-43(15)
C(53A)	140(20)	360(50)	43(10)	-5(17)	22(11)	-140(30)
C(53B)	130(20)	440(70)	62(13)	-60(20)	-47(14)	20(40)
C(53C)	240(40)	190(30)	104(16)	-107(19)	10(20)	-100(30)
C(54)	47(7)	66(11)	49(7)	3(6)	-23(6)	-4(9)
C(54A)	32(6)	37(8)	66(8)	-8(6)	-11(5)	23(7)
C(54B)	41(7)	57(10)	66(8)	-1(7)	-20(6)	2(8)
C(54C)	63(9)	47(10)	85(10)	4(8)	-34(8)	20(10)
C(55)	35(6)	35(8)	48(6)	-13(5)	-3(5)	-6(7)
C(56)	51(8)	53(10)	42(7)	4(6)	-10(6)	10(9)
C(57)	37(6)	74(12)	57(8)	-1(7)	-16(6)	36(9)
C(58)	47(7)	52(10)	58(8)	-12(6)	3(6)	6(9)
C(59)	54(8)	50(9)	33(6)	1(5)	-9(5)	-3(8)
C(60)	48(7)	29(7)	36(6)	-2(4)	-16(5)	8(7)
C(61)	35(6)	25(7)	47(6)	2(5)	4(5)	6(6)
C(62)	48(7)	34(8)	52(7)	-1(5)	-14(6)	5(8)
C(63)	65(9)	54(11)	66(9)	-16(7)	-24(7)	11(10)
C(64)	54(8)	57(11)	65(9)	13(7)	-9(7)	18(10)
C(65)	78(11)	47(10)	70(9)	-15(7)	-8(8)	-7(10)
C(66)	61(8)	38(9)	50(7)	-9(6)	-11(6)	6(8)
C(67)	42(6)	39(8)	35(6)	-1(5)	-9(5)	0(7)
C(68)	44(7)	44(8)	42(6)	-9(5)	-6(5)	-2(7)
C(69)	59(8)	46(9)	66(8)	-14(6)	-31(7)	0(8)

C(70)	71(9)	40(8)	51(7)	-16(6)	-29(7)	12(9)
C(71)	77(10)	54(9)	35(6)	3(5)	-6(6)	-13(9)
C(72)	53(7)	41(8)	47(7)	-5(5)	-1(6)	-5(8)

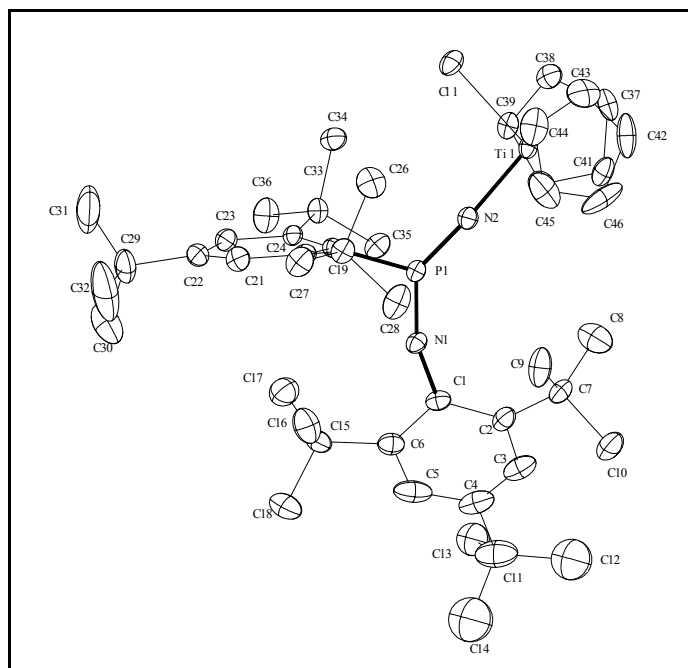
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **46**.

x	y	z	U(eq)	
H(3)	-5679	5942	2209	46
H(5)	-3916	5292	794	43
H(7A1)	-2736	5863	3339	93
H(7A2)	-2302	5921	2680	93
H(7A3)	-2195	5266	3031	93
H(7B1)	-4733	5100	3720	85
H(7B2)	-4067	4617	3299	85
H(7B3)	-5535	4872	3275	85
H(7C1)	-4595	6442	2819	100
H(7C2)	-4969	6162	3451	100
H(7C3)	-5870	6025	3007	100
H(8A1)	-6152	5423	542	140
H(8A2)	-5116	5967	370	140
H(8A3)	-6657	6116	400	140
H(8B1)	-7668	5369	1353	148
H(8B2)	-8128	6067	1448	148
H(8B3)	-7400	5666	1893	148
H(8C1)	-6878	6851	1265	145
H(8C2)	-5470	6846	876	145
H(8C3)	-5570	6727	1534	145
H(9A1)	-510	4467	1574	69
H(9A2)	-448	5154	1268	69
H(9A3)	117	4580	932	69
H(9B1)	-2623	4759	301	77
H(9B2)	-1056	4683	235	77
H(9B3)	-1760	5322	401	77
H(9C1)	-2440	3746	1470	81
H(9C2)	-1444	3707	900	81
H(9C3)	-2972	3858	892	81
H(12)	-426	4191	4299	51
H(14)	-3701	3191	4393	56
H(16A)	1261	4952	2550	73
H(16B)	-286	4873	2575	73
H(16C)	706	4304	2442	73
H(16D)	1441	3633	3264	76
H(16E)	1628	4018	3767	76
H(16F)	2360	4226	3153	76
H(16G)	-362	5345	3502	103
H(16H)	1212	5313	3399	103
H(16I)	400	4990	3960	103
H(17A)	-1050	2737	4862	513

H(17B)	-2467	2584	5217	513
H(17C)	-1301	2778	5518	513
H(17D)	-410	3908	5168	338
H(17E)	-1479	3884	5722	338
H(17F)	-1638	4383	5211	338
H(17G)	-4046	3596	5135	479
H(17H)	-3507	3889	5625	479
H(17I)	-3593	3154	5632	479
H(18A)	-5194	3200	2768	84
H(18B)	-3659	3262	2528	84
H(18C)	-4477	3840	2776	84
H(18D)	-5333	3023	4158	99
H(18E)	-6091	3043	3639	99
H(18F)	-5620	3672	3826	99
H(18G)	-4330	2230	3351	121
H(18H)	-3340	2346	3765	121
H(18I)	-2851	2429	3110	121
H(20)	-1912	2583	1402	59
H(21)	-2435	1830	844	75
H(22)	8792	935	749	74
H(23)	528	734	1229	75
H(24)	1132	1477	1781	70
H(26)	1236	3308	850	50
H(27)	2939	3853	285	68
H(28)	4624	4243	683	75
H(29)	4582	4084	1634	66
H(30)	2980	3479	2189	54
H(32)	2755	2109	2395	57
H(33)	3584	1647	3147	82
H(34)	2408	1669	4033	98
H(35)	334	2106	4172	95
H(36)	-491	2621	3412	67
H(39)	-601	-2940	2007	52
H(41)	1229	-2137	548	47
H(43A)	762	-1669	2972	82
H(43B)	242	-2172	3474	82
H(43C)	-681	-1942	3028	82
H(43D)	163	-3465	2715	97
H(43E)	-1041	-2997	2880	97
H(43F)	-123	-3239	3324	97
H(43G)	2781	-2425	2749	78
H(43H)	2490	-3116	2634	78
H(43I)	2120	-2902	3247	78
H(44A)	720	-3485	633	180
H(44B)	340	-3004	146	180
H(44C)	-565	-3588	369	180
H(44D)	-1218	-3608	1528	173
H(44E)	-2165	-3597	1073	173
H(44F)	-2434	-3127	1543	173

H(44G)	-2351	-2571	496	261
H(44H)	-1183	-2089	428	261
H(44I)	-2230	-2156	988	261
H(45A)	3449	-535	613	69
H(45B)	2481	-659	1192	69
H(45C)	1938	-686	621	69
H(45D)	4623	-2048	1014	66
H(45E)	4437	-1453	1358	66
H(45F)	5106	-1386	720	66
H(45G)	3290	-2072	196	92
H(45H)	4019	-1431	-1	92
H(45I)	2455	-1462	47	92
H(48)	1187	-325	4023	65
H(50)	4447	-1340	4070	61
H(52A)	-484	-225	3771	103
H(52B)	-754	-788	3433	103
H(52C)	-1236	-101	3251	103
H(52D)	-292	-170	2368	87
H(52E)	478	-821	2426	87
H(52F)	1257	-215	2149	87
H(52G)	1255	567	3336	124
H(52H)	374	704	2859	124
H(52I)	1912	547	2701	124
H(53A)	754	-778	5150	276
H(53B)	1690	-1258	5446	276
H(53C)	1263	-1398	4874	276
H(53D)	4624	-747	4753	308
H(53E)	3929	-1390	4979	308
H(53F)	3770	-827	5361	308
H(53G)	1713	134	4807	262
H(53H)	3237	207	4551	262
H(53I)	2802	52	5204	262
H(54A)	5538	-1360	2202	67
H(54B)	4664	-1964	2378	67
H(54C)	6220	-2009	2369	67
H(54D)	6454	-825	2895	81
H(54E)	7253	-1458	3006	81
H(54F)	6392	-1145	3514	81
H(54G)	5115	-2147	3791	95
H(54H)	6081	-2428	3293	95
H(54I)	4521	-2466	3329	95
H(56)	7785	-554	1866	59
H(57)	9548	-982	1351	67
H(58)	9772	-913	378	64
H(59)	8188	-334	-53	55
H(60)	6375	104	483	44
H(62)	3492	527	802	53
H(63)	2900	1380	242	72
H(64)	3251	2391	468	73

H(65)	4480	2517	1167	78
H(66)	5130	1637	1710	59
H(68)	7507	906	2042	52
H(69)	8217	1281	2801	65
H(70)	7092	1036	3689	62
H(71)	5121	502	3831	67
H(72)	4313	166	3077	57

Table 1. Crystal data and structure refinement for **48**.

