

**^{15}N -NMR-spektroskopische Untersuchung
intramolekularer Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen
in *ortho*- bzw. *peri*-substituierten Benzyl- und 1-Naphthylaminen**

Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Lars Eckholtz

Kiel 2000

Referent:

Korreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel, den

Dekan

Meinen verstorbenen Großmüttern
Oma Gadow und Oma Hertha

Audiatur et altera pars.

IV

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. P. Schiemenz im Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel von Dezember 1995 bis Februar 2000 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. P. Schiemenz danke ich herzlich für die Themenstellung, die stets „offene Tür“, die anregenden Diskussionen, seine Zuverlässigkeit und die gewährten Freiräume.

Mein besonderer Dank gilt all denjenigen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre engagierte Tätigkeit auch mir eine große Hilfe waren. Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und zahlreiche, auch nichtwissenschaftliche Diskussionen bedanke ich mich bei meinen Kollegen S. Borowski, D. Böttcher, T. Gerkenmeier, R. Glaser, S. Greve, J. Lehmann, J. Lill, S. Pörksen, J. Stegemann, B. Varnskühler und J.-P. Werner.

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeines	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Strukturelle Besonderheiten der <i>peri</i> -substituierten 8-Dimethylamino-naphthaline.....	3
2 Synthesen	6
2.1 Grad der Markierung mit dem ¹⁵ N-Isotop.....	6
2.2 <i>ortho</i> - und <i>peri</i> -Unsubstituierte Amine	6
2.3 Methylammoniumiodide	10
2.4 <i>ortho</i> - und <i>peri</i> -Kohlenstoffsubstituierte Amine.....	11
2.4.1 Methyl- und carbonylsubstituierte Verbindungen.....	11
2.4.2 Alkohole.....	12
2.4.3 Cyclische Ammoniumsalze.....	12
2.5 <i>ortho</i> - und <i>peri</i> -Siliciumsubstituierte Amine.....	14
2.5.1 Hydrido-und Methoxysilane	14
2.5.2 Fluorsilane	14
2.6 Chlorphosphine	15
2.7 <i>ortho</i> - und <i>peri</i> -Phosphorsubstituierte Amine und Vergleichsverbindungen.....	15
2.7.1 Phosphine	15
2.7.2 Phosphinoxide und -sulfide	16
2.7.3 Phosphoniumsalze.....	16
2.7.4 Phosphonsäureester	17
3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	18
3.1 Vorbemerkungen.....	18
3.2 Allgemeines zur ¹⁵ N-NMR-Spektroskopie	18
3.3 Ergebnisse.....	20
3.3.1 Carbonsäureamide und Carbamate	20
3.3.2 Amine.....	21
3.3.3 Ammoniumsalze	23
3.3.4 Alkohole.....	25
3.3.4.1 Allgemeines.....	25
3.3.4.2 Alkohole des Typs I	26
3.3.4.3 Alkohole des Typs II.....	27
3.3.5 Carbonylverbindungen	28
3.3.5.1 Allgemeines.....	28
3.3.5.2 Carbonylverbindungen des Typs I.....	30
3.3.5.3 Carbonylverbindungen des Typs II.....	32

III

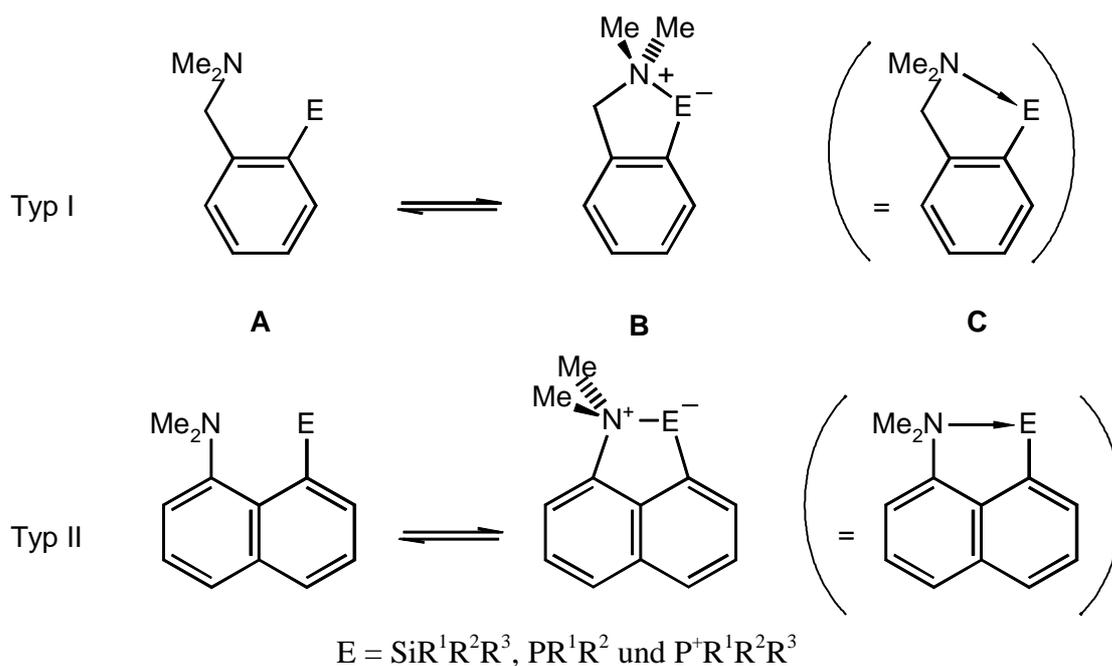
3.3.6 Siliciumverbindungen	35
3.3.7 Phosphorverbindungen	38
3.3.7.1 Phosphin-Derivate und Phosphonsäureester	38
3.3.7.2 Phosphine	41
3.3.8 Kopplungsphänomene	43
3.3.8.1 Kopplungsmechanismen	43
3.3.8.2 ^{15}N , ^1H - und ^{15}N , ^{29}Si -Kopplungen	44
3.3.8.3 ^{15}N , ^{19}F -Kopplungen	45
3.3.8.4 ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen	46
3.3.8.5 ^1H , ^{19}F -Kopplungen	47
3.3.8.6 ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen	48
3.3.9 Verhalten der Phosphinoamine gegen Säure	49
3.3.9.1 Vorbemerkungen	49
3.3.9.2 Phosphinoamine des Typs I	50
3.3.9.3 Phosphinoamine des Typs II	52
4 Abschließende Betrachtungen und Zusammenfassung der Ergebnisse	56
5 Experimenteller Teil	58
5.1 Allgemeines	58
5.2 Versuchsbeschreibungen	60
5.2.1 Säurechloride	60
5.2.2 Amide und Carbamate	60
5.2.3 Amine	64
5.2.4 Ammoniumsalze	70
5.2.5 Amine mit Kohlenstoff-Substituenten	74
5.2.5.1 Methylsubstituenten	74
5.2.5.2 Alkohole	76
5.2.5.3 Carbonylverbindungen	86
5.2.5.3.1 Aldehyde	86
5.2.5.3.2 Ketone	88
5.2.5.3.3 Carbonsäureester	92
5.2.6 Amine mit Silicium-Substituenten	95
5.2.6.1 Hydridosilane	95
5.2.6.2 Methoxysilane	97
5.2.6.3 Fluorsilane	101
5.2.7 Chlorphosphine	104
5.2.8 Amine mit Phosphor-Substituenten und Vergleichsverbindungen	105
5.2.8.1 Phosphine	105

5.2.8.2 Phosphinoxide	118
5.2.8.3 Phosphinsulfide	120
5.2.8.4 Phosphoniumsalze	121
5.2.8.5 Phosphonsäureester	126
6 Anhang.....	129
6.1 Abkürzungen.....	129
6.2 Literaturverzeichnis.....	130

1 Allgemeines

1.1 Einleitung

DUNITZ *et al.*^[1] sahen 1978 in den Röntgenstrukturdaten von 8-Dimethylamino-1-naphthyl-carbonylverbindungen Anzeichen für eine beginnende intramolekulare Additionsreaktion zwischen dem Amino-N-Atom (Nucleophil) und dem Carbonyl-C-Atom (Elektrophil). Diese Arbeit initiierte eine Fülle von Veröffentlichungen, die sich mit intramolekularen Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschäftigten. So berichteten in den letzten Jahren CORRIU *et al.*^[2,3] in einer Reihe von Publikationen über das Auftreten von Hypercoordination durch Ausbildung von dativen Bindungen (verdeutlicht durch die Verwendung des Symbols $N \rightarrow E$, Schema 1, C) zwischen benachbarten Substituenten bei Silicium^[2]- und Phosphor^[3]-Verbindungen mit 2-(Dimethylamino-methyl)phenyl- und 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Liganden (L^1 bzw. L^2). Danach fungieren die Stickstoffatome als Elektronendonator und die Silicium- bzw. Phosphoratome als Elektronenakzeptor (Schema 1).



Schema 1

Die mit **C** gleichwertige Formel **B** verdeutlicht, dass dabei die Zentralatome E fünffach¹⁾ gebunden sein müssen. CORRIU *et al.* dehnten ihre Untersuchungen auf Verbindungen aus, die zwei und drei L^1 - oder L^2 -Liganden besitzen, und postulierten dabei das Auftreten von hexa^[4]- und heptacoordinierten^[5] Zentralatomen.

¹⁾ Die Autoren beziehen das freie Elektronenpaar der Phosphinogruppen $-PR^1R^2$ in die Betrachtung mit ein und sprechen in diesen Fällen von pseudo-pentacoordiniertem Phosphor^[3b].

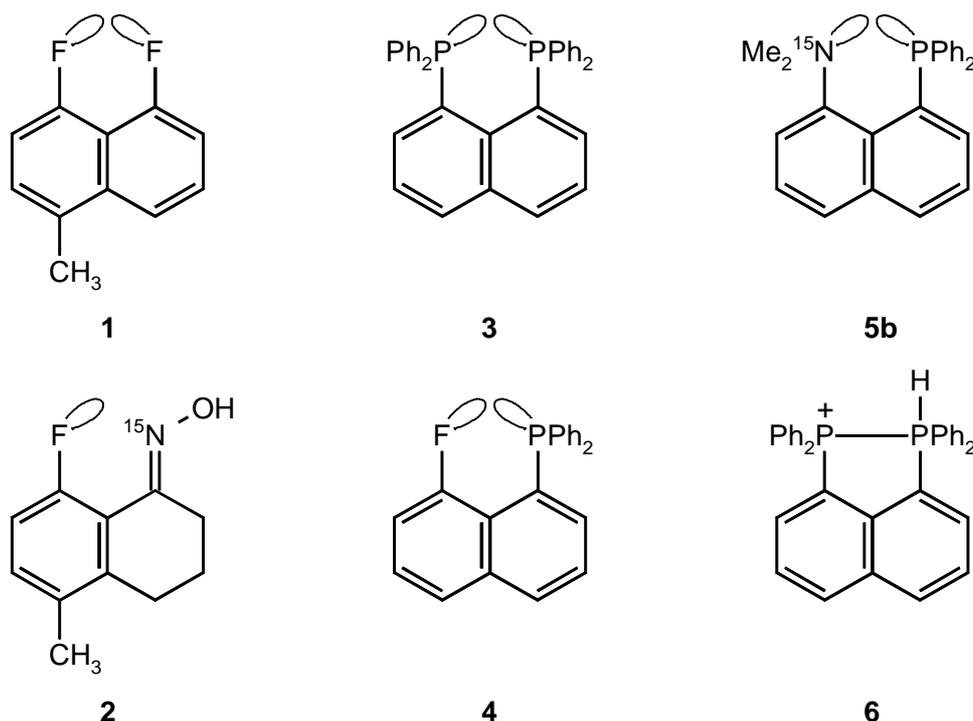
Als Beleg für ihre Hypothesen führten die Autoren Röntgenstrukturanalysen und ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten zu Gunsten der Hypervalenz ins Feld. Andere Autoren^[6,7] bekundeten Zweifel an diesen Schlussfolgerungen, interpretierten dieselben Daten gegenteilig und hielten sie für ungeeignet, das Vorliegen von hypervalenten Strukturen gemäß **B** und **C** zu beweisen^[6].

In dem Bestreben, eine von den bisherigen Argumenten unabhängige Methode zu finden, die als Kriterium zur Entscheidung darüber dienen kann, welchen der Formeln **A** oder **B**, **C** das größere Gewicht zukommt, entstand die Zielsetzung dieser Arbeit, das Verhalten des Elektronendonors, des Dimethylaminostickstoffatoms, im ^{15}N -NMR-Experiment zu studieren. Eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung muss sich auf *beide* Partner auswirken. Bisher hat man mit Kernresonanz-Methoden nach solchen Auswirkungen nur am Akzeptor gesucht. Die ^{15}N -Kernresonanz bietet eine Möglichkeit, nach diesen auch am Donor zu forschen. Dieser Aspekt wurde bisher nur vereinzelt^[8] berücksichtigt, da die ^{15}N -NMR-Spektroskopie in Folge der geringen natürlichen Abundanz und nachteiliger Kerneigenschaften des Isotops (s. Kap. 2.1) nicht als Routineverfahren etabliert ist. Dabei bestand die Hoffnung, dass sich die beträchtlichen Änderungen am Stickstoffatom in Bezug auf die elektronische Umgebung und die Bindungswinkel beim Übergang vom Amin- zum cyclischen Ammoniumstickstoff gut detektieren lassen und Phänomene durch auftretende Kopplungen des ^{15}N -Kerns mit anderen Kernen zusätzliche Informationen liefern.

Dazu wurden geeignete Referenzsubstanzen und exemplarische Vertreter der im Schema 1 gezeigten Verbindungen des Typs I und II mit C-, Si- und P-Substituenten ^{15}N -dotiert hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse könnten einen klärenden Beitrag zum oben erwähnten Disput leisten.

Angeregt durch die folgenden Arbeiten war die zweite Intention der vorliegenden Studie, intramolekulare Wechselwirkungen *nicht bindender* Natur bei Phosphinoaminen des Typs I und verschiedenen Phosphinen mit 8-Dialkylamino-1-naphthyl-Liganden NMR-spektroskopisch zu untersuchen: Zwischen zwei eng benachbarten Atomen mit freien Elektronenpaaren können ungewöhnliche Kopplungen durch den Raum („*through-space*“) auftreten, die durch Wechselwirkung der Elektronenpaare entstehen. MALLORY *et al.* stellten solche Interaktionen bei **1**^[9] zwischen Fluoratomen und u. a. bei **2**^[10] zwischen Fluor- und Stickstoffatomen fest. PRINGLE *et al.*^[11] fanden solche Effekte zwischen Phosphinogruppen (**3**) und VARNSKÜHLER^[12] bei Phosphor- und Fluor-Substituenten (**4**) (s. Schema 2).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Antwort auf die Frage gesucht, ob sich in den ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Spektren ^{15}N -angereicherter Phosphinoamine, wie z. B. **5b**, analoge Kopplungen zwischen Stickstoff und Phosphor zeigen lassen.



Schema 2

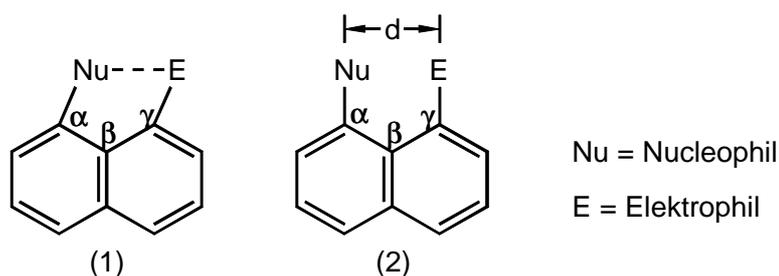
Durch Messreihen mit zugesetzter Säure sollte drittens das Verhalten der protonierten Phosphinoamine im ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Experiment untersucht werden. Dabei galt das Interesse sowohl dem Ort der Protonierung (P oder N) als auch möglichen Wechselwirkungen zwischen den 1- und 8-Substituenten über Wasserstoffbrücken. Beim protonierten 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protonenschwamm“) wurde eine nahezu symmetrische Wasserstoffbrücke zwischen den Aminogruppen gefunden^[13]. Beim 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin (**3**) fanden PRINGLE *et al.*^[11] unterschiedliches Verhalten gegen Säure in Abhängigkeit von der Temperatur und schlossen aus ^{31}P -NMR-Daten bei -80 °C auf eine P, P-Bindung zwischen dem Phosphin- und dem tertiären Phosphonium-P-Atom (**6**).

Zusammenfassend sollten die genannten, verschiedenen Arten von intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*- und *peri*-Substituenten bei Verbindungen des Typs I bzw. II mit Hilfe der ^{15}N -NMR-Spektroskopie studiert werden. Die vorliegende Arbeit leistet damit einen Beitrag zum Verständnis von intramolekularen, bindenden und nichtbindenden Wechselwirkungen.

1.2 Strukturelle Besonderheiten der *peri*-substituierten 8-Dimethylamino-naphthaline

Zum besseren Verständnis der Problematik werden am Beispiel der Publikation von DUNITZ *et al.*^[1] einige strukturelle Eigenschaften von *peri*-disubstituierten Naphthalinen und die im Kap. 1.1 erwähnten, unterschiedlichen Schlussfolgerungen aus den Daten kurz dargelegt. Die dabei angeführten Aspekte sind für die Diskussion der Hypercoordination gleichermaßen relevant.

DUNITZ *et al.*^[1] untersuchten u. a. die Kristallstrukturen der Carbonylverbindungen des Typs II. Sie stellten dabei fest, dass die N-C_{Carbonyl}-Abstände unterhalb der Summe der nicht bindenden van der Waals-Radien von N und C liegen. Aus den Positionen der N-gebundenen Methylgruppen schlossen sie, dass jeweils das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zum Carbonylkohlenstoffatom hin orientiert ist. Außerdem befindet sich dieses Kohlenstoffatom nicht mehr in einer Ebene mit seinen drei gebundenen Nachbarn, sondern an der zum Stickstoff hin gerichteten Spitze einer zugegebenermaßen flachen²⁾ Pyramide. Viertens beobachteten sie, dass die exocyclische Bindung zum elektrophilen Zentrum (Carbonyl-C) nach außen ($\gamma > 120^\circ$) und diejenige zum nucleophilen Zentrum (Amin-N) nach innen ($\alpha < 120^\circ$) gekippt ist [Schema 3, (1)].



Schema 3

Diese Befunde interpretierten sie als offenkundigen Ausdruck³⁾ einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den beiden *peri*-Substituenten, mehr noch, als Ausdruck einer beginnenden nucleophilen Additionsreaktion⁴⁾. Dabei vermieden die Autoren das noch weitergehende Postulat, es lägen gar bindende Wechselwirkungen vor. Andere Ursachen für die Messdaten wurden nicht diskutiert.

Aus mehreren Gründen sind jedoch Zweifel an den Schlussfolgerungen angebracht: Die Erscheinung, dass *intramolekular* die Summe der van der Waals-Radien zweier Substituenten unterschritten wird, ist trivial, weit verbreitet und gibt keinen Anlass, dies als Indiz für Attraktion zwischen Substituenten zu deuten^[6b]. In allen *peri*-disubstituierten Naphthalinen nimmt die vorgegebene Molekülgeometrie den Substituenten die Möglichkeit, van der Waals-Abstände zu erreichen^[6b]. Daher erweist sich dieses Kriterium für die Diskussion attraktiver Wechselwirkungen als denkbar ungeeignet.

Der Grund dafür, dass das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffs der Carbonylgruppe zugewandt ist, besteht in seinem geringeren Raumbedarf gegenüber den beiden N-gebundenen Methylgruppen. Eine Konformation, in der das Elektronenpaar nach außen und somit vom Carbonylkohlenstoff weg zeigt, wäre augenfällig ungünstiger. Sterische Effekte bestimmen die Konformation der Me₂N-Gruppen, wie das folgende Beispiel^[14] zeigt: Im 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin sind keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen möglich. Dennoch nehmen die *peri*-Substituenten

²⁾ „...the small but significant pyramidalization of the carbonyl carbon atom...“

³⁾ „Evidence for an attractive interaction between the nucleophilic and electrophilic centres is also provided...“

„It seems difficult to interpret the distortion pattern 3 (Anm. d. Verf.: die Erscheinung der gekippten exocyclischen Bindungen) in terms other than that of an attraction between the substituents.“

⁴⁾ „...is interpreted as an expression of incipient nucleophilic addition to a carbonyl group.“

ebenfalls eine Konformation ein, in der die Methylgruppen nach außen und in Folge dessen die Elektronenpaare nach innen orientiert sind.

Sowohl der Carbonylsauerstoff als auch der Substituent am Carbonylkohlenstoff könnten ebenfalls aus rein sterischen Gründen nach außen gedrängt werden und deshalb die Planarität der Carbonylgruppe aufheben. Die beiden Nachbarn des Carbonyl-C-Atoms sind auf Grund ihrer größeren Entfernung („2. Substituentensphäre“) nicht so stark in die starre Naphthalingeometrie eingebunden und können dem sterischen Druck leichter ausweichen als das Carbonyl-C-Atom („1. Substituentensphäre“) selbst.

Eine kritische Analyse^[6b] der Strukturdaten ergab, dass diese eher Ausdruck abstoßender Wechselwirkungen zwischen den *peri*-Substituenten sind. Eine wichtige Voraussetzung für diese Schlussfolgerung besteht in der Notwendigkeit, *geeignete* Referenzdaten zur Unterscheidung von attraktiven und abstoßenden Wechselwirkungen in *peri*-disubstituierten Naphthalinen zu wählen. Diese liefert das idealisierte Naphthalinsystem^[6a] [Schema 3, (2)]: planares Naphthalinsystem mit den Zentralatomen von Nu und E in derselben Ebene; Winkel α , β , $\gamma = 120^\circ$; $d = 246.8 \text{ pm}^5$).

Wird der Abstand $d = 246.8 \text{ pm}$ unterschritten und ist die Summe der Innenwinkel α , β , und γ kleiner als 360° , so können attraktive Wechselwirkungen erwogen werden. Andernfalls, und dies ist bei allen von DUNITZ *et al.* untersuchten Strukturen der Fall, sind abstoßende Kräfte zwischen den 1,8-Substituenten wirksam, und das System sucht hauptsächlich durch Winkelvergrößerungen die sterischen Spannungen abzubauen. Bleiben wichtige Parameter wie der Winkel β (der stets größer als 120° ist) und die Summe der Innenwinkel unberücksichtigt, entstehen Artefakte wie die scheinbare Annäherung des Aminstickstoffs an den Carbonylkohlenstoff in Folge des verkleinerten Winkels α .

⁵⁾ Der Wert^[6a] resultiert u. a. aus der vereinfachenden Annahme identischer Längen beider exocyclischen Bindungen. Sind diese unterschiedlich, vergrößert sich der idealisierte *peri*-Abstand.

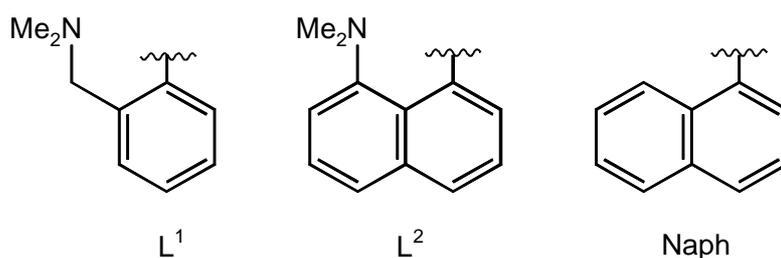
2 Synthesen

2.1 Grad der Markierung mit dem ^{15}N -Isotop

Das ^{15}N -Isotop besitzt eine natürliche Häufigkeit von lediglich 0.366% (^{13}C : 1.10; ^1H : 99.985) und eine relative Empfindlichkeit im NMR-Experiment von 0.001 (^{13}C : 0.016; ^1H : 1.000). Unter Berücksichtigung der natürlichen Abundanz verhalten sich daher die Empfindlichkeiten von ^{15}N , ^{13}C und ^1H wie $3.85 \cdot 10^{-6} : 1.76 \cdot 10^{-4} : 1.00$ ^[15]. Dieser Nachteil der ^{15}N -NMR-Spektroskopie lässt sich für Einzelmessungen mit einem modernen NMR-Spektrometer durch lange Messzeiten ausgleichen. Für Reihenuntersuchungen ist der zeitliche Aufwand dagegen zu groß. Die zu messenden Verbindungen müssen daher mit dem ^{15}N -Isotop angereichert werden. Mit einer ^{15}N -Dotierung von 20 Atom-% wird eine mit dem ^{13}C -Isotop vergleichbare Empfindlichkeit (ca. $2 \cdot 10^{-4}$ statt $3.85 \cdot 10^{-6}$) und Messdauer (ca. 30-60 min statt 1-2 d pro Einzelmessung⁶⁾) erreicht. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens besteht in der Möglichkeit, Kopplungen mit anderen Kernen, z. B. in ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren beobachten zu können. Dies ist mit unmarkierten Proben nahezu ausgeschlossen.

Die Isotopenquelle, ^{15}N -angereichertes Ammoniumchlorid, ist sehr kostbar. Daher wurden bis auf wenige Ausnahmen alle Reaktionen mit nicht angereicherten Substanzen auf ihre Durchführbarkeit hin getestet und falls möglich, im Hinblick auf die Ausbeute optimiert.

Die Markierung der Verbindungen mit ^{15}N wird in den Schemata nur bis zu den Ausgangsaminen gekennzeichnet. Die Folgeprodukte besitzen ohne entsprechende Kennzeichnung den gleichen Anreicherungsgrad. Für häufig wiederkehrende Substituenten werden die folgenden Symbole benutzt:



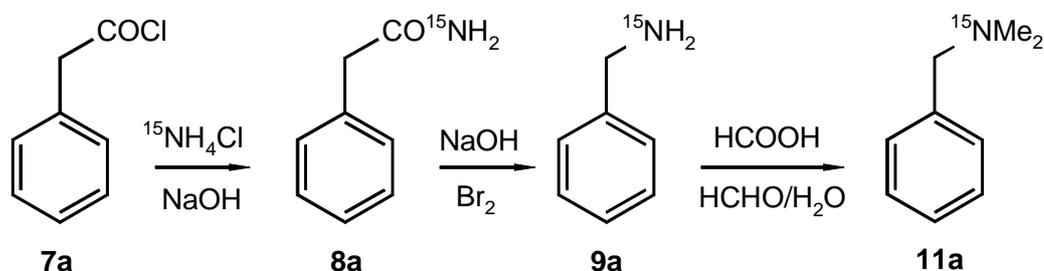
2.2 *ortho*- und *peri*-Unsubstituierte Amine

Die Synthesestrategie besteht darin, aus ^{15}N -angereichertem Ammoniumchlorid in einer Carbonsäureamidsynthese das gewünschte Isotop in das Grundgerüst einzuführen und mit einem Hofmann-Abbau mit anschließender Dialkylierung zu den tertiären Aminen zu gelangen. Hierzu wur-

⁶⁾ Bei einer mittleren Messlösungskonzentration von ca. 50 mg/0.6 ml.

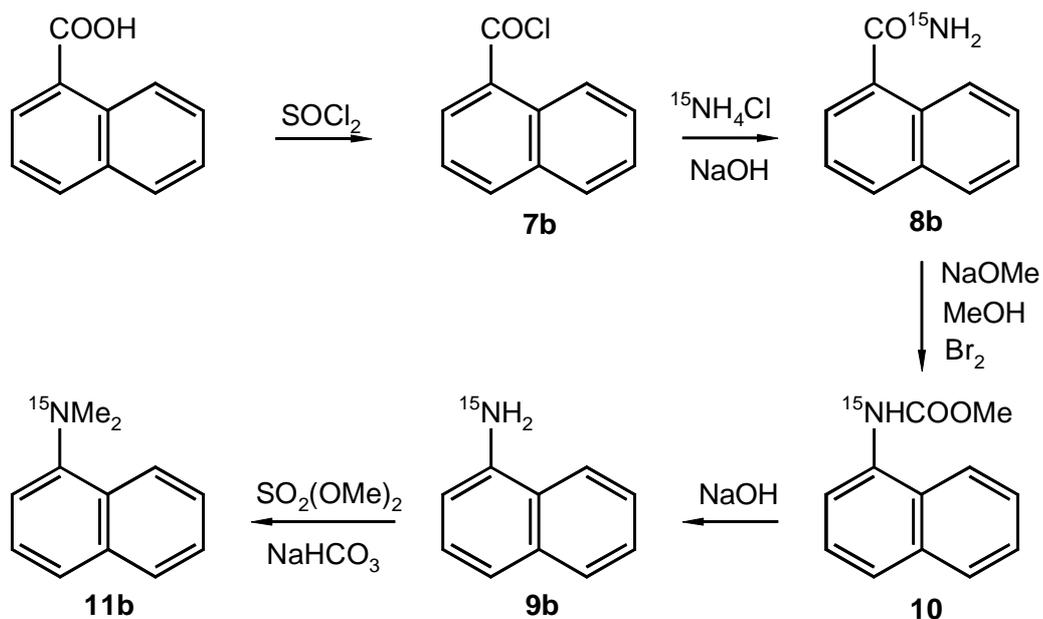
de Ammoniumchlorid mit 20 Atom-% ^{15}N aus Salzen natürlichen und angereicherten (95proz. und 12.5proz.) ^{15}N -Gehalts hergestellt. Aus diesem wurde in wässriger Lösung mit Natronlauge Ammoniak freigesetzt, das dann mit zugesetztem Säurechlorid reagierte. Das benötigte Säurechlorid **7a** stand als Praktikumspräparat zur Verfügung; **7b** wurde aus 1-Naphthoesäure mit Thionylchlorid hergestellt. Im Normalfall wird das Säurechlorid mit überschüssiger konz. Ammoniaklösung versetzt^[16]. Dieses Verfahren war aus zwei Gründen nicht praktikabel: Zum einen stand Ammoniak nicht als Überschusskomponente zur Verfügung, sondern stellte das kostbare Substrat dar. Zum anderen entstanden nur ca. 70-75% Amid und durch die Konkurrenzreaktion der alkalischen Hydrolyse ca. 20-25% Carbonsäure. Die Ausbeute ließ sich durch die folgende Vorgehensweise auf ca. 85-90% steigern: Das gesamte Ammoniak wurde mit einem Äquivalent konz. Natronlauge aus dem in möglichst wenig Wasser gelösten Ammoniumchlorid in Freiheit gesetzt. Ein weiteres Äquivalent NaOH (zum Abfangen der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure, die Ammoniumchlorid rückbilden würde) und das Säurechlorid tropften dann abwechselnd in mehreren kleinen Portionen in die Ammoniaklösung. So blieb während der Reaktion die Konzentration des Ammoniaks möglichst groß und die der Hydroxidionen und des Ammoniumchlorids möglichst klein.

Der anschließende Abbau der Carbonsäureamide **8a** und **8b** nach Hofmann mit Brom und Natronlauge zu Benzylamin (**9a**) bzw. 1-Naphthylamin (**9b**) gelang nur im ersteren Fall. Letzteres lieferte neben 10% Amin ca. ein Dutzend weiterer Produkte (DC-Analyse). Der Umweg über das Methylcarbammat **10** führte schließlich in befriedigenden Ausbeuten zum Ziel.



