

**Aktivierung von Phosphanen durch Donor / Akzeptor
Wechselwirkungen**

Untersuchungen zur Synthese und Struktur

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Detlev Wilhelm Netzbandt

aus

Neuwied

Bonn 2008

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

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter
„http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online“ elektronisch publiziert.

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Niecke
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Streubel

Tag der Promotion: 21.11.2008

Erscheinungsjahr 2009

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Niecke,
danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und sein reges
Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Streubel danke ich für die Übernahme
des Koreferats

Mein weiterer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. K. Meier und Herrn Prof. Dr. S.R. Waldvogel für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mit zu arbeiten und die Prüfung abzuhalten.

Frau Prof. Dr. S. Peyerimhoff und Herrn M. Mühlhäuser für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen.

Herrn Dr. M. Nieger für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. J. Tirrée für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Frau K. Prochnicki für die Messung der NMR-Spektren.

Frau K. Kühnel-Lysek für die Unterstützung und die Geduld bei zahlreichen praktischen Arbeiten.

1. Einleitung und Problemstellung	13
2. Umsetzung des allgemeinen Lösungsansatzes	17
3. Erkenntnisse aus der Silicium-Chemie.....	20
4. Donor-stabilisierte Verbindungen der höheren Homologe des Phosphors	26
4.1. Verbindungen vom Typ $(Lig)_3E$	26
4.2. Verbindungen vom Typ $(Lig)_2EX$	27
4.3. Verbindungen vom Typ $(Lig)EX_2$	27
5. Ausgewählte Ergebnisse zu Donor-stabilisierten Phosphor(III)-Verbindungen	29
5.1. Verbindungen vom Typ $(Lig)_3P$	29
5.2. Verbindungen vom Typ $(Lig)PR_1R_2$	30
5.3. Phosphor-Verbindungen mit zwei Donorzentren.....	31
6. Eigene Untersuchungen an Phosphor (III)-Verbindungen	35
6.1. Phosphor (III)-Verbindungen mit einer „starrten“ 1,4-Brücke.....	35
6.2. Phosphor (III)-Verbindungen mit einer „halbstarren“ 1,4-Brücke	72

7. Zusammenfassung	85
8. Verbindungsübersicht	87
9. Experimenteller Teil.....	90
Arbeitsbedingungen	90
Chemikalien.....	90
<i>Analytische Untersuchungen</i>	91
Schmelzpunkte	92
Röntgenstrukturanalyse.....	92
10. Literaturverzeichnis:	167
11. Anhang	172

Abkürzungen und Symbole

δ	chemische Verschiebung
Δ	thermische Reaktionsbedingungen
Abb.	Abbildung
Acc	Akzeptor
Benzyl	o-Benzyl dimethylamin
Ber.	berechnet
t-Bu	<i>tert.</i> -Butyl
d	Dublett; Tag
d.h.	das heißt
DME	Dimethoxymethan
Do	Donor
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
eV	Elektronenvolt
Gem.	gemessen
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
i.Vgl.	im Vergleich
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
Lig	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
m	Multiplett
Naphthyl	1-Dimethylamin-8-naphthyl
n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

NMe ₂	Dimethylamin
NMR	nuclear magnetic resonance
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
pm	Pico-Meter
ppm	parts per million (Einheit von δ)
i-Prop	<i>iso</i> -Propyl
qp	quadratisch-pyramidal
Sdp.	Siedepunkt
s	Singulett
sep	Septett
Tab.	Tabelle
tbp	trigonal-bipyramidal
Tms	Trimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
t	Triplett
WW	Wechselwirkung
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung und Problemstellung

Die Erzeugung hochreaktiver Phosphorverbindungen (Phosphandiyle, kinetisch labile Phosphaalkine bzw. Diphosphor) erfolgt in der Regel unter Anwendung von Hochtemperatur-Pyrolysetechniken^[1], die intensive Studien an derartigen Spezies stark einschränken. Repräsentative Beispiele für die Hochtemperatursynthese von Phosphaalkinen sind die Erzeugung der thermolabilen Stammverbindung^[1], sowie des kinetisch stabilen *t*-Butyl-substituierten Derivats.^[1]

Die Stammverbindung $\text{HC}\equiv\text{P}$ konnte erstmals 1961 von Gier dargestellt werden; eine verbesserte Synthese stellt die Reaktionsfolge von Mathey et. al dar (Abb. 1).^[2]

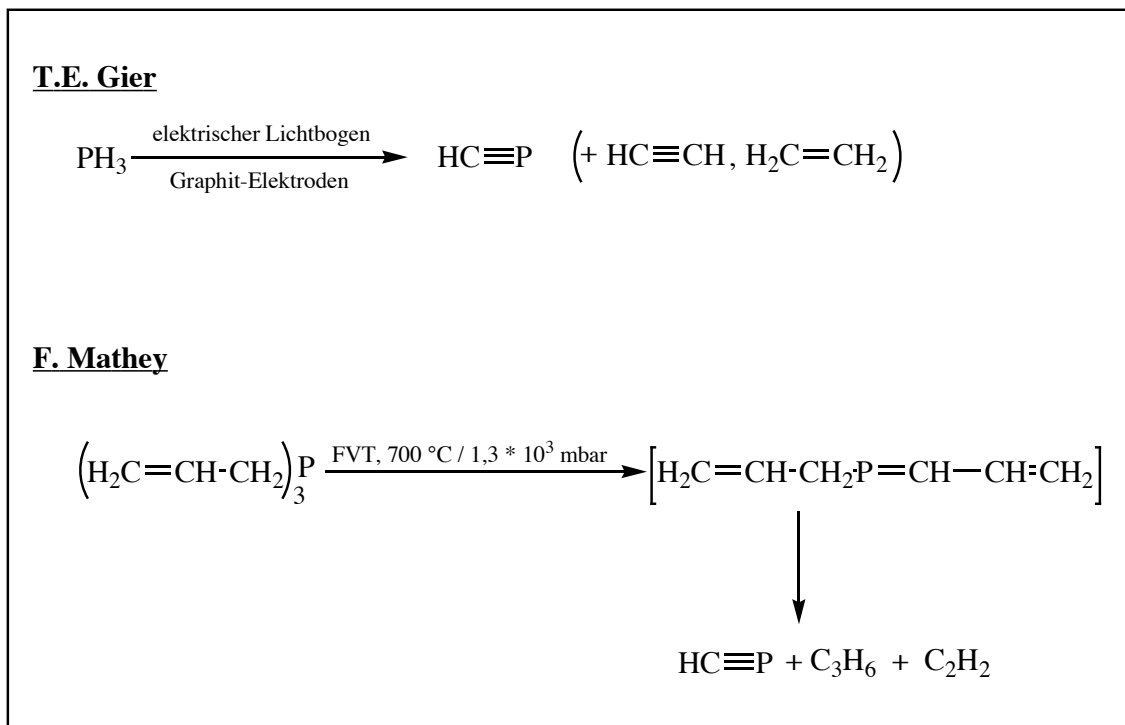


Abb. 1 Darstellungsmethoden für $\text{HC}\equiv\text{P}$

Das nach der Methode von Mathey erhaltene Phosphaalkin $\text{HC} \equiv \text{P}$ ist bis ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ längere Zeit in Toluol haltbar, so daß es möglich war, die ^{31}P , ^1H und ^{13}C -NMR-Daten experimentell zu bestimmen.^[2]

Abb. 2 beschreibt einen Weg, daß kinetisch stabilisierte tert-Butyl-substituierte Derivat, zu synthetisieren^[3],

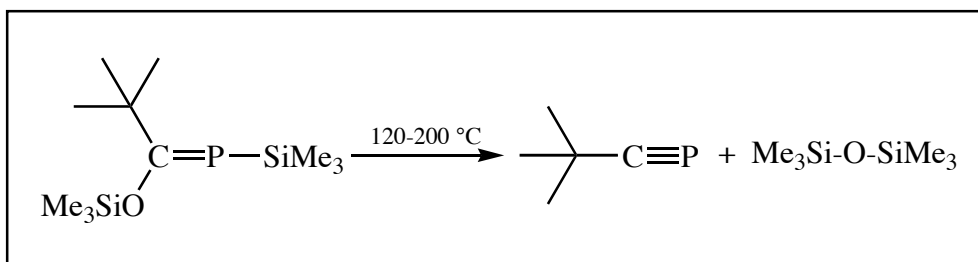


Abb. 2 Synthese von $t\text{-Bu-C}\equiv\text{P}$

Zwei Beispiele für die Erzeugung von Phosphandielen sind in Abb. 3 angeführt^[1]:

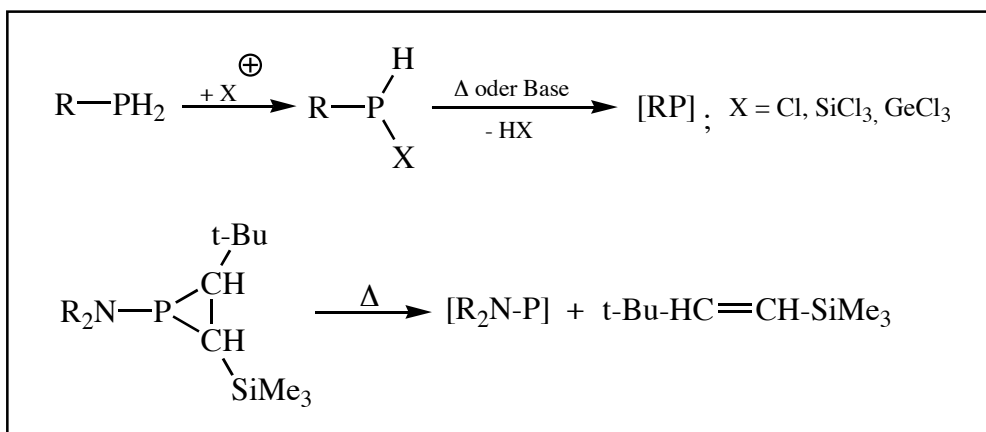


Abb. 3 Methoden zur Erzeugung von Phosphandielen

Erfahrungen zu Phosphandiyl-Abfangreaktionen konnten an spezifisch substituierten Phosphiranen und Phosphanen gesammelt werden (Abb. 4).^[4,5,6]

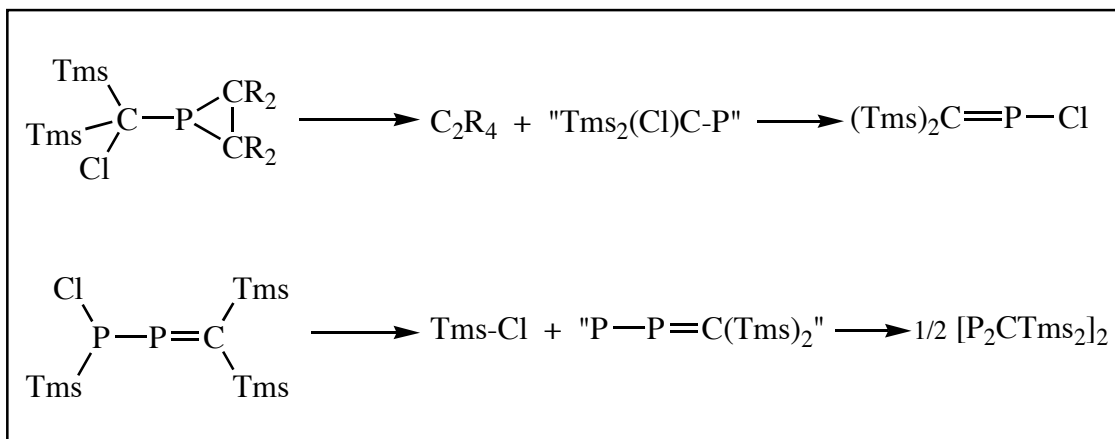


Abb. 4 Erfahrungen zu Phosphandiyl-Abfangreaktionen

Ziel der Arbeit ist das Studium zur intramolekularen Aktivierung von Phosphanen. Die an diesen Verbindungen gewonnenen Erkenntnisse sollen dann unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen zur Erzeugung von Phosphandiylen genutzt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sollen Verbindungen mit einer unterschiedlich starren Brücke zwischen einem Donor (Do) und einem (P)-Akzeptorzentrum synthetisiert und studiert werden, die aufgrund der Geometrie des Grundgerüsts zu einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung befähigt sind. Hierbei steht die Eliminierung einer nucleophilen Gruppe des Phosphorzentrums im Vordergrund des Interesses (Abb. 5 und 6).

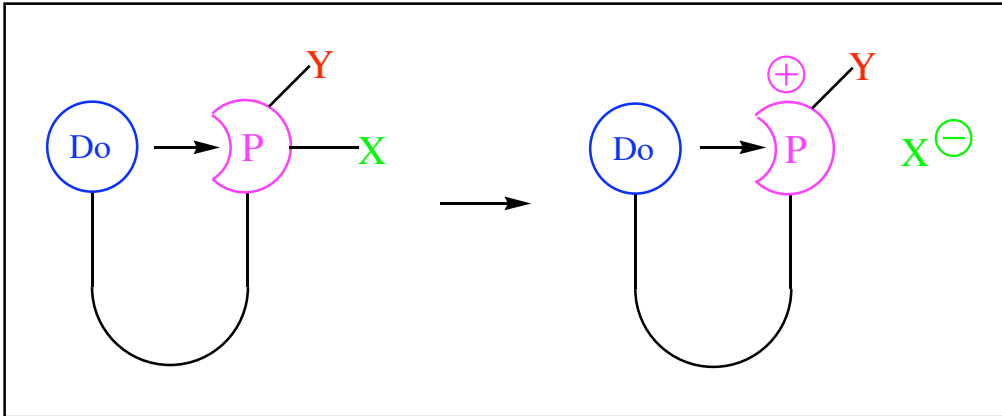


Abb. 5 Schematische Darstellung der Do-Acc-WW (1)

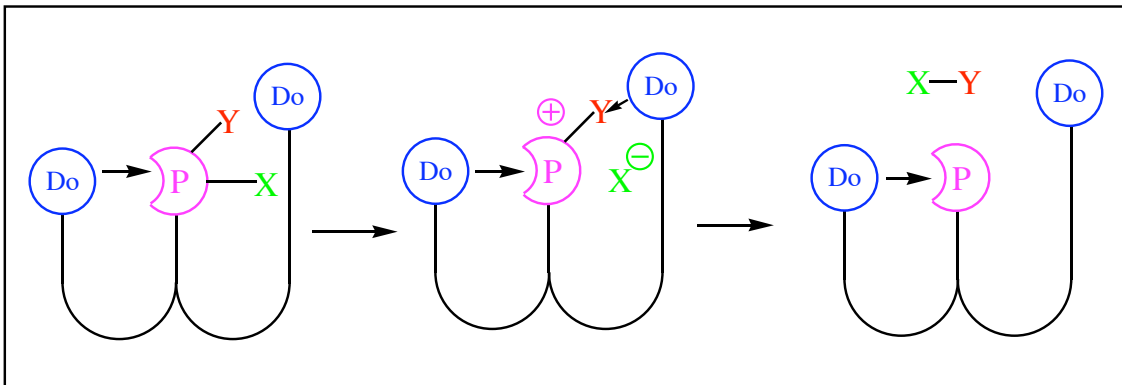


Abb. 6 Schematische Darstellung der Do-Acc-WW (2)

2. Umsetzung des allgemeinen Lösungsansatzes

An das Kohlenstoff-Grundgerüst sind die folgenden Voraussetzungen geknüpft:

Es sollte ein Verbindungssystem erschlossen werden, in dem schon eine funktionelle Gruppe vorhanden ist, welche eine ausreichende Lewis-Basizität aufweist. Weiterhin sollte die Verbindung die Möglichkeit zur Einführung eines dreiwertigen Phosphorzentrums in der räumlichen Nachbarschaft der Lewis-Base bieten, um eine Do \rightarrow Acc-Wechselwirkung zu ermöglichen.

Geeignet erscheinen in diesem Zusammenhang vorzugsweise Aromaten, die ein relativ starres Kohlenstoffgerüst und ein Lewis-Base-Zentrum (z.B. mit einem Aminrest) aufweisen, sowie die Möglichkeit zur Einführung eines Phosphorakzeptor-Zentrums in 4-Stellung erfüllen.

Repräsentative Beispiele hierfür sind die Aren-Liganden vom Typ (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl und (8-Dimethylamino-1-naphthyl) (Abb. 7).

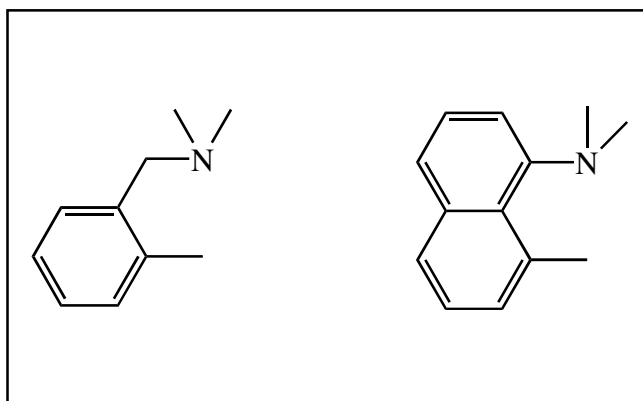


Abb. 7 Arene mit N-Donorsubstituenten

Derartige Liganden haben im allgemeinen in der organometallischen Synthese zur Verifizierung von Metallkomplexen Verwendung gefunden. Sie verfügen mit einem zweifach alkylierten Stickstoff über einen sehr harten Donor, der die Nucleophilie am Metallzentrum zu erhöhen vermag.^[7-12]

Desweiteren erlaubt die gewählte Geometrie des Ligandensystems dem Donor-Atom nur eine 1,4-Wechselwirkung zur Koordination.

In diesem Zusammenhang sei die Kristallstruktur des Organozinnhalogenids erwähnt, die ein penta-koordiniertes Zinnatom, als Folge von intramolekularer Koordination, aufweist (Abb. 8).^[13]

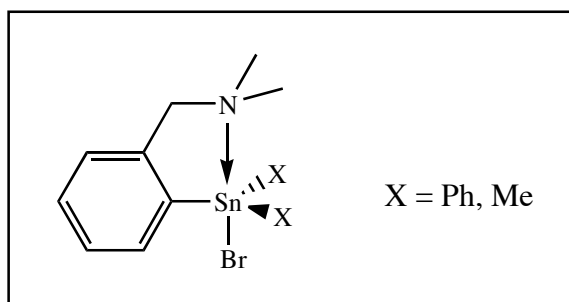


Abb. 8 Intramolekulare N-Sn-Wechselwirkung in (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-bromdimethyl(phenyl)-stannan

Der N-Sn-Br-Bindungswinkel beträgt 171° und ist damit nicht weit vom Idealwinkel von 180° für eine trigonal-bipyramidale Anordnung entfernt. Bemerkenswert ist außerdem, daß der axiale Sn-Br-Abstand (263 pm) 10 pm größer ist als Abstand einer Sn-Br-Einfach-Bindungslänge (Abb. 8).^[14]

Mit Verbindung (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-bromdimethyl(phenyl)-stannan vergleichbare Koordinationsverhältnisse zeigt die entsprechende Naphthylverbindung (Abb. 9). Die Organoliganden besetzen hierbei die äquatorialen, der Stickstoff und das Halogen-Atom die axialen Positionen. Das „lone pair“ des

Stickstoffatoms tritt als Konsequenz der gegebenen Geometrie in eine Wechselwirkung mit dem Zinnatom (Sn-N: 249,6 pm, Sn-Br: 266 pm, Winkel NSnBr: 171,5°), was zu einer Schwächung der Sn-Br-Bindung führt (Abb. 9).^[15, 16]

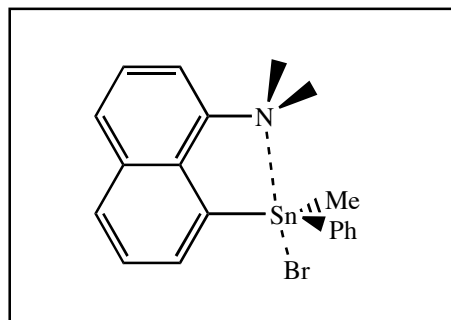


Abb. 9 Intramolekulare N-Sn-Wechselwirkung von N,N-Dimethylamimomethyl-naphthyl-bromomethylphenyl-stannan

3. Erkenntnisse aus der Silicium-Chemie

Auf dem Gebiet der Silicium-Chemie sind auf Grund der gegenüber dem Zinn stärker ausgeprägten Akzeptor-Eigenschaften des Siliciums in der Koordinationszahl 4 umfangreiche Studien zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen durchgeführt worden (Abb. 10).^[17, 18, 19]

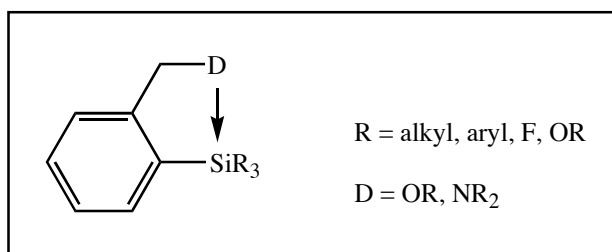


Abb. 10 Schematische Darstellung verschiedener Silankomplexe

Die mit der Do-Acc-Wechselwirkung einhergehende Erhöhung der Koordinationszahl am Silicium äußert sich wie ein Vergleich der Silane A und B zeigt im ²⁹Si-NMR-Spektrum in einer signifikanten Hochfeldverschiebung des NMR-Signals (Abb. 11).^[20]

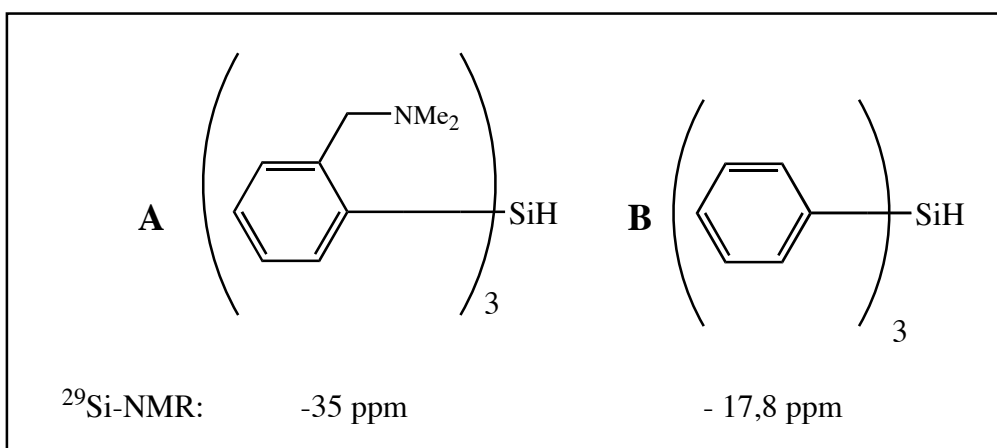


Abb. 11 ²⁹Si-NMR-Verschiebung in den Verbindungen A und B

Die mit dem Silicium in Wechselwirkung tretenden Lewis-Basen können nach der Klassifizierung von *Pearson* in harte und weiche Donoren eingeteilt werden.^[21, 22]

Als hart bezeichnet man in diesem Zusammenhang Basen wie NH_3 oder OH_2 , als weich werden PH_3 und SH_2 klassifiziert.^[23]

Durch ihren induktiven Effekt erniedrigen sie die Ladungsdichte am Silicium. Dies ist verbunden mit einer Absenkung des LUMO's, was einer Erhöhung der Lewis-Acidität entspricht.

Das Silan besitzt zwei Sets von zweifach entarteten MO's (t_2 mit T_d -Symmetrie), gebildet aus den p-Orbitalen am zentralen Si-Atom und den damit verbundenen H-Atomen. Das s-Orbital des Siliciums bildet ein bindendes und antibindendes MO (a_1) mit dem benachbarten Wasserstoffatom.

Im Donor-Akzeptor-Komplex transferiert der Donor Elektronendichte von seinem n-Orbital (a_1) („*lone pair*“) in antibindende Orbitale (a_1) des Si-Fragments. Eine solche Donor-Akzeptor-Wechselwirkung kann nun mit einer Erniedrigung des Ionisierungspotentials des Donor-Orbitals gesteigert werden. Dies bedeutet, dass PH_3 (9,9 eV) ein besserer Donor als NH_3 (10,9 eV) sein sollte und OH_2 (12,6 eV) ein schlechterer Donor als SH_2 (10,5 eV) darstellt.

Weiterhin steigt eine HOMO-LUMO-Wechselwirkung mit der Erniedrigung der LUMO-Energie des Silans. Dies kann mit der Verwendung von elektronegativen Substituenten erreicht werden.^[23, 24]

Im allgemeinen bilden die betrachteten Addukte (Abb. 12) eine trigonal-bipyramidale Struktur aus, wobei der Abstand r einen wichtigen Bindungsparameter darstellt. Weiterhin ist es von Bedeutung zwischen equatorial (R^2 , R^3 und R^4) und/oder axial (R^1) gebundenen Akzeptorsubstituenten zu unterscheiden.

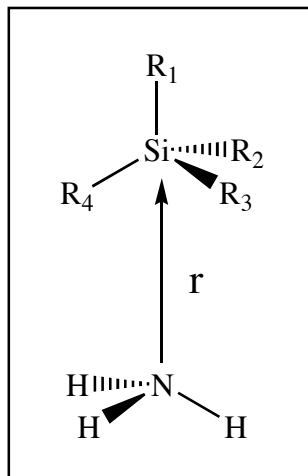


Abb. 12 Adduktbildung zwischen einem Silan und NH_3

Quantenchemische Rechnungen (MP2(fc)/6-31g** plus zero-point vibrational energy correction) an Silanen, R_4Si ($\text{R} = \text{H}, \text{F}$) zeigen, daß der formale Ersatz von Wasserstoff durch Fluor zu einer Verstärkung der Do \rightarrow Acc-Wechselwirkung führt. Damit einher geht ein Anstieg in der Bindungsenergie (Tab. 1).^[23]

Donor	Substituent	r [pm]	Addukt-Energie [kcal/mol]
NH_3	$\text{R} = \text{H}$	310	0,9
	$\text{R} = \text{F}$	211	8,5
OH_2	$\text{R} = \text{H}$	326	0,9
	$\text{R} = \text{F}$	264	4,0

Tab. 1 Ergebnisse der Quantenchemischen Rechnungen bei unterschiedlich substituierten Silanen

Weiterhin zeigen die Rechnungen, daß ein F-Atom in der axialen Position einen stärkeren Akzeptoreffekt induziert, als in der equatorialen Position.^[23]

Dies spiegelt die allgemeine Aussage, daß elektronegative Substituenten bevorzugt die axialen Positionen bei trigonal-bipyramidalen Geometrien einnehmen, wieder.

Der entscheidende Faktor für die zu beobachtende Gleichgewichtsgeometrie und die damit verbundene Bildung einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist jedoch bei gegebener Konformation des Kohlenstoffgerüsts der Chelat-Effekt (Abb. 13).

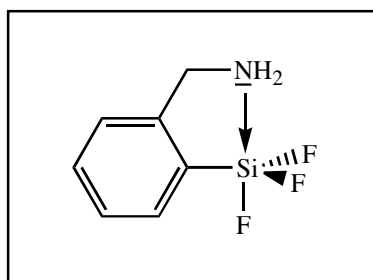


Abb. 13 Beispiel eines Do-Acc-Komplexes eines Silans

Eine Folge dieser „Hyperkoordination“ am Silicium ist, daß diese Verbindungen eine gesteigerte Reaktivität gegenüber Nucleophilen ausweisen (Abb. 14).^[25]

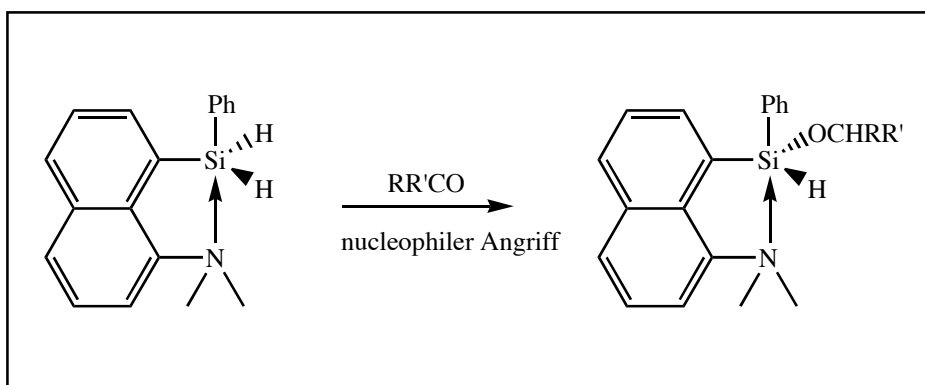


Abb. 14 Reaktionsverhalten eines hyperkoordinierter Silans

Die intramolekulare Koordination bietet eine Möglichkeit zur Stabilisierung von Organosilicium-Ionen (Abb.15).

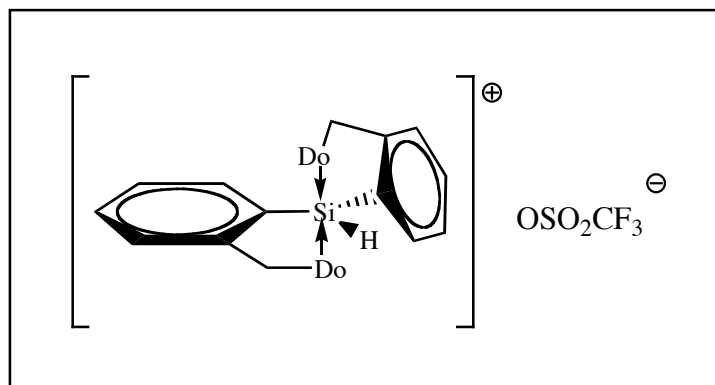


Abb. 15 Stabilisierungsmöglichkeit eines Siliceniumions

Das Siliceniumkation weist im Falle für Do = OMe eine nahezu perfekte trigonal-bipyramidale Geometrie auf; die Si-O-Abstände sind mit 192 pm für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen dieser Elementkombination vergleichsweise kurz.^[26]

Das neben der Wahl des „richtigen“ Donors auch der Wahl des Kohlenstoff-Gerüsts eine entscheidende Funktion zukommt, zeigt das folgende Beispiel (Abb. 16).

Das resultierende Silicenium-Ion bildet sich im ersten Schritt durch eine Salzeliminierung (LiCl), wobei nur ein Stickstoff-Donor mit dem Siliciumatom in Wechselwirkung tritt; in einem zweiten Schritt erfolgt die Abspaltung eines weiteren Chlorid-Ions vom Silicium durch die Koordination der zweiten Stickstoff-Donorfunktion.

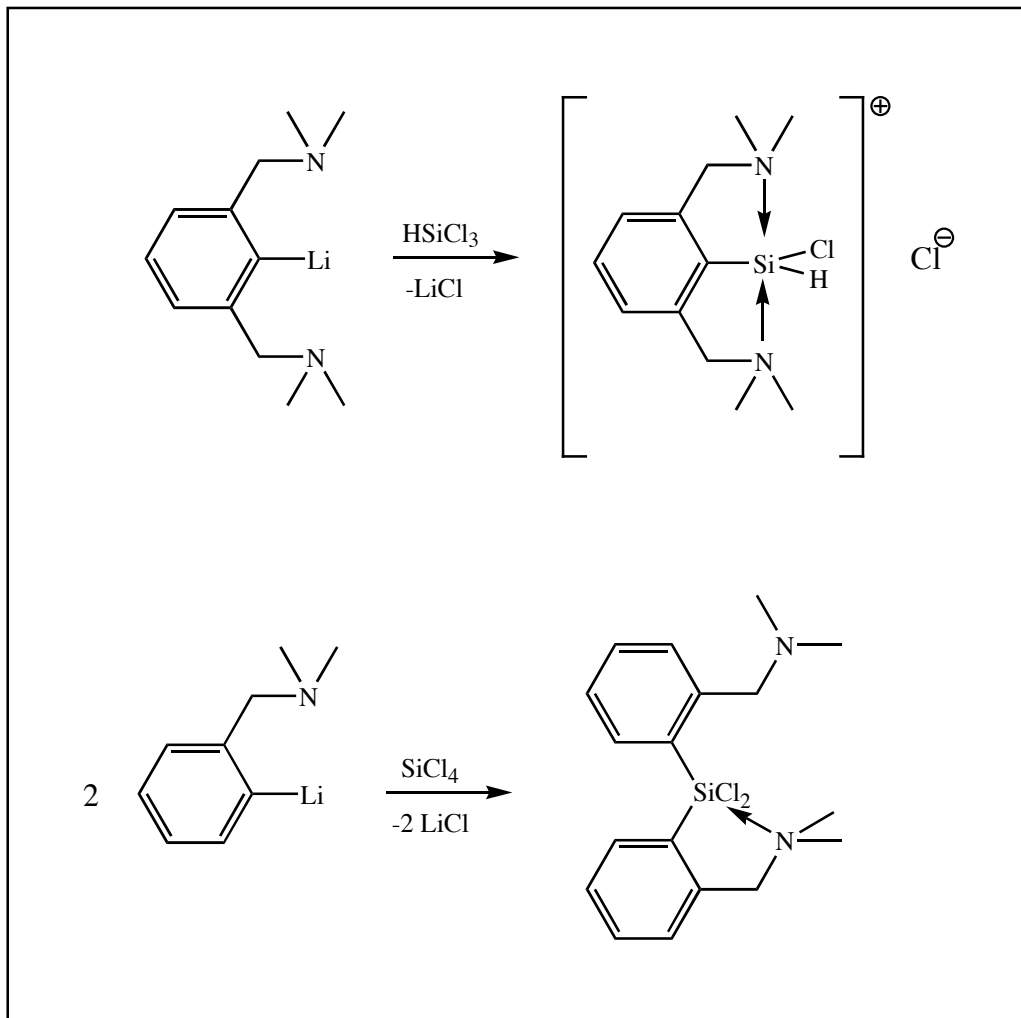


Abb. 16 Einfluß des Kohlenstoffgerüsts auf das Reaktionsprodukt

Bemerkenswerterweise erhält man im Gegensatz dazu, wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab, bei Verwendung von N,N-Dimethylaminomethyl-benzol als Ligand ein kovalent gebautes Endprodukt, in welchem nur eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Silicium und den beiden Stickstoffatomen zu beobachten ist.^[27]

4. Donor-stabilisierte Verbindungen der höheren Homologe des Phosphors

Neben den Erfahrungen mit intramolekular donorstabilisierten Siliciumverbindungen, wurden auch die schweren Homologen des Phosphors (As, Sb) untersucht, da man hoffte, derartige Verbindungen als Precursoren für Metallausscheidungen in der Halbleitertechnik zu nutzen.^[28]

4.1. Verbindungen vom Typ (Lig)₃E

Im Vergleich zu den Untersuchungen an Silicium-Verbindungen belegt das Studium der intramolekularen Do → Acc-Wechselwirkungen von Elementen der Gruppe 15, daß in der Regel keine ausgeprägten intermolekularen Do → (As, Sb)Wechselwirkungen gebildet werden.

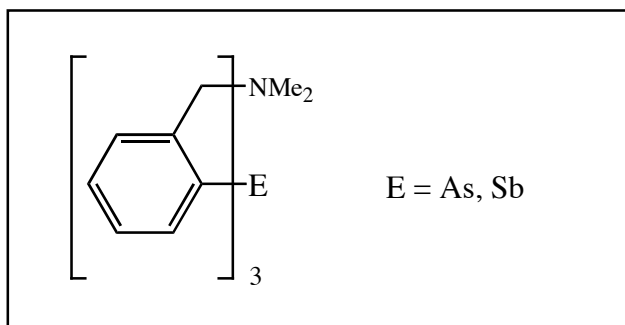


Abb. 17 Untersuchte (Lig)₃E-Verbindungen von As und Sb

So zeigen Strukturuntersuchungen an Verbindungen des Typs (Abb. 17), daß die E-N-Abstände (E = As, Sb) beider Verbindungen im Bereich von van der Waals-Wechselwirkungen angesiedelt sind (As-N = 293-303; Sb-N = 303-304 pm).^[28, 29]

4.2. Verbindungen vom Typ (Lig)₂EX

In den Verbindungen vom Typ (Lig)₂SbCl besitzt das Zentralatom eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur (Abb. 18)

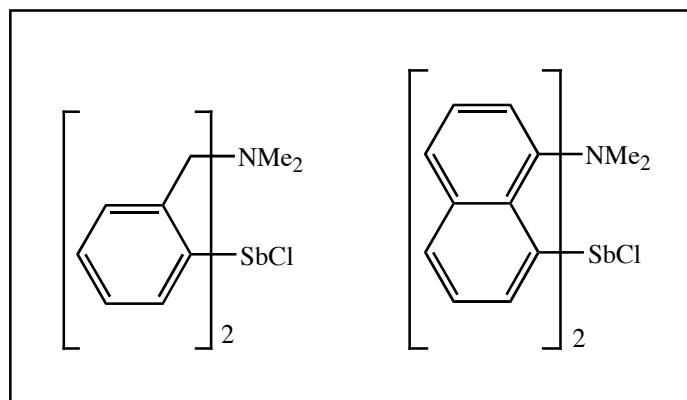


Abb. 18 N-Donorstabilisierte Sb-Verbindungen vom Typ (Lig)₂EX

Im Fall der betrachteten Stibane mit zwei N-Donorliganden zeigt sich, daß ein Donor relativ stark am Antimonatom koordiniert ist, während der zweite Donorligand nur sehr schwache Wechselwirkung mit dem Metallatom eingeht. (Benzyl)₂Sb-Cl; Sb-N1 = 246 vs. Sb-N2 = 321 pm bzw. (Naphthyl)₂SbCl, Sb-N1 = 252 vs. Sb-N2: 290 pm).^[28, 30]

4.3. Verbindungen vom Typ (Lig)EX₂

Die Anwesenheit von zwei elektrofugen Abgangsgruppen in den Do-Acc-Verbindungen vom Naphthyltyp führen zu einer relativ starken N(Donor)-As bzw. Sb(Akzeptor)-Wechselwirkung. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Silicium-System wonach elektronegative Substituenten, aufgrund der Absenkung des LUMO's am Silicium starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ausbilden können.

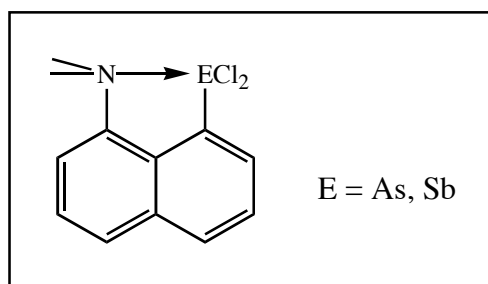


Abb. 19 As und Sb-Verbindungen vom Lig-EX₂

So zeigt z.B. das Naphthylderivat (Abb. 19) einen N-As-Abstand von 235 (As), 246 (Sb) pm (Einfachbindungslänge: 191 bzw. 211 pm). Gleichzeitig wird für die *trans* As(Sb)-Cl-Bindung mit 234 (250) pm ein vergleichsweise langer As(Sb)-Cl-Abstand beobachtet.^[30, 31, 32]

5. Ausgewählte Ergebnisse zu Donor-stabilisierten Phosphor(III)-Verbindungen

5.1. Verbindungen vom Typ (Lig)₃P

Im Folgenden sind einige repräsentative Ergebnisse zu intramolekularen N (Donor)-P (Akzeptor)-Wechselwirkungen zusammengefaßt.

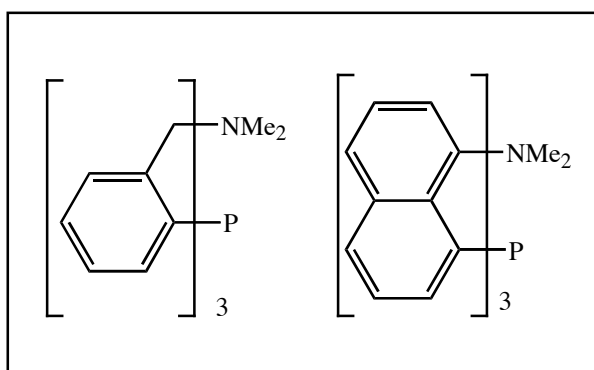


Abb. 20 untersuchte (Lig)₃P-Systeme

In den Verbindungen vom Naphthyl- und Benzyl-Typ (Abb. 20) deuten die N-P-Abstände nur auf schwache N-P-Wechselwirkungen hin. So findet man im Falle des Naphthyl substituierten Systems für N-P Werte von 280-285 pm und im Benzyl substituierten Werte von 300-307 pm (van der Waals-Abstand N-P 340 pm).

Für beide Verbindungen wurde für das Zentralatom ein dreifach überkappter Tetraeder gefunden, in dem das „lone pair“ des Stickstoffatoms in einer trans-Anordnung zu einer P-C-Bindung steht.

In Lösung zeigen beide Verbindungen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber MeI (Abb. 21), während (Naphthyl)₃P seine intramolekulare Koordination beibehält, liegt bei (Benzyl)₃P ein Gleichgewicht zwischen einer zweifach- und einer drei-

fach-koodinierten Form vor. So liefert $(\text{Benzyl})_3\text{P}$ das Ammoniumsalz, während sich $(\text{Naphthyl})_3\text{P}$ sehr langsam zum Phosphoniumsalz umsetzt.^[33-36]

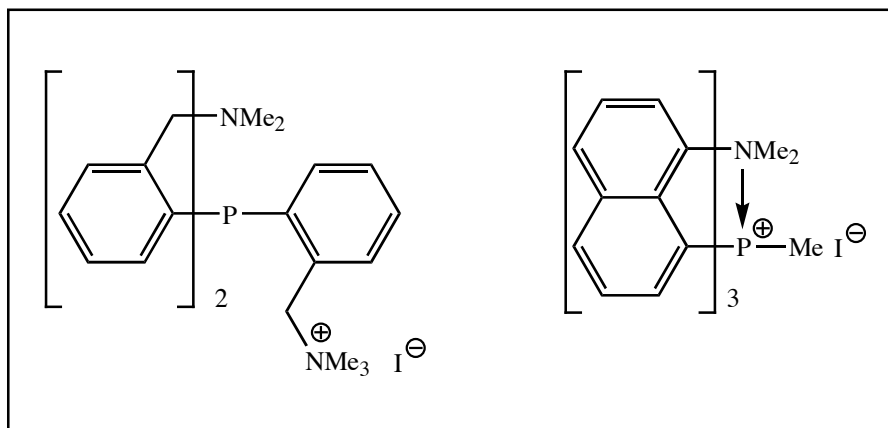


Abb. 21 Reaktionsverhalten unterschiedlicher $(\text{Lig})_3\text{P}$ -Verbindungen mit MeI

5.2. Verbindungen vom Typ $(\text{Lig})\text{PR}_1\text{R}_2$

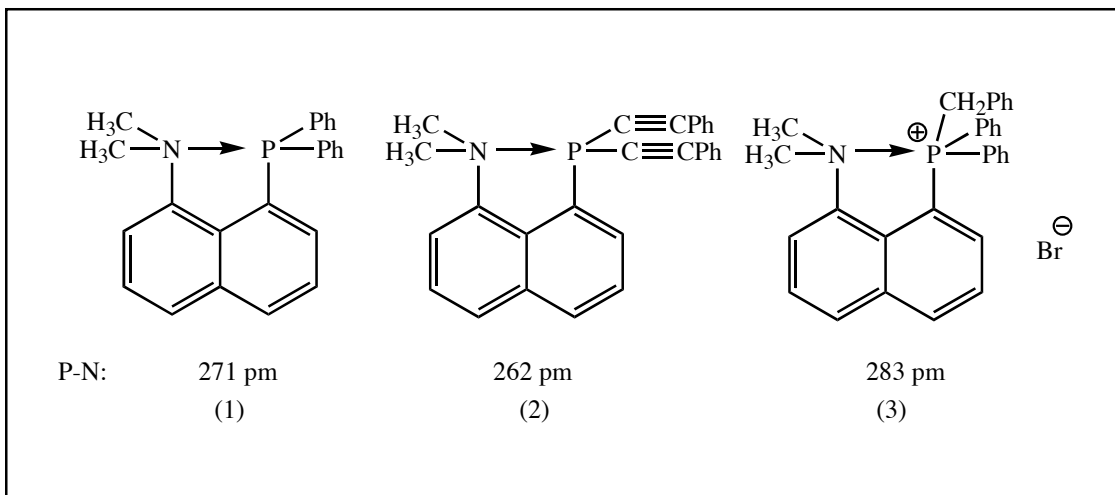


Abb. 22 Beispiele verschieden substituierter P -Verbindungen vom Typ $(\text{Lig})\text{PR}_1\text{R}_2$

In den Naphthylderivaten (Abb. 22) ist das „*lone pair*“ des Stickstoffatoms im Festkörper jeweils in *trans* Position zum Phosphoratom einer P-Phenyl-C bzw. P-Alkin-C-Bindung angeordnet.