Identification code	nk269
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₈ Cl N ₂ P Ti
Formula weight	763.34
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)
Unit cell dimensions	a = 11.4609(2) Å alpha = 90 deg. b = 9.9521(2) Å beta = 101.213(1) deg. c = 19.4016(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2170.70(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.168 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.328 mm ⁻¹
F(000)	824
Crystal size	0.90 x 0.70 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.14 to 25.00 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	19553 / 7565 [R(int) = 0.0478]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7565 / 103 / 454
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1053
R indices (all data)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1108
Absolute structure parameter	0.00(3)
Largest diff. peak and hole	0.582 and -0.423 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **48**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	7002(1)	5666(1)	1950(1)	17(1)
N(1)	7449(2)	5224(3)	2702(1)	19(1)
C(1)	7965(3)	4345(3)	3239(2)	21(1)
C(2)	9015(3)	3585(3)	3239(2)	25(1)
C(3)	9237(3)	2486(4)	3696(2)	34(1)
C(4)	8565(3)	2144(4)	4175(2)	36(1)
C(5)	7695(4)	3065(4)	4250(2)	39(1)
C(6)	7382(3)	4184(4)	3827(2)	25(1)
C(7)	9973(3)	3876(4)	2797(2)	26(1)
C(8)	9762(4)	3055(4)	2125(2)	45(1)
C(9)	10060(3)	5353(4)	2619(2)	42(1)
C(10)	11220(3)	3501(6)	3230(2)	58(1)
C(11)	8825(3)	910(4)	4643(2)	52(1)
C(12)	9934(6)	149(8)	4484(5)	75(2) s.o.f.= 0.50
C(13)	7797(6)	-60(7)	4541(4)	48(2) s.o.f.= 0.50
C(14)	9142(9)	1369(10)	5416(3)	88(3) s.o.f.= 0.50
C(12')	7650(6)	314(9)	4785(5)	75(2) s.o.f.= 0.50
C(13')	9625(6)	1269(8)	5339(3)	48(2) s.o.f.= 0.50
C(14')	9455(8)	-185(8)	4291(5)	88(3) s.o.f.= 0.50
C(15)	6448(3)	5156(5)	4014(2)	33(1)
C(16)	6771(4)	6629(4)	3904(2)	47(1)
C(17)	5208(3)	4848(4)	3583(2)	40(1)
C(18)	6356(4)	5051(6)	4788(2)	60(1)
C(19)	5739(3)	6774(3)	1955(2)	18(1)
C(20)	5921(3)	8163(3)	2121(2)	21(1)
C(21)	5020(3)	8845(3)	2366(2)	24(1)
C(22)	3948(3)	8250(4)	2427(2)	25(1)
C(23)	3743(3)	6960(3)	2171(2)	22(1)
C(24)	4595(3)	6185(3)	1925(2)	18(1)
C(25)	6995(3)	8991(3)	1993(2)	23(1)
C(26)	6940(3)	9044(4)	1195(2)	35(1)
C(27)	6967(3)	10458(3)	2249(2)	32(1)
C(28)	8204(3)	8424(4)	2371(2)	36(1)
C(29)	3026(3)	8995(4)	2756(2)	37(1)
C(30)	2790(5)	8122(6)	3404(3)	69(2)
C(31)	1852(4)	9063(7)	2262(3)	91(2)
C(32)	3477(4)	10296(6)	3096(3)	94(2)
C(33)	4203(3)	4817(3)	1575(2)	20(1)
C(34)	3964(3)	5041(4)	779(2)	27(1)
C(35)	5098(3)	3649(3)	1763(2)	25(1)
C(36)	3034(3)	4314(4)	1761(2)	35(1)
N(2)	7400(2)	5436(3)	1246(1)	20(1)
Ti(1)	7740(1)	5092(1)	328(1)	18(1)
Cl(1)	6117(1)	6330(1)	-334(1)	26(1)

C(37)	7944(3)	3141(4)	-373(2)	29(1)
C(38)	6734(3)	3449(3)	-504(2)	26(1)
C(39)	6318(3)	3285(3)	127(2)	22(1)
C(40)	7268(3)	2853(3)	644(2)	26(1)
C(41)	8292(3)	2798(3)	340(2)	28(1)
C(42)	9602(3)	5330(4)	-66(3)	42(1)
C(43)	8884(3)	6341(5)	-378(2)	39(1)
C(44)	8665(3)	7217(4)	124(2)	40(1)
C(45)	9233(3)	6790(5)	761(2)	42(1)
C(46)	9815(3)	5570(5)	668(2)	53(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **48**.

P(1)-N(1)	1.515(3)	C(23)-C(24)-C(33)	118.1(3)
P(1)-N(2)	1.539(3)	C(19)-C(24)-C(33)	124.4(3)
P(1)-C(19)	1.820(3)	C(26)-C(25)-C(20)	107.7(3)
N(1)-C(1)	1.401(4)	C(26)-C(25)-C(28)	110.5(3)
C(1)-C(2)	1.421(4)	C(20)-C(25)-C(28)	113.5(3)
C(1)-C(6)	1.438(5)	C(26)-C(25)-C(27)	107.0(3)
C(2)-C(3)	1.400(5)	C(20)-C(25)-C(27)	112.7(3)
C(2)-C(7)	1.546(5)	C(28)-C(25)-C(27)	105.4(3)
C(3)-C(4)	1.360(6)	C(31)-C(29)-C(32)	115.7(4)
C(4)-C(5)	1.383(6)	C(31)-C(29)-C(22)	111.3(3)
C(4)-C(11)	1.522(5)	C(32)-C(29)-C(22)	113.4(3)
C(5)-C(6)	1.389(5)	C(31)-C(29)-C(30)	105.1(4)
C(6)-C(15)	1.537(5)	C(32)-C(29)-C(30)	102.7(4)
C(7)-C(8)	1.518(5)	C(22)-C(29)-C(30)	107.6(3)
C(7)-C(9)	1.518(6)	C(34)-C(33)-C(36)	107.0(3)
C(7)-C(10)	1.556(5)	C(34)-C(33)-C(35)	109.2(3)
C(11)-C(13)	1.506(5)	C(36)-C(33)-C(35)	105.5(3)
C(11)-C(13')	1.519(5)	C(34)-C(33)-C(24)	107.1(3)
C(11)-C(14')	1.539(5)	C(36)-C(33)-C(24)	112.0(3)
C(11)-C(14)	1.542(5)	C(35)-C(33)-C(24)	115.7(2)
C(11)-C(12')	1.544(5)	P(1)-N(2)-Ti(1)	174.36(16)
C(11)-C(12)	1.562(5)	N(2)-Ti(1)-Cp(1)	109.3(1)
C(15)-C(18)	1.531(5)	N(2)-Ti(1)-Cp(2)	107.9(1)
C(15)-C(17)	1.533(5)	Cl(1)-Ti(1)-Cp(1)	103.3(1)
C(15)-C(16)	1.537(6)	Cl(1)-Ti(1)-Cp(2)	103.3(1)
C(19)-C(20)	1.426(5)	Cp(1)-Ti(1)-Cp(2)	130.3(1)
C(19)-C(24)	1.427(4)	N(2)-Ti(1)-C(41)	105.30(12)
C(20)-C(21)	1.394(5)	N(2)-Ti(1)-Cl(1)	97.38(8)
C(20)-C(25)	1.541(5)	C(41)-Ti(1)-Cl(1)	132.99(9)
C(21)-C(22)	1.390(5)	N(2)-Ti(1)-C(46)	94.48(15)
C(22)-C(23)	1.380(5)	C(41)-Ti(1)-C(46)	86.54(15)
C(22)-C(29)	1.528(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(46)	132.52(10)
C(23)-C(24)	1.399(5)	N(2)-Ti(1)-C(40)	80.34(12)
C(24)-C(33)	1.549(4)	C(41)-Ti(1)-C(40)	34.49(13)
C(25)-C(26)	1.538(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(40)	115.19(9)
C(25)-C(28)	1.542(5)	C(46)-Ti(1)-C(40)	112.07(13)

C(25)-C(27)	1.545(5)	N(2)-Ti(1)-C(39)	91.73(11)
C(29)-C(31)	1.494(6)	C(41)-Ti(1)-C(39)	56.80(11)
C(29)-C(32)	1.498(7)	Cl(1)-Ti(1)-C(39)	82.31(8)
C(29)-C(30)	1.595(7)	C(46)-Ti(1)-C(39)	143.11(14)
C(33)-C(34)	1.530(4)	C(40)-Ti(1)-C(39)	33.79(12)
C(33)-C(36)	1.537(5)	N(2)-Ti(1)-C(37)	136.43(12)
C(33)-C(35)	1.547(4)	C(41)-Ti(1)-C(37)	34.20(12)
N(2)-Ti(1)	1.928(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(37)	105.31(9)
Ti(1)-Cp(1)	2.084(3)	C(46)-Ti(1)-C(37)	96.68(16)
Ti(1)-Cp(2)	2.112(3)	C(40)-Ti(1)-C(37)	56.45(12)
Ti(1)-C(41)	2.368(3)	C(39)-Ti(1)-C(37)	56.15(12)
Ti(1)-Cl(1)	2.3865(9)	N(2)-Ti(1)-C(42)	128.70(13)
Ti(1)-C(46)	2.389(3)	C(41)-Ti(1)-C(42)	81.18(13)
Ti(1)-C(40)	2.401(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(42)	115.09(11)
Ti(1)-C(39)	2.407(3)	C(46)-Ti(1)-C(42)	34.36(14)
Ti(1)-C(37)	2.407(4)	C(40)-Ti(1)-C(42)	115.40(13)
Ti(1)-C(42)	2.413(3)	C(39)-Ti(1)-C(42)	129.36(13)
Ti(1)-C(43)	2.415(4)	C(37)-Ti(1)-C(42)	73.23(12)
Ti(1)-C(38)	2.426(3)	N(2)-Ti(1)-C(43)	131.46(14)
Ti(1)-C(44)	2.432(4)	C(41)-Ti(1)-C(43)	109.17(15)
Ti(1)-C(45)	2.435(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(43)	83.23(10)
C(37)-C(38)	1.395(5)	C(46)-Ti(1)-C(43)	55.50(13)
C(37)-C(41)	1.405(5)	C(40)-Ti(1)-C(43)	142.81(14)
C(38)-C(39)	1.406(5)	C(39)-Ti(1)-C(43)	135.86(13)
C(39)-C(40)	1.398(5)	C(37)-Ti(1)-C(43)	88.41(14)
C(40)-C(41)	1.414(5)	C(42)-Ti(1)-C(43)	32.83(14)
C(42)-C(43)	1.364(6)	N(2)-Ti(1)-C(38)	125.39(12)
C(42)-C(46)	1.418(6)	C(41)-Ti(1)-C(38)	56.51(11)
C(43)-C(44)	1.365(6)	Cl(1)-Ti(1)-C(38)	76.73(8)
C(44)-C(45)	1.349(6)	C(46)-Ti(1)-C(38)	129.61(16)
C(45)-C(46)	1.413(6)	C(40)-Ti(1)-C(38)	56.13(12)
N(1)-P(1)-N(2)	135.11(14)	C(39)-Ti(1)-C(38)	33.82(11)
N(1)-P(1)-C(19)	106.97(15)	C(37)-Ti(1)-C(38)	33.55(12)
N(2)-P(1)-C(19)	117.86(14)	C(42)-Ti(1)-C(38)	101.01(13)
C(1)-N(1)-P(1)	155.9(2)	C(43)-Ti(1)-C(38)	102.15(14)
N(1)-C(1)-C(2)	124.5(3)	N(2)-Ti(1)-C(44)	99.71(13)
N(1)-C(1)-C(6)	117.7(3)	C(41)-Ti(1)-C(44)	135.70(14)
C(2)-C(1)-C(6)	117.7(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(44)	77.46(10)
C(3)-C(2)-C(1)	117.7(3)	C(46)-Ti(1)-C(44)	55.23(14)
C(3)-C(2)-C(7)	115.9(3)	C(40)-Ti(1)-C(44)	167.30(13)
C(1)-C(2)-C(7)	126.4(3)	C(39)-Ti(1)-C(44)	157.84(13)
C(4)-C(3)-C(2)	124.8(4)	C(37)-Ti(1)-C(44)	121.08(14)
C(3)-C(4)-C(5)	115.0(4)	C(42)-Ti(1)-C(44)	54.77(13)
C(3)-C(4)-C(11)	122.6(3)	C(43)-Ti(1)-C(44)	32.72(14)
C(5)-C(4)-C(11)	122.2(3)	C(38)-Ti(1)-C(44)	130.10(14)
C(4)-C(5)-C(6)	125.3(4)	N(2)-Ti(1)-C(45)	79.18(12)
C(5)-C(6)-C(1)	116.8(3)	C(41)-Ti(1)-C(45)	119.82(14)
C(5)-C(6)-C(15)	118.5(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(45)	104.43(12)
C(1)-C(6)-C(15)	124.7(3)	C(46)-Ti(1)-C(45)	34.05(15)