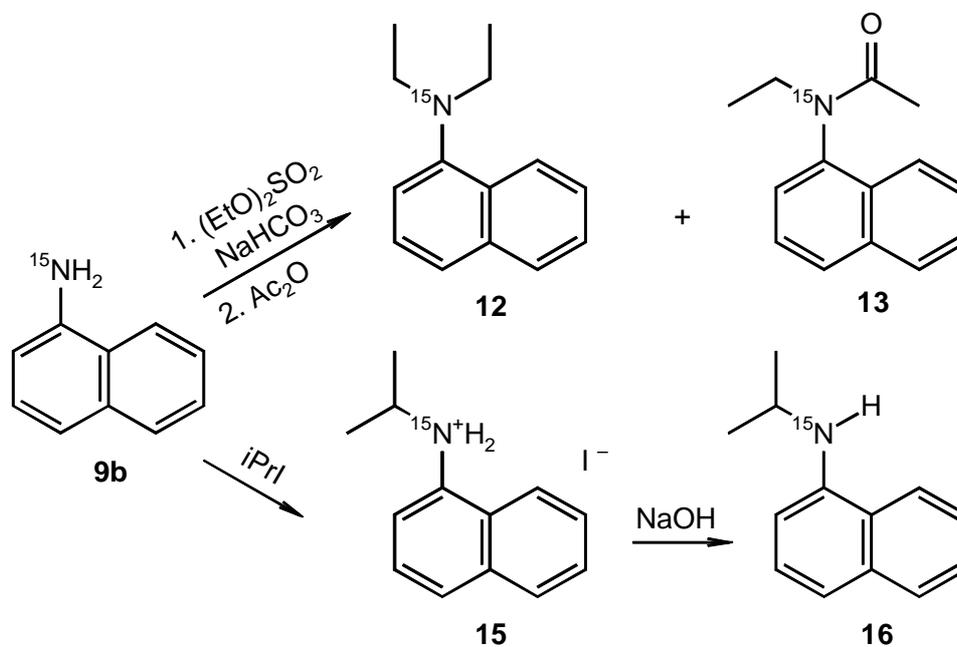
Schema 4

Durch die Leuckart-Wallach-Reaktion mit Ameisensäure/Formalin und die Alkylierung mit Dimethylsulfat entstanden die Dimethylamine **11a** bzw. **11b** (Schema 4 bzw. 5).



Schema 5

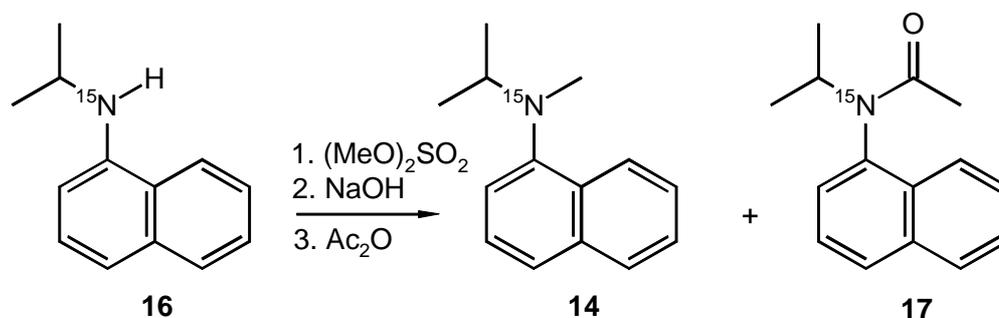
Die Gesamtausbeute der drei- bzw. vierstufigen Synthese vom Ammoniumchlorid zu den Dimethylaminen **11a** und **11b** betrug jeweils 58%. Das Amin **9b** reagierte mit Diethylsulfat hauptsächlich zum Diethyl-1-naphthylamin (**12**). Beim Behandeln des Rohprodukts mit Acetanhydrid⁷⁾ entstand als Nebenprodukt *N*-Ethyl-*N*-(1-naphthyl)acetamid (**13**) (Schema 6).



Schema 6

⁷⁾ Untergeordnet entstand das monoalkylierte sekundäre Amin. Dieses wurde mit Acetanhydrid zum hochsiedenden Amid umgesetzt, das dann bei der Destillation des tertiärenamins zurückblieb.

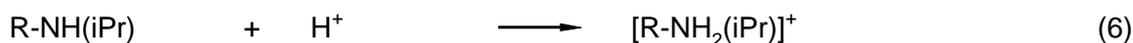
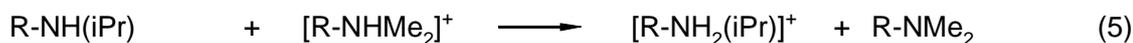
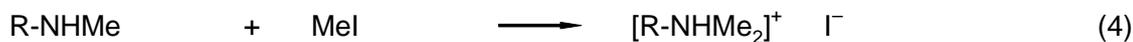
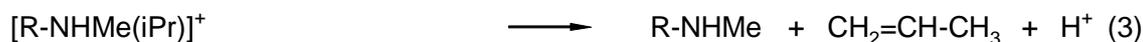
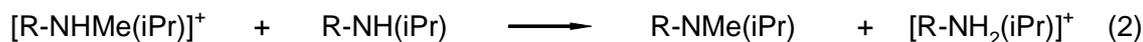
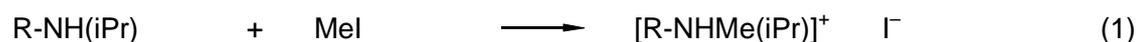
Zur Synthese des Isopropyl(methyl)-1-naphthylamins (**14**) wurde das Amin **9b** mit Isopropyliodid zunächst zum Salz **15** alkyliert und daraus Isopropyl-(1-naphthyl)amin (**16**) mit Natronlauge in Freiheit gesetzt (Schema 6). Mit Dimethylsulfat und anschließender Behandlung des Rohprodukts mit Natronlauge und Acetanhydrid bildeten sich aus **16** das Amin **14** und das Nebenprodukt *N*-Isopropyl-*N*-(1-naphthyl)acetamid (**17**) (Schema 7).



Schema 7

Dabei wurde das tertiäre Amin mit Salzsäure aus dem Reaktionsgemisch extrahiert. Das Säureamid verblieb in der organischen Phase, aus der es dann isoliert wurde. Die saure Wasserphase wurde alkalisiert, mit Diethylether extrahiert, der Extrakt i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Das Destillat enthielt außer dem Amin **14** ca. 3% Dimethyl-(1-naphthyl)amin (**11b**). Wie kommt es zur Bildung dieses Nebenprodukts? Das folgende Experiment liefert Hinweise für die Antwort auf diese Frage: Das Amin **16** wurde 1 h mit zwei Äquivalenten Methyljodid unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde erwartet, dass sich Isopropyl(methyl)-1-naphthylammonium-iodid bildet. Tatsächlich entstand ein kristallines Reaktionsprodukt. Der Ansatz wurde in Petrolether aufgenommen, filtriert, der Filtrerrückstand mit Dichlormethan farblos gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. von Lösungsmitteln befreit und ergab ein rotbraunes Öl. Das ¹H-NMR-Spektrum der Kristalle enthielt kein Methylsignal, sondern ausschließlich die Signale für das sekundäre Salz **15**! Im Spektrum des Öls befanden sich neben den großen Signalen (ca. 60%) des sekundären Amins **16** kleinere Resonanzen der tertiären Amine Isopropyl(methyl)-1-naphthylamin (**14**, ca. 35%) und Dimethyl-(1-naphthyl)amin (**11b**, ca. 5%). Die Bildung der Reaktionsprodukte wird unter der Annahme verständlich, dass u. a. Reaktionen gemäß den Gleichungen (1)-(6) ablaufen (Schema 8):

R = Naph



Schema 8

Methyliodid alkyliert das sekundäre Amin **16** zum tertiären Ammoniumsalz (1), das dann als schwache Säure die Base **16** zum sekundären Salz **15** protoniert (2). Untergeordnet reagiert das tertiäre Salz in der Wärme unter Eliminierung von Propen und Verlust eines Protons zu Methyl-(1-naphthyl)amin (3). Das Methylamin kann weiter zum tertiären Salz desamins **11b** alkyliert werden (4). Nach den Protolysebeziehungen (5) und (6) entstehen weiteres Salz **15** und das freie Amin **11b**.

Bei der Reaktion desamins **16** mit Dimethylsulfat bei Raumtemp. könnten in geringem Ausmaß analoge Reaktionen ablaufen, die das Auftreten desamins **11b** erklären.

2.3 Methylammoniumiodide

Die Methylammoniumiodide wurden aus den Aminlösungen in Diethylether mit Methyliodid gefällt und umkristallisiert (Schema 9).



Nr.	R	Ausb. ^a
18a	Bzl	82
18b	Naph	11
19a	(2-Me-Bzl) ^b	40
19b	(8-Me-Naph) ^b	0

a: in %. b: Zur Herkunft der Ausgangsamine s. Kap. 2.4.1.

Schema 9

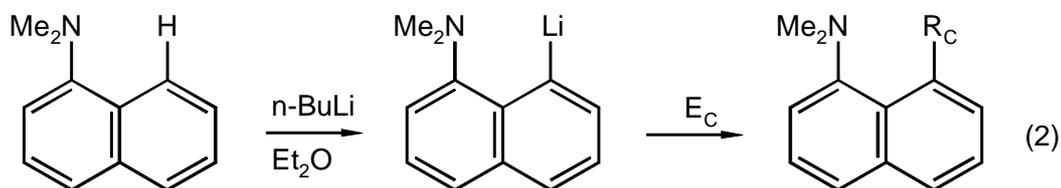
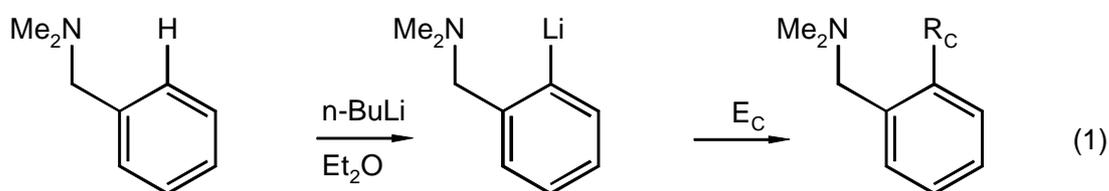
Die Salze **18b** und **19b** bildeten sich trotz langer Reaktionszeiten nur in geringer Ausbeute bzw. nicht.

2.4 *ortho*- und *peri*-Kohlenstoffsubstituierte Amine

2.4.1 Methyl- und carbonylsubstituierte Verbindungen

Die Amine **11a** und **11b** lassen sich unter Argon mit *n*-Butyllithium in Diethylether selektiv in der *ortho*- bzw. *peri*-Position in 80-85proz. Ausbeute metallieren. Das Reaktionsgemisch wurde während der ca. fünftägigen Lithiierung nicht gerührt. Dabei schied sich die Lithiumverbindung in Form derber, meist gelblicher Kristalle ab, und die überstehende Reaktionslösung, die überschüssiges *n*-Butyllithium und nicht umgesetztes Amin enthielt, ließ sich bequem mit einer Spritze entfernen. Aus den aufgearbeiteten Restlösungen konnte das kostbare Amin nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

Das in Diethylether suspendierte Kristallisat wurde dann mit Elektrophilen (E_C) bei einer jeweils ihrer Reaktivität entsprechenden Temperatur umgesetzt (Schema 10).



Nr.	R_C	E_C	Ausb. ^a	Gl.
20a	Me	MeI	89	(1)
20b	Me	MeI	59	(2)
21a	CHO	DMF	49	(1)
21b	CHO	DMF	63	(2)
22a	COMe	(Ac) ₂ O	47	(1)
22b	COMe	(Ac) ₂ O	66	(2)
23a	COCF ₃	(F ₃ CCO) ₂ O	39	(1)
23b	COCF ₃	(F ₃ CCO) ₂ O	61	(2)
24a	COOMe	ClCOOMe	13	(1)
24b	COOMe	ClCOOMe	63	(2)

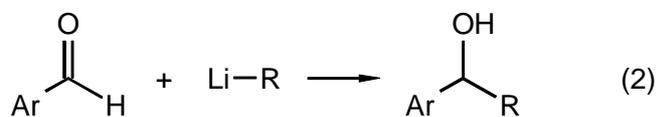
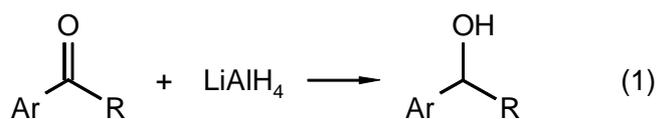
a: in %.

Schema 10

Die Referenzsubstanz 1-Naphthoesäuremethylester (**25**) entstand in 58proz. Ausbeute bei der Alkohololyse des Säurechlorids **7b** in abs. Methanol und abs. Pyridin.

2.4.2 Alkohole

Die Aminoalkohole wurden entweder durch Reduktion der Carbonylverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid [Schema 11, Gl. (1)] oder durch Reaktion der lithiierten Amine mit aromatischen Aldehyden [Schema 11, Gl. (2)] hergestellt. Die Reaktionsprodukte vom Typ L^2RCHOH sind kristalline (mit Ausnahme des flüssigen Alkohols **26b**) und die des Typs L^1RCHOH ($R \neq L^2$, mit Ausnahme des kristallinen Alkohols **28a**) flüssige bis ölige Substanzen.

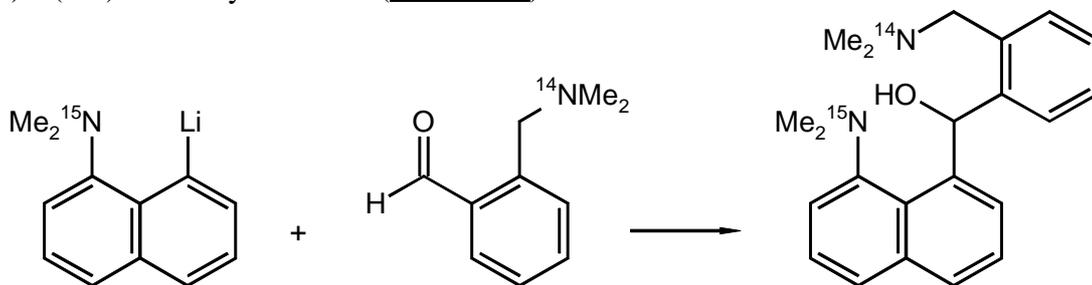


Nr.	Ar	R	Ausb. ^a	Gl.
26a	L^1	H	86	(1)
26b	L^2	H	92	(1)
27a	L^1	Me	73	(1)
27b	L^2	Me	48	(1)
28a	Ph	L^1	24	(2)
28b	Ph	L^2	59	(2)
29	L^2	L^1	75	(2)
30a	L^1	L^1	77	(2)
30b	L^2	L^2	57	(2)

a: in %.

Schema 11

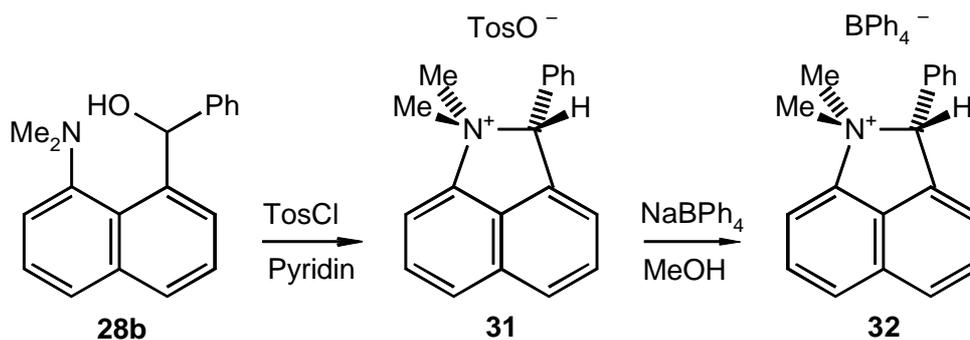
Zusätzlich zum doppelt markierten $L^1(^{15}\text{N})L^2(^{15}\text{N})CHOH$ wurde der einfach markierte Alkohol $L^1(^{14}\text{N})L^2(^{15}\text{N})CHOH$ synthetisiert (Schema 12).



Schema 12

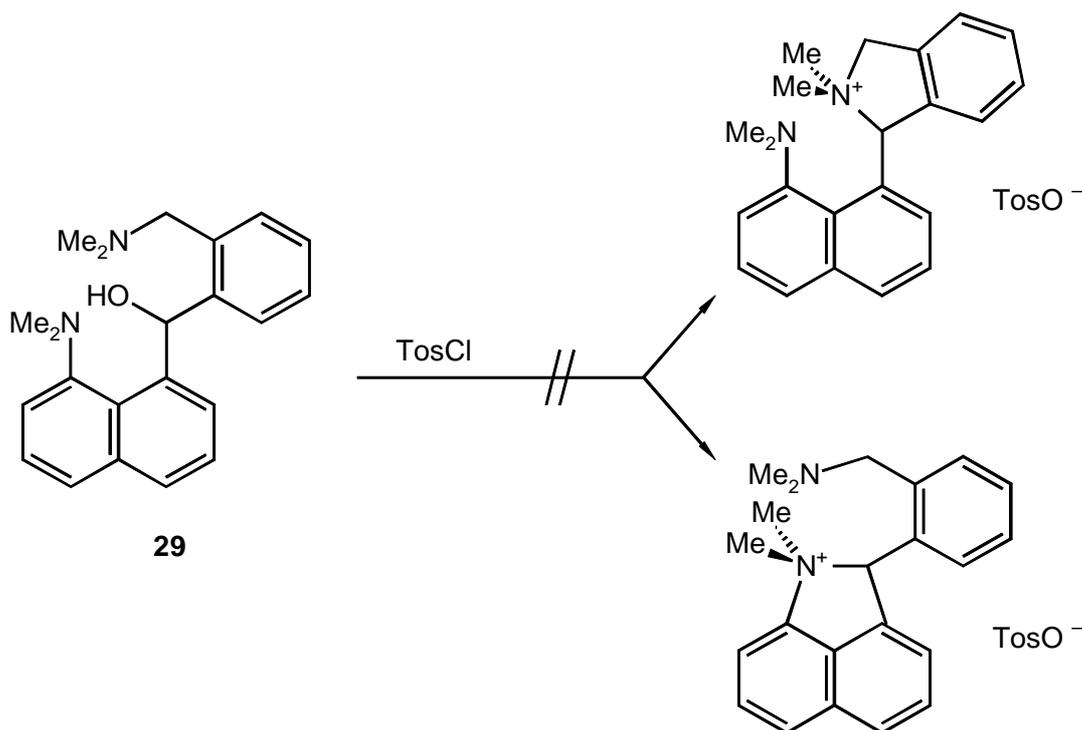
2.4.3 Cyclische Ammoniumsalze

Aus der farblosen Lösung des Alkohols **28b** und Tosylchlorid in Pyridin fiel nach wenigen Minuten ein farbloser Niederschlag. Das aus Methanol umkristallisierte Rohprodukt ergab in 80proz. Ausbeute das Azoniasalz **31** in Form farbloser Nadeln (Schema 13). Der Anionentausch gelang einfach durch Fällung des Salzes **32** aus der methanolischen Lösung von **31** mit Natriumtetraphenylborat.



Schema 13

Für die Fragestellung sind auch die analogen Azoniasalze aus den Alkoholen L^1_2CHOH , L^2_2CHOH und $\text{L}^1\text{L}^2\text{CHOH}$ interessant. Bei den Bisverbindungen ließen sich im selben Molekül je ein tri- und ein tetravalenter Stickstoff unmittelbar miteinander vergleichen. Im gemischten Alkohol **29** bestünde die direkte Konkurrenz um das elektrophile Kohlenstoffatom für den Ringschluss zwischen der aliphatischen und der aromatischen Dimethylamino-Gruppe (Schema 14).



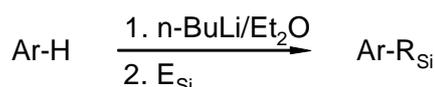
Schema 14

Die entsprechenden Reaktionsansätze der Alkohole L^1_2CHOH , L^2_2CHOH und $\text{L}^1\text{L}^2\text{CHOH}$ mit Tosylchlorid in abs. Pyridin bildeten jedoch schwarze bis dunkelgrüne Lösungen ohne feste Niederschläge, aus denen sich die erhofften Produkte nicht isolieren ließen.

2.5 *ortho*- und *peri*-Siliciumsubstituierte Amine

2.5.1 Hydrido- und Methoxysilane

Die Phenyl- und Methoxysilane wurden analog zum im [Schema 10](#) dargestellten Syntheseweg hergestellt. Die lithiierten Amine reagierten mit entsprechenden Elektrophilen (E_{Si}) zu den Produkten ([Schema 15](#)).



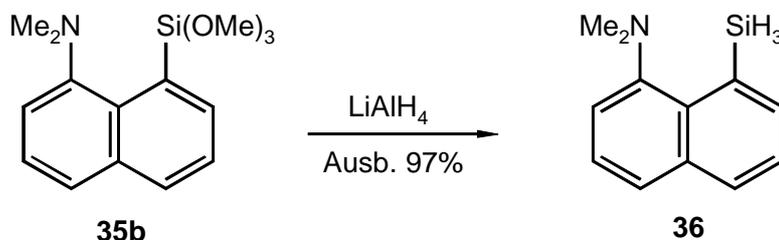
Nr.	Ar	E_{Si}	R_{Si}	Ausb. ^a
33a	L^1	PhSiH ₃	SiPhH ₂	61
34a	L^1	PhSi(OMe) ₃	SiPh(OMe) ₂	46
35a	L^1	Si(OMe) ₄	Si(OMe) ₃	10
33b	L^2	PhSiH ₃	SiPhH ₂	52
34b	L^2	PhSi(OMe) ₃	SiPh(OMe) ₂	44
35b	L^2	Si(OMe) ₄	Si(OMe) ₃	60

a: in %.

[Schema 15](#)

Bei der Synthese des Trimethoxysilans **35a** wurde die lithiierte Verbindung in überschüssiges Tetramethoxysilan gegeben, d. h. die übliche Reaktionsfolge wurde umgekehrt, da andernfalls die entsprechende Bisverbindung $L^1_2Si(OMe)_2$ als Hauptprodukt entstand. Diese Gefahr besteht bei **35b** nicht.

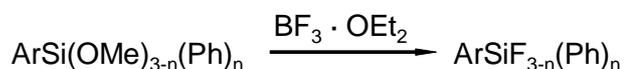
(8-Dimethylamino-1-naphthyl)silan (**36**) entstand durch Reduktion des Trimethoxysilans **35b** mit Lithiumaluminiumhydrid ([Schema 16](#)).



[Schema 16](#)

2.5.2 Fluorsilane

Aus den Methoxysilanen entstanden durch die Reaktion mit Bortrifluorid-Etherat die Fluorsilane ([Schema 17](#)).



Nr.	Ar	n	Ausb. ^a
37a	L^1	0	78
38a	L^1	1	52
37b	L^2	0	56
38b	L^2	1	89

a: in %.

[Schema 17](#)



Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	Ausb ^a .
5b	1	Me	Me	Ph	76
45	1	Me	iPr	Ph	50
46	1	Et	Et	Ph	39
43b	2	Me	Me	<i>t</i> Bu	44
44b	3	Me	Me	-	47

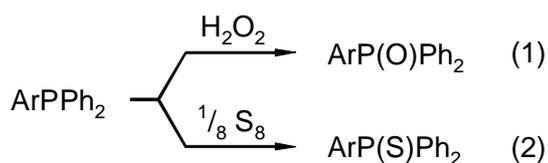
a: in %.

Schema 20

Die zum Schema 20 analoge Synthese des [8-(Di-*tert*-butylphosphino)-1-naphthyl]dimethylamins mit Di-*tert*-butyl-chlorphosphin (**40**) gelang nicht.

2.7.2 Phosphinoxide und -sulfide

Einige Diphenylphosphine wurden in Aceton oder Dichlormethan mit überschüssigem 30proz. Perhydrol zu den Phosphinoxiden umgesetzt (Schema 21, Gl. 1). Die entsprechenden Phosphinsulfide bildeten sich beim mehrstündigen Erhitzen der in Toluol gelösten Phosphine mit elementarem Schwefel (Schema 21, Gl. 2).



Nr.	Ar	Gl.
47b	Naph	1
48a	L ¹	1
48b	L ²	1
49b	Naph	2
50a	L ¹	2
50b	L ²	2

Schema 21

Die Vergleichsverbindungen Triphenylphosphinoxid (**47a**) und Triphenylphosphinsulfid (**49a**) standen als Präparate aus der Sammlung Prof. Schiemenz zur Verfügung.

2.7.3 Phosphoniumsalze

Aus den Lösungen einiger Diphenylphosphine in Toluol wurden mit Methyl-, Benzyl- und Ethoxycarbonylmethylhalogeniden die entsprechenden Phosphoniumsalze gefällt und ggf. umkristallisiert (Schema 22). Die Ausbeuten lagen zwischen 63 und 83%.



Nr.	Ar	R	X
51a	Ph	Me	I
51b	Naph	Me	I
52a	L ¹	Me	I
52b	L ²	Me	I
53	Naph	Bzl	Br
54	L ²	Bzl	Br
55b	Naph	CH ₂ COOEt	Br
56	L ²	CH ₂ COOEt	Br

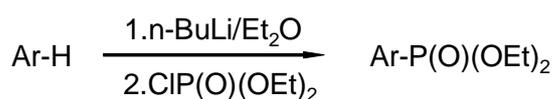
Schema 22

Die Konkurrenz um das Elektrophil zwischen den Phosphino- und Aminogruppen bei Verbindungen des Typs L¹ und L² wurde stets zu Gunsten der Bildung von Phosphoniumsalzen entschieden. Lediglich bei der Synthese des Salzes **52a** entstand untergeordnet auch das [2-(Diphenylphosphino)benzyl]trimethylammonium-iodid (**5a I**) zu ca. 10%.

Die Vergleichsverbindung (Ethoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-bromid (**55a**) stand als Präparat aus der Sammlung Prof. Schiemenz zur Verfügung.

2.7.4 Phosphonsäureester

Die Reaktion der lithiierten Amine **11a** und **11b** mit Chlorphosphorsäurediethylester bei tiefen Temperaturen führte zu den Phosphonsäurediethylestern **57a** bzw. **57b** (Schema 23).



Nr.	Ar	Ausb. ^a
57a	L ¹	74
57b	L ²	40

a: in %.

Schema 23

3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

3.1 Vorbemerkungen

Verbindungen gleicher Struktur tragen unabhängig vom ^{15}N -Gehalt dieselbe Nummer. Bei den NMR-Messungen wurde deuteriertes Chloroform als Standardlösungsmittel benutzt. Die ^{15}N -NMR-Spektren wurden stets protonenentkoppelt aufgenommen.

3.2 Allgemeines zur ^{15}N -NMR-Spektroskopie

Im Kap. 2.1 wurden bereits das zentrale Problem und die damit verbundene Notwendigkeit diskutiert, ^{15}N -angereicherte Proben zu verwenden. Im Folgenden werden weitere Charakteristika der ^{15}N -NMR-Spektroskopie angeführt.

Der ^{15}N -Kern besitzt wie die ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -Kerne die Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ und daher qualitativ gleiche Eigenschaften im NMR-Experiment. Die Linienbreite der Signale ist ausreichend klein im Verhältnis zum Verschiebungsbereich, so dass die Messungen für allgemeine, strukturelle Untersuchungen taugen. Kopplungen mit anderen Kernen führen zu den gewohnten Aufspaltungen mit den zugehörigen Intensitätsverhältnissen in Abhängigkeit von der natürlichen Häufigkeit des koppelnden Kerns. So führt beispielsweise die Kopplung mit einem ^{31}P -Atom (100% natürliche Häufigkeit) zu einem Dublett mit dem Intensitätsverhältnis 1:1 und die mit drei äquivalenten ^{19}F -Atomen (100%) zu einem Quartett mit den relativen Intensitäten 1:3:3:1. Die Kopplung mit *einem* ^{15}N -Kern macht sich in den NMR-Spektren der anderen Kerne wie folgt bemerkbar: In Folge der Dotierung enthalten 80% der Moleküle das ^{14}N -Isotop und 20% das ^{15}N -Isotop. In einem ^{31}P -Spektrum treten dann zwei Signalgruppen auf, deren Gesamtintensitäten sich wie 80:20 verhalten: ein großes Singulett (keine Kopplung) und ein kleines Dublett (Kopplung mit ^{15}N).

In Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen sind die statistischen Isotopenverteilungen zu berücksichtigen. Die Substratmoleküle **11a** und **11b** enthalten zu 20% das ^{15}N - und zu 80% das ^{14}N -Isotop. Befinden sich in den Produktmolekülen zwei oder drei Stickstoffatome, so ergeben sich die folgenden Isotopenverteilungen und Anteile am Produktgemisch:

$$^{14}\text{N}^{14}\text{N}: 0.8 \cdot 0.8 \cdot 1 = 64\%; \quad ^{14}\text{N}^{15}\text{N}: 0.8 \cdot 0.2 \cdot 2 = 32\%; \quad ^{15}\text{N}^{15}\text{N}: 0.2 \cdot 0.2 \cdot 1 = 4\%.$$

$$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}: 0.8 \cdot 0.8 \cdot 0.8 \cdot 1 = 51\%; \quad ^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}: 0.8 \cdot 0.8 \cdot 0.2 \cdot 3 = 38\%;$$

$$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{15}\text{N}: 0.8 \cdot 0.2 \cdot 0.2 \cdot 3 = 10\%; \quad ^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{15}\text{N}: 0.2 \cdot 0.2 \cdot 0.2 \cdot 1 = 1\%.$$

Koppelt also beispielsweise ein ^{31}P -Kern mit zwei äquivalenten ^{15}N -Kernen, so werden drei Signalgruppen im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartet, deren Gesamtintensitäten sich wie 64:32:4 verhalten: ein großes Singulett für $\text{P}-(^{14}\text{N}^{14}\text{N})$, ein kleineres Dublett für $\text{P}-(^{14}\text{N}^{15}\text{N})$ und ein kleines Triplett für $\text{P}-(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$. Meistens wird das Letztere nicht beobachtet, da es zu intensivitätsschwach ist. Die Signale der Multipletts sind dabei als Folge des Isotopeneffekts nicht symmetrisch um das Singulett angeordnet. Ein solcher Effekt tritt auch bei anderen Kernen auf. Die chemischen Verschiebungen eines Kerns X, der mit einem Kern ^aY und mit einem Isotop höherer Masse ^{a+1}Y koppelt, unterscheiden sich: $\delta(\text{X}^{a+1}\text{Y}) - \delta(\text{X}^a\text{Y}) \neq 0$. Der Effekt wird mit zunehmender Entfernung der Kopplungspartner voneinander kleiner. So führt die Substitution von Wasserstoffatomen durch Deuterium beim direkt gebundenen ^{13}C -Kern [$\text{C}-\text{H}(\text{D})$] zu einer Hochfeldverschiebung von ca. -0.4 ppm pro Deuterium. Bei einem benachbarten [$^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}(\text{D})$] oder übernächsten C-Atom [$^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}(\text{D})$] ist der Shift kleiner als -0.2 ppm^[17]. Bei den hier behandelten Verbindungen beträgt der Isotopeneffekt des ^{15}N -Kerns auf ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Signale 0 bis -0.07 ppm.

Chemische Verschiebungen

Die ^{15}N -NMR-Skala bezieht sich auf reines Nitromethan als externen Standard ($\delta_{\text{N}} = 0$), der sich mittlerweile gegen diverse andere Referenzsubstanzen durchgesetzt hat^[18].

Die chemischen Verschiebungen in der ^{15}N -NMR-Spektroskopie der meisten organischen Verbindungen umfassen einen Bereich von ca. 900 ppm, wenn Cyano- und Nitroso-Metallkomplexe unberücksichtigt bleiben^[18]. In gewisser Analogie zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie liegen die Resonanzen der aliphatischen Amine und verwandter Substanzen bei hohem Feld zwischen -380 und -280 ppm, während die Substitution der N-Atome mit elektronegativen Gruppen zu Absorptionen bei tieferem Feld zwischen -280 und -130 ppm führt. Aromatische N-Heterocyclen absorbieren zwischen -80 und $+120$ ppm, und die carbonylanalogen Nitroso-Verbindungen zeigen schließlich Resonanz bei tiefstem Feld bis zu $+500$ ppm.

Bei aliphatischen Aminen führt die Substitution am N-Atom häufig zu einer Tieffeldverschiebung (α -Effekt), am α -C-Atom zu einer weiteren Tieffeldverschiebung (β -Effekt) und am β -C-Atom wie in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu einer Hochfeldverschiebung (γ -Effekt)^[19]. Bei aromatischen Aminen wirkt sich die Delokalisierung des freien Elektronenpaares in das π -Elektronen-System auf δ_{N} aus. Je stärker das π -System an den mesomeren Grenzstrukturen beteiligt ist, desto größer ist der Elektronenzug auf das N-Atom, und umso weiter liegt das Signal bei tieferem Feld. Dafür muss die Aminogruppe im Idealfall eine coplanare Konformation zur Ebene des Aromaten einnehmen. Je stärker diese (und damit die Mesomerie) sterisch behindert wird, desto kleiner fällt dieser Effekt aus^[20a]. Tab. 1 zeigt dafür einige Beispiele.