Die Strukturen zeigen für die Geometrie am Phosphoratom eine leicht deformierte pyramidale Konformation. Diese läßt sich als eine einfach überkappte Tetraedergeometrie beschreiben, in welcher der Phosphor, unter Einbeziehung seines „*lone pairs*“, im Falle der Phosphan-Verbindungen (1 und 2) pseudo [4+1], bzw. in der Phosphoniumverbindung (3) [4+1] koordiniert ist.^[35, 36]

Die N-P-Abstände liegen mit 271 pm (1), 262 pm (2) und 283 pm (3) deutlich unter dem van der Waals-Abstand von 340 pm dieser Atome.

5.3. Phosphor-Verbindungen mit zwei Donorzentren

Verbindungen mit dem 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-phenyl Substituenten als Donor-Liganden sind bezüglich ihrer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eingehend untersucht worden. Hierzu gehört das (2,6-Bis-(dimethylamino-methyl)-phenyl)-diphenylphosphan, in dem ein Amin-Ligand als Donor gegenüber dem Phosphor fungiert (durch Elementaranalyse (C, H, P) und NMR-Studien (¹H, ¹³C, ³¹P) bewiesen) (Abb. 23).^[37]

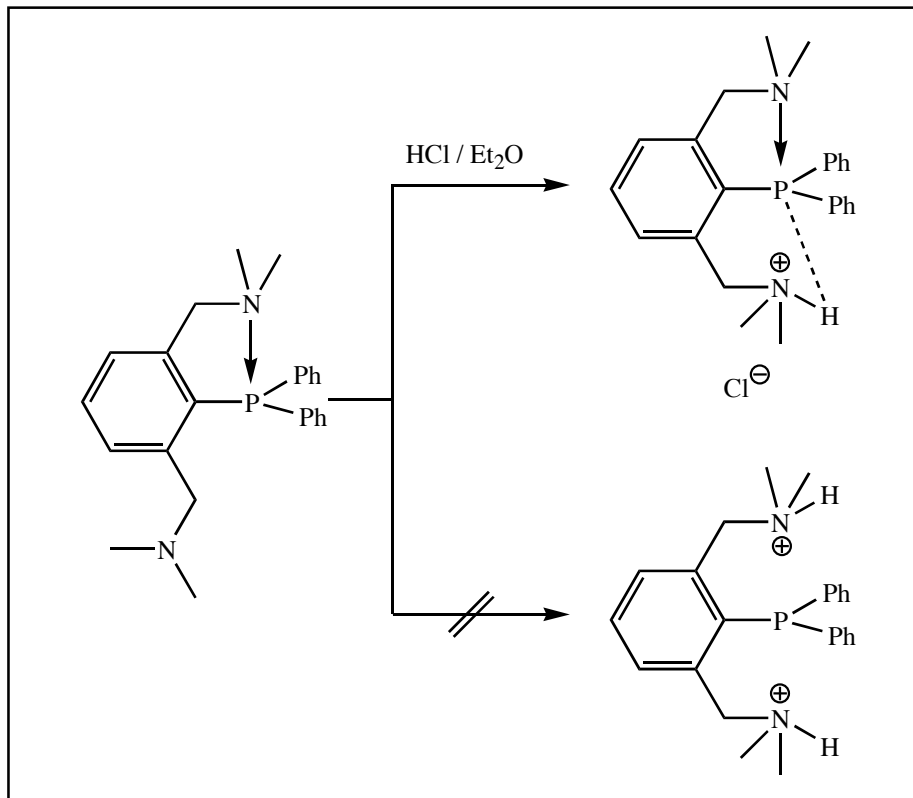


Abb. 23 Reaktion von 2,6-Bis-(dimethylamino-methyl)-phenyl)-diphenyl-phosphan mit HCl

Das 2,6-Bis-(dimethylamino-methyl)-phenyl)-diphenyl-phosphan wird durch Brönsted-Säuren glatt am Aminstickstoff protoniert, darüber hinausgehende Protonierung unter Aufhebung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung wird nicht beobachtet, was als Indiz für eine $N \rightarrow P$ -Wechselwirkung gewertet wird.^[37]

Die Verifizierung des entsprechenden Chlor(phenyl)phosphan-Derivats durch Umsetzung von 2,6-Bis-(dimethylamino-methyl)-phenyl-lithium mit Dichlorphenylphosphan gelingt indes nicht. Die Anwesenheit einer „guten“ Abgangsgruppe am Phosphor führt hier zur Bildung des Phosphenium-Ions, das durch zwei Amin-Donorliganden stabilisiert wird (Abb. 24).^[35]

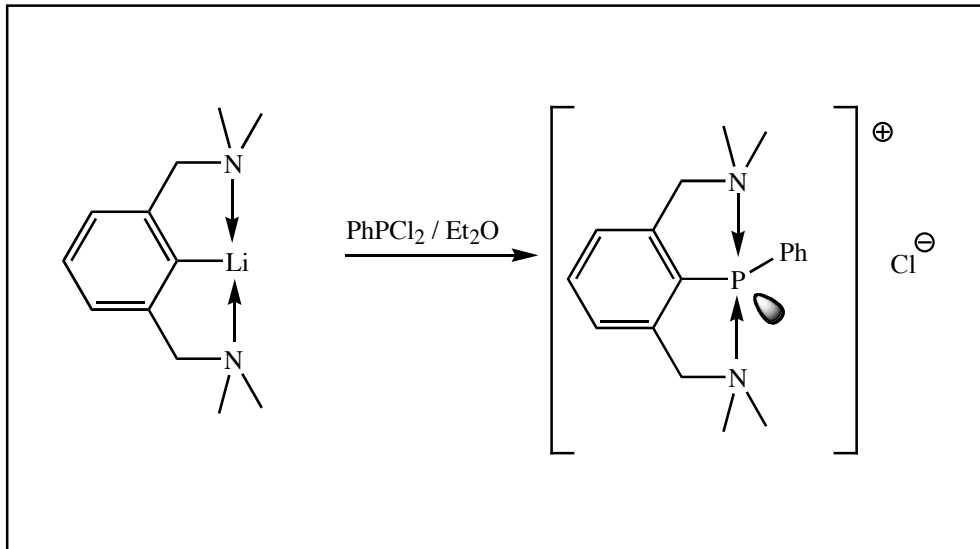


Abb. 24 Darstellung eines Donorstabilisierten Phospheniumions

Die Reduktion des Phospheniumions Chlorids mit LiAlH_4 führt zu einem sekundären Phosphan, das sich seinerseits durch Hydrid-Abstraktion mittels $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{PF}_6^-$ wieder in das neutrale Phosphan überführen läßt (Abb. 25).^[35,37]

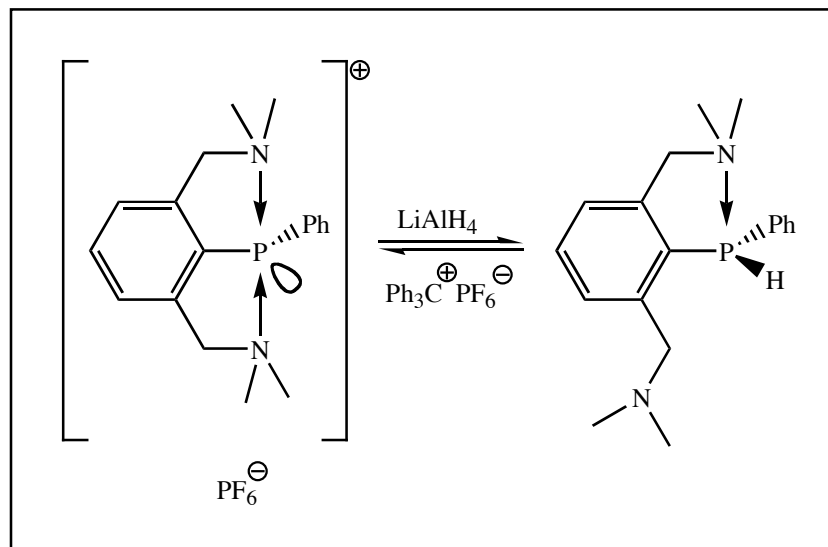


Abb. 25 Reduktion des Phospheniumions zu einem neutralen Phosphan

Ein bemerkenswertes Ergebnis konnte mit der Stabilisierung eines PH-Phospheniumions erbracht werden. Hierzu wurde 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-phenyl-lithium im ersten Schritt mit PCl_3 zur Dichlorverbindung umgesetzt und in einem zweiten Schritt mit einem großen Überschuß DiBALH zur entsprechenden PHCl-Verbindung reduziert. Der Beweis, daß es sich bei 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-phenyl-chlorphosphan eindeutig um ein donorstabilisiertes Phospheniumsalz handelt, konnte, nach Austausch des Chloridions gegen PF_6^- als Gegenion, durch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht werden (N-P: 208 bzw. 207 pm).^[35, 38]

6. Eigene Untersuchungen an Phosphor (III)-Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden folgenden Ligandensysteme mit unterschiedlichem Substitutionsmuster am Phosphor sowie verschiedenen Donoren (NMe_2 , OMe) im weiteren untersucht (Abb. 26).

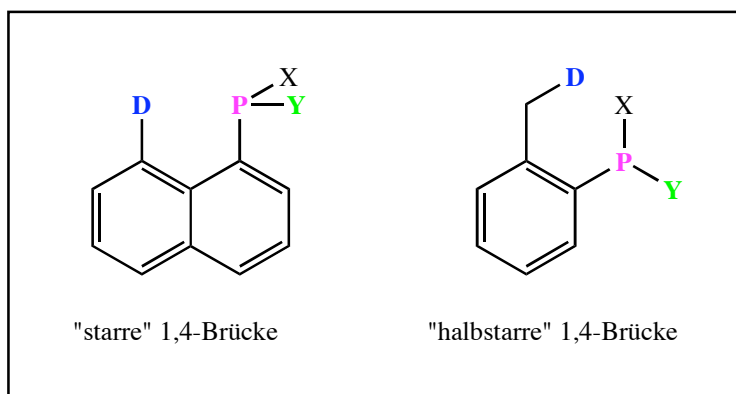


Abb. 26 verwendete Ligandensysteme

Die Verbindungssysteme unterscheiden sich dahingehend, daß im Falle des Naphthyl-Liganden eine „starre“ 1,4-Brücke zwischen dem Donor und dem Phosphoratom vorliegt, während Derivate mit dem Benzyl-Liganden eine „halbstarre“ 1,4-Brücke zwischen dem N-Donor und P-Akzeptor aufweisen.

6.1. Phosphor (III)-Verbindungen mit einer „starren“ 1,4-Brücke

Da eine Direktsynthese von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-lithium mit PCl_3 nur zu einem nicht aufzutrennenden Gemisch von Mono-, Di- und Trisubstituiertem Produkt führte, wurde ein Weg über eine Schutzgruppensynthese gewählt.

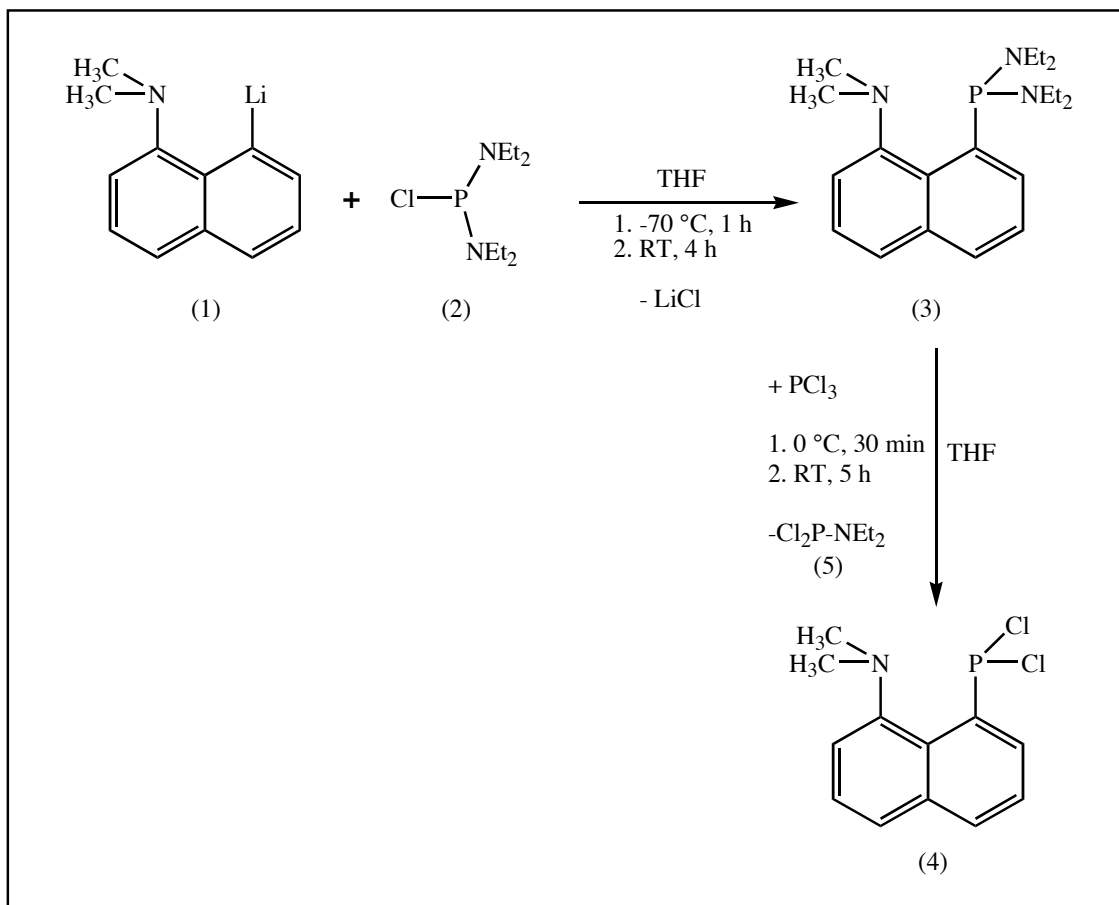


Abb. 27 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**)

Bei dieser wurden Dialkylaminogruppen verwendet, da sie sich als Schutzgruppen am Phosphor bewährt haben.^[39]

Mittels Phosphortrichlorid können sie nachfolgend wieder leicht entfernt werden, wobei man zur entsprechenden Dichlorverbindung kommt (Abb. 27).

Der erste Reaktionsschritt, die Umsetzung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl) lithium (**1**) mit Bis(diethylamino)chlorphosphan (**2**) zu Bis(diethylamino)-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (**3**), verlief indes unvollständig. Es wurden neben (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(diethylamino)-phosphan (**3**) die Bildung einer Reihe nicht näher zu identifizierende Nebenprodukte beobachtet, wobei die Ausbeute an (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(diethylamino)-phosphan (**3**) etwa 30% betrug. Durch Optimierung der

Reaktion (sofortige Weiterverarbeitung des Li-Salzes, kürzere Reaktionszeit) gelang es die Ausbeute auf 71% zu steigern.

Versuche, durch Verwendung der Schutzgruppe Bis(diisopropylamino)chlor-phosphan (6) auf entsprechendem Wege ein Diisopropylaminderivat (7) in höheren Ausbeuten (34%) zu erhalten blieben ohne Erfolg (Abb. 28).

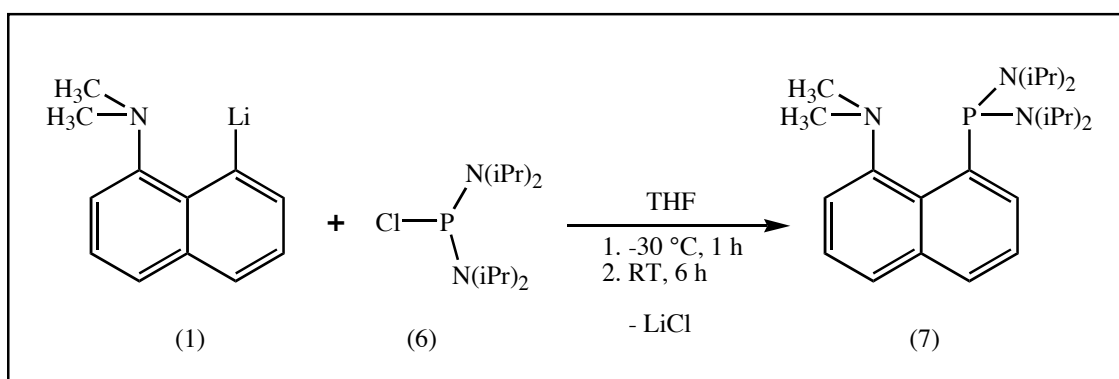


Abb. 28 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(diisopropylamin)-phosphan (7)

Trotz der experimentellen Schwierigkeiten die Bisamino(naphthyl)phosphane in reiner Form zu isolieren, verlief die Umsetzung von Verbindung **3** mit Phosphortrichlorid in der erwarteten Weise unter Bildung der Zielverbindung (**4**) (³¹P-NMR: $\delta = 129,4$ ppm). Durch Umkristallisation aus THF bzw. aus Acetonitril, konnten Kristalle erhalten werden, die den Anforderungen für eine Röntgenstrukturanalyse genügten.

Abb. 29 zeigt den Strukturplot von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (4)

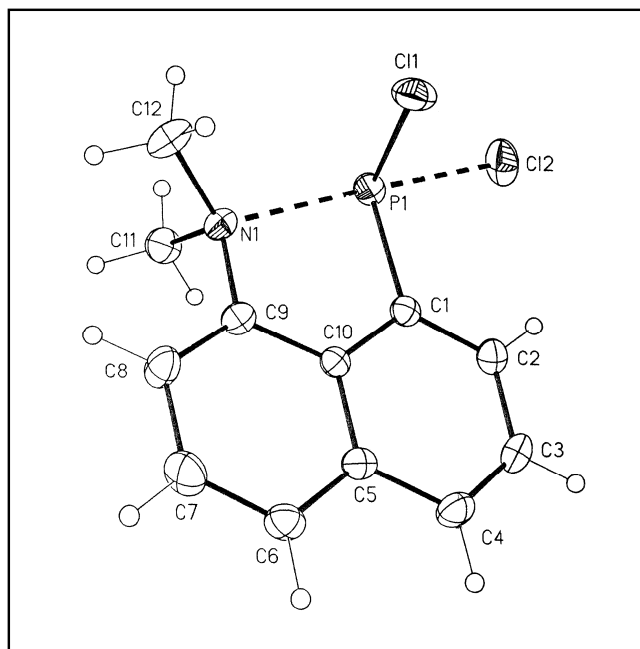


Abb. 29 Strukturplot der Verbindung 4

In Tabelle 2 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt*).

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
Cl (1) - P (1)	209,8 (5)	C (1)-P (1)-Cl (1)	98,4 (5)
Cl (2) - P (1)	220,6 (5)	C (1)-P (1)-Cl (2)	96,7 (5)
P (1) - C (1)	184,8 (14)	Cl (2)-P (1)-N (1)	178,3 (4)
P (1) - N (1)	232,2 (13)	Cl (1)-P (1)-Cl (2)	92,5 (2)
C (9) - N (1)	144,7 (18)		

Tab.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 4

*¹) Der vollständige Datensatz zur Struktur befindet sich im Anhang.

Die Verbindung liegt im Kristall monomer vor. Es wurden keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen festgestellt.^[40, 41]

Der aus den Atomen N (1), P (1), C (1), C (10) und C (9) gebildete Fünfring besitzt eine fast planare Geometrie. Das Phosphoratom besitzt unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidal Koordination, in dem das Amin Stickstoffatom und das dazu *trans* ständige Chloratom Cl (2) jeweils die Spitzen der Pyramide bilden und das Chloratom Cl (1) sowie das „*lone pair*“ des Phosphoratoms und das Kohlenstoffatom C (1) die equatorialen Positionen einnehmen.

Der Bindungswinkel Cl (2)-P(1)-N (1) ist mit 178 ° fast am Idealwinkel von 180 °, so daß diese drei Atome ein nahezu lineare Anordnung aufweisen.

Der Bindungsabstand P(1)-N(1) beträgt 232 pm und weist auf eine koordinative Wechselwirkung zwischen diesen Atomen hin.^[42]

Mit dieser Stickstoffkoordination einher geht eine Schwächung der P(1)-Cl(2)-Bindung, die sich in einer Bindungslänge von 221 pm (Summe der Kovalenzradien von P und Cl = 209 pm) äußert. Die in der Basis der Pyramide liegende Cl (1)-P (1)-Bindungslänge liegt mit 209 pm im Erwartungsbereich einer normalen P-Cl-Einfachbindung (209 pm). Die Bindungslängen N (1)-C (9) weisen mit 144,7 pm und P (1)-C (1) mit 184,8 pm keine Auffälligkeiten auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt in Lösung bei 25 °C für die Methylgruppen nur ein Singulett ($\delta = 2,8$ ppm). D.h. im Gegensatz zum Festkörper sind die beiden Methylgruppen nicht diastereotop, woraus sich für die N(Donor)-P(Akzeptor)-Bindung ein Wert von < 20 kcal/mol abschätzen läßt.

Beobachtungen an substituierten Aminophosphanen haben gezeigt, daß sich diese Verbindungen durch Trifluormethylsulfonysäure leicht substituieren lassen (Abb. 30).^[43, 44]

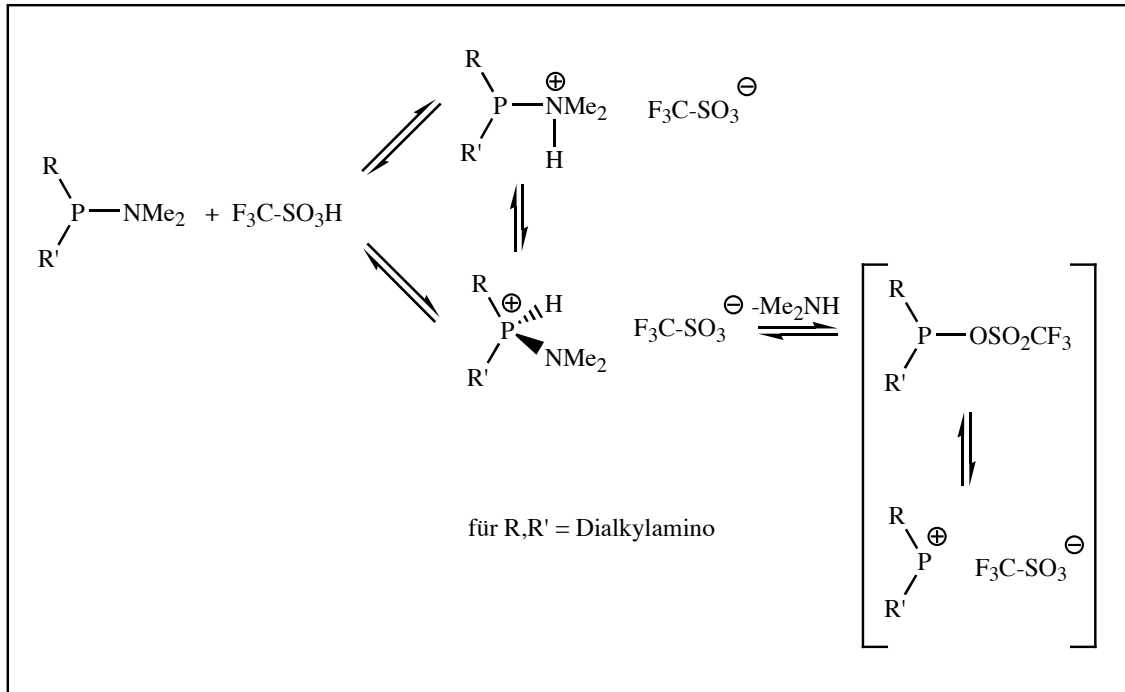


Abb. 30 Gleichgewichtsreaktion von Aminophosphanen mit Trifluormethansulfonysäure

Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, daß das Reaktionsprodukt in Lösung lösungsmittelabhängig als Solvenz separiertes Ionenpaar vorliegt. Es sollte daher ebenfalls möglich sein Verbindung **4** in ein donorstabilisiertes Phosphoniumkation zu überführen (Abb. 31).

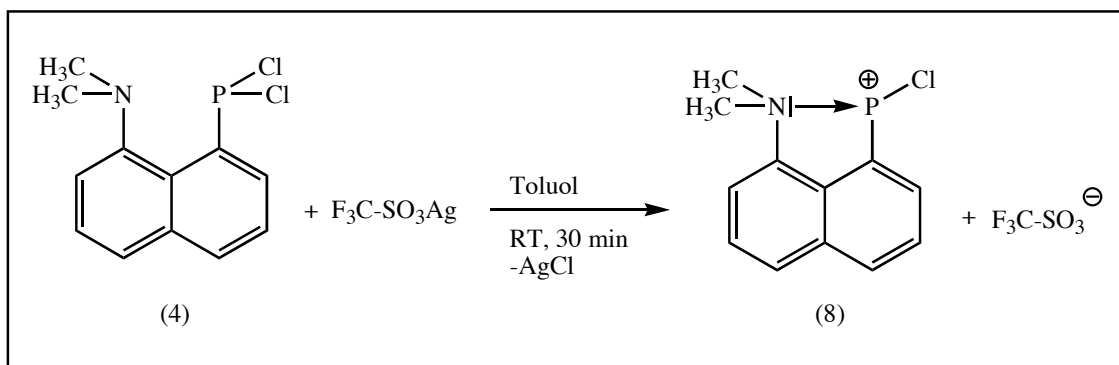


Abb. 31 Reaktion von Verbindung **4** mit $\text{AgO}_3\text{S-CF}_3$

Hierzu wurde (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**), gelöst in Toluol, mit Silbertriflat bei Raumtemperatur versetzt. Schon nach wenigen Minuten fiel ein weißer Niederschlag aus, der als Silberchlorid identifiziert werden konnte. Nach Abtrennung des entstandenen Silberchlorids und Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab eine ^{31}P -NMR-Kontrolle eine deutliche Tieffeld-Verschiebung des Phosphorsignals von $\delta^{31}\text{P} = 129,3$ ppm in **4** nach $\delta = 183,7$ ppm.

Zum gleichen Ergebnis gelang man, wenn man Verbindung **4** mit der Lewis Säure AlCl_3 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur umsetzt (Abb. 32).^[45]

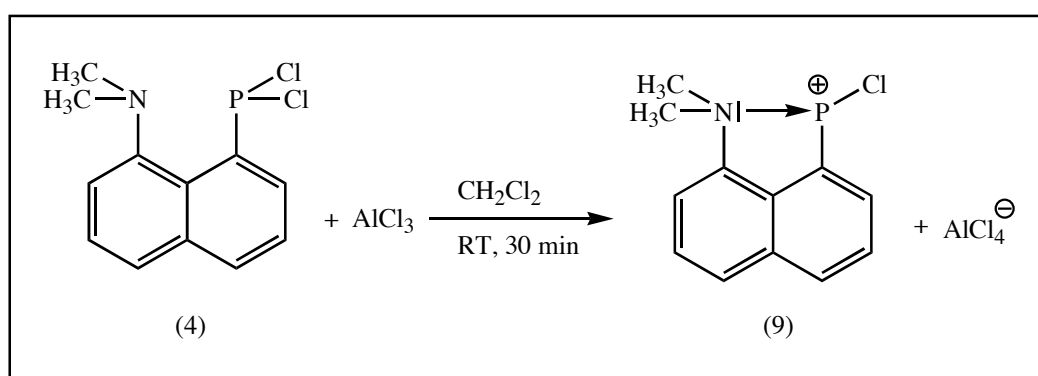


Abb. 32 Reaktion von Verbindung **4** mit AlCl_3

Die Entfernung des Lösungsmittels lieferte einen hellgelben feinkristallinen Niederschlag, der auch nach Umkristallisationsversuchen jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle lieferte.

Besonders reizvoll erschien die Synthese des primären Phosphanderivats **10**, dessen Zugang durch Umsetzung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**) mit Lithiumaluminiumhydrid bei -50°C realisiert wurde (Abb. 33).

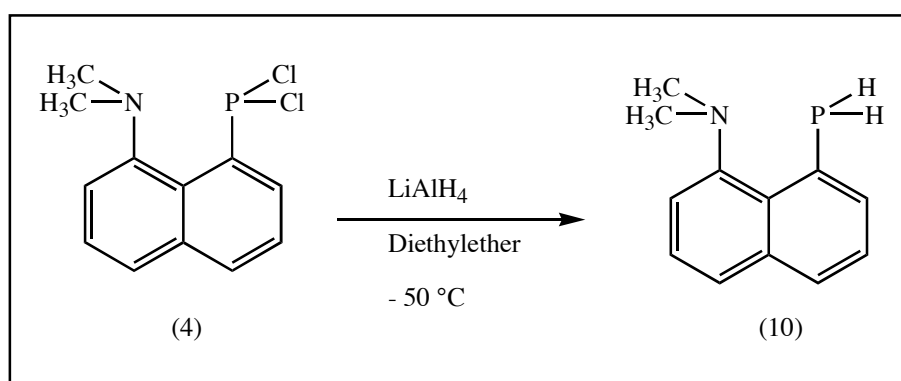


Abb. 33 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (10)

Eine alternative Route zu diesem Phosphan besteht in der Synthese von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphorsäurediethylester (**12**) und dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Abb. 34).

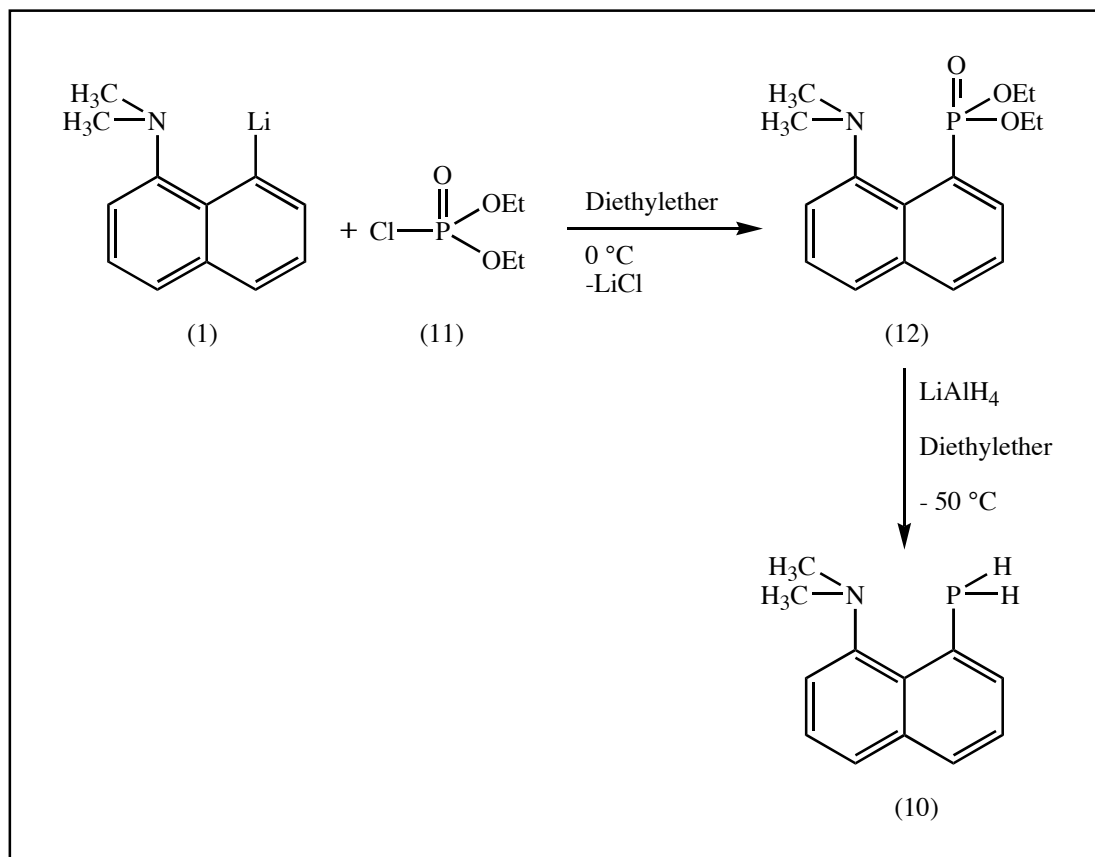


Abb. 34 Alternative Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (10)

Der Vorteil dieser Route liegt in der deutlich höheren Ausbeute (75 % gegenüber 38 %) und der besseren Lagerungsfähigkeit des Eduktes **12** im Vergleich zum (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**). Nachteilig wirkte sich indes die deutlich längeren Reaktionszeiten (bis zu mehreren Tagen) aus.

Das Produkt fällt zunächst als farblose Flüssigkeit an, welche jedoch nach einer destillativen Reinigung in einer gekühlten Vorlage als farbloser Feststoff auskristallisiert.

Seine Konstitution als primäres Phosphan wurde zweifelsfrei durch das im ³¹P-NMR-Spektrum im Hochfeldbereich bei $\delta = -104,9$ ppm zu beobachtende Signal belegt, das als Folge der Wechselwirkung des Phosphors mit zwei direkt gebundenen Protonen in ein Triplet ($^1J_{\text{PH}} = 197,1$ Hz) aufspaltet. Entsprechende Verschiebungswerte δ ³¹P und Kopplungskonstanten beobachtet man ebenfalls für Arylsubstituierte Phosphate (PhPH₂: δ ³¹P = -118 ppm).^[33, 46]

Die nach der Destillation gewonnenen Kristalle genügten den Anforderungen einer Röntgenstrukturanalyse.

Abb. 35 zeigt den Stick and Ball Plot von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (**10**)

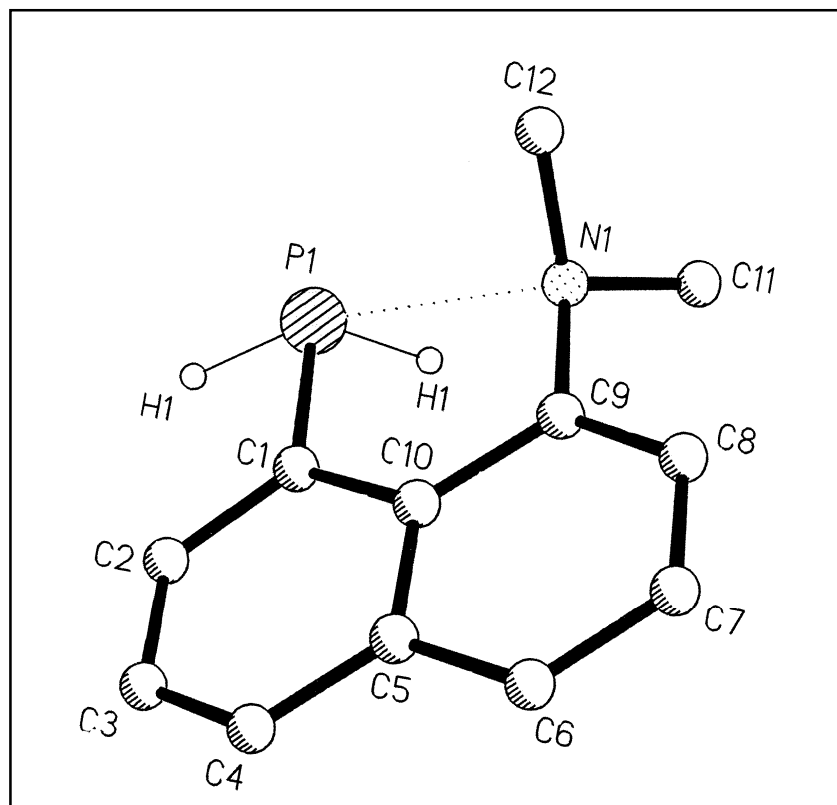


Abb. 35 Röntgenstruktur der Verbindung **10**

In Tabelle 3 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt.

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
H (1) - P (1)	140 (2)	C (1)-P (1)-H (1)	106 (2)
H (2) - P (1)	141 (2)	C (1)-P (1)-H (2)	92 (2)
P (1) - C (1)	182,7 (5)	H (2)-P (1)-N (1)	166 (2)
P (1) - N (1)	261,6 (5)	H (1)-P (1)-H (2)	104 (3)
C (9) - N (1)	145,2 (6)		

Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 10

*¹) Der vollständige Datensatz zur Struktur befindet sich im Anhang.

Die Verbindung **10** liegt im Kristall monomer vor. Es konnten keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen festgestellt werden.

Wie in den bereits zuvor beschriebenen Festkörperstrukturen besitzt das Molekül eine trigonal-bipyramidale Struktur in der Stickstoffatom und das dazu *trans* ständige Wasserstoffatom H (2) jeweils die Spitzen der Pyramide und das Wasserstoffatom H (1), der Kohlenstoff C (1) und das „*lone pair*“ des Phosphors die equatorialen Positionen einnehmen.

Im Vergleich zu dem Dichlorderivat **4** beträgt Winkel N (1)-P (1)-H (2) lediglich 166°.

Das die beiden Phosphane **4** und **10** verknüpfende sekundäre Chlorphosphan **14** konnte durch Reduktion der Dichlorderivats **4** mit Hilfe des vergleichsweise milden Reduktionsmittel NaBH₄ in Acetonitril erhalten werden (Abb. 36).

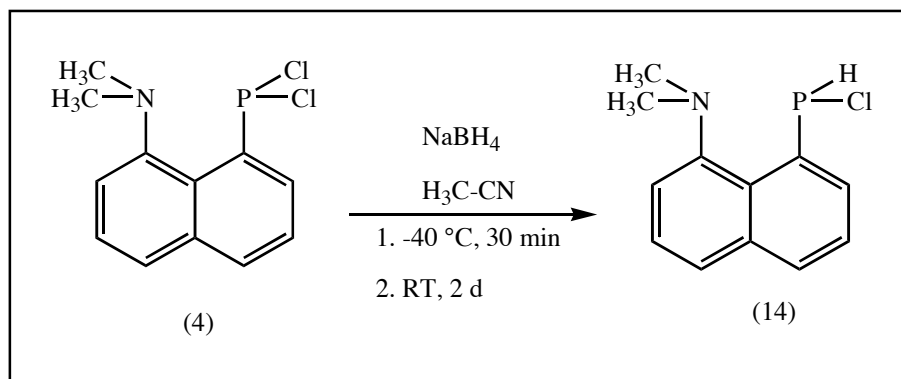


Abb. 36 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphan (**14**)

Als ein Nachteil dieser Reaktionsführung erwies sich jedoch die lange Reaktionszeit von mehreren Tagen.

Eine alternative Syntheseroute stellt der Weg über das sekundäre Silylphosphan **15** dar, das mittels Hexachlorethan durch selektiven Silyl-Chlor-Austausch in das sekundäre Chlorphosphan überführt werden konnte (Abb. 37 u. 38).^[47, 48]

Das erforderliche Edukt **15** wurde hierbei aus (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (**10**) mit $n\text{-BuLi}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten und nachfolgend mit Trimethylsilylchlorid in (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-trimethylsilyl-phosphan (**15**) überführt.

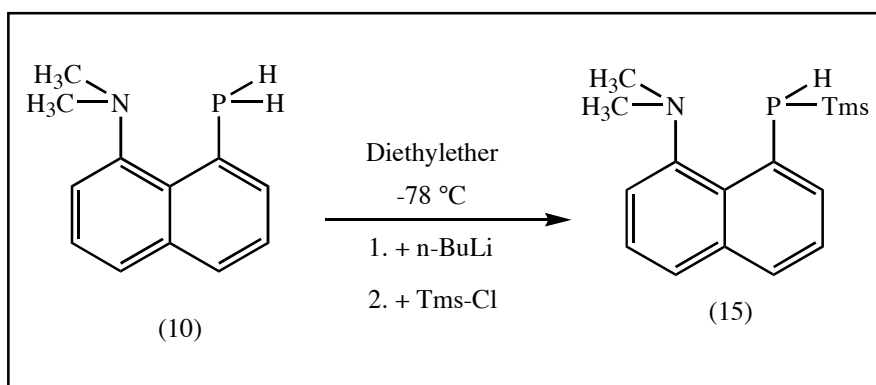


Abb. 37 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-trimethylsilyl-phosphan (**15**)

Nach der destillativen Reinigung verbleibt Verbindung **15** als ein hellgelbes Öl. Die ^{31}P -NMR-Verschiebung beträgt $\delta = -98,0$ ppm, ($^1J_{\text{PH}} = 169,1$ Hz).

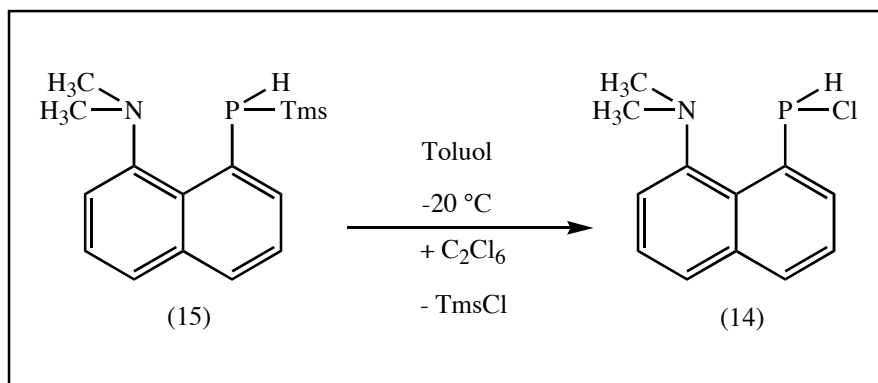


Abb. 38 Alternative Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphan (**14**)

Das aus Verbindung **15** zugängliche hoch empfindliche sekundäre Chlorphosphan fällt als gelber Feststoff an. Die Umkristallisation aus Diglyme lieferte geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse.