C(8)-C(7)-C(9)	109.5(3)	C(40)-Ti(1)-C(45)	137.21(14)
C(8)-C(7)-C(2)	111.3(3)	C(39)-Ti(1)-C(45)	169.22(14)
C(9)-C(7)-C(2)	113.1(3)	C(37)-Ti(1)-C(45)	128.02(13)
C(8)-C(7)-C(10)	108.1(3)	C(42)-Ti(1)-C(45)	55.69(14)
C(9)-C(7)-C(10)	105.1(3)	C(43)-Ti(1)-C(45)	54.29(14)
C(2)-C(7)-C(10)	109.4(3)	C(38)-Ti(1)-C(45)	155.35(13)
C(13)-C(11)-C(13')	126.0(5)	C(44)-Ti(1)-C(45)	32.17(14)
C(13)-C(11)-C(4)	112.4(4)	C(38)-C(37)-C(41)	108.4(3)
C(13')-C(11)-C(4)	110.8(4)	C(38)-C(37)-Ti(1)	74.0(2)
C(13')-C(11)-C(14')	107.8(4)	C(41)-C(37)-Ti(1)	71.4(2)
C(4)-C(11)-C(14')	111.1(4)	C(37)-C(38)-C(39)	108.0(3)
C(13)-C(11)-C(14)	110.3(4)	C(37)-C(38)-Ti(1)	72.5(2)
C(4)-C(11)-C(14)	108.9(4)	C(39)-C(38)-Ti(1)	72.36(19)
C(13')-C(11)-C(12')	109.2(4)	C(40)-C(39)-C(38)	108.2(3)
C(4)-C(11)-C(12')	109.9(4)	C(40)-C(39)-Ti(1)	72.87(18)
C(14')-C(11)-C(12')	107.9(4)	C(38)-C(39)-Ti(1)	73.82(19)
C(13)-C(11)-C(12)	108.0(4)	C(39)-C(40)-C(41)	107.8(3)
C(4)-C(11)-C(12)	110.2(4)	C(39)-C(40)-Ti(1)	73.34(19)
C(14)-C(11)-C(12)	106.8(4)	C(41)-C(40)-Ti(1)	71.48(19)
C(18)-C(15)-C(17)	106.7(3)	C(37)-C(41)-C(40)	107.6(3)
C(18)-C(15)-C(6)	111.9(3)	C(37)-C(41)-Ti(1)	74.4(2)
C(17)-C(15)-C(6)	111.1(3)	C(40)-C(41)-Ti(1)	74.03(19)
C(18)-C(15)-C(16)	105.4(4)	C(43)-C(42)-C(46)	107.0(4)
C(17)-C(15)-C(16)	109.8(3)	C(43)-C(42)-Ti(1)	73.6(2)
C(6)-C(15)-C(16)	111.7(3)	C(46)-C(42)-Ti(1)	71.9(2)
C(20)-C(19)-C(24)	120.0(3)	C(42)-C(43)-C(44)	109.5(4)
C(20)-C(19)-P(1)	120.5(2)	C(42)-C(43)-Ti(1)	73.5(2)
C(24)-C(19)-P(1)	118.4(2)	C(44)-C(43)-Ti(1)	74.3(2)
C(21)-C(20)-C(19)	117.6(3)	C(45)-C(44)-C(43)	109.2(4)
C(21)-C(20)-C(25)	117.6(3)	C(45)-C(44)-Ti(1)	74.0(2)
C(19)-C(20)-C(25)	124.6(3)	C(43)-C(44)-Ti(1)	72.9(2)
C(22)-C(21)-C(20)	123.2(3)	C(44)-C(45)-C(46)	108.0(4)
C(23)-C(22)-C(21)	117.2(3)	C(44)-C(45)-Ti(1)	73.8(2)
C(23)-C(22)-C(29)	121.3(3)	C(46)-C(45)-Ti(1)	71.2(2)
C(21)-C(22)-C(29)	121.6(3)	C(45)-C(46)-C(42)	106.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)	123.7(3)	C(45)-C(46)-Ti(1)	74.8(2)
C(23)-C(24)-C(19)	117.2(3)	C(42)-C(46)-Ti(1)	73.78(19)

Table 4. Torsion angles [deg] for **48**.

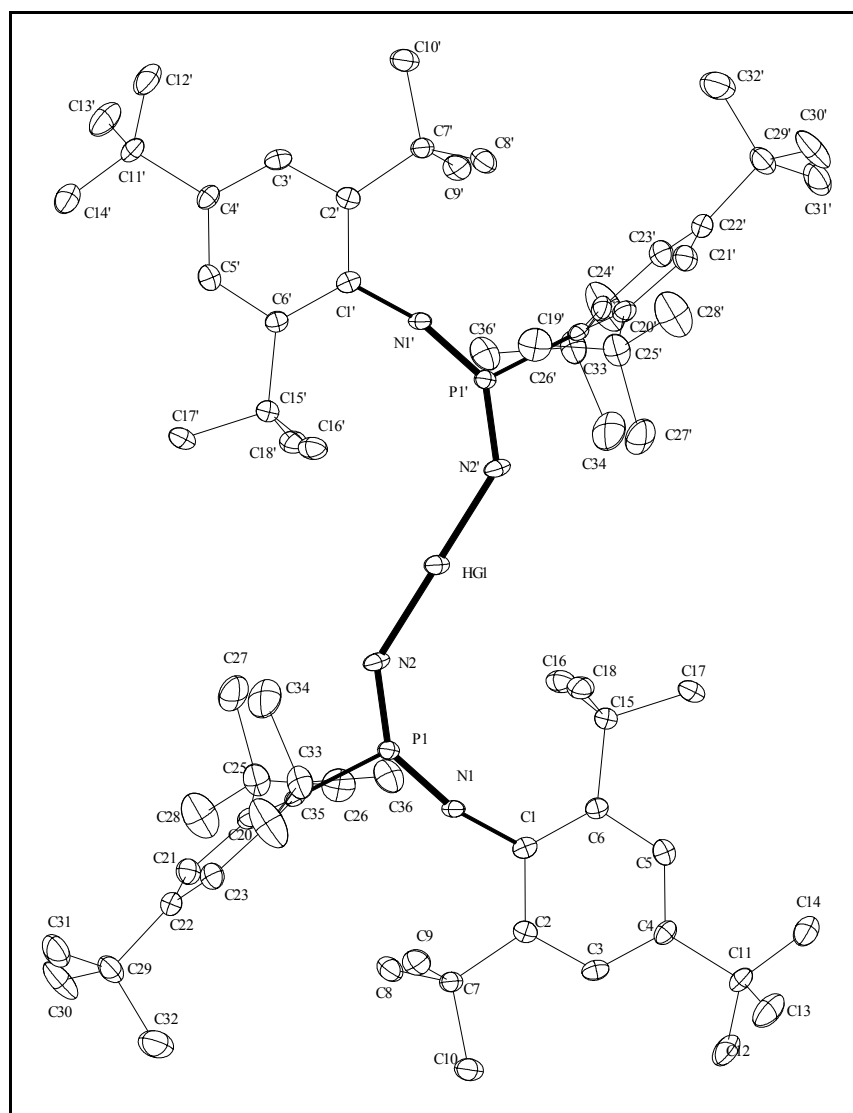
N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	-35.5(6)	C(38)-C(39)-C(40)-Ti(1)	65.9(2)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	147.5(5)	N(2)-Ti(1)-C(40)-C(39)	108.0(2)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	45.6(7)	C(41)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-115.9(3)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-133.5(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(40)-C(39)	14.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-162.2(3)	C(46)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-161.0(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	16.9(5)	C(37)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-77.8(2)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	19.9(5)	C(42)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-123.6(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-161.1(3)	C(43)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-99.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.7(5)	C(38)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-37.2(2)

C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	173.5(3)	C(44)-Ti(1)-C(40)-C(39)	-160.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-7.7(5)	C(45)-Ti(1)-C(40)-C(39)	170.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	178.0(3)	N(2)-Ti(1)-C(40)-C(41)	-136.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	8.1(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(40)-C(41)	130.24(19)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	-177.6(3)	C(46)-Ti(1)-C(40)-C(41)	-45.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	3.9(5)	C(39)-Ti(1)-C(40)-C(41)	115.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-176.1(3)	C(37)-Ti(1)-C(40)-C(41)	38.1(2)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	162.7(3)	C(42)-Ti(1)-C(40)-C(41)	-7.7(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-16.4(4)	C(43)-Ti(1)-C(40)-C(41)	16.4(3)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-17.2(5)	C(38)-Ti(1)-C(40)-C(41)	78.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	163.6(3)	C(44)-Ti(1)-C(40)-C(41)	-44.8(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	86.1(4)	C(45)-Ti(1)-C(40)-C(41)	-73.7(3)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-95.9(4)	C(38)-C(37)-C(41)-C(40)	2.0(4)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-150.1(3)	Ti(1)-C(37)-C(41)-C(40)	67.2(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	27.8(5)	C(38)-C(37)-C(41)-Ti(1)	-65.2(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-33.3(5)	C(39)-C(40)-C(41)-C(37)	-2.6(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	144.7(4)	Ti(1)-C(40)-C(41)-C(37)	-67.5(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	-120.7(5)	C(39)-C(40)-C(41)-Ti(1)	64.8(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	65.4(5)	N(2)-Ti(1)-C(41)-C(37)	159.1(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13')	92.3(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(41)-C(37)	43.2(3)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13')	-81.5(5)	C(46)-Ti(1)-C(41)-C(37)	-107.2(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14')	-27.6(6)	C(40)-Ti(1)-C(41)-C(37)	113.9(3)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14')	158.6(5)	C(39)-Ti(1)-C(41)-C(37)	77.2(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	116.6(5)	C(42)-Ti(1)-C(41)-C(37)	-73.1(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	-57.2(5)	C(43)-Ti(1)-C(41)-C(37)	-55.7(2)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12')	-146.9(5)	C(38)-Ti(1)-C(41)-C(37)	36.5(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12')	39.2(5)	C(44)-Ti(1)-C(41)-C(37)	-78.9(3)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	-0.2(5)	C(45)-Ti(1)-C(41)-C(37)	-114.8(2)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	-174.1(5)	N(2)-Ti(1)-C(41)-C(40)	45.1(2)
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	22.5(5)	Cl(1)-Ti(1)-C(41)-C(40)	-70.8(2)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-157.6(4)	C(46)-Ti(1)-C(41)-C(40)	138.8(2)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	-96.7(4)	C(39)-Ti(1)-C(41)-C(40)	-36.7(2)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	83.3(4)	C(37)-Ti(1)-C(41)-C(40)	-113.9(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	140.4(3)	C(42)-Ti(1)-C(41)-C(40)	173.0(2)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	-39.7(4)	C(43)-Ti(1)-C(41)-C(40)	-169.6(2)
N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	83.6(3)	C(38)-Ti(1)-C(41)-C(40)	-77.5(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	-94.0(3)	C(44)-Ti(1)-C(41)-C(40)	167.2(2)
N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	-84.3(3)	C(45)-Ti(1)-C(41)-C(40)	131.3(2)
N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	98.1(3)	N(2)-Ti(1)-C(42)-C(43)	-108.8(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	10.6(5)	C(41)-Ti(1)-C(42)-C(43)	148.6(3)
P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-157.1(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(42)-C(43)	15.0(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-164.1(3)	C(46)-Ti(1)-C(42)-C(43)	-114.6(4)
P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	28.2(4)	C(40)-Ti(1)-C(42)-C(43)	153.0(2)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-2.5(5)	C(39)-Ti(1)-C(42)-C(43)	116.1(3)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	172.5(3)	C(37)-Ti(1)-C(42)-C(43)	114.4(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-6.1(5)	C(38)-Ti(1)-C(42)-C(43)	95.4(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	174.7(3)	C(44)-Ti(1)-C(42)-C(43)	-36.4(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	7.0(5)	C(45)-Ti(1)-C(42)-C(43)	-75.8(3)
C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	-173.8(3)	N(2)-Ti(1)-C(42)-C(46)	5.7(3)