Tab. 1: ^{15}N -NMR: δ_{N} substituierter Anilin-Derivate in neutraler und saurer Lösung^[21]

Verbindung	$\delta_{\text{N}}^{\text{a}}$	$\Delta\delta_{\text{N}}(\text{NH}^{\text{+}})^{\text{b}}$
Anilin	-320.3	-5.4
<i>N</i> -Methyl-	-324.1	-8.2
<i>N,N</i> -Dimethyl-	-332.3	+3.0
2-Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl-	-343.0	+12.2
2,6-Dimethyl- <i>N,N</i> -dimethyl-	-359.8	+29.3
2,6-Diethyl- <i>N,N</i> -dimethyl-	-363.8	+32.7
2,6-Diisopropyl- <i>N,N</i> -dimethyl-	-366.5	+33.8

a: In der Originaltabelle ist δ_{N} auf den Standard I (2.9 mol NH_4Cl in 1M HCl) bezogen. Die hier angegebenen Werte wurden auf die dort ebenfalls genannte Referenz (Nitromethan in C_6D_6) umgerechnet. Dabei gilt: $\Delta\delta_{\text{N}} = \delta_{\text{N}}(\text{II}) - \delta_{\text{N}}(\text{I}) = -351.85$ ppm. b: in ppm; $\Delta\delta_{\text{N}}(\text{NH}^{\text{+}}) = \delta(\text{Kation}) - \delta(\text{freies Amin})$. Herstellung der Kationen durch Lösen der Amine mit zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure in C_6D_6 .

Die Korrelation von δ_{N} mit der eingeschränkten Mesomerie bei den ringsubstituierten Anilinen leuchtet unmittelbar ein. Die Autoren^[20a] interpretieren jedoch auch den Hochfeldshift in der Reihe Anilin, *N*-Methylanilin, *N,N*-Dimethylanilin (s. Tab. 1) als Folge der sterisch gehinderten Delokalisierung des freien Elektronenpaars. Dies ist jedoch fraglich, da z. B. die Hammett-Substituentenkonstanten^[20b] $\sigma^+(p\text{-NMe}_2) = -1.70$ und $\sigma^+(p\text{-NH}_2) = -1.30$ anzeigen, dass die Konjugation der Me_2N -Gruppe mit dem π -Elektronensystem des aromatischen Rings effizienter ist als die der H_2N -Gruppe.

Die Protonierung führt prinzipiell zu einer Tieffeldverschiebung^[19]. Bei primären und sekundären aromatischen Aminen kann die Protonierung jedoch einen Hochfeldshift (s. Tab. 1) verursachen, da die starke Entschirmung des Stickstoffs in Folge der Delokalisierung des freien Elektronenpaars in das π -Elektronen-System nach der Protonierung entfällt^[20a].

3.3 Ergebnisse

Die NMR-spektroskopischen Daten in den Tabellen sind in der folgenden Weise angegeben: δ in ppm, Multiplizität, wichtigste Kopplungskonstanten in Hz.

3.3.1 Carbonsäureamide und Carbamate

Die ^{15}N -Verschiebungswerte und Vergleiche sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Amide und Carbamate

Nr.	Verbindung	¹⁵ N-NMR	Solvens	Vergleiche ^a	δ _N ^a
8a	PhCH ₂ CONH ₂	-274.4quint, 14 ^b	CD ₃ OD	MeCONH ₂	-269.5
8b	NaphCONH ₂	-269.0s	[D ₆]DMSO	PhCONH ₂	-279.3
13	MeCONEtNaph	-247.3s	CDCl ₃	MeCONMe ₂	-281.0
17	MeCONiPrNaph	-239.3s	CDCl ₃	MeCONEt ₂	-249.6
10	NaphNHCOOMe	-287.2s	CDCl ₃	MeCONHPh	-247.0

a: Lit.^[22]. b: ¹J_{ND}.

Die δ_N-Werte fügen sich in den üblichen Verschiebungsbereich der Carbonsäureamide von -240 bis -290 ppm^[22] ein. Die N-Substitution mit Ethyl-, Isopropyl- (β-Effekt⁹⁾) und Arylgruppen (verstärkter Elektronenzug durch erweiterte Mesomeriemöglichkeiten⁹⁾) verursacht eine Tieffeldverschiebung gegenüber den primären Amiden.

Das Signal des Carbamats **10** ist gegenüber den Amiden hochfeldverschoben.

Das Amid **8a** löste sich in ausreichender Menge lediglich in Methanol. Die Messung in CD₃OD führte zum Austausch der am Stickstoff gebundenen Protonen gegen Deuterium. Deshalb tritt im Spektrum statt eines Singulets ein Quintett¹⁰⁾ mit ¹J_{ND} = 14 Hz auf.

Als Randnotiz sei der folgende, beim Acetamid **13** auftretende, stereochemisch interessante Aspekt erwähnt:

Die ¹H-NMR-Resonanzen der beiden Methylenprotonen differieren um 0.82 ppm und erscheinen jeweils als doppelte Quartetts (Kopplungen zum geminalen Proton und zu den vicinalen Methylenprotonen). Die Methylenprotonen sind also diastereotop, und das Molekül **13** ist chiral.

PÖRKSEN^[24] benannte auf Grund eines analogen Phänomens beim Acetamid **17** (anisochrone Signale für die Methylgruppen im Isopropyl-Rest) die gehinderte Rotation um die N-(Naph-C-1)-Bindung als Ursache der Chiralität. Bei **13** ist der gleiche Grund für die Anisochronien verantwortlich.

3.3.2 Amine

Die ¹H- und ¹⁵N-NMR-Resonanzen finden sich in Tab. 3. Einige Amine wurden im Messröhrchen zusätzlich mit überschüssiger Trifluoressigsäure (üS) versetzt (bis zu zehn Äquivalente) und nochmals vermessen.

⁹⁾ s. Kap. 3.2.

¹⁰⁾ Die Kopplung mit n Deuteriumatomen (Spin I_D = 1) führt zur Multiplizität m = n · 2I + 1^[23].

Tab. 3: Amine

Nr.	Verbindung	H ⁺ -Äq.	¹ H-NMR				¹⁵ N-NMR -	Δδ _N ^a
			NCH ₃	NCH ₂	NCH	NH		
9b	NaphNH ₂	0	-	-	-	-	-329.0	-
16	NaphNH <i>i</i> Pr	0	-	-	3.81sept	4.18br	-298.7	0
15	NaphN ⁺ H ₂ <i>i</i> Pr I	1 ^b	-	-	4.17sept	10.65br	-308.0	-9.3
11a	BzINMe ₂	0	2.24s	3.42s	-	-	-351.4	0
		üS	2.90d, 5.2	4.27d, 5.4	-	7.92br	-338.0	+13.4
20a	L ¹ Me	0	2.24s	3.38s	-	-	-353.5	0
		üS	2.93d, 5.2	4.33d, 5.7	-	-	-337.3	+16.2
11b	NaphNMe ₂	0	2.88s	-	-	-	-345.5	0
		üS	3.56d, 5.1	-	-	9.91br	-336.7	+8.8
20b	L ² Me	0	2.70s	-	-	-	-345.2	0
		üS	3.60d, 5.1	-	-	9.08br	-334.9	+10.3
14	NaphNMe <i>i</i> Pr	0	2.77s	-	3.63sept	-	-330.5	0
		üS	3.46d, 4.8	-	4.17br	9.26br	-318.8	+11.7
12	NaphNEt ₂	0	-	3.19q	-	-	-325.5	0
		üS	-	3.79ddq, 8.5 3.97ddq, 3.0	-	-	-313.8	+11.7

a: in ppm; Δδ_N = δ_N(NH⁺) – δ_N(Amin); b: formal.

Gegenüber Amidien absorbieren Amine bei viel höherem Feld, vermutlich wegen des Wegfalls der Amidmesomerie, bei der die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am N-Atom zu berücksichtigen ist.

Bei den δ_N-Werten der Naphthylamine lassen sich die im [Kap. 3.2](#) beschriebenen Trends wiederfinden. Das Signal des sekundärenamins **16** ist gegenüber dem des primärenamins **9b** um +30.3 ppm tieffeldverschoben. Der α- und β-Effekt sind hierbei bestimmend. Die weitere Substitution zum tertiären Amin **14** verschiebt das Signal nicht durch den α-Effekt weiter zu tieferem, sondern zu hohem Feld knapp über den Wert von **9b** hinaus. Die sterische Beeinträchtigung der Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares überkompensiert die reinen Substitutionseffekte. Der Ersatz einer Isopropyl- durch eine Methylgruppe führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung auf –345.5 ppm für das Dimethylamin **11b**, da der doppelte β-Effekt entfällt. Beim Diethylamin **12** tritt dieser Effekt wieder auf, und die Resonanz liegt bei ähnlicher Frequenz wie **14**. Die Substitution des Wasserstoffatoms in *peri*-Position durch Methyl bei **20b** beeinflusst das Signal (+0.3 ppm) kaum, d. h. der ungünstige Einfluss des *peri*-H-Atoms bezüglich der coplanaren Konformation des Aminosubstituenten wird anscheinend durch eine *peri*-Methylgruppe nicht wesentlich verstärkt. Dies wird durch die ¹H-NMR-Daten der NCH₃-Protonen von **20b** und **14** bestätigt. Gegenüber **11b** treten kleine Hochfeldshifts von –0.18 bzw. –0.11 ppm auf.

Die Resonanz des aliphatischenamins **11a** liegt mit –351.4 ppm erwartungsgemäß bei höherem Feld als die der aromatischen Amine. Die Substitution des *ortho*-Wasserstoffs durch Methyl führt durch einen kleinen γ-Effekt zu einer Resonanz bei –353.5 ppm und praktisch unveränderten δ_H-Werten für die α-Protonen.

Wie wirkt sich nun die Protonierung auf die chemischen Verschiebungen der tertiären Aminogruppen aus? Dazu wurde so viel Trifluoressigsäure zu den NMR-Messlösungen der Amine in

CDCl_3 gegeben, bis im ^1H -NMR-Spektrum $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen der α -Protonen mit dem N^+H -Proton sichtbar wurden. Hierfür waren 8-10 Äquivalente Säure erforderlich. Bei kleineren Säurekonzentrationen wurden gemittelte, aber scharfe Signale der sich rasch einstellenden Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammonium-Ion und freiem Amin beobachtet. Einige in Substanz hergestellte Ammoniumtrifluoracetate (Fällung der Salze aus den Lösungen der Amine in Diethylether mit einem Äquivalent Säure) dissoziierten in CDCl_3 nicht in die Ionen, sondern erzeugten die gleichen Resonanzen in den ^1H -NMR-Spektren wie die entsprechenden Aminlösungen mit einem Äquivalent Säure.

Bei den Methylgruppen beträgt die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante ca. 5 Hz; die der Methylengruppen ist ca. 0.5 Hz größer. Bei dem Diethylamin **12** traten mit 8.5 und 3.0 Hz zwei $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit dem N^+H -Proton auf (gemittelt 5.8 Hz). Außerdem spalteten die Multipletts der Methylenprotonen, die durch die Protonierung am Stickstoff diastereotop werden, zusätzlich auf.

Der Ammoniumstickstoff übt einen stärkeren Elektronenzug auf die Alkylgruppen in α -Position aus als der analoge Aminstickstoff, und die Resonanzen der Methyl- und Methylenprotonen verschieben sich um 0.60-0.95 ppm zu tieferem Feld. Der Effekt ist beim Methinproton (**14**) mit 0.54 ppm etwas kleiner.

Die Protonierung führt bei allen gemessenen Aminen zu δ_{N} -Werten bei tieferem Feld. Bei den aliphatischen Aminen **11a** und **20a** beträgt der Shift +13.4 bzw. +16.2 ppm. Bei den aromatischen Aminen zeigt der Effekt in die gleiche Richtung, ist jedoch mit +8.8 bis +11.7 ppm kleiner. Dafür sind zwei gegenläufige Faktoren verantwortlich: Zum einen wird das N-Atom durch die Protonierung entschirmt (Tiefeldshift) und zum anderen der entschirmende Beitrag der Delokalisierung des freien Elektronenpaares durch das Naphthylsystem aufgehoben (Hochfeldshift). Der letztere Effekt unterliegt dem ersteren, so dass *in summa* ein Tiefeldshift auch für die aromatischen Amine resultiert.

3.3.3 Ammoniumsalze

Tab. 4 zeigt die chemischen ^1H - und ^{15}N -NMR-Verschiebungen der Salze und ihrer Ausgangsverbindungen. In Folge unterschiedlicher Löslichkeiten wurden mehrere Lösungsmittel verwendet. Das Hauptaugenmerk lag bei dieser Messreihe auf dem unmittelbaren Vergleich zwischen Amin und der zugehörigen Ammoniumverbindung, die jeweils im gleichen Solvens vermessen wurden.

Tab. 4: Ammoniumsalze und Vergleichsamine

Nr.	Verbindung	¹ H-NMR			¹⁵ N-NMR	$\Delta\delta_N^a$	Solvens
		NCH ₃	NCH ₂	NCH			
11a	BzlNMe ₂	2.22s	3.46s	-	-349.6	0	CD ₃ OD
		2.21s	3.41s	-	-353.2	0	CD ₂ Cl ₂
18a	BzlN ⁺ Me ₃	3.14s	4.59s	-	-330.1	+19.5	CD ₃ OD
		3.37s	5.02s	-	-329.1	+24.1	CD ₂ Cl ₂
20a	L ¹ Me	2.24s	3.38s	-	-353.5	0	CDCl ₃
19a	(2-Me-Bzl)N ⁺ Me ₃ I ⁻	3.47s	5.00s	-	-326.4	+27.1	CDCl ₃
11b	NaphNMe ₂	2.85s	-	-	-349.6	0	CD ₃ OD
18b	NaphN ⁺ Me ₃	4.03s	-	-	-322.1	+27.5	CD ₃ OD
28b	L ² CH(Ph)OH	2.45s, 2.47s	-	-	-347.3	0	CD ₃ OD
31	[Azonia] ⁺ TosO ⁻	2.99s, 3.85s	-	7.04s	-297.9	+49.4	CD ₃ OD
28b	L ² CH(Ph)OH	2.39s, 2.72s	-	-	-347.0	0	CD ₂ Cl ₂
32	[Azonia] ⁺ BPh ₄ ⁻	2.17s, 2.53s	-	5.95s	-298.9	+48.1	CD ₂ Cl ₂

a: in ppm; $\Delta\delta_N = \delta_N(N^+) - \delta_N(N)$.

Die Methylsalze zeigen die gleichen Trends beim Gang der Verschiebung wie bei den Protonierungsversuchen. Die ¹⁵N-NMR-Signale sind gegenüber denen der Amine zu tiefem Feld verschoben. Das Ausmaß der Shifts ist in Folge einer weiteren Methylsubstitution am Stickstoff (α -Effekt) jedoch größer. Die aromatischen Ammoniumsalze zeigen im Gegensatz zur Protonierung der entsprechenden Amine einen größeren Shift als die aliphatischen. Eine Ursache für dieses Phänomen kann nicht benannt werden.

Eine drastische Tieffeldverschiebung ergibt sich beim Vergleich der cyclischen Ammoniumsalze **31** und **32** mit ihrer Ausgangsverbindung **28b**. Diese ist mit +49.4 bzw. +48.1 ppm fast doppelt so groß wie beim Trimethylsalz **18b**. Die chemischen Verschiebungen von -297.9 bzw. -298.9 ppm sind etwa gleich; ein merklicher Einfluss des Lösungsmittels und des Anions auf δ_N ist hier nicht erkennbar (oder beide Effekte heben sich zufällig gegenseitig auf. Die Überprüfung war nicht möglich, da **31** in CD₂Cl₂ und **32** in CD₃OD schwer löslich ist). Damit stellt das Kation mit dieser chemischen Verschiebung eine gute Referenzsubstanz für diejenigen *peri*-disubstituierten Verbindungen dar, bei denen hypervalentes Verhalten diskutiert wird.

Die δ_H -Werte der Methyl-Protonen liegen lösungsmittelabhängig bei 3.14 bis 3.47 ppm (**18a** und **19a**) und bei ca. 4.00 ppm bei den Naphthylsalzen. Die Hochfeldlage des Signals der einen Methylgruppe von **31** wird vermutlich durch den Ringstromeffekt der gegenüberliegenden Phenylgruppe verursacht. Die drastischeren Hochfeldlagen von **32** resultieren aus der zusätzlichen Beschirmung durch die Phenylringe des Tetraphenylborat-Anions. Dieses Gegenion bildet in Methylenchlorid mit Kationen Kontaktionenpaare. Dabei verschieben sich die ¹H-NMR-Signale derjenigen Protonen, die sich in α -Position zum Sitz der positiven Ladung befinden, besonders stark zu hohem Feld^[25].

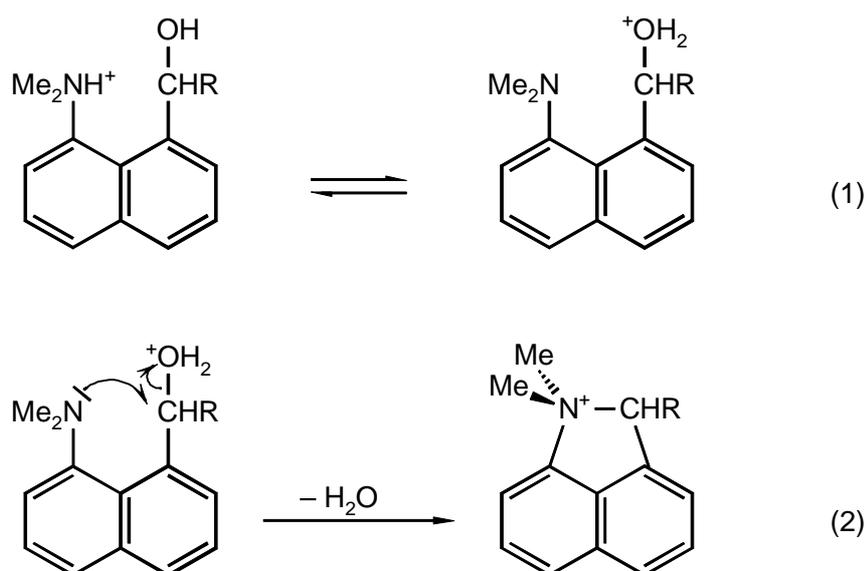
3.3.4 Alkohole

3.3.4.1 Allgemeines

Die dargestellten Alkohole besitzen große strukturelle Ähnlichkeiten mit Aminosilanen, bei denen hypervalentes Verhalten angenommen wird. Dabei sind die sterischen Eigenschaften vergleichbar, ohne dass direkte Bindungen zwischen den *peri*-Substituenten möglich sind. PETERSEN^[26,6a] untersuchte Carbinole mit einem und zwei 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Substituenten ¹H-NMR-spektroskopisch und diskutierte die gefundenen Anisochronien der geminalen N-Methylgruppen-signale. Er fand Hinderung der Rotation um die exocyclischen Bindungen als deren Ursache und verließ der Annahme, dass diese bei strukturverwandten, angeblich hypervalenten Silanen ebenfalls für analoge NMR-Effekte verantwortlich ist, ziemliches Gewicht. Damit ist die Existenz gleicher Bindungsverhältnisse in den beiden Substanzklassen sehr wahrscheinlich^[6a].

Daher stellte sich die Frage, ob die ¹⁵N-NMR-Resonanzen der Aminoalkohole und der später behandelten (Kap. 3.3.6) Aminosilane analoge Schlüsse auf gleiche Bindungsverhältnisse erlauben.

Durch zugesetzte Säure könnten sich aus den Aminoalkoholen diejenigen cyclischen Kationen bilden, die bei den Syntheseversuchen mit Tosylchlorid nicht hergestellt werden konnten. Schema 24 verdeutlicht dies am Beispiel der Alkohole vom Typ II (das Gleiche gilt analog für Typ I). Dabei könnte die freie Aminogruppe der O-protonierten Form [Gleichgewicht (1)] animiert sein, intramolekular den Nachbarn anzugreifen und die protonierte alkoholische Gruppe zu verdrängen (2).



Schema 24

3.3.4.2 Alkohole des Typs I

Tab. 5 zeigt die spektroskopischen Daten der Typ I-Alkohole.

Tab. 5: Alkohole vom Typ I

Nr.	Verbindung	H ⁺ -Äq.	¹ H-NMR					¹⁵ N-NMR	
			NCH ₃	NCH ₂	NH ⁺	CH ₂	CH	δ _N	Δδ _N ^b
26a	L ¹ CH ₂ OH	0	2.24s	3.53s	-	4.59s	-	-344.5	0
		8.5	2.88d	4.26d	8.74br s	4.87s	-	-335.6	+8.9
27a	L ¹ CH(Me)OH	0	2.23s	3.16d, 3.95d	-	-	5.00q	-345.9	0
		9	2.85d, 2.88d	4.25dd, 4.33dd	8.80br m	-	5.20q	-336.2	+9.7
28a	L ¹ CH(Ph)OH	0	2.18s	3.12d, 3.23d	-	-	5.83s	-345.9	0
		4	2.75d, 2.87d	3.72dd, 4.04dd	-	-	6.08s	-336.8	+9.1
29	L ¹ CH(L ²)OH ^a	0	2.35s	3.10d, 4.35d	-	-	7.26s	-345.4	0
		1	2.71s	4.08d, 4.46d	-	-	7.02s	-339.4	+6.0
		4-5	2.94d, 3.07d	4.60dd, 4.78dd	9.22br s	-	6.87s	-337.8	+7.6
30a	L ¹ ₂ CHOH	0	2.17s	2.97d, 3.63d	-	-	6.52s	-350.2	0
		4	2.84d, 2.93d	4.26dd, 4.40dd	9.23br s	-	6.40s	-337.1	+13.1

a: Die Resonanzen des Restes L² sind *nicht* angegeben. b: in ppm; Δδ_N = δ_N(NH⁺) – δ_N(N).

Der Aminoalkohol **29** besitzt sowohl eine aliphatische als auch eine aromatische Aminogruppe und erzeugt zwei ¹⁵N-NMR-Signale. Diese konnten durch Vergleich mit dem Signal des nur einfach ¹⁵N-markierten **29** den verschiedenen N-Atomen zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die ¹⁵N-NMR-Signale der aliphatischen Amino-N-Atome aller Alkohole des Typs I sind gegenüber dem des Amins **20a** tieffeldverschoben. Der Shift beträgt +7.6 bis +9.0 ppm, bei der Bisverbindung **30a** nur +3.3 ppm und wird vermutlich durch Wasserstoffbrücken verursacht. Die wenigen Messwerte reichen nicht aus, um dabei zu entscheiden, ob diese intra- oder intermolekularer Natur sind.

Die Protonierung führt zu δ_N-Werten, die sich allesamt kaum (< 2 ppm) von der des protonierten Amins **20a** (δ_N = -337.3 ppm) unterscheiden. Azonia-Kationen entstehen offenbar nicht, sondern die Aminoalkohole werden ausschließlich am N-Atom protoniert. Dies wird durch die ¹H-NMR-Daten bestätigt: Die Signale der α-Protonen werden, verglichen mit der jeweiligen Messung ohne zugesetzte Säure, stark zu tiefem Feld verschoben, und in Folge der ³J_{HH}-Kopplung mit dem N⁺H-Proton treten Dubletts auf. Die im neutralen Milieu chemisch äquivalenten, geminalen N-Methylgruppen der chiralen Alkohole absorbieren in saurer Lösung bei unterschiedlichen Feld. Die Protonierung unterbindet die Konfigurationsinversion am Stickstoff, und die Methylgruppen werden diastereotop.

Hingegen verändern die Resonanzen der zur OH-Gruppe geminalen Protonen ihre Lage nur geringfügig.

3.3.4.3 Alkohole des Typs II

Tab. 6 zeigt die Daten der Typ II-Alkohole in neutraler und saurer Lösung:

Tab. 6: Alkohole des Typs II

Nr.	Verbindung	H ⁺ -Äq.	¹ H-NMR				¹⁵ N-NMR	
			NCH ₃	NH ⁺	CH ₂	CH	δ _N	Δδ _N ^b
26a	L ² CH ₂ OH	0	2.84		4.97br s	-	-346.3	0
		8.5	3.45d	13.35br	5.16s	-	-336.4	+9.9
27b	L ² CH(Me)OH	0	2.80s, 2.87s	-	-	5.62dq	-346.6	-
28b	L ² CH(Ph)OH	0	2.31s, 2.74s	-	-	6.35d	-347.0	0
		9-10	2.30d, 3.20d	12.81br	-	6.48s	-333.9	+13.1
29	L ² CH(L ¹)OH ^a	0	1.81s, 2.60s	-	-	7.26s	-350.5	0
		1	2.35s, 2.74s	-	-	7.02s	-347.1	+3.4
		4-5	2.75s, 3.25s	-	-	6.87s	-334.8	+15.7
30b	L ² ₂ CHOH	0	2.35s, 2.71s	-	-	7.96d	-349.3	0
		1	2.68s, 2.71br	-	-	7.47s	-342.5br s	+6.8
		8	2.00d, 3.11d	11.98br	-	7.19s	-334.3	+15.0
			3.49s, 3.70s	-	-	-	-333.7	+15.6
13.5	2.02d, 3.14d	12.04br	-	7.22s	-	-		
			3.51d, 3.73d	12.12br	-	-	-	

a: Die Resonanzen des Restes L¹ sind *nicht* angegeben. b: in ppm; Δδ_N = δ_N(NH⁺) – δ_N(N).

PETERSEN^[26a] fand lediglich bei den *tertiären* Alkoholen des Typs II ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise für eine Wasserstoffbrücke zwischen Amino- und Hydroxylgruppe. Die δ_N-Werte der primären und sekundären Alkohole scheinen diesen Befund zu bestätigen. Im Gegensatz zu den Typ I-Alkoholen sind die Resonanzen bezüglich derjenigen der methylsubstituierten Referenz **20b** (δ_N = -345.2 ppm) nicht in Folge möglicher Wasserstoffbrücken zu tiefem Feld verschoben, sondern mit Ausnahme von **29** und **30b** nahezu lagegleich. Die Signale der zweifach dimethylamino-substituierten Alkohole sind um -4 bis -5 ppm hochfeldverschoben.

Ebenso wie die Typ I- werden auch die Typ II-Aminoalkohole in saurer Lösung am N-Atom protoniert. Die entsprechenden δ_N-Werte liegen alle im Bereich des protoniertenamins **20b** (δ_N = -334.9 ppm). Signale von Azonia-Kationen wurden nicht beobachtet.

Die ¹H-NMR-Signale der geminalen N-Methylgruppen der chiralen Alkohole **27b**, **28b**, **29** und des R₂CHOH-Alkohols **30b** sind anisochron. Die Diastereotopie wird durch die Hinderung der Rotation um die exocyclischen Bindungen der *peri*-Substituenten zum Naphthalinsystem verursacht. Das Verhalten der Methylgruppensignale von **30b** bei steigender Säurekonzentration ist besonders interessant: In neutraler Lösung geben je zwei, an verschiedene N-Atome gebundene CH₃-Gruppen ein Signal. Mit acht Äquivalenten Säure erscheinen für die vier Methylgruppen je zwei Singulets und zwei Dubletts. Offenbar ist dabei ein Aminostickstoff dauerhaft protoniert. Die an ihm gebundenen Methylgruppen erzeugen die Dubletts bei 2.00 und 3.11 ppm. Das andere N-Atom unterliegt noch einem dynamischen Prozess, und die an ihm gebundenen Methylsubstitu-

enten erzeugen die beiden Singulets bei 3.49 und 3.70 ppm. Der Unterschied zwischen beiden Aminogruppen zeigt sich auch im ^{15}N -NMR-Spektrum. Dort erscheinen zwei intensitätsgleiche Signale bei -334.3 und -333.7 ppm. Mit 13.5 Äquivalenten tritt für alle vier Methylgruppen je ein Dublett mit der typischen $^3J(\text{H-C-N}^+\text{-H})$ -Kopplung auf.

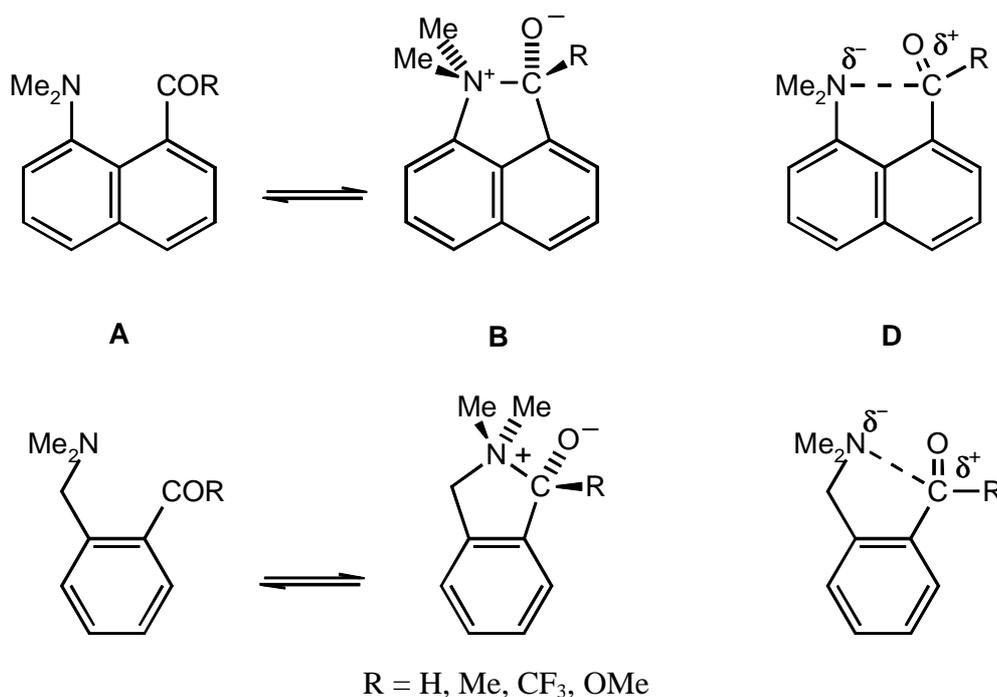
PETERSEN^[26] gelang es ebenfalls, die beiden anisochronen N-Methyl-Signale von **30b** weiter zu differenzieren: Bei einer ^1H -NMR-Tieftemperaturmessung des Alkohols beobachtete er als Folge der verlangsamten innermolekularen Beweglichkeit zunächst verbreiterte Signale und schließlich je eine Resonanz für die vier Methylgruppen.

3.3.5 Carbonylverbindungen

3.3.5.1 Allgemeines

Gibt es NMR-spektroskopische Hinweise auf eine intramolekulare, nucleophile Addition (vgl. Kap. 1.1) an die C=O-Doppelbindung in Lösung? Dazu wurden Carbonylverbindungen der Typen I und II untersucht. Die Akzeptoreigenschaften der Carbonylgruppe des Aldehyds **21b** und des Trifluormethylketons **23b** wurden durch Säurezugabe gesteigert. Bei den Verbindungen des Typs I sollte die aliphatische Aminogruppe bessere nucleophile Eigenschaften besitzen als die aromatische in den Verbindungen des Typs II.