Abb. 39 zeigt den Strukturplot von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlor-phosphan (**14**)

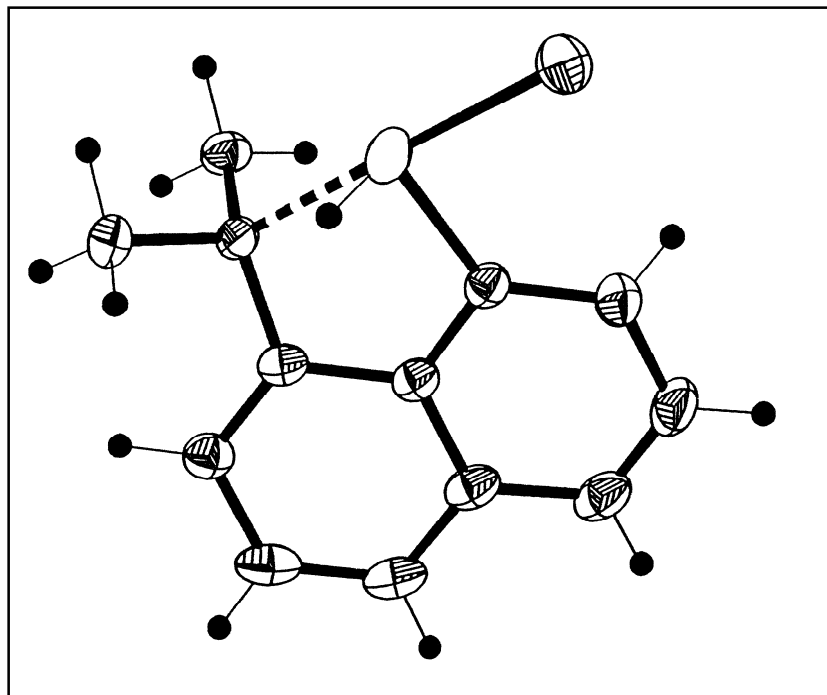


Abb. 39 Strukturplot von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphan (**14**)

In Tabelle 4 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt*).

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
H (1) - P (1)	138,2 (16)	C (1)-P (1)-H (1)	104,8 (12)
Cl (1) - P (1)	234,7 (5)	C (1)-P (1)-Cl (1)	95,4 (5)
P (1) - C (1)	184 (15)	Cl (1)-P (1)-N (1)	177,9 (4)
P (1) - N (1)	211 (11)	H (1)-P (1)-Cl (1)	90,5 (11)
C (9) - N (1)	145,9 (17)		

Tab. 4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **14**

*Der vollständige Datensatz zur Struktur befindet sich im Anhang.

Vergleichbar mit den Verbindungen **4** und **10** weist das Phosphoratom eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Substituenten auf, mit dem Stickstoffatom und dem dazu *trans* ständigen Chloratom als Spitzen der Pyramide. Das „*lone pair*“ am Phosphoratom, sowie das *ipso*- Kohlenstoffatom C (1) und das Wasserstoffatom H (1) besetzen die equatorialen Positionen.

Der N (1)-P (1)-Abstand beträgt 211 pm und ist damit um 21 pm gegenüber dem im (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**) und sogar um 51 pm gegenüber dem im (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (**10**) verkürzt. Die Bindungslänge P (1)-Cl (1)- ist als direkte Folge der sehr kurzen N-P-Bindung auf 234,7 pm elongiert und damit 14,7 pm signifikant länger als in Verbindung **4**. Der Idealwinkel von 180° für die N (1)-P (1)-Cl (1) Einheit wird mit 177,9° nur knapp verfehlt.

Der Phosphor besitzt formal in allen bisher beobachteten Verbindungen die Koordinationszahl Fünf. Für fünffach koordinierte Verbindungen ergeben sich nach der VSEPR-Theorie zwei energetisch günstige Anordnungen, die quadratische Pyramide (C_{4v}) und die trigonale Bipyramide (D_{3h}). Nach Muetterties und Guggenberger lässt sich die Geometrie für fünffach koordinierte Verbindungen durch die Winkeldifferenz δ festlegen, die die Liganden am Zentralatom paarweise zueinander bilden (Abb. 40).^[49, 50]

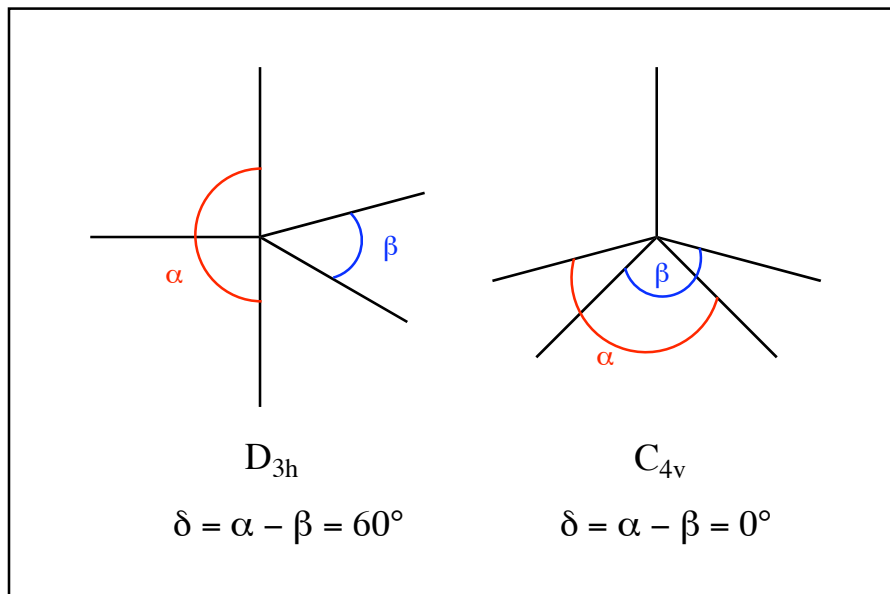


Abb. 40 Schematische Darstellung zur Winkeldifferenz δ in fünffach koordinierten Verbindungen

Bei einer idealen trigonalen Bipyramide (D_{3h}) beträgt die Winkeldifferenz $\delta = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$, für eine ideale quadratische Pyramide (C_{4v}) ergibt sich $\delta = 0^\circ$. Daher gilt für eine verzerrte trigonale Bipyramide $30^\circ \leq \delta \leq 60^\circ$, während sich für eine verzerrte tetragonale Pyramide für $\delta \ 0^\circ \leq \delta \leq 30^\circ$ ergibt.

Setzt man die entsprechenden Werte z.B. für Verbindung **14** für α und β ein, ergibt sich ein Ergebnis von $\delta = 52,4^\circ$, was eine Beschreibung der Struktur in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide nahelegt.

Diese strukturellen Befunde deuten an, daß in Verbindung **14** das Phosphorzentrum eine im Vergleich zu **4** höhere Acidität aufweist.

Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, da das (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphan (**14**) im Vergleich zu dem Dichlorphosphan **4** nur einen elektronegativen Substituenten aufweist.

Eine Erklärung für diesen auf dem ersten Blick ungewöhnlichen Befund läßt sich damit begründen, daß hier der Wasserstoff im Gegensatz zum Chlorsubstituenten nicht in der Lage ist Elektronendichte an das Phosphoratom zu übertragen (Abb. 41).

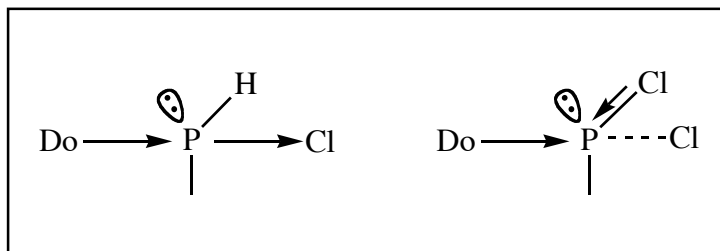


Abb. 41 Schema der $Do \rightarrow P \rightarrow Cl$ Rückbindung in Verbindung **14**

Dabei wird die Rückbindung um so größer, je „weicher“ das Halogen wird.

Das sekundäre Chlorphosphan **14** reagiert in Gegenwart einer Base (z.B. Triethylamin) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Trinaphthylcyclotriphosphan **16**.

Die ^{31}P -NMR-Daten von **16** ($\delta = P_a: -94,3$ ppm, $d \ ^1J_{\text{PP}} = 167$ Hz; $\delta = P_b: -126,9$ ppm, $t \ ^1J_{\text{PP}} = 167$ Hz) liegen im Erwartungsbereich vergleichbar substituierter Cyclotriphosphate (z.B. $(\text{PhP})_3$ $\delta = P_a: -131,7$ ppm, $d \ ^1J_{\text{PP}} = 186,9$ Hz; $\delta = P_b: -147,2$, $t \ ^1J_{\text{PP}} = 186,9$ Hz) (Abb. 42).^[51, 52]

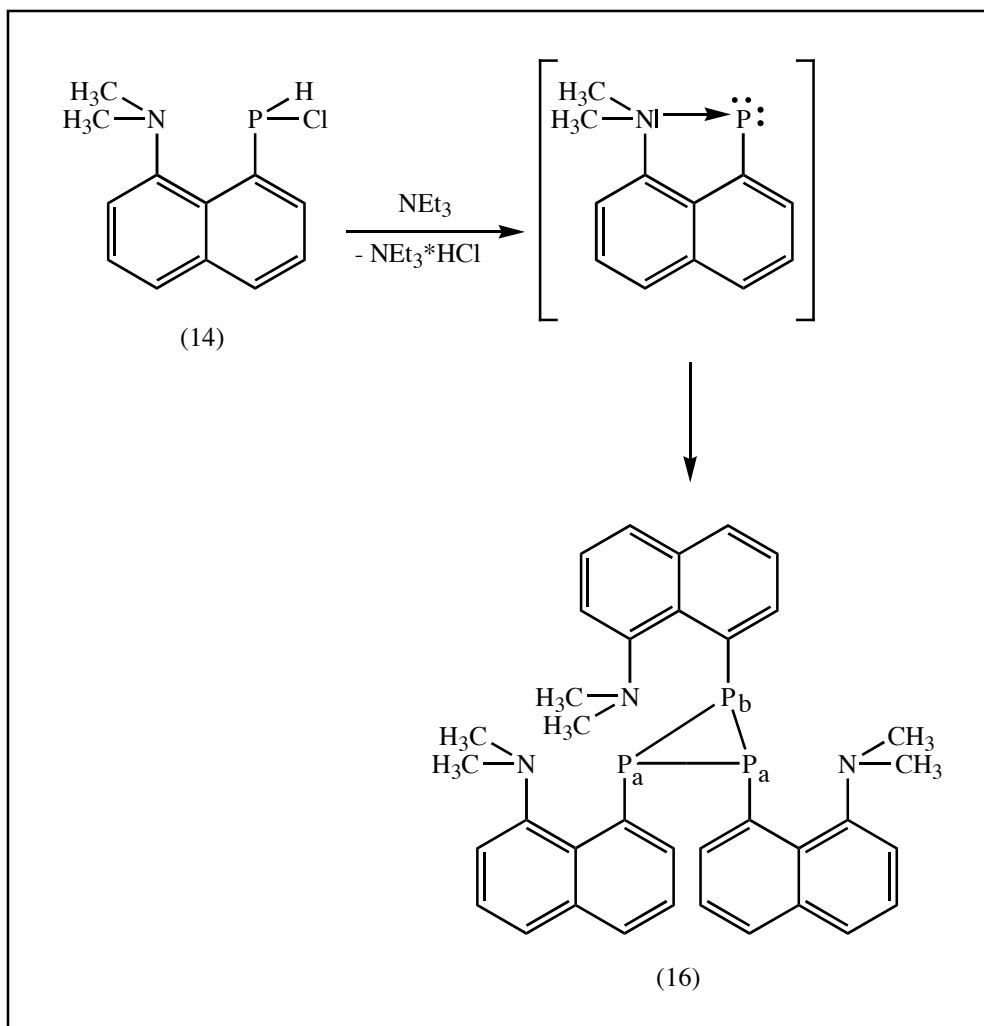


Abb. 42 Bildung eines Tricyclophosphans durch baseninduzierte HCl-Eliminierung aus der Verbindung 14

Als Intermediat der Reaktion erscheint die Bildung des donorstabilisierten Phosphinidens plausibel, das über die Stufe eines Diphosphens und nachfolgende [2+1]-Cycloaddition zum Cyclophosphan **16** weiter reagiert. Möglich wäre aber ebenfalls ein Reaktionsablauf über eine Deprotonierung von **14** zum (Chlor)Phosphenoid, das mit **14** über das Diphosphan – Triphosphan-Anion weiter reagiert, welches sich dann durch Chlorid-Eliminierung zum Triphosphan stabilisiert.

Als ein experimenteller Beleg für die intermediäre Bildung des donorstabilisierten Phosphinidens (bzw. Phosphenoids) kann die [2+1]-Cycloaddition mit dem Phosphaal-

ken **18** zum Diphosphiran **17** angesehen werden (**17**: ^{31}P -NMR: $\delta = \text{P}_a$: -102,3 ppm, d $^1\text{J}_{\text{PP}} = 213,6$ Hz; $\delta = \text{P}_b$: -5,6 ppm, d $^1\text{J}_{\text{PP}} = 213,6$ Hz) (Abb. 43).

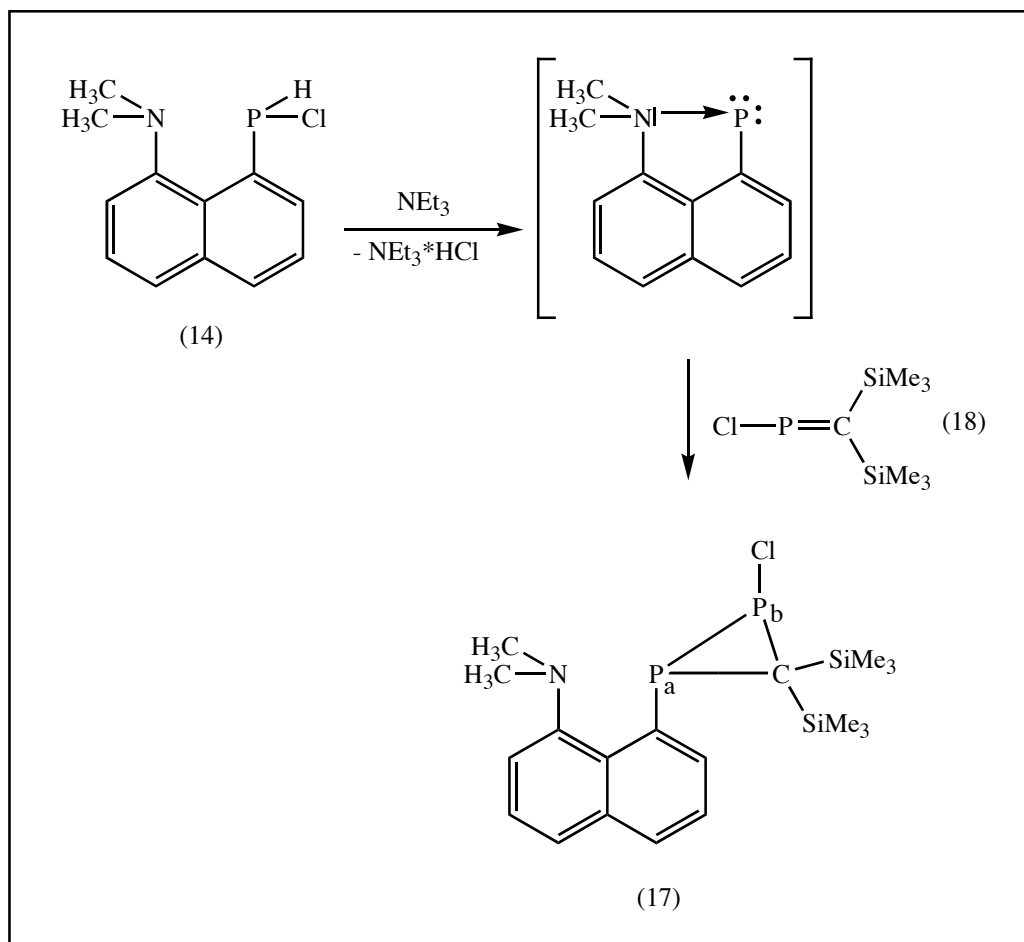


Abb. 43 „Abfangreaktion des Phosphinidens mit $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ “

Mit der Brönstedt Säure, HCl , reagiert das sekundäre Chlorphosphan **14** zum Phosphonium-Salz [**19**] $^+ \text{Cl}^-$ (^{31}P -NMR: $\delta = -7$ ppm, $t^1\text{J}_{\text{PH}} = 608$ Hz).

Das Ausbleiben einer Protonierung des Aminstickstoffatoms kann als Indiz für eine starke Donor(N)-Akzeptor(P)-Wechselwirkung in dem sekundären Phosphan **14** angesehen werden (Abb. 44).

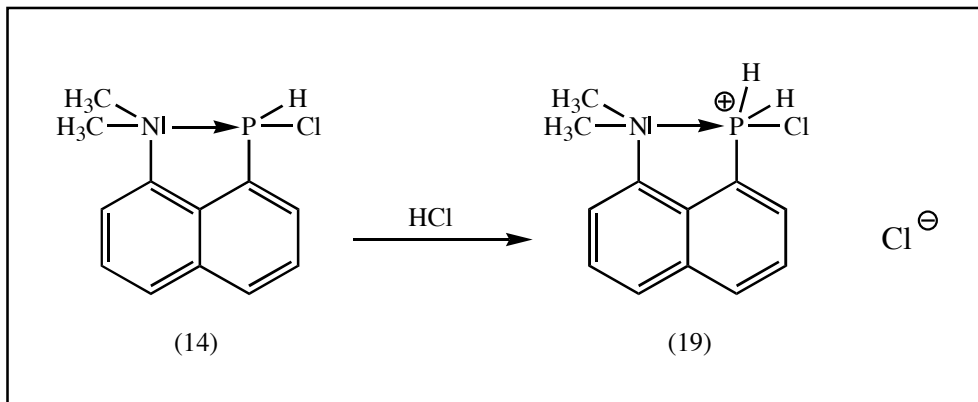


Abb. 44 Reaktion von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphin (**14**) mit HCl zum Phosphonium-Salz **19**

Es ist bekannt, daß Bromid eine bessere nucleofuge Abgangsgruppe darstellt als das Chlorid.

Aus der Si-Chemie sind die folgenden Reaktionen bekannt (Abb. 45):

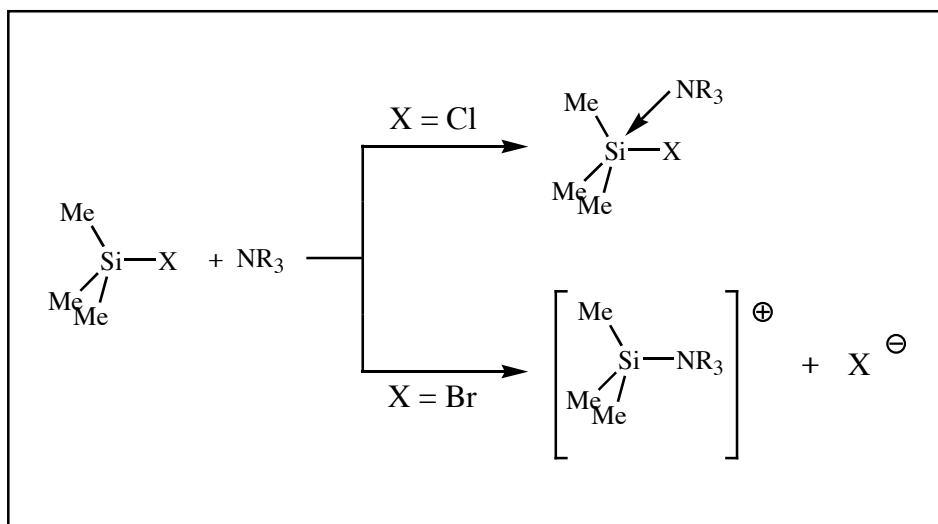


Abb. 45 Addukt-Bildung bei Silylbromiden

Ein vergleichbarer Effekt sollte auch in der Festkörperstruktur des Dibromphosphans **20** im Vergleich zu dem Dichlorderivat **4** zu beobachten sein. Die Verbindung **20** wurde durch Cl/Br-Austausch aus dem Chlorderivat mit Trimethylsilylbromid gewonnen, die nach Entfernung des Lösungsmittels als ein weißgelber Feststoff anfällt. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten werden (Abb. 46).

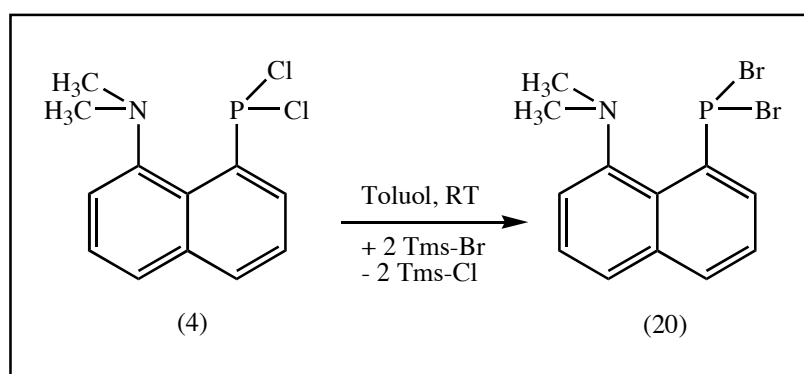


Abb. 46 Darstellung von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibromphosphan (**20**)

Abb. 47 und 48 zeigt den Strukturplot von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibromphosphan (**20**)

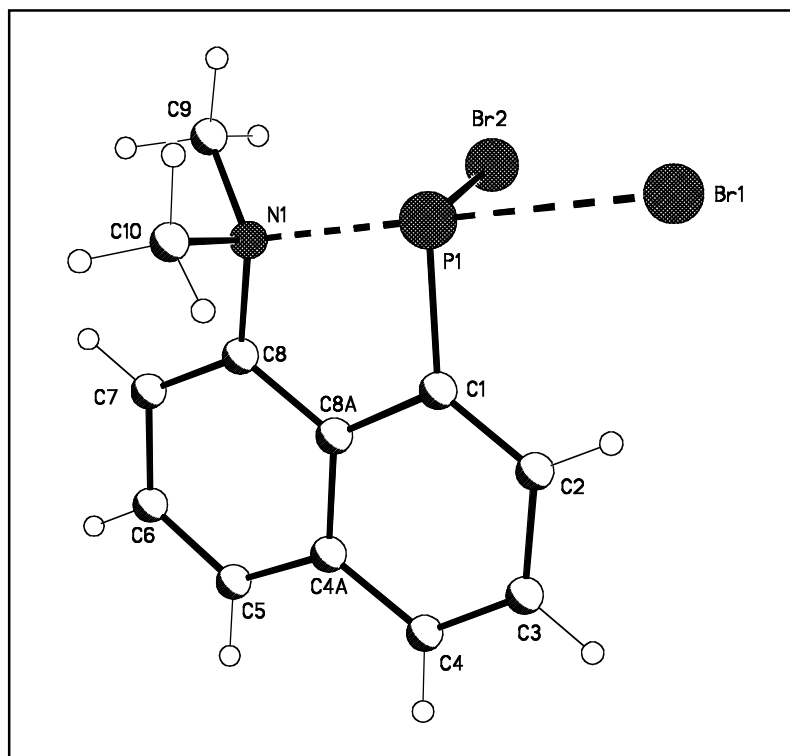


Abb. 47 Strukturplot 1 von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibromphosphan (**20a**)

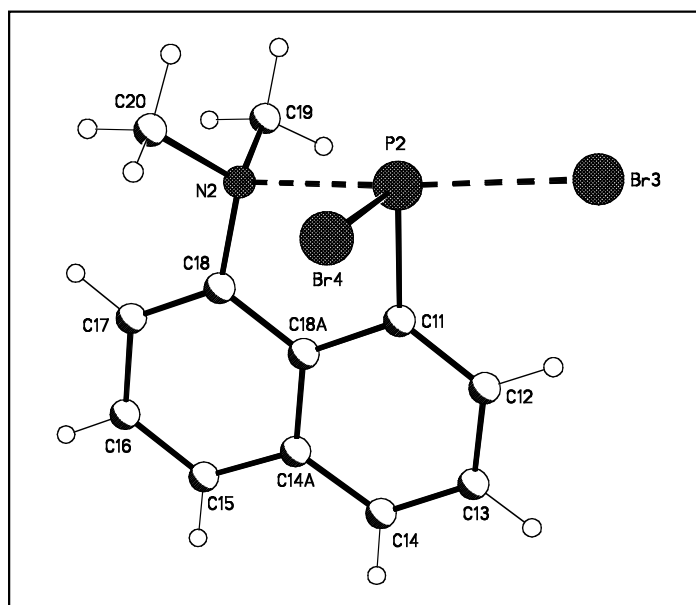


Abb. 48 Strukturplot 2 von (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibromphosphan (**20b**)

In Tabelle 5 und 6 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt.*

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
Br (1) - P (1)	267,1 (13)	C (1)-P (1)-Br (1)	95,1 (15)
Br (2) - P (1)	225,7 (13)	C (1)-P (1)-Br (2)	98,3 (14)
P (1) - C (1)	183,9 (5)	Br (2)-P (1)-N (1)	175 (12)
P (1) - N (1)	203,5 (3)	Br (1)-P (1)-Br (2)	90,2 (4)
C (8) - N (1)	144,6 (6)		

Tab.5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 20a

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
Br (3) - P (2)	248,7 (14)	C (11)-P (2)- Br (3)	97,5 (15)
Br (4) - P (2)	226,6 (13)	C (11)-P (2)- Br (4)	96,3 (13)
P (2) - C (11)	185,2 (5)	Br (3)-P (2)-N (2)	173,4 (11)
P (2) - N (2)	219,7 (4)	Br (3)-P (2)- Br (4)	94 (5)
C (18) - N (2)	146,2 (5)		

Tab.6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 20b

*)Der vollständige Datensatz zur Struktur befindet sich im Anhang.

Im Gegensatz zu dem Dichlorderivat **4** kristallisiert das Dibromphosphan **20** mit zwei unterschiedlichen Molekülen **20a, b** in der Elementarzelle. Beiden Strukturen gemeinsam ist die trigonal bipyramidale Geometrie des Phosphoratoms, mit dem Stickstoffatom und dem Bromatom (1) bzw. (3) an der Spitze der Pyramide. Die Moleküle verhalten sich näherungsweise wie Bild und Spiegelbild und unterscheiden sich signifikant nur in den Bindungslängen der axialen N-P - und P-Br -Bindungen. So zeigt die Struktur von **20a** einen vergleichsweise sehr kurzen N-P-Abstand (203 pm) und eine relativ lange P-Br Bindungslänge (267 pm). Im Vergleich dazu sind in dem Molekül **20b** die beiden Bindungslängen stärker angeglichen (N-P = 219 pm sv. P-Br = 249 pm).

Von besonderem Interesse war, in wieweit sich die Kristallstruktur analytischen Befunde durch quantenchemische Rechnungen an Gasphasenmoleküle verifizieren lassen.

In diesem Zusammenhang wurden neben den Molekülstrukturen der Verbindungen Cl₂, ClH, Br₂ und H₂ die Strukturen der hypothetischen Phosphanderivate Lig-(PHF, PHBr, PF₂) berechnet.

Die auf der Basis von quantenchemischen Gasphasenrechnungen ermittelten Trends in den Bindungslängen (PX(Y), PN, PC) sind in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster in Abb. 49 dargestellt.^[53]

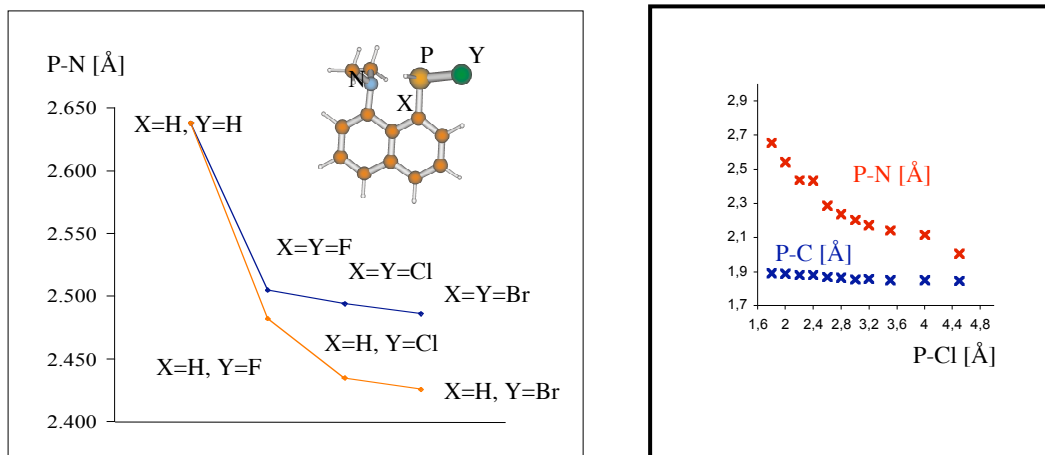


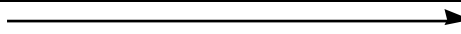
Abb. 49 graphische Darstellung der N-P-Bindung in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster

Wie man Abbildungen entnehmen kann, wird eine starke Kopplung der P-Y-Bindung und der benachbarten N-P-Wechselwirkung beobachtet. Hierbei verkleinert sich der N-P-Abstand mit zunehmender Größe des Halogenatoms. Weiterhin bestätigen die Rechnungen, daß die Elementkombination PHY-(Lig) eine darüber hinausgehende Verkürzung der N-P-Bindung und damit Stärkung der N-P-Donation bewirkt.

Im weiteren kann man feststellen, daß die P-Cl-Bindungslänge in einem direkten Zusammenhang mit dem P-N-Bindungsabstand steht. So verkürzt sich, bei einer künstlichen P-Cl-Bindungsverlängerung, der P-N-Abstand gleichermaßen. Die P-C-Bindung hingegen wird von einer Verlängerung der P-Cl-Bindung kaum beeinflusst.

In Tab. 7 sind die quantenchemisch berechneten Werte des P-N-Abstandes für die Moleküle vom Typ Lig-PX₂ und Lig-PHX zusammengefaßt.

	H,H	F,F	H,F	Cl,Cl	H,Cl	Br,Br	H,Br
Calc*	263,8	250,5	248,2	249,4	244,3	248,6	242,6
Gem*	261	-	-	232,0	211	203,5 bzw. 219,7	-



 Bindung wird kürzer (P-N)

Tab. 7 berechnete und gemessene Werte der N-P-Bindung in Lig-PX₂- und Lig-PHX-Molekülen

)* Alle Werte sind in [pm] angegeben

Die Rechnungen konnten ebenfalls belegen, daß mit abnehmendem HOMO-LUMO-Abstand eine P-Cl-Bindungsverlängerung zu erwarten ist (Abb. 50).^[53]

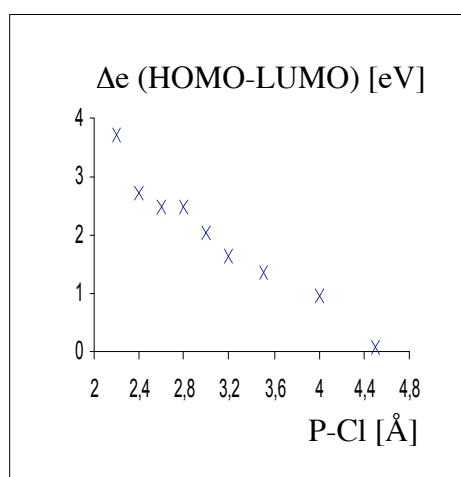


Abb. 50 HOMO-LUMO-Abstand in Abhängigkeit vom P-Cl-Abstand

Der Trend der in den Bindungslängen (N-P und P- X_{axial}) der Festkörperstrukturen von **4**, **10**, **14** und **20** aufgezeigt wurde, konnte durch die Rechnungen qualitativ bestätigt werden, indes war die Übereinstimmung von Theorie und Experiment nur gering. Dies läßt sich damit begründen, daß den Dipolwechselwirkungen im Festkörper zumindest für die Verbindungen **4**, **14** und **20** eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Um diesen „Festkörpereffekt“ durch quantenchemische Berechnungen etwas herauszuarbeiten wurden DFT-Rechnungen an einer Elementarzelle mit drei Molekülen mit der Basis BP 86 / SVP durchgeführt (Abb. 51).^[53]

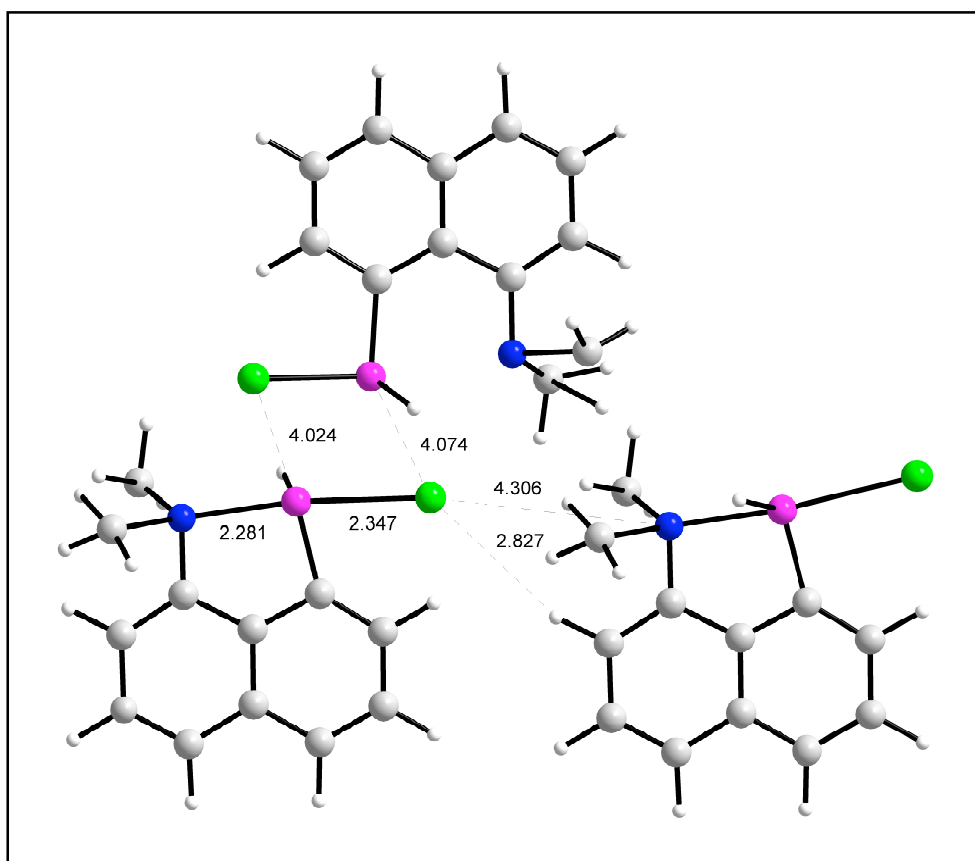


Abb. 51 Berechnete Struktur von Verbindung **14**

Das Ergebnis zeigt, daß unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der einzelnen Atome in der Elementarzelle eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt wird.

Tab. 8 zeigt ausgewählte gemessene und im Kristall berechnete Werte für (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlorphosphan (**14**)

	P-N [pm]	P-Cl [pm]
Calc.	213	235
Gem.	211	234

Tab. 8 ausgewählte gemessene und berechnete Werte für Verbindung **14**

Multireferenz-Berechnungen (DIESEL-MRD-CI) zur Singulett-Triplett Energiedifferenz in dem Donor stabilisierten Phosphandiyl **14** ergaben für den Phosphandiyl Grundzustand eine signifikante Begünstigung des Singulettzustandes ($\Delta S/T = 36,38$ KJ/mol) (Abb. 52).^[53]

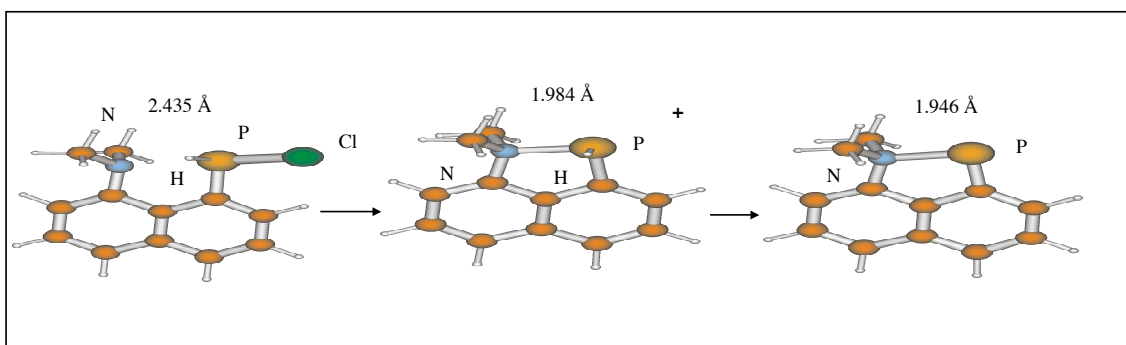


Abb. 52 Ergebnisplot der Berechnung zur Singulett-Triplett Energiedifferenz im donor-stabilisierten Phosphandiyl **14**

Ebenfalls erschien es von Interesse ein weiteres Chloratom in (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**4**) durch einen Naphthyl-Liganden zu ersetzen, da die entsprechenden Derivate des Antimons und Bismuts bereits bekannt und strukturell untersucht worden sind.

Hierzu wurde die durch Reaktion von Verbindung **1** mit dem Aminodichlorphosphan (**5**) zugängliche Verbindung **21** bei moderaten Reaktionsbedingungen mit Phosphor-trichlorid umgesetzt (Abb. 53).

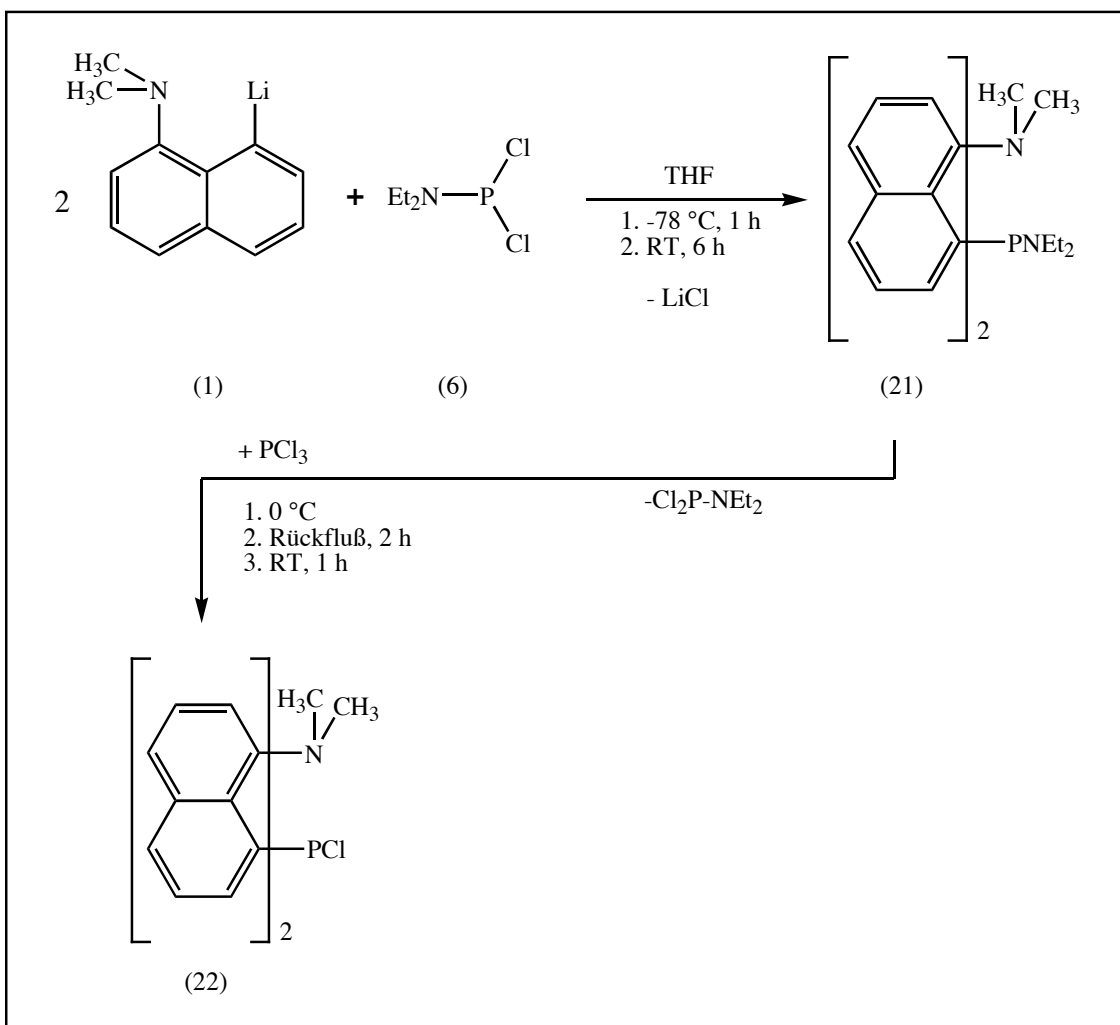


Abb. 53 Darstellung von (Bis[8-dimethylamino-1-naphthyl]-chlor)-phosphan (**22**)

Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Abdestillation des entstandenen Amino(dichlor)phosphans, Cl_2PNEt_2 verbleibt Verbindung **22** als ein gelber Feststoff.

Die Verbindung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von $\delta = 75,4$ ppm. Für die Methylprotonen werden erwartungsgemäß zwei Signale beobachtet ($\delta_1 = 2,9$ ppm und $\delta_2 = 3,1$ ppm).

Im Massenspektrum beobachtet man den Molpeak M^+ bei $m/z = 409$, die Abspaltung von Chlor liefert den Basispeak bei $m/z = 373$.

Nach den Ergebnissen der Donoreigenschaften des Dimethylamino-Liganden, wurde im weiteren untersucht, wie sich eine Methoxygruppe als Donorfunktion bei gleichbleibendem Kohlenstoffgrundgerüst auf die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auswirken würde.

Der Zugang zu Modellverbindungen des Naphthylsystems geht aus der Abb. 54 hervor.

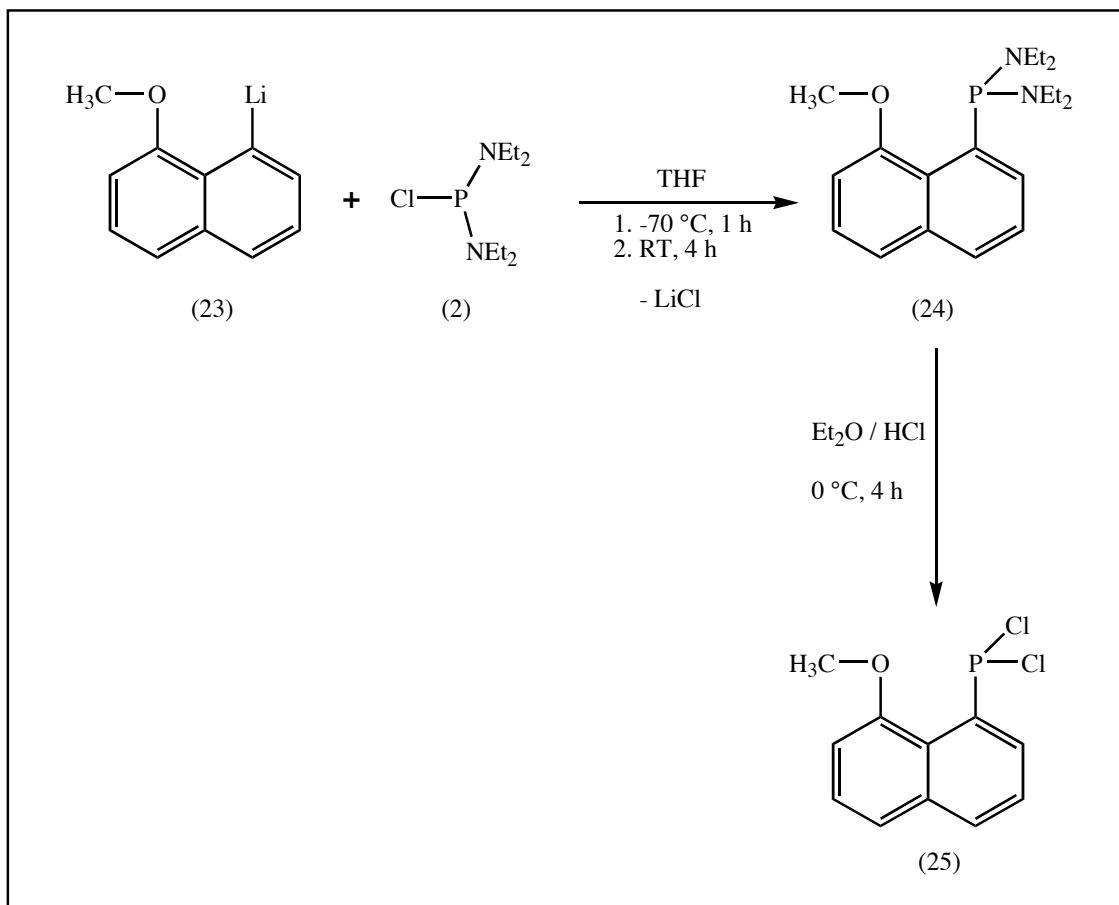


Abb. 54 Darstellung von (8-Methoxy-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (25)

Der erste Schritt der Synthese, die Reaktion von Verbindung **2** mit dem Lithiumsalz (**23**) führt in einer glatten Reaktion zu (8-Methoxy-1-naphthyl)-bis-diethylamino-phosphan (**24**), welche ein gelb-braunes Öl darstellt und vollständig charakterisiert werden konnte. Im weiteren Verlauf ist es nun im Gegensatz zu den Amino-substituierten Verbindungen möglich mit Hilfe von Et₂O / HCl die Chlorfunktion, ohne das Entstehen der schwer abzutrennenden Verbindungen (**5**), einzuführen.