C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.8(5)	C(41)-Ti(1)-C(42)-C(46)	-96.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	-173.2(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(42)-C(46)	129.6(2)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-9.8(4)	C(40)-Ti(1)-C(42)-C(46)	-92.4(3)
P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	158.2(2)	C(39)-Ti(1)-C(42)-C(46)	-129.3(2)
C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	163.8(3)	C(37)-Ti(1)-C(42)-C(46)	-131.0(3)
P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	-28.2(4)	C(43)-Ti(1)-C(42)-C(46)	114.6(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	-110.6(3)	C(38)-Ti(1)-C(42)-C(46)	-150.0(2)
C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	64.1(4)	C(44)-Ti(1)-C(42)-C(46)	78.2(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	126.8(3)	C(45)-Ti(1)-C(42)-C(46)	38.8(2)
C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	-58.5(4)	C(46)-C(42)-C(43)-C(44)	1.6(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	7.2(4)	Ti(1)-C(42)-C(43)-C(44)	66.2(3)
C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	-178.2(3)	C(46)-C(42)-C(43)-Ti(1)	-64.6(2)
C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	-55.8(6)	N(2)-Ti(1)-C(43)-C(42)	99.8(3)
C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	123.4(5)	C(41)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-33.0(3)
C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	171.6(4)	Cl(1)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-166.3(3)
C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-9.2(6)	C(46)-Ti(1)-C(43)-C(42)	38.5(3)
C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	58.8(4)	C(40)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-42.8(3)
C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	-122.0(4)	C(39)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-94.7(3)
C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	98.5(3)	C(37)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-60.7(3)
C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	-75.1(4)	C(38)-Ti(1)-C(43)-C(42)	-91.5(3)
C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-18.5(4)	C(44)-Ti(1)-C(43)-C(42)	116.4(4)
C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	167.9(3)	C(45)-Ti(1)-C(43)-C(42)	80.4(3)
C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	-139.5(3)	N(2)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-16.6(3)
C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	47.0(4)	C(41)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-149.4(2)
N(1)-P(1)-N(2)-Ti(1)	127.8(17)	Cl(1)-Ti(1)-C(43)-C(44)	77.3(2)
C(19)-P(1)-N(2)-Ti(1)	-55.4(18)	C(46)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-77.8(3)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(41)	-88.2(18)	C(40)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-159.1(2)
P(1)-N(2)-Ti(1)-Cl(1)	50.3(18)	C(39)-Ti(1)-C(43)-C(44)	148.9(2)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(46)	-175.8(18)	C(37)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-177.1(3)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(40)	-64.2(18)	C(42)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-116.4(4)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(39)	-32.2(18)	C(38)-Ti(1)-C(43)-C(44)	152.1(2)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(37)	-71.2(18)	C(45)-Ti(1)-C(43)-C(44)	-35.9(2)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(42)	-179(100)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.0(4)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(43)	137.7(18)	Ti(1)-C(43)-C(44)-C(45)	65.7(3)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(38)	-28.7(19)	C(42)-C(43)-C(44)-Ti(1)	-65.7(3)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(44)	128.7(18)	N(2)-Ti(1)-C(44)-C(45)	51.0(3)
P(1)-N(2)-Ti(1)-C(45)	153.6(18)	C(41)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-73.0(3)
N(2)-Ti(1)-C(37)-C(38)	86.3(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(44)-C(45)	146.4(3)
C(41)-Ti(1)-C(37)-C(38)	116.3(3)	C(46)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-37.8(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-32.5(2)	C(40)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-38.2(8)
C(46)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-170.0(2)	C(39)-Ti(1)-C(44)-C(45)	171.0(3)
C(40)-Ti(1)-C(37)-C(38)	77.9(2)	C(37)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-113.1(3)
C(39)-Ti(1)-C(37)-C(38)	37.0(2)	C(42)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-80.0(3)
C(42)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-144.6(3)	C(43)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-116.5(4)
C(43)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-115.0(2)	C(38)-Ti(1)-C(44)-C(45)	-153.2(2)
C(44)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-116.9(2)	N(2)-Ti(1)-C(44)-C(43)	167.5(2)
C(45)-Ti(1)-C(37)-C(38)	-155.3(2)	C(41)-Ti(1)-C(44)-C(43)	43.5(3)
N(2)-Ti(1)-C(37)-C(41)	-30.0(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(44)-C(43)	-97.1(2)
Cl(1)-Ti(1)-C(37)-C(41)	-148.75(19)	C(46)-Ti(1)-C(44)-C(43)	78.8(3)

C(46)-Ti(1)-C(37)-C(41)	73.7(2)	C(40)-Ti(1)-C(44)-C(43)	78.3(7)
C(40)-Ti(1)-C(37)-C(41)	-38.4(2)	C(39)-Ti(1)-C(44)-C(43)	-72.5(4)
C(39)-Ti(1)-C(37)-C(41)	-79.3(2)	C(37)-Ti(1)-C(44)-C(43)	3.4(3)
C(42)-Ti(1)-C(37)-C(41)	99.1(2)	C(42)-Ti(1)-C(44)-C(43)	36.5(2)
C(43)-Ti(1)-C(37)-C(41)	128.7(2)	C(38)-Ti(1)-C(44)-C(43)	-36.7(3)
C(38)-Ti(1)-C(37)-C(41)	-116.3(3)	C(45)-Ti(1)-C(44)-C(43)	116.5(4)
C(44)-Ti(1)-C(37)-C(41)	126.9(2)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-1.6(4)
C(45)-Ti(1)-C(37)-C(41)	88.4(3)	Ti(1)-C(44)-C(45)-C(46)	63.4(3)
C(41)-C(37)-C(38)-C(39)	-0.6(4)	C(43)-C(44)-C(45)-Ti(1)	-65.0(3)
Ti(1)-C(37)-C(38)-C(39)	-64.1(2)	N(2)-Ti(1)-C(45)-C(44)	-128.8(3)
C(41)-C(37)-C(38)-Ti(1)	63.5(2)	C(41)-Ti(1)-C(45)-C(44)	129.7(3)
N(2)-Ti(1)-C(38)-C(37)	-122.5(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(45)-C(44)	-33.9(3)
C(41)-Ti(1)-C(38)-C(37)	-37.2(2)	C(46)-Ti(1)-C(45)-C(44)	116.1(4)
Cl(1)-Ti(1)-C(38)-C(37)	147.8(2)	C(40)-Ti(1)-C(45)-C(44)	168.5(2)
C(46)-Ti(1)-C(38)-C(37)	12.9(3)	C(39)-Ti(1)-C(45)-C(44)	-161.7(6)
C(40)-Ti(1)-C(38)-C(37)	-78.9(2)	C(37)-Ti(1)-C(45)-C(44)	89.3(3)
C(39)-Ti(1)-C(38)-C(37)	-116.1(3)	C(42)-Ti(1)-C(45)-C(44)	76.9(3)
C(42)-Ti(1)-C(38)-C(37)	34.4(2)	C(43)-Ti(1)-C(45)-C(44)	36.6(2)
C(43)-Ti(1)-C(38)-C(37)	67.9(2)	C(38)-Ti(1)-C(45)-C(44)	55.7(5)
C(44)-Ti(1)-C(38)-C(37)	87.2(3)	N(2)-Ti(1)-C(45)-C(46)	115.1(3)
C(45)-Ti(1)-C(38)-C(37)	52.1(4)	C(41)-Ti(1)-C(45)-C(46)	13.6(3)
N(2)-Ti(1)-C(38)-C(39)	-6.4(2)	Cl(1)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-149.9(2)
C(41)-Ti(1)-C(38)-C(39)	78.9(2)	C(40)-Ti(1)-C(45)-C(46)	52.4(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(38)-C(39)	-96.04(18)	C(39)-Ti(1)-C(45)-C(46)	82.2(8)
C(46)-Ti(1)-C(38)-C(39)	129.0(2)	C(37)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-26.8(3)
C(40)-Ti(1)-C(38)-C(39)	37.20(19)	C(42)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-39.2(2)
C(37)-Ti(1)-C(38)-C(39)	116.1(3)	C(43)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-79.5(3)
C(42)-Ti(1)-C(38)-C(39)	150.5(2)	C(38)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-60.4(5)
C(43)-Ti(1)-C(38)-C(39)	-176.0(2)	C(44)-Ti(1)-C(45)-C(46)	-116.1(4)
C(44)-Ti(1)-C(38)-C(39)	-156.7(2)	C(44)-C(45)-C(46)-C(42)	2.5(4)
C(45)-Ti(1)-C(38)-C(39)	168.2(3)	Ti(1)-C(45)-C(46)-C(42)	67.6(2)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-1.1(4)	C(44)-C(45)-C(46)-Ti(1)	-65.1(3)
Ti(1)-C(38)-C(39)-C(40)	-65.3(2)	C(43)-C(42)-C(46)-C(45)	-2.5(4)
C(37)-C(38)-C(39)-Ti(1)	64.2(2)	Ti(1)-C(42)-C(46)-C(45)	-68.3(2)
N(2)-Ti(1)-C(39)-C(40)	-69.7(2)	C(43)-C(42)-C(46)-Ti(1)	65.8(2)
C(41)-Ti(1)-C(39)-C(40)	37.5(2)	N(2)-Ti(1)-C(46)-C(45)	-63.1(3)
Cl(1)-Ti(1)-C(39)-C(40)	-166.9(2)	C(41)-Ti(1)-C(46)-C(45)	-168.2(3)
C(46)-Ti(1)-C(39)-C(40)	30.1(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(46)-C(45)	41.2(3)
C(37)-Ti(1)-C(39)-C(40)	78.8(2)	C(40)-Ti(1)-C(46)-C(45)	-144.5(2)
C(42)-Ti(1)-C(39)-C(40)	76.8(3)	C(39)-Ti(1)-C(46)-C(45)	-162.0(2)
C(43)-Ti(1)-C(39)-C(40)	121.1(2)	C(37)-Ti(1)-C(46)-C(45)	159.1(3)
C(38)-Ti(1)-C(39)-C(40)	115.5(3)	C(42)-Ti(1)-C(46)-C(45)	112.4(3)
C(44)-Ti(1)-C(39)-C(40)	168.9(3)	C(43)-Ti(1)-C(46)-C(45)	75.6(3)
C(45)-Ti(1)-C(39)-C(40)	-37.5(8)	C(38)-Ti(1)-C(46)-C(45)	151.9(3)
N(2)-Ti(1)-C(39)-C(38)	174.8(2)	C(44)-Ti(1)-C(46)-C(45)	35.6(2)
C(41)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-78.0(2)	N(2)-Ti(1)-C(46)-C(42)	-175.5(2)
Cl(1)-Ti(1)-C(39)-C(38)	77.60(18)	C(41)-Ti(1)-C(46)-C(42)	79.4(3)
C(46)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-85.4(3)	Cl(1)-Ti(1)-C(46)-C(42)	-71.2(3)
C(40)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-115.5(3)	C(40)-Ti(1)-C(46)-C(42)	103.1(2)