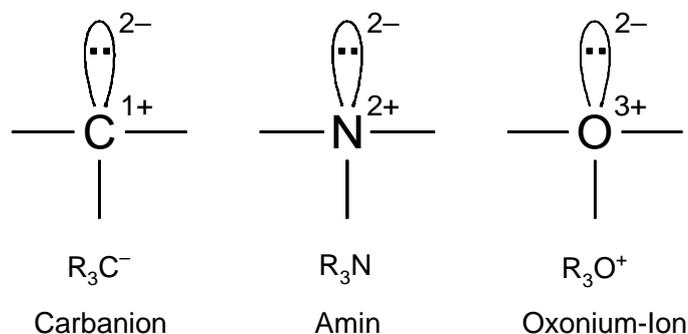
Schema 25 gibt die zu diskutierenden Strukturen der Carbonylverbindungen wieder:



Schema 25

Dabei symbolisiert die Formel **D** eine mögliche Wechselwirkung elektrischer Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens zwischen der negativen Ladungsdichte des freien Stickstoff-Elektronenpaares (δ^-) und der positiven Partialladung des Carbonylkohlenstoffs (δ^+).

Dass sich ein nicht bindendes Elektronenpaar formal als Ort einer zweifach negativen Ladung ansehen lässt, zeigt die folgende Analogiebetrachtung (s. [Schema 26](#)):



[Schema 26](#)

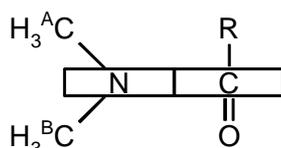
In einem Amin kompensieren die positiven Ladungen zweier Protonen (von sieben) des N-Atoms die Ladung der beiden Elektronen, und das Amin verhält sich nach außen hin elektrisch neutral. Das im Periodensystem links neben N stehende C-Atom besitzt ein Proton weniger im Kern, so dass ein aminanalogenes Carbanion nach außen hin eine einfach negative Ladung hat. Das analoge Oxonium-Ion trägt insgesamt eine einfach positive Ladung, da O gegenüber N ein Proton mehr zur Ladungsbilanz beisteuert. Prinzipiell unterscheiden sich die Elektronenpaare und ihre elektrischen Ladungen in den drei Spezies nicht.

Eine Betrachtungsweise im Sinne von DUNITZ *et al.*^[1] würde **D** als ein frühes Stadium einer beginnenden intramolekularen Additionsreaktion zwischen Nucleophil und Elektrophil charakterisieren.

Welche Effekte sind in den NMR-Spektren für die Strukturen **A** und **B** zu erwarten? Für den Typ **A** sicherlich in allen Spektren chemische Verschiebungen, die sich in ähnlicher Lage befinden wie die von analogen Verbindungen ohne den entsprechenden *ortho*- oder *peri*-Substituenten (mit einer Ausnahme, s. weiter unten). Dann unterschieden sich die Signale der Dimethylaminomethyl-Gruppen der Verbindungen des Typs I kaum von denen des Benzyldimethylamins (**11a**) und die ¹³C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome kaum von denen des Benzaldehyds, Acetophenons, Phenyl-trifluormethyl-ketons oder Benzoesäuremethylesters.

Ebenso wären bei Verbindungen des Typs II die Signale der Carbonylkohlenstoffatome denen des 1-Naphthaldehyds, Methyl-1-naphthyl-ketons, 1-Naphthyl-trifluormethyl-ketons und 1-Naphthoesäuremethylesters sehr ähnlich.

Anders verhält es sich bei den Resonanzen der Dimethylaminogruppen. Die Rotationen um die exocyclischen Bindungen an C-1 und C-8 werden in Folge des Raumbedarfs des *peri*-Carbonyl-Substituenten behindert und z. B. eine Konformation wie in [Schema 27](#) bevorzugt.



Schema 27

Gegenüber Dimethyl-1-naphthylamin (**11b**) hätte das die folgenden Konsequenzen: Statt des einen Singulettts könnten anisochrone Signale für die beiden geminalen Methylgruppen ($C^A H_3$ und $C^B H_3$, Schema 27) am Stickstoff auftreten. Zusätzlich würde die bereits durch das *peri*-H-Atom eingeschränkte Möglichkeit der Mesomerie zwischen dem Naphthalinsystem und der Dimethylamino-Gruppe weiter reduziert. Die Signale der N-gebundenen Methylgruppen absorbierten bei höherem Feld. Gleiches wäre für die ^{15}N -NMR-Resonanzen zu erwarten.

Die Existenz von Strukturen des Typs **B** ließe erwarten, dass die dem Ammoniumstickstoff benachbarten α -Protonen tieffeldverschobene Signale besitzen, die δ_N -Werte in Richtung der Tieffeldlagen von Ammoniumsalzen verschoben und die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Carbonylgruppen durch hochfeldverschobene Signale ionischer Halbaminale ersetzt werden. In Folge des entstandenen Chiralitätszentrum dürften die nunmehr diastereotopen Methylgruppen am Stickstoff und die Methylenprotonen (Typ I) anisochrone Signale erzeugen. Darüber hinaus könnten $^1J_{CN}$ -Kopplungen zwischen dem Ammonium-N- und dem *peri*-C-Atom im ^{13}C -NMR-Spektrum auftreten.

3.3.5.2 Carbonylverbindungen des Typs I

Tab. 7 zeigt die Resonanzen der Aminocarbonylverbindungen vom Typ I und relevanter Vergleichssubstanzen.

Tab. 7: Carbonylverbindungen vom Typ I

Nr.	Verbindung Ar-R	1H -NMR			^{15}N -NMR		^{13}C -NMR C=O
		NMe	NCH ₂	R	δ_N	$\Delta\delta_N^a$	
11a	L ¹ -H	2.24s	3.42s	-	-351.4	-	-
20a	L ¹ -Me	2.24s	3.38s	2.36s	-353.5	0	-
21a	PhCHO	-	-	-	-	-	192.6 ^c
	L ¹ -CHO	2.24s	3.73s	10.41s	-346.9	+6.6	191.94s ^d
22a	PhCOMe	-	-	2.55	-	-	198.09 ^e
	L ¹ -COMe	2.18s	3.59s	2.51s	-351.0	+2.5	203.2s ^d
23a	Ph-COCF ₃	-	-	-	-	-	180.3 ^f
	L ¹ -COCF ₃	2.21s	3.66s	-	-335.2	+18.3	178.15q ^g
	L ¹ -C(CF ₃)(OCD ₃)(OD)	2.31s ^b	3.22d ^b , 4.19d ^b	-	-341.4 ^b	-	99.65 ^{b,h}
24a	PhCOOMe	-	-	-	-	-	166.8 ⁱ
	L ¹ -COOMe	2.22s	3.71s	3.88s	-352.3	+1.2	167.19s ^d

a: in ppm; $\Delta\delta_N = \delta_N(L^1-R) - \delta_N(L^1-Me)$. b: Messung in CD₃OD. c: Lit.^[27]. d: {¹H}. e: Lit.^[28]. f: Lit.^[29]. g: $^2J(CF)=35$ Hz. h: Resonanz des Halbketalkohlenstoffs. i: Lit.^[30].

Die ^{15}N -NMR-Signale der Carbonylverbindungen sind verglichen mit der entsprechenden Resonanz der Referenzsubstanz **20a**, bei der die rein sterischen Faktoren durch die *ortho*-Methylgruppe etwas besser berücksichtigt werden als beim Amin **11a**, zu tiefem Feld verschoben. Dabei zeigt das Trifluormethylketon **23a** mit +18.3 ppm den größten und der Ester **24a** mit +1.2 ppm den kleinsten Effekt.

Die ^1H -NMR-Signale der Dimethylaminogruppen aller Carbonylverbindungen sind isochron und praktisch lagekonstant ($\Delta\delta_{\text{H}} = 0.00$ bis -0.06 ppm) gegenüber denen der Referenz **20a**. Dagegen sind die Signale der Methylenprotonen zu tiefem Feld verschoben: +0.35 ppm beim Aldehyd **21a**, +0.33 ppm beim Ester **24a**, +0.28 ppm beim Trifluormethylketon **23a** und +0.21 ppm beim Methylketon **22a**. Sie zeigen ebenfalls keine Anzeichen von Diastereotopie.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Carbonyl-C-Atome sind verglichen mit denen der Referenzsubstanzen beim Ester und beim Methylketon geringfügig zu tiefem und beim Aldehyd und Trifluormethylketon insignifikant zu hohem Feld verschoben. Sie zeigen keine Aufspaltungen in Folge von $^1J_{\text{CN}}$ -Kopplungen.

Fazit:

Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten schließen eine Beteiligung von Strukturen des Typs **B** aus. Die ^1H -NMR-Resonanzen der Methyl- und Methylenprotonen zeigen keine Anzeichen von Diastereotopie und keine bzw. zu geringe Tieffeldshifts (+0.21 bis +0.35 ppm) verglichen mit denen der Ammoniumsalze **18a** und **19a** (ca. +1.6 ppm, s. Tab. 4).

Die Carbonyl-C-Atome absorbieren im typischen Bereich der C=O-Verbindungen. Zusätzliche Signale im Bereich um 100 ppm, wie sie z. B. für Acetale und Ketale charakteristisch sind^[31], treten nicht auf. Kopplungen zwischen den Carbonyl-C- und den Amino-N-Atomen wurden nicht beobachtet. Hierbei ist jedoch Vorsicht geboten. Die $^1J_{\text{CN}}$ -Kopplungskonstanten von Aminen sind klein (2-5 Hz, bei aromatischen Aminen bis 12 Hz^[32]), können aber auch um 0 Hz liegen^[33]. Allein aus dem Fehlen einer solchen Kopplung darf daher die Existenz einer Bindung nicht ausgeschlossen werden. So waren bei allen ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen der vorliegenden Arbeit die $^1J_{\text{CN}}$ -Kopplungskonstanten der Methyl- und Methylen-C-Atome teils vorhanden (ca. 4 Hz), teils fehlten sie (Details im Kap. 5.2.5.3).

Die Shifts $\Delta\delta_{\text{N}}$ (Tab. 7) des Methylketons **22a** und des Esters **24a** sind klein und deuten nicht auf gravierende Änderungen in den Bindungsverhältnissen hin. Auffällig sind hingegen diejenigen des Aldehyds **21a** und besonders die des Trifluormethylketons **23a** mit +6.6 bzw. +18.3 ppm. Der Letztere liegt nahe am Bereich der beim Übergang der Amine zu den Ammoniumsalzen gefundenen Shifts (+24 bis +27 ppm). Auf Grund der o. g. ^{13}C -NMR-spektroskopischen Ergebnisse scheidet die Bildung einer cyclischen Molekel vom Typ **B** als Ursache für diesen Befund aus.

Ein plausibler Grund besteht dagegen in der Annahme einer Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms (δ^-) und der ausgeprägten, positiven Partialladung am Carbonyl-C-Atom der Trifluoracetylgruppe (δ^+) gemäß **D**. Ausweislich der Isochronie der Signale für

die Methyl- und geminalen Methylenprotonen ist die Rotation noch frei, aber die (in **20a** sterisch ungünstige) *cisoid*e Konformation wird hier stark populiert sein und die verschiedenen Rotamerpopulationen von **20a** und **23a** üben einen starken Einfluss auf δ_N aus.

Analog kann auch δ_N des Aldehyds **21a** interpretiert werden. Der mit +6.6 ppm im Vergleich zu **23a** kleinere Tieffeldshift dokumentiert einen geringeren, entschirmenden Einfluss auf den Aminostickstoff. Dies wird unter der Annahme von schwächeren, elektrophilen Eigenschaften der Formyl- gegenüber der Trifluoracetylgruppe und der damit verbundenen, geringeren, positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoff verständlich.

Die starke Elektrophilie der Trifluoracetylgruppe wird aus den Spektren des Ketons **23a** in CD₃OD ersichtlich: Die Methylenprotonen werden diastereotop und erzeugen anisochrone Signale. Die entsprechenden Dubletts ($^2J_{HH} = 12$ Hz) erscheinen bei 3.22 und 4.19 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum verschwindet gegenüber der Messung in CDCl₃ die Carbonylresonanz bei 178.15 ppm, und im Bereich der Absorption von Acetalen^[31] tritt ein Signal bei 99.65 ppm auf.

Der entschirmende Einfluss auf die Aminogruppe nimmt ab, und die ¹⁵N-NMR-Resonanz ist um ca. -6 ppm zu hohem Feld verschoben. Diese Befunde sprechen eindeutig für die quantitative Reaktion des Ketons mit dem Lösungsmittel zum chiralen Halbketal.

3.3.5.3 Carbonylverbindungen des Typs II

Tab. 8 zeigt die Resonanzen der Aminocarbonylverbindungen vom Typ II und relevanter Vergleichssubstanzen.

Tab. 8: Carbonylverbindungen vom Typ II

Nr.	Verbindung Ar-R	H ⁺ -Äq.	¹ H-NMR		¹⁵ N-NMR			¹³ C-NMR C=O
			NMe	R	δ_N	$\Delta\delta_N^c$	$\Delta\delta_N^f$ (H ⁺)	
11b	L ² -H	0	2.88s	-	-345.5	-	-	-
20b	L ² -Me	0	2.70s	2.95	-345.2	0	-	-
		üS	3.60d	3.07	-334.9	-	0	-
21b 21bI 21bII	Naph-CHO	-	-	-	-	-	-	192.20 ^b
	L ² -CHO	0	2.70s	10.69	-340.7	+4.5	-	191.66s ^d
	-CHOH (92%)	11	3.31br, 3.53br	7.07	-294.3	-	+40.6	110.82 ^b
	-CHO (8%)	11	3.41d	10.02	-332.0	-	+2.9	199.81 ^b
22b	NaphCOMe	-	-	-	-	-	-	199.5 ^b
	L ² -COMe	0	2.61br s	2.35	-342.1	+3.1	-	201.81s ^d
23b	NaphCOCF ₃	-	-	-	-	-	-	182.3 ^b
	L ² -COCF ₃	0	2.31s, 2.87s	-	-334.7	+10.5	-	181.51q ^e
		0	2.24s ^a , 2.84s ^a	-	-334.6 ^a	-	-	182.17q ^{a,e}
	-C(OH)CF ₃	9	3.44s, 3.79s	-	-286.8	-	+48.1	-
25 24b	NaphCOOMe	-	-	-	-	-	-	167.85
	L ² -COOMe	0	2.66s	3.90	-348.5	-3.3	-	171.91s ^d

a: Messung in CD₃OD. b: Lit.^[26b] und dort zitierte Literatur. c: in ppm; $\Delta\delta_N = \delta_N$ (L²-R) - δ_N (L²-Me). d: {¹H}. e: {¹H}; $^2J(\text{CF}) = 35$ Hz. f: in ppm; $\Delta\delta_N$ (H⁺) = δ_N [L²-R (H⁺)] - δ_N [L²-Me (H⁺)].

Der Austausch der *peri*-Methylgruppe in **20b** gegen die aufgeführten Carbonylsubstituenten verursacht mit einer Ausnahme nur wenig tieffeldverschobene ^{15}N -NMR-Signale. Beim Trifluormethylketon **23b** ist der Shift mit +10.5 ppm zwei- bis dreimal so groß wie beim Methylketon **22b** und dem Aldehyd **21b**. Die Resonanz des Esters **24b** wird um -3.3 ppm zu hohem Feld verschoben.

In den ^{13}C -NMR-Spektren wurden keine $^1J_{\text{CN}}$ -Kopplungen der Carbonyl-C-Atome beobachtet. Dagegen erzeugt eine der diastereotopen N-Methylgruppen des Trifluormethylketons **23b** ein Quartett mit $J_{\text{CF}} = 2$ Hz. Die Ursache dieser Kopplung wird im [Kap. 3.3.8](#) erörtert.

Die Absorptionen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bereits von PETERSEN^[26b] beschrieben und interpretiert. Er stellte fest, dass die $\delta_{\text{C=O}}$ -Werte nahezu identisch sind mit denen der analogen Verbindungen ohne den Dimethylaminosubstituenten. Sie sind in [Tab. 8](#) wiedergegeben. Dabei sei an dieser Stelle auf den folgenden, bei PETERSEN nicht explizit genannten Aspekt hingewiesen: Beim Ersatz der Methyl- durch die Trifluormethylgruppe in Methylketonen verschiebt sich das Carbonyl-C-Signal signifikant zu hohem Feld. Dies geschieht *nicht* durch den Einfluss eines Dimethylaminosubstituenten, wie die Werte der Vergleichsverbindungen ([Tab. 7](#) und [8](#)) zeigen¹¹⁾.

Außerdem benannte er die gehinderten Rotationen um beide exocyclischen Bindungen in 1- und 8-Position als Ursache für die Chiralität von Ketonen des Typs $\text{L}^2\text{-COR}$ (z. B. **23b**) und der daraus resultierenden Anisochronie der geminalen N-Methylgruppen-Signale in den NMR-Spektren. Bei dem Aldehyd **21b** und dem Ester **24b** erscheint sowohl in der Protonen- als auch in der ^{13}C -Kernresonanz jeweils nur ein Singulett für die Me_2N -Gruppe ([Tab. 8](#) und [Kap. 5.2.5.3](#)). Beim Methylketon **22b** treten im Unterschied zum Ester **24b** im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur^[26b] bzw. Raumtemp. anisochrome N-Methyl-Signale auf. Daraus muss geschlossen werden, dass die Methylgruppe sterisch anspruchsvoller als die Methoxygruppe ist. SABACKY *et al.*^[35] kamen ebenfalls zu diesem Schluss.

Fazit:

Die Daten werden analog zu denen der Carbonylverbindungen des Typs I interpretiert. Die δ_{N} -Werte erreichen bei weitem weder den Bereich des Trimethyl-1-naphthyl-ammoniumsalzes **18b** (-322.1 ppm) noch den des cyclischen Azoniasalzes **31** (-297.9 ppm). Die geminalen Methylgruppen erzeugen bis auf eine Ausnahme isochrome ^1H -NMR-Signale; die Tieffeldlagen von Ammoniumionen werden dabei nicht erreicht. Die Anisochronie beim Keton **23b** wird durch gehinderte Rotationen verursacht.

Für die ^{13}C -NMR-Absorptionen der Carbonylgruppen gelten die in [Kap. 3.3.5.2](#) getroffenen Aussagen.

Eine Beteiligung der Struktur des Typs **B** scheidet somit aus.

¹¹⁾ Dies gilt auch für aliphatische Ketone: H_3CCOCH_3 (206.7 ppm), F_3CCOCH_3 (187.4 ppm)^[34].

Die gegenüber **20b** gefundenen δ_N -Shifts des Esters, Methylketons und Aldehyds sind insignifikant klein. Damit ist ein relevanter, entschirmender Einfluss des Carbonylkohlenstoffs auf das *peri*-N-Atom bei diesen Verbindungen im Gegensatz zum Trifluormethylketon **23b** nicht gegeben. Bei diesem tritt mit +10.5 ppm ein merklicher Effekt auf, der vermutlich analog zum entsprechenden Keton **23a** (Kap. 3.3.5.2) im Sinne einer elektrostatischen Wechselwirkung interpretiert werden kann. Der um fast 50% kleinere Tieffeldshift $\Delta\delta_N$ (**23b**: +10.5, **23a**: +18.3 ppm) bringt zum Ausdruck, dass sich das freie Elektronenpaar dem elektrophilen C-Atom im flexibleren Typ I-System viel besser nähern kann als im Typ II-Keton: Hier hält das starre Naphthalin-Gerüst die *peri*-Substituenten auf Abstand.

Das ^{13}C -NMR-Signal der Carbonylgruppe von **23b** ist bei der Messung in CDCl_3 und in CD_3OD praktisch lagegleich. Anders als **23a** reagiert also **23b** offenbar nicht mit CD_3OD zum Halbketal; der Unterschied ist plausibel, da die Substituenten am tetraedrischen C-Atom des Reaktionsprodukts den beengten *peri*-Raum stärker beanspruchen würden als diejenigen am planaren Carbonyl-C-Atom der Trifluoracetylgruppe.

DUNITZ *et al.*^[1] hatten bereits das Methylketon **22b** und den Ester **24b** untersucht. Deren Röntgenstrukturdaten interpretierten sie im Sinne einer *beginnenden* nucleophilen Additionsreaktion. Wie schon im Kap. 1.2 erwähnt, sind diese Daten ohne Beweiskraft für eine solche Schlussfolgerung. Repräsentieren die Molekel des Typs **A** den Anfang und die des Typs **B** das Ende einer solchen Reaktion, so muss nach den vorliegenden NMR-spektroskopischen Ergebnissen konstatiert werden, dass in Lösung bei **22b** und **24b** kein nennenswertes Fortschreiten auf der Reaktionskoordinate stattfindet.

Die Interpretation der ^{13}C -NMR-Daten der anderen untersuchten Carbonylverbindungen führt zum gleichen Ergebnis. Aus diesem Grund lassen die ^{15}N -NMR-Daten der Trifluormethylketone lediglich die Annahme von elektrostatischen Wechselwirkungen bei unveränderten Bindungsverhältnissen zu.

Wird die Akzeptorqualität durch Säure erhöht, so ändert sich die Situation: KIRBY und PERCY^[36] fanden für den Aldehyd **21b**, dass dabei fast vollständig die Cyclisierung zum kationischen Halbamin **21bI** (s. Tab. 8) eintritt. PETERSEN^[26b] bestätigte den Befund durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen und stellte das analoge Phänomen beim Trifluormethylketon **23b** fest.

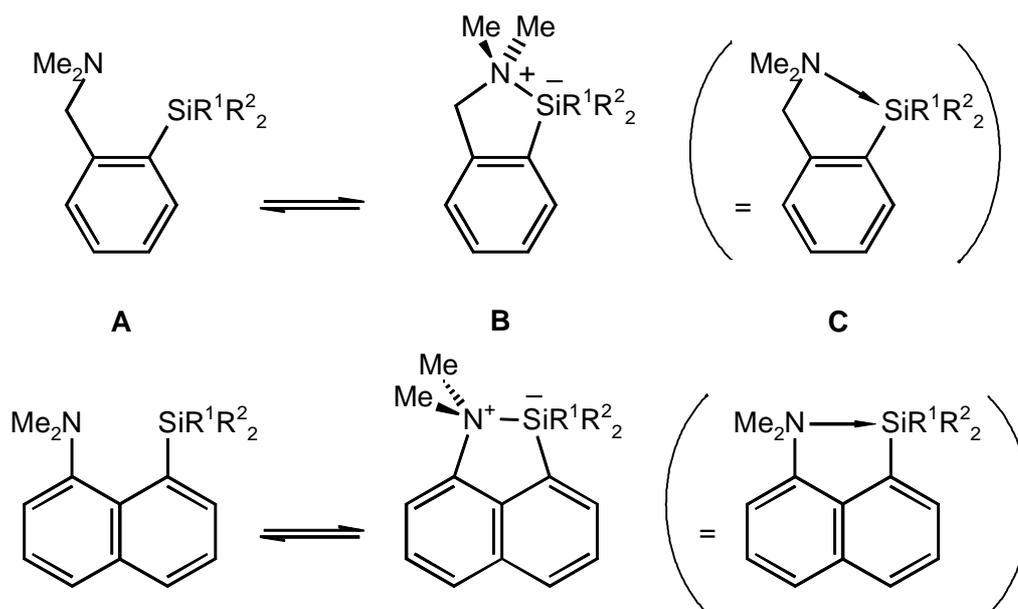
Die durch die Reaktion veränderten Bindungsverhältnisse lassen sich vorzüglich auch in den ^{15}N -NMR-Spektren verfolgen, auf die sie sich drastisch auswirken. Im Vergleich zu den Signalen des ebenfalls in saurer Lösung vermessenenamins **20b** sind die δ_N -Werte um 40.6 bzw. 48.1 ppm tieffeldverschoben (s. Tab. 8). Sie liegen damit im Bereich der Resonanzen der Azoniasalze **31** und **32**.

3.3.6 Siliciumverbindungen

CORRIU *et al.*^[2,4,5] synthetisierten Silane $(L)_nSiR_{4-n}$ mit $R = \text{Hal, Alkyl, OAlkyl, Ph, H}$; $L = L^1, L^2$ und $n = 1$ bis 3. Dabei postulierten sie stets die Existenz von dativen Bindungen gemäß Formel **C** zwischen dem N- und dem Si-Atom als potenziellem Elektronenakzeptor, die zu hyperkoordinierten Si-Spezies führen.

Man würde erwarten, dass die Tendenz zur Ausbildung solcher Bindungen mit zunehmender Elektrophilie der Silylgruppe $-SiR_3$ steigt, d. h. von der Elektronegativität der Reste R am Siliciumatom abhängt. Außerdem sollte der Schritt zur Penta- gegenüber der Hexa- und Heptacoordination (Kap. 1.1) der leichtere sein. In diesem Kapitel wird daher an einigen exemplarischen Vertretern von Aminosilanen mit einem Liganden L^1 oder L^2 untersucht, ob die ^{15}N -NMR-Spektroskopie Aussagen darüber ermöglicht, welchen Bindungsverhältnissen in den Molekülen das größere Gewicht zukommt.

Schema 28 gibt in allgemeiner Form die zu diskutierenden Strukturen der dargestellten Silane wieder.



Schema 28

Analog zu den Carbonylverbindungen (Kap. 3.3.5.1) wäre im Fall einer vorherrschenden Beteiligung der Struktur **B, C** eine starke Entschirmung des Stickstoffatoms zu erwarten, mit der Konsequenz tieffeldverschobener ^{15}N -NMR-Signale und entsprechender Absorptionen der N-Methylgruppen. ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt¹²⁾. Die Analyse einiger dennoch aufgenommenener ^{29}Si -NMR-Spektren galt der Frage nach ^{15}N - ^{29}Si -Kopplungen.

¹²⁾ Zu ^{29}Si -NMR-Daten bei Typ II-Verbindungen vgl. Lit.^[26b].

Tab. 9 zeigt die ^1H - und ^{15}N -NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Aminosilane.

Tab. 9: Silane des Typs I und II

Nr.	Verbindung	^1H -NMR				^{15}N -NMR	$\Delta\delta_{\text{N}}^{\text{b}}$	^{29}Si -NMR $\delta_{\text{Si}} \{^1\text{H}\}$
		NMe	NCH ₂	Si-H	OMe			
-	PhSiH ₃	-	-	4.25s	-	-	-	-
-	PhSi(OMe) ₃	-	-	-	3.64s	-	-	-
-	Si(OMe) ₄	-	-	-	3.58s	-	-	-
20a	L ¹ Me	2.24s	3.38s	-	-	-353.5	0	-
33a	L ¹ SiPhH ₂	2.05s	3.49s	4.85s	-	-349.1s	+4.4	-44.71s
34a	L ¹ SiPh(OMe) ₂	1.82s	3.41s	-	3.57s	-349.7s	+3.8	-
35a	L ¹ Si(OMe) ₃	2.24s	3.54s	-	3.60s	-351.3s	+2.2	-53.99s
38a	L ¹ SiPhF ₂	1.90s	3.50s	-	-	-339.2t, 9 ^f	+14.3	-
37a	L ¹ SiF ₃	2.49s	3.72s	-	-	-334.0q, 11 ^f	+19.5	-
20b	L ² Me	2.70s	-	-	-	-345.2s	0	-
36	L ² SiH ₃	2.6s ^a	-	4.5s ^a	-	-348.7s	-3.5	-
33b	L ² SiPhH ₂	2.57s	-	5.17d, 4.3 ^e	-	-347.0s	-1.8	-43.60d, 6.8 ^c
34b	L ² SiPh(OMe) ₂	2.04s	-	-	3.49s	-341.9s	+3.3	-37.74s
35b	L ² Si(OMe) ₃	2.6s ^a	-	-	3.6s ^a	-343.7s	+1.5	-
38b	L ² SiPhF ₂	2.28br s	-	-	-	-339.1t, 8 ^f	+6.1	-51.25q, 268 ^d
37b	L ² SiF ₃	2.84q, 1.4 ^g	-	-	-	-336.1q, 12 ^f	+9.1	-96.04q, 235 ^d

a: 90 MHz- ^1H -NMR. b: in ppm; $\Delta\delta_{\text{N}} = \delta_{\text{N}}(\text{L-SiR}_3) - \delta_{\text{N}}(\text{L-Me})$. c: J_{SiN} . d: $^1J_{\text{SiF}}$. e: J_{HN} . f: J_{NF} . g: J_{HF} .

In Tab. 9 sind die Verbindungen so angeordnet, dass sowohl die Anzahl als auch die Elektronegativität der Substituenten am Silicium von oben nach unten zunimmt. Die angegebenen Shifts $\Delta\delta_{\text{N}}$ beziehen sich bei den Verbindungen des Typs I und II auf die methylsubstituierten Amine **20a** bzw. **20b**. Dabei zeigt sich, dass die Shifts keinen einheitlichen Gang bezüglich der Substitution am Si-Atom aufweisen. Mit Ausnahme der fluorsubstituierten Silane werden nur insignifikante Änderungen von δ_{N} gegenüber den Aminen mit einer *ortho*- bzw. *peri*-Methylgruppe, die bezüglich der Hypercoordination unverdächtig ist, beobachtet.

Die tieffeldverschobenen Resonanzen der N-Atome in den Fluorsilanen erscheinen in Folge der J_{NF} -Kopplungen als Triplets und Quartets. Die Protonen der Methylgruppen in **37b** koppeln ebenfalls mit den Fluoratomen. Beim Silan **33b** tritt eine Kopplung des Stickstoffs sowohl mit Silicium (^{29}Si -NMR) als auch mit den siliciumgebundenen Protonen (^1H -NMR) auf.

Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren die Dimethylamino-Gruppen der phenylsubstituierten Aminosilane (Ausnahme: **33b**) bei höherem Feld als die der Referenzen **20a** und **20b**. Die Lagen der entsprechenden Signale der übrigen Verbindungen sind gegenüber **20a** und **20b** nur geringfügig verändert.

Fazit:

Die festgestellten geringen Tief- und Hochfeldshifts $\Delta\delta_{\text{N}}$ (s. Tab. 9, Fußnote b) bei **33a**, **34a**, **35a**, **34b**, **35b** bzw. **36**, **33b** sprechen bei diesen Substanzen eindeutig gegen die Existenz von dativen

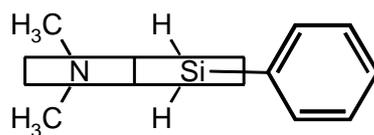
Bindungen gemäß **B**, **C**. Andernfalls wäre zu erwarten, dass sich die drastische Veränderung der Bindungswinkel und der elektronischen Verhältnisse am Stickstoff gegenüber einem Amin mit einem ähnlich starken Effekt auf δ_N auswirkt wie beim Azoniasalz **32**. Eine geeignete analoge Referenzsubstanz in Form eines Silaazoniasalzes existiert leider nicht.

Die δ_N -Werte der Trifluorsilane **37a** und **b** sind nahezu identisch mit denen der Trifluoracetylverbindungen **23a** bzw. **b** (Kap. 3.3.5). Dadurch sind die jeweils gefundenen Tieffeldshifts $\Delta\delta_N$ (gleiche Referenz!) ebenfalls fast gleich, und damit auch die etwa verdoppelte Größe von $\Delta\delta_N$ bei Typ I gegenüber Typ II. Diese starke Ähnlichkeit lässt vermuten, dass die Ursache der Shifts ebenfalls die gleiche ist: Die positive Partialladung (δ^+) des *ortho*- bzw. *peri*-Substituenten wechselwirkt mit der negativen Ladungsdichte des Elektronenpaares (δ^-) und entschirmt so den Aminostickstoff (Formel **D**). Die Größe von δ^+ des trifluorsubstituierten Silicium- und des trifluormethylsubstituierten Carbonylkohlenstoffatoms scheinen sich dabei kaum zu unterscheiden.

Die $\Delta\delta_N$ -Werte sinken, wenn ein elektronegatives Fluoratom durch das elektropositivere C-Atom eines Phenylrestes ersetzt wird (**37a/38a**, **37b/38b**).

Die im Kap. 3.3.4.1 gestellte Frage, ob δ_N gleiche Bindungsverhältnisse in den Aminosilanen und den strukturverwandten Aminoalkoholen anzeigt, kann bejaht werden. Beide Substanzklassen absorbieren im typischen Bereich der Amine.

Die beschirmenden Bereiche der benachbarten Phenylringe verursachen bei den entsprechend substituierten Verbindungen die Hochfeldverschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von N-CH_3 gegenüber **20a**, **b**. Dieser Effekt fehlt jedoch bei **33b**. Vermutlich wird die in Schema 29 formulierte Konformation stark bevorzugt.