Nach Abtrennung des entstandenen Ammoniumsalzes und Entfernung des Lösungsmittels, bleibt ein hellgelbes Pulver zurück.

Im ³¹P-NMR-Spektrum findet sich für die Dichlorverbindung (**24**) eine Verschiebung von $\delta = 158,7$ ppm. Vergleicht man diesen Wert mit anderen aromatisch substituierten Dichlorphosphanen z.B. Phenyl-dichlor-phosphan (³¹P-NMR $\delta = 156$ ppm) findet man

eine sehr ähnliche chemische Verschiebung. Das Ausbleiben einer Hochfeld-Verschiebung des Signals wie es für eine Koordinationszahlerhöhung am Phosphor zu erwarten gewesen wäre, belegt, daß die Methoxygruppe als Donor-Ligand, keine hinreichende O-P-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung einzugehen vermag.

Einen weiteren Hinweis auf eine O-P-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung sollte auch die Reaktion von Verbindung **25** mit AlCl_3 geben (Abb. 55).

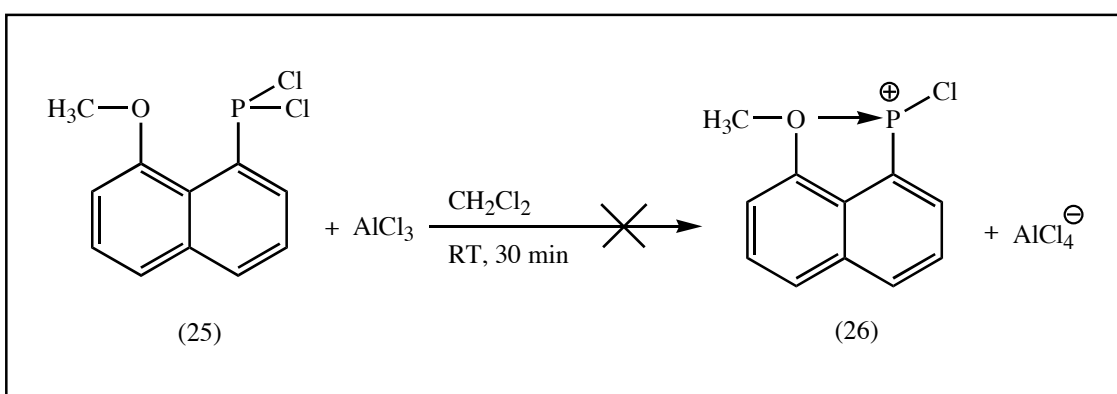


Abb. 55 Reaktion von (8-Methoxy-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**25**) mit AlCl_3

Versetzt man (8-Methoxy-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (**25**) mit einer $\text{AlCl}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Suspension beobachtet man, daß sich nach etwa 20 min eine klare Lösung gebildet hat. Eine ^{31}P -NMR-Kontrolle ergab jedoch, daß sich nicht das Donor stabilisierte Phosphoniumion (**26**) gebildet hatte, sondern eine nicht näher zu identifizierende Vielzahl von Verbindungen. Es ist anzunehmen, daß das AlCl_3 sowohl mit den „*lone pairs*“ des Sauerstoffs reagiert hat, wie auch in der gewünschten Weise zu Verbindung **26**.

Ebenfalls durch Cl/Br-Austausch ist das (8-Methoxy-1-naphthyl)-dibrom-phosphan (**27**), nach Umkristallisation in Acetonitril als gelbe Nadeln, zugänglich, die sich jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse eignen (Abb. 56).

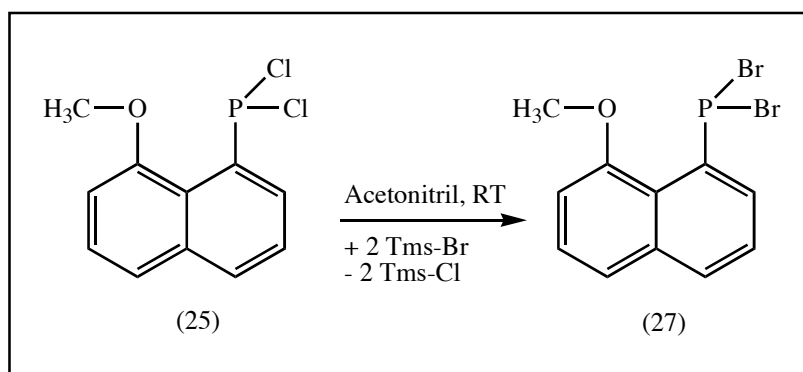


Abb. 56 Darstellung von (8-Methoxy-1-naphthyl)-dibrom-phosphan (27)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung von $\delta = 165,7$ ppm, die eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Methoxygruppe mit dem PBr_2 -Fragment ausschließt.

Eine weitere Variation des Substitutionsmusters stellt die Kombination aus einem Chloratom und einer Phenylgruppe dar. Es wurde somit ein elektronegativer Substituent gegen einen eher elektronenschiebenden Rest ausgetauscht (Abb. 57).

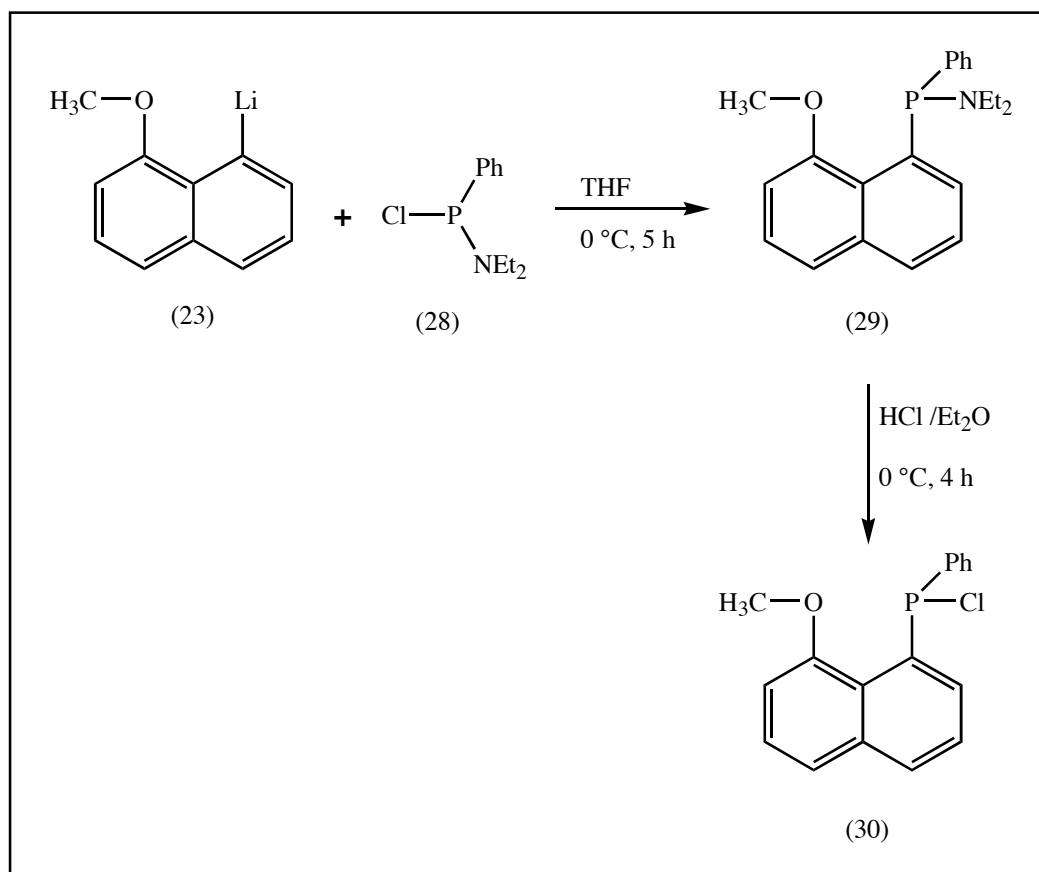


Abb. 57 Darstellung von (8-Methoxy-1-naphthyl)-phenylchlor-phosphan (30)

Der erste Schritt der Synthese, die Reaktion von Chlordiethylaminophenylphosphan (28) mit dem Lithiumsalz (23) führte in einer glatten Reaktion zum Zwischenprodukt (29). Bei Verbindung 29 handelte es sich um ein gelbes Pulver. Im weiteren lieferte die Umsetzung von Verbindung 29 mit Et₂O / HCl das gewünschte Chlorphenylphosphan (30). Die Zielverbindung 30 stellte ebenfalls ein gelbes Pulver dar. Beide Verbindungen lieferten trotz mehrerer Umkristallisationsversuche keine für eine Röntgenstruktur geeigneten Kristalle. Somit kann man die Frage nach einer möglichen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung nur aus der ³¹P-NMR-Verschiebung ableiten. Beide Werte zeigen mit $\delta = 75,42$ ppm für Verbindung 29 und $\delta = 81,5$ ppm für das Chlorphenylphosphan (30) keinen Hochfeldshift, zum Vergleich Diphenylchlorphosphan hat eine ³¹P-NMR-Verschiebung von $\delta = 78,6$ ppm, wie er bei einer zu erwarteten Donor-Akzeptor-

Wechselwirkung zwischen der Methoxygruppe und dem Phosphor zu finden sein müßte.

Der Ersatz beider elektronegativer Substituenten führte schließlich zum Diwasserstoff-Derivat **32** (Abb. 58).

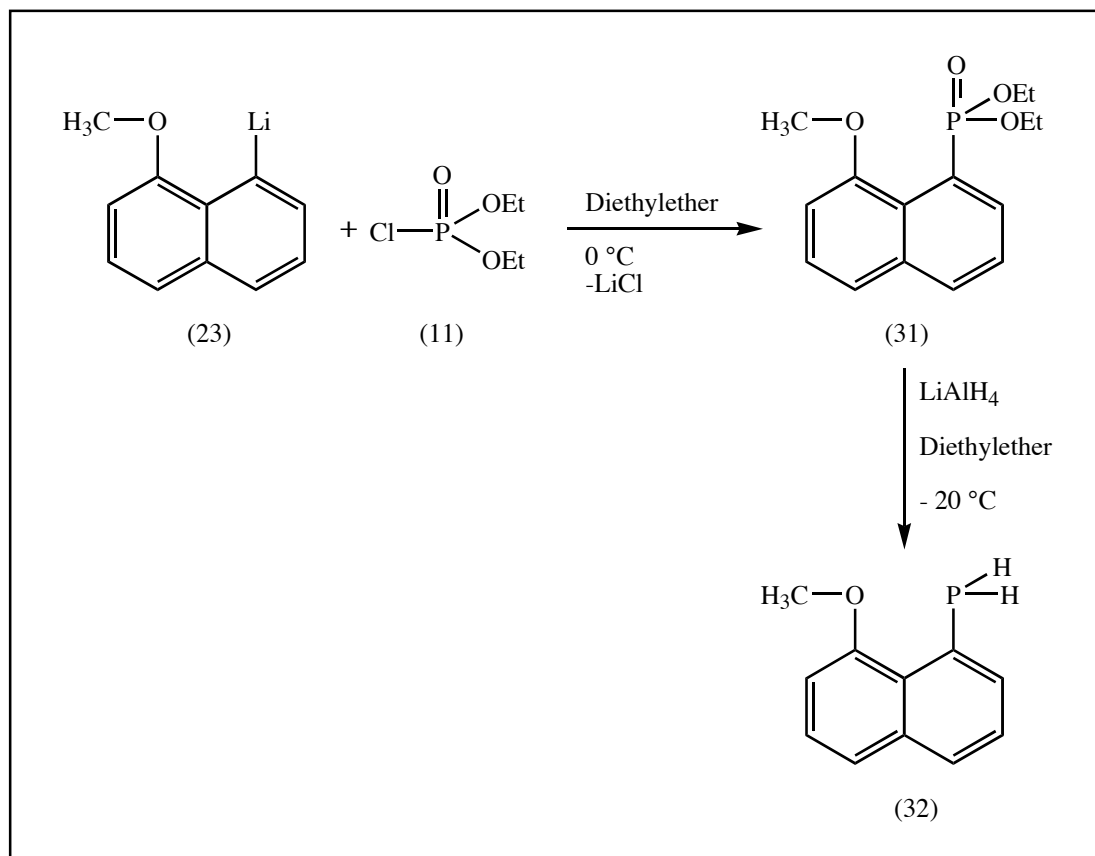


Abb. 58 Darstellung von (8-Methoxy-1-naphthyl)-phosphan (32)

Der erste Teil der Synthese, die Reaktion des Lithiumsalzes **23** mit dem Chlordiethylphosphid (**11**) verläuft in einer guten Ausbeute zu Verbindung **31**. Die Reduktion mit LiAlH₄ im weiteren Verlauf der Reaktion zu (8-Methoxy-1-naphthyl)-phosphan (**32**) benötigt jedoch eine relativ lange Reaktionszeit (2 d) und verläuft nur mit einer mäßigen Ausbeute (42%). Nach Entfernen des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit.

Seine Konstitution als primäres Phosphan wurde zweifelsfrei durch das im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -103,3$ ppm zu beobachtende Signal belegt, das als Folge der Wechselwirkung des Phosphors mit zwei direkt gebundenen Protonen in ein Triplett ($^1J_{\text{PH}} = 195,63$ Hz) aufspaltet.

Entsprechende Verschiebungswerte $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten beobachtet man ebenfalls für Arylsubstituierte Phosphane.

Die Verknüpfung von zwei Ligandensystemen mit dem Phosphoratom stellt einen letzten Versuch dar, eine Wechselwirkung zwischen den „*lone pairs*“ der Sauerstoffatome und dem Phosphor zu beobachten (Abb. 59).

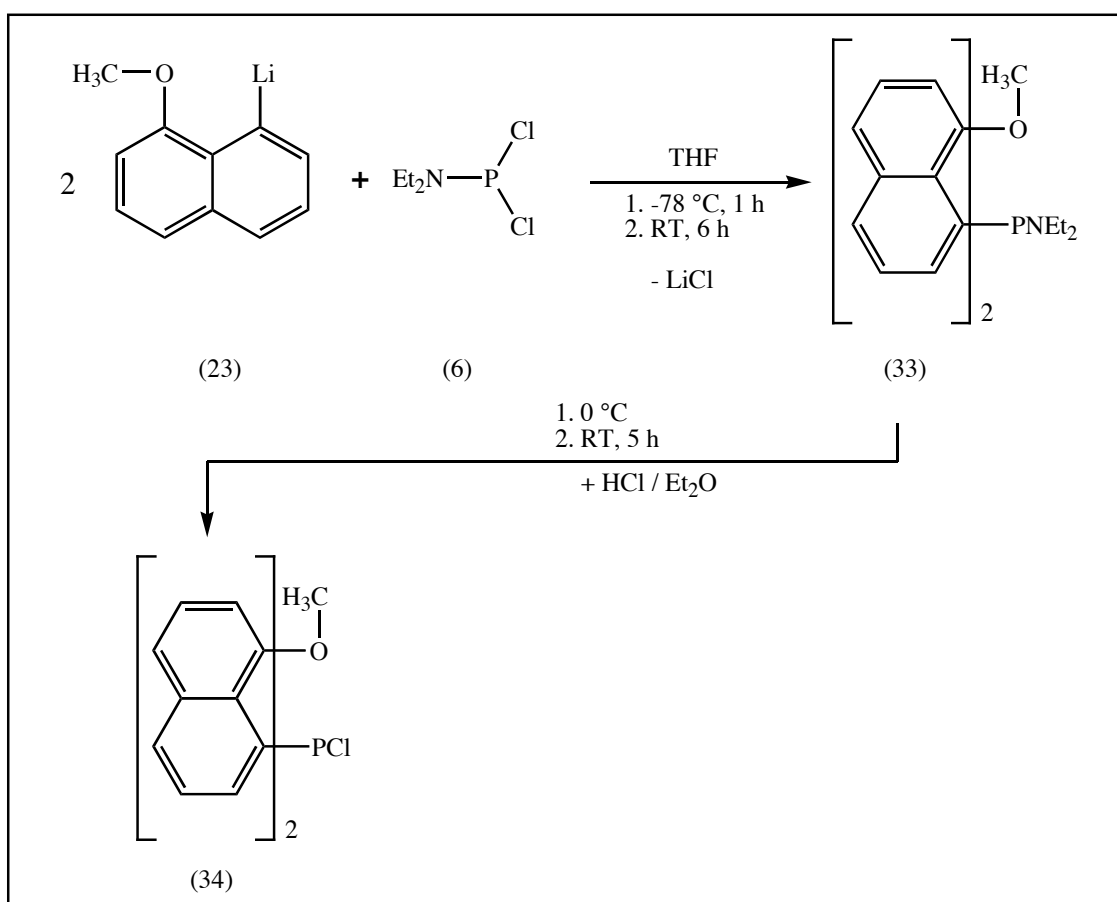


Abb. 59 Darstellung von (Bis-[8-Methoxy-1-naphthyl]-chlor)-phosphan (34)

Die Reaktion die zu den Verbindungen **33** und **34** führen, verlaufen nur in geringer Ausbeute zu einem in verschiedenen Lösungsmitteln (Acetonitril, Toluol, THF) sehr schlecht löslichen gelben Pulver.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen mit $\delta = 66,3$ ppm (Verbindung **33**) und $\delta = 87,9$ ppm für die Chlorverbindung **34** liegen im typischen Bereich für Diphenyl substituierte Amino- bzw. Chlorphosphane.

Als Ergebnis aus der Kombination der Methoxygruppe als Donor und dem Naphthylgerüst läßt sich festhalten, daß die „*lone pairs*“ des Sauerstoffs mit dem Phosphor in keiner Donor-Akzeptor-Wechselwirkung stehen. In keinem Fall konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung gefunden werden, wie sie im Falle einer Koordinationserweiterung am Phosphor zu beobachten sein muß.

6.2. Phosphor (III)-Verbindungen mit einer „halbstarren“ 1,4-Brücke

Im Gegensatz zu der Synthese des 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Derivats (**4**) gelingt durch direkte Umsetzung des Lithiumsalzes **35** mit Phosphortrichlorid in glatter Reaktion der Zugang zu dem entsprechenden Dichlorphosphan **37**, das als gelbes Pulver isoliert wurde. Durch Umkristallisation aus THF konnte **37** kristalliner Form gewonnen werden (Abb. 60).

Der Weg über eine Schutzgruppe zum (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-bis(diethylamino)-phosphan (**36**) zu gelangen verläuft zwar in nahezu quantitativer Ausbeute die nachfolgende Reaktion mit Phosphortrichlorid liefert jedoch ein nur sehr schwer zu trennendes Gemisch aus (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlorphosphan (**37**) und Diethylamino-dichlorphosphan (**5**).

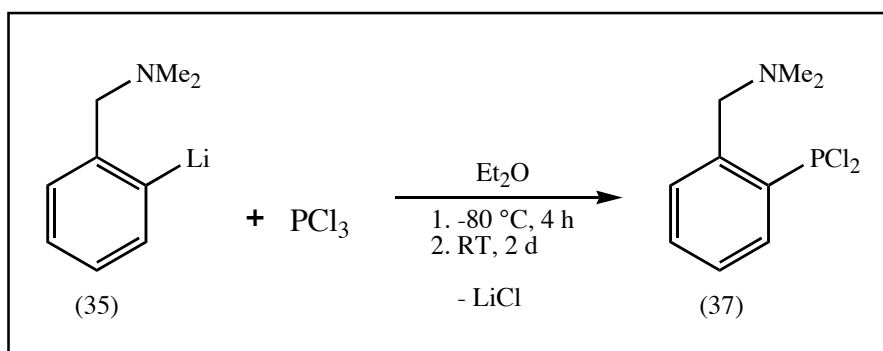


Abb. 60 Darstellung von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlor-phosphan (**37**)

Abb. 61 zeigt den Strukturplot von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlorphosphan (**37**)

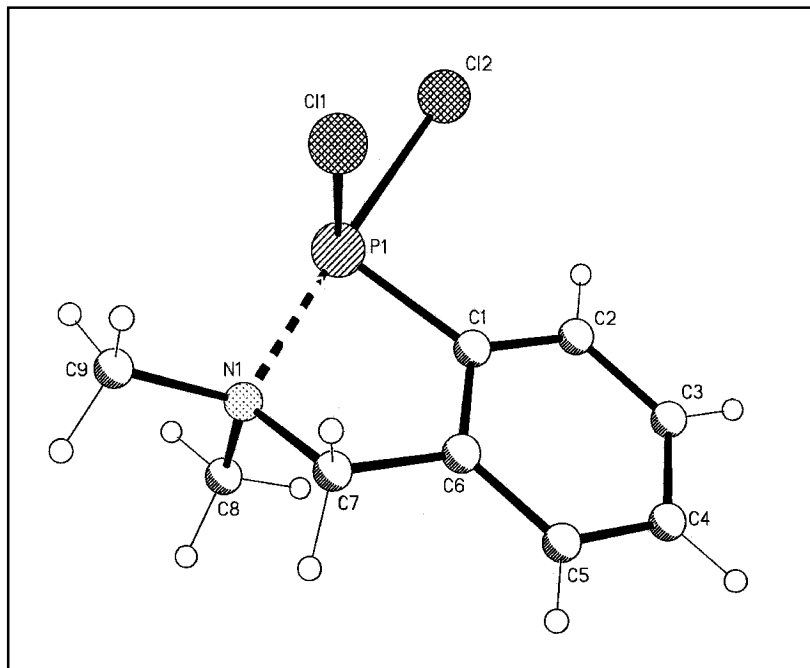


Abb. 61 Röntgenstruktur der Verbindung 37

In Tabelle 9 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt.*

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
Cl (1) - P (1)	209,3 (6)	C (1)-P (1)- Cl (1)	98,6 (5)
Cl (2) - P (1)	236,6 (5)	C (1)-P (1)- Cl (2)	94,5 (5)
P (1) - C (1)	184,5 (16)	Cl (2)-P (1)-N (1)	177,2 (4)
P (1) - N (1)	209,3 (12)	Cl (1)-P (1)- Cl (2)	90,2 (2)
C (7) - N (1)	147,9 (19)		

Tab. 9 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 37

*) Der vollständige Datensatz zur Struktur 37 befindet sich im Anhang.

Die Geometrie um das Phosphoratom ist als trigonal-bipyramidal zu bezeichnen, in dem das Stickstoffatom und das dazu trans ständige Chloratom Cl(2) jeweils die Spitzen einer Pyramide bilden und das Chloratom Cl(1) sowie das Kohlenstoffatom C(1) und das „*lone pair*“ des Phosphors die equatorialen Positionen einnehmen. Der Bindungswinkel N (1)-P (1)-Cl (2) liegt mit $177,2^\circ$ nahe am Idealwinkel von 180° . Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Phosphoratom beträgt 209,3 pm und liegt damit deutlich unter dem van der Waals-Abstand dieser Atome. Dies deutet auf eine signifikante N \rightarrow P Donation. Damit einher geht eine Schwächung der P(1)-Cl(2)-Bindung (237 pm). Der P(1)-Cl(1)-Abstand entspricht mit 209 pm der Summe der Kovalenzradien für diese Atome.

Weiterhin spricht die starke Hochfeld-Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals der Verbindung **37** nach 112 ppm für diesen Befund (i.Vgl. dazu $\delta^{31}\text{P} = \text{PhPCl}_2$ 156 ppm).

Im Vergleich zu Verbindung **37** wurde auch ein mit einer Methoxygruppe als Donorligand substituiertes Benzylgerüst untersucht. Da das benzylsubstituierte System im Falle von einer Dimethylaminogruppe eine deutlich gesteigerte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aufweist, als das entsprechende Naphthyderivat.

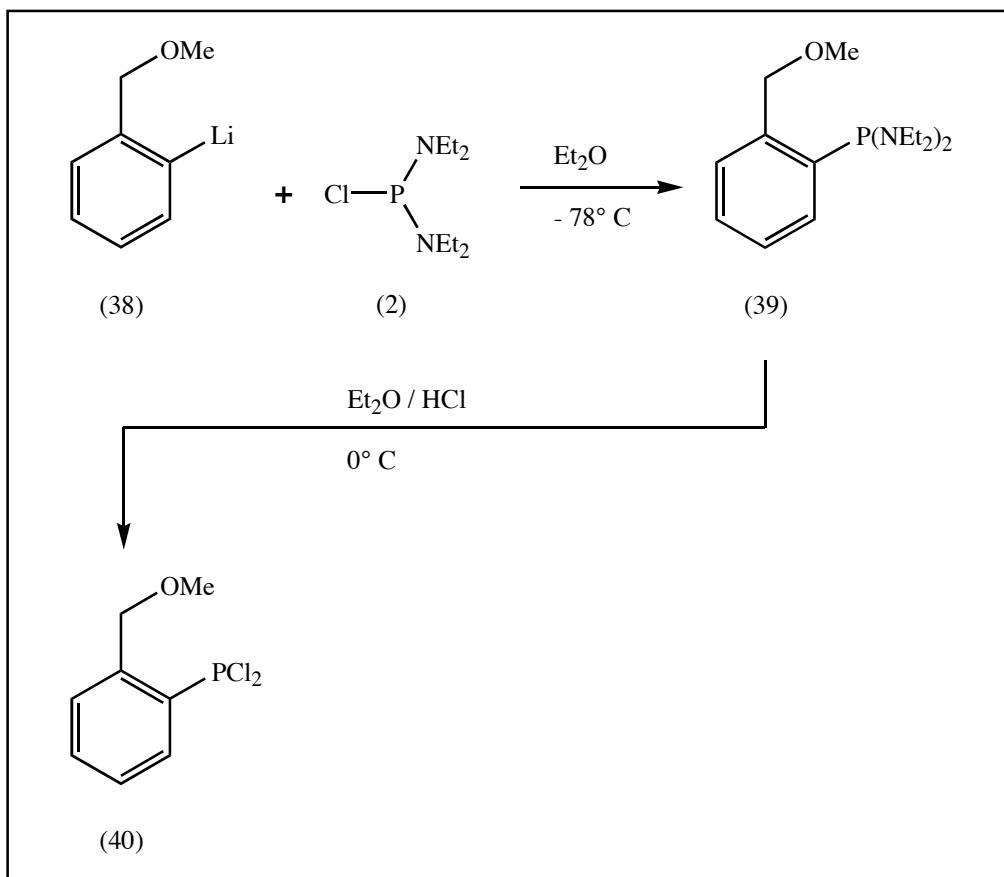


Abb. 62 Darstellung von (1-Methoxymethyl-phenyl)-2-dichlor-phosphan (**40**)

Verbindung **40** konnte nach Entfernung des Diethylether als ein zitronengelbes Öl gewonnen werden ($\delta^{31}\text{P} = 159,4$ ppm) (Abb. 62). Dieser Verschiebungswert ist fast identisch mit Phenyldichlorphosphan ($\delta^{31}\text{P} = 156$ ppm). Dies deutet darauf hin, daß in (1-Methoxymethyl-phenyl)-2-dichlor-phosphan (**40**) in Lösung keinerlei Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff der Methoxygruppe und dem Phosphor bestehen. Somit wirkt sich im Falle einer Methoxygruppe auch das günstigere Kohlenstoffgrundgerüst nicht aus. Daher wurde auf weitere Experimente mit verschiedenen Substitutionsmuster am Phosphoratom mit einer Methoxygruppe als potentieller Donorligand verzichtet.

Setzt man Verbindung **36** nur mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid um, so gelangt man zum Monosubstitutionsprodukt, das als schwerlöslicher hellgelber Feststoff anfällt (Abb. 63).

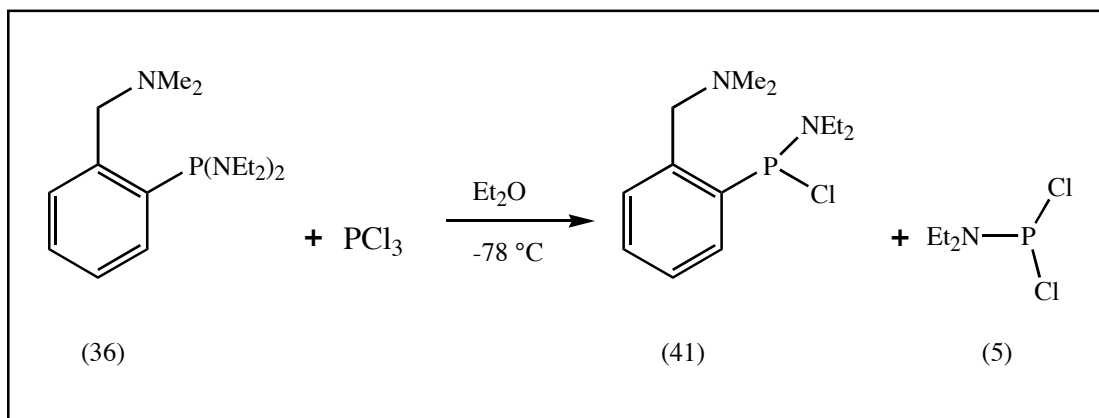


Abb. 63 Darstellung von (1-N, N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-chlor-phosphan (**41**)

Entgegen den Befunden, wonach mit einer intramolekularen N → P Donor-Akzeptorwirkung eine leichte Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals einhergeht, wird in diesem Fall eine Entschirmung des ³¹P-Kerns beobachtet ($\delta = 162,3$ ppm im vgl. dazu Ph-PClNMe₂; ³¹P-NMR: $\delta = 142$ ppm). Zudem offenbart der Charakter des ¹H-NMR-Signals für die Protonen der Methylenbrücke in (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-chlor-phosphan (**41**) ein AB-Spektrum ($^2J_{\text{HH}} = 16$ Hz). Dies spricht dafür, daß zumindest in Lösung die freie Drehbarkeit behindert ist und sich eine stabile N-P-Bindung in Form eines Donor-Akzeptor-Komplexes ausbildet (Abb. 64 u. 65).

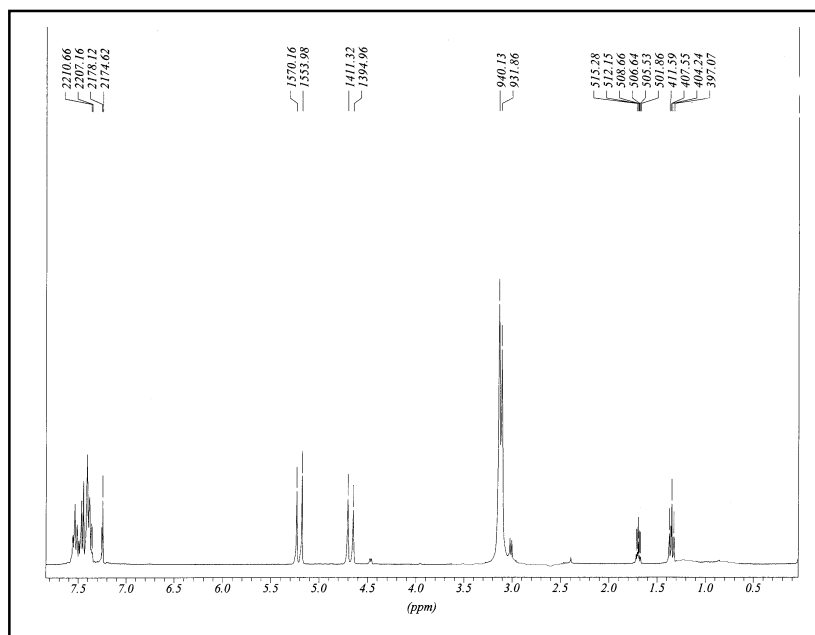


Abb. 64 ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **41**

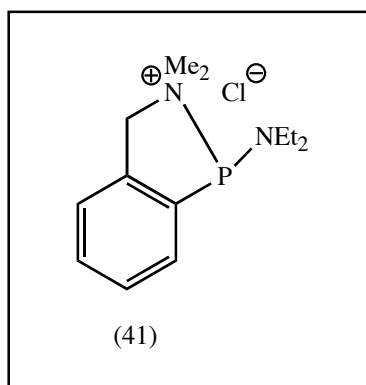


Abb. 65 Struktur von (1-*N,N*-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-chlorphosphan **41** in Lösung

Aus den bisher gewonnenen Ergebnissen der verschieden substituierten Verbindungen mit einem Naphthylgrundgerüst läßt sich feststellen, daß das Substitutionsmuster am Phosphor einen entscheidenden Einfluß auf die N-P- Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ausübt. Mit der Darstellung von (1-*N,N*-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlorphosphan (**37**) kann man nun direkt, bei gleicher Substitution am Phosphor, beide

Grundgerüste, mit einer starren und einer flexiblen Brücke, vergleichen. Als Ergebnis dieses Vergleichs stellt sich, unter Bezugnahme auf den entsprechenden N-P-Abstand und die P-Cl-Bindungslänge, heraus, daß ein starres Grundgerüst (N-P: 232,3 pm; P-Cl: 220 pm) eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung nur in Grenzen ermöglicht, während das System mit einer flexiblen Brücke (N-P: 209,3 pm; P-Cl: 236,6 pm) eine deutlich stärkere N-P-Wechselwirkung induziert.

Da (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (**10**) keinerlei Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zeigte, soll mit der Synthese von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phosphan (**43**) geklärt werden, ob dem Einfluß den das Ligandensystem auf die Qualität der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ausübt, eine ebenso große Bedeutung zukommt, wie die Wahl des Substitutionsmusters am Phosphor.

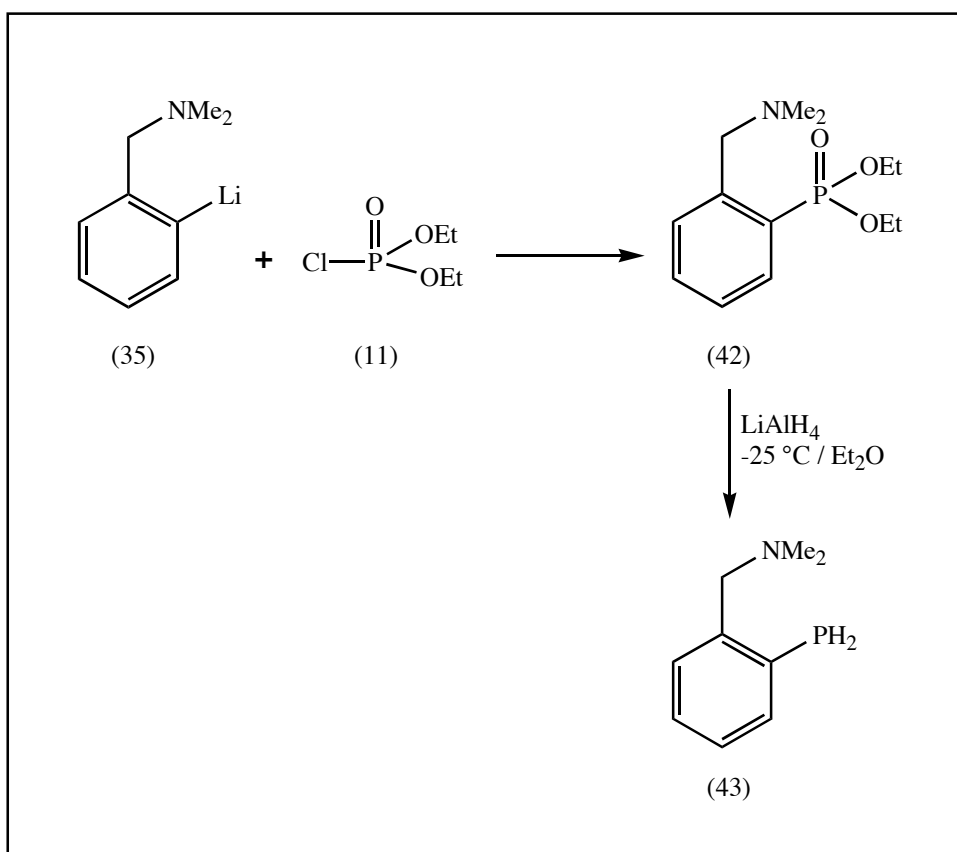


Abb. 66 Darstellung von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phosphan (**43**)

Dimethylamino-methyl-phenyl-2-phosphorsäurediethylester (**42**) wird in Diethylether bei -25°C mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid zum gewünschten Phosphan reduziert. Nach destillativer Aufarbeitung des Rohproduktes hinterbleibt eine wasserklare Flüssigkeit in guter Ausbeute.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung ergibt einen Wert von $\delta = -128,27\text{ ppm}$ ($t, {}^1J_{\text{PH}} = 199,64\text{ Hz}$) und liegt damit um 22 ppm Hochfeldverschoben gegenüber Verbindung **10**. Dies läßt darauf vermuten, daß im Falle von Verbindung **43** eine etwas größere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zu beobachten ist. Genauere Aussagen sind jedoch nicht möglich, da (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phosphan (**43**) selbst bei -60° keinen Feststoff ausbildet (Abb. 66).

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse mit den Verbindungen **4**, **14** und **37**, ist zu erwarten, daß (1-N, N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phosphan (**45**) noch stärker in Richtung einer Salzbildung $\text{45}^+ \text{Cl}^-$ verzerrt sein sollte (Abb. 67).

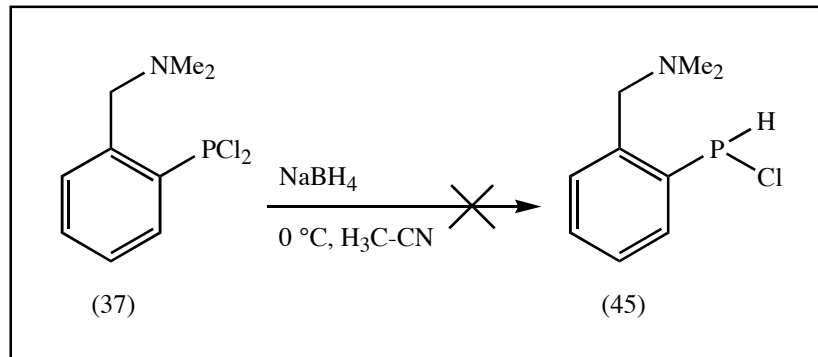


Abb. 67 Versuch zur Darstellung von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phosphan (**45**)

Versuche, das (1-N, N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlor-phosphan (**37**) in entsprechender Weise wie Verbindung **4** mit Natriumborhydrid in das gewünschte Produkt zu überführen, blieben indes ohne Erfolg. Ersetzt man das Natriumborhydrid durch Lithiumaluminiumhydrid so erfolgt die Reduktion zum primären Phosphan (**43**).

Ebenfalls erfolglos blieben die Versuche über den Umweg aus dem sekundären Silylphosphan **46** mittels Hexachlorethan die Verbindung **45** herzustellen (Abb. 68).

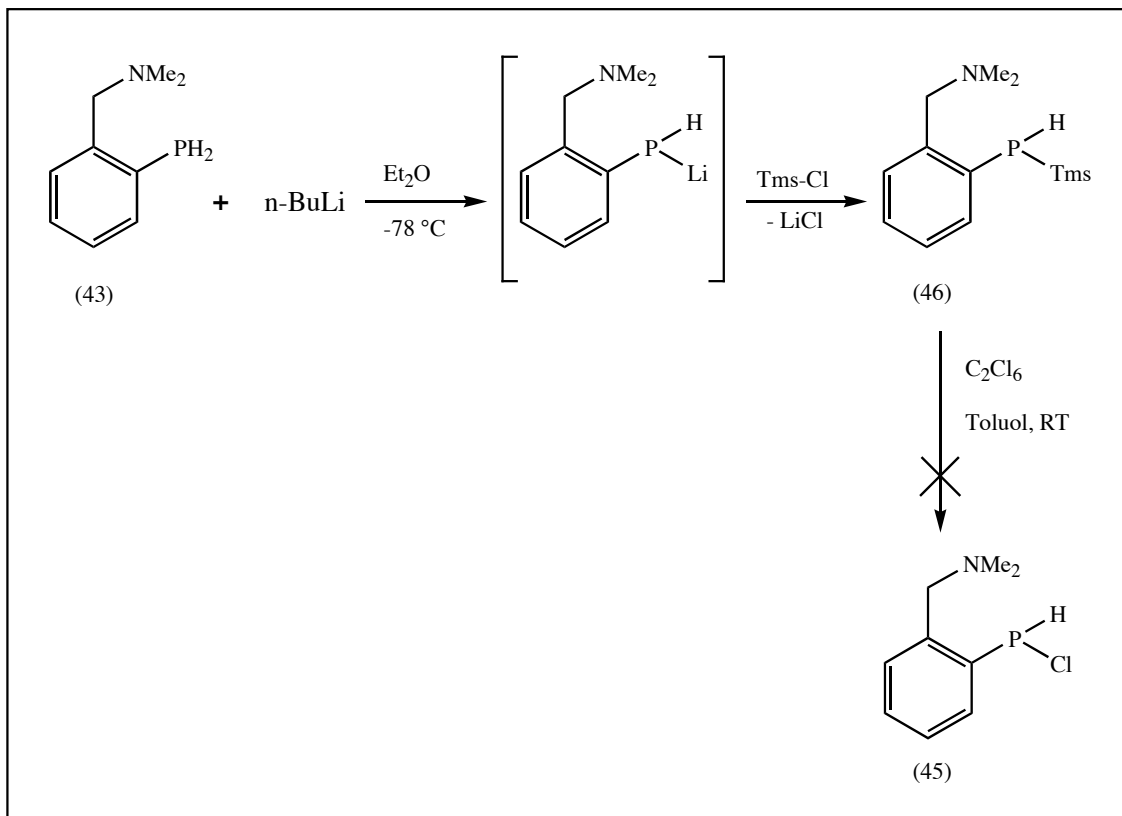


Abb. 68 Alternativer Darstellungsversuch von Verbindung **45**

Setzte man (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyllithium (**35**) mit Verbindung **28** in THF bei -78 °C um, und lies das entstandene Zwischenprodukt (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-phenyl-phosphan (**47**) im weiteren Verlauf mit Phosphortrichlorid weiter reagieren, erhielt man die Verbindung **48** (Abb. 69).