C(37)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-36.69(19)	C(39)-Ti(1)-C(46)-C(42)	85.6(3)
C(42)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-38.7(3)	C(37)-Ti(1)-C(46)-C(42)	46.7(3)
C(43)-Ti(1)-C(39)-C(38)	5.6(3)	C(43)-Ti(1)-C(46)-C(42)	-36.7(2)
C(44)-Ti(1)-C(39)-C(38)	53.4(4)	C(38)-Ti(1)-C(46)-C(42)	39.5(3)
C(45)-Ti(1)-C(39)-C(38)	-152.9(7)	C(44)-Ti(1)-C(46)-C(42)	-76.8(2)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	2.3(4)	C(45)-Ti(1)-C(46)-C(42)	-112.4(3)
Ti(1)-C(39)-C(40)-C(41)	-63.6(2)		

Table 1. Crystal data and structure refinement for **52**.

Identification code	nk255 m
Empirical formula	C ₈₀ H ₁₃₆ Hg N ₄ O ₄ P ₂
Formula weight	1480.46
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 15.3179(1) Å alpha = 90 deg. b = 17.1102(2) Å beta = 109.906(1) deg. c = 16.7097(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4117.82(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.194 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.954 mm ⁻¹
F(000)	1572
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD

Theta range for data collection	2.76 to 25.00 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -20<=k<=20, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	73370 / 7240 [R(int) = 0.0793]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.8703 and 0.7016
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7240 / 42 / 391
Goodness-of-fit on F ²	1.007
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0840
R indices (all data)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0890
Largest diff. peak and hole	0.824 and -0.785 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **52**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Hg(1)	5000	5000	5000	20(1)
P(1)	5802(1)	6748(1)	4807(1)	14(1)
N(1)	5973(2)	7303(2)	5546(2)	13(1)
N(2)	5474(2)	5907(2)	4559(2)	21(1)
C(1)	6087(2)	7665(2)	6328(2)	13(1)
C(2)	6377(2)	8471(2)	6439(2)	14(1)
C(3)	6520(2)	8820(2)	7220(2)	17(1)
C(4)	6423(2)	8434(2)	7913(2)	15(1)
C(5)	6131(2)	7665(2)	7791(2)	18(1)
C(6)	5948(2)	7269(2)	7023(2)	14(1)
C(7)	6532(3)	8976(2)	5725(2)	17(1)
C(8)	7309(3)	8639(2)	5442(2)	21(1)
C(9)	5625(3)	9031(2)	4956(2)	21(1)
C(10)	6822(3)	9817(2)	6016(3)	29(1)
C(11)	6596(3)	8865(2)	8763(2)	20(1)
C(12)	7482(3)	9367(2)	8990(3)	29(1)
C(13)	5772(3)	9414(2)	8666(3)	34(1)
C(14)	6705(3)	8305(2)	9503(3)	35(1)
C(15)	5577(3)	6423(2)	6975(2)	19(1)
C(16)	6286(3)	5845(2)	6838(2)	22(1)
C(17)	5437(3)	6153(2)	7806(3)	32(1)
C(18)	4613(2)	6372(2)	6283(2)	21(1)
C(19)	6025(2)	7212(2)	3923(2)	14(1)
C(20)	6911(2)	7193(2)	3845(2)	17(1)
C(21)	7093(3)	7719(2)	3281(2)	20(1)
C(22)	6442(3)	8246(2)	2799(2)	18(1)
C(23)	5553(2)	8191(2)	2829(2)	18(1)
C(24)	5298(2)	7670(2)	3349(2)	17(1)
C(25)	7668(3)	6573(2)	4277(3)	25(1)
C(26)	7939(3)	6533(2)	5248(3)	28(1)
C(27)	7294(3)	5767(2)	3891(3)	35(1)

C(28)	8569(3)	6711(3)	4089(3)	43(1)
C(29)	6671(3)	8886(2)	2256(2)	23(1)
C(30)	7621(3)	8753(3)	2162(3)	39(1)
C(31)	5939(3)	8910(2)	1362(3)	32(1)
C(32)	6662(3)	9669(2)	2699(3)	34(1)
C(33)	4250(3)	7543(2)	3176(2)	24(1)
C(34)	4013(3)	6732(3)	2725(3)	41(1)
C(35)	3648(3)	8148(3)	2563(3)	47(1)
C(36)	3911(3)	7549(2)	3943(3)	27(1)
C(1D)	3846(3)	8565(3)	6271(4)	64(2)
O(1D)	2993(2)	8465(2)	6435(2)	67(1)
C(2D)	2249(3)	8716(3)	5713(3)	58(1)
C(3D)	1388(5)	8675(9)	6007(7)	78(2) s.o.f.= 0.50
O(2D)	605(5)	8823(5)	5266(6)	97(2) s.o.f.= 0.50
C(4D)	-241(7)	8852(10)	5456(11)	141(5) s.o.f.= 0.50
C(3D')	1320(5)	8534(7)	5828(7)	78(2) s.o.f.= 0.50
O(2D')	1260(6)	9088(5)	6429(6)	97(2) s.o.f.= 0.50
C(4D')	438(10)	8920(9)	6644(11)	141(5) s.o.f.= 0.50

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **52**.

Hg(1)-N(2)#1	1.960(3)	C(5)-C(4)-C(11)	122.4(3)
Hg(1)-N(2)	1.960(3)	C(3)-C(4)-C(11)	120.6(3)
P(1)-N(1)	1.507(3)	C(4)-C(5)-C(6)	123.5(3)
P(1)-N(2)	1.534(3)	C(5)-C(6)-C(1)	118.8(3)
P(1)-C(19)	1.810(4)	C(5)-C(6)-C(15)	117.3(3)
N(1)-C(1)	1.402(4)	C(1)-C(6)-C(15)	123.9(3)
C(1)-C(6)	1.422(5)	C(8)-C(7)-C(10)	106.2(3)
C(1)-C(2)	1.443(5)	C(8)-C(7)-C(9)	109.9(3)
C(2)-C(3)	1.384(5)	C(10)-C(7)-C(9)	106.7(3)
C(2)-C(7)	1.554(5)	C(8)-C(7)-C(2)	111.4(3)
C(3)-C(4)	1.383(5)	C(10)-C(7)-C(2)	112.4(3)
C(4)-C(5)	1.382(5)	C(9)-C(7)-C(2)	110.1(3)
C(4)-C(11)	1.541(5)	C(14)-C(11)-C(13)	109.1(3)
C(5)-C(6)	1.394(5)	C(14)-C(11)-C(12)	107.8(3)
C(6)-C(15)	1.547(5)	C(13)-C(11)-C(12)	108.0(3)
C(7)-C(8)	1.534(5)	C(14)-C(11)-C(4)	112.5(3)
C(7)-C(10)	1.536(5)	C(13)-C(11)-C(4)	108.5(3)
C(7)-C(9)	1.541(5)	C(12)-C(11)-C(4)	110.8(3)
C(11)-C(14)	1.528(5)	C(18)-C(15)-C(16)	113.3(3)
C(11)-C(13)	1.537(5)	C(18)-C(15)-C(17)	105.5(3)
C(11)-C(12)	1.541(5)	C(16)-C(15)-C(17)	105.2(3)
C(15)-C(18)	1.537(5)	C(18)-C(15)-C(6)	109.5(3)
C(15)-C(16)	1.542(5)	C(16)-C(15)-C(6)	110.1(3)
C(15)-C(17)	1.546(5)	C(17)-C(15)-C(6)	113.2(3)
C(19)-C(20)	1.407(5)	C(20)-C(19)-C(24)	120.4(3)
C(19)-C(24)	1.431(5)	C(20)-C(19)-P(1)	121.4(3)