33b

Schema 29

Dabei sind die kleinen H-Atome der NMe_2 -Gruppe zugewandt, und der Ringstromeffekt des abgewandten großen Phenylrestes kommt nicht zum Zug. Im Festkörper wurde eine solche Konformation mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse festgestellt^[2c]. Wie beengt der *peri*-Raum in den 1,8-disubstituierten Naphthalinen ist, zeigt die Tatsache, dass der Ringstromeffekt bei **38b** nicht ausbleibt. Die analoge Konformation ist bei **38b** offenbar weitaus weniger begünstigt, obwohl die Fluoratome kaum größer als die Wasserstoffatome sind.

In keinem Fall absorbieren die Methyl- und Methylenprotonen bei so tiefem Feld, wie es für Ammonium-Salze typisch ist (vgl. Tab. 4).

Die Ursachen der festgestellten Kopplungen werden im Kap. 3.3.8 besprochen.

3.3.7 Phosphorverbindungen

Dieses Kapitel behandelt verschiedene Phosphinoamine und deren Derivate. Dabei wird zunächst der Einfluss der Phosphor-Substituenten auf δ_N bestimmt. Dann werden Phänomene angesprochen, die aus Kopplungen zwischen ^{15}N - und ^{31}P -Kernen resultieren. Diesen wird die Diskussion der bereits in vorangegangenen Kapiteln erwähnten Kopplungen zwischen weiteren Kern-Kombinationen vorangestellt. Abschließend werden Effekte beschrieben, die sich aus dem Verhalten der Amino-Phosphor-Verbindungen gegen Säure ergaben.

Flankierend werden auch die Effekte in den ^{31}P -NMR-Spektren¹³⁾ und z. T. ^1H -NMR-Daten in die Diskussion einbezogen.

3.3.7.1 Phosphin-Derivate und Phosphonsäureester

Tab. 10 zeigt die NMR-Daten von Phosphorverbindungen des Typs I und II sowie der Vergleichsverbindungen.

Tab. 10: Phosphinoxide, -sulfide, Methylphosphoniumsalze und Phosphonsäureester

Nr.	Verbindung	^1H -NMR		^{31}P -NMR { ^1H }	$\Delta\delta_P^a$	^{15}N -NMR	$\Delta\delta_N^b$
		NMe	NCH ₂				
20a	L ¹ Me	2.24	3.38	-	-	-353.5s	0
47a	P(O)Ph ₃	-	-	29.61s	0	-	-
48a	L ¹ P(O)Ph ₂	1.95	3.73	31.94s	+2.33	-353.9s	-0.4
49a	P(S)Ph ₃	-	-	43.99s	0	-	-
50a	L ¹ P(S)Ph ₂	1.99	3.70	42.60s	-1.39	-354.4s	-0.9
51a	Ph ₃ P ⁺ Me I	-	-	22.17s	0	-	-
52a	L ¹ Ph ₂ P ⁺ Me I	1.73	3.50	22.41s	+0.24	-348.9s	+4.6
57a	L ¹ P(O)(OEt) ₂	2.29	3.76	19.66s	-	-353.1s	+0.4
20b	L ² Me	2.70	-	-	-	-345.2s	0
47b	NaphP(O)Ph ₂	-	-	32.83s	0	-	-
48b	L ² P(O)Ph ₂	2.13	-	28.58s	-4.25	-338.8s	+6.4
49b	NaphP(S)Ph ₂	-	-	42.67s	0	-	-
50b	L ² P(S)Ph ₂	1.99	-	46.72s	+4.05	-336.7s	+8.5
51b	NaphPh ₂ P ⁺ Me I	-	-	21.75s	0	-	-
52b	L ² Ph ₂ P ⁺ Me I	2.08	-	23.31s	+1.56	-338.6d, 1	+6.6
57b	L ² P(O)(OEt) ₂	2.69	-	18.51s	-	-344.9d, 2	+0.3

a: $\Delta\delta_P = \delta_P(\text{L-PR}^1\text{R}_2) - \delta_P(\text{PR}^1\text{R}_3)$. b: $\Delta\delta_N = \delta_N(\text{L-PR}^1\text{R}_2) - \delta_N(\text{L-Me})$.

¹³⁾ Umfangreiches Material zur Phosphor-Kernresonanz bei 8-(Dialkylamino)-1-naphthyl-Verbindungen findet sich in Lit.^[24]

Die $\Delta\delta_{\text{N}}$ -Werte der Phosphinchalkogenide **48a** und **50a** und der beiden Phosphonsäureester **57a** und **57b** sind mit -0.9 bis $+0.4$ ppm verschwindend gering. Ein relevanter Einfluss der Phosphor-Substituenten auf den Aminostickstoff ist damit nicht festzustellen. Bei den übrigen Verbindungen des Typs II und dem Methylsalz **52a** wurden hingegen Tieffeldshifts etwa gleicher Größe von $+4.6$ bis $+8.5$ ppm gefunden. Hier üben die *peri*-Substituenten einen entschirmenden Einfluss auf die N-Atome aus.

Man hätte erwartet, dass elektronegative Gruppen am Phosphor mit zunehmender Anzahl und Stärke das P-Atom stärker positivieren und so dessen potenzielle Elektrophilie steigern. Der dadurch ausgeübte Elektronenzug auf die N-Atome sollte demnach z. B. in der Reihe $\text{P(O)(OEt)}_2 > \text{P(O)Ph}_2 > \text{P(S)Ph}_2$ von links nach rechts abnehmen. Der uneinheitliche Gang der Effekte in Bezug auf den Substituenten X der P(X)Ph_2 -Gruppen einerseits und das Fehlen eines Effektes bei den Phosphonsäureestern andererseits lassen eine Interpretation der δ_{N} -Werte im Sinne dieser Erwartung nicht zu.

Die Größe der Tieffeldshifts ist für bindende Wechselwirkungen zu klein (verglichen mit der gefundenen Tieffeldverschiebung beim Azoniasalz **31**; wie bei den Aminosilanen fehlt es bei den Phosphorverbindungen an einer besseren Referenzsubstanz) und spricht gegen eine Beteiligung gemäß Formel **B**, **C**.

Die ^{31}P -NMR-Daten unterstützen diese Interpretation: Im Fall ausgebildeter Bindungen von den N- zu den P-Atomen müssten deren Resonanzen in den Bereich der Phosphorane¹⁴⁾ verschoben werden. Die δ_{P} -Werte (Tab. 10) unterscheiden sich jedoch insignifikant von denen der jeweiligen Vergleichssubstanzen, denen Aminogruppen fehlen.

Die Resonanzen der in Tab. 10 aufgeführten Verbindungen erscheinen sowohl in den ^{15}N - als auch in den ^{31}P -NMR-Spektren als Singulets (Ausnahmen **52b** und **57b**, s. Kap. 3.3.8.6). Eine im Fall existierender N–P-Bindungen zu erwartende $^1J_{\text{NP}}$ -Kopplung tritt nicht auf.

Die ^1H -NMR-Signale der Methyl- und Methylengruppen befinden sich ohne Ausnahme im Aminbereich. In P-phenylsubstituierten Verbindungen sind die N-Methylresonanzen zu hohem Feld verschoben (vgl. Kap. 3.3.6).

An dieser Stelle bedarf die Schlussfolgerung von CORRIU *et al.*^[3a] bezüglich der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten der α -Protonen in Phosphoniumionen des Typs $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{COOEt}$) eines Kommentars. Die Autoren verglichen einerseits die Literaturwerte $\delta_{\text{H}}(\text{P}^+\text{CH}_3) = 3.00$ ppm^[38] des Methylphosphoniumsalzes **52b** und $\delta_{\text{H}}(\text{P}^+\text{CH}_3) = 3.12$ ppm^[39] des Methyltriphenylphosphonium-iodids (**51a**) miteinander und andererseits den gemessenen Wert $\delta_{\text{H}}(\text{P}^+\text{CH}_2) = 4.95$ ppm des (Ethoxycarbonylmethyl)phosphonium-bromids **56** mit dem Literaturwert $\delta_{\text{H}}(\text{P}^+\text{CH}_2) = 5.7$ ppm^[39] des (Methoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-chlorids (**58**). Die Hochfeldshifts $\Delta\delta_{\text{H}}$ der

¹⁴⁾ Hellwinkel^[37] fand für arylsubstituierte Bis(2,2-biphenylylen)phosphorane δ_{P} -Werte um -85 ppm.

Methyl- und Methylengruppensignale (-0.12 bzw. -0.75 ppm) veranlassten CORRIU *et al.*^[3a] zu der Feststellung: „*This reconfirms the existence of N-P intramolecular interactions in these compounds* (Anm. d. Verf.: **52b** und **56**).“

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die Salze **51a**, **52b** und **56** hergestellt und erneut vermessen. Die Messwerte und die einiger Vergleichsverbindungen sind in Tab. 11 wiedergegeben:

Tab. 11: Phosponiumsalze

Nr.	Verbindung	¹ H-NMR				³¹ P-NMR	$\Delta\delta_P^b$
		NMe ₂	NCH ₂	P ⁺ Me	P ⁺ CH ₂		
51a	Ph ₃ P ⁺ Me I ⁻	-	-	3.17	-	22.17	0
55a	Ph ₃ P ⁺ CH ₂ COOEt Br ⁻	-	-	-	5.43	21.40	-
52a	L ¹ Ph ₂ P ⁺ Me I ⁻	1.73	3.50	3.18	-	22.41	+0.24
51b	NaphPh ₂ P ⁺ Me I ⁻	-	-	3.27	-	21.75	0
52b	L ² Ph ₂ P ⁺ Me I ⁻	2.08	-	3.18	-	23.31	+1.56
53	NaphPh ₂ P ⁺ Bzl Br ⁻	-	-	-	5.08 ^a	22.23 ^a	0
54	L ² Ph ₂ P ⁺ Bzl Br ⁻	1.68 ^a	-	-	4.49 ^a	22.14 ^a	-0.09
55b	NaphPh ₂ P ⁺ CH ₂ COOEt Br ⁻	-	-	-	5.47	21.50	0
56	L ² Ph ₂ P ⁺ CH ₂ COOEt Br ⁻	1.96br	-	-	4.90br	22.62	+1.12

a: Messung in CD₃OD. b: in ppm; $\Delta\delta_P = \delta_P(L-P^+R^1R_2) - \delta_P(P^+R^1R_3)$.

Die $\delta_H(P^+CH_3)$ -Werte der Methylphosponiumsalze liegen innerhalb eines Intervalls von 0.1 ppm; die von **51a** und **52b** sind praktisch identisch. Die von CORRIU *et al.* „festgestellte“ Hochfeldverschiebung beruht tatsächlich auf einem Lösungsmittelleffekt. Die Autoren ignorierten bei ihren Recherchen, dass $\delta_H(P^+CH_3)$ jeweils aus Messungen in *verschiedenen* Solventien stammte (**51a**^[39]: CDCl₃, **52b**^[38]: CD₂Cl₂¹⁵⁾). $\Delta\delta_H(P^+CH_3, \mathbf{52b/51b}) = -0.09$ ppm ist sehr klein und eröffnet überhaupt keinen Spielraum für Spekulationen in Bezug auf „*the existence of N-P intramolecular interactions*“.

$\delta_H(P^+CH_2)$ des (Ethoxycarbonylmethyl)phosponiumsalzes **56** wurde auf die Referenz **58** bezogen, bei der gleichzeitig drei strukturelle Parameter verändert sind: Der Ligand L² wurde gegen Phenyl, die Ethoxy- gegen eine Methoxygruppe und das Gegenion Bromid gegen Chlorid ausgetauscht. Die beiden letzteren Parameter verursachen bereits eine Hochfeldverschiebung^[6b]. Geeignere Referenzsubstanzen sind die Salze **55a** und **55b**, gegenüber denen das Signal der P⁺-CH₂-Gruppe von **56** dann nur noch um -0.53 bzw. -0.57 statt -0.75 ppm (ca. 25% weniger) zu hohem Feld verschoben ist.

Die Substitution des *peri*-Wasserstoffatoms im Benzylsalz **53** durch eine Dimethylamino-Gruppe in **54** verursacht eine fast gleich große Hochfeldverschiebung des Methylsignals [$\Delta\delta_H(P^+CH_2) = -0.59$ ppm]. Diese Shifts sind immer noch signifikant, beweisen jedoch keineswegs die Beteiligung von dativen N→P-Bindungen. Dies zeigen schon die ³¹P-NMR-Daten: Alle neun der in Tab. 11 aufgeführten Salze absorbieren in dem sehr engen Intervall von 1.91 ppm. Gegenüber den zweifelsfrei tetravalenten Spezies, z. B. **51a**, **51b** und **53**, zeigen die chemischen Verschiebungen

¹⁵⁾ Pikanterweise ist der entsprechende, zum Vergleich besser geeignete Wert $\delta_H(P^+CH_3/CDCl_3) = 3.13$ ppm in derselben Lit.^[38] lediglich eine Zeile über dem zitierten Wert ebenfalls angegeben.

der dimethylamino-substituierten Phosphoniumsalze nicht die geringste Veränderung in den Bindungsverhältnissen an.

Eine plausible Ursache für die gefundenen Hochfeldshifts besteht in dem Platzbedarf des (8-Me₂N-1-naphthyl)-Substituenten. Dadurch rücken die übrigen Liganden am P-Atom möglicherweise näher zusammen, und die CH₂-Protonen geraten in den beschirmenden Bereich der P-gebundenen Phenylreste. Ebenfalls denkbar wäre ein sterischer Einfluss der 8-Me₂N-Gruppe auf die Rotation um die CH₂-C_R-Achse (R = Ph, COOEt). Dabei könnten die durchschnittlichen Positionen der Methylenprotonen bezüglich der be- und entschirmenden Bereiche der Carbonyl- und Phenylgruppe verändert sein. Beide Annahmen stehen im Einklang mit den experimentellen Daten in Tab. 11 (¹H- und ³¹P-NMR).

3.3.7.2 Phosphine

Phosphine sind denkbar schlechte Elektrophile und als P-Analoga der Amine eher als Elektronendonoren geeignet. Dennoch wurde auch bei Phosphinoaminen Hypercoordination postuliert^[3,4c]. Tab. 12 zeigt die ¹⁵N- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen des Typs I.

Tab. 12: Phosphinoamine vom Typ I und Vergleichsverbindungen

Nr.	Verbindung	³¹ P-NMR	¹⁵ N-NMR
20a	L ¹ Me	-	-353.5s
41c	P(<i>t</i> Bu) ₃	63.19s	-
42	L ¹ P(<i>t</i> Bu) ₂	12.74s	-351.3s
43a	L ¹ ₂ P(<i>t</i> Bu)	-12.88s	-353.3s
41a	PPh ₃ ^a	-4.49s	-
59	P(<i>o</i> -Tol)Ph ₂ ^a	-12.49s	-
60	P(<i>o</i> -Tol) ₂ Ph ^a	-20.40s	-
61	P(<i>o</i> -Tol) ₃ ^a	-28.85s	-
5a	L ¹ PPh ₂	-14.46d, 4.3	-350.9d, 5
44a	L ¹ ₃ P	-34.57d, 3.4	-351.0d, 4
62	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)PPh ₂	-27.1t, 42 ^b	-

a: Die Messwerte stellte Prof. Schiemenz zur Verfügung. b: Lit.^[12]

Die Lagen der ¹⁵N-NMR-Absorptionen unterscheiden sich kaum voneinander, unabhängig davon, ob die P-Atome ein (**42**, **5a**), zwei (**43a**) oder drei (**44a**) Liganden L¹ tragen. Sie weichen maximal um Δδ_N = +2.6 ppm von der des Amins **20a** (δ_N = -353.5 ppm) ab. Dieses Ergebnis spricht bereits gegen hypervalente Strukturen (Formel **B**, **C**) bei den Phosphinoaminen.

Die δ_p-Werte der Phosphine **41a**, **5a** und **44a** scheinen auf den ersten Blick mit der Hypothese der Hypercoordination durch N→P-Bindungen vereinbar, da die Signale mit zunehmender Anzahl von Aminogruppen gegenüber **41a** zu hohem Feld verschoben sind. Dass dem nicht so ist, verdeutlichen die Daten in der Reihe **41a**, **59**, **60** und **61**. Die sukzessive (1-3) Substitution der Phenylringe in *ortho*-Position führt pro Methylgruppe zu einer nahezu konstanten Hochfeldverschie-

bung der Resonanz des Triphenylphosphins (**41a**) um $\Delta\delta_P \approx -8$ ppm. Der Hochfeldshift hat also offensichtlich nichts mit N→P-Wechselwirkungen zu tun. Dies zeigt, wie wichtig die Wahl geeigneter Referenzsubstanzen ist, damit falsche Schlussfolgerungen vermieden werden¹⁶⁾. Ein weiteres Beispiel für den *ortho*-Effekt gibt die fluorsubstituierte Verbindung **62** (s. Tab. 12).

Beim Ersatz der *tert*-Butylgruppen durch die *ortho*-substituierten Liganden L¹ verschiebt sich das Signal in der Reihe **41c**, **42**, **43a** und **44a** analog von tiefem ($\delta_P = +63.19$ ppm) zu hohem Feld ($\delta_P = -34.57$ ppm). Dabei ist der Shift beim ersten Schritt ($\Delta\delta_P \approx -50$ ppm) etwa doppelt so groß wie beim zweiten und dritten ($\Delta\delta_P \approx -25$ ppm).

In den ¹⁵N- und ³¹P-NMR-Spektren der Phosphine **5a** und **44a** treten J_{NP} -Kopplungen von 4-5 bzw. 3-4 Hz auf. Dieser Befund wird im Kap. 3.3.8.6 diskutiert.

Die ¹⁵N- und ³¹P-NMR-Daten der Verbindungen des Typs II sind in Tab. 13 enthalten.

Tab. 13: Phosphinoamine vom Naphthalin-Typ und Vergleichsverbindungen

Nr.	Verbindung	³¹ P-NMR { ¹ H}	¹⁵ N-NMR
20b	L ² Me	-	-345.2s
41a	PPh ₃ ^a	-4.49s	-
41b	NaphPPh ₂	-13.37s	-
63	Naph ₂ PPh ^a	-22.41s	-
64	Naph ₃ P ^a	-32.27s	-
4	(8-F-Naph)PPh ₂ ^b	0.61d, 194	-
5b	L ² PPh ₂	0.64d, 11.8	-346.7d, 12
43b	L ² P(<i>t</i> Bu)	27.46d, 10.3	-340.4d, 11
44b	L ² ₃ P	5.88d, 22.6	-348.8d, 23
14	NaphN(Me) <i>i</i> Pr	-	-330.5s
45	{8-[N(Me) <i>i</i> Pr]-Naph}PPh ₂	-2.01d, 9	-330.2d, 11
12	NaphNEt ₂	-	-325.5s
46	[8-(NEt ₂)-Naph]PPh ₂	0.26d, 8.7	-327.4d, 9

a: Die Messwerte stellte Prof. Schiemenz zur Verfügung. b: Lit.^[12].

Die δ_N -Werte der Phosphinoamine sind insignifikant gegenüber ihren Vergleichsverbindungen ohne Phosphinogruppe verändert und belegen damit eindeutig den Fortbestand des Amincharakters der N-Atome in diesen Verbindungen. Auffällig sind die J_{NP} -Kopplungskonstanten, die mit 11 - 23 Hz ein beträchtliches Maß erreichen. Im Kap. 3.3.8.6 werden die Ursachen dieser Kopplungen diskutiert.

Der 1-Naphthyl-Rest kann formal als *ortho*-substituierter Phenylrest aufgefasst werden. Daher überrascht es nicht, dass in den ³¹P-NMR-Spektren der hochfeldverschiebende *ortho*-Effekt in der Reihe **41a**, **41b**, **63** und **64** auftritt. Wird die *peri*-Position des Naphthylrestes durch einen Substituenten mit freiem Elektronenpaar (N, F) besetzt, so wandern die Signale in die *entgegengesetzte*

¹⁶⁾ CORRIU *et al.* [8b]: „It is to be noted that the ³¹P NMR chemical shift of **2** (-16.6 ppm) {Anm. d. Verf.: **2** = [2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl]diphenylphosphin} is upfield with respect to that of the triphenylphosphane (**d** = -5.6 ppm), which indicates a weak N @ P interaction.“

Richtung zu *tieferm* Feld ($\Delta\delta_p \approx +14$ ppm), wie der Vergleich von **4** und **5b** mit **41b** zeigt. Die Ursache hierfür ist unbekannt; dative Bindungen zum P-Atom sind jedoch nicht der Grund, da diese einerseits bei **4** kaum anzunehmen sind und andererseits dabei eine weitere *Hochfeldverschiebung* der ^{31}P -NMR-Signale (s. Kap. 3.3.7.1, Fußnote 14) zu erwarten wäre.

Der Effekt wirkt offenbar additiv. Die Tieffeldverschiebung des Signals von **44b** mit drei *peri*-Aminogruppen gegenüber **64** ($\Delta\delta_p = +38.15$ ppm) ist ca. dreimal so groß ($3 \cdot 14 = 42$).

Das Signal von **43b** liegt vermutlich in Folge des Einflusses der *tert*-Butylgruppe bei noch tieferem Feld (vgl. Tab. 12).

3.3.8 Kopplungsphänomene

Auf dieses Kapitel wurde schon mehrfach im Zusammenhang mit beobachteten Kopplungen zwischen den Kern-Kombinationen $^{15}\text{N}-^1\text{H}$, $^{15}\text{N}-^{19}\text{F}$, $^{15}\text{N}-^{29}\text{Si}$, $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ und $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ verwiesen. Diese werden daher zuerst und anschließend die ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen behandelt.

3.3.8.1 Kopplungsmechanismen

Bei einigen Verbindungen wurden teilweise Kopplungen beobachtet, die ungewöhnlich groß erscheinen, berücksichtigt man ausschließlich die Vermittlung der Spininformation über Bindungen nach Typ **A**. Die Messwerte sind in Tab. 14 aufgeführt.

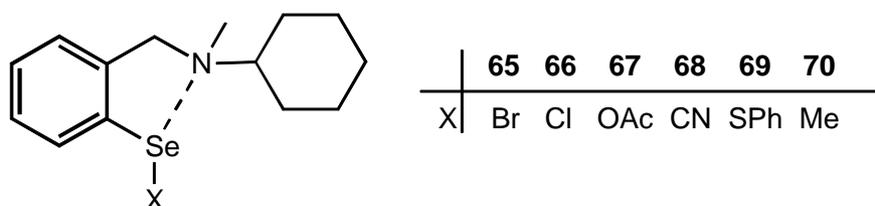
Tab. 14: Kopplungskonstanten

Nr.	Verbindung	Kopplungspartner		Kopplung m, J_{AB} [Hz]	NMR
		A	B		
23b	L^2COCF_3	$\text{N}\underline{\text{C}}^{\text{A}}\text{H}_3$	CF_3	q, $J_{\text{CF}} = 2$	^{13}C -NMR
33b	$\text{L}^2\text{SiH}_2\text{Ph}$	$\text{N}\underline{\text{Me}}_2$	$\text{Si}\underline{\text{H}}_2$	d, $J_{\text{HN}} = 4.3$	^1H -NMR
		$\text{N}\underline{\text{Me}}_2$	$\underline{\text{Si}}\text{H}_2$	d, $J_{\text{SiH}} = 6.8$	^{29}Si -NMR
38a	$\text{L}^1\text{SiF}_2\text{Ph}$	$\text{N}\underline{\text{Me}}_2$	$\text{Si}\underline{\text{F}}_2$	t, $J_{\text{NF}} = 9$	^{15}N -NMR
37a	L^1SiF_3	$\text{N}\underline{\text{Me}}_2$	$\text{Si}\underline{\text{F}}_3$	q, $J_{\text{NF}} = 11$	^{15}N -NMR
37b	L^2SiF_3	$\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$	$\text{Si}\underline{\text{F}}_3$	q, $J_{\text{HF}} = 1.4$	^1H -NMR
		$\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	$\text{Si}\underline{\text{F}}_3$	q, $J_{\text{CF}} = 2$	^{13}C -NMR
		$\text{N}\underline{\text{Me}}_2$	$\text{Si}\underline{\text{F}}_3$	q, $J_{\text{NF}} = 12$	^{15}N -NMR

Können diese Kopplungen als Beweis für die Struktur gemäß Formel **B**, **C** dienen? Wie schon im Kap. 1.1 erwähnt, sind große Kopplungen auch dann möglich, falls in Folge sterischer Kompression eine starke Annäherung der Kopplungspartner erzwungen wird. Dabei kann die magnetische Informationen zwischen den Kernen vermittelt werden, obwohl diese nicht aneinander gebunden sind.

Neben den schon erwähnten nichtbindenden Interaktionen zwischen zwei freien Elektronenpaaren nach MALLORY *et al.*^[9,10] werden auch Kopplungsmechanismen durch den Raum diskutiert, bei denen Wechselwirkungen mit nahen Molekülorbitalen eine Rolle spielen.

So schlussfolgerten TOMODA *et al.*^[40] aus den ¹H-, ⁷⁷Se- und ¹⁵N-NMR-Daten der ¹⁵N-angereicherten Verbindungen **65** - **70** (Schema 30) auf die „existence of attractive *nonbonded* interactions“ zwischen dem N- und dem Se-Atom in Abhängigkeit vom Substituenten X.



Schema 30

Die dabei beobachteten, beträchtlichen J_{SeN} -Werte schrieben sie einer n- σ^* -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (n) mit dem antibindenden Orbital (σ^*) der Se-X-Bindung zu. Ein starres Molekülgerüst, das wie bei den Verbindungen MALLORYs einen geringen Abstand der Kopplungspartner zueinander erzwingt, scheint bei diesem Kopplungsmechanismus nicht erforderlich zu sein.

Die Daten der Tab. 14 werden nachfolgend im Zusammenhang mit Mechanismen von Kopplungen sowohl über Bindungen als auch nichtbindender Natur diskutiert.

3.3.8.2 ¹⁵N, ¹H- und ¹⁵N, ²⁹Si-Kopplungen

Die ¹H-NMR-Resonanz der SiH₂-Protonen des Phenylsilans **33b** erscheint als Dublett mit $J_{\text{NH}} = 4.3$ Hz. Der Wert ist für ${}^5J_{\text{NH}}$ (gemäß Formel A) zu groß^[41].

Die Röntgenstrukturanalyse^[2c] ergab, dass im Festkörper die Phenylgruppe nach außen vom Stickstoffatom weg zeigt und die Wasserstoffatome nach innen zum N-Atom hin orientiert sind (vgl. Schema 29). Wenn H und N auch in Lösung einander ähnlich nahe sind, dann wäre einerseits die beobachtete Kopplungskonstante als Folge einer Wechselwirkung des N-Elektronenpaares mit einem Orbital der Si-H-Bindung nach TOMODA *et al.* plausibel. Andererseits liegt sie ebenfalls im Bereich von ${}^2J_{\text{NH}}$ [$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ^[42], $J_{\text{HN}} = 4.2$ Hz]. Erst im Zusammenhang mit den Ergebnissen des Kap. 3.3.6, die gegen eine Bindung sprechen, erscheint die erstere Möglichkeit als die wahrscheinlichere.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum von **33b** erscheint ein Dublett mit $J = 6.8$ Hz. Dass dabei eine N, Si-Kopplung vorliegt, ist wegen der o. g. N, H-Kopplung wahrscheinlich. Der Befund ist jedoch mit einer gewissen Vorsicht zu interpretieren, da eine Unstimmigkeit bezüglich der Intensität der ein-

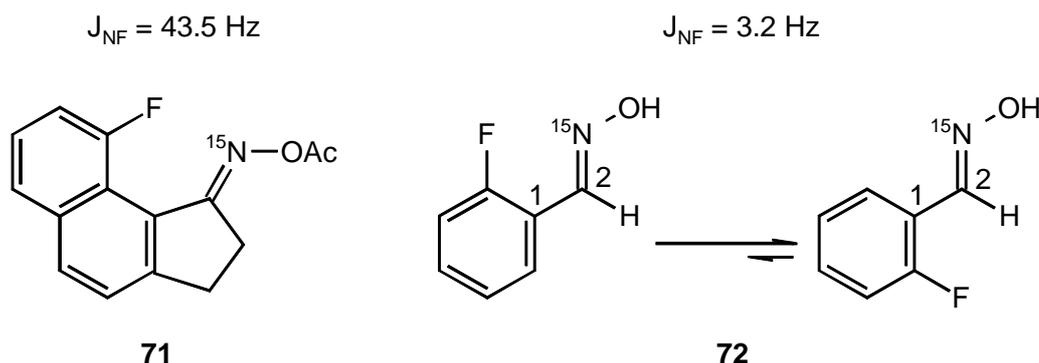
zelen Signale besteht (s. Kap. 5.2.6.1, Fußnote 42). Unter diesem Vorbehalt sei dennoch das Folgende angemerkt:

Bei Silatranen des Typs $\text{RSi}(-\text{XCH}_2\text{CH}_2-)_3\text{N}$ ($\text{X} = \text{NH}, \text{O}$), bei denen $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ -dative Bindungen wahrscheinlich sind, wurden sehr kleine ^{15}N , ^{29}Si -Kopplungskonstanten von 1-2 Hz^[43] gefunden. Die Si-N-Abstände^[43] sind ca. 45 pm kleiner als in **33b** (258 pm^[2c]). Diese beträchtliche Differenz belegt schon die unterschiedliche Qualität der Si-N-Wechselwirkung bei den Silatranen und **33b**. Daher liegt nahe, dass die ^{15}N , ^{29}Si -Kopplungen (1-2 Hz bzw. 6.8 Hz) ebenfalls aus verschiedenen Kopplungsmechanismen resultieren: J_{NSi} der Silatrane wurde als Ausdruck einer coordinativen $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ -dativen Bindung interpretiert^[43]. Dagegen führt bei **33b** vermutlich die o. g. Ursache der N, H-Kopplung auch zu einem effizienten N, Si-Kopplungsweg.

3.3.8.3 ^{15}N , ^{19}F -Kopplungen

Bei allen vermessenen Fluorsilanen treten ^{15}N , ^{19}F -Kopplungskonstanten vergleichbarer Größe auf ($J_{\text{NF}} = 8$ bis 12 Hz). Referenzwerte strukturell geeigneter Verbindungen für eine $^2J_{\text{NF}}$ -Kopplung gemäß Formel **B** konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Die Verbindung **2** (Kap. 1.1, Schema 2) ist mit $J_{\text{NF}} = 22.4 \text{ Hz}$ ^[10a] ein Beispiel für *through-space*-Kopplungen. Bei **71**^[10b] (Schema 31) wurde der bis dahin gültige Weltrekord einer ^{15}N , ^{19}F -Kopplung gefunden. Dass für eine effektive Kopplung die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare tatsächlich sterisch erzwungen werden muss und daher dieses Phänomen nicht mit der VSEPR-Theorie^[44] im Widerspruch steht, nach der sich Elektronenpaare möglichst weit voneinander abstoßen, zeigt das Gegenbeispiel **72**^[10a] (Schema 31):



Schema 31

Die freien Elektronenpaare können sich durch Rotation um die $\text{C}^1\text{-C}^2$ -Achse gegenseitig ausweichen, und die Kopplung verringert sich drastisch gegenüber **2** ($J_{\text{NF}} = 22.4 \text{ Hz}$).

Die gefundenen Kopplungen bei den Fluorsilanen des Typs II könnten analog einem *through-space*-Mechanismus nach MALLORY^[9,10] zugeordnet werden. Warum sind jedoch die Kopplungen

bei den flexibleren Amino-Fluorsilanen des Typs I gleich groß? Dort könnten sich die Elektronenpaare analog zu **72** ausweichen.