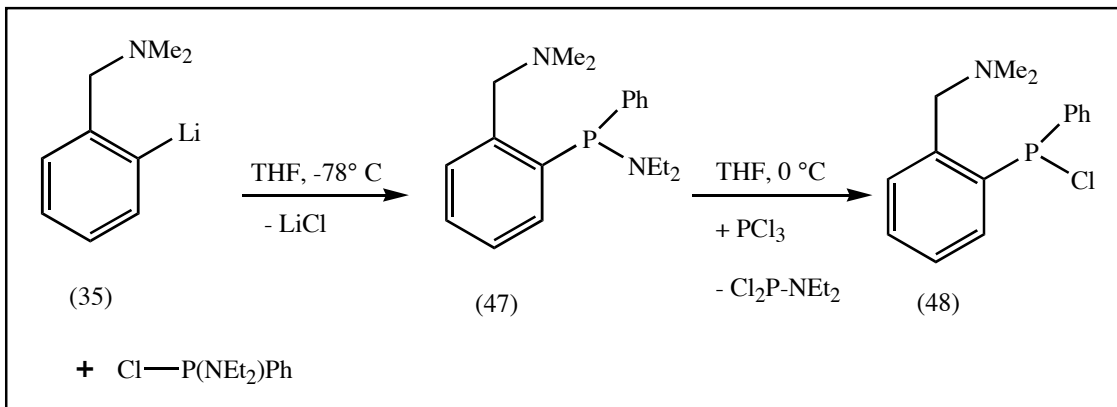


Abb. 69 Darstellung von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-chlor-phenyl-phosphan (48)

Abb. 70 zeigt den Strukturplot von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-chlor-phenyl-phosphan (48)

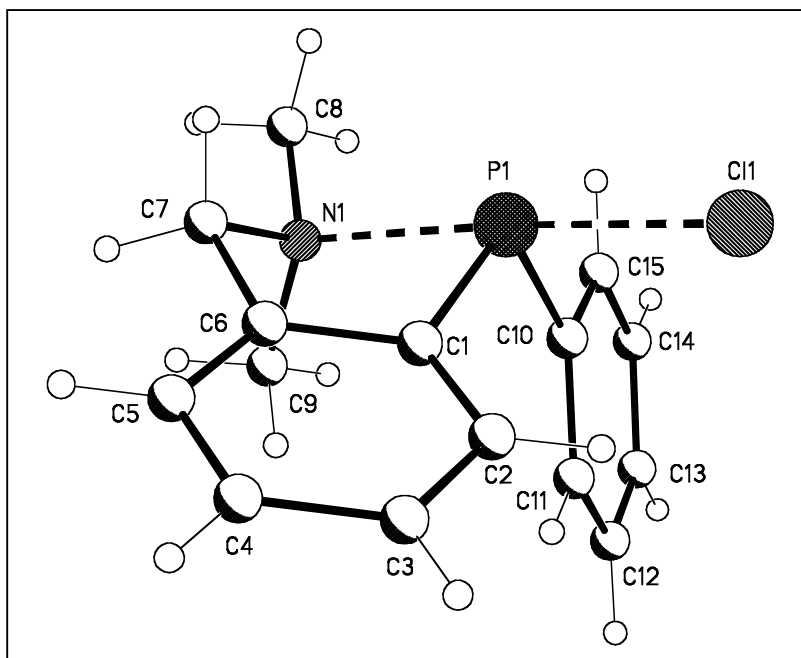


Abb. 70 Strukturplot von Verbindung 48

In Tabelle 10 sind die repräsentativen Strukturparameter zusammengefaßt.*

Bindung	[pm]	Winkel	[°]
Cl (1) - P (1)	233,3 (15)	C (1)-P (1)- Cl (1)	94,55 (14)
C (10) - P (1)	182,5 (4)	C (1)-P (1)- C (10)	106,86 (19)
P (1) - C (1)	184,6 (4)	Cl (1)-P (1)-N (1)	175,86 (11)
P (1) - N (1)	218,5 (4)	Cl (1)-P (1)- C (10)	90,41 (13)
C (7) - N (1)	148,8 (5)		

Tab.10 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **48**

*) Der vollständige Datensatz zur Struktur **48** befindet sich im Anhang.

Anhand der erhaltenen Daten kann man die Geometrie um das Phosphoratom als trigonal-bipyramidal bezeichnen, in dem das Stickstoffatom und das dazu *trans* ständige Chloratom (1) jeweils die Spitzen der Pyramide bilden und die Kohlenstoffatome C (10) und C (1) sowie das „*lone pair*“ des Phosphors die equatorialen Positionen einnehmen. Der Bindungswinkel N (1)-P (1)-Cl (1) ist mit 175,9° nahe dem Idealwinkel von 180°, so daß diese drei Atome eine lineare Anordnung besitzen.

Der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Phosphoratom beträgt 218,5 pm und liegt damit deutlich unter dem van der Waals-Abstand von Phosphor und Stickstoff (280 pm). Dies entspricht einer signifikanten Donation des „*lone pairs*“ des Stickstoffs zum Phosphor hin. Weiterhin spricht die starke Hochfeld-Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals der Verbindung **48** nach $\delta = 50$ ppm für diesen Befund (i. Vgl. (Ph₂)Cl: ³¹P-NMR $\delta = 79$ ppm).

Verbunden mit dieser Donation ist eine Verlängerung der Bindung der des zum Stickstoff *trans* stehenden Chloratoms (Cl (1)) zum Phosphor hin (Cl (1) - P (1): 233,3 pm). Die Kohlenstoff-Phosphorbindungslänge C (1) - P (1) liegt mit 184,6 pm im Erwartungsbereich einer normalen P-C-Einfachbindung.

Vergleicht man die bei dieser Verbindung erhaltenen Werte sowohl für die P-Cl-Bindung wie auch für den P-N-Anstand mit denen der analogen dichlorsubstituierten Verbindung **37**, so läßt sich erkennen, daß sich beide in Bezug auf die P-Cl-Bindung nur um 3 pm und bezogen auf den P-N-Abstand um 9 pm unterscheiden. Dies läßt darauf schließen, daß dem Zweitsubstituent am Phosphorzentrum, neben einem schon vorhandenen elektronenziehenden Substituenten, ein nicht so bedeutsamer Einfluß zukommt, wie er im Falle der naphthylsubstituierten Verbindungen **4** bzw. **14** zugekommen ist.

Auch im Falle des (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-substituierten Systems wurde versucht einen zweiten Donorliganden am Phosphor einzuführen, um festzustellen, ob man eine zusätzliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beobachten kann und wie diese sich auf die Phosphor-Chlor-Bindung auswirkt.

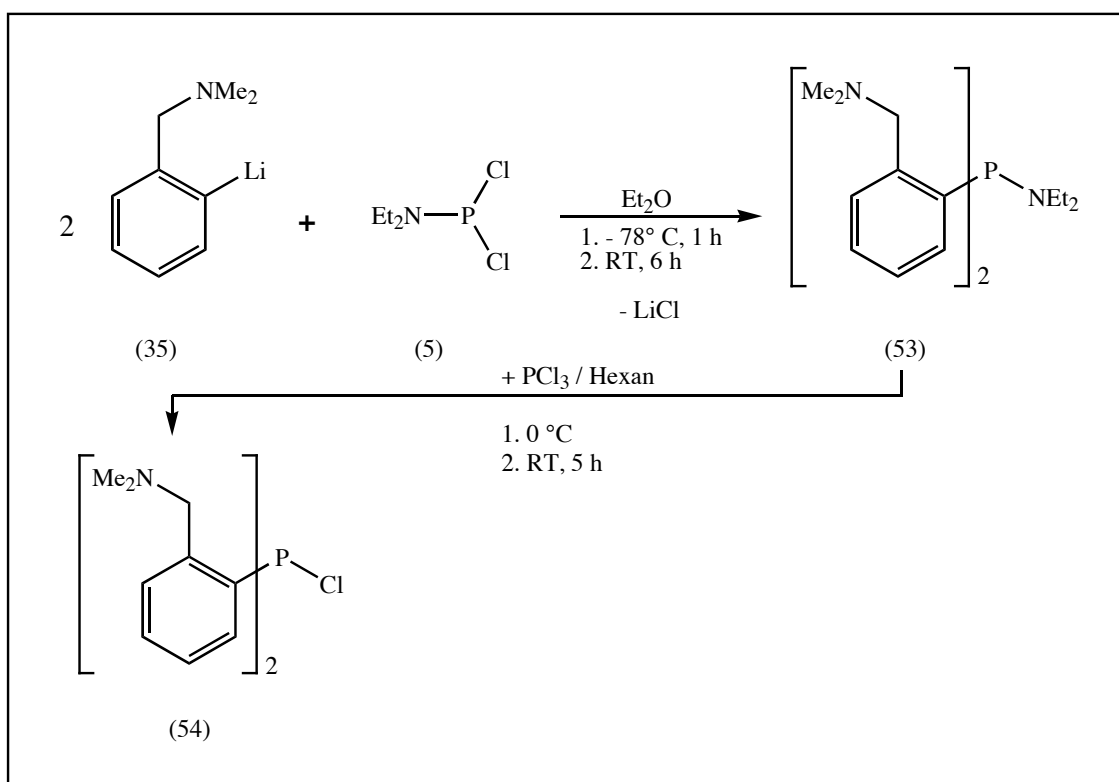


Abb. 71 Darstellung von Bis-(1-N, N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phosphan (53)

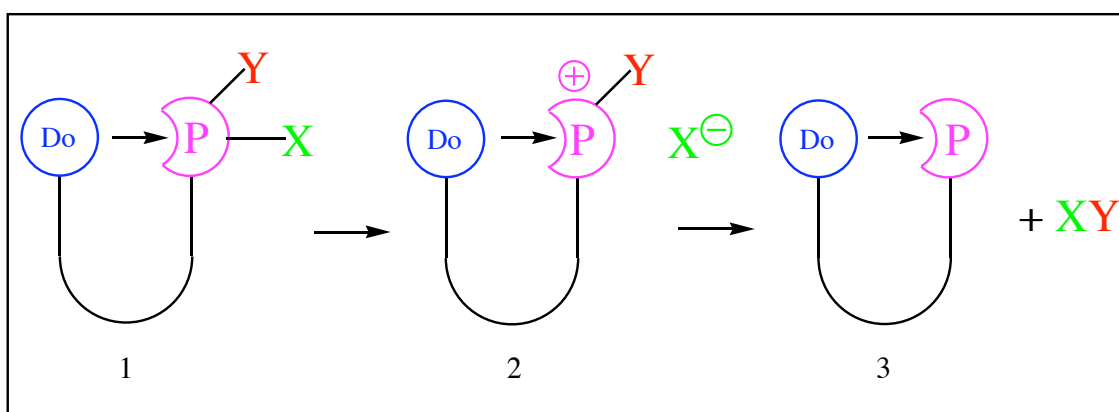
Verbindung **53** konnte als gelbliches Öl isoliert und vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Bis-(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phosphan (**54**) stellt sich als ein cremefarbenes Pulver mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 50$ ppm dar. Versuche dieses Pulver umzukristallisieren führten in Acetonitril zu hellgelben Kristallen, die jedoch den Anforderungen einer Röntgenstrukturanalyse nicht genügten (Abb. 71).

Die Frage ob eine Donation des zweiten Stickstoffatom am Phosphor stattfindet, kann aber dennoch beantwortet werden, wenn man die ^{31}P -NMR-Verschiebung dieser Verbindung (**54**) zu Rate zieht und sie mit der von (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phenyl-phosphan (**48**) vergleicht. Beide Verbindungen zeigen etwa die gleiche ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta = 50$ ppm, was darauf schließen läßt, daß keine zweite Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Phosphor und einem zweiten Stickstoffatom vorliegt, da sonst in Verbindung **54** eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals im Vergleich zu Verbindung **48** zu beobachten sein müßte.

7. Zusammenfassung

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war es, Wege aufzuzeigen, die den Zugang zu hoch reaktiven niedervalenten Phosphor-Verbindungen unter kinetisch kontrollierten Bedingungen in Lösung ermöglichen sollten. Dieses Ziel sollte durch einen Templat-gesteuerten Eliminierungsprozeß erreicht werden, in denen Phosphane (Methylenphosphane) mit nucleofuger und elektrofuger Abgangsgruppe durch Ausbildung von Donor / Akzeptor-Wechselwirkungen mit einem geeigneten funktionellen Wirt (Donor) aktiviert werden. Quantenchemische Modellierungen haben die Untersuchungen rückkoppelnd begleitet, um so Syntheseplanung und Aufstellung von Struktur-/ Eigenschaftsbeziehungen unterstützen zu können.

Zur Erreichung der oben genannten Zielsetzungen wurden Verbindungen mit mehr oder weniger rigiden Abstandshaltern **1** (A: 1,8-Naphthyl; B: o-Benzyl) zwischen einem $\text{Me}_2\text{N}(\text{OMe})$ -Donor- und einem PX_2 -, $\text{P}(\text{X})\text{Y}$ -Akzeptor-Zentrum ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, n\text{-Pr}_2\text{N}, \text{Ph}, \text{H}$; $\text{R} = \text{H}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{H}, \text{NR}_{2\text{ax}}$) synthetisiert und soweit möglich ihre Strukturen im Festkörper bestimmt. Des weiteren wurden Untersuchungen zum Eliminierungsprozeß **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** durchgeführt (Schema 1):



Schema 1: Allgemeines Schema zum Eliminierungsprozeß in donorstabilisierten Phosphanen

Die Struktur-analytischen Befunde und die experimentellen Studien und lassen sich wie folgt zusammenfassen:

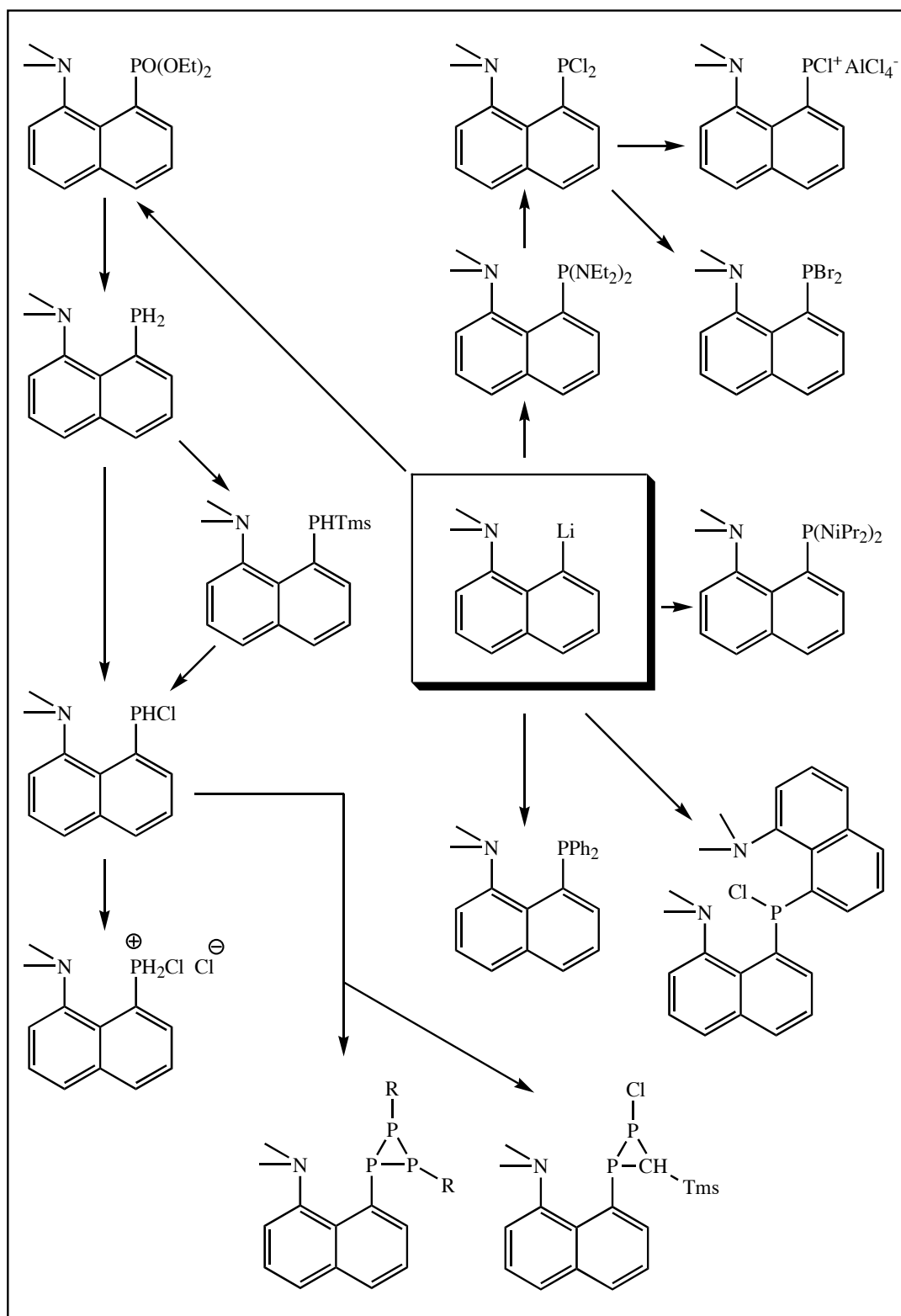
- I. Es ließ sich eine signifikante Abhängigkeit der Donor/(P)-Akzeptor Wechselwirkung von der Nucleofugizität der zum Donor axial angeordneten Abgangsgruppe (Y): $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}(\text{H})\text{H}_{\text{ax}}$ (261 pm) vs. $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}(\text{H})\text{Cl}_{\text{ax}}$ (210 pm) zeigen.
- II. Die Stärke der Donor/Akzeptor-Wechselwirkung korreliert mit der Nucleofugizität der P-Y_{ax} Bindung: $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}(\text{Cl})\text{Cl}_{\text{ax}}$ (**1A**: N->P: 232 pm und P-Cl_{ax} : 220 pm) vs. $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}(\text{H})\text{Cl}_{\text{ax}}$ (**1B**: N->P: 210 pm und P-Cl_{ax} 235 pm).
- III. Eine weniger „starre Brücke“ führte zu einer Verstärkung der Donor/Akzeptor-Wechselwirkung: $\text{Me}_2\text{N}\rightarrow\text{P}(\text{Cl})\text{Cl}_{\text{ax}}$ (232 pm in **1A** 209 pm in **1B**).
- IV. Das Intermediat eines Donor-stabilisierten Phosphenium Kations konnte im Fall von **1B** (X = NR₂; Y = Cl) als Salz abgefangen werden.
- V. Mittels einer Abfangreaktion mit Cl-P=C(SiMe₃)₂ konnte eine Phosphandiyl-Zwischenstufe in Form eines Diphosphirans isoliert werden.

Die Quantenchemische Berechnungen an Modellverbindungen bestätigen die Kopplung der P-Y Bindung und der benachbarten P-N-Bindungslänge als Folge des Einflusses der Elektronegativität (-I - Effekt) und der Polarisierbarkeit ("d_{πp,π}- Rückbindung"). Des Weiteren konnte gezeigt werden, daß eine P-Cl Bindungsverlängerung mit einem kleineren HOMO-LUMO Abstand korreliert.

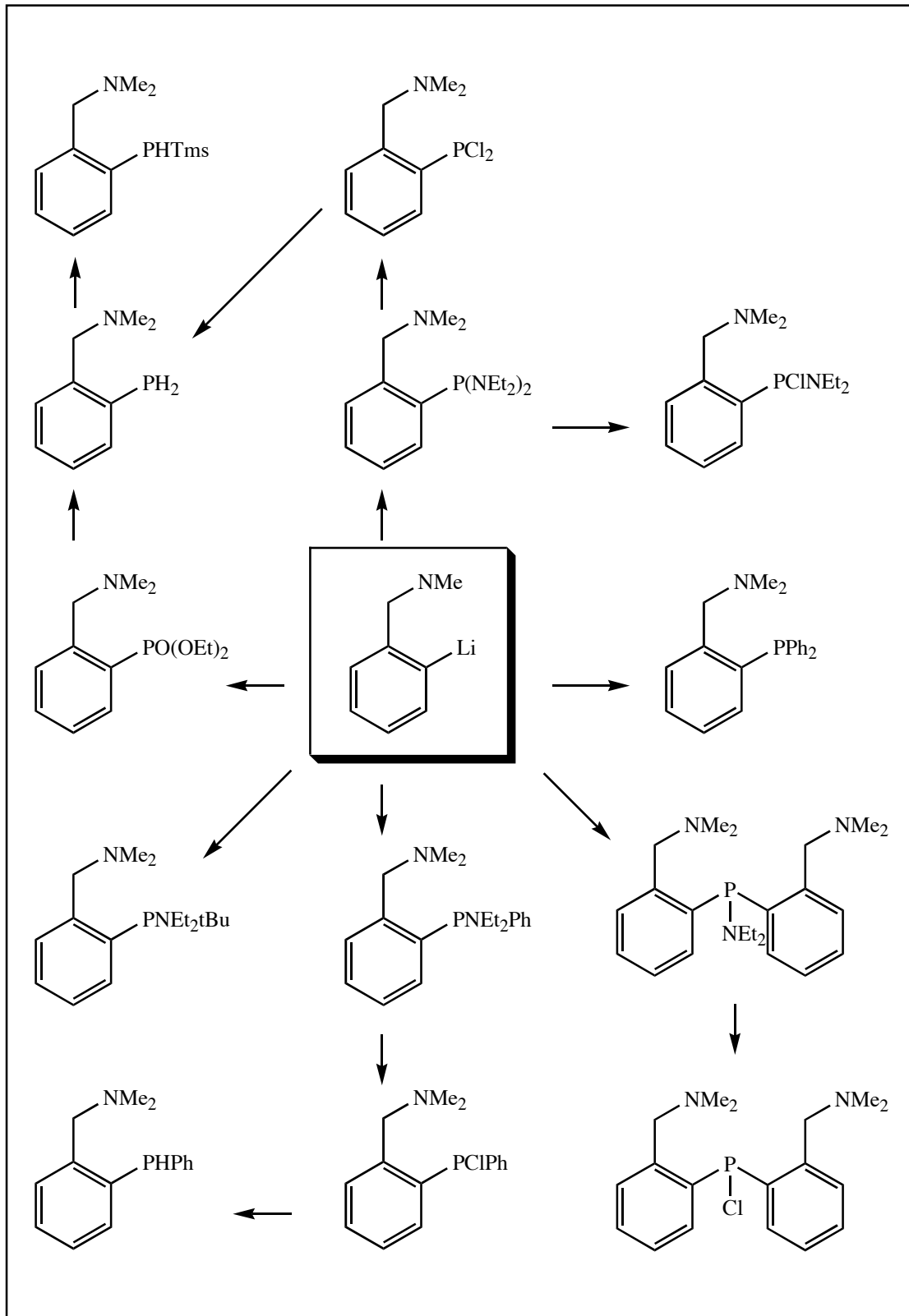
Multireferenz-Berechnungen (DIESEL-MRD-CI) zur Singulett-Triplett-Energiedifferenz im Donor stabilisierten Phosphandiyl (**3**) ergeben eine starke Bevorzugung des Singulett Zustandes: $\Delta E (^3\text{A} \leftarrow \text{X}^1\text{A}) = 2.27 \text{ eV}$ (8,69 Kcal/mol) (im Vergleich: PhP: $\Delta E (^3\text{A} \leftarrow \text{X}^1\text{A}) = -1.1 \text{ eV}$ (4,21 Kcal/mol)).

Gasphasenberechnungen (DFT mit SVP-Basis: BP 86 / SVP) an der realen Verbindung **1** (mit „halbstarrer Brücke“ und X = Cl, Y = H) lieferten für N-P und P-Cl Abstände (228 pm, 220 pm), die signifikant von denen der Festkörperstruktur abweichen (P-N: 213 pm, P-Cl: 235 pm).

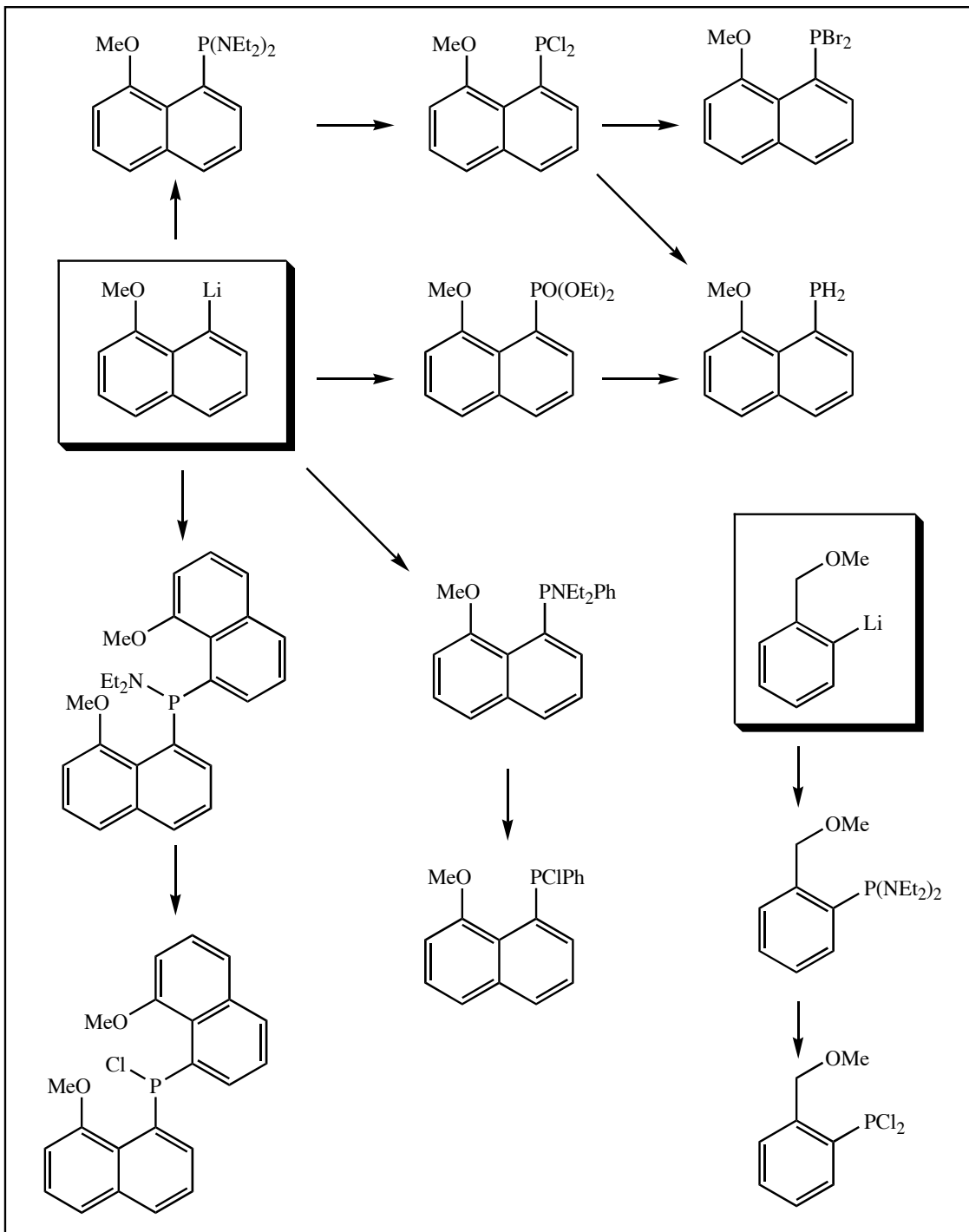
8. Verbindungsübersicht



Schema 2: Übersichtsschema der dargestellten 1-Dimethylamino-8-naphthyl-Verbindungen



Schema 3: Übersichtsschema der dargestellten *o*-Benzyl dimethylamin-Verbindungen



Schema 4: Übersichtsschema der dargestellten 1-Methoxy-8-naphthyl- bzw. o-Benzylmethoxy-Verbindungen

9. Experimenteller Teil

Allgemeines

Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen in ausgeheizten Glasapparaturen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Zugabe und Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen erfolgte mit Kunststoffinjektionsspritzen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet.^[54]

Chemikalien

Folgende Ausgangskemikalien wurden nach Literaturangaben dargestellt

(8-Dimethylamino-1-naphthyl) lithium (1)^[55, 56]

Bis(diethylamino)chlorphosphin (2)^[57]

Tris(diethylamino)-phosphin^[58]

Dichloro(diethylamino)-phosphin (5)^[59]

Bis(diisopropylamino)chlorphosphin (6)^[60, 61]

Diethylchloro-phosphat (11)^[62]

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphorsäurediethylester (12)^[63]

t-Butyl-dichlorphosphin^[64]

(8-Methoxy-1-naphthyl) lithium (23)^[65, 66]

(2-((N,N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium (35) ^[67, 68]

Benzyltrimethylsilan ^[69]

α -Chlorbenzyltrimethylsilan ^[70, 71]

1-Brom-2-brommethyl-benzol ^[72]

1-Brom-2-methoxymethyl-benzol ^[72]

(1-Methoxymethyl-phenyl) lithium (38) ^[73]

Bis(trimethylsilyl)methylen-chlor-phosphan (18) ^[74]

Alle übrigen Substanzen wurden im Handel käuflich erworben und ggf. gereinigt.

Analytische Untersuchungen

Kernresonanzspektren ^[75-79]

Alle NMR-Spektren wurden auf einem AMX 300 Gerät der Firma *Bruker* gemessen.

³¹P-NMR: 121,499 MHz, externer Standard: 85%ige Phosphorsäure

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

¹³C-NMR: 75,47 MHz, interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel

Die NMR-Verschiebungswerte werden auf der δ -Skala in ppm angegeben, wobei der Konvention nach positive Vorzeichen eine Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum Standard des Nullpunktes bedeuten. Dabei werden Spinmultiplizitäten wie folgt angegeben:

s-Singulett, d-Dublett, t-Triplett, q-Quartett, quin-Quintett, m-Multiplett

Massenspektren^[80]

VG Instruments VG 12-250 (Elektronenstoßionisation mit Direkteinlaßsystem)

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

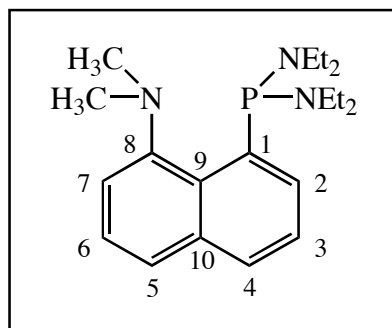
Schmelzpunkte

Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer (Mo-K_α-Strahlung) durchgeführt.

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(diethylamino)-phosphin (3)



Summenformel: C₂₀H₃₂N₃P

Molmasse: ber. 345,47 g/mol

8,08 g (38,35 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphin werden in 20 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 6,52 g (38,35 mmol) (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-lithium wird in 80 ml THF gelöst und zu der Lösung von Bis(diethylamino)chlorphosphin getropft, so daß die Reaktionstemperatur -70 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 4 Stunden nachgerührt. Danach wird die Lösung so weit wie möglich eingeeengt (Entfernung von THF) und darauf mit Hexan oder Toluol versetzt, wobei das während der Reaktion entstandene Lithiumchlorid ausfällt und dann mit Hilfe einer ausgeheizten Umkehrfritte, die zusätzlich zur besseren Filtration noch Celite enthält, abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum so weit wie möglich eingeeengt, wobei ein hellbraunes zähes Öl zurückbleibt.

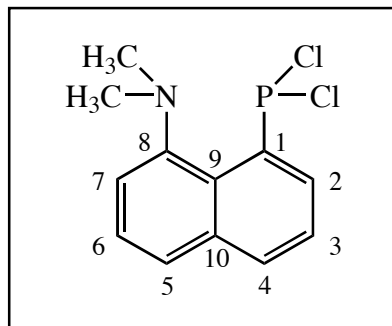
Ausbeute: 9,08 g (71,44 %)

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: 101,67 ppm (s)

^1H -NMR (CDCl_3):

0,85 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H)	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
0,99 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H)	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
2,66 ppm (d, $^4J_{\text{HH}} = 0,93$ Hz 6 H)	NCH_3
2,72 - 2,99 ppm (m, 8 H),	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
7,11 - 7,75 ppm (m, 6 H)	aromatische H

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphin (4)



Summenformel: C₁₂H₁₂Cl₂NP

Molmasse: ber. 272,12 g/mol

6,25 g (18 mmol) Bis(diethylamino)-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-phosphin werden in 40 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise 5 g (36,4 mmol) Phosphortrichlorid, welches in 10 ml THF gelöst wurde. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 5 Stunden gerührt.

Das Lösungsmittel und der Überschuß an Phosphortrichlorid wird im Vakuum abgetrennt und das entstandene Dichlor(diethylamino)-phosphin im Ölpumpenvakuum bei 35 °C abdestilliert. Es bleibt ein blaßgelber Feststoff zurück.

Ausbeute: 3,92 g (80,03 %)

Schmelzpunkt: 114 °C

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): 129,4 ppm (s)

¹H-NMR (CDCl₃):

2,81 ppm (s, 6 H)	NCH ₃
7,24 - 8,84 ppm (m, 6 H)	aromatische H

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃):

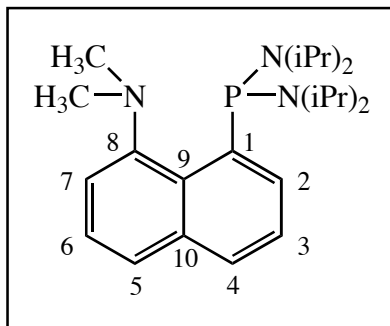
47,45 ppm (d, J _{PC} = 14,5 Hz, 2 C)	NCH ₃
119,62 ppm (d, ⁴ J _{PC} = 1,91 Hz)	C-7
126,99 ppm (s)	C-5
127,51 ppm (d, ⁴ J _{PC} = 1,52 Hz)	C-4
127,61 ppm (d, ⁵ J _{PC} = 0,76 Hz)	C-6
130,81 ppm (d, ² J _{PC} = 2,67 Hz)	C-9
131,89 ppm (d, ³ J _{PC} = 2,67 Hz)	C-3
133,86 ppm (d, ² J _{PC} = 8,39 Hz)	C-2
134,66 ppm (d, ³ J _{PC} = 2,67 Hz)	C-10
136,20 ppm (s)	C-1
148,36 ppm (d, ³ J _{PC} = 7,99 Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 20 eV, T = 125 °C)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M ⁺ - Cl	236	18,4
M ⁺ - 2 * Cl	200	83,7
M ⁺ - PCl ₂	169	100,0

und weitere Fragmente

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-bis(diisopropylamino)-phosphin (7)



Summenformel: C₂₄H₄₀N₃P

Molmasse: ber. 401,58 g/mol

2,50 g (9,37 mmol) Bis(diisopropylamino)chlor-phosphin wird in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 1,64 g (9,2 mmol) (8-dimethylamino-1-naphthyl)-lithium gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran vorsichtig hinzu getropft, so daß die Temperatur -30 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 6 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung soweit wie möglich eingeeengt und darauf mit Hexan versetzt. Es entsteht ein feiner weißer Niederschlag von Lithiumchlorid, der mit Hilfe einer ausgeheizten und mit Celite gefüllten Umkehrfritte abfiltriert wird. Das Hexan wird danach im Vakuum entfernt, wobei ein braun-oranges zähes Öl zurück bleibt. Aus diesem läßt sich durch zweimaliges Umkristallisieren in Hexan ein gelber Feststoff gewinnen.

Ausbeute: 1,26 g (33,49 %)

Schmelzpunkt: 104 °C

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 69,9 ppm

^1H -NMR (CDCl_3):

0,94 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 12 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-N}$
1,24 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 12 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-N}$
2,79 ppm (s, 6 H)	N- $\underline{\text{CH}}_3$
3,12 ppm (m, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 4 H)	$\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$
6,94 - 8,09 ppm (m, 6 H)	aromatische H

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

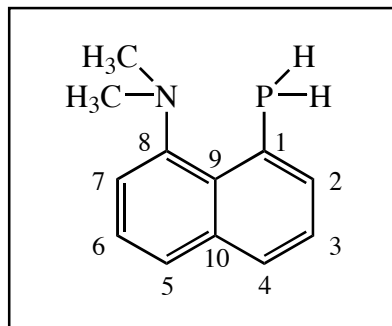
24,63 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,02$ Hz, 12 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-N-P}$
24,96 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,72$ Hz, 12 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-N-P}$
46,27 ppm (d, $^5J_{\text{PC}} = 11,83$ Hz, 3 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-N}$
48,09 ppm (d, $^5J_{\text{PC}} = 14,50$ Hz, 3 H)	$\underline{\text{CH}}_3\text{-N}$
113,11 ppm (s)	C-7
122,59 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,14$ Hz)	C-5
124,04 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,15$ Hz)	C-4
125,35 ppm (s)	C-6
128,44 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 13,73$ Hz)	C-9
129,02 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,15$ Hz)	C-3
130,91 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,96$ Hz)	C-2
136,69 ppm (s)	C-10
143,15 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 42,72$ Hz)	C-1
152,36 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,82$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 20 eV, T = 100 °C)

Fragment	m/z	Intensität (%)
$M^+ - C_3H_7$	358	2,0
$M^+ - C_3H_7, -C_3H_7$	314	18,8
$P(N(iPr)_2)_2$	231	10,9
$M^+ - N(iPr)_2, - 2 * C_3H_7$	215	40,7
$M^+ - 2 * N(iPr)_2$	201	25,0
$M^+ - P(N(iPr)_2)_2$	170	32,2
$M^+ - P(N(iPr)_2)_2, - N(CH_3)_2$	126	27,7

und weitere Fragmente

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphin (10)



Summenformel: C₁₂H₁₄NP

Molmasse: ber. 203,33 g/mol

0,64 g (16,9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid-Pulver wird bei -50 °C zu einer Suspension von 4,6 g (16,9 mmol) Dichlor-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-phosphin in 35 ml Diethylether gegeben und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend versetzt man die Lösung bei dieser Temperatur mit 4,51 g NH₃ * HCl, um nicht umgesetztes Lithiumaluminiumhydrid zu zerstören und rührt 2 Stunden. Das entstandene Präzipitat wird abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Anschließend wird die organische Phase aus dieser Lösung vier mal mit Diethylether extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein gelbes Öl, welches im Hochvakuum destilliert wird. Es destilliert bei Kp.74-76 °C (1 Torr) eine klare Flüssigkeit ab.

Ausbeute: 1,75 g (38,07 %)

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): -104,9 ppm (s)

^{31}P -NMR gekoppelt (CDCl_3): -106,8 ppm (t, $^1J_{\text{PH}} = 197,1$ Hz)

^1H -NMR (CDCl_3):

2,75 ppm (s, 6 H)	NCH_3
4,16 ppm (s)	PH
4,84 ppm (s)	PH'
7,48 - 7,85 ppm (m, 6 H)	aromatische H

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

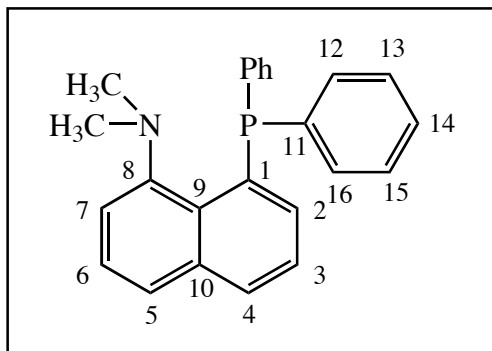
46,38 ppm (d, $^5J_{\text{PC}} = 3,43$ Hz, 2 C)	NCH_3
119,91 ppm (s)	C-7
126,32 ppm (s)	C-5
126,44 ppm (s)	C-4
126,59 ppm (s)	C-6
129,03 ppm (s)	C-3
129,22 ppm (s)	C-9
133,46 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,25$ Hz)	C-10
135,11 ppm (s)	C-2
135,69 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 1,53$ Hz)	C-1
151,96 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,29$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 12 eV, T = 75 °C)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M ⁺	203	75,5
M ⁺ - H	202	100,0
M ⁺ - H, - CH ₃	187	16,6
M ⁺ - 2 H, - CH ₃	186	23,9
M ⁺ - H, - 2 * CH ₃	172	25,8
M ⁺ - PH ₂	170	11,6

und weitere Fragmente

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-diphenyl-phosphin (13)



Summenformel: C₂₄H₂₂PN

Molmasse: ber. 355,41 g/mol

2,48 g (11,29 mmol) Chlor-diphenyl-phosphin werden in 10 ml THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 2 g (11,29 mmol) (8-dimethylamino-1-naphthyl)-lithium, gelöst in 30 ml THF, hinzu. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur noch 3 h nachgerührt. Man entfernt das THF im Vakuum und nimmt den Rest in n-Hexan auf. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das n-Hexan im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 2,75 g (68,43 %)

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): - 0,6 ppm

¹H-NMR (CDCl₃):

2,29 ppm (s, 6 H)

NCH₃

6,94 – 7,79 ppm (m, 16 H)

aromatische H

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃):

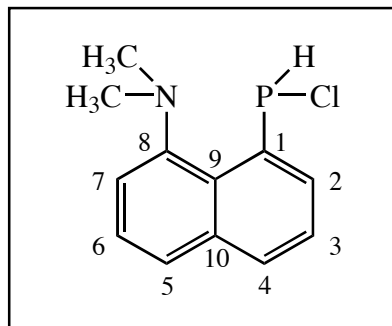
46,67 ppm (d, $^5J_{\text{PC}} = 7,25$ Hz, 2 C)	NCH ₃
119,91 ppm (s)	C-3
125,99 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 0,76$ Hz)	C-5
126,24 ppm (s)	C-14
126,41 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,15$ Hz)	C-4
128,27 ppm (s)	C-6
128,54 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,25$ Hz)	C-13 / 15
129,51 ppm (s)	C-7
132,55 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 9,92$ Hz)	C-10
134,11 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 21,36$ Hz)	C-12 / 16
134,21 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,06$ Hz)	C-2
134,67 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 26,32$ Hz)	C-1
135,71 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 1,91$ Hz)	C-9
141,62 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 12,97$ Hz)	C-11
152,55 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,05$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 20 eV, T = RT)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M ⁺	355	19,4
M ⁺ - C ₆ H ₅	278	50,6
M ⁺ - C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₅	201	10,6
M ⁺ - C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ , -CH ₃	186	100,0
M ⁺ - C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ , -N(CH ₃) ₂	126	27,1

und weitere Fragmente

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlor-phosphin (14)



Summenformel: C₁₂H₁₃ClNP

Molmasse: ber. 237,07 g/mol

0,26 g (6,9 mmol) Natriumborhydrid-Pulver wird bei -40 °C zu einer Suspension von 1,77 g (6,5 mmol) Dichlor-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-phosphin in 10 ml Acetonitril gegeben und 48 Stunden bei dieser Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein Niederschlag, welcher abfiltriert wird, zurück bleibt eine gelbe Lösung.

Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein gelber Feststoff, welcher in Diglyme umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,13 g (73,2 %)

Schmelzpunkt: 87 °C

Alternative Route:

1 g (3,64 mmol) (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-trimethylsilyl-phosphin werden in 30 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren eine Lösung von 0,85 g (3,64 mmol) Hexachlorethan, gelöst in 10 ml Toluol, langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein gelblicher Feststoff.