C(20)-C(21)	1.399(5)	C(24)-C(19)-P(1)	117.8(3)
C(20)-C(25)	1.556(5)	C(21)-C(20)-C(19)	117.8(3)
C(21)-C(22)	1.380(5)	C(21)-C(20)-C(25)	117.7(3)
C(22)-C(23)	1.383(5)	C(19)-C(20)-C(25)	124.2(3)
C(22)-C(29)	1.538(5)	C(22)-C(21)-C(20)	122.9(3)
C(23)-C(24)	1.391(5)	C(21)-C(22)-C(23)	117.3(3)
C(24)-C(33)	1.546(5)	C(21)-C(22)-C(29)	123.0(3)
C(25)-C(26)	1.534(5)	C(23)-C(22)-C(29)	119.7(3)
C(25)-C(28)	1.535(5)	C(22)-C(23)-C(24)	123.8(3)
C(25)-C(27)	1.547(6)	C(23)-C(24)-C(19)	116.7(3)
C(29)-C(31)	1.532(5)	C(23)-C(24)-C(33)	117.9(3)
C(29)-C(30)	1.532(5)	C(19)-C(24)-C(33)	124.8(3)
C(29)-C(32)	1.533(6)	C(26)-C(25)-C(28)	106.6(3)
C(33)-C(35)	1.526(6)	C(26)-C(25)-C(27)	109.3(3)
C(33)-C(36)	1.539(5)	C(28)-C(25)-C(27)	106.5(3)
C(33)-C(34)	1.560(6)	C(26)-C(25)-C(20)	114.3(3)
C(1D)-O(1D)	1.433(5)	C(28)-C(25)-C(20)	112.3(3)
O(1D)-C(2D)	1.415(5)	C(27)-C(25)-C(20)	107.6(3)
C(2D)-C(3D')	1.531(7)	C(31)-C(29)-C(30)	108.1(3)
C(2D)-C(3D)	1.559(7)	C(31)-C(29)-C(32)	108.8(3)
C(3D)-O(2D)	1.422(7)	C(30)-C(29)-C(32)	110.1(3)
O(2D)-C(4D)	1.436(7)	C(31)-C(29)-C(22)	110.9(3)
C(3D')-O(2D')	1.407(7)	C(30)-C(29)-C(22)	111.7(3)
O(2D')-C(4D')	1.450(7)	C(32)-C(29)-C(22)	107.2(3)
N(2)#1-Hg(1)-N(2)	180.0(2)	C(35)-C(33)-C(36)	104.8(3)
N(1)-P(1)-N(2)	139.64(17)	C(35)-C(33)-C(24)	112.4(3)
N(1)-P(1)-C(19)	111.30(16)	C(36)-C(33)-C(24)	117.8(3)
N(2)-P(1)-C(19)	109.04(16)	C(35)-C(33)-C(34)	106.9(4)
C(1)-N(1)-P(1)	166.6(3)	C(36)-C(33)-C(34)	108.6(3)
P(1)-N(2)-Hg(1)	140.4(2)	C(24)-C(33)-C(34)	105.8(3)
N(1)-C(1)-C(6)	123.1(3)	C(2D)-O(1D)-C(1D)	108.9(4)
N(1)-C(1)-C(2)	118.5(3)	O(1D)-C(2D)-C(3D')	110.2(6)
C(6)-C(1)-C(2)	118.4(3)	O(1D)-C(2D)-C(3D)	103.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(3)	O(2D)-C(3D)-C(2D)	105.7(7)
C(3)-C(2)-C(7)	117.9(3)	C(3D)-O(2D)-C(4D)	111.7(8)
C(1)-C(2)-C(7)	123.6(3)	O(2D')-C(3D')-C(2D)	104.0(6)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(3)	C(3D')-O(2D')-C(4D')	108.5(8)
C(5)-C(4)-C(3)	116.9(3)		

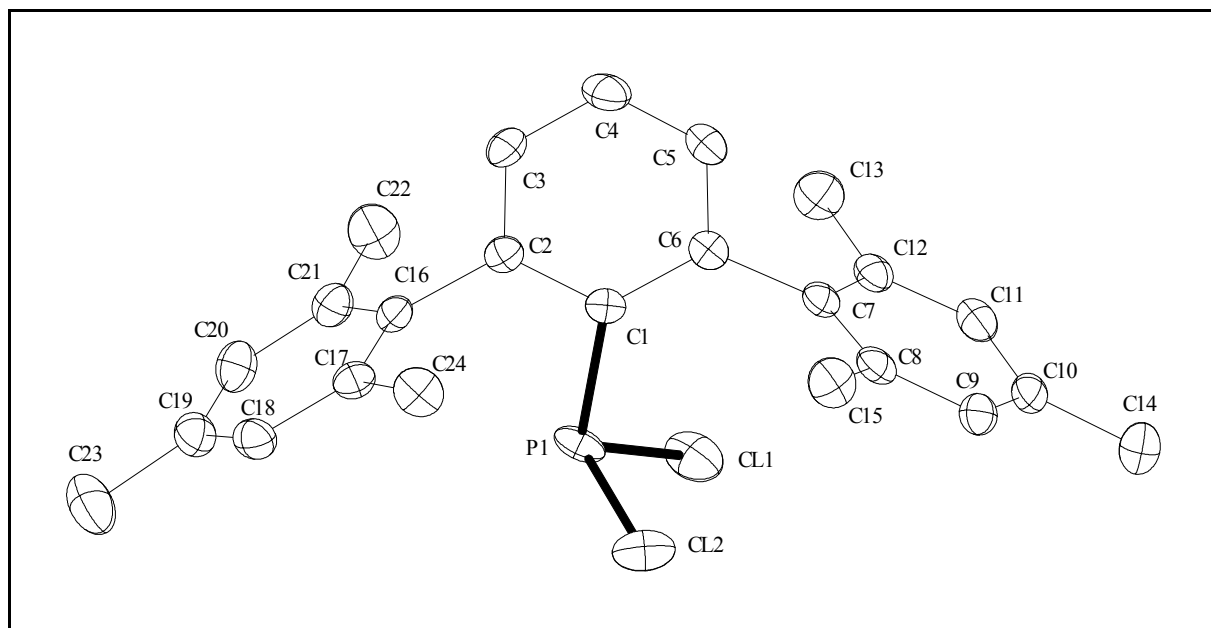
Table 4. Torsion angles [deg] for **52**.

N(2)-P(1)-N(1)-C(1)	6.5(13)	N(2)-P(1)-C(19)-C(24)	94.9(3)
C(19)-P(1)-N(1)-C(1)	-175.3(11)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	9.4(5)
N(1)-P(1)-N(2)-Hg(1)	3.7(5)	P(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-164.1(3)
C(19)-P(1)-N(2)-Hg(1)	-174.4(3)	C(24)-C(19)-C(20)-C(25)	-164.4(3)
N(2)#1-Hg(1)-N(2)-P(1)	178(100)	P(1)-C(19)-C(20)-C(25)	22.1(5)
P(1)-N(1)-C(1)-C(6)	-2.2(13)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.5(5)
P(1)-N(1)-C(1)-C(2)	176.6(10)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	173.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.9(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-5.9(5)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.9(5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(29)	172.9(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	2.6(5)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	3.7(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-178.5(3)	C(29)-C(22)-C(23)-C(24)	-175.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.8(5)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	4.6(5)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(33)	-166.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.7(5)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-11.3(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(11)	179.9(3)	P(1)-C(19)-C(24)-C(23)	162.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.0(5)	C(20)-C(19)-C(24)-C(33)	159.3(3)
C(11)-C(4)-C(5)-C(6)	178.3(3)	P(1)-C(19)-C(24)-C(33)	-27.0(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.5(5)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	128.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(15)	-176.9(3)	C(19)-C(20)-C(25)-C(26)	-57.4(5)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	176.3(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(28)	7.3(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-2.4(5)	C(19)-C(20)-C(25)-C(28)	-178.9(4)
N(1)-C(1)-C(6)-C(15)	-5.3(5)	C(21)-C(20)-C(25)-C(27)	-109.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(15)	175.9(3)	C(19)-C(20)-C(25)-C(27)	64.2(5)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	118.5(3)	C(21)-C(22)-C(29)-C(31)	133.1(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-62.1(4)	C(23)-C(22)-C(29)-C(31)	-48.1(5)
C(3)-C(2)-C(7)-C(10)	-0.5(5)	C(21)-C(22)-C(29)-C(30)	12.5(5)
C(1)-C(2)-C(7)-C(10)	178.9(3)	C(23)-C(22)-C(29)-C(30)	-168.7(4)
C(3)-C(2)-C(7)-C(9)	-119.4(3)	C(21)-C(22)-C(29)-C(32)	-108.2(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(9)	60.1(4)	C(23)-C(22)-C(29)-C(32)	70.6(4)
C(5)-C(4)-C(11)-C(14)	17.7(5)	C(23)-C(24)-C(33)-C(35)	-12.1(5)
C(3)-C(4)-C(11)-C(14)	-165.0(3)	C(19)-C(24)-C(33)-C(35)	177.4(4)
C(5)-C(4)-C(11)-C(13)	-103.2(4)	C(23)-C(24)-C(33)-C(36)	-134.1(4)
C(3)-C(4)-C(11)-C(13)	74.1(4)	C(19)-C(24)-C(33)-C(36)	55.4(5)
C(5)-C(4)-C(11)-C(12)	138.5(4)	C(23)-C(24)-C(33)-C(34)	104.2(4)
C(3)-C(4)-C(11)-C(12)	-44.3(5)	C(19)-C(24)-C(33)-C(34)	-66.3(4)
C(5)-C(6)-C(15)-C(18)	119.2(4)	C(1D)-O(1D)-C(2D)-C(3D')	173.8(5)
C(1)-C(6)-C(15)-C(18)	-59.2(4)	C(1D)-O(1D)-C(2D)-C(3D)	-173.3(7)
C(5)-C(6)-C(15)-C(16)	-115.6(4)	O(1D)-C(2D)-C(3D)-O(2D)	-172.5(8)
C(1)-C(6)-C(15)-C(16)	66.0(4)	C(3D')-C(2D)-C(3D)-O(2D)	-54(3)
C(5)-C(6)-C(15)-C(17)	1.8(5)	C(2D)-C(3D)-O(2D)-C(4D)	-176.4(10)
C(1)-C(6)-C(15)-C(17)	-176.6(3)	O(1D)-C(2D)-C(3D')-O(2D')	73.5(10)
N(1)-P(1)-C(19)-C(20)	89.8(3)	C(3D)-C(2D)-C(3D')-O(2D')	9(3)
N(2)-P(1)-C(19)-C(20)	-91.5(3)	C(2D)-C(3D')-O(2D')-C(4D')	-174.8(11)
N(1)-P(1)-C(19)-C(24)	-83.8(3)		

Table 5. Hydrogen bonds for **52** [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)- H(1N)...N(2)	0.863(15)	2.045(17)	2.834(2)	151.6(19)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **55**.

Identification code	nk281
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₅ Cl ₂ P
Formula weight	415.31
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.9189(3) Å alpha = 90 deg. b = 29.9942(11) Å beta = 118.075(2) deg. c = 9.0664(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2140.01(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.289 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.385 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.68 to 25.00 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -35 ≤ k ≤ 35, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected / unique	6431 / 3523 [R(int) = 0.0283]
Completeness to theta = 25.00	93.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3523 / 0 / 250
Goodness-of-fit on F ²	1.089
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1035
R indices (all data)	R1 = 0.0582, wR2 = 0.1106
Largest diff. peak and hole	0.420 and -0.293 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **55**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	6552(1)	1431(1)	6583(1)	27(1)
Cl(1)	8831(1)	1297(1)	8653(1)	34(1)
Cl(2)	5208(1)	878(1)	6655(1)	39(1)
C(1)	6884(3)	1299(1)	4767(3)	24(1)
C(2)	5670(3)	1529(1)	3333(3)	25(1)
C(3)	5712(4)	1487(1)	1828(4)	29(1)
C(4)	6927(4)	1223(1)	1713(4)	33(1)
C(5)	8100(4)	996(1)	3112(4)	30(1)
C(6)	8112(3)	1025(1)	4651(4)	25(1)
C(7)	9398(3)	752(1)	6066(4)	26(1)
C(8)	11038(4)	921(1)	7073(4)	28(1)
C(9)	12197(4)	666(1)	8402(4)	30(1)
C(10)	11769(4)	252(1)	8789(4)	33(1)
C(11)	10157(4)	86(1)	7742(4)	34(1)
C(12)	8976(4)	322(1)	6358(4)	29(1)
C(13)	7303(4)	107(1)	5184(4)	38(1)
C(14)	13000(4)	-11(1)	10286(4)	45(1)
C(15)	11527(4)	1383(1)	6771(4)	35(1)
C(16)	4283(3)	1798(1)	3395(3)	25(1)
C(17)	2699(4)	1593(1)	2918(3)	27(1)
C(18)	1417(4)	1843(1)	2990(4)	30(1)
C(19)	1670(4)	2281(1)	3538(4)	32(1)
C(20)	3240(4)	2478(1)	3980(4)	32(1)
C(21)	4541(4)	2246(1)	3884(3)	27(1)
C(22)	6210(4)	2474(1)	4345(4)	34(1)
C(23)	274(4)	2540(1)	3662(4)	45(1)
C(24)	2378(4)	1115(1)	2348(4)	34(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for **55**.