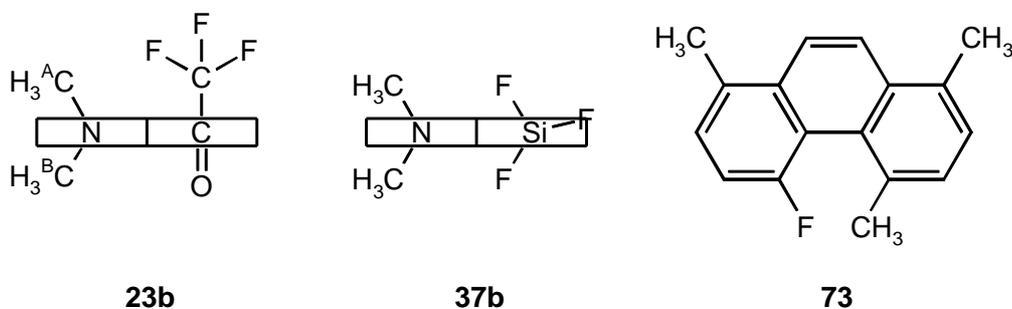
Andererseits sind auch die von TOMODO *et al.*^[40] beschriebenen Verbindungen flexible *ortho*-substituierte Benzylamine. Trotzdem nehmen die Substituenten eine *cisoid*e Konformation¹⁷⁾ ein, die zu einem effektiven Kopplungsweg führt. Die von den Autoren beschriebene „*attractive nonbonded interaction*“ durch Orbitalwechselwirkungen kann die Tendenz zur Abstoßung bei *ortho*-substituierten Benzylaminen offenbar kompensieren.

Möglicherweise gehorchen die Typ I-Verbindungen einem solchen Mechanismus.

Wie dem auch sei, die angeführten Beispiele zeigen, dass vielfältige Kopplungswege möglich sind. Das Postulat einer Bindung zwischen N- und Si-Atomen muss dazu nicht bemüht werden. Eine solche ist bei den Fluorsilanen auch deshalb unwahrscheinlich, weil keine ¹⁵N, ²⁹Si-Kopplungen beobachtet wurden.

3.3.8.4 ¹³C, ¹⁹F-Kopplungen

Im Trifluormethylketon **23b** befinden sich in Folge gehinderter Rotationen die beiden N-Methylgruppen gegenüber der CF₃-Gruppe und dem Carbonylsauerstoff in unterschiedlicher Umgebung (Schema 32).



Schema 32

Die Methylgruppen besitzen daher verschiedene NMR-Resonanzen. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurden ein Singulett und ein Quartett mit $J = 2$ Hz beobachtet.

Die geminalen Methylgruppen im Trifluorsilan **37b** erzeugen ebenfalls ein Quartett mit der gleichen Konstanten $J = 2$ Hz.

¹³C, ¹⁹F-Kopplungen klingen mit zunehmender Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen rasch ab und sind über vier und mehr Bindungen nur noch dann zu beobachten, wenn sich das Fluor-

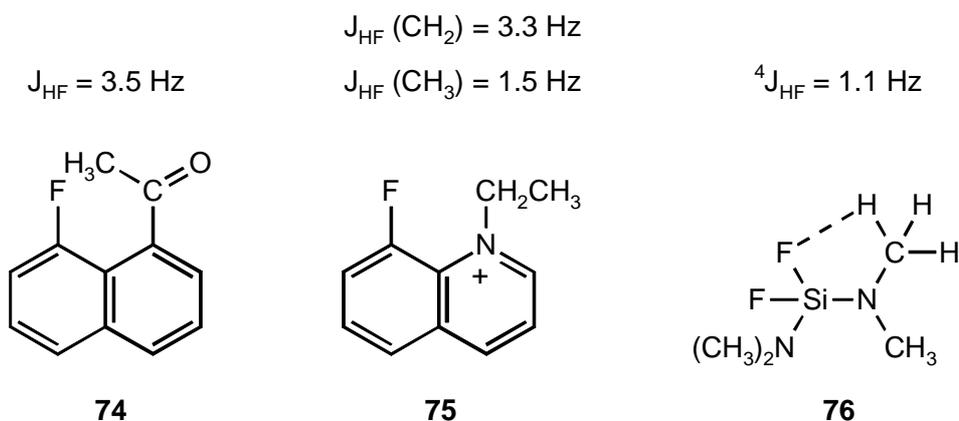
¹⁷⁾ BÖTTCHER^[45] fand z. B. beim [2-(Diphenylphosphinoyl)benzyl]trimethylammonium-tetraphenylborat ebenfalls eine *cisoid*e Konformation. Dabei wurden die abstoßenden sterischen Kräfte durch die Coulombanziehung zwischen den *ortho*-Substituenten überwunden.

atom in räumlicher Nähe zum koppelnden C-Atom befindet^[46]. Ein Beispiel dafür ist **73**^[46], $J_{CF} = 24.0$ Hz (Schema 32), bei dem eine für ${}^5J_{CF}$ zu große Kopplung auftritt. Eine H_3C-F - Bindung ist offensichtlich nicht vorhanden und deshalb ein *through-space*-Mechanismus sehr wahrscheinlich. Ein solcher könnte wegen der engen Nachbarschaft der Kopplungspartner bei **23b** und **37b** ebenfalls wirksam werden¹⁸⁾.

Dass die Kopplungen dabei wesentlich kleiner ausfallen, überrascht nicht, da der für eine effektive Orbitalwechselwirkung nötige, sterisch erzwungene Abstand zwischen den C- und F-Atomen größer ist als bei **73**.

3.3.8.5 1H , ${}^{19}F$ - Kopplungen

Im 1H -NMR-Spektrum des Trifluorsilans **37b** erzeugt die Dimethylamino-Gruppe ein Quartett mit $J = 1.4$ Hz. Über Bindungen läge nach Formel **B**, **C** eine ${}^4J_{HF}$ - und nach Formel **A** eine ${}^7J_{HF}$ -Kopplung vor. *through-space*-Kopplungen zwischen 1H - und ${}^{19}F$ -Atomen sind ebenfalls bekannt. Schema 33 zeigt dafür zwei Beispiele (**74**, **75**)^[47] und die Vergleichsverbindung **76**^[48] mit einer ${}^4J_{HF}$ -Kopplung.



Schema 33:

Die Vergleiche zeigen, dass die gefundene Kopplung keinem bestimmten Kopplungsmechanismus zugeordnet werden kann.

¹⁸⁾ Dann wäre das Quartett ($J = 2$ Hz) bei **23b** der $C^A H_3$ - und das Singulett der $C^B H_3$ -Gruppe (Schema 32) zuzuordnen.

3.3.8.6 ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen

Mit Ausnahme der beiden *tert*-butylsubstituierten Phosphinoamine des Typs I, **42** und **43a**, treten bei allen dargestellten Phosphinoaminen ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen auf. Sie lassen sich gleichermaßen gut in den ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Spektren beobachten und sind in Tab. 15 aufgeführt:

Tab. 15: ^{15}N , ^{31}P -Kopplungen

Nr.	Verbindung	Kopplungspartner		Kopplung m^a , J_{AB} [Hz]	NMR
		A	B		
5a	L^1PPh_2	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 4.3$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 5$	
5b	L^2PPh_2	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 11.9$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 12$	
45	[8-(NMeiPr)- Naph]PPh ₂	$\underline{\text{N}}\text{iPrMe}$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 9.2$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{iPrMe}$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 11$	
46	[8-(NEt ₂)- Naph]PPh ₂	$\underline{\text{N}}\text{Et}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 8.7$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Et}_2$	$\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 9$	
43b	$\text{L}^2\text{P}t\text{Bu}$	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}t\text{Bu}$	d, $J_{\text{NP}} = 10.3$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}t\text{Bu}$	d, $J_{\text{NP}} = 11$	
44a	L^1_3P	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}$	d, $J_{\text{NP}} = 3.4$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}$	d, $J_{\text{NP}} = 4$	
44b	L^2_3P	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}$	d ^b , $J_{\text{NP}} = 22.6$	^{31}P -NMR ^{15}N -NMR
		$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}$	d, $J_{\text{NP}} = 23$	
52b	$\text{L}^2\text{P}^+\text{MePh}_2 \text{I}^-$	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}^+\text{MePh}_2$	d, $J_{\text{NP}} = 1$	^{15}N -NMR
57b	$\text{L}^2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	$\underline{\text{N}}\text{Me}_2$	$\underline{\text{P}}(\text{O})(\text{OEt})_2$	d, $J_{\text{NP}} = 2$	^{15}N -NMR

a: Zu den beobachtbaren Multiplizitäten im ^{31}P -NMR-Spektrum in Folge der ^{15}N -Dotierung von 20% bei den Bis- und Trisverbindungen vergl. Kap. 3.2. b: Dabei wurde auch das intensitätschwächere Triplett mit derselben Kopplungskonstante beobachtet.

In der Literatur sind ^{15}N , ^{31}P -Kopplungskonstanten kaum und solche *geeigneter* Vergleichsverbindungen nicht vorhanden. Der $^1J_{\text{NP}}$ -Wert des Phosphorigsäuretriamids^[49] $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ wird mit 60.1 Hz angegeben. $^2J_{\text{NP}}$ -Kopplungen^[50] sind in der Regel bereits kleiner als 10 Hz. Die gefundenen Werte scheinen daher für $^4J_{\text{NP}}$ -Kopplungen zu groß zu sein. Die ähnliche Geometrie legt es nahe, die in Tab. 15 aufgeführten Daten wie die Kopplungen bei den bereits vorgestellten Verbindungen MALLORYS^[10] als *through-space*-Kopplungen zu interpretieren.

Danach erzwingen bei den Phosphinoaminen des Typs II das starre Naphthalinsystem und die Substituenten am N- und P-Atom die Ausrichtung der beiden freien Elektronenpaare aufeinander zu in den *peri*-Raum. Deren Wechselwirkung führt zu den beobachteten Kopplungen. Die Substitution der Methylgruppen am N-Atom durch die räumlich anspruchsvollere Ethyl- oder Isopropylgruppe beeinflusst die Größe der Kopplungskonstanten unwesentlich (**5b**, **45**, **46**). Das Anwachsen des sterischen Drucks ist für eine effektivere Überlappung der Orbitale der Elektronenpaare offenbar zu gering. Anders wirkt sich jedoch der Ersatz der beiden Phenylreste am P-Atom durch L^2 aus (vgl. **5b** mit **44b**). Die Kopplungskonstante verdoppelt sich und erreicht 23 Hz. Dafür könnten einerseits rein sterische Effekte, andererseits die erhöhte Elektronendichte (zwei zusätzli-

che Elektronenpaare im *peri*-Raum, die mit dem Orbital des P-Atoms überlappen) verantwortlich sein. Zur Antwort auf die Frage, welchen Anteil diese beiden möglichen Ursachen am Effekt besitzen, reicht der Vergleich der Daten mit denen des Phosphins **43b** *allein* nicht aus. Damit liegt zwar ein Phosphin mit nur zwei Liganden L^2 vor, aber ebenfalls eine *tert-Butylgruppe*. Damit sind gleichzeitig zwei strukturelle Parameter verändert. Die Analyse der Daten der vollständigen Reihe $L^2P(tBu)_2$, L^2_2PtBu und L^2_3P könnte helfen, die Beiträge der sterischen und elektronischen Einflüsse einzuschätzen. Leider war das erste Glied der Reihe, die Di-*tert*-butylphosphino-Verbindung, präparativ nicht zugänglich.

Fehlt das freie Elektronenpaar des P-Substituenten wie im Phosphonsäureester **57b** und in den Derivaten **52b**, **48b** und **50b**, so verringern sich die Kopplungskonstanten drastisch (2 bzw. 1 Hz) oder verschwinden ganz (Oxid **48b** und Sulfid **50b**).

Der sterische Druck auf die freien Elektronenpaare ist bei den flexibleren Systemen der Phosphine **5a** und **44a** gegenüber den Naphthylverbindungen geringer. Die gefundenen Kopplungskonstanten sind mit 4-5 Hz dementsprechend kleiner, aber immerhin vorhanden. Der sterische Anspruch der Aryl-Substituenten am P-Atom reicht aus, das Elektronenpaar zum *ortho*-Substituenten hin auszurichten. Im festen Zustand wurde dies durch eine Röntgenstrukturanalyse^[5b] bei **44a** bestätigt.

3.3.9 Verhalten der Phosphinoamine gegen Säure

3.3.9.1 Vorbemerkungen

Das Verhalten der Phosphinoamine gegen zugesetzte Säure wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurden schrittweise steigende Mengen an Trifluoressigsäure in die NMR-Röhrchen mit den Messlösungen der Substanzen gegeben. Bei den Verbindungen des Typs I war dies nur eingeschränkt möglich, da sich einige Lösungen nach der Säurezugabe in zwei Phasen trennten.

In überschüssiger Säure können bei den Phosphinoaminen grundsätzlich die folgenden Spezies auftreten:

1. Protonierung nur am N-Atom: Phosphino-Ammonium-Ionen.
2. Protonierung nur am P-Atom: Amino-Phosphonium-Ionen.
3. Protonierung nur am P-Atom und nucleophiler Angriff der Aminogruppe auf den Phosphoniumphosphor mit Ringschluss: cyclisches Ammonio-Phosphoran.
4. Protonierung sowohl am N- als auch am P-Atom: Phosphonio-Ammonium-Ionen; außerdem weitere Mehrfachprotonierung bei den Phosphinoaminen mit zwei oder drei Aminogruppen.
5. Monoprotonierung unter Bildung einer $[N-H-P]^+$ -Wasserstoffbrücke.
6. Dynamische Gleichgewichte zwischen den Spezies 1. bis 5. in Lösung.

3.3.9.2 Phospinoamine des Typs I

Tab. 16 enthält die Daten der Typ I-Verbindungen in saurer Lösung. Die dort nicht aufgeführten ^1H -NMR-Befunde befinden sich in der Datensammlung im [Kap. 5](#).

Tab. 16: Typ I-Verbindungen: Verhalten gegen Säure

Nr.	Verbindung	H ⁺ -Äq.	^{31}P -NMR	$\Delta\delta_{\text{P}}(\text{H}^+)^{\text{a}}$	^{15}N -NMR	$\Delta\delta_{\text{N}}(\text{H}^+)^{\text{b}}$
20a	L ¹ Me	10	-	-	-337.3s	+16.2
42	L ¹ P(<i>t</i> Bu) ₂	2.5	20.51br s	+7.77	-339.3s	+12.0
43a	L ² P(<i>t</i> Bu)	5.5	-17.88m, 13	-5.00	-338.4s	+14.9
41a	PPh ₃ ^c	6	5.65d, 467	+10.14	-	-
59	P(<i>o</i> -Tol)Ph ₂ ^c	5	0.50br s	+12.97	-	-
60	P(<i>o</i> -Tol) ₂ Ph ^c	6	-6.12d, 486	+14.26	-	-
61	P(<i>o</i> -Tol) ₃ ^c	5	-13.1d, 490	+15.8	-	-
5a	L ¹ PPh ₂	1	-15.79br s	+1.33	-	-
		5	-11.82d, 8.6	-2.64	-338.6s	+12.3
44a	L ³ P	1	-34.34d, 3.8 ^d	+0.23	-345.6br d, 3	+5.4
62	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)PPh ₂	2.5	-19.3t, 24 ^c	+8.05	-	-
		7	-12.67t, 9.7 ^c	+14.68	-	-

a: in ppm; $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{H}^+) = \delta_{\text{P}}(\text{H}^+) - \delta_{\text{P}}$. b: in ppm; $\Delta\delta_{\text{N}}(\text{H}^+) = \delta_{\text{N}}(\text{H}^+) - \delta_{\text{N}}$. c: Die Messwerte stellte Prof. Schiemenz zur Verfügung. d: $\{^1\text{H}\}$.

An den Daten der Reihe **41a**, **59**, **60** und **61** lassen sich die Kriterien einer P-Protonierung bei Triarylphosphinen ablesen. In den ^{31}P -NMR-Spektren tritt mit überschüssiger Säure eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von ca. 500 Hz auf. Außerdem sind die Resonanzen der protonierten gegenüber den freien Phosphinen um $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{H}^+) = +10.14$ bis $+15.8$ ppm zu tiefem Feld verschoben.

Kriterien für eine N-Protonierung wurden aus den NMR-Daten des Amins **20a** abgeleitet. Die ^1H -NMR-Signalgruppen der Methylen- und Methylprotonen sind in Folge der Kopplung mit dem N⁺H-Proton jeweils zum Dublett aufgespalten ($^3J_{\text{HH}} \approx 5$ Hz, s. [Tab. 3](#)), und das Ammonium-N-Atom zeigt sich gegenüber dem des freien Amins mit $\Delta\delta_{\text{N}}(\text{H}^+) = +16.2$ ppm entschirmt.

Die Zugabe von bis zu 10 Äquivalenten Säure zu den Messlösungen in CDCl_3 (ca. 1/3 des Volumens) stellt natürlich einen massiven Eingriff in die Qualität des Lösungsmittels dar. Möglicherweise werden die geänderten chemischen Verschiebungen z. T. durch das veränderte Lösungsmittelgemisch verursacht.

Die ^{31}P -NMR-Resonanz des difluorsubstituierten Phosphins **62** weist bei 2.5 Äquivalenten Säure eine Tieffeldverschiebung von $+8.05$ ppm auf, die im stärker sauren Milieu auf $+14.68$ ppm anwächst. Dies ist ein weiterer¹⁹⁾ Hinweis darauf, dass mehr als ein Aliquot Säure zu einer dauerhaften (gegenüber der NMR-Zeitskala), stabilen Protonierung nötig sein kann. Reicht die Säuremenge dazu nicht aus, bestimmen die dynamischen Prozesse des Gleichgewichts zwischen Säure und Phosphin einerseits und dem Phosphonium-Ion andererseits die Lage einer gemittelten chemischen Verschiebung.

¹⁹⁾ Dieser Aspekt wurde im [Kap. 3.3.2](#) im Zusammenhang mit der Protonierung von Aminen bereits angesprochen.

In Übereinstimmung mit der Theorie MALLORYS verringert sich die ^{19}F , ^{31}P -Kopplung mit zunehmender Beanspruchung des freien Elektronenpaares des basischen Phosphin-Phosphoratoms durch ein Proton. Der *through-space*-Charakter geht weitgehend verloren, und J_{FP} erreicht mit 9.7 Hz den Bereich der 3J -Kopplungen.

Das Phosphinoamin **42** konnte nur mit bis zu 2.5 Äquivalenten Säure vermessen werden. Die Daten sprechen für einen dynamischen Prozess. Sowohl die ^{15}N - als auch die ^{31}P -NMR-Resonanz ist zu tiefem Feld verschoben. Das letztere Signal ist etwas verbreitert und zeigt keine P, H-Kopplung. Die ^1H -NMR-Signale der Alkylprotonen am N- und P-Atom weisen kräftige Tieffeldshifts auf.

Die Absorption des Bis[(dimethylaminomethyl)aryl]phosphins **43a** (5.5 H^+ -Äq.) ist im ^{31}P -NMR- zu hohem und im ^{15}N -NMR-Spektrum zu tiefem Feld verschoben. Zusammen mit der fehlenden P, H-Kopplung und eindeutigen ^1H -NMR-Befunden (s. Kap. 5.2.8.1) sprechen die Daten für eine Phosphino-Ammonium-Spezies mit einem oder zwei protonierten N-Atomen.

5a liegt in Gegenwart von fünf H^+ -Äquivalenten ebenfalls ausschließlich in der N-protonierten Form vor.

Die Daten des mit einem Säureäquivalent vermessenen **44a** sprechen für einen dynamischen Prozess, an dem die drei N-Atome beteiligt sind. Die ^{31}P -NMR-Signale sind bezüglich ihrer Lage und der P, N-Kopplung praktisch unverändert. Das ^{15}N -NMR-Spektrum enthält ebenso wie vor der Protonierung nur die Resonanzen *einer* Sorte von N-Kernen. Die Signale sind dabei verbreitert und um +5.4 ppm tieffeldverschoben. Vermutlich wird das Proton rasch zwischen den N-Atomen (intra- oder intermolekular) ausgetauscht. Im Mittel bleiben stets zwei freie Elektronenpaare von Aminogruppen übrig, so dass die *through-space*-Kopplung erhalten bleibt.

Bei höheren Säurekonzentrationen war keine Messung möglich.

3.3.9.3 Phosphinoamine des Typs II

Die NMR-Daten der Typ II-Phosphinoamine in saurer Lösung sind in Tab. 17 aufgeführt:

Tab. 17: Phosphinoamine vom Naphthalin-Typ: Verhalten gegen Säure

Nr.	Verbindung	H ⁺ -Äq.	¹ H-NMR P ⁺ H	³¹ P-NMR	Δδ _P ^c	¹⁵ N-NMR	Δδ _N ^d
41b	NaphPPh ₂ ^e	8.5	-	1.02d, 512	+14.39	-	-
63	Naph ₂ PPh ^e	12	-	-6.06d, 497	+16.35	-	-
64	Naph ₃ P ^e	9	-	-14.35d, 487	+17.92	-	-
4	(8-F-Naph)PPh ₂ ^e	8	-	11.65dd, 531, 44	+11.20	-	-
20b	L ² Me	9	-	-	-	-334.9s	+10.3
5b	L ² PPh ₂	1	-	1.79br s ^a	+1.15	-342.3d, 4	+4.4
		2 ^a	8.46br s	2.90br d, 492	+2.26	-	-
		5	8.75d, 568	7.26dm, 569	+6.62	-	-
		6	-	-	-	-341.8s	+4.9
		10.7	8.65d, 563	7.84dm, 563	+7.20	-342.1s	+4.6
43b	L ² P(<i>t</i> Bu)	1	7.70d, 495	44.03dm, 496	+16.57	-	-
		3.3	7.29d, 482	46.65dm, 482	+19.19	-	-
		7	-	-	-	-344br	-
		11	7.25d, 481	47.28br s ^b 47.41d, 482	+19.82	-	-
44b	L ² ₃ P	23	10.43d, 690	13.58d, 8.9 ^b	+7.70	-347.1d, 10	+1.7
14	NaphN(Me) <i>i</i> Pr	9.5	-	-	-	-318.8s	+11.7
45	{8-[N(Me) <i>i</i> Pr]- Naph}PPh ₂	1	-	-	-	-324.0d, 20	+6.2
		4.4	12.63d, 136	-12.41d, 40 ^b -12.01d, 145	-10.40	-315.9d, 40	+14.3
		4.7	12.57d, 148	-	-	-	-
		11	12.40d, 179	-10.44d, 181	-8.43	-	-
		13	12.40d, 177	-10.57d, 175	-8.56	-317.4d, 36	+12.8
12	NaphNEt ₂	8.5	-	-	-	-313.8s	+11.7
46	[8-(NEt ₂)- Naph]PPh ₂	1	-	-	-	-320.4d, 12	+7.0
		5.3	13.08d, 82.3	-14.91d, 44 ^b	-15.17	-312.8d, 44	+14.6
		13	12.98d, 107	-13.81d, 108	-14.07	-313.5d, 43	+13.9

a: TosOH. b: {¹H}. c: in ppm; Δδ_P = δ_P(H⁺) - δ_P. d: in ppm; Δδ_N = δ_N(H⁺) - δ_N. e: Die Messwerte stellte Prof. Schiemenz zur Verfügung.

Analog zum Kap. 3.3.9.2 lassen sich die Kriterien für den Ort der Protonierung bei den Phosphinoaminen des Typs II aus den Daten der Vergleichsverbindungen ableiten.

P-Protonierung: In überschüssiger Säure beträgt Δδ_P bei **41b**, **63** und **64** +14 bis +18 ppm; bei **4** ist Δδ_P = +11.2 ppm etwas kleiner. Die ¹J_{PH}-Kopplung liegt um 500 Hz.

N-Protonierung: Die Referenzen **20b**, **14** und **12** absorbieren in saurer Lösung um Δδ_N = +10.3 bzw. +11.7 ppm bei tieferem Feld. Die α-Protonen der N-Alkylgruppen koppeln mit N⁺H (³J_{HH} = ca. 5 Hz), und ihre ¹H-NMR-Signale sind kräftig zu tiefem Feld verschoben (vgl. Tab. 3).

Die Daten in Tab. 17 zeigen, dass sich die Phosphinoamine gegenüber Säure nicht einheitlich verhalten.

Bei den dimethylamino-substituierten Phosphinen **5b**, **43b** und **44b** sind die Kriterien der P-Protonierung erfüllt: Die δ_{H} -Werte der Me_2N -Gruppen sind kaum verändert (vgl. Tab. 18). Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen von ca. 500 Hz lassen sich sowohl in den ^1H - als auch in den ^{31}P -NMR-Spektren detektieren. δ_{P} ist verglichen mit der entsprechenden Messung in neutraler Lösung stets größer. Bei **5b** und **44b** liegt $\Delta\delta_{\text{P}}$ im Bereich des *peri*-substituierten Phosphins **4**, während $\Delta\delta_{\text{P}}$ des Bis[(dimethylamino)aryl]phosphins **43b**, vermutlich in Folge des Einflusses der *tert*-Butylgruppe (vgl. Kap. 3.3.8.6), fast das Dreifache beträgt.

Bei **45** und **46** (modifiziertes Substitutionsmuster am Stickstoff) sprechen die chemischen Verschiebungen für eine N-Protonierung: In saurer Lösung sind die ^{15}N -NMR-Absorptionen der Stickstoffatome und die ^1H -NMR-Signale der α -Protonen der N-Alkylgruppen jeweils kräftig zu tiefem Feld verschoben (Tab. 18).

Tab. 18: Phosphinoamine vom Naphthalin-Typ. Verhalten gegen Säure. ^1H -NMR.

Nr.	Verbindung	H^+ -Äq.	^1H -NMR			$\Delta\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$	
			NCH_3	NCH_2	NCH	NCH_3	NCH_2/NCH
5b	L^2PPh_2	0	2.27s	-	-	0	-
		11	2.35s	-	-	+0.08	-
45	{8-[N(Me) <i>i</i> Pr]-Naph}PPh ₂	0	1.99s	-	3.28	0	-
		4.4	3.03d, 2.5	-	3.97	+1.04	+0.69
		13	2.91d, 2.9	-	3.85	+0.92	+0.57
46	[8-(NEt ₂)-Naph]PPh ₂	0	-	2,84dq, 2,99dq	-	0	-
		5.3	-	3,57m, 3,83m	-	-	+0.73, +0.84
		13	-	3,49m, 3,77m	-	-	+0.65, +0.78
43b	$\text{L}^2_2\text{P}(t\text{Bu})$	0	2.27s, 2.59s	-	-	0	-
		11	2.48br s	-	-	+0.21, -0.11	-
44b	L^2_3P	0	1.45s, 2.69s	-	-	0	-
		23	1.48s, 2.80s	-	-	+0.03, +0.11	-

a: in ppm; $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{H}}(\text{H}^+) - \delta_{\text{H}}$.

Dabei ist die $^3J(\text{H}-\text{N}^+-\text{C}-\text{H})$ -Kopplung innerhalb der Multipletts der Methin- bzw. Methylenprotonen schlecht zu beobachten; bei **45** tritt sie mit $^3J(\text{H}-\text{N}^+-\text{CH}_3) = 2.5 - 2.9$ Hz auf.

Bemerkenswert sind die *Hochfeldshifts* der ^{31}P -NMR-Signale: Im Kap. 3.3.7.2 wurde erwähnt, dass der hochfeldverschiebende *ortho*-Effekt der Naphthylreste durch einen *peri*-Substituenten mit freiem Elektronenpaar aufgehoben wird. Wird das freie Elektronenpaar durch ein Proton besetzt, so entfällt diese Kompensation, und der *ortho*-Effekt verschiebt die Signale zu hohem Feld.

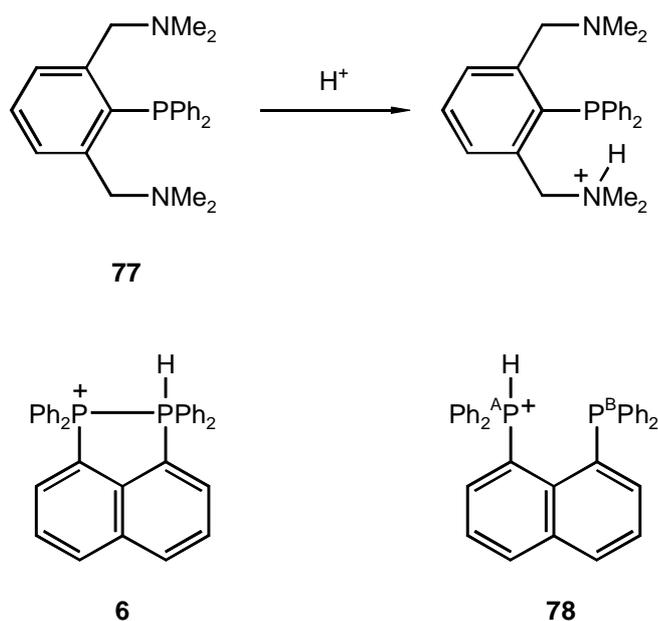
Im Falle einer ausschließlich N-protonierten Form der Phosphinoamine sollte erstens die *through-space*-P, N-Kopplung drastisch abnehmen oder gänzlich fehlen (dies gilt auch für die P-protonierte Form) und zweitens keine P, H-Kopplung auftreten.

Bei **5b** nimmt die P, N-Kopplung bei steigender Säurezugabe zunächst auf 4 Hz ab und verschwindet dann. Bei **44b** und **4** gehen die *through-space*-Kopplungen von 23 bzw. 193.9 Hz auf 9-10 bzw. 44 Hz in überschüssiger Säure zurück. Die ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Signale von **43b** sind in saurer Lösung stark verbreitert und in Bezug auf die Kopplungen nicht interpretierbar.

Die J_{PH} - und J_{PN} -Kopplungen von **45** und **46** liefern überraschende Werte und scheinen teilweise den o. g. Ergebnissen zu widersprechen, die aus δ_{N} und δ_{P} abgeleitet wurden: In den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren erscheinen in Gegenwart von 11-13 H^+ -Äquivalenten P, H-Kopplungen von ca. 180 bzw. ca. 110 Hz. Diese sind wesentlich kleiner als die bei der P-Protonierung gefundenen Werte. Außerdem *vergrößert* sich J_{PN} von ca. 10 (ohne Säure) über 20 (**45**, 1 H^+ -Äq.) auf ca. 40 Hz (4.4 bis 13 H^+ -Äq.)!

Wie können diese Befunde interpretiert werden? Die Annahme eines raschen Protonenaustausches zwischen N und P könnte sowohl die gegenüber der reinen P-Protonierung reduzierte P, H-Kopplung als auch die $\Delta\delta_{\text{N}}$ -Werte erklären. Dann wären die beobachteten Werte J_{PH} und δ_{N} als gemittelte Größen eines Gleichgewichts zu verstehen, in dem die N-protonierte Form bevorzugt wird. Dem steht jedoch die gleichzeitig auftretende, große P, N-Kopplung entgegen, da für beide Formen des Protonierungsgleichgewichts das Fehlen oder zumindest die Reduzierung der *through-space*-Kopplung erwartet wird.

Offensichtlich ist das P-Atom an der Bindung zum Proton beteiligt und die N-H-Bindung schwächer [**45**: $^3J(\text{H}-\text{N}^+-\text{CH}_3) = 2.5 - 2.9 \text{ Hz}$] als bei der reinen N-Protonierung [**14**: $^3J(\text{H}-\text{N}^+-\text{CH}_3) = 4.8 \text{ Hz}$]. Außerdem führt die Protonierung zu einem effizienteren Kopplungsweg zwischen P und N. Die Vermutung liegt nahe, dass bei **45** und **46** eine $[\text{NHP}]^+$ -Wasserstoffbrücke existiert. Eine solche könnte die ungewöhnlichen Effekte erklären; beweisen lässt sie sich vorerst nicht. Dazu reicht das Datenmaterial noch nicht aus. Weitere Vergleichsverbindungen und eine theoretische Grundlage für einen verbesserten Kopplungsmechanismus über ein Proton hinweg wären erforderlich.



Schema 34

Immerhin kennt die Literatur einige vergleichbare Phänomene: CORRIU *et al.*^[8b] fanden bei **77** in überschüssiger Salzsäure, dass eine Monoprotonierung an einem N-Atom stattfindet. Die bei 168 K auftretende P, H-Kopplung von 110 Hz interpretierten sie als [NHP]⁺-Wasserstoffbrücke (Schema 34).