³¹P-NMR (gekoppelt) (CDCl₃): -1,1 ppm (d, ¹J_{PH} = -233,97 Hz) PH

¹H-NMR (CDCl₃):

2,76 ppm (s, 6 H)	<u>CH</u> ₃
6,68 ppm (d, ¹ J _{PH} = 231,6 Hz)	<u>PH</u>
6,73 - 9,06 ppm (m, 6 H)	aromatische H

¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃):

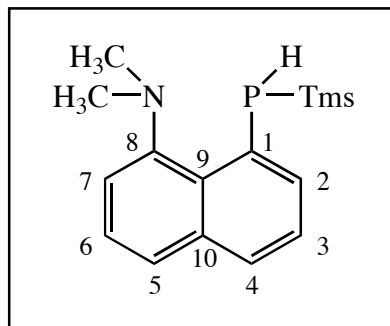
48,90 ppm (d, J _{PC} = 10,3 Hz, 2 C)	<u>CH</u> ₃
117,84 ppm (d, ⁴ J _{PC} = 1,53 Hz)	C-7
126,55 ppm (s)	C-5
127,66 ppm (s)	C-4
127,93 ppm (d, ⁵ J _{PC} = 1,53 Hz)	C-6
128,41 ppm (d, ³ J _{PC} = 1,53 Hz)	C-3
131,20 ppm (d, ² J _{PC} = 41,58 Hz)	C-9
132,33 ppm (s)	C-10
132,59 ppm (d, ² J _{PC} = 8,4 Hz)	C-2
133,86 ppm (d, ¹ J _{PC} = 1,14 Hz)	C-1
148,33 ppm (d, ³ J _{PC} = 6,11 Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 20 eV, T = RT)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M ⁺	237	12,8
M ⁺ - Cl	201	100,0
M ⁺ -Cl, - CH ₃	186	76,8
M ⁺ -PHCl	169	33,3
M ⁺ -PHCl, - N(CH ₃) ₂	125	24,6

und weitere Fragmente

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-trimethylsilyl-phosphin (15)



Summenformel: C₁₅H₂₂NPSi

Molmasse: ber. 275,41 g/mol

3,55 g (17,5 mmol) (8-dimethylamino-1-naphthyl) phosphin werden im 30 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man bei dieser Temperatur 10,96 ml n-BuLi (1,6 molar in Hexan) langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe läßt man bei -78°C noch 3 h rühren. Darauf tropft man 1,9 g (17,5 mmol) Trimethylsilylchlorid, gelöst in 10 ml Diethylether, hinzu, läßt die Mischung auf Raumtemperatur kommen und rührt 1 h nach. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit (Kp. $53\text{-}56^{\circ}\text{C}$ (1 Torr)) destilliert.

Ausbeute: 1,45 g (30 %)

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (Et₂O): -98,0 ppm

^{31}P -NMR (gekoppelt) (Et₂O): -98,0 (d, $^1J_{\text{PH}} = 169,12\text{ Hz}$)

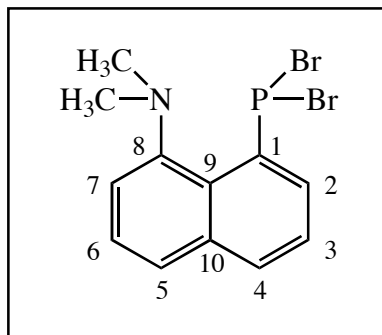
¹H-NMR (CDCl₃):

0,2 ppm (s, 9 H)	Si(CH ₃) ₃
2,9 ppm (s, 6 H)	NCH ₃
3,52 ppm (d, ¹ J _{PH} = 168,9 Hz)	PH
7,1 – 7,8 ppm (m, 6 H)	aromatische H

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃):

0,81 ppm (s, 3 C)	Si(CH ₃) ₃
49,1 ppm (d, ⁵ J _{PC} = 18,75 Hz, 2 C)	NCH ₃
114,85 ppm (s)	C-7
118,79 ppm (s)	C-5
124,12 ppm (s)	C-4
124,79 ppm (d, ⁴ J _{PC} = 1,81 Hz)	C-6
127,19 ppm (s)	C-3
131,38 ppm (d, ² J _{PC} = 28,45 Hz)	C-9
133,98 ppm (s)	C-10
135,11 ppm (d, ¹ J _{PC} = 2,58 Hz)	C-1
135,31 ppm (d, ² J _{PC} = 5,82 Hz)	C-2
150,95 ppm (d, ³ J _{PC} = 3,24 Hz)	C-8

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibrom-phosphin (20)



Summenformel: C₁₂H₁₂Br₂NP

Molmasse: ber. 361,02 g/mol

1,12 g (4,12 mmol) Dichlor-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-phosphin werden in einem Gemisch von 70 ml Toluol und 5 ml Acetonitril bei Raumtemperatur gelöst. Zu dieser Lösung tropft man 2,52 g (16,46 mmol) Trimethylsilylbromid hinzu. Man läßt über Nacht nachrühren und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück hinterbleibt ein weißgelber Feststoff, der in Acetonitril umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,96 g (64,7 %)

Schmelzpunkt: 131 °C

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 141.1 ppm

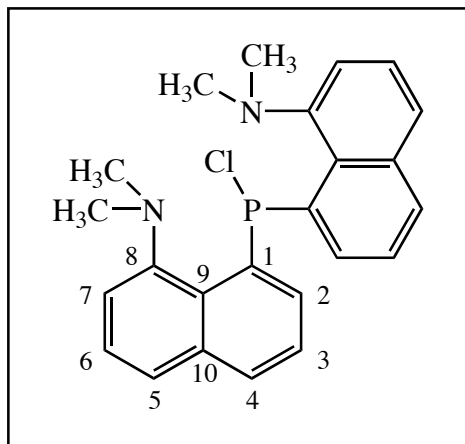
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,6 ppm (s, 6 H)	NCH_3
6,9 – 7,8 ppm (m, 6 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3):

40,61 ppm (s)	NCH_3
122,24 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz)	C-7
123,45 ppm (s)	C-5
124,15 ppm (s)	C-4
125,51 ppm (s)	C-6
126,03 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 15,2$ Hz)	C-9
127,9 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz)	C-3
131,68 ppm (s)	C-2
132,34 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz)	C-10
133,65 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 11,2$ Hz)	C-1
143,52 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 8,3$ Hz)	C-8

Bis-(8-dimethylamino-1-naphthyl)-chlor-phosphin (22)



Summenformel: $C_{24}H_{24}PN_2$

Molmasse: ber. 409,90 g/mol

2,54 g (14,9 mmol) Dichlor-(diethylamino)-phosphin werden in 40 ml THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 5,16 g (29 mmol) (8-Dimethylamino-1-naphthyl)-lithium wird in 80 ml THF gelöst und vorsichtig zu der Lösung von Dichlor-(diethylamino)-phosphin zutropft, so daß die Reaktionstemperatur $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 4 Stunden nachgerührt. Man entfernt das THF im Vakuum und nimmt den Rest in n-Hexan auf. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum so weit wie möglich eingeeengt.

Das entstandene Produkt wird darauf in 60 ml THF gelöst und mit 3,06 g (22,28 mmol) Phosphortrichlorid, gelöst in 30 ml THF, tropfenweise bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und danach 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird noch 24 Stunden nachgerührt.

Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt. Das entstandene Dichlor(diethylamino)-phosphin wird im Ölpumpenvakuum bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdestilliert. Es hinterbleibt ein gelber Feststoff.

Ausbeute: 4,17 g (35,08 %)

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (THF): 75,4 ppm (s)

^1H -NMR (CDCl_3):

2,94 ppm (s)	CH_3
3,14 ppm (d, $J = 5,33$ Hz)	CH_3
7,24 - 8,73 ppm (m, 12 H)	aromatische H

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

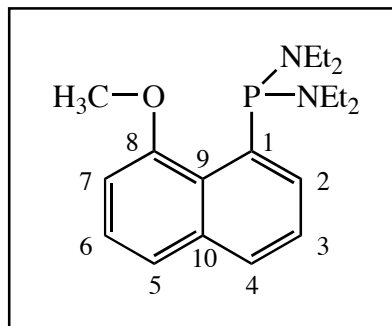
48,14 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 3,44$ Hz, 2 C)	CH_3
52,21 ppm (d, $J_{\text{PC}} = 22,51$ Hz, 2 C)	CH_3
119,89 ppm (s)	C-7
127,37 ppm (s)	C-5
127,77 ppm (s)	C-4
127,93 ppm (s)	C-6
130,48 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 8,6$ Hz)	C-2
130,59 ppm (s)	C-3
130,96 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,25$ Hz)	C-9
133,92 ppm (s)	C-10
134,63 ppm (s)	C-1
149,06 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks, 18 eV, 225 °C)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M ⁺	409	7,1
M ⁺ - Cl	373	100,0
M ⁺ - Cl, - N(CH ₃) ₂	325	10,2
M ⁺ - C ₁₂ H ₁₂ NP	201	31,2
C ₁₂ H ₁₂ N	170	7,6

und weitere Fragmente

(8-Methoxy-1-naphthyl)-bis-(diethylamino)-phosphin (24)



Summenformel: C₁₉H₂₉OPN₂

Molmasse: ber. 332,43 g/mol

2,8 g (12 mmol) Bis(diethylamino)-chlorphosphin werden in 30 ml THF gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 2,18 g (12 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-lithium, gelöst in 80 ml THF, langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rest in n-Hexan aufgenommen. Das ausgefallene LiCl filtriert man ab und entfernt das Hexan im Vakuum, wobei ein gelb-oranges zähes Öl zurückbleibt.

Ausbeute: 4,26 g (96,38 %)

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 103,4 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,02 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 12 H)	CH_3
3,05 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 8 H)	NCH_2
3,99 ppm (s, 3 H)	OCH_3
6,8 – 7,4 ppm (m, 6 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

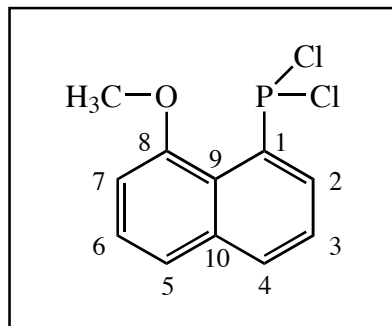
14,82 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,59$ Hz, 2 C)	CH_3
43,48 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 19,72$ Hz, 2 C)	CH_2
55,65 ppm (s)	OCH_3
105,21 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 0,97$ Hz)	C-7
121,14 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,62$ Hz)	C-5
125,28 ppm (s)	C-6
125,41 ppm (s)	C-4
128,29 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,26$ Hz)	C-3
129,73 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,43$ Hz)	C-2
136,09 ppm (s)	C-9
139,07 ppm (s)	C-10
139,55 ppm	C-1
157,56 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,85$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	332	5,5
$M^+ - C_4H_{10}N$	260	100,0
$M^+ - C_8H_{20}N_2$	188	14,1
$M^+ - C_9H_{23}N_2$	173	15,6
$M^+ - C_9H_{23}N_2O$	158	8,3

und weitere Fragmente

(8-Methoxy-1-naphthyl)-dichlor-phosphin (25)



Summenformel: C₁₁H₉POCl₂

Molmasse: ber. 259,07 g/mol

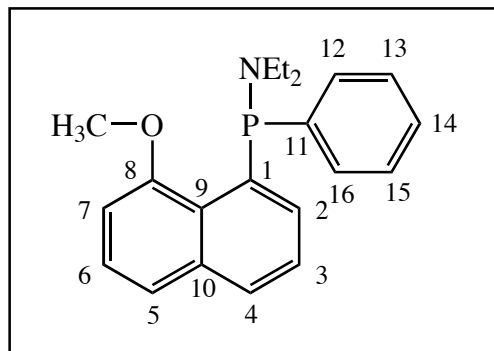
4,9 g (15,2 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-bis-(diethylamino)-phosphin werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 4 ml 65 %iger etherischer HCl versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Man filtriert die entstandenen Ammoniumsalze ab und wäscht sie drei mal mit Diethylether nach. Die Etherphasen werden vereinigt und der Ether im Vakuum entfernt. Es hinterbleibt ein hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 3,23 g (82 %)

Schmelzpunkt: 114 °C

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 158,7 ppm

(8-Methoxy-1-naphthyl)-diethylamino-phenyl-phosphin (29)



Summenformel: C₂₁H₂₄PON

Molmasse: ber. 337,40 g/mol

4,86 g (22 mmol) (Diethylamino-phenyl)-chlorphosphin werden in 40 ml THF gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3,7 g (22 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-lithium, gelöst in 70 ml THF, langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in n-Hexan aufgenommen. Das ausgefallene LiCl filtriert man ab und entfernt das Hexan im Vakuum.

Ausbeute: 7,17 g (96,63 %)

³¹P-¹H-NMR (THF): 75,4 ppm (s)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

0,97 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,08$ Hz, 6 H)	CH_3
3,15 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,08$ Hz, 4 H)	CH_2
3,29 ppm (s, 3 H)	OCH_3
7,15 – 7,85 ppm (m, 11 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3):

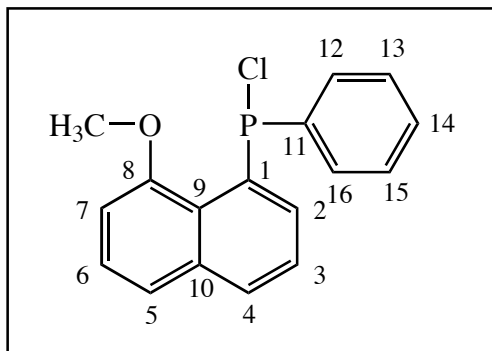
14,81 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,58$ Hz, 2 C)	CH_3
44,92 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 18,09$ Hz, 2 C)	CH_2
54,02 ppm (s)	OCH_3
105,42 ppm (s)	C-3
121,17 ppm (s)	C-5
125,78 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 7,46$ Hz)	C-14
127,42 ppm (s)	C-4
127,66 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 7,48$ Hz)	C-6
127,87 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,29$ Hz)	C-13 / 15
129,61 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 6,14$ Hz)	C-7
131,05 ppm (s)	C-10
131,19 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,85$ Hz)	C-12 / 16
135,59 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,29$ Hz)	C-2
137,59 ppm (s)	C-1
138,13 ppm (s)	C-9
142,27 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz)	C-11
156,64 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,19$ Hz)	C-8

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	337	100,0
$M^+ - \text{NEt}_2$	265	76,4
$M^+ - \text{NEt}_2, - \text{CH}_3$	250	58,8
$M^+ - \text{Ph}, - \text{NEt}_2$	189	42,1
$M^+ - \text{Ph}, - \text{NEt}_2, - \text{CH}_3$	173	31,1
$M^+ - \text{Ph}, - \text{NEt}_2, - \text{OCH}_3$	158	92,1

und weitere Fragmente

(8-Methoxy-1-naphthyl)-chlorphenyl-phosphin (30)



Summenformel: C₁₇H₁₄POCl

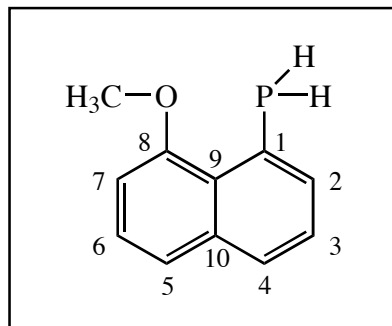
Molmasse: ber. 300,72 g/mol

3,4 g (10 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-diethylamino-phenyl-phosphin werden in 40 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 2,5 ml 65%iger etherischer HCl-Lösung unter Rühren hinzu. Man filtriert die entstandenen Ammoniumsalze ab und wäscht sie drei mal mit Diethylether nach. Die Etherphasen werden vereinigt und der Ether im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 2,21 g (73,66 %)

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): 81,5 ppm

(8-Methoxy-1-naphthyl)-phosphin (32)



Summenformel: C₁₁H₁₁PO

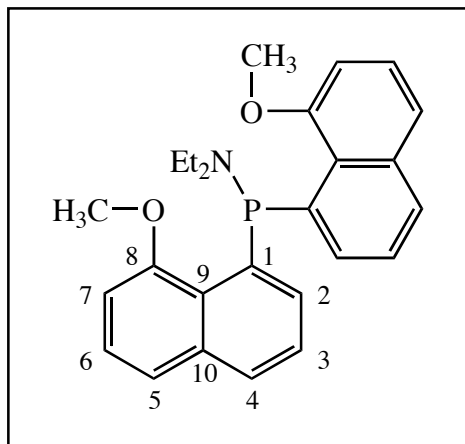
Molmasse: ber. 190,18 g/mol

6,2 g (21,7 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-phosphorsäurediethylester werden in 75 ml Diethylether gelöst und auf -20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung läßt man 20 ml einer Suspension von 2,5 g (63,21 mmol) LiAlH₄ hinzutropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 d bei Raumtemperatur nachgerührt. Das überschüssige LiAlH₄ wird unter Eisbadkühlung zuerst mit Wasser und dann mit verd. HCl zerstört. Anschließend filtriert man die Lösung und wäscht den Filtrückstand drei mal mit Diethylether. Die vereinigten Etherphasen werden mit Na₂SO₄ anschließend getrocknet. Nach Entfernung des Diethylether im Vakuum, bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück.

Ausbeute: 1,74 g (42,1 %)

³¹P-NMR (Et₂O): -103,3 (t, ¹J_{PH} = 195,63 Hz)

Bis-(8-methoxy-1-naphthyl)-diethylamin-phosphin (33)



Summenformel: C₂₆H₂₈PO₂N

Molmasse: ber. 417,48 g/mol

3,71 g (22 mmol) (8-Methoxy-1-naphthyl)-lithium werden in 70 ml Diethylether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren 2 g (11 mmol) Diethylamino-dichlor-phosphin, gelöst in 40 ml Diethylether, hinzu. Man läßt 2 d bei Raumtemperatur nachrühren, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildet. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, versetzt den Rückstand mit n-Hexan und filtriert das entstanden LiCl ab. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Ausbeute: 2,2 g (23,4 %)

³¹P – {¹H}-NMR (THF): 66,3 ppm (s)

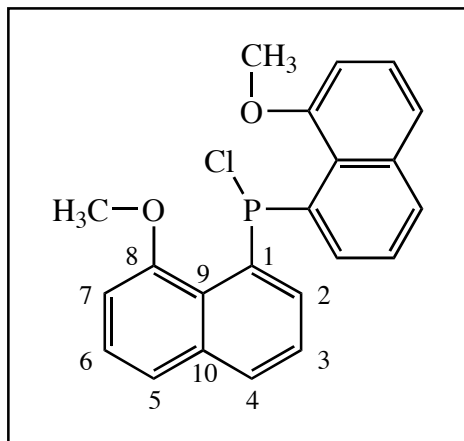
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

0,74 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,18$ Hz, 6 H)	CH_3
2,84 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,18$ Hz 4 H)	CH_2
4,15 ppm (s)	OCH_3
7,08 – 7,69 ppm (m, 12 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3):

12,65 ppm (s)	CH_3
52,69 ppm (s)	OCH_3
60,48 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,47$ Hz)	CH_2
119,17 ppm (s)	C-7
121,07 ppm (s)	C-5
124,74 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 4,53$ Hz)	C-4
126,42 ppm (s)	C-6
129,30 ppm (s)	C-2
131,17 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,17$ Hz)	C-3
133,19 ppm (s)	C-9
134,19 ppm (s)	C-10
138,36 ppm (s)	C-1
155,27 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,17$ Hz)	C-8

Bis-(8-methoxy-1-naphthyl)-chlor-phosphin (34)



Summenformel: C₂₂H₁₈PO₂Cl

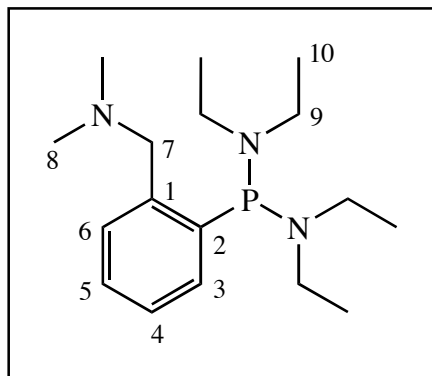
Molmasse: ber. 380,81 g/mol

1,1 g (2,64 mmol) Bis-(8-methoxy-1-naphthyl)-diethylamin-phosphin werden in 30 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 1,5 ml 65%iger etherischer HCl-Lösung unter Rühren hinzu. Man filtriert die entstandenen Ammoniumsalze ab und wäscht sie drei mal mit Diethylether nach. Die Etherphasen werden vereinigt und der Ether im Vakuum entfernt. Es hinterbleibt ein gelbes Pulver.

Ausbeute: 0,38 g (47,8 %)

³¹P – {¹H}-NMR (THF): 87,9 ppm (s)

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)phenyl-2-bis(diethylamino)-phosphin (36)



Summenformel: C₁₇H₃₂N₃P

Molmasse: ber. 309,44 g/mol

11,9 g (56,68 mmol) Bis(diethylamino)chlor-phosphin wird in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 8 g (56,68 mmol) (2-((N,N-dimethylamino)methyl)phenyl)-lithium gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran vorsichtig hinzu getropft, so daß die Temperatur -70 °C nicht übersteigt. Es entsteht dabei eine helle klare orange-braune Lösung. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 4 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung soweit wie möglich eingeeengt und darauf mit Hexan versetzt. Es entsteht ein feiner weißer Niederschlag von Lithiumchlorid, der mit Hilfe einer ausgeheizten und mit Celite gefüllten Umkehrfritte abfiltriert wird. Das Hexan wird danach im Vakuum entfernt, wobei ein braun-oranges leicht zähes Öl zurück bleibt.

Ausbeute: 11,8 g (67,31 %)

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (Hexan): 90,5 ppm (s)

^1H -NMR (CDCl_3):

1,05 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,17$ Hz, 12 H)	CH_3
2,24 ppm (s; 6 H)	NCH_3
3,03 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,17$ Hz; 8 H),	NCH_2
3,56 ppm (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,83$ Hz; 2 H)	CH_2
7,17-7,52 ppm (m, 4 H)	aromatische H

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

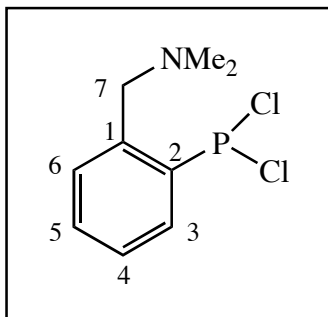
15,16 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,05$ Hz, 4 C)	C-10
43,82 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 17,46$ Hz)	C-7
46,15 ppm (s, 2 C)	C-8
61,40 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 14,88$ Hz, 4 C)	C-9
126,19 ppm (s)	C-5
128,06 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,53$ Hz)	C-3
128,96 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,05$ Hz)	C-4
130,54 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,73$ Hz)	C-6
140,54 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 11,45$ Hz)	C-2
141,57 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 20,6$ Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks; 18 eV; RT)

Fragment	m/z	Intensität (%)
$M^+ - N(CH_3)_2$	265	11,4
$M^+ - NEt_2$	237	100,0
$P(NEt_2)_2$	175	4,2
$M^+ - N(Et_2)_2$	165	5,5
NEt_2	72	2,2

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)phenyl-2-dichlor-phosphin (37)



Summenformel: C₉H₁₂PNCl₂

Molmasse: ber. 235,08 g/mol

20,43 g (148,8 mmol) PCl₃ werden in 120 ml Diethylether gelöst und auf -80° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man über mehrere Stunden sehr langsam eine Suspension von 3,5 g (24,8 mmol) (2((N,N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium in 120 ml Diethylether unter Rühren hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 d nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es hinterbleibt ein cremefarbenes Pulver, welches in THF umkristallisiert wird.

Ausbeute: 4,36 g (74,79 %)

Schmelzpunkt: 43 °C

³¹P-{¹H}-NMR (THF): 112 ppm

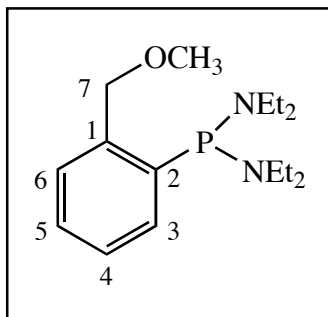
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,78 ppm (s, 6 H)	NCH_3
4,4 ppm (s, 2 H)	CH_2
7,35 – 7,93 ppm (m, 4 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

42,51 ppm (s, 2 C)	NCH_3
59,24 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 17,06$ Hz)	C-7
129,2 ppm (s)	C-4
130,07 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,72$ Hz)	C-6
130,54 ppm (s)	C-5
132,58 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 2,79$ Hz)	C-3
137,68 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 4,38$ Hz)	C-2
142,38 ppm (s)	C-1

(1-Methoxymethyl-phenyl)-2-bis(diethylamino)-phosphin (39)



Summenformel: C₁₆H₂₉ON₂P

Molmasse: ber. 296,39 g/mol

5 g (25 mmol) 2-Methoxymethyl-phenyl-bromid werden in 40 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 16 ml n-BuLi (1,6 molar in Hexan) hinzu. Zu dieser Reaktionslösung werden bei -78°C , ohne Isolierung des Lithiumsalzes, 5,27 g (25 mmol) Bis(diethylamino)-chlorphosphin hinzugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 h nach. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rest wird in n-Hexan aufgenommen. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das Hexan im Vakuum entfernt, wobei ein gelbliches zähes Öl zurückbleibt.

Ausbeute: 7,26 g (98,1 %)

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 89,97 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,11 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 12 H)	CH_3
3,09 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 8 H)	NCH_2
3,43 ppm (s, 3 H)	OCH_3
4,64 ppm (d, $^4J_{\text{PH}} = 1,7$ Hz, 2 H)	CH_2
7,23 – 7,54 ppm (m, 4 H)	aromatische H

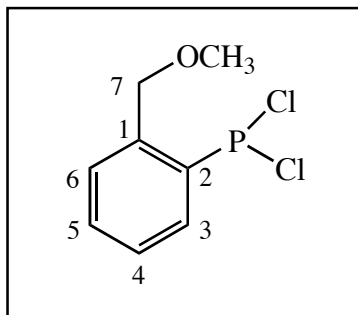
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

14,82 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,24$ Hz, 4 C)	CH_3
43,57 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,81$ Hz, 4 C)	CH_2
58,39 ppm (s)	OCH_3
71,88 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 17,78$ Hz)	C-7
126,41 ppm (s)	C-5
126,82 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,24$ Hz)	C-6
127,85 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,29$ Hz)	C-4
130,12 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,82$ Hz)	C-3
139,22 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 10,01$ Hz)	C-1
140,38 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 20,69$ Hz)	C-2

Massenspektrum (charakteristische Peaks):

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	296	4,6
$M^+ - CH_3$	281	2,6
$M^+ - C_4H_{10}N$	224	100,0
$M^+ - C_9H_{23}N_2$	137	5,4
$C_4H_{10}N$	72	7,4

(1-Methoxymethyl-phenyl)-2-dichlor-phosphin (40)



Summenformel: C₈H₉POCl₂

Molmasse: ber. 223,04 g/mol

5,76 g (19,43 mmol) (1-Methoxymethyl-phenyl)-2-bis(diethylamino)-phosphin werden in 70 ml Diethylether gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 17 ml einer etherischen HCl-Lösung (4,2 molar) vorsichtig hinzu. Nach beendeter Zugabe werden die entstandenen Ammoniumsalze abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden vereinigt und der Ether im Vakuum entfernt. Nach Entfernung des Ethers hinterbleibt ein zitronengelbes Öl.

Ausbeute: 3,63 g (91,02 %)

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): 159,4 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

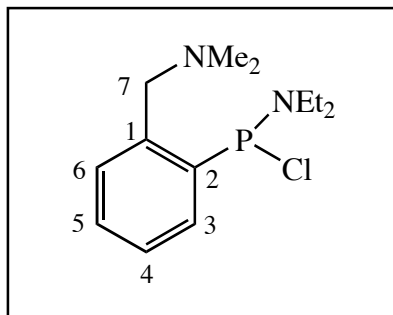
3,4 ppm (s, 3 H)	OCH_3
4,5 ppm (s, 2 H)	CH_2
(m, 4 H)	aromatische H

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	222	2,6
$\text{M}^+ - \text{CH}_3$	207	93,0
$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$	191	5,6
$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	166	32,4
$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OCl}$	156	6,0
$\text{M}^+ - \text{PCl}_2$	121	41,1
$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OPCl}_2$	90	5,7

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-chlor-phosphin (41)



Summenformel: C₁₃H₂₂PN₂Cl

Molmasse: ber. 272,76 g/mol

5,16 g (17 mmol) (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-bis-(diethylamino)-phosphin werden in 25 ml THF gelöst und auf -78° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 2,29 g (17 mmol) PCl₃, gelöst in 25 ml THF, langsam unter Rühren hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 12 h nachgerührt. Der entstandene cremefarbene Niederschlag wird abfiltriert, 2 mal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,07 g (87,72 %)

³¹P-¹H-NMR (THF): 162,4 ppm

¹H-NMR (CDCl₃):

0,69 ppm (t, ³ J _{HH} = 7,08 Hz, 6 H)	<u>CH</u> ₃
1,90 ppm (s, 6 H)	N <u>CH</u> ₃
2,73 ppm (q, ³ J _{HH} = 7,08 Hz, 4 H)	N <u>CH</u> ₂
3,46 ppm (d, ⁴ J _{PH} = 9,84 Hz, 2 H)	<u>CH</u> ₂
7,52 – 7,59 ppm (m, 4 H)	aromatische H

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃):

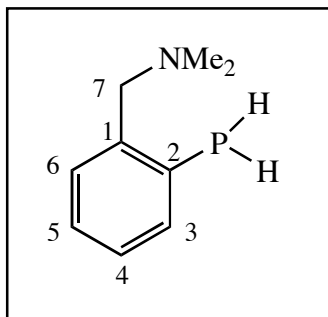
15,78 ppm (d, ³ J _{PC} = 6,87 Hz, 2 C)	<u>C</u> H ₃
42,87 ppm (d, ² J _{PC} = 13,35 Hz, 2 C)	N <u>C</u> H ₂
47,53 ppm (s, 2 C)	N <u>C</u> H ₃
67,07 ppm (d, ³ J _{PC} = 2,67 Hz)	C-7
125,83 ppm (d, ³ J _{PC} = 0,77 Hz)	C-4
129,80 ppm (d, ⁴ J _{PC} = 7,62 Hz)	C-7
130,44 ppm (d, ² J _{PC} = 26,32 Hz)	C-2
131,09 ppm (d, ³ J _{PC} = 14,11 Hz)	C-6
133,11 ppm (s)	C-2
140,78 ppm (d, ² J _{PC} = 21,53 Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks):

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	272	4,6
$M^+ - Cl$	237	38,8
$M^+ - NC_4H_{10}$	200	100,0
$M^+ - C_6H_{16}$	184	29,7
$M^+ - NC_4H_{10}Cl$	165	8,5
$M^+ - NC_5H_{13}Cl$	150	11,7
$M^+ - NC_6H_{16}Cl$	135	2,4
NC_4H_{10}	72	4,7
NC_3H_8	58	13,7
NC_2H_6	44	10,8

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phosphin (43)



Summenformel: C₉H₁₄PN

Molmasse: ber. 167,19 g/mol

5 g (18 mmol) Dimethylamino-methyl-phenyl-2-phosphorsäurediethylester werden in 50 ml Diethylether gelöst und auf -25°C gekühlt. 1,4 g (36 mmol) Lithiumaluminiumhydrid suspendiert man in 30 ml Diethylether und tropft diese langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe läßt man solange bei Raumtemperatur nachrühren, bis das Edukt zum gewünschten Phosphin abreagiert hat (^{31}P -NMR-Kontrolle). Anschließend versetzt man die Lösung im Eisbad mit verd. HCl und wenig Wasser, um nicht umgesetztes Lithiumaluminiumhydrid zu zerstören und rührt 2 Stunden. Das entstandene Präzipitat wird abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Darauf wird die organische Phase aus dieser Lösung vier mal mit Diethylether extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein farbloses Öl, welches im Vakuum (70°C , 1 Torr) destilliert wird.

Ausbeute: 2,31 g (75 %)

^{31}P -NMR (CDCl₃): - 128,3 (t, $^1J_{\text{PH}} = 199,64$ Hz)

¹H-NMR (CDCl₃):

2,21 ppm (s, 6 H)	N <u>CH</u> ₃
3,5 ppm (s, 2 H)	CH <u>2</u>
3,93 ppm (d, ¹ J _{PH} = 199,65 Hz)	PH
7,15 – 7,6 ppm (m, 4 H)	aromatische H

¹³C-^{{1}H}-NMR (CDCl₃):

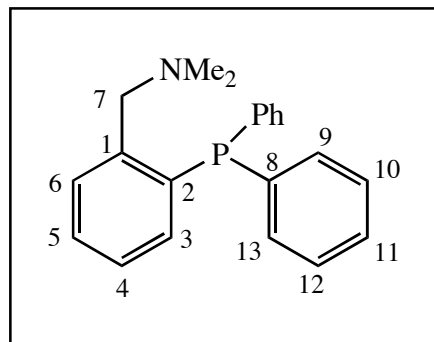
44,78 ppm (s, 2 C)	N <u>C</u> H ₃
64,45 ppm (d, ³ J _{PC} = 10,34 Hz)	C-7
126,86 ppm (d, ³ J _{PC} = 4,53 Hz)	C-4
128,16 ppm (d, ³ J _{PC} = 3,55 Hz)	C-6
129,32 ppm (s)	C-5
135,83 ppm (d, ² J _{PC} = 8,08 Hz)	C-3
142,34 ppm (d, ¹ J _{PC} = 11,55 Hz)	C-2
142,13 ppm (s)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks):

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	167	80,9
$M^+ - H$	166	32,4
$M^+ - CH_3$	152	31,9
$M^+ - C_2H_6N$	123	25,0
$M^+ - C_2H_7N$	122	40,2
$M^+ - C_2H_8N$	121	40,0
C_2H_7N	44	40,9

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diphenyl-phosphin (44)



Summenformel: C₂₁H₂₂PN

Molmasse: ber. 319,39 g/mol

5,09 g (36 mmol) (2((N, N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium werden in 40 ml THF gelöst und zu 7,95 g (36 mmol) Diphenylchlorphosphin, gelöst in 10 ml THF, bei –78° C getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 5 h nach. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und versetzt den zurückbleibenden Rest mit 40 ml n-Hexan, trennt das ausgefallene LiCl ab und entfernt das n-Hexan im Vakuum.

Ausbeute: 10,53 g (91,6 %)

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): -16,3 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,4 ppm (s, 6 H)

NCH_3

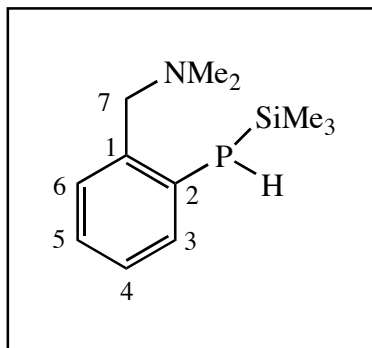
3,6 ppm (s, 2 H)

CH_2

6,5 – 7,6 ppm (m, 14 H)

aromatische H

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-trimethylsilyl-phosphin (46)



Summenformel: C₁₂H₂₂PNSi

Molmasse: ber. 239,37 g/mol

3,9 g (23 mmol) (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phosphin werden in 30 ml Diethylether gelöst und auf -60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 21,6 ml n-BuLi (1,6 molar in n-Hexan) langsam unter Rühren hinzu. Die Lösung färbt sich dabei hellgelb. Man läßt nach Ende der Zugabe 1 h bei dieser Temperatur rühren. Nun tropft man 6,05 g Trimethylsilylchlorid, gelöst in 20 ml Diethylether, hinzu. Über Nacht läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der zurückbleibende Rest in n-Hexan aufgenommen, das ausgefallene LiCl abfiltriert und drei mal mit n-Hexan gewaschen. Man vereinigt die Hexanphasen und entfernt das Hexan anschließend im Vakuum, wobei ein farbloses Öl hinterbleibt. Dieses wird mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne destillativ (Kp. 72-75 °C (1 Torr)) gereinigt.

Ausbeute: 1,48 g (26,91 %)

³¹P-NMR (C₆D₆): -129,9 (d, ¹J_{PH} = 199,46 Hz)

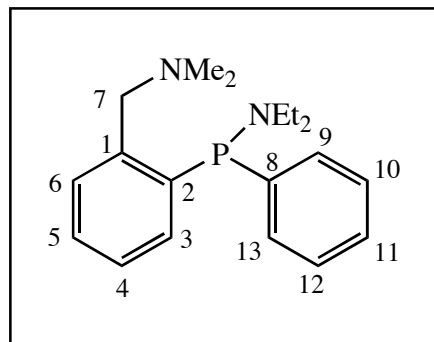
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

0,22 ppm (s, 9 H)	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
2,06 ppm (s, 6 H)	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$
3,24 ppm (d, $^1J_{\text{PH}} = 199,5 \text{ Hz}$, 1 H)	$\text{P}\underline{\text{H}}$
3,82 ppm (s, 2 H)	$\text{C}\underline{\text{H}}_2$
(m, 4 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6):

1,17 ppm (s, 3 C)	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
44,62 ppm (s, 2 C)	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$
63,96 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 16,58 \text{ Hz}$)	C-7
126,69 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,95 \text{ Hz}$)	C-5
128,19 ppm (s)	C-5
129,04 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,85 \text{ Hz}$)	C-6
138,95 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 7,11 \text{ Hz}$)	C-3
142,74 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 16,49 \text{ Hz}$)	C-2
146,23 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 22,12 \text{ Hz}$)	C-1

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(diethylamino-phenyl)-phosphin (47)



Summenformel: C₁₉H₂₇PN₂

Molmasse: ber. 314,41 g/mol

9,99 g (46 mmol) (Chlor-diethylamino-phenyl)-phosphin werden in 15 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 6,54 g (46 mmol) (2((N, N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium, gelöst in 50 ml THF, langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h nachgerührt. Darauf wird die Lösung weitgehend eingeeengt und mit n-Hexan versetzt. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das n-Hexan im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes zähes Öl zurückbleibt.

Ausbeute: 12,71 g (87,29 %)

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 63,4 ppm

¹H-NMR (CDCl₃):

0,91 ppm (t, ³ J _{HH} = 7,17 Hz, 6 H)	<u>CH</u> ₃
3,08 ppm (s, 6 H)	N <u>CH</u> ₃
3,39 ppm (q, ³ J _{HH} = 7,17 Hz, 4 H)	N <u>CH</u> ₂
3,53 ppm (d, ⁴ J _{PH} = 11,58 Hz, 2 H)	<u>CH</u> ₂
7,2 – 7,26 ppm (m, 9 H)	aromatische H

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃):

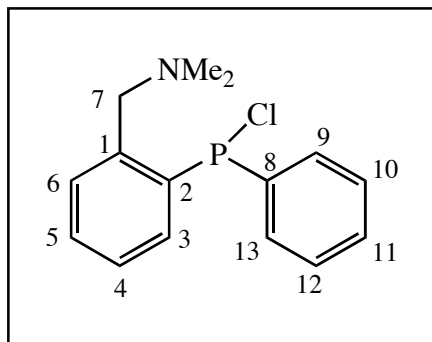
14,95 ppm (d, ³ J _{PC} = 3,05 Hz, 2 C)	<u>CH</u> ₃
43,05 ppm (d, ² J _{PC} = 16,4 Hz, 2 C)	N <u>CH</u> ₂
44,92 ppm (s, 2 C)	N <u>CH</u> ₃
62,44 ppm (d, ³ J _{PC} = 16,41 Hz)	C-7
126,95 ppm (d, ³ J _{PC} = 0,76 Hz)	C-10 / 12
128,16 ppm (s)	C-5
128,32 (d, ³ J _{PC} = 6,1 Hz)	C-4
128,62 ppm (s)	C-11
129,24 ppm (d, ³ J _{PC} = 3,81 Hz)	C-6
131,87 ppm (d, ² J _{PC} = 2,67 Hz)	C-3
132,11 ppm (d, ² J _{PC} = 19,84 Hz)	C-9 / 13
139,91 ppm (d, ¹ J _{PC} = 21,74 Hz)	C-8
140,96 ppm (d, ¹ J _{PC} = 11,45 Hz)	C-2
142,92 ppm (d, ² J _{PC} = 20,99 Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	314	9,1
$M^+ - C_2H_6N$	270	8,2
$M^+ - C_4H_{10}N$	242	100,0
$M^+ - C_6H_{16}N_2$	198	8,2
$M^+ - C_{10}H_{14}N$	165	2,8

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(chlor-phenyl)-phosphin (48)



Summenformel: C₁₅H₁₇PNCl

Molmasse: ber. 277,73

6,22 g (19,5 mmol) (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(diethylamino-phenyl)-phosphin werden in 30 ml THF gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 2,72 g (19,5 mmol) PCl₃, gelöst in 20 ml THF, langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 5 h nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Produkt destillativ gereinigt.

Ausbeute: 4,23 g (77 %)

Schmelzpunkt: 120 °C

³¹P-¹H-NMR (CDCl₃): 50,1 ppm

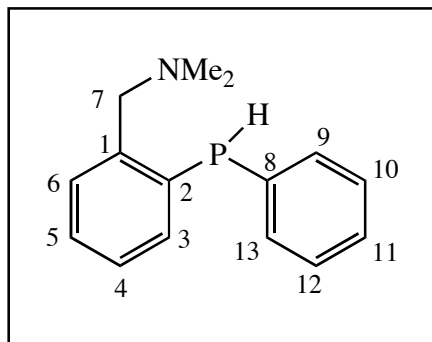
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,31 ppm (s, 6 H)	NCH_3
3,56 ppm (s, 2 H)	CH_2
7,1 – 7,9 ppm (m, 9 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

44,98 ppm (s)	NCH_3
63,23 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 20,19$ Hz)	C-7
123,62 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,45$ Hz)	C-10 / 12
126,53 ppm (s)	C-5
128,47 ppm (s)	C-4
128,79 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz)	C-11
129,45 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz)	C-6
130,31 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz)	C-3
134,61 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,8$)	C-9 / 13
135,73 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz)	C-8
138,49 ppm (s)	C-2
140,47 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 23,3$ Hz)	C-1

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-phenyl-phosphin (49)



Summenformel: C₁₅H₁₈PN

Molmasse: ber. 243,29 g/mol

5,33 g (19 mmol) LiAlH₄ wird bei -25° C zu einer Suspension von 0,75 g (19 mmol) (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(chlor-phenyl)-phosphin in 40 ml Diethylether gegeben und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt noch 24 h nach. Die Lösung wird darauf, bei 0° C, mit verd. HCl und wenig Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird viermal mit Diethylether versetzt. Anschließend vereinigt man die Etherphasen und trocknet sie über Na₂SO₄. Der Diethylether wird anschließend im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,76 g (38 %)

³¹P-NMR (CDCl₃): -49,5 ppm (d, ¹J_{PH} = 216,16 Hz)

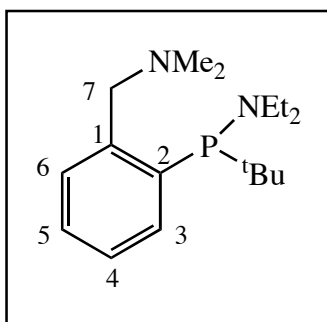
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,3 ppm (s, 6 H)	NCH_3
3,5 ppm (s, 2 H)	CH_2
4,1 ppm (d, $^1J_{\text{PH}} = 216,16$ Hz)	PH
6,9 – 7,7 ppm (m, 9 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

44,75 ppm (s)	NCH_3
63,64 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz)	C-7
124,39 ppm	C-10 / 12
126,59 ppm (s)	C-5
127,5 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,53$ Hz)	C-4
128,85 ppm	C-11
130,43 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,4$ Hz)	C-6
132,07 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 9,76$ Hz)	C-3
133,26 ppm	C-9 / 13
134,47 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz)	C-8
136,44 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 12,4$ Hz)	C-2
142,88 ppm (s)	C-1

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(diethylamino-*t*-butyl)-phosphin (50)



Summenformel: C₁₇H₃₁PN₂

Molmasse: ber. 294,42 g/mol

8,55 g (43,7 mmol) (Chlor-diethylamino-tert-butyl)-phosphin werden in 15 ml THF gelöst und auf -78° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 6,17 g (43,7 mmol) (2((N,N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium, gelöst in 50 ml THF, langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h nachgerührt. Darauf wird die Lösung so weit wie möglich eingeeengt und mit n-Hexan versetzt. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das n-Hexan im Vakuum entfernt, wobei ein dunkelbraunes zähes Öl zurückbleibt.