P(1)-C(1)	1.847(3)	C(3)-C(2)-C(16)	119.3(2)
P(1)-Cl(1)	2.0556(10)	C(1)-C(2)-C(16)	121.0(2)
P(1)-Cl(2)	2.0666(11)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(1)-C(6)	1.414(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(3)
C(1)-C(2)	1.418(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.2(3)
C(2)-C(3)	1.389(4)	C(5)-C(6)-C(1)	118.0(3)
C(2)-C(16)	1.501(4)	C(5)-C(6)-C(7)	117.7(2)
C(3)-C(4)	1.384(4)	C(1)-C(6)-C(7)	124.2(2)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(12)-C(7)-C(8)	119.9(3)
C(5)-C(6)	1.392(4)	C(12)-C(7)-C(6)	119.8(3)
C(6)-C(7)	1.498(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(3)
C(7)-C(12)	1.403(4)	C(9)-C(8)-C(7)	119.2(3)
C(7)-C(8)	1.404(4)	C(9)-C(8)-C(15)	120.0(3)
C(8)-C(9)	1.390(4)	C(7)-C(8)-C(15)	120.8(3)

C(8)-C(15)	1.516(4)	C(8)-C(9)-C(10)	122.0(3)
C(9)-C(10)	1.393(4)	C(11)-C(10)-C(9)	117.7(3)
C(10)-C(11)	1.389(4)	C(11)-C(10)-C(14)	120.7(3)
C(10)-C(14)	1.506(4)	C(9)-C(10)-C(14)	121.6(3)
C(11)-C(12)	1.394(4)	C(10)-C(11)-C(12)	122.3(3)
C(12)-C(13)	1.510(4)	C(11)-C(12)-C(7)	118.7(3)
C(16)-C(21)	1.400(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(3)
C(16)-C(17)	1.409(4)	C(7)-C(12)-C(13)	121.6(3)
C(17)-C(18)	1.395(4)	C(21)-C(16)-C(17)	120.5(3)
C(17)-C(24)	1.506(4)	C(21)-C(16)-C(2)	120.9(2)
C(18)-C(19)	1.385(4)	C(17)-C(16)-C(2)	118.6(3)
C(19)-C(20)	1.393(4)	C(18)-C(17)-C(16)	118.4(3)
C(19)-C(23)	1.516(4)	C(18)-C(17)-C(24)	120.1(3)
C(20)-C(21)	1.390(4)	C(16)-C(17)-C(24)	121.5(3)
C(21)-C(22)	1.506(4)	C(19)-C(18)-C(17)	121.9(3)
C(1)-P(1)-Cl(1)	105.53(9)	C(18)-C(19)-C(20)	118.5(3)
C(1)-P(1)-Cl(2)	101.28(9)	C(18)-C(19)-C(23)	120.8(3)
Cl(1)-P(1)-Cl(2)	98.77(5)	C(20)-C(19)-C(23)	120.8(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.8(3)
C(6)-C(1)-P(1)	130.2(2)	C(20)-C(21)-C(16)	118.8(3)
C(2)-C(1)-P(1)	109.87(19)	C(20)-C(21)-C(22)	120.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(3)	C(16)-C(21)-C(22)	121.1(3)

Table 4. Torsion angles [deg] for **55**.

Cl(1)-P(1)-C(1)-C(6)	21.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(14)	-176.6(3)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(6)	-81.5(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.9(4)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-158.25(17)	C(14)-C(10)-C(11)-C(12)	179.2(3)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(2)	99.23(19)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-3.5(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	174.7(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.4(2)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	5.5(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(16)	175.9(3)	C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	-176.1(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(16)	-4.7(3)	C(8)-C(7)-C(12)-C(13)	-172.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(4)	C(6)-C(7)-C(12)-C(13)	5.7(4)
C(16)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.9(3)	C(3)-C(2)-C(16)-C(21)	-95.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(4)	C(1)-C(2)-C(16)-C(21)	87.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(5)	C(3)-C(2)-C(16)-C(17)	83.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.4(4)	C(1)-C(2)-C(16)-C(17)	-93.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.9(3)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.7(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.1(4)	C(2)-C(16)-C(17)-C(18)	179.5(2)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-178.1(2)	C(21)-C(16)-C(17)-C(24)	178.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-177.1(3)	C(2)-C(16)-C(17)-C(24)	-0.2(4)
P(1)-C(1)-C(6)-C(7)	3.7(4)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.0(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-91.8(3)	C(24)-C(17)-C(18)-C(19)	178.6(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12)	86.4(4)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	1.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	86.6(3)	C(17)-C(18)-C(19)-C(23)	-177.8(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-95.2(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.0(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-3.1(4)	C(23)-C(19)-C(20)-C(21)	179.7(3)

C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	178.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-2.7(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(15)	179.5(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	178.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(15)	1.1(4)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	3.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.5(4)	C(2)-C(16)-C(21)-C(20)	-177.7(3)
C(15)-C(8)-C(9)-C(10)	175.9(3)	C(17)-C(16)-C(21)-C(22)	-178.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	3.5(4)	C(2)-C(16)-C(21)-C(22)	0.7(4)

Table 5. Hydrogen bonds for **55** [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(24)-H(24C)...Cl(1)#1	0.98	2.90	3.399(3)	112.9
C(20)-H(20)...Cl(1)#2	0.95	2.91	3.746(3)	147.6

10. Literatur

- ¹ M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1990**.
- ² O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 905-94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 924-943.
- ³ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635-646.
- ⁴ A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1952**, 22, 88-90.
- ⁵ K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103-169.
- ⁶ a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707-709.
b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19-65.
- ⁷ S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1187-1192.
- ⁸ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725-739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711-725.
- ⁹ „Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale, sowie die Anzahl der Elektronen in diesen, ähnlich sind – nicht identisch, aber ähnlich“. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Stuttgart, **1998**, 462.
- ¹⁰ D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728-6729.
- ¹¹ (a) D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5480-5481.
(b) D. N. William, J. P. Mitchell, A. D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751.
(c) D. S. Gluck, J. C. Green, R. I. Michelman, I. N. Wright, *Organometallics* **1992**, 11, 4221-4225.
(d) S. R. Huber, T. C. Baldwin, D. E. Wigley, *Organometallics* **1993**, 12, 91-97.
(e) J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1328-1330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1255-1257.
(f) S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 127-138.
- ¹² A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 9-10.
- ¹³ T. Rübenthal, F. Weller, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 953-958.
- ¹⁴ D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046-2048.
- ¹⁵ (a) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587-2598.
(b) A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes: Syntheses, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Weinheim **1998**, Vol. 1, 415-453.
- ¹⁶ a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 586-587.
b) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251-270.
- ¹⁷ E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 86, 128-129.
- ¹⁸ W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 93, 91-92.
- ¹⁹ G. Fink, V. M. Möhring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 97, 982-984.
- ²⁰ M. Larbig, *Dissertation Universität Bonn*, **1997**.
- ²¹ J. Tirré, *Dissertation Universität Bonn*, **1999**.
- ²² E. Niecke, M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 505-506.
- ²³ M. Raab, J. Tirré, M. Nieger, E. Niecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 769-780.
- ²⁴ J. Tirré, *persönliche Mitteilung*.
- ²⁵ J. Bargon, B. Graewe, T. Johnschkeit, K. Woelk, *Chem. Unserer Zeit*, **2003**, 37, 212.
- ²⁶ V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, 778-780.
- ²⁷ O. J. Scherer, P. Klusmann, *Z. Naturforsch.* **1978**, B33, 652-653.
- ²⁸ C. Overländer, *Diplomarbeit*, Universität Bonn **2000**.
- ²⁹ E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 817-818.
- ³⁰ S. Pohl, E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 135-136.
- ³¹ L. N. Markovski, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Communications* **1979**, 10, 811-813.
- ³² E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 93, 1033-1034.
- ³³ R. Appel, M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 810-811.
- ³⁴ E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1033-1034.
- ³⁵ H. Feldkamp, *Dissertation Universität Bonn*, **1992**.
- ³⁶ W. W. Schoeller, *persönliche Mitteilung*.
- ³⁷ A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3142-3144.
- ³⁸ (a) E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 305-306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 309-310.
(b) H. G. Schäfer, *Dissertation Universität Bielefeld*, **1981**.