Ein Beispiel für die Existenz einer *through-space*-Kopplung, bei der ein Kopplungspartner protoniert ist, bietet das Bisphosphin **3** (Schema 2): PRINGLE *et al.*^[11] fanden für **3** im festen Zustand zwei ³¹P-NMR-Signale (−18.0 und −10.2 ppm) und eine *through-space*-P, P-Kopplung von 199 Hz. In Lösung beobachteten sie bei Raumtemp. nur ein Signal bei −14.7 ppm.

In Gegenwart von einem Äquivalent Säure trat bei −4.9 ppm ein Dublett mit $J_{PH} = 288$ Hz auf. Bei −80 °C beobachteten sie ein AB-Muster der anisochronen P_A- ($\delta = 8.2$ ppm) und P_B-Signale ($\delta = -19.6$ ppm) mit $J_{PP} = 110$ Hz. Die Resonanz von P_A wies dabei eine P, H-Kopplung von 576 Hz auf.

Die Autoren interpretierten die Tieftemperaturdaten im Sinne der cyclischen Spezies **6** (Schema 34). Bei Raumtemp. würde dann ein rascher intramolekularer Austausch des Protons erfolgen.

Die Existenz von **6** ist jedoch auf Grund der Daten eher unwahrscheinlich: $\delta(P_A)$ müsste bei weit höherem Feld im Bereich der Phosphorane liegen. $\delta(P_A)$ befindet sich vielmehr im Bereich von Phosphonium-P-Atomen und $\delta(P_B)$ in dem *ortho*-arylsubstituierter Phosphine, so dass die Struktur **78** (Schema 34) besser mit den Daten übereinstimmt.

Die Kopplungskonstante $J_{PH} = 288$ Hz spricht in der Tat für einen dynamischen Prozess des raschen Protonenaustausches zwischen beiden P-Atomen. Der Wert entspricht dann der gemittelten Größe ($576/2 = 288$) zwischen dem Phosphin-Phosphor (0 Hz) und dem Phosphonium-Phosphor (576 Hz). Im Mittel sind beide P-Atome chemisch und magnetisch äquivalent; eine P, P-Kopplung wird daher nicht beobachtet. Bei tiefer Temperatur ist das Proton bei P_A fixiert, und dennoch tritt eine beträchtliche *through-space*-Kopplung ($J_{PP} = 110$ Hz) auf.

Diese ist jedoch im Unterschied zu den analogen Kopplungen bei **45** und **46** gegenüber der Messung des neutralen Phosphins *verkleinert*.

Zum besseren Verständnis der NMR-Daten von **45** und **46** in saurer Lösung wären entsprechende Daten monoprotonierter, *asymmetrisch* substituierter 1, 8-Bis[di(alkyl/aryl)amino]- und Bis[di(alkyl/aryl)phosphino]naphthaline hilfreich.

4 Abschließende Betrachtungen und Zusammenfassung der Ergebnisse

In der Literatur herrscht Uneinigkeit darüber, wie die experimentellen Daten von *ortho*- und *peri*-substituierten Benzyl- bzw. 1-Naphthylaminen zu bewerten sind, bei denen die Zentralatome der Substituenten (insbesondere Si und P) potenziell als Elektronenakzeptor fungieren können. Die eine Seite interpretiert die Befunde als Ausdruck von intramolekularen Donor-Akzeptorwechselwirkungen zwischen den N- und Si- oder P-Atomen, die zu dativen Bindungen und hypervalenten Zentralatomen führen (Formel C). Im Zuge einer wachsenden Zahl von Publikationen zu diesem Thema wurde das Konzept der Hypercoordination auf Dimethylamino-Verbindungen gleicher Molekülgeometrie ausgedehnt, deren Zentralatome gar keine oder sehr schlechte Akzeptor-Eigenschaften haben (z. B. Phosphine und Hydridosilane).

Die Hauptargumente der Befürworter der Hypervalenz sind: 1. Die Summe der van der Waals-Radien der beteiligten Atome wird unterschritten. 2. Die starre Gerüstgeometrie des Naphthalin-systems erzwingt die räumliche Nähe der *peri*-Substituenten und damit die Ausbildung von D→A-Bindungen. 3. Bei den Benzylsystemen nimmt die Dimethylamino-Gruppe eine zum *ortho*-Substituenten *cisoid*e Konformation ein. 4. Die Signale der Akzeptor-Atome werden in den entsprechenden Kernresonanzspektren gegenüber Vergleichsverbindungen, denen der Donor-Substituent fehlt, zu hohem Feld verschoben. 5. Das Auftreten anisochroner ¹H-NMR-Signale der Dimethylamino-Gruppen bei chiralen Verbindungen spreche eindeutig für eine durch Aufcoordination verursachte Differenzierung.

Die Vertreter der Gegenseite zogen aus den Daten einerseits entgegengesetzte Schlüsse und untersuchten andererseits die Argumente durch zahlreiche Gegenproben auf ihre Beweiskraft. Sie zogen das Fazit, dass die in der Diskussion stehenden Verbindungen am Besten durch die Allok-tett-Formel A beschrieben werden. Dabei sind die folgenden Argumente ausschlaggebend: 1. Die Summe der van der Waals Radien wird intramolekular auch bei solchen Substituenten unterschritten, die nicht zur Hypervalenz befähigt sind. Die Unterschreitung stellt daher kein Kriterium für bindende Interaktionen dar. 2. Die gefundenen D-A-Abstände sind verglichen mit analogen covalenten Bindungslängen für bindende Wechselwirkungen viel zu groß. 3. Das Charakteristikum der starren Gerüstgeometrie des Naphthalin-systems sei, dass sie eine Annäherung der *peri*-Substituenten auf Bindungsabstand *verhindert*, da sonst hohe Energiebeträge für die erforderliche Deformation des Gerüsts aufgewendet werden müssten. 4. Die *cisoid*e Konformation in Benzylaminen kann durch Coulombanziehungen oder sterische Faktoren bestimmt werden. 5. Die Hochfeldshifts der ³¹P-NMR-Signale werden in Arylphosphinen *generell* durch *ortho*-Substituenten bewirkt (*ortho*-Effekt). Dies zeigten Vergleiche mit geeigneten Referenzsubstanzen, die statt eines Donor-einen Alkyl-Substituenten tragen. 6. Bei chiralen (und achiralen wie z. B. L²₂CHOH **30b**) Dimethylamino-1-naphthyl-Verbindungen kann allein die Hinderung der Rotation um die exocyclischen Bindungen die Anisochronie der Signale der N-Methylgruppen verursachen.

Bisher hat man nach Auswirkungen von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hauptsächlich nur am Akzeptor gesucht und dabei den Donor vernachlässigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Defizit behoben und die ^{15}N -NMR-Spektroskopie daraufhin untersucht, ob sie einen klärenden Beitrag zum o. g. Disput zu leisten vermag. Dazu wurden exemplarische Vertreter *ortho*- und *peri*-substituierter Benzyl- bzw. 1-Naphthylamine und geeignete Vergleichsverbindungen ^{15}N -angereichert hergestellt und deren Verhalten im ^{15}N -NMR-Experiment studiert. Dabei zeigte sich, dass die ^{15}N -Kernresonanz eine empfindliche Messmethode und gut geeignet ist, Änderungen in der elektronischen und strukturellen Umgebung der N-Atome anzuzeigen. Eine solche Änderung liegt beim Übergang eines Amin- (Formel **A**) zum Ammoniumstickstoffatom (Formel **B**, **C**) vor und ließ sich durch drastische ^{15}N -NMR-Effekte z. B. beim Übergang vom Aminoalkohol **28b** zum cyclischen Azoniasalz **31** gut verfolgen.

Die Ergebnisse sprechen gegen die Existenz von intramolekularen dativen Bindungen bei den untersuchten Stoffklassen. In keinem Fall wurden Resonanzen cyclisch gebundener Ammonium-N-Atome gefunden, die aus hypervalenten Strukturen resultieren.

Bei einigen Verbindungen wurden teilweise ungewöhnlich große Kopplungen zwischen ^{15}N - und anderen Kernen beobachtet. Diese wurden im Zusammenhang mit verschiedenen Theorien über intramolekulare *nichtbindende* Wechselwirkungen aus der Literatur diskutiert. Dabei wurden sogenannte *through-space*-Kopplungen zwischen N- und P-Atomen nachgewiesen.

Die Analyse der Messdaten protonierter Phosphinoamine erbrachte z. T. überraschende Befunde. Die beobachteten, stark anwachsenden Kopplungen können möglicherweise über intramolekulare Wasserstoffbrücken vermittelt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Die *Schmelzpunkte* wurden mit einem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Flawil, Schweiz) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die *Siedebereiche* beziehen sich bei *Kugelrohrdestillationen* auf die Ofentemperatur, bei der das Destillat in die Vorlage kondensierte.

IR-Spektren: FT/IR-Spektrometer 1600 der Fa. Perkin-Elmer.

¹H-NMR-Spektren:

60 MHz: Varian EM 360 (Fa. Associates, Palo Alto, California).

90 MHz: Varian EM 390 (Fa. Associates, Palo Alto, California).

200 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AC 200 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

300 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AM 300 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

500 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer DRX 500 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$) als interner Standard.

¹³C-NMR-Spektren:

50.3 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AC 200 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

75.5 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AM 300 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

126 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer DRX 500 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$) als interner Standard.

¹⁵N-NMR-Spektren:

50.7 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer DRX 500 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: Nitromethan ($\delta = 0$) als externer Standard.

¹⁹F-NMR-Spektren:

188 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AC 200 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: Trichlorfluormethan ($\delta = 0$) als externer Standard.

²⁹Si-NMR-Spektren:

99 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer DRX 500 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: Tetramethylsilan (TMS) ($\delta = 0$) als interner Standard.

³¹P-NMR-Spektren:

81.0 MHz: FT-Multikernresonanzspektrometer AC 200 (Fa. Bruker, Karlsruhe).

Referenz: 85proz. Phosphorsäure ($\delta = 0$) als externer Standard.

Verschiebungswerte werden stets nach der δ -Konvention in ppm mit negativem Vorzeichen für Signale bei höherem Feld als $\delta = 0$ und Kopplungskonstanten ohne Vorzeichenfestlegung in Hz angegeben. Für Signale, die aus der Kopplung mit ¹⁵N-Kernen resultieren, sind die relativen Intensitäten (Int. %) im Vergleich zu den nicht aufgespaltenen Hauptsignalen (Int. 100%) angegeben. Bei den Messungen mit zugesetzter Trifluoressigsäure wird das Molverhältnis Substanz : Säure aufgeführt.

Massenspektren: Massenspektrometer MAT 8230 (Fa. Finnigan, Bremen).

Reaktionsapparaturen:

Bei allen Synthesen wurden gewöhnliche Standard-Reaktionsgefäße aus Glasbauelementen mit Normschliffen verwendet. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Synthesen wurden die Glasgeräte vor ihrer Verwendung mehrere Tage bei 100 °C gelagert und mehrfach evakuiert und mit Argon gespült.

Bei kleinen Reaktionsansätzen wurden flüssige Reagentien tropfenweise mit einer Spritze durch ein Septum in den Reaktionskolben gegeben. In diesen Fällen wurde die Formulierung „tropfte zu“ beibehalten.

Die *Reagentien und Lösungsmittel* wurden nach gängigen Verfahren^[51,52] gereinigt und getrocknet.

¹⁵N-Isotopenquellen:

¹⁵NH₄Cl (95 Atom-%) VEB Berlin-Chemie (15 18 BmG 087/77 2 2 78 22), 2 x 5 g.

¹⁵NH₄Cl (12.5 Atom-%) Fa. Aldrich, 1 x 25 g.

Die *Benennung der Verbindungen* erfolgte, falls nicht anders angegeben, nach den IUPAC-Nomenklaturregeln unter Zuhilfenahme des Handbuchs von REIMLINGER^[53].

5.2 Versuchsbeschreibungen

5.2.1 Säurechloride

1-Naphthoylchlorid (7b)^[54]

17.1 g (95 mmol) 96proz. 1-Naphthoesäure (Fa. Aldrich) wurden mit 13.8 ml (190 mmol) Thionylchlorid 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich unter Gasentwicklung eine dunkelbraune Lösung. Anschließend wurde das überschüssige Säurechlorid zunächst bei Normaldruck und dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Vak. über eine 11-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Das Destillat, eine gelbliche, viskose Flüssigkeit, erstarrte beim Aufbewahren im Kühlschrank.

Ausb. 16.5 g (91%) (Lit.^[54] 70%).

Sdp. 97-100 °C/0.035 mbar (Lit.^[54] 163 °C/13 mbar; Schmp. 26 °C).

5.2.2 Säureamide und Carbamate

Phenylacetamid (20 Atom-% ¹⁵N) (8a)

5.37 g (100 mmol) Ammoniumchlorid [20 Atom-% ¹⁵N; hergestellt aus 3.09 g (12.5 Atom-% ¹⁵N), 0.73 g (95 Atom-% ¹⁵N) und 1.55 g (0.4 Atom-% ¹⁵N) Ammoniumchlorid] wurden in einem 100-ml-Kolben in 23 ml Wasser gelöst. Der Reaktionskolben wurde mit einem Septum gasdicht verschlossen und mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend tropfte die Hälfte einer Lösung von 8.54 g (214 mmol) Natriumhydroxid in 17 ml Wasser in die Salzlösung. Unter kräftigem Rühren tropften innerhalb von 1 h in je zwölf Portionen abwechselnd 17.6 g (114 mmol) Phenylessigsäurechlorid (7a) (Praktikumspräparat) und die Restlauge in den Kolben. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Kühlung wurde entfernt und der Ansatz über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mit 6 ml 2N Natronlauge und 100 ml Wasser vermischt, der Niederschlag abgesaugt und der feuchte Filterkuchen in 100 ml Ethanol und 0.5 ml 2N Natronlauge in der Siedehitze gelöst. Innerhalb von 2 h fielen aus der abgekühlten Lösung farblose Plättchen, die abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. über Siccapent getrocknet wurden. Aus den eingengten wässrigen und alkoholischen Filtraten wurden drei weitere Kristallfraktionen isoliert.

Ausb. 12.0 g (89%).

Schmp. 153-154 °C (Lit.^[55] 153-154 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, 10.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 3.58$ (s, 2H, CH_2CONH_2), 5.2-6.2 (br. s, 2H, CH_2CONH_2 , austauschbar mit D_2O), 7.24-7.41 (m, 5H, Ar-H).

(30.2 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = 3.50$ (s, 2H, CH_2CONH_2), 4.90 (s, 2H, CH_2CONH_2), 7.29 (m, 5H, Ar-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 30.2 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -274.4$ (quint, $^1J_{\text{ND}} = 14$ Hz).

1-Naphthamid (20 Atom-% ^{15}N) (8b)

3.93 g (73.2 mmol) Ammoniumchlorid [20 Atom-% ^{15}N ; hergestellt aus 0.35 g (95 Atom-% ^{15}N) und 3.58 g (12.5 Atom-% ^{15}N) Ammoniumchlorid] wurden in einem 100-ml-Kolben in 17 ml Wasser gelöst. Der Reaktionskolben wurde mit einem Septum gasdicht verschlossen und mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend tropfte die Hälfte einer Lösung von 6.24 g (156 mmol) Natriumhydroxid in 13 ml Wasser in die Salzlösung. Unter kräftigem Rühren tropften innerhalb von 40 min in je zehn Portionen abwechselnd 15.3 g (80.3 mmol) Säurechlorid **7b** und die Restlauge in den Kolben. Dabei bildete ein sich zusammenballender gelblicher Niederschlag. Die Kühlung wurde entfernt und der Ansatz über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mit 5 ml 2N Natronlauge und 50 ml Wasser vermischt und der Niederschlag abgesaugt. Der klebrige Filterkuchen wurde mit 150 ml Diethylether und 25 ml Ethanol zu einem Brei verrührt, der dann durch eine Glasfritte abgesaugt wurde. Der jetzt farblose Filterkuchen wurde aus 400 ml Ethanol umkristallisiert. Über Nacht fielen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und i. Vak. bei 50 °C 3 h über Siccapent getrocknet wurden. So wurden 7.90 g Produkt vom Schmp. 197-202 °C (Lit.^[56] 204-205 °C) erhalten. Die Mutterlauge wurde auf 150 ml eingengt, filtriert und mit vier Tropfen 2N Natronlauge versetzt. Daraus wurden 1.80 g eines farblosen Pulvers vom Schmp. 193-196 °C isoliert. Aus der nochmals auf ca. 15 ml eingengten und mit 3 ml Wasser versetzten Mutterlauge wurden weitere 0.75 g Produkt vom Schmp. 196-200 °C gewonnen.

Ausb. 10.5 g (84%).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 4.88$ (s, 2H, CONH_2), 7.47-7.61 (m, 3H, Np-H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, Np-H), 7.88-7.99 (m, 2H, Np-H), 8.27-8.32 (m, 1H, Np-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 47.3 mg/0.6 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -269.0$ (s).

***N*-Ethyl-*N*-(1-naphthyl)acetamid (20 Atom-% ¹⁵N) (13)**

Die Präparation des Acetamids **13** ist bei der Synthese des Amins **12** beschrieben (S. 69), bei der es in 13proz. Ausb. als Nebenprodukt anfiel.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.74 (s, 3H, COCH₃), 3.44 (dq, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH^AH^BCH₃), 4.26 (dq, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, CH^AH^BCH₃), 7.30-7.38 (m, 1H, Np-H), 7.46-7.64 (m, 3H, Np-H), 7.81-7.97 (m, 3H, Np-H).

¹³C NMR (75.5 MHz, 66 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = 13.41 (q, CH₂CH₃), 22.42 (q, COCH₃), 43.70 (t, CH₂CH₃), 122.51, 125.63, 126.33, 126.66, 127.37, 128.58, 128.64 (d, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 130.52, 134.73, 138.91, (s, C-1, C-9, C-10), 170.86 (s, COCH₃).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, 66 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = 13.41 (s, CH₂CH₃), 22.42 [d, ²J_{CN} = 7 Hz, (Int. 25%), ¹⁵NCOCH₃], 22.42 [s, (Int. 100%), ¹⁵NCOCH₃], 43.68 [d, ¹J_{CN} = 10 Hz, (Int. 25%), ¹⁵NCH₂CH₃], 43.69 [s, (Int. 100%), ¹⁴NCH₂CH₃], 122.51, 125.63, 126.33, 126.66, 127.37, 128.58, 128.64 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 130.52, 134.73, 138.91, (s, C-1, C-9, C-10), 170.84 [d, ¹J_{CN} = 14 Hz, (Int. 25%), ¹⁵NCOCH₃], 170.86 [s, (Int. 100%), ¹⁴NCOCH₃].

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 41 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -247.3 (s).

IR (KBr): ν = 1657 cm⁻¹ (C=O).

MS (pos. CI-Isobutan), m/z (%): 215 (35) [M⁺+2], 214 (100) [M⁺+1].

MS (HR):

Summenformel	Masse (exp.)	Masse (ber.)	Diff. (mmu)	Int. (%)
¹² C ₁₄ ¹ H ₁₅ ¹⁴ N ¹⁶ O	213.1145	213.1154	-0.9	100
¹² C ₁₄ ¹ H ₁₅ ¹⁵ N ¹⁶ O	214.1126	214.1124	+0.2	35
¹² C ₁₃ ¹³ C ¹ H ₁₅ ¹⁴ N ¹⁶ O		214.1187	-6.1	

***N*-Isopropyl-*N*-(1-naphthyl)acetamid (20 Atom-% ¹⁵N) (17)**

Die Präparation des Acetamids **17** ist bei der Synthese des Amins **14** beschrieben (S. 68), bei der es in 5proz. Ausb. als Nebenprodukt anfiel.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 1.68²⁰⁾ (s, 3H, COCH_3), 5.09 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] 7.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, Np-H), 7.49-7.58 (m, 3H, Np-H), 7.88-7.92 (m, 3H, Np-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 50 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -239.3$ (s).

***N*-(1-Naphthyl)methylcarbammat (20 Atom-% ^{15}N) (10)**

In eine aus 7.1 g (0.31 mol Na) Natrium und 185 ml abs. Methanol hergestellte und auf -30 °C gekühlte Natriummethanolat-Lösung tropfte innerhalb von 30 min eine Lösung von 11.6 g (68 mmol) Amid **8b** in 680 ml heissem abs. Methanol. Dabei trat nach Zugabe von ca. einem Drittel des Volumens eine farblose Fällung auf. Anschließend tropften 3.8 ml (75 mmol) Brom in das auf -40 °C gekühlte Reaktionsgemisch. Die hineinfallenden Bromtropfen entfärbten sich augenblicklich in der Lösung, und der Niederschlag löste sich auf. Die resultierende gelbliche Lösung wurde 20 h im auftauenden Kühlbad gerührt. Nach der Zugabe von 0.75 g Natriumthiosulfat in 5 ml Wasser wurde der Ansatz mit 65 ml 2N Essigsäure neutralisiert. Dann wurden 660 ml Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und 400 ml Wasser dem Rückstand zugefügt. Dabei entstand eine massive Fällung in Form von dünnen, glänzenden Plättchen, die nach 40stdg. Aufbewahren im Kühlschrank durch eine Glasfritte abgesaugt wurde. Der feuchte Filterkuchen wurde in 400 ml siedendem Diethylether gelöst, die dabei entstehende wässrige Phase abgetrennt und die über Magnesiumsulfat getrocknete und filtrierte Etherphase i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei fiel das Produkt als farbloses Pulver an.

Ausb. 12.9 g (95%).

Schmp. 115-117 °C (Lit.^[57] 120-121 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 3H, OCH_3), 6.99 (br. s, 1H, NHCOOCH_3), 7.40-7.57 (m, 3H, Np-H), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, Np-H), 7.84-7.88 (m, 3H, Np-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 61 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -287.2$ (s).

²⁰⁾ Der Literaturwert^[24] von 2.64 ppm beruht möglicherweise auf einem Druckfehler.

5.2.3 Amine

Benzylamin (20 Atom-% ^{15}N) (**9a**)^[58]

Bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfen 60.7 g (380 mmol) Brom in eine Lösung von 76.0 g (1.90 mol) Natriumhydroxid in 630 ml Wasser. In die resultierende gelbliche Lösung wurden innerhalb von 1 h in 15 Portionen 42.3 g (312 mmol) Amid **8a** gegeben, das zunächst auf der Oberfläche schwamm und sich erst langsam auflöste. Die Kühlung wurde entfernt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die schwach trübe, gelbe Lösung wurde mit 6.2 g (39 mmol) Natriumthiosulfat 10 min gerührt und dann bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 130 ml konz. Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von 85 ml entwickelten sich Gasbläschen. Der Ansatz wurde noch 15 min gerührt und dann mit 24 g 50proz. Kalilauge alkalisiert. Die dabei resultierende milchig-trübe Suspension wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und dann filtriert. Das Filtrat enthielt neben der trüben, wässrigen Phase ein gelbes Öl. Der Rückstand im Filter wurde mit 20 ml Wasser und 300 ml Diethylether nachgespült. Die flüssigen Phasen wurden in einem 2-l-Scheidetrichter getrennt und die wässrige mehrfach mit insgesamt 3 l Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des zurückbleibenden gelben Öls i. Vak. über eine 5-cm-Vigreuxkolonne ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit. Eine Teilprobe des Destillats erstarrte beim Stehenlassen an der Luft zu einem farblosen Feststoff vom Schmp. $96\text{ }^{\circ}\text{C}$! Kommerzielles Benzylamin zeigt das gleiche Phänomen.

Ausb. 25.5 g (76%) (Lit.^[58] 80%).

Sdp. $70\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ mbar}$ (Lit.^[58] $184\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.57$ (s, 2H, NH_2 , austauschbar mit D_2O), 3.86 (s, 2H, CH_2NH_2), 7.31 (m_c , 5H, Ar-H).

1-Naphthylamin (20 Atom-% ^{15}N) (**9b**)

Die Lösungen von 11.0 g (54.8 mmol) Carbamat **10** in 135 ml warmem Ethanol und 61.7 g (1.10 mol) Kaliumhydroxid in 220 ml Wasser wurden gemeinsam 1 h unter Rückfluss erhitzt. Von der resultierenden orangefarbenen Lösung wurden 125 ml Ethanol abdestilliert und der Rückstand in 220 ml Wasser gegeben. Nach dreitägigem Aufbewahren im Gefrierfach wurde der erstarrte Ansatz bei Raumtemp. aufgetaut und filtriert. Im Filter blieben farblose Flocken und ein braunvioletter Feststoff zurück. Beide wurden gemeinsam in 150 ml Diethylether gelöst. Das Filtrat wurde dreimal mit je 90 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt, ein schwach violettes Pulver, wurde für die Folgereaktionen verwendet und nicht weiter gereinigt.

Ausb. 7.75 g (99%).

Schmp. 45-47 °C (Lit.^[59] 50 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.12 (br. s, 2H, NH₂, austauschbar mit D₂O), 6.74-6.78 (m, 1H, Np-H), 7.22-7.34 (m, 2H, Np-H), 7.40-7.49 (m, 2H, Np-H), 7.77-7.83 (m, 2H, Np-H).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 87 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -329.0 (s).

(46 mg/0.6 ml [D₆]DMSO): δ = -322.5 (s).

Isopropyl-(1-naphthyl)amin (20 Atom-% ¹⁵N) (16)^[24]

1.89 g (13.2 mmol) Amin **9b** wurden unter Argon mit 4.01 g (23.6 mmol) 2-Iodpropan 50 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der erstarrte Ansatz gemörsert, mit 50 ml Diethylether, 10 ml heissem Cyclohexan und endlich mit 25 ml Dichlormethan nahezu farblos gewaschen. Der pulvrige Rückstand schmolz bei 216-219 °C. Eine Teilprobe wurde abgezweigt und später als Salz **15** charakterisiert (s. S. 70). Aus dem eingeeengten Filtrat der Dichlormethanwäsche wurden nach Zusatz von Petrolether (60/90) 0.51 g gelöstes Salz zurückgewonnen und mit dem Hauptprodukt vereinigt. Anschließend wurde das Salz in einem Scheidetrichter mit 30 ml Dichlormethan und einer Lösung von 3.3 g (82 mmol) Natriumhydroxid in 25 ml Wasser kräftig geschüttelt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige zweimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende klare, violette Öl wurde im Kugelrohr i. Vak. destilliert. Das Destillat war ein gelbliches Öl.

Ausb. 1.93 g (79%) (Lit.^[24] 85%).

Sdp. 165-170 °C/11 mbar (Lit.^[24] 160-162 °C/11 Torr).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 [d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 3.81 [sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 4.18 [br. s, 1H, NHCH(CH₃)₂, austauschbar mit D₂O], 6.61 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Np-H), 7.17-7.23 (m, 1H, Np-H), 7.30-7.47 (m, 3H, Np-H), 7.74-7.80 (m, 2H, Np-H).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 80 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -298.7 (s).

(18 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -298.8 (s).

Benzyldimethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (11a)^[60]

Zu 25.5 g (238 mmol) Amin **9a** floss unter Eiskühlung ein Gemisch von 46.0 ml (1.19 mol) 98proz. Ameisensäure und 10 ml Wasser. Dabei stieg ein dichter, weißer Nebel auf. Nach 1 min entstand eine farblose Lösung, in die dann 46.0 ml (580 mmol) 35proz. Formalinlösung tropften. Dann wurde der Ansatz 18 h unter Rückfluss erhitzt. Ab 80 °C entwickelten sich Gasbläschen, und das Gemisch färbte sich gelb. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 25 ml konz. Salzsäure auf pH 1-2 angesäuert und dann im Rotationsverdampfer bei 80 °C und 30 mbar eingedampft. Dabei blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Abkühlen größtenteils kristallisierte. Der komplette Rückstand löste sich in 50 ml kaltem Wasser. In die Lösung tropfte unter Eiskühlung eine Lösung von 20 g Natriumhydroxid in 60 ml Wasser. Dabei bildete sich ein gelbes Öl auf der trüben, wässrigen Phase. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige noch fünfmal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Kaliumhydroxid und Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Ether befreit. Die Destillation der zurückbleibenden gelblichen Flüssigkeit über eine 7-cm-Vigreux-Kolonnen ergab nach einem Vorlauf von fünf Tropfen eine farblose Flüssigkeit.

Ausb. 27.9 g (86%) (Lit.^[60] 80%).

Sdp. 61 °C/12 mbar (Lit.^[60] 78 °C/26 Torr).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.42 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.30 (m_c , 5H, Ar-H).

(200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.21$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.41 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.31 (m_c , 5H, Ar-H).

(200 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.22$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.46 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.30 (m_c , 5H, Ar-H).

(33.3 mg + 249 mg CF_3COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 2.90$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 6H, $\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$], 4.27 [d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$], 7.33-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.42-7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.92 (br. s, 1H, NH^+), 12.17 (s, 8H, CF_3COOH).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, 110 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 45.27$ [d, $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.28 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 64.31 [d, $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz, (Int. 25%), CH_2^{15}N], 64.32 [s, (Int. 100%), CH_2^{14}N], 127.02 (s, C-4), 128.20, 129.07 (s, C-2,6; C-3,5), 138.72 (s, C-1).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 83.7 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -351.4$ (s).

[30.0 mg + 215 mg CF_3COOH (ca. 1:8.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -338.0$ (t, $J = 26$ Hz²¹).

(67.7 mg/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = -353.2$ (s).

(78.2 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -349.6$ (s).

²¹) Bei einigen Aminen und Aminoalkoholen traten in saurer Lösung unerklärliche Kopplungen auf. Eine Ursache konnte auch nach Rücksprache mit dem NMR-Spektroskopiker Dr. C. Wolff nicht ermittelt werden. Möglicherweise sind apparative Fehler dafür verantwortlich.

Dimethyl-(1-naphthyl)amin (20 Atom-% ^{15}N) (11b)^[61]

5.54 g (38.7 mmol) gemörsertes Amin **9b** wurde mit 11.3 g (134 mmol) Natriumhydrogencarbonat, 23 ml Wasser und 11.0 ml (126 mmol) Dimethylsulfat vermischt und der Ansatz 120 min bei 5-10 °C, 60 min bei 10-18 °C, 60 min bei 65 °C und 30 min bei 85 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemp. abgekühlt und viermal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende violette Öl (5.75 g) wurde mit 2.5 ml (26 mmol) Acetanhydrid 30 min auf 80-105 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in 12 ml Petrolether (60/90) aufgenommen und dreimal mit je 12 ml 2N Natronlauge gewaschen. Die gesammelten wässrigen Extrakte wurden zweimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelrote, flüssige Rückstand wurde i. Vak. in einer Mikrodestillationsapparatur gereinigt. Dabei kondensierte das Produkt als farblose Flüssigkeit in die Vorlage.

Ausb. 4.76 g (72%) (Lit.^[61] 81%).

Sdp. 64-68 °C/0.04-0.05 mbar (Lit.^[61] 139-140 °C/12 Torr).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.88 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.05 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Np-H), 7.33-7.52 (m, 4H, Np-H), 7.78-7.83 (m, 1H, Np-H), 8.20-8.25 (m, 1H, 8-H).

(200 MHz, CD_3OD): δ = 2.85 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Np-H), 7.32-7.52 (m, 4H, Np-H), 7.77-7.82 (m, 1H, Np-H), 8.17-8.22 (m, 1H, 8-H).

[60 mg + 20 mg CF_3COOH (ca. 2:1)]: δ = 3.05 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.21-7.25 (m, 1H, Np-H), 7.37-7.67 (m, 4H, Np-H), 7.82-7.86 (m, 1H, Np-H), 8.26-8.30 (m, 1H, Np-H), 13.35 (br. s, 0.5H).

[14 mg + 9 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3]: δ = 3.34 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.47-7.73 (m, 4H, Ar-H), 7.86-7.96 (m, 2H, Ar-H), 8.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 0.8 Hz, 1H, 8-H), 12.14 (br. s, 1H, COOH).

[46 mg + 74 mg CF_3COOH (ca. 1:2.4)]: δ = 3.46 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.26-7.75 (m, 4H, Np-H), 7.96-8.01 (m, 2H, Np-H), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, 8-H), 13.45 (br. s, 2H, COOH).