Ausbeute: 9,48 g (74,46 %)

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 52,1 ppm

¹H-NMR (CDCl₃):

0,86 ppm (t, ³ J _{HH} = 7,17 Hz, 6 H)	CH ₃
1,12 ppm (d, ³ J _{PH} = 13,23 Hz, 9 H)	C-CH ₃
2,19 ppm (s, 6 H)	NCH ₃
3,01 ppm (q, ³ J _{HH} = 7,17 Hz, 4 H)	NCH ₂
3,73 ppm (d, ⁴ J _{PH} = 11,94 Hz, 2 H)	CH ₂
7,06 – 7,21 ppm (m, 4 H)	aromatische H

¹³C-¹H-NMR (CDCl₃):

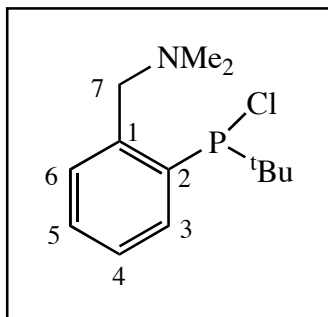
14,78 ppm (d, ³ J _{PC} = 3,41 Hz, 2 C)	CH ₃
28,78 ppm (d, ² J _{PC} = 17,45 Hz, 3 C)	CH ₃ (t-Bu)
34,02 ppm (d, ¹ J _{PC} = 17,82 Hz)	C (t-Bu)
45,75 ppm (s, 2 C)	NCH ₃
46,12 ppm (d, ² J _{PC} = 15,92 Hz, 2 C)	NCH ₂
61,58 ppm (d, ³ J _{PC} = 26,91 Hz)	C-7
125,76 ppm (s)	C-5
128,53 ppm (s)	C-6
129,51 ppm (d, ³ J _{PC} = 4,93 Hz)	C-4
131,79 ppm (s)	C-3
138,83 ppm (d, ¹ J _{PC} = 29,95 Hz)	C-2
144,53 ppm (d, ² J _{PC} = 25,02 Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
$M^+ - C_4H_9$	237	100,0
$M^+ - C_8H_{19}N$	165	2,8
$M^+ - C_9H_{22}N$	150	2,1
$M^+ - C_{10}H_{25}N_2$	121	5,7
$M^+ - C_{10}H_{25}PN$	104	4,3

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(t-butyl-chlor)-phosphin (51)



Summenformel: C₁₃H₂₁PNCI

Molmasse: ber. 257,74 g/mol

3,9 g (13,24 mmol) (1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-(t-butyl-diethylamino)-phosphin werden in 30 ml THF gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung läßt man 1,82 g (13,34 mmol) PCl₃, gelöst in 10 ml THF, hinzutropfen. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h nachgerührt. Das Lösungsmittel sowie das entstandene Dichlor-diethylamino-phosphin werden im Vakuum (Kp. 28-30 °C (1 Torr)) abdestilliert.

Ausbeute: 1,54 g (45 %)

³¹P-¹H-NMR (THF): 102,7 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

1,08 ppm (d, $^3J_{\text{PH}} = 12,84$ Hz, 9 H)	CH_3
1,97 ppm (s, 6 H)	NCH_3
3,68 ppm (d, $^4J_{\text{PH}} = 12,93$ Hz, 2 H)	CH_2
7,06 – 7,93 (m, 4 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

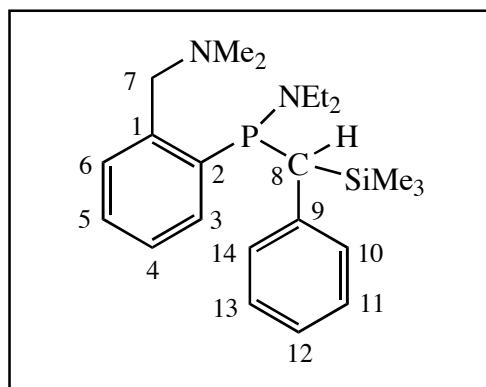
25,05 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 16,81$ Hz)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$
34,29 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 33,94$ Hz)	$\underline{\text{C}}$
43,09 ppm (s)	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$
60,66 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 21,34$ Hz)	C-7
125,72 ppm (s)	C-4
128,04 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz)	C-6
128,59 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 1,62$)	C-3
132,22 ppm (s)	C-5
135,66 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 48,82$ Hz)	C-2
143,82 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 28,45$ Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks):

Fragment	m/z	Intensität (%)
$M^+ - CH_3$	242	4,6
$M^+ - C_4H_9$	200	73,5
$M^+ - C_4H_9Cl$	165	100,0
$M^+ - C_5H_{12}Cl$	150	39,0
$M^+ - C_6H_{15}Cl$	135	10,5
$M^+ - C_4H_9PCl$	134	14,0
C_4H_9	57	27,8

und weitere Fragmente

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-((phenyl-trimethylsilyl)methyl)-phosphin (52)



Summenformel: C₂₃H₃₇PN₂Si

Molmasse: ber. 400,61 g/mol

2,35 g (7,78 mmol) Diethylamino-((phenyl-trimethylsilyl)methyl)-chlor-phosphin werden in 15 ml THF gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren 1,1g (7,78 mmol) (2((N,N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium, gelöst in 35 ml THF, langsam hinzutropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt, der Rest in n-Hexan aufgenommen und das entstandene LiCl abfiltriert und 2 mal mit n-Hexan gewaschen. Darauf entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum.

Ausbeute: 2,73 g (96 %)

³¹P-¹H-NMR (THF): 42,6 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

0,12 ppm (s, 9 H)	$\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$
0,83 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,08$ Hz, 6 H)	$\underline{\text{CH}}_3$
2,21 ppm (s, 6 H)	$\text{N}\underline{\text{CH}}_3$
2,33 ppm (s, 1 H)	$\underline{\text{CH}}$
3,08 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 7,08$ Hz, 4 H)	$\text{N}\underline{\text{CH}}_2$
3,44 ppm (s, 2 H)	$\underline{\text{CH}}_2$
6,87 – 7,79 ppm (m, 9 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3):

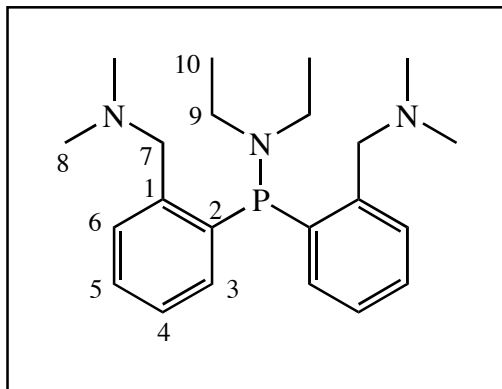
0,18 ppm (s, 3 C)	$\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
14,3 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, 2 C)	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$
34,88 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 32,97$ Hz)	C-8
44,45 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 16,15$ Hz, 2 C)	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$
46,38 ppm (s, 2 C)	$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_3$
61,89 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 25,58$ Hz)	C-7
125,09 ppm (s)	C-11
126,59 ppm (d, $^4J_{\text{PC}} = 3,83$ Hz)	C-5
128,69 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 25,06$ Hz)	C-4
129,85 ppm (s)	C-10 / 12
130,01 ppm (s)	C-6
130,31 ppm (d, $3J_{\text{PC}} = 10,79$ Hz)	C-9 / 13
131,03 (s)	C-3
141,53 ppm (s)	C-8
141,59 ppm (s)	C-2
144,71 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 25,43$ Hz)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks):

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	400	2,3
$M^+ - CH_3$	385	7,3
$M^+ - C_4H_{10}N$	328	13,6
$M^+ - C_7H_{20}NSi$	254	38,2
$C_{13}H_{22}N_2P$	237	100,0
$C_9H_{12}N_2P$	165	2,2

und weitere Fragmente

Bis-(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-phosphin (53)



Summenformel: C₂₂H₃₄PN₃

Molmasse: ber. 371,51 g/mol

6,75 g (47,82 mmol) (2((N, N-dimethylamino)methyl)phenyl)lithium werden in 70 ml Diethylether suspendiert und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man 4,16 g (23,91 mmol) Dichlor-diethylamino-phosphin, gelöst in 40 ml Diethylether, unter Rühren langsam hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rest in n-Hexan aufgenommen und vom ausgefallenen LiCl abgetrennt. Das Hexan trennt man danach vom Produkt im Vakuum ab.

Ausbeute: 7,93 g (89,3 %)

Schmelzpunkt: 190 °C

³¹P-{¹H}-NMR (CDCl₃): 43,3 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

0,83 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 6 H)	CH_3
2,18 ppm (s, 12 H)	NCH_3
3,12 ppm (q, $^3J_{\text{HH}} = 6,99$ Hz, 4 H)	NCH_2
3,47 ppm (d, $^4J_{\text{PH}} = 2,08$ Hz, 4 H)	CH_2
7,14 – 7,53 ppm (m, 8 H)	aromatische H

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):

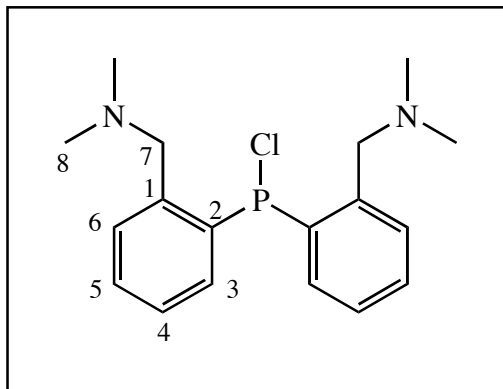
14,63 ppm (s, 2 C)	C-10
45,51 ppm (s, 4 C)	C-8
61,75 ppm (s, 2 C)	C-7
62,00 ppm (s, 2 C)	C-9
126,32 ppm (s)	C-5
128,58 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,52$ Hz)	C-6
131,24 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 2,59$ Hz)	C-3
139,46 ppm (d $^3J_{\text{PC}} = 18,11$ Hz)	C-4
141,80 ppm (s)	C-2
142,09 ppm (s)	C-1

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
M^+	371	4,6
$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$	327	19,1
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$	299	100,0
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	255	10,2
$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$	237	9,5
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$	134	10,9
$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$	119	2,9

und weitere Fragmente

Bis-(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-chlor-phosphin (54)



Summenformel: C₁₈H₂₄PN₂Cl

Molmasse: ber. 334,83 g/mol

7,93 g (21,34 mmol) Bis-(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-diethylamino-phosphin werden in 40 n-Hexan gelöst und auf 0° C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren langsam 2,93 g (21,34 mmol) PCl₃, gelöst in 20 ml n-Hexan, hinzu. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht nachgerührt. Das Hexan und das entstandene Dichlor-diethylamino-phosphin werden im Vakuum abdestilliert, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Ausbeute: 6,07 g (84,89 %)

Schmelzpunkt: 200 °C

³¹P-{¹H}-NMR (Hexan): 50,7 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

2,92 ppm (s, 12 H)	NCH_3
4,58 ppm (d, $^4J_{\text{PH}} = 13,42$ Hz, 4 H)	CH_2
7,24 – 8,19 ppm (m, 8 H)	aromatische H

Massenspektrum (charakteristische Peaks)

Fragment	m/z	Intensität (%)
$\text{M}^+ - \text{Cl}$	299	94,7
$\text{M}^+ - \text{Cl}, - \text{CH}_3$	284	6,8
$\text{M}^+ - \text{Cl}, - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	255	23,1
$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9\text{NCl}$	240	68,8
$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}$	211	17,1
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}$	134	33,2
C_6H_4	76	4,2
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	44	7,3

und weitere Fragmente

10. Literaturverzeichnis:

- 1 Review: Phosphorus compounds with Coordination Number 1 in: *Multiple Bond and low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Ed. M. Regitz, O.J. Scherer), Thieme Verlag **1989**, 33-111
- 2 Pascal Le Floch, F. Mathey in: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth, Band 3* (Ed. Hans H. Karsch), Thieme Verlag **1996**, 8-11
- 3 W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz in: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth, Band 3* (Ed. Hans H. Karsch), Thieme Verlag **1996**, 11-16
- 4 E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 453
- 5 E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 90
- 6 G. David, E. Niecke, M. Nieger, J. Radseck, W.W. Schoeller, *J.Am.Chem.Soc* **1994**, 116, 219
- 7 J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord.Chem.Rev* **1976**, 18, 327
- 8 M.I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 75
- 9 I. Omae, *Coord.Chem.Rev.* **1979**, 79, 287
- 10 I. Omae, *Coord.Chem.Rev.* **1979**, 28, 97
- 11 E.C. Constable, *Polyhedron* **1984**, 3, 1037
- 12 G. van Koten, *Pure and Appl.Chem. Vol. 61*, **1989**, No. 10, 1681
- 13 G. van Koten, C.A. Schaup, J.G. Noltes, *J. Organomet.Chem.* **1975**, 99, 137
- 14 G. van Koten, J.G. Noltes, *J.Organomet.Chem.*, **1976**, 118, 183
- 15 J.T.B.H. Jastrzebski, C.T. Knaap, G. van Koten, *J.Organomet.Chem.*, **1983**, 255, 287
- 16 J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, to be published
- 17 R.J.P. Corriu, C. Guerin, *J. Organomet. Chem*, **1980**, 198, 231-320
- 18 R.J.P. Corriu, J.C. Young, in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Ed. S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley and Sons, New York,

- 1989**, 1241-1288
- 19 C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye, J.C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, 93,1371-1448
- 20 C. Brelière, F. Carré, R.J.P. Corriu, G. Royo, *Organometallics*, **1988**, 7, 1006
- 21 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533
- 22 D. Bergmann, J. Hinze, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 162
- 23 Wolfgang W. Schoeller, Alexander Rozhenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 375
- 25 Claude Chuit, Robert J.P. Corriu, Catherine Reyé, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 57
- 26 Uwe-H. Berlekamp, Peter Jutzi, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer, Wolfgang W. Schoeller, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2071
- 27 C. Chuit, Robert J.P. Corriu, A. Mehdi, Catherine Reyé, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1372
- 24 P.G. Nelson, *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, **2001**, 2, 67-72
- 28 S. Kamepalli, C.J. Carmalt, R.D. Culp, A.H. Cowley, R.A. Jones, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6179
- 29 P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, VCH 1. Aufl. **1988**, 871
- 30 C.J. Carmalt, A.H. Cowley, R.D. Culp, R.A. Jones, S. Kamepalli, N.C. Norman, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2770
- 31 D.A. Atwood, A.H. Cowley, J. Ruiz, *Inorganica Chimica Acta*, **1992**, 198-200, 271
- 32 H. Suzuki, T. Murafuji, Y. Matano, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1993**, 1, 2969
- 33 C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J.P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1529
- 34 M. Chauhan, C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reyé, J.P. Declercq, A. Dubourg, *J. Organometallic Chem.*, **1996**, 510, 173

- 35 C. Chiut, C. Reyé, *Eur.J.Inorg.Chem.*, **1998**, 1847
- 36 C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J.P. Declercq, A. Dubourg, *J.Organometallic Chem.*, **1996**, 511, 171
- 37 F. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organometallic Chem.*, **1997**, 529, 59
- 38 J.P. Bezombes, F. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organometallic Chem.*, **1997**, 535, 81
- 39 A. Karacar, H.Thönnessen, P.G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1485
- 40 E.A. Adams, J.W. Kolis, W.T. Pennington, *Acta Crystallogr.*, **1990**, C46, 917
- 41 K.H. Whitmire, D. Labahn, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991** 402, 55
- 42 A. Bondi, *J.Phys.Chem.*, **1964**, 68, 441
- 43 M. Sanchez, F. Cosledan, J.M.Sotiropoulos, L. Lamandé, A.B. Drapailo, A.O. Gudima, V.D. Romanenko, *Tetrahedron Letters*, **1995**, Vol.36, 2085
- 44 O. Dahl, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, Vol. 23, 1493
- 45 M.R. Marieres, C. Roques, M. Sanchez, J.P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron*, **1987**, Vol 43, 2109
- 46 V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield, J.R. van Wazer, ³¹P NMR-Spectroscopy, *Topics in Phosphorus Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, London, Sidney **1967**, 267
- 47 Rainer Streubel, Edgar Niecke, *Chem Ber.*, **1990**, 123, 1245
- 48 J.A. Barth, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1978**, 443, 42
- 49 A.R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 365-374
- 50 E.L. Muetterties, L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1748-1756
- 51 R. Gleiter, W. Schäfer, M. Baudler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8043
- 52 Gmelin Handbook P. Suppl. Vol. C 2, 142
- 53 M. Mühlhäuser, S.D. Peyerimhoff, to be published

- 54 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, „*Purification of Laboratory Chemicals*“, Pergamon Press, 2. Auflage, Oxford **1992**
- 55 J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Gaubitz, C. Arlen, M. Pfeffer, *J.Organomet.Chem.*, **1983**, 246, C 75
- 56 T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1374
- 57 W.A. Herrmann, G. Brauer, „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol. 3*“, 73, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, Thieme Verlag **1996**, Stuttgart
- 58 Stuebe, Lankelman, *JACS* 78, **1956**, 976
- 59 W.A. Herrmann, G. Brauer, „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol. 3*“, 111, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, Thieme Verlag **1996**, Stuttgart
- 60 A.H. Cowley, *Inorg.Chem.*, **1986**, Vol 25, 746
- 61 R.B. King, P.M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784
- 62 George M. Steinberg, *J. Org. Chem.*, **1950**, 15, 637
- 63 F. Carré, C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, N.K. Nayyar, C. Reyé, *J. Organometallic Chem.*, **1995**, 499, 147
- 64 W.A. Herrmann, G. Brauer, „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol. 3*“, 55, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, Thieme Verlag **1996**, Stuttgart
- 65 Jürgen Betz, Frank Hampel, Walter Bauer, *Organic Letters*, **2000**, Vol. 2, 3805
- 66 David A. Shirley, Chun Fong Gheng, *J.Organometal.Chem.*, **1968**, 20, 251
- 67 J.T.B.H. Jastrezebski, G. van Koten, M. Konijn, C.H. Stam, *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, 104, 5090
- 68 F.N. Jones, M.F. Zinn, C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 663
- 69 Charles R. Hauser, Charles R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5846
- 70 Charles R. Hauser, Charles R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 5091
- 71 L.H. Sommer, D.L. Bailey, W.A. Strong, F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 1881

- 72 R.C. Fuson, B. Freedman, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1161-1166.
- 73 R.L. Letsinger, J.R. Nazy, A.S. Hussey, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1806
- 74 R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **1982**, 93, 771
- 75 D.G. Gorenstein, D.O. Shah in "*Phosphorus ³¹P-NMR Principles and Applications*", Academic Press, New York **1984**
- 76 J.C. Tebby, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, Florida **1987**, 14
- 77 E. Breitmaier, G. Bauer, „*¹³C-NMR-Spektroskopie*“, Thieme Verlag **1977**, Stuttgart
- 78 M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, Thieme Verlag 2. Aufl. **1984**, Stuttgart
- 79 H. Günther, „*NMR-Spektroskopie*“, Thieme Verlag 3. Aufl. **1992**, Stuttgart
- 80 H. Budzikiewicz, „*Massenspektrometrie*“, taschentext, 2. Aufl. **1980**

11. Anhang

Röntgenstrukturanalytische Daten

der Verbindungen

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dichlor-phosphan (Verbindung 4)

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-phosphan (Verbindung 10)

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-chlor-phosphan (Verbindung 14)

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-dibrom-phosphan (Verbindung 20a/b)

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-2-dichlor-phosphan (Verbindung 37)

(1-N,N-Dimethylamino-methyl)-phenyl-chlor-phenyl-phosphan (Verbindung 48)

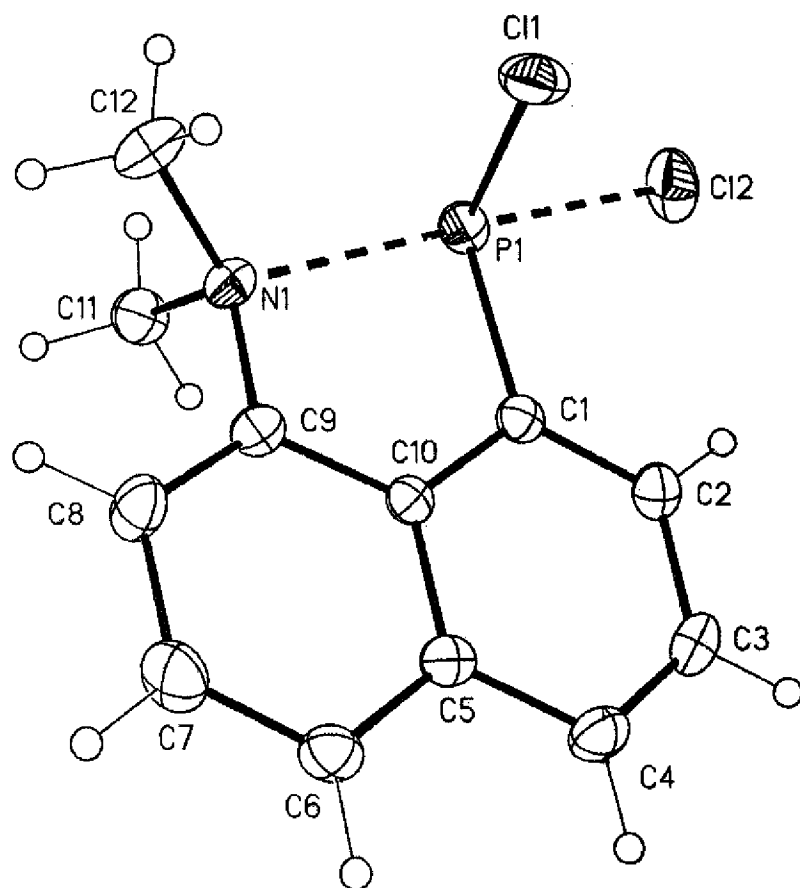


Table 1. Crystal data and structure refinement for NK57.

Identification code	nk57	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N P	
Formula weight	272.10	
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 = 9.5606(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 9.7421(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 13.2268(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	1231.95(5) Å ³	
z, Calculated density	4, 1.467 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.627 mm ⁻¹	
F(000)	560	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.63 to 28.22 deg.	
Index ranges	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -16<=l<=16	
Reflections collected / unique	11370 / 2682 [R(int) = 0.0224]	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2682 / 0 / 147	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0229, wR2 = 0.0574	
R indices (all data)	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0581	
Absolute structure parameter	0.00(5)	
Largest diff. peak and hole	0.213 and -0.290 e.Å ⁻³	

Tabl. 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for NK57.

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	7900 (1)	6801 (1)	6728 (1)	30(1)
Cl(2)	5463 (1)	8255 (1)	7859 (1)	35 (1)
P(1)	5757 (1)	7073 (1)	6452 (1)	21 (1)
C(1)	5875 (1)	8564 (2)	5592 (1)	17 (1)
C(2)	5683 (2)	9913 (2)	5883 (1)	23 (1)
C(3)	5802 (2)	10993 (2)	5181 (1)	26 (1)
C(4)	6129 (2)	10752 (2)	4193 (1)	24 (1)
C(5)	6329 (2)	9388 (2)	3850 (1)	19 (1)
C(6)	6686 (2)	9086 (2)	2837 (1)	24 (1)
C(7)	6870 (2)	7764 (2)	2528 (1)	30 (1)
C(8)	6698 (2)	6663 (2)	3215 (1)	26 (1)
C(9)	6353 (1)	6935 (2)	4199 (1)	19 (1)
C(10)	6178 (1)	8293 (2)	4548(1)	16 (1)
N(1)	6052 (1)	5887 (1)	4944 (1)	19 (1)
C(11)	4615 (2)	5345 (2)	4807 (1)	26 (1)
C(12)	7068 (2)	4749 (2)	4960 (1)	30 (1)

Table 3. Bond length. [Å] and ang1 ... [deg] for NK57.

Cl(1)-P(1)	2.0982 (5)
Cl(2)-P(1)	2.2061 (5)
P(1)-C(1)	1.8483 (14)
P(1)-N(1)	2.3221 (13)
C(1)-C(2)	1.382 (2)
C(1)-C(10)	1.4351 (18)
C(2)-C(3)	1.408 (2)
C(3)-C(4)	1.365 (2)
C(4)-C(5)	1.416 (2)
C(5)-C(6)	1.415 (2)
C(5)-C(10)	1.419 (2)
C(6)-C(7)	1.362 (2)
C(7)-C(8)	1.415 (2)
C(8)-C(9)	1.369 (2)
C(9)-C(10)	1.411 (2)
C(9)-N(1)	1.4471 (18)
N(1)-C(12)	1.4743 (19)
N(1)-C(11)	1.4836 (19)
C(1)-P(1)-Cl(1)	98.42 (5)
C(1)-P(1)-Cl(2)	96.70 (5)
Cl(1)-P(1)-Cl(2)	92.50 (2)
C(1)-P(1)-N(1)	81.64 (5)
Cl(1)-P(1)-N(1)	88.16 (3)
Cl(2)-P(1)-N(1)	178.29 (4)
C(2)-C(1)-C(10)	118.05 (13)
C(2)-C(1)-P(1)	124.56 (11)
C(10)-C(1)-P(1)	117.39 (11)
C(1)-C(2)-C(3)	121.05 (14)

C(4)-C(3)-C(2)	121.46 (14)
C(3)-C(4)-C(5)	119.93 (14)
C(6)-C(5)-C(4)	122.10 (13)
C(6)-C(5)-C(10)	118.97 (13)
C(4)-C(5)-C(10)	118.92 (13)
C(7)-C(6)-C(5)	120.80 (14)
C(6)-C(7)-C(8)	120.64 (14)
C(9)-C(8)-C(7)	119.46 (15)
C(8)-C(9)-C(10)	121.38 (13)
C(8)-C(9)-N(1)	123.99 (13)
C(10)-C(9)-N(1)	114.51 (12)
C(9)-C(10)-C(5)	118.72 (12)
C(9)-C(10)-C(1)	120.72 (13)
C(5)-C(10)-C(1)	120.54 (13)
C(9)-N(1)-C(12)	114.16 (12)
C(9)-N(1)-C(11)	110.64 (11)
C(12)-N(1)-C(11)	110.15 (11)
C(9)-N(1)-P(1)	104.96 (8)
C(12)-N(1)-P(1)	116.19 (10)
C(11)-N(1)-P(1)	99.74 (9)

Table 4. Torsion angles [d.g] for NK57.

Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-98.34 (13)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(2)	-6.80 (13)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	174.79 (13)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(10)	82.12 (10)

Cl(2)-P(1)-C(1)-C(10)	175.66 (10)
N(1)-P(1)-C(1)-C(10)	-4.75 (10)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0 (2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.67 (12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.5 (2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.2 (2)
C(3)-C(6)-C(5)-C(6)	-179.13 (14)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	0.3 (2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.90 (16)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	0.7 (2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.4 (3)
C(6)-C(7)-C(5)-C(9)	-0.5 (3)
C(7)-C(5)-C(9)-C(10)	-0.6 (2)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	175.25 (14)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	1.7 (2)
N(1)-C(9)-C(10)-C(5)	-174.55 (12)
C(5)-C(9)-C(10)-C(1)	-177.36 (14)
N(1)-C(9)-C(10)-C(1)	6.43 (18)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-1.7 (2)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	178.87 (14)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	177.31 (13)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-2.1 (2)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-178.54 (13)
P(1)-C(1)-C(10)-C(9)	1.03 (17)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	2.4 (2)
P(1)-C(1)-C(10)-C(5)	-177.98 (10)
C(8)-C(9)-N(1)-C(12)	46.7 (2)
C(10)-C(9)-N(1)-C(12)	-137.15 (13)
C(8)-C(9)-N(1)-C(11)	-78.17 (17)
C(10)-C(9)-N(1)-C(11)	97.94 (15)

C(8)-C(9)-N(1)-P(1)	175.10 (13)
C(10)-C(9)-N(1)-P(1)	-5.79 (14)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	7.53 (9)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(9)	-91.26 (5)
Cl(2)-P(1)-N(I)-C(9)	21.3 (13)
C(1)-P(1)-N(1)-C(12)	134.65 (11)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(12)	35.86 (10)
Cl(2)-P(1)-N(1)-C(12)	148.4 (12)
C(1)-P(I)-N(I)-C(11)	-107.06 (9)
Cl(1)-P(I)-N(I)-C(11)	156.15(8)
Cl(2)-P(1)-N(I)-C(11)	-93.3 (12)

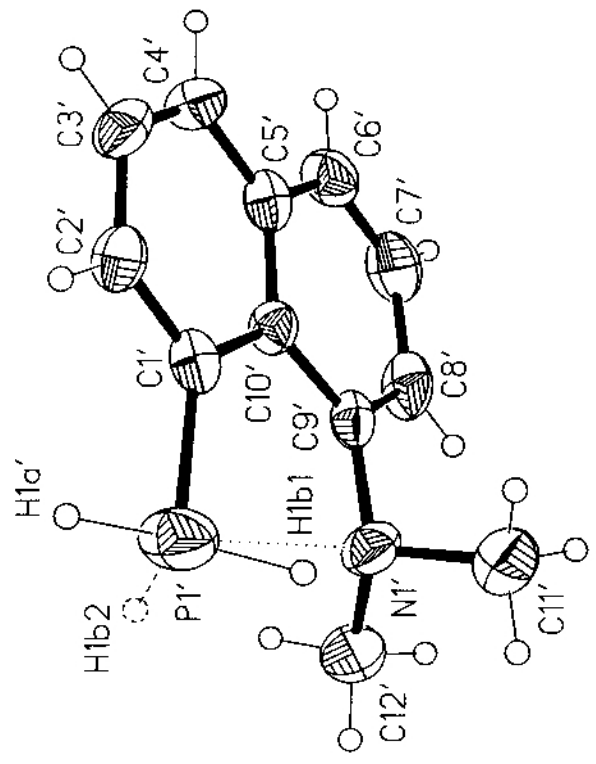
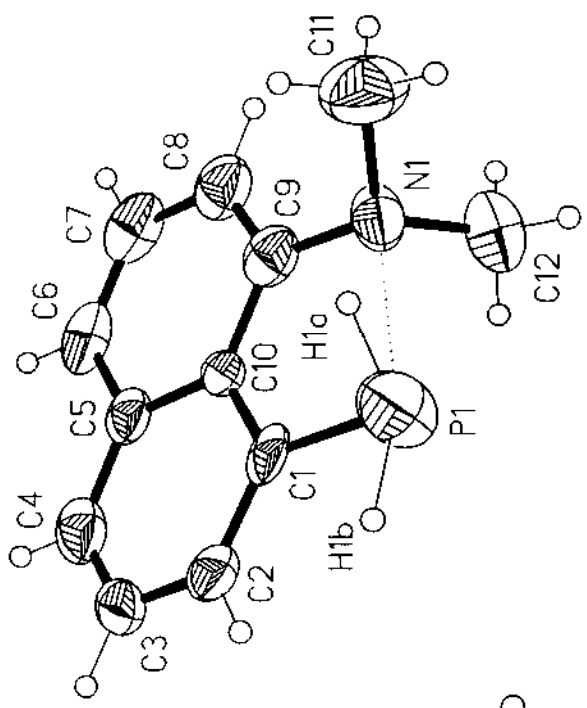


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk164.

Identification code	nk164
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ N P
Formula weight	203.21
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.1043(16) Å alpha = 88.837(11) deg. b = 11.5339(18) Å beta = 68.956(9) deg. c = 11.9616(22) Å gamma = 73.785(9) deg.
Volume	1121.2(3) Å ³
z, Calculated density	4, 1.204 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.206 mm ⁻¹
F(000)	432
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.03 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	1.85 to 22.50 deg.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected I unique	5885 I 2897 [R(int) = 0.0570]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data I restraints I parameters	2897 / 5 / 272
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0766, wR2 = 0.1605
R indices (all data)	R1 = 0.1342, wR2 = 0.1836
Largest diff. peak and hole	0.838 and -0.424 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk164.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)	
P(1)	8089 (2)	4522 (1)	3136 (2)	71 (1)	
H(1A)	8870 (70)	4450 (50)	3960 (40)	106	
H(1B)	6810 (50)	3980 (50)	3680 (50)	106	
C(1)	6624 (7)	6036 (4)	3433 (4)	38 (1)	
C(2)	4948 (7)	6151 (5)	3829 (4)	41 (1)	
C(3)	3782 (7)	7284 (5)	4076 (4)	48 (2)	
C(4)	4210 (7)	8303 (5)	3966 (4)	47 (2)	
C(5)	5853 (7)	8284 (4)	3580 (4)	37 (1)	
C(6)	6353 (8)	9376 (5)	3479 (5)	50 (2)	
C(7)	7989 (8)	9299 (5)	3119 (5)	49 (2)	
C(8)	9149 (7)	8188 (5)	2843 (5)	50 (2)	
C(9)	8771 (7)	7140 (5)	2895 (4)	41 (1)	
C(10)	7109 (6)	7149 (4)	3291 (4)	30 (1)	
N(1)	9976 (5)	5953 (4)	2542 (4)	48 (1)	
C(11)	11190 (8)	5743 (5)	3108 (6)	79 (2)	
C(12)	10720 (7)	5683 (5)	1240 (5)	65 (2)	
P(1')	768 (2)	1229 (2)	3402 (1)	53 (1)	
H(1A')	460 (60)	1400 (40)	4610 (20)	79	
H(1B1)	1450 (120)	-10 (30)	3040 (90)	79	a)
H(1B2)	-490 (90)	1980 (70)	3100 (90)	79	b)
C(1')	2471 (6)	1900 (4)	2888 (4)	34 (1)	
C(2')	3077 (6)	2208 (4)	3712 (4)	36 (1)	

C(3')	4320 (6)	2779 (4)	3391 (5)	39 (1)
C(4')	4937 (6)	3090 (4)	2253 (5)	40 (1)
C(5')	4349 (6)	2836 (4)	1369 (4)	35 (1)
C(6')	4907(6)	3216 (4)	201 (5)	43 (1)
C(7')	4319 (7)	2975 (4)	-642 (5)	46 (2)
C(8')	3204 (6)	2299 (4)	-378 (4)	42 (1)
C(9')	2648 (6)	1892 (4)	736 (4)	31 (1)
C(10')	3151 (6)	2198 (4)	1664 (4)	29 (1)
N(1')	1580 (5)	1126 (3)	1024 (4)	37 (1)
C(11')	2539 (7)	-143 (4)	574 (5)	52 (2)
C(12')	171 (6)	1516 (5)	641 (5)	48(2)

a) s.o.f.= 0.50 b) s.o.!.= 0.50

Table 3. Bond length [Å] and angles [deg] for nk164

P(1)-C(1)	1.827 (5)
P(1)-N(1)	2.616 (5)
P(1)-H(1A)	1.40 (2)
P(1)-H(1B)	1.41 (2)
C(1)-C(2)	1.392 (7)
C(1)-C(10)	1.459 (7)
C(2)-C(3)	1.393 (7)
C(3)-C(4)	1.327 (7)
C(4)-C(5)	1.392 (7)
C(5)-C(10)	1.428 (6)
C(5)-C(6)	1.443 (7)
C(6)-C(7)	1.371 (7)
C(7)-C(8)	1.370 (7)
C(8)-C(9)	1.340 (7)

C(9)-C(10)	1.411 (7)
C(9)-N(1)	1.452 (6)
N(1)-C(11)	1.455 (6)
N(1)-C(12)	1.458 (7)
P(1')-C(1')	1.829 (5)
P(1')-N(1')	2.666 (4)
P(1')-H(1A')	1.37 (2)
P(1')-H(1B1)	1.39 (2)
P(1')-H(1B2)	1.39 (2)
C(1')-C(2')	1.385 (6)
C(1')-C(10')	1.446 (6)
C(2')-C(3')	1.398 (7)
C(3')-C(4')	1.356 (7)
C(4')-C(5')	1.413 (7)
C(5')-C(6')	1.412 (7)
C(5')-C(10')	1.421 (6)
C(6')-C(7')	1.364 (7)
C(7')-C(8')	1.393 (7)
C(8')-C(9')	1.369 (7)
C(9')-C(10')	1.427 (6)
C(9')-N(1')	1.439 (6)
N(1') -C(12')	1.466 (6)
N(1')-C(11')	1.475 (6)
C(1)-P(1)-N(1)	76.6 (2)
C(1)-P(1)-H(1A)	106 (2)
N(1)-P(1)-H(1A)	72 (2)
C(1)-P(1)-H(1B)	92 (2)
N(1)-P(1)-H(1B)	166 (2)

H(1A)-P(1)-H(1B)	104 (3)
C(2)-C(1)-C(10)	117.4 (4)
C(2)-C(1)-P(1)	119.1 (4)
C(10)-C(1)-P(1)	123.5 (4)
C(1)-C(2)-C(3)	121.3 (5)
C(4)-C(3)-C(2)	121.7 (5)
C(3)-C(4)-C(5)	121.3 (5)
C(4)-C(5)-C(10)	119.6 (5)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6 (5)
C(10)-C(5)-C(6)	117.8 (5)
C(7)-C(6)-C(5)	119.9 (5)
C(8)-C(7)-C(6)	120.1 (5)
C(9)-C(8)-C(7')	123.1 (6)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9 (5)
C(8)-C(9)-N(1)	124.3 (5)
C(10)-C(9)-N(1)	115.7 (4)
C(9)-C(10)-C(5)	119.1 (5)
C(9)-C(10)-C(1)	122.2 (4)
C(5)-C(10)-C(1)	118.6 (4)
C(9)-N(1)-C(11)	113.5 (4)
C(9)-N(1)-C(12)	112.3 (4)
C(11)-N(1)-C(12)	112.8 (5)
C(9)-N(1)-P(1)	101.6 (3)
C(11)-N(1)-P(1)	114.4 (3)
C(12)-N(1)-P(1)	101.1 (3)
C(1')-P(1')-N(1')	76.69 (18)
C(1')-P(1')-H(1A')	96 (2)
N(1')-P(1')-H(1A')	172 (2)
C(1')-P(1')-H(1B1)	106 (4)

N(1')-P(1')-H(1B1)	76 (4)
H(1A')-P(1')-H(1B1)	109 (5)
C(1')-P(1')-H(1B2)	107 (4)
N(1')-P(1')-H(1B2)	69 (4)
H(1A')-P(1')-H(1B2)	111 (5)
H(1B1)-P(1')-H(1B2)	124 (6)
C(2')-C(1')-C(10')	118.0 (5)
C(2')-C(1')-P(1')	119.2 (4)
C(10')-C(1')-P(1')	122.7 (4)
C(1')-C(2')-C(3')	122.1 (5)
C(4')-C(3')-C(2')	120.4 (5)
C(3')-C(4')-C(5')	120.8 (5)
C(6')-C(5')-C(4')	121.6 (5)
C(6')-C(5')-C(10')	119.0 (5)
C(4')-C(5')-C(10')	119.4 (4)
C(7')-C(6')-C(5')	121.0 (5)
C(6')-C(7')-C(8')	120.3 (5)
C(9')-C(8')-C(7')	120.8 (5)
C(8')-C(9')-C(10')	120.4 (5)
C(8')-C(9')-N(1')	122.6 (4)
C(10')-C(9')-N(1')	117.0 (4)
C(5')-C(10')-C(9')	118.3 (4)
C(5')-C(10')-C(1')	119.1 (4)
C(9')-C(10')-C(1')	122.6 (5)
C(9')-N(1')-C(12')	115.2 (4)
C(9')-N(1')-C(11')	110.3 (4)
C(12')-N(1')-C(11')	111.3 (4)
C(9')-N(1')-P(1')	99.1 (3)
C(12')-N(1')-P(1')	114.2 (3)
C(11')-N(1')-P(1')	105.8 (3)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk164.

N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	177.5 (4)
N(1)-P(1)-C(1)-C(10)	-3.2 (3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	0.3 (7)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.6 (4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.3 (7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.0 (8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	0.3 (7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.5 (5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	178.6 (5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3 (7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.7 (8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.6 (8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-2.4 (8)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	176.2 (4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	2.7 (7)
N(1)-C(9)-C(10)-C(5)	-176.0 (4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	-176.3 (4)
N(1)-C(9)-C(10)-C(1)	5.0 (6)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	179.7 (4)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-1.4 (6)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-1.2 (6)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	177.6 (4)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	180.0 (4)
P(1)-C(1)-C(10)-C(9)	0.7 (6)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	0.9 (6)
P(1)-C(1)-C(10)-C(5)	-178.3 (3)
C(8)-C(9)-N(1)-C(11)	52.0 (7)
C(10)-C(9)-N(1)-C(11)	-129.3 (5)

C(8)-C(9)-N(1)-C(12)	-77.4 (6)
C(10)-C(9)-N(1)-C(12)	101.2 (5)
C(8)-C(9)-N(1)-P(1)	175.3 (4)
C(10)-C(9)-N(1)-P(1)	-6.1 (4)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	5.1 (3)
C(1)-P(1)-N(1)-C(11)	127.8 (4)
C(1)-P(1)-N(1)-C(12)	-110.7 (3)
N(1')-P(1')-C(1')-C(2')	-174.7 (4)
N(1')-P(1')-C(1')-C(10')	9.4 (3)
C(10')-C(1')-C(2')-C(3')	-0.7 (6)
P(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-176.7 (3)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	2.3 (7)
C(2')-C(3')-C(4')-C(5')	-0.5 (7)
C(3')-C(4')-C(5')-C(6')	176.2 (4)
C(3')-C(4')-C(5')-C(10')	-2.9 (7)
C(4')-C(5')-C(6')-C(7')	-179.4 (4)
C(10')-C(5')-C(6')-C(7')	-0.3 (7)
C(5')-C(6')-C(7')-C(8')	-2.8 (7)
C(6')-C(7')-C(8')-C(9')	1.7 (7)
C(7')-C(8')-C(9')-C(10')	2.6 (7)
C(7')-C(8')-C(9')-N(1')	-175.9 (4)
C(6')-C(5')-C(10')-C(9')	4.5 (6)
C(4')-C(5')-C(10')-C(9')	-176.4 (4)
C(6')-C(5')-C(10')-C(1')	-174.6 (4)
C(4')-C(5')-C(10')-C(1')	4.5 (6)
C(8')-C(9')-C(10')-C(5')	-5.6 (6)
N(1')-C(9')-C(10')-C(5')	173.0 (4)
C(8')-C(9')-C(10')-C(1')	173.4 (4)
N(1')-C(9')-C(10')-C(1')	-7.9 (6)
C(2')-C(1')-C(10')-C(5')	-2.7 (6)

P(1')-C(1')-C(10')-C(5')	173.2 (3)
C(2')-C(1')-C(10')-C(9')	178.2 (4)
P(1')-C(1')-C(10')-C(9')	-5.8 (6)
C(8')-C(9')-N(1')-C(12')	-46.9 (6)
C(10')-C(9')-N(1')-C(12')	134.5 (4)
C(8')-C(9')-N(1')-C(11')	80.0 (5)
C(10')-C(9')-N(1')-C(11')	-98.6 (5)
C(8')-C(9')-N(1')-P(1')	-169.3 (4)
C(10')-C(9')-N(1')-P(1')	12.1 (4)
C(1')-P(1')-N(1')-C(9')	-11.8 (2)
C(1')-P(1')-N(1')-C(12')	-134.9 (3)
C(1')-P(1')-N(1')-C(11')	102.4 (3)

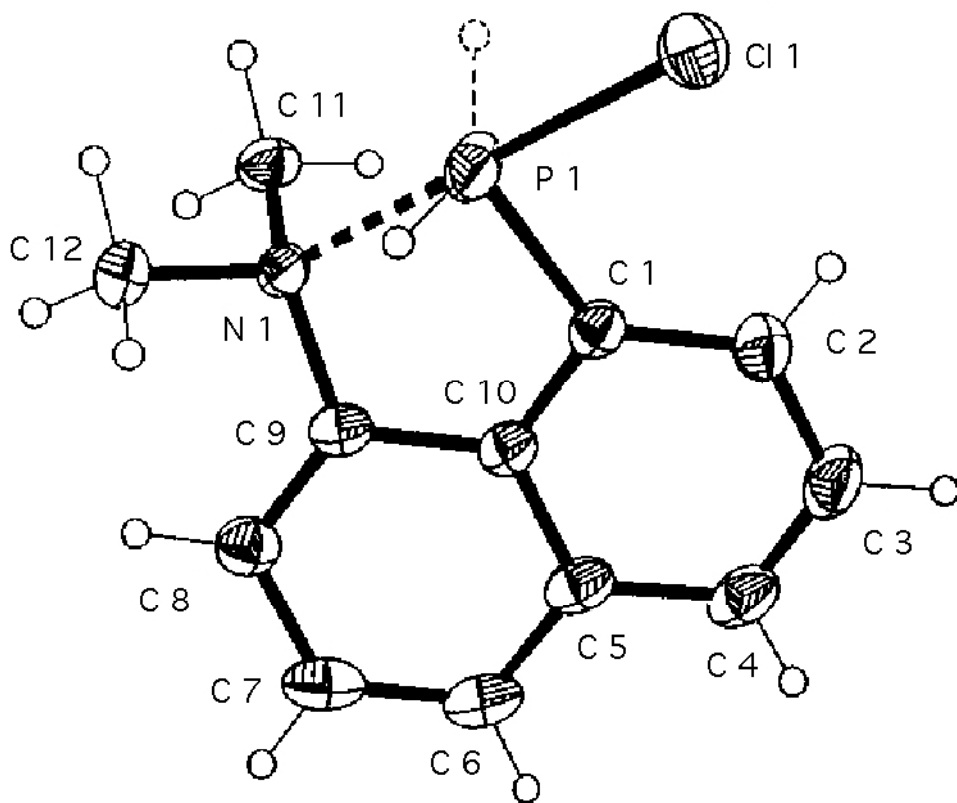


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk115.