- (c) D. A. Wildbrecht, *Dissertation Universität Bielefeld*, **1981**.
- ³⁹ A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5.Edition, Clarendon Oxford **1984**.
- ⁴⁰ (a) J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Mavarez, J.-P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1984**, *96*, 2696-2698.
(b) E. L. Lines, L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2269-2270.
(c) R. Pietschnig, *Dissertation Universität Bonn*, **1997**.
- ⁴¹ A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6088-6091.
- ⁴² W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 94-99.
- ⁴³ S. Patai, *The chemistry of the azido group*, Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto **1971**.
- ⁴⁴ (a) A. Schmidpeter, H. Rosknecht, K. Schumann, *Z. Naturforsch.* **1970**, *25b*, 1182-1183.
(b) A. Schmidpeter, J. Eberling, H. Stary, C. Weingand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 171-186.
- ⁴⁵ (a) R. Ahlrichs, H. Schiffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494-6498.
(b) W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 576-580.
- ⁴⁶ G. Trinquier, M. T. Ashby, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1306-1313.
- ⁴⁷ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Edition, Clarendon Oxford **1984**.
- ⁴⁸ T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- ⁴⁹ B. W. Schinkels, *Dissertation Universität Bonn*, **1997**.
- ⁵⁰ K. L. Paciorek, R. Kratzer, *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (4), 594-595.
- ⁵¹ G. Tesi, C. P. Habert, C. M. Douglas, *Proc. Chem. Soc. London*, **1960**, 219-226.
- ⁵² (a) D. L. Herring, *Chem. Ind. London*, **1960**, 717-731.
(b) D. L. Herring, C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1012-1015.
- ⁵³ Y. Gololobov, I. N. Zhumova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437-442.
- ⁵⁴ G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, *Proc. Chem. Soc. London* **1960**, 219-226.
- ⁵⁵ S. Patai, *The chemistry of the azido group*, Interscience Publishers, London New York Sydney-Toronto **1971**.
- ⁵⁶ (a) A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6091.
(b) G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Baceiredo, F. El Anba, G. Manuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 39545-3949.
- ⁵⁷ W. Flick, *Dissertation Universität Bielefeld*, **1972**.
- ⁵⁸ K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. C. S. Dalton Trans* **1980**, 1036-1041.
- ⁵⁹ L. Riesel, R. Friebe, A. Bergmann, D. Sturm, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2* (4), 469-472.
- ⁶⁰ H. Schiffner, *Dissertation Universität Bonn*, **1991**.
- ⁶¹ A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 386-398.
- ⁶² O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chemiker-Zeitung*, **1975**, *5*, 246.
- ⁶³ Z. M. Xie, R. H. Neilson, *Organometallics*, **1983**, 2,921-924.
- ⁶⁴ G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 450-451; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 433-434.
- ⁶⁵ H.-G. Horn, M. Gersemann, U. Niemann, *Chemiker-Zeitung*, **1976**, *100* (4), 197-198.
- ⁶⁶ J. Tirreé, *persönliche Mitteilung*.
- ⁶⁷ A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Berlin New York **1995**.
- ⁶⁸ R. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th edition, **1975**, CRC Cleveland, Ohio, D-72-74.
- ⁶⁹ R. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th edition, **1975**, CRC Cleveland, Ohio, D-72-74.
- ⁷⁰ P.G. Williard, *Acta Crystallog.* **1988**, *44*, 270.
- ⁷¹ T. Grob, S. Chitsaz, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 473.
- ⁷² B.-L. Li, P. Mukherjee, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 605-607.
- ⁷³ M. Nieger, *persönliche Mitteilung*.
- ⁷⁴ (a) M. Grün, K. Harms, R. Meyer zu Köcker, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1091-1096.
(b) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *625*, 19.
- ⁷⁵ T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* **1997**, *89*, 858-866.
- ⁷⁶ (a) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728-6733;
(b) D. S. Williams, J. T. Anhaus, M. H. Schofield, W. M. Davies, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5480-5483.
- ⁷⁷ T. Rübenthal, F. Weller, S. Woclado, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 953-958.
- ⁷⁸ B. W. Schinkels, *Dissertation Universität Bonn*, **1997**.
- ⁷⁹ T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12410-12411.
- ⁸⁰ D. Gudat, *persönliche Mitteilung*.
- ⁸¹ B. Kamener, D. Grdenic, *Inorg. Chem. Acta* **1969**, *3*, 25-27.
- ⁸² H. Schumann, J. Gottfriedsen, S. Deckert, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 747-749.
- ⁸³ K. Dehnicke, J. Strähle *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451-464.
- ⁸⁴ A. R. West, *Science* **1981**, *214*, 1343-1344.
- ⁸⁵ M. Yoshifuji, I. Shima, N. Imamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4595.

- ⁸⁶ C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162-3265.
- ⁸⁷ A. Saedyna, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455-1458.
- ⁸⁸ R. Pietschnig, *persönliche Mitteilung*.
- ⁸⁹ R. C. Smith, S. Shah, E. Urnezisus, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 40-41.
- ⁹⁰ E. Urnezisus, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 369-372.
- ⁹¹ R. C. Smith, S. Shah, J. D. Protasiewicz, *J. of Organom. Chem.* **2002**, *646*, 255-261.
- ⁹² R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6694-6702.
- ⁹³ K. Ruhlandt-Senge, J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353-11358.
- ⁹⁴ M. Niemeyer, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 3258-3260.
- ⁹⁵ R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4678-4684.
- ⁹⁶ R. Pietschnig, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724-2729.
- ⁹⁷ R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, *16*, 1920-1925.
- ⁹⁸ G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, K.-C. Lam, T. E. Concilino, A. L. Rheingold, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, No. 6, 1446-1452.
- ⁹⁹ A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142-3144.
- ¹⁰⁰ R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756-2762.
- ¹⁰¹ M. Lysek, *Dissertation Universität Bielefeld*, **1987**.
- ¹⁰² K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353-11357.
- ¹⁰³ F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autonom. News* **1993**, *8*, 31-37.
- ¹⁰⁴ G.P. Matvcheicheva, T. L. Krasnova, G. M. Apalkova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, E. F. Bugurenko, E. A. Chernyshev, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1433-1434.
- ¹⁰⁵ M. Rossi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*:5, 1230-1235.
- ¹⁰⁶ H. Leval, *persönliche Mitteilung*.
- ¹⁰⁷ M. Nieger, *persönliche Mitteilung*.
- ¹⁰⁸ M. Becke-Göhring, J. Schulze, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1188-1194.
- ¹⁰⁹ H. Nöth, H. Reith, V. Thorn, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 165-169.
- ¹¹⁰ G. Kodama, R. W. Parry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 125.
- ¹¹¹ C. E. Nordman, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 535.
- ¹¹² A. H. Cowley, R. E. Davis, M. Lattmann, M. McKee, K. Remadna, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5090-5092.
- ¹¹³ O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4184-4198.
- ¹¹⁴ O. J. Scherer, P. Klusmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *370*, 171-184.
- ¹¹⁵ T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2002**, 1422-1425.
- ¹¹⁶ M. Raab, *Dissertation*, Universität Bonn **2002**.
- ¹¹⁷ a) P. Fölling, *Diplomarbeit*, Universität Bonn **1984**.
b) M. Yohsifushi, S. Sasaki, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 839-842.
- ¹¹⁸ K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg.* **1982**, *488*, 75-79.
- ¹¹⁹ J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin New York **1995**, 397-410.
- ¹²⁰ G. Schick, A. Loew, M. Nieger, K. Ariola, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 911-917.
- ¹²¹ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Stuttgart **1998**, 3. Auflage, 269.
- ¹²² H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 225-236.
- ¹²³ D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, M.-R. Mazières, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3242-3248.
- ¹²⁴ P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1899-1906.
- ¹²⁵ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin **1995**.
- ¹²⁶ a) A. Schmidtpeter, J. Högel, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1911-1917.
b) A. Schmidtpeter, K. Blank, H. Hess, H. Riffel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 655-656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 650-651.
- ¹²⁷ A. Marinetti, F. Mathey, M. Cristante, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 712-714.
- ¹²⁸ N. Burford, J. A. C. Clyburne, S. Mason, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4988-4989.
- ¹²⁹ H. R. O'Neal, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1372-1377.
- ¹³⁰ G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206-222.
- ¹³¹ C. di Natale et al., *Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors*. in Vorbereitung.
- ¹³² U. Schramm et al., *Sensors and Actuators B*, **2000**, *67*, 219-226.
- ¹³³ D. Udelhofen, M. Veit, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, **2000**, *3*, 222-234.
- ¹³⁴ F. Dickert, O. Schuster, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, *28. Jahrg.*, Nr. 3, 147-152.
- ¹³⁵ W. Göpel, *Spektrum der Wissenschaft* **1994**, Nr. 1, 97-105.
- ¹³⁶ J. Müller-Albrecht, *Dissertation Universität Bonn*, **2000**.

- ¹³⁷ J. Hartmann, R. Lucklum, J. Auge, *Sensors and Actuators A*, **1993**, 37/38, 309-313.
- ¹³⁸ U. Schramm, *Dissertation Universität Bonn*, **1999**.
- ¹³⁹ F. Dickert, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, 3, 2985.
- ¹⁴⁰ D. Udelhofen, M. Veit, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, **2000**, 3, 222-234.
- ¹⁴¹ R. Juraschek, *Dissertation Universität Bonn*, **1997**.
- ¹⁴² U. Schramm, *Dissertation Universität Bonn*, **1999**.
- ¹⁴³ P. Boeker, G. Horner, S. Rosler, *Sensors and Actuators B*, **2000**, 70, 37-42.
- ¹⁴⁴ C. Kreutz, *Diplomarbeit Universität Bonn*, **2003**.
- ¹⁴⁵ P. Hauptmann, R. Lucklum, J. Hartmann, J. Auge, B. Adler, *Sensors and Actuators A*, **1993**, 37-38, 309-316.
- ¹⁴⁶ V. Böhmer, M. A. McKervey, *Chem. Unserer Zeit*, **1991**, 4, 195-207.
- ¹⁴⁷ M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U. M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 4124-4129.
- ¹⁴⁸ J. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, **2000**, Wiley.
- ¹⁴⁹ S. Maric, *Dissertation Universität Bonn*, **2003**.
- ¹⁵⁰ C. Kreutz, *Dissertation Bonn*, in Vorbereitung.
- ¹⁵¹ L. Nyulaszi, *persönliche Mitteilung*.
- ¹⁵² Strukturen wurden berechnet mit MOLDEN: *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, 14, 123-134.
- ¹⁵³ I. A. Koppel, R. Schwesinger, R. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Leito, M. J. Mishima, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 9575-9586.
- ¹⁵⁴ S. J. K. Jensen, T.-H. Tang, I. G. Csizmadia, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8975.
- ¹⁵⁵ L. Párkányi, P. Hencsei, L. Nyulaszi, *J. Mol. Struct.* **1996**, 377, 27-33.
- ¹⁵⁶ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Oxford **1982**.
- ¹⁵⁷ S. Moeschlin, *Klinik und Therapien der Vergiftungen* **1972**, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- ¹⁵⁸ S. Castellino, R. de Castiglione, R. Fiorino, R. Pulci, *Mutagenesis* **1991**, 6 (3), 185-187.
- ¹⁵⁹ L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2750-2751.
- ¹⁶⁰ L. Birkofer, A. Ritter, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3099-3100.
- ¹⁶¹ O.J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2123-2125.
- ¹⁶² V.D. Romanenko, A.V. Ruban, L.N. Markovski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 187-190.
- ¹⁶³ A. Saedyna, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455-1458.
- ¹⁶⁴ C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162-3165.
- ¹⁶⁵ Persönliche Mitteilung R. Pietschnig.
- ¹⁶⁶ G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Structural Solution*, *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46, 467-473.
- ¹⁶⁷ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- ¹⁶⁸ Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Stickstoffverbindungen I, Teil 3; Hrsg.: R. Stroh; Georg Thieme Verlag Stuttgart **1965**, 781-784.
- ¹⁶⁹ S. Moeschlin, *Klinik und Therapie der Vergiftungen*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1972**, 142.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Claus Dieter Overländer
Geburtsdatum	20. April 1973
Geburtsort	Königswinter
Familienstand	ledig

Schulbildung

1979 - 1983	Grundschule Unkel
1983 - 1992	Gymnasium der Franziskanerinnen Nonnenwerth, Remagen
Juni 1992	Abitur

Zivildienst

Jan. 1993 - März 1994	Rheinklinik Bad Honnef
-----------------------	------------------------

Hochschulausbildung

April 1994	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Okt. 1996	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Dez. 1999	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Jan. - Sep. 2000	Diplomarbeit mit dem Thema „Synthese und Reaktivität eines N-funktionalisierten, sterisch überladenen Bis(imino)phosphorans“ unter Leitung von Prof. E. Niecke
Sep. 2000	Beginn der Dissertation im Arbeitskreis Prof. E. Niecke

Berufliche Tätigkeiten

seit Sep. 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tutor/ Assistent im „Chemischen Praktikum für Biologen“ und im „Anorganisch-chemischen Praktikum für Geologen, Mineralogen, Physiker und Mathematiker“
----------------	---