Identification code	nk115
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₃ Cl N P
Formula weight	237.65
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.7332(2) Å alpha = 90 deg. b = 16.9883(3) Å beta = 95.551(1) deg. c = 15.3304(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2263.79(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.395 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.443 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.79 to 28.31 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	33000 / 5582 [R(int) = 0.0405]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5582 / 10 / 283
Goodness-of-fit on F ²	1.121
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0924
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0965
Largest diff. peak and hole	0.462 and -0.626 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for nk115.

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)	
Cl(1)	6784 (1)	6363 (1)	4536 (1)	35 (1)	
P(1)	9483 (1)	6401 (1)	4642 (1)	36 (1)	
H(1A)	9440 (30)	7134 (12)	4247 (17)	54	a)
H(1B)	9580 (30)	5625 (10)	4522 (19)	54	b)
C(1)	9729 (2)	6607 (1)	5826 (1)	23 (1)	
C(2)	8620 (2)	6585 (1)	6405 (1)	32 (1)	
C(3)	8981 (2)	6816 (1)	7287 (1)	38 (1)	
C(4)	10406 (2)	7089 (1)	7586 (1)	35 (1)	
C(5)	11575 (2)	7135 (1)	7014 (1)	29 (1)	
C(6)	13060 (2)	7455 (1)	7245 (1)	33 (1)	
C(7)	14124 (2)	7498 (1)	6647 (1)	35 (1)	
C(8)	13804 (2)	7189 (1)	5789 (1)	28 (1)	
C(9)	12384 (2)	6870 (1)	5563 (1)	22 (1)	
C(10)	11229 (2)	6861 (1)	6140 (1)	22 (1)	
N(1)	11904 (1)	6481 (1)	4733 (1)	21 (1)	
C(11)	12505 (2)	5658 (1)	4747 (1)	27 (1)	
C(12)	12373 (2)	6905 (1)	3955 (1)	28 (1)	

a) s.o.f.= 0.5; b) s.o.f.= 0.5

Table 3. Bond lengths [Å] and angle. [deg] for nk115.

Cl(1)-P(1)	2.3471(5)
P(1)-C(1)	1.8399 (15)
P(1)-N(1)	2.1105 (11)
P(1)-H(1A)	1.382 (16)
P(1)-H(1B)	1.334 (16)
C(1)-C(2)	1.376 (2)
C(1)-C(10)	1.419 (2)
C(2)-C(3)	1.415 (2)
C(3)-C(4)	1.365 (2)
C(4)-C(5)	1.411 (2)
C(5)-C(6)	1.419 (2)
C(5)-C(10)	1.4225 (19)
C(6)-C(7)	1.369 (2)
C(7)-C(8)	1.418 (2)
C(8)-C(9)	1.367 (2)
C(9)-C(10)	1.404 (2)
C(9)-H(1)	1.4591 (17)
N(1)-C(12)	1.4843 (18)
N(1) -C(11)	1.4930 (17)
C(1)-P(1)-N(1)	84.37 (6)
C(1)-P(1)-Cl(1)	95.40 (5)
N(1)-P(1)-Cl(1)	177.89 (4)
C(1)-P(1)-H(1A)	104.8 (12)
N(1)-P(1)-H(1A)	87.5 (11)
Cl(1)-P(1)-H(1A)	90.5 (11)
C(1)-P(1)-H(1B)	108.7 (13)

N(1)-P(1)-H(1B)	89.8 (11)
Cl(1)-P(1)-H(1B)	92.3 (11)
C(2)-C(1)-C(10)	118.26 (13)
C(2)-C(1)-P(1)	127.49 (12)
C(10)-C(1)-P(1)	114.13 (11)
C(1)-C(2)-C(3)	120.25 (15)
C(4)-C(3)-C(2)	121.80 (15)
C(3)-C(4)-C(5)	120.04(14)
C(4)-C(5)-C(6)	124.34(14)
C(4)-C(5)-C(10)	117.86(14)
C(6)-C(5)-C(10)	117.78 (14)
C(7)-C(6)-C(5)	121.09 (14)
C(6)-C(7)-C(8)	121.02 (14)
C(9)-C(8)-C(7)	118.33 (15)
C(8)-C(9)-C(10)	122.23(13)
C(8)-C(9)-N(1)	125.27(13)
C(10)-C(9)-N(1)	112.46(12)
C(9)-C(10)-C(1)	119.01(12)
C(9)-C(10)-C(5)	119.32(13)
C(1)-C(10)-C(5)	121.63(14)
C(9)-N(1)-C(12)	113.80(11)
C(9)-N(1)-C(11)	109.90(10)
C(12)-N(1)-C(11)	110.01(11)
C(9)-N(1)-P(1)	106.72(8)
C(12)-N(1)-P(1)	109.30(8)
C(11)-H(1)-P(1)	106.83(8)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk115.

N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-172.11 (14)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	10.00 (14)
N(1)-P(1)-C(1)-C(10)	12.02 (10)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(10)	-165.87 (10)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	0.3 (2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.40 (12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.2 (2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.1 (2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	175.91 (15)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-2.3 (2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-178.36 (15)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2 (2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-3.0 (2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.1 (2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.1 (2)
C(7)-C(8)-C(9)-N(1)	-175.61 (13)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	172.49 (13)
N(1)-C(9)-C(10)-C(1)	-9.54 (17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-5.2 (2)
N(1)-C(9)-C(10)-C(5)	172.74(12)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	178.50 (13)
P(1)-C(1)-C(10)-C(9)	-5.22(16)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	-3.8(2)
P(1)-C(1)-C(10)-C(5)	172.45 (11)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-177.53 (13)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	4.16 (19)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	4.8 (2)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	-173.50 (13)

C(8)-C(9)-N(1)-C(12)	-44.21 (18)
C(10)-C(9)-N(1)-C(12)	137.90 (12)
C(8)-C(9)-N(1)-C(11)	79.67 (17)
C(10)-C(9)-N(1)-C(11)	-98.22 (13)
C(8)-C(9)-N(1)-P(1)	-164.84 (12)
C(10)-C(9)-N(1)-P(1)	17.26 (13)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	-16.37 (9)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(9)	67.5 (10)
C(1)-P(1)-N(1)-C(12)	-139.84 (10)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(12)	-56.0(10)
C(1)-P(1)-N(1)-C(11)	101.16 (9)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(11)	-175(40)

Table 5. Hydrogen bonds for nk115 [Å and deg.].

D-H ... A	d(D-H)	d(H ... A)	d(D ... A)	< (DBA)
C(8)-H(8) ... Cl(1)#1	0.95	2.83	3.6608(16)	147.0
C(11)-H(11A) ... Cl(1)#1	0.98	3.05	3.9671(15)	156.1
C(12)-H(12C) ... Cl(1)#1	0.98	3.06	3.9775(15)	156.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x+1,y,z

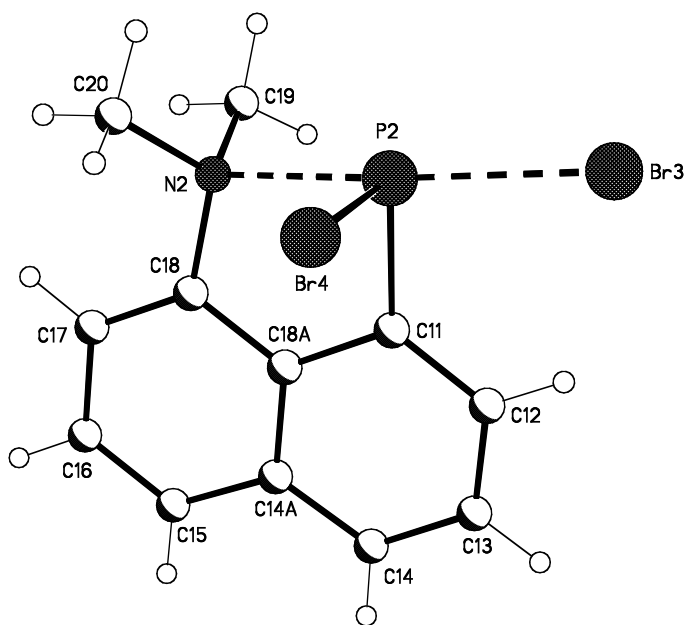
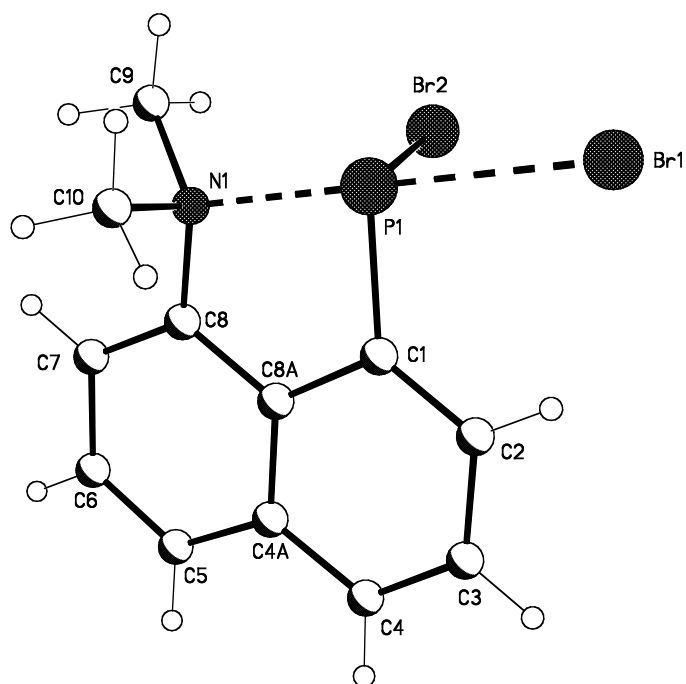


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk364.

Identification code	nk364
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ N P
Formula weight	361.02
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No.19)
Unit cell dimensions	a = 8.7338(1) Å alpha = 90 deg. b = 20.8646(3) Å beta = 90 deg. c = 21.4916(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	3916.35(10) Å ³
Z, Calculated density	12, 1.837 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.304 mm ⁻¹
F(000)	2112
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.01 to 27.48 deg.
Limiting indices	-10<=h<=11, -27<=k<=26, -13<=l<=27
Reflections collected / unique	23382 / 8489 [R(int) = 0.0613]
Completeness to theta = 27.48	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.41218 and 0.31304
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8489 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F ²	0.835
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0499
R indices (all data)	R1 = 0.0600, wR2 = 0.0532
Absolute structure parameter	0.003(6)
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.625 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk364.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7059 (1)	2586 (1)	6065 (1)	22 (1)
Br(1)	10042 (1)	2676 (1)	5805 (1)	30 (1)
Br(2)	7459 (1)	1630 (1)	6528 (1)	29 (1)
C(1)	7150 (5)	3095 (2)	6763 (2)	22 (1)
C(2)	8380 (6)	3421 (2)	6990 (2)	29 (1)
C(3)	8224 (7)	3767 (2)	7555 (3)	37 (2)
C(4)	6881 (7)	3784 (2)	7886 (2)	37 (1)
C(4A)	5584 (6)	3456 (2)	7664 (2)	27 (1)
C(5)	4171 (6)	3430 (2)	7966 (2)	35 (1)
C(6)	2972 (6)	3102 (2)	7725 (3)	36 (1)
C(7)	3085 (6)	2787 (2)	7141 (3)	33 (1)
C(8)	4475 (5)	2804 (2)	6837 (2)	22 (1)
C(8A)	5738 (5)	3126 (2)	7090 (2)	21 (1)
N(1)	4757 (4)	2582 (2)	6210 (2)	20 (1)
C(9)	4019 (5)	1963 (2)	6045 (2)	30 (1)
C(10)	4233 (5)	3087 (2)	5762 (2)	27 (1)
P(2)	3352 (1)	5691 (1)	6966 (1)	23 (1)
Br(3)	1944 (1)	4977 (1)	7695 (1)	36 (1)
Br(4)	4073 (1)	4880 (1)	6329 (1)	34 (1)
C(11)	5169 (5)	5737 (2)	7408 (2)	19 (1)
C(12)	5475 (5)	5430 (2)	7962 (2)	23 (1)
C(13)	6918 (5)	5465 (2)	8233 (2)	24 (1)
C(14)	8078 (5)	5800 (2)	7954 (2)	27 (1)
C(14A)	7845 (5)	6126 (2)	7394 (2)	19 (1)

C(15)	8979 (5)	6471 (2)	7076 (2)	27 (1)
C(16)	8674 (5)	6774 (2)	6531 (2)	27 (1)
C(17)	7192 (5)	6767 (2)	6280 (2)	22 (1)
C(18)	6068 (5)	6435 (2)	6579 (2)	18 (1)
C(18A)	6357 (5)	6101 (2)	7124 (2)	17 (1)
N(2)	4470 (4)	6415 (2)	6378 (2)	18 (1)
C(19)	3657 (5)	7004 (2)	6587 (2)	26 (1)
C(20)	4236 (5)	6322 (2)	5701 (2)	28 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk364.

P(1)-C(1)	1.839(5)
P(1)-N(1)	2.035(3)
P(1)-Br(2)	2.2577(13)
P(1)-Br(1)	2.6711(13)
Br(2)-Br(3)#1	3.8668(7)
C(1)-C(2)	1.362(6)
C(1)-C(8A)	1.421(6)
C(2)-C(3)	1.420(7)
C(3)-C(4)	1.371(7)
C(4)-C(4A)	1.407(7)
C(4A)-C(5)	1.396(6)
C(4A)-C(8A)	1.420(6)
C(5)-C(6)	1.354(7)
C(6)-C(7)	1.420(7)
C(7)-C(8)	1.379(6)
C(8)-C(8A)	1.401(6)
C(8)-N(1)	1.446(6)
N(1)-C(9)	1.487(5)

N(1)-C(10)	1.499(5)
P(2)-C(11)	1.852(5)
P(2)-N(2)	2.197(4)
P(2)-Br(4)	2.2662(13)
P(2)-Br(3)	2.4869(14)
Br(3)-Br(2)#2	3.8668(7)
C(11)-C(12)	1.377(6)
C(11)-C(18A)	1.424(6)
C(12)-C(13)	1.391(6)
C(13)-C(14)	1.370(6)
C(14)-C(14A)	1.397(6)
C(14A)-C(15)	1.401(6)
C(14A)-C(18A)	1.424(6)
C(15)-C(16)	1.357(6)
C(16)-C(17)	1.403(6)
C(17)-C(18)	1.362(6)
C(18)-C(18A)	1.387(6)
C(18)-N(2)	1.462(5)
N(2)-C(20)	1.482(5)
N(2)-C(19)	1.489(5)
<hr/>	
C(1)-P(1)-N(1)	85.39(19)
C(1)-P(1)-Br(2)	98.30(14)
N(1)-P(1)-Br(2)	94.65(11)
C(1)-P(1)-Br(1)	95.05(15)
N(1)-P(1)-Br(1)	175.02(12)
Br(2)-P(1)-Br(1)	90.20(4)
P(1)-Br(2)-Br(3)#1	178.68(4)
C(2)-C(1)-C(8A)	119.0(4)

C(2)-C(1)-P(1)	127.9(4)
C(8A)-C(1)-P(1)	113.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.0(5)
C(4)-C(3)-C(2)	122.5(5)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.1(5)
C(5)-C(4A)-C(4)	125.0(5)
C(5)-C(4A)-C(8A)	118.0(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)	117.0(5)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.7(5)
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(5)
C(8)-C(7)-C(6)	117.9(5)
C(7)-C(8)-C(8A)	121.5(5)
C(7)-C(8)-N(1)	125.7(4)
C(8A)-C(8)-N(1)	112.4(4)
C(8)-C(8A)-C(4A)	119.6(5)
C(8)-C(8A)-C(1)	118.1(4)
C(4A)-C(8A)-C(1)	122.3(4)
C(8)-N(1)-C(9)	115.3(3)
C(8)-N(1)-C(10)	108.7(3)
C(9)-N(1)-C(10)	109.0(3)
C(8)-N(1)-P(1)	108.1(3)
C(9)-N(1)-P(1)	113.3(3)
C(10)-N(1)-P(1)	101.5(3)
C(11)-P(2)-N(2)	83.04(17)
C(11)-P(2)-Br(4)	96.31(13)
N(2)-P(2)-Br(4)	92.45(11)
C(11)-P(2)-Br(3)	97.55(15)
N(2)-P(2)-Br(3)	173.41(11)
Br(4)-P(2)-Br(3)	94.01(5)

P(2)-Br(3)-Br(2)#2	70.79(3)
C(12)-C(11)-C(18A)	118.4(4)
C(12)-C(11)-P(2)	125.9(3)
C(18A)-C(11)-P(2)	115.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(4)
C(13)-C(14)-C(14A)	121.2(4)
C(14)-C(14A)-C(15)	124.5(4)
C(14)-C(14A)-C(18A)	117.8(4)
C(15)-C(14A)-C(18A)	117.7(4)
C(16)-C(15)-C(14A)	121.4(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.5(4)
C(18)-C(17)-C(16)	119.3(4)
C(17)-C(18)-C(18A)	121.5(4)
C(17)-C(18)-N(2)	124.4(4)
C(18A)-C(18)-N(2)	114.1(4)
C(18)-C(18A)-C(11)	119.9(4)
C(18)-C(18A)-C(14A)	119.4(4)
C(11)-C(18A)-C(14A)	120.7(4)
C(18)-N(2)-C(20)	115.1(4)
C(18)-N(2)-C(19)	110.0(3)
C(20)-N(2)-C(19)	109.8(3)
C(18)-N(2)-P(2)	106.0(3)
C(20)-N(2)-P(2)	114.4(3)
C(19)-N(2)-P(2)	100.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Torsion angles [deg] for nk364.

C(1)-P(1)-Br(2)-Br(3)#1	123.9(17)
N(1)-P(1)-Br(2)-Br(3)#1	37.9(18)
Br(1)-P(1)-Br(2)-Br(3)#1	-141.0(17)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-170.7(4)
Br(2)-P(1)-C(1)-C(2)	95.3(4)
Br(1)-P(1)-C(1)-C(2)	4.3(4)
N(1)-P(1)-C(1)-C(8A)	10.4(3)
Br(2)-P(1)-C(1)-C(8A)	-83.6(3)
Br(1)-P(1)-C(1)-C(8A)	-174.5(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.5(7)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.5(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.7(8)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.7(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-1.1(7)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-179.8(4)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	0.0(7)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.2(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	2.6(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.6(7)
C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-171.9(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-1.5(7)
N(1)-C(8)-C(8A)-C(4A)	170.8(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	177.1(4)
N(1)-C(8)-C(8A)-C(1)	-10.6(6)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	1.9(6)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-178.3(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-176.7(4)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	3.2(7)

C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	178.0(4)
P(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-3.0(5)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-3.4(7)
P(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	175.6(3)
C(7)-C(8)-N(1)-C(9)	-42.7(6)
C(8A)-C(8)-N(1)-C(9)	145.3(4)
C(7)-C(8)-N(1)-C(10)	80.0(5)
C(8A)-C(8)-N(1)-C(10)	-92.0(4)
C(7)-C(8)-N(1)-P(1)	-170.6(4)
C(8A)-C(8)-N(1)-P(1)	17.4(4)
C(1)-P(1)-N(1)-C(8)	-15.6(3)
Br(2)-P(1)-N(1)-C(8)	82.3(3)
Br(1)-P(1)-N(1)-C(8)	-110.9(14)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	-144.6(3)
Br(2)-P(1)-N(1)-C(9)	-46.7(3)
Br(1)-P(1)-N(1)-C(9)	120.1(13)
C(1)-P(1)-N(1)-C(10)	98.7(3)
Br(2)-P(1)-N(1)-C(10)	-163.4(2)
Br(1)-P(1)-N(1)-C(10)	3.4(16)
C(11)-P(2)-Br(3)-Br(2)#2	68.73(13)
N(2)-P(2)-Br(3)-Br(2)#2	-26.0(10)
Br(4)-P(2)-Br(3)-Br(2)#2	165.65(5)
N(2)-P(2)-C(11)-C(12)	174.3(4)
Br(4)-P(2)-C(11)-C(12)	-94.0(4)
Br(3)-P(2)-C(11)-C(12)	0.9(4)
N(2)-P(2)-C(11)-C(18A)	-8.8(3)
Br(4)-P(2)-C(11)-C(18A)	82.9(3)
Br(3)-P(2)-C(11)-C(18A)	177.8(3)
C(18A)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.0(6)

P(2)-C(11)-C(12)-C(13)	175.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.8(7)
C(12)-C(13)-C(14)-C(14A)	1.1(7)
C(13)-C(14)-C(14A)-C(15)	-179.1(4)
C(13)-C(14)-C(14A)-C(18A)	0.3(6)
C(14)-C(14A)-C(15)-C(16)	179.7(4)
C(18A)-C(14A)-C(15)-C(16)	0.3(7)
C(14A)-C(15)-C(16)-C(17)	2.1(7)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)-C(18A)	-0.3(7)
C(16)-C(17)-C(18)-N(2)	177.2(4)
C(17)-C(18)-C(18A)-C(11)	-177.3(4)
N(2)-C(18)-C(18A)-C(11)	4.9(6)
C(17)-C(18)-C(18A)-C(14A)	2.7(6)
N(2)-C(18)-C(18A)-C(14A)	-175.1(4)
C(12)-C(11)-C(18A)-C(18)	-177.5(4)
P(2)-C(11)-C(18A)-C(18)	5.3(5)
C(12)-C(11)-C(18A)-C(14A)	2.4(6)
P(2)-C(11)-C(18A)-C(14A)	-174.7(3)
C(14)-C(14A)-C(18A)-C(18)	177.9(4)
C(15)-C(14A)-C(18A)-C(18)	-2.7(6)
C(14)-C(14A)-C(18A)-C(11)	-2.1(6)
C(15)-C(14A)-C(18A)-C(11)	177.3(4)
C(17)-C(18)-N(2)-C(20)	44.1(5)
C(18A)-C(18)-N(2)-C(20)	-138.1(4)
C(17)-C(18)-N(2)-C(19)	-80.5(5)
C(18A)-C(18)-N(2)-C(19)	97.2(4)
C(17)-C(18)-N(2)-P(2)	171.7(4)
C(18A)-C(18)-N(2)-P(2)	-10.6(4)
C(11)-P(2)-N(2)-C(18)	10.7(3)

Br(4)-P(2)-N(2)-C(18)	-85.4(3)
Br(3)-P(2)-N(2)-C(18)	106.2(10)
C(11)-P(2)-N(2)-C(20)	138.6(3)
Br(4)-P(2)-N(2)-C(20)	42.6(3)
Br(3)-P(2)-N(2)-C(20)	-125.8(9)
C(11)-P(2)-N(2)-C(19)	-103.8(3)
Br(4)-P(2)-N(2)-C(19)	160.1(2)
Br(3)-P(2)-N(2)-C(19)	-8.3(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 5. Hydrogen bonds for nk364 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(9)-H(9B)...Br(1)#1	0.98	2.93	3.814(4)	150.1
C(10)-H(10A)...Br(1)#2	0.98	2.82	3.793(5)	170.6
C(10)-H(10C)...Br(1)#1	0.98	2.89	3.760(4)	148.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1, y, z$

#2 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$

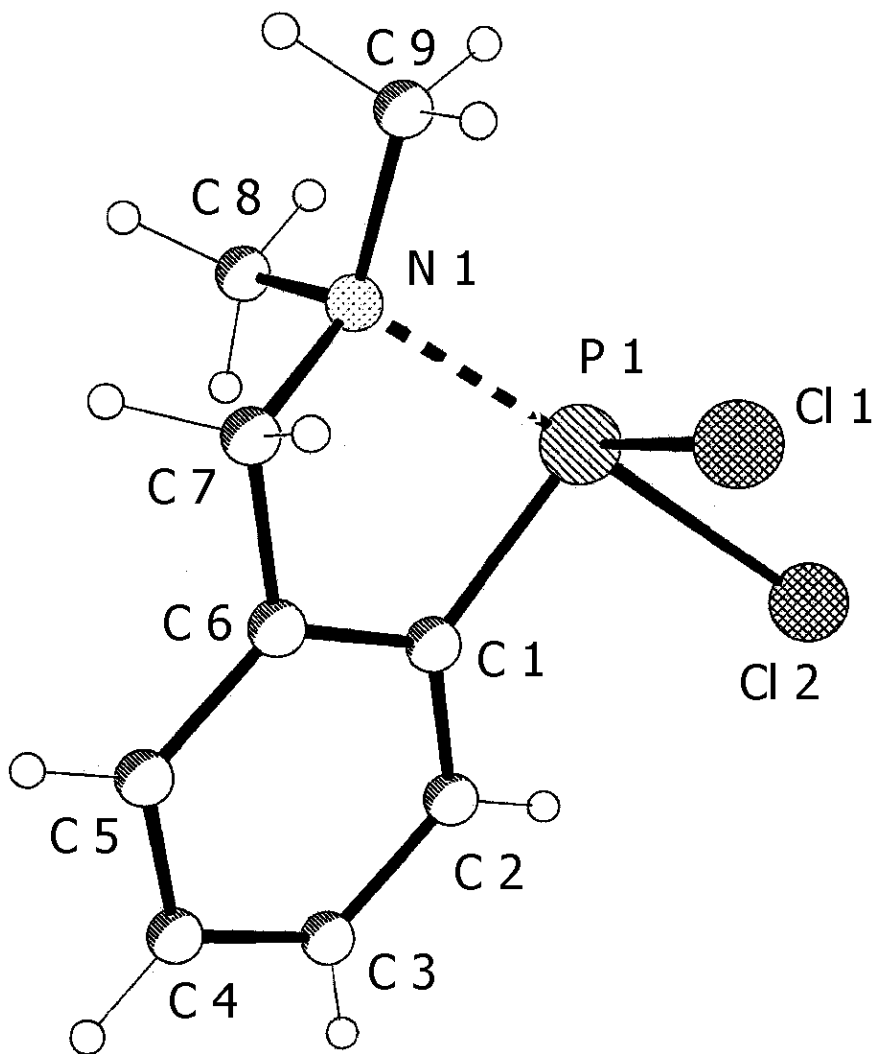


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk147.

Identification code	nk147
Empirical formula	C ₉ H ₁₂ C ₁₂ N P
Formula weight	236.07
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbc _a (No.61)
Unit cell dimensions	a = 11.7020(3) Å alpha = 90 deg. b = 11.7404(4) Å beta = 90 deg. c = 16.2361(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	2230.62 (13) Å ³
z, Calculated density	8, 1.406 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.680 mm ⁻¹
F(000)	976
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.76 to 28.33 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	30383 / 2751 [R(int) = 0.0466]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2751 / 0 / 120
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0732
R indices (all data)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0776
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.311 e.Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for nk147.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2095 (1)	8131 (1)	6319 (1)	34 (1)
Cl(2)	696 (1)	5827 (1)	6420 (1)	36 (1)
P(1)	2619 (1)	6422 (1)	6290 (1)	28 (1)
C(1)	2664 (1)	6226 (1)	5162 (1)	27 (1)
C(2)	1922 (1)	5542 (1)	4705 (1)	31 (1)
C(3)	2077 (1)	5420 (2)	3862 (1)	35 (1)
C(4)	2954 (1)	5981 (2)	3459 (1)	36 (1)
C(5)	3705 (1)	6660 (2)	3909 (1)	34 (1)
C(6)	3569 (1)	6773 (1)	4754 (1)	29 (1)
C(7)	4375 (1)	7447 (1)	5280 (1)	32 (1)
N(1)	4312 (1)	6942 (1)	6113 (1)	28 (1)
C(8)	4948 (1)	5848 (1)	6150 (1)	34 (1)
C(9)	4744 (1)	7706 (2)	6766 (1)	36 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk147.

Cl(1)-P(1)	2.0982 (6)
Cl(2)-P(1)	2.3661 (5)
P(1)-C(1)	1.8453 (16)
P(1)-N(1)	2.0927 (12)
C(1)-C(2)	1.396 (2)
C(1)-C(6)	1.405 (2)
C(2)-C(3)	1.389 (2)
C(3)-C(4)	1.383 (2)
C(4)-C(5)	1.394 (2)
C(5)-C(6)	1.387 (2)
C(6)-C(7)	1.499 (2)
C(7)-N(1)	1.4787 (19)
N(1)-C(9)	1.479 (2)
N(1)-C(8)	1.486 (2)
C(1)-P(1)-N(1)	82.69 (6)
C(1)-P(1)-Cl(1)	98.65 (5)
N(1)-P(1)-Cl(1)	90.04 (4)
C(1)-P(1)-Cl(2)	94.55 (5)
N(1)-P(1)-Cl(2)	177.23 (4)
Cl(1)-P(1)-Cl(2)	90.15 (2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.70 (14)
C(2)-C(1)-P(1)	125.52 (11)
C(6)-C(1)-P(1)	115.68 (11)
C(3)-C(2)-C(1)	120.17 (14)
C(4)-C(3)-C(2)	120.92 (15)
C(3)-C(4)-C(5)	119.48 (16)

C(6)-C(5)-C(4)	120.03 (15)
C(5)-C(6)-C(1)	120.68 (14)
C(5)-C(6)-C(7)	122.77 (13)
C(1)-C(6)-C(7)	116.54 (13)
N(1)-C(7)-C(6)	106.10 (12)
C(9)-N(1)-C(7)	113.29 (12)
C(9)-N(1)-C(8)	108.89 (12)
C(7)-N(1)-C(8)	111.03 (12)
C(9)-N(1)-P(1)	113.73 (9)
C(7)-N(1)-P(1)	106.88 (9)
C(8)-N(1)-P(1)	102.52 (9)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk147.

N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	159.73 (14)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-111.35 (13)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(2)	-20.50 (13)
N(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-16.68 (11)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(6)	72.24 (11)
Cl(2)-P(1)-C(1)-C(6)	163.09 (10)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.6 (2)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.90 (12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.8 (2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.2 (3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2 (3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.2 (2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.21 (15)

C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.6 (2)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.28 (12)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-176.90 (14)
P(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-0.24 (17)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-153.26 (14)
C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	25.22 (18)
C(6)-C(7)-N(1)-C(9)	-161.12 (12)
C(6)-C(7)-N(1)-C(8)	75.99 (14)
C(6)-C(7)-N(1)-P(1)	-35.07 (13)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	155.85 (11)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(9)	57.13 (10)
Cl(2)-P(1)-N(1)-C(9)	151.2 (8)
C(1)-P(1)-N(1)-C(7)	30.06 (10)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(7)	-68.66 (9)
Cl(2)-P(1)-N(1)-C(7)	25.4 (9)
C(1)-P(1)-N(1)-C(8)	-86.78 (10)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(8)	174.51 (9)
Cl(2)-P(1)-N(1)-C(8)	-91.4 (8)

Table 5. Hydrogen bonds for nk147 [A and deg.].

D-H ... A	d(D-H)	d(H ... A)	d(D ... A)	<(DHA)
C(3)-H(3) ... Cl(2)#1	0.95	2.81	3.5883 (16)	140.3
C(9)-H(9C) ... Cl(2)#2	0.98	2.83	3.7423 (18)	155.3
C(5)-H(5) ... Cl(2)#3	0.95	2.98	3.7970 (17)	145.1
C(4)-H(4) ... Cl(1)#4	0.95	2.99	3.7639 (17)	139.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y+1, -z+1; #2 -x+1/2, y+1/2, z; #3 x+1/2, -y+3/2, -z+1; #4 x, -y+3/2, z-1/2

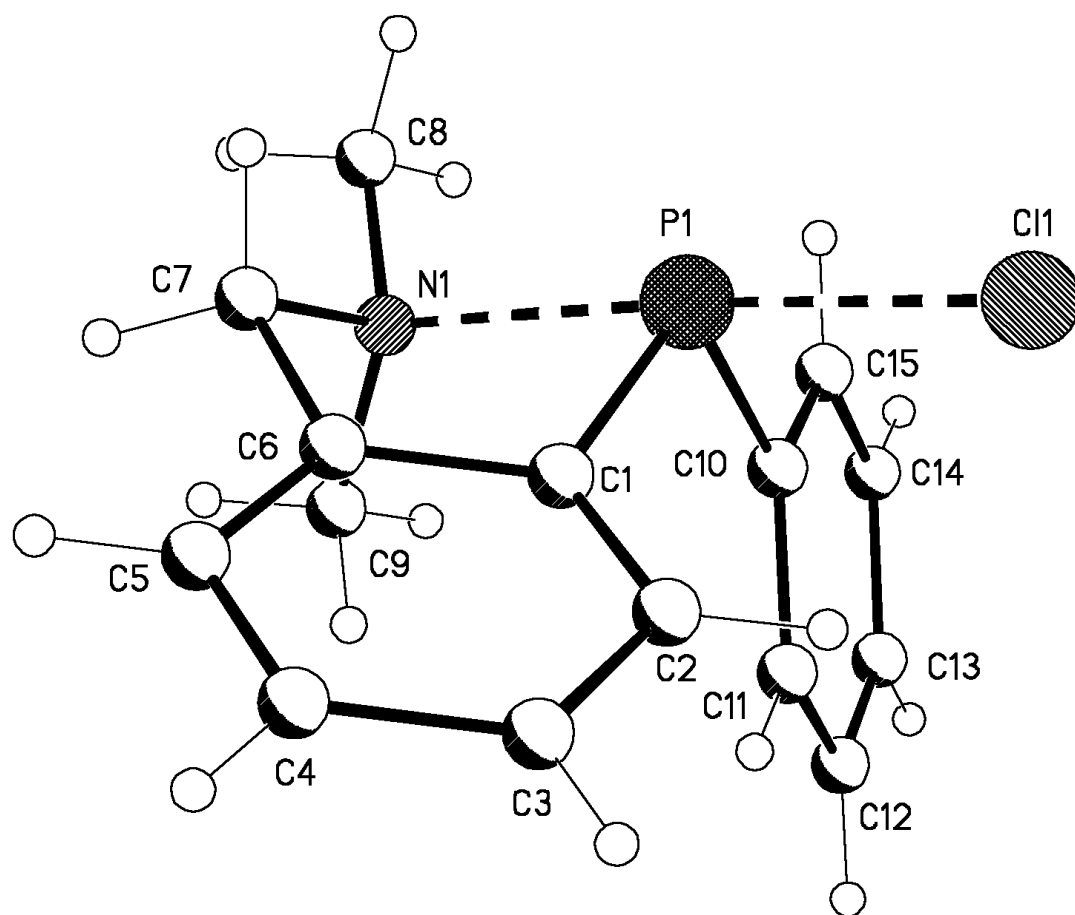


Table 1. Crystal data and structure refinement for nk370.

Identification code	nk370	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₇ Cl N P	
Formula weight	277.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)	
Unit cell dimensions	a = 7.7320(3) Å	alpha = 94.033(2) deg.
	b = 12.2665(6) Å	beta = 103.188(3) deg.
	c = 16.1803(7) Å	gamma = 105.260(3) deg.
Volume	1427.50(11) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.292 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.362 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm	
Diffractometer	Kappa APEXII	
Theta range for data collection	2.93 to 25.02 deg.	
Limiting indices	-9<=h<=9, -11<=k<=14, -19<=l<=19	
Reflections collected / unique	10734 / 4986 [R(int) = 0.0512]	
Completeness to theta = 25.02	98.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4986 / 0 / 325	

Goodness-of-fit on F^2	1.119
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0662$, $wR_2 = 0.1234$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0966$, $wR_2 = 0.1424$
Largest diff. peak and hole	0.393 and $-0.362 \text{ e. \AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for nk370.

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	3762 (2)	8299 (1)	534 (1)	25 (1)
Cl(1)	6662 (2)	8552 (1)	1472 (1)	35 (1)
C(1)	2525 (6)	7191 (3)	1078 (3)	25 (1)
C(2)	3292 (6)	6575 (3)	1674 (3)	27 (1)
C(3)	2202 (6)	5874 (4)	2112 (3)	33 (1)
C(4)	341 (7)	5808 (4)	1974 (3)	39 (1)
C(5)	-444 (6)	6425 (4)	1393 (3)	35 (1)
C(6)	645 (6)	7121 (4)	947 (3)	27 (1)
C(7)	-82 (6)	7864 (4)	338 (3)	32 (1)
N(1)	988 (5)	7937 (3)	-323 (2)	28 (1)
C(8)	901 (7)	8933 (4)	-776 (3)	40 (1)
C(9)	273 (6)	6879 (4)	-940 (3)	35 (1)
C(10)	4442 (5)	7561 (4)	-303 (3)	24 (1)

C(11)	4321 (6)	6407 (4)	-418 (3)	28 (1)
C(12)	4772 (6)	5934 (4)	-1111 (3)	33 (1)
C(13)	5335 (6)	6611 (4)	-1705 (3)	37 (1)
C(14)	5479 (6)	7751 (4)	-1606 (3)	36 (1)
C(15)	5038 (6)	8235 (4)	-906 (3)	30 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for nk370.

P(1)-C(10)	1.825 (4)
P(1)-C(1)	1.846 (4)
P(1)-N(1)	2.185 (4)
P(1)-Cl(1)	2.3327 (15)
C(1)-C(2)	1.389 (6)
C(1)-C(6)	1.399 (6)
C(2)-C(3)	1.389 (6)
C(3)-C(4)	1.384 (7)
C(4)-C(5)	1.380 (7)
C(5)-C(6)	1.395 (6)
C(6)-C(7)	1.504 (6)
C(7)-N(1)	1.488 (5)
N(1)-C(9)	1.475 (5)
N(1)-C(8)	1.476 (5)
C(10)-C(11)	1.389 (6)
C(10)-C(15)	1.402 (6)
C(11)-C(12)	1.381 (6)
C(12)-C(13)	1.385 (6)
C(13)-C(14)	1.369 (7)
C(14)-C(15)	1.392 (6)

C(10)-P(1)-C(1)	106.86 (19)
C(10)-P(1)-N(1)	88.93 (16)
C(1)-P(1)-N(1)	81.74 (16)
C(10)-P(1)-Cl(1)	90.41 (13)
C(1)-P(1)-Cl(1)	94.55 (14)
N(1)-P(1)-Cl(1)	175.86 (11)
C(2)-C(1)-C(6)	118.7 (4)
C(2)-C(1)-P(1)	127.5 (3)
C(6)-C(1)-P(1)	113.0 (3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7 (4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0 (4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2 (4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8 (4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4 (4)
C(5)-C(6)-C(7)	123.0 (4)
C(1)-C(6)-C(7)	116.5 (4)
N(1)-C(7)-C(6)	105.8 (3)
C(9)-N(1)-C(8)	110.2 (4)
C(9)-N(1)-C(7)	110.0 (3)
C(8)-N(1)-C(7)	111.1 (3)
C(9)-N(1)-P(1)	118.3 (3)
C(8)-N(1)-P(1)	108.3 (3)
C(7)-N(1)-P(1)	98.3 (2)
C(11)-C(10)-C(15)	118.4 (4)
C(11)-C(10)-P(1)	126.4 (3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.9 (4)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9 (4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5 (4)
C(13)-C(14)-C(15)	119.8 (4)
C(14)-C(15)-C(10)	120.5 (4)

Table 4. Torsion angles [deg] for nk370.

C(10)-P(1)-C(1)-C(2)	76.7 (4)
N(1)-P(1)-C(1)-C(2)	163.1 (4)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-15.1 (4)
C(10)-P(1)-C(1)-C(6)	-113.3 (3)
N(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-26.9 (3)
Cl(1)-P(1)-C(1)-C(6)	154.9 (3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	2.1 (6)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	171.5 (3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.8 (6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.9 (7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2 (7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.5 (7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.8 (4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.4 (6)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-172.3 (3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	176.1 (4)
P(1)-C(1)-C(6)-C(7)	5.2 (5)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)	-149.5 (4)
C(1)-C(6)-C(7)-N(1)	33.0 (5)
C(6)-C(7)-N(1)-C(9)	77.5 (4)
C(6)-C(7)-N(1)-C(8)	-160.2 (3)
C(6)-C(7)-N(1)-P(1)	-46.8 (3)
C(10)-P(1)-N(1)-C(9)	31.4 (3)
C(1)-P(1)-N(1)-C(9)	-75.8 (3)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(9)	-49.4 (17)
C(10)-P(1)-N(1)-C(8)	-94.8 (3)
C(1)-P(1)-N(1)-C(8)	158.0 (3)
Cl(1)-P(1)-N(1)-C(8)	-175.6 (14)
C(10)-P(1)-N(1)-C(7)	149.6 (3)
C(1)-P(1)-N(1)-C(7)	42.4 (3)

Cl(1)-P(1)-N(1)-C(7)	68.8 (16)
C(1)-P(1)-C(10)-C(11)	-9.4 (4)
N(1)-P(1)-C(10)-C(11)	-90.5 (4)
Cl(1)-P(1)-C(10)-C(11)	85.4 (4)
C(1)-P(1)-C(10)-C(15)	166.7 (3)
N(1)-P(1)-C(10)-C(15)	85.6 (3)
Cl(1)-P(1)-C(10)-C(15)	-98.4 (3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.2 (6)
P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	175.8 (3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-	0.7 (7)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.1 (7)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.6 (7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.2 (6)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0.6 (6)
P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-175.8 (3)

Table 5. Hydrogen bonds for nk370 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(18)-H(18)...Cl(1)#1	0.95	2.91	3.823(5)	161.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x-1, y-1,