[54 mg + 290 mg CF_3COOH (ca. 1:8)]: δ = 3.56 [d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 6H, $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$], 7.60-7.81 (m, 4H, Np-H), 7.99-8.10 (m, 3H, Np-H), 9.91 [br. s, 1H, $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$], 12.43 (s, 7H, COOH).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, 110 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = 45.03 [d, $^1J_{\text{CN}} = 6$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.04 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 113.81, 122.79, 124.06, 125.03, 125.60, 125.69, 128.27 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8), 128.71 [d, $^2J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), C-9], 128.71 [s, (Int. 100%), C-9], 134.73 (s, C-10), 150.71 [d, $^1J_{\text{CN}} = 9$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{NC-1}$], 150.72 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{NC-1}$].

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 84.8 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -345.5$ (s).

[40.0 mg + 220 mg CF_3COOH (ca. 1:8)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -336.7$ (d, $J = 10$ Hz²²)

(76.3 mg/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = -346.0$ (s).

(20 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -346.4$ (s).

(101 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -346.2$ (s).

(124 mg/0.6 ml $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -345.3$ (s)

Isopropyl(methyl)-1-naphthylamin (20 Atom-% ^{15}N) (**14**)^[24]

1.75 g (9.4 mmol) Amin **16** wurden unter Eiskühlung mit 1.22 g (9.7 mmol) Dimethylsulfat im auftauenden Kühlbad über Nacht gerührt. Dabei verfestigte sich der Ansatz glasartig. Er konnte unter Erwärmung nicht mit 2 ml Toluol durchmischt werden. Erst nach Zugabe von ca. 1 g Natriumhydroxid und 10 ml 2N Natronlauge löste sich das zähe Öl unter Bildung einer trüben, wässrigen Phase. Das Gemisch wurde 2 h bei 60-80 °C gerührt, dann abgekühlt und dreimal mit je 15 ml Petrolether (60/90) extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (1.83 g) wurde mit 0.80 g (7.8 mmol) Acetanhydrid 30 min bei 80-100 °C gerührt. Dann wurde der Ansatz eisgekühlt mit 10 ml 2N Natronlauge 2 h durchmischt und in 20 ml Petrolether aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und zweimal mit je 20 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (1.77 g) wurde in 8 ml Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 6 ml 2N Salzsäure geschüttelt. Die gesammelten sauren Extrakte wurden mit 10 ml Ether gewaschen, die vereinigten Etherphasen mit 10 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Der feste, rötliche Rückstand wurde aus 1.5 ml Cyclohexan umkristallisiert. Dabei wurden 41 mg (2%) farblose Nadeln (siehe Acetamid **17**, S. 62) vom Schmp. 94.5-95.5 °C (Lit.^[24] 94-95 °C) isoliert. Aus der eingegangenen Mutterlauge fielen weitere Kristalle, die nach Umkristallisation aus 2 ml Petrolether (60/90) einen Schmp. von 92.5-94.5 °C besaßen [57 mg (3%)].

Die saure Wasserphase wurde mit 1 g Kaliumcarbonat, 0.5 g Natriumhydroxid und 20 ml 2N Natronlauge alkalisiert und die Lösung dreimal mit je 30 ml Ether geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Vakuumdestillation des Rückstands (1.55 g) im Kugelrohr ergab das Produkt, verunreinigt mit 3% des Amins **11b**, als farbloses Öl.

Die Ausbeute von 1.47 g 97proz. **14** entspricht 78% (Lit.^[24] 41%²³).

Sdp. 150-155 °C/11 mbar (Lit.^[24] 139-141 °C/11 Torr²⁴).

²²) vgl. S. 66, Fußnote 21.

²³) Diese Ausb. bezieht sich auf ^1H -NMR-reines Produkt, das durch Chromatographie erhalten wurde.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.77 (s, 3H, CH_3), 3.63 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.07 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, Np-H), 7.33-7.52 (m, 4H, Np-H), 7.77-7.82 (m, 1H, Np-H), 8.14-8.19 (m, 1H, 8-H). Verunreinigung **11b** $\delta = 2.89$ (s, 3%).

[39.9 mg + 217 mg CF_3COOH (ca. 1:9.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.44$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3H, $\text{CHCH}^{\text{A}}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$], 1.48 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CHCH}^{\text{A}}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$], 3.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 3H, CH_3), 4.17 [br. s, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.52-7.80 (m, 4H, Np-H), 7.94-8.13 (m, 3H, Np-H), 9.26 (br. s, 1H, N^+H), 11.60 (s, 8H, CF_3COOH).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 67.8 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -330.5$ (s).

[39.9 mg + 217 mg CF_3COOH (ca. 1:9.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -318.8$ (s).

Diethyl-(1-naphthyl)amin (20 Atom-% ^{15}N) (**12**)^[24]

1.95 g (13.6 mmol) gemörsertes Amin **9b** wurden bei 0 °C in 5.5 ml (42 mmol) frisch destilliertem Diethylsulfat gelöst und im auftauenden Kühlbad mit 7.06 g (84.0 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 8 ml Wasser 4 h gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit weiteren 1.1 ml (8.4 mmol) Diethylsulfat versetzt, 3 d bei Raumtemp. gerührt und 2 h auf 90-100 °C erhitzt. Dabei bildeten sich Gasbläschen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. abgekühlt und 30 min mit 10 ml 2N Natronlauge gerührt. Nach der Zugabe von 5 ml Wasser und 20 ml Petrolether (60/90) wurden die Phasen getrennt und die wässrige noch dreimal mit je 20 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Dabei blieb ein rötliches Öl (2.52 g) zurück, das ca. 75% Produkt und ca. 25% Ethyl-1-naphthylamin (60 MHz- $^1\text{H-NMR}$) enthielt. Der Rückstand wurde daher mit 1.17 g (11.4 mmol) frisch destilliertem Acetanhydrid 3 h bei 100 °C gerührt. Das Gemisch wurde dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.2 g (30 mmol) Natriumhydroxid in 8 ml Wasser versetzt und bei Raumtemp. 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 6 ml Petrolether wurden die Phasen getrennt und die wässrige noch dreimal mit je 20 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden i. Vak. weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Die Lösung des Rückstands in 4 ml Diethylether wurde dreimal mit je 3.5 ml ca. 3-4N Salzsäure extrahiert. Die vereinigten sauren Phasen waren violett gefärbt und wurden mit 3 ml Ether gewaschen.

Die vereinigten etherischen Lösungen wurden mit 2 ml Wasser und 2 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende rötliche Öl (431 mg) wurde im Kugelrohr destilliert. Bei 200-205 °C/11 mbar kondensierte ein gelbliches Öl [380 mg (13%)] im Auffangkolben, das beim Abkühlen vollständig kristallisierte. Die Umkristallisation aus Cyclohexan ergab fast farblose Kristalle vom Schmp. 62-65°C (s. Acetamid **13**, S. 62).

Die saure Wasserphase wurde mit 20 ml 5N Natronlauge alkalisiert. Das entstehende rötliche Öl wurde mit 10 ml Petrolether (60/90) verdünnt und die abgetrennte wässrige Phase dreimal mit je

²⁴⁾ Dieser Sdp. bezieht sich auf ein Produktgemisch mit 7 % Amin **11b**.

30 ml Petrolether (60/90) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Destillation des schwach violetten Rückstands (1.98 g) im Kugelrohr ergab ein farbloses Öl.

Ausb. 1.86 g (69%) (Lit.^[24] 60%).

Sdp. 175-180 °C/11 mbar (Lit.^[24] 181-184/20 Torr).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.19 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, CH₂CH₃), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, Np-H), 7.35-7.56 (m, 4H, Np-H), 7.76-7.82 (m, 1H, Np-H), 8.29-8.34 (m, 1H, 8-H).

[24 mg + 137 mg CF₃COOH (ca. 1:10)]: δ = 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.79 (ddq, ²J_{HH} = 12.5 Hz, ³J_{H(NH)} = 8.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH^AH^BCH₃), 3.97 (ddq, ²J_{HH} = 12.5 Hz, ³J_{H(NH)} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH^AH^BCH₃), 7.62-7.82 (m, 4H, Np-H), 8.06-8.15 (m, 3H, Np-H), 8.88 (br. s, 1H, N⁺H), 12.15 (s, 9H, CF₃COOH).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 95.0 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -325.5 (s).

(24.6 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -325.6 (s).

[36.8 mg + 177 mg CF₃COOH (ca. 1:8.5) / 0.6 ml CDCl₃]: δ = -313.8 (s).

5.2.4 Ammoniumsalze

Isopropyl-(1-naphthyl)ammonium-iodid (20 Atom-% ¹⁵N) (15)

Die Präparation des Salzes **15** ist bei der Synthese des Amins **16** (s. S. 65) beschrieben.

Schmp.: 216-219 °C.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 [d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 4.17 [sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 7.40 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, Np-H), 7.54-7.72 (m, 2H, Np-H), 7.86-7.90 (m, 2H, Np-H), 8.14 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, Np-H) 8.46 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, 8-H), 10.65 [br. s, 2H, N⁺H₂CH(CH₃)₂, austauschbar mit D₂O].

(200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.59 [d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 4.15 [sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 7.38 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Np-H), 7.56-7.71 (m, 2H, Np-H), 7.87-7.95 (m, 2H, Np-H), 8.09 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, Np-H), 8.39-8.44 (m, 1H, 8-H), 10.65 [br. s, 2H, N⁺H₂CH(CH₃)₂, austauschbar mit D₂O].

(200 MHz, CD₃OD): δ = 1.46 [d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 4.05 [sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 7.63-7.84 (m, 4H, Np-H), 8.04-8.15 (m, 3H, Np-H).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 11.6 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -308.0 (s).

(24.0 mg/0.6 ml CD₃OD): $\delta = -314.2$ (s).

Benzyltrimethylammonium-iodid (20 Atom-% ¹⁵N) (18a)^[62]

1.5 ml (24 mmol) Methyljodid tropfen bei Raumtemp. unter Argon zu einer Lösung von 335 mg (2.47 mmol) Amin **11a** in 5 ml abs. Diethylether. Das sich dabei trübende Reaktionsgemisch wurde noch 1.5 d unter Lichtschutz gerührt. Anschließend wurde der entstandene farblose Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet (660 mg). Das Pulver wurde in ca. 1 ml Ethanol in der Wärme gelöst und mit ca. 1 ml Ethylacetat versetzt. Innerhalb von 24 h schieden sich feine, farblose Nadeln ab, die abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 565 mg (82%) (Lit.^[62] 99%).

Schmp. 180-181 °C (Lit.^[62] 178-179 °C).

¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 3.37$ [s, 9H, N⁺(CH₃)₃], 5.02 [s, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃], 7.48-7.52 (m, 3H, Ar-H), 7.66-7.71 (m, 2H, Ar-H).

(200 MHz, CD₃OD): $\delta = 3.14$ [s, 9H, N⁺(CH₃)₃], 4.59 [s, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃], 7.55-7.58 (m, 5H, Ar-H).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, CD₃OD): $\delta = 53.26$ [d, ¹J_{CN} = 8 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N⁺(CH₃)₃], 53.26 [s, (Int. 100%), ¹⁴N⁺(CH₃)₃], 70.07 [d, ¹J_{CN} = 5 Hz, (Int. 25%), CH₂¹⁵N], 70.07 [s, (Int. 100%), CH₂¹⁴N], 129.08 (s, C-1), 130.26 (s, C-3,²⁵) 131.89(s, C-4), 134.11 (s, C-2,⁶²⁵).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 35.4 mg/0.6 ml CD₂Cl₂): $\delta = -329.1$ (s).

(72.0 mg/0.6 ml CD₃OD): $\delta = -330.1$ (s).

Trimethyl-(2-methylbenzyl)ammonium-iodid (20 Atom-% ¹⁵N) (19a)

Ca. 1.0 ml (ca. 16 mmol) Methyljodid tropfen bei Raumtemp. unter Argon zu einer Lösung von 641 mg (4.30 mmol) Amin **20a** in 15 ml abs. Diethylether. Das sich dabei trübende Reaktionsgemisch wurde noch 1 d unter Lichtschutz gerührt und 2 d stehengelassen. Anschließend wurde der entstandene farblose Niederschlag abgesaugt, mit 15 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann in der Wärme in je 12 ml Ethanol und Ethylacetat gelöst. Aus der gelben Lösung fielen beim Abkühlen farblose Plättchen, die abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge wurden weitere Plättchen isoliert, die sich an

²⁵) Zuordnung kann vertauscht sein.

der Luft gelb färbten. Beide Fällungen wurden gemeinsam aus Ethanol/Ethylacetat umkristallisiert und das farblose Produkt i. Vak. 2 d bei 50 °C getrocknet.

Ausb. 495 mg (40%) (Lit.^[62] 98-99%).

Schmp. 210-212 °C (Lit.^[62] 210-211.5°C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.56 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.47 [s, 9H, N⁺(CH₃)₃], 5.00 [s, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃], 7.27-7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.66 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, Ar-H).

(200 MHz, CD₃OD): δ = 2.52 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.17 [s, 9H, N⁺(CH₃)₃], 4.66 [s, 2H, CH₂N⁺(CH₃)₃], 7.30-7.55 (m, 4H, Ar-H).

¹³C NMR {¹H} (126 MHz, CDCl₃): δ = 21.18 (s, Ar-CH₃), 53.15 [d, ¹J_{CN} = 7 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N⁺(CH₃)₃], 53.16 [s, (Int. 100%), ¹⁴N⁺(CH₃)₃], 66.49 (s, CH₂N), 125.81 (s, C-1), 126.63, 131.03, 131.99, 134.64 (s, C-3, C-4, C-5, C-6), 139.97 (s, C-2).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 38.1. mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -326.4 (s).

Trimethyl-(1-naphthyl)ammonium-iodid (20 Atom-% ¹⁵N) (18b)

617 mg (3.60 mmol) Amin **11b** wurden mit 6.01 g (42.3 mmol) Methyljodid versetzt und unter Lichtschutz bei Raumtemp. 24 h stehengelassen. Dabei fielen aus der gelben Lösung einige lange, farblose Nadeln aus. Der Ansatz wurde kurz erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemp. und 3 d im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert und i. Vak. vom überschüssigen Reagens befreit. Aus dem zurückbleibenden gelblichen Öl wurden 547 mg (89%) Ausgangsstoff **11b** zurückgewonnen. Die Kristalle wurden mit Petrolether (60/90) gewaschen und i. Vak. getrocknet [124 mg (11%)]. Sie schmolzen bei 169-174 °C (Zers.) (Lit.^[63] 164 °C).

Eine Teilmenge des Kristallisats (76 mg) wurde aus Wasser umkristallisiert und ergab farblose Kristalle (51 mg) vom Schmp. 169-170 °C (Zers.).

¹H NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 4.03²⁶⁾ [s, 9H, N⁺(CH₃)₃], 7.65-7.93 (m, 3H, Np-H), 8.13-8.25 (m, 3H, Np-H), 8.58 (dd, ³J_{H(7-H)}} = 8.8 Hz, ⁴J_{H(6-H)}} = 0.7 Hz, 1H, 8-H).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, CD₃OD): δ = 58.52 [d, ¹J_{CN} = 5 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N⁺(CH₃)₃], 58.54 [s, (Int. 100%), ¹⁴N⁺(CH₃)₃], 121.01 (s, C-2), 123.99 (s, Np-C), 125.24 (s, C-9), 125.90, 128.00, 129.60, 132.02, 134.06 (s, Np-C), 137.55 (s, C-10), 142.62 [d, ¹J_{CN} = 7 Hz, (Int. 25%), C-1], 142.63 [s, (Int. 100%), C-1].

²⁶⁾ Lit.^[37] (60 MHz, CF₃COOH): δ = 4.12.

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 22.0 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -322.1$ (s).

1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-azoniaacenaphthen-tosylat (20 Atom-% ^{15}N) (31)^[26a]

666 mg (2.40 mmol) Aminoalkohol **28b** und 458 mg (2.40 mmol) Tosylchlorid wurden in einem Mörser innig vermischt und in einem Kolben unter Eiskühlung in 5 ml abs. Pyridin gelöst. Aus der orange-gelben Lösung fiel nach 10 min ein farbloser Niederschlag aus. Der Ansatz wurde im auf-tauenden Kühlbad 17 h gerührt und dann über eine Glasfritte abgesaugt. Der farblose Filterkuchen wurde dreimal mit je 1 ml Pyridin, einmal mit 20 ml und zweimal mit je 8 ml Wasser gewaschen und dann i. Vak. getrocknet. Das immer noch nach Pyridin riechende Rohprodukt (1.14 g) wurde aus 5 ml siedendem abs. Methanol umkristallisiert (634 mg, farblose Nadeln).

Das Pyridinfiltrat und das Waschwasser wurden vereinigt und zu Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde 10 min in 25 ml warmem Wasser gerührt, abgesaugt und aus 2 ml abs. Methanol umkristallisiert. Dabei wurden weitere 199 mg Produkt in feinkristalliner Form erhalten und mit dem ersten Kristallisat vereinigt.

Ausb. 833 mg (80%) (Lit.^[26a] 58%).

Schmp. 218-223 °C (Zers.) (Lit.^[26a] >220 °C (Zers.)).

^1H NMR (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 2.35$ (s, 3H, Ar- CH_3), 2.99 (s, 3H, $\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.85 (s, 3H, $\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 7.04 [s, 1H, $\text{N}^+\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.56-7.70 (m, 7H, Ar-H), 7.81-7.89 (m, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, Ar-H), 8.09-8.18 (m, 2H, Ar-H).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 30.8 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -297.9$ (s).

1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-azoniaacenaphthen-tetraphenylborat (20 Atom-% ^{15}N) (32)^[26a]

Die Lösungen von 192 mg (0.444 mmol) Azoniatosylat **31** und 152 mg (0.444 mmol) Natriumtetraphenylborat in je 15 ml Methanol wurden vereinigt und 20 min bei ca. 45 °C gerührt. Dabei schieden sich kleine, klare Kristalle ab. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemp. stehengelassen und das Kristallisat durch eine Glasfritte abgesaugt, mit 5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. bei 40 °C über Nacht getrocknet.

Ausb. 204 mg (79%) (Lit.^[26a] keine Angabe).

Schmp. 170-172 °C (Lit.^[26a] 166-167°C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.17$ (s, 3H, $\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 2.53 (s, 3H, $\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 5.95 [s, 1H, $\text{N}^+\underline{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 6.73-6.79 (m, 4H, Ar-H), 6.89-6.97 (m, 8H, Ar-H), 7.06-7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.29-7.38 (m, 10H, Ar-H), 7.49-7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.61-7.84 (m, 3H, Ar-H), 8.03-8.09 (m, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2):

Kation: $\delta = 52.32$ [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}^+\underline{\text{C}}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$], 52.34 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}^+\underline{\text{C}}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$], 54.50 [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\text{H}_3\underline{\text{C}}^{\text{B}}\text{H}_3$], 54.52 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}^+\text{C}^{\text{A}}\text{H}_3\underline{\text{C}}^{\text{B}}\text{H}_3$], 90.83 [d, $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}^+\underline{\text{C}}\text{HPh}$], 90.84 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}^+\underline{\text{C}}\text{HPh}$], 114.21, 122.45, 126.23, 127.78 (s, *tert*-Ar-C), 127.82 (s, *quart*-Ar-C), 128.90, 128.93, 130.03, 130.52 (s, *tert*-Ar-C), 131.54, 131.95 (*quart*-Ar-C), 132.56 (s, *tert*-Ar-C), 144.98 [d, $^1J_{\text{CN}} = 8$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}^+\text{C}-1^{27)}$], 145.00 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}^+\text{C}-1$].
Anion^[64]: $\delta = 121.94$ (s, C-4), 125.85 (q, $^3J_{\text{CB}} = 2.7$ Hz, C-3,5), 135.92 (q, $^2J_{\text{CB}} = 1.4$ Hz, C-2,6), 164.08 (q, $^1J_{\text{CB}} = 49$ Hz, C-1).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 71.9 mg/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = -298.9$ (s).

5.2.5 Amine mit Kohlenstoff-Substituenten

5.2.5.1 Methyl-Substituenten

Dimethyl-(2-methylbenzyl)amin (20 Atom-% ^{15}N) (20a)

Eine Lösung von 1.95 g (14.5 mmol) Amin **11a** in 15 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 10.0 ml (16.0 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 6 d bei Raumtemp. weitere 14 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei -60 °C wurden die Kristalle in 20 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.75 ml (12.1 mmol) frisch destilliertes Methyljodid in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 2 d gerührt wurde. Der Ansatz wurde mit 10 ml Wasser und fünf Tropfen 2N Natronlauge versetzt. Die dabei entstandenen klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige nach Zusatz von ca. 1 g Kaliumcarbonat zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstands im Kugelrohr ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 1.93 g (89%).

Sdp. 140-160 °C (Lit.^[62] 80-80.2 °C/14 mm).

²⁷⁾ C-1 ist das direkt an N gebundene Np-C-Atom.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.24 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.36 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.38 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.14-7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.22-7.25 (m, 1H, Ar-H).

[20.8 mg + 164 mg CF_3COOH (ca. 1:10)/0.6 ml CDCl_3]: δ = 2.39 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.93 [d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 6H, $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$], 4.33 [d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$] 7.28-7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.73 (br. s, 1H, N^+H), 11.83 (s, 10H, CF_3COOH).

(200 MHz, CD_3OD): δ = 2.24 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.35 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.43 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.13-7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.20-7.22 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 19.11 (q, Ar- CH_3), 45.54 [q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.04 (t, CH_2N), 125.52, 127.00, 129.83, 130.21 (d, C-3, C-4, C-5, C-6), 137.08, 137.23 (s, C-1, C-2).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 19.11 (s, Ar- CH_3), 45.52 [d, $^1J_{\text{CN}} = 3$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.54 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.03 [d, $^1J_{\text{CN}} = 3$ Hz, (Int. 25%), CH_2^{15}N], 62.04 [s, (Int. 100%), CH_2^{14}N], 125.52, 127.00, 129.83, 130.21 (s, C-3, C-4, C-5, C-6), 137.08, 137.23 (s, C-1, C-2).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 99.8 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = -353.5 (s).

[31.3 mg + 243 mg CF_3COOH (ca. 1:10)/0.6 ml CDCl_3]: δ = -337.3 (s).

Dimethyl-(8-methyl-1-naphthyl)amin (20 Atom-% ^{15}N) (**20b**)^[26b]

Eine Lösung von 771 mg (4.50 mmol) Amin **11b** in 2.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 7 d bei Raumtemp. weitere 2 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei -60 °C wurden die Kristalle in 2.5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.48 ml (7.7 mmol) frisch destilliertes Methyljodid in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 45 min gerührt wurde. Bei Raumtemp. erwärmte sich der Ansatz, der feine farblose Niederschlag verschwand, und es resultierte eine schwach trübe, gelbe Lösung. Diese wurde wassergekühlt noch 10 min gerührt, mit 15 ml Wasser und drei Tropfen 2N Natronlauge versetzt und dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Dabei blieben 679 mg eines gelben Öls zurück, das neben dem gewünschten Reaktionsprodukt noch ca. 10% Ausgangsstoff **11b** enthielt (60 MHz- $^1\text{H-NMR}$). Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert. Dabei wurden bei einer Ofentemperatur von 138-144 °C/13 mbar (Lit.^[26b] 142-144 °C/Wasserstrahlvakuum) 531 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die 92% Produkt und 8% Dimethyl-1-naphthylamin **11b** enthielt. Der Versuch, den Ausgangsstoff durch selektive Quartärisierung mit überschüssigem Methyljodid (60 d Reaktionszeit bei 20-40 °C) quantitativ aus dem Gemisch abzuscheiden, schlug fehl. Dabei entstand aus **20b** auch nicht das Trimethylammoniumsalz **19b**.

Die Ausbeute an **20b** entspricht 59% (Lit.^[26b] 83%).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 [s, 6H, N(CH₃)₂], 2.95 (s, 3H, Ar-CH₃), 7.14-7.24 (m, 2H, Np-H), 7.26-7.38 (m, 2H, Np-H), 7.52 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, Np-H), 7.64 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, Np-H). Verunreinigung **11b**: δ = 2.89 (s, 8%).

[39.7 mg + 211 mg CF₃COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 3.07 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.60 [d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 6H, N⁺H(CH₃)₂], 7.54-7.68 (m, 3H, Np-H), 7.79-7.94 (m, 2H, Np-H), 8.10 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, Np-H), 9.08 (br. s, 1H, N⁺H), 12.23 (s, 8H, CF₃COOH).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 62 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -345.2 (s).

[39.7 mg + 211 mg CF₃COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -334.9 (s).

5.2.5.2 Alkohole

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]methanol (20 Atom-% ¹⁵N) (26a)

Die Lösung von 500 mg (3.06 mmol) Aldehyd **21a** in 8 ml abs. Diethylether tropfte unter Argon während 10 min in die eisgekühlte Suspension von 220 mg (5.80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Ether. Der Ansatz wurde im auftauenden Kühlbad 20 h gerührt und dann vorsichtig mit 5 ml Eiswasser versetzt. Die milchig-trübe, wässrige Phase wurde von der gelblichen, organischen getrennt und dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des öligen Rückstands (550 mg) im Kugelrohr ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 434 mg (86%).

Sdp. 100-105 °C/4 mbar (Lit.^[65] 130-132 °C/13 Torr).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.53 [s, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 4.59 (s, 2H, CH₂OH), 7.16 (br. s, 1H, OH), 7.21-7.33 (m, 4H, Ar-H).

[24.8 mg + 148 mg CF₃COOH (ca. 1:8.5)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.88 [d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 6H, NH⁺(CH₃)₂], 4.26 [d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, CH₂NH⁺(CH₃)₂], 4.87 (s, 2H, CH₂OH), 7.27-7.56 (m, 4H, Ar-H), 8.74 (br. s, 1H, NH⁺), 11.16 (s, 9H, CF₃COOH, OH).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 44.42 [d, ¹J_{CN} = 4 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N(CH₃)₂], 44.43 [s, (Int. 100%), ¹⁴N(CH₃)₂], 63.09 [d, ¹J_{CN} = 4 Hz, (Int. 25%), CH₂¹⁵N], 63.11 [s, (Int. 100%), CH₂¹⁴N], 64.86 (s, CH₂OH), 127.62, 128.40, 129.85, 130.83 (s, C-3, C-4, C-5, C-6), 137.26, 141.65 (s, C-1, C-2).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 46.7 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -344.5$ (s).

[24.8 mg + 148 mg CF_3COOH (ca. 1:8.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -335.6$ (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)methanol (20 Atom-% ^{15}N) (26b)

Die Lösung von 495 mg (2.48 mmol) Aldehyd **21b** in 12 ml abs. Diethylether tropfte unter Argon während 10 min in die eisgekühlte Suspension von 100 mg (2.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml abs. Ether. Der Ansatz wurde im auftauenden Kühlbad 3 d gerührt und dann vorsichtig mit 5 ml Eiswasser versetzt. Die milchig-trübe, wässrige Phase wurde von der gelblichen, organischen getrennt und dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des öligen Rückstands (509 mg) im Kugelrohr ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 448 mg (92%) (Lit.^[26b] 80%, Chromatographie).

Sdp. 160 °C/0.35 mbar (Lit.^[26b] : keine Angabe).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.84$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.97²⁸⁾ (br. s, 2H, CH_2OH), 6.26²⁸⁾ (br. s, 1H, OH, austauschbar mit D_2O), 7.37-7.45 (m, 4H, Np-H), 7.67-7.72 (m, 1H, Np-H), 7.76-7.79 (m, 1H, Np-H).

[17 mg + 17 mg CF_3COOH (ca. 1:1.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 3.41$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.15 (s, 2H, CH_2OH), 7.50-7.69 (m, 3H, Np-H), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, Np-H) 7.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, Np-H), 8.04 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Np-H), 11.9 (br. s, 2H, CF_3COOH , OH, austauschbar mit D_2O).

[35.1 mg + 165 mg CF_3COOH (ca. 1:8.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 3.45$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 6H, $\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$], 5.16 (s, 2H, CH_2OH), 7.54-7.73 (m, 3H, Np-H), 7.84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Np-H) 8.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, Np-H), 8.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, Np-H), 11.22 (s, 8H, CF_3COOH), 13.35 (br. s, 1H, N^+H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 54.7 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -346.3$ (s).

[35.1 mg + 165 mg CF_3COOH (ca. 1:8.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -336.4$ (d, $J = 4$ Hz²⁹⁾).

1-[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]ethanol (20 Atom-% ^{15}N) (27a)

Die Lösung von 168 mg (0.95 mmol) Keton **22a** in 8 ml abs. Diethylether tropfte unter Argon während 20 min in die Suspension von 126 mg (3.32 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 2 ml abs.

²⁸⁾ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.9$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, CH_2OH), 6.1 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, OH).

²⁹⁾ vgl. S. 66, Fußnote 21.

Ether. Der Ansatz wurde 12 d gerührt und dann vorsichtig mit 6 ml Eiswasser versetzt. Die milchig-trübe, wässrige Phase wurde von der gelblichen, organischen getrennt und fünfmal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des öligen Rückstands (196 mg) im Kugelrohr ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 131 mg (73%).

Sdp. 87 °C/2.5 mbar (Lit.^[66] 118-122 °C/13 mbar).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.60 [d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, C(CH₃)HOH], 2.23 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.16 [d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 3.95 [d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 5.00 [q, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, C(CH₃)HOH], 7.18-7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.25-7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.41-7.45 (m, 1H, Ar-H).

[20 mg + 119 mg CF₃COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.65 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H, C(CH₃)HOH), 2.85 [d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 3H, N⁺HCH^A₃CH^B₃], 2.88 [d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 3H, N⁺HCH^A₃CH^B₃], 4.25 [dd, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, CH^AH^BN⁺H(CH₃)₂], 4.33 [dd, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 1H, CH^AH^BN⁺H(CH₃)₂], 5.20 [q, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, C(CH₃)HOH], 7.18-7.63 (m, 4H, Ar-H), 8.80 [br. m, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, NH⁺(CH₃)₂], 11.26 (s, 9H, CF₃COOH).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 34.0 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -345.9 (s).

[31.2 mg + 166 mg CF₃COOH/0.6 ml CDCl₃ (ca. 1:8.5)]: δ = -336.2 (d, J = 4 Hz³⁰).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](phenyl)methanol (20 Atom-% ¹⁵N) (28a)^[67]

Eine Lösung von 677 mg (5.00 mmol) Amin **11a** in 5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.8 ml (6.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat einmal mit 2 ml abs. Ether gewaschen. Bei ca. -20 °C wurden die Kristalle in 5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 400 mg (3.77 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 3 ml abs. Ether in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 4 d gerührt wurde. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in gelber Lösung. Der Ansatz wurde mit ca. 5 ml Eiswasser versetzt. Die beiden resultierenden klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl enthielt neben dem Produkt noch die Ausgangsverbindung Amin **11a** (60 MHz-¹H-NMR). Das Amin wurde im Kugelrohr unter vermindertem

³⁰) vgl. S. 66, Fußnote 21.

Druck abdestilliert und der Rückstand in Methanol/Wasser gelöst. Innerhalb von 10 d im Gefrierfach fielen orangefarbene Kristalle aus, die abfiltriert, mit Methanol/Wasser (1:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 214 mg (24 %) (Lit.^[67] 68 %).

Schmp. 70.5-72.5 °C (Lit.^[67] 72-72.5 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.12 (d, ²J_{HH} = 12.4 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 3.23 (d, ²J_{HH} = 12.4 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 5.83 [s, 1H, C(C₆H₅)HOH], 7.17-7.42 (m, 9H, Ar-H).

[12 mg + 2 Tr. CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: 2.80 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.68 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.27 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.05 [s, 1H, C(C₆H₅)HOH], 7.25-7.46 (m, 9H, Ar-H).

[12 mg + 4 Tr. CF₃COOH (ca. 1:2.3)/0.6 ml CDCl₃]: 2.73 (d, ³J_{HH} = 3.8 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.86 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 3.68 [dd, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.09 (d, ²J_{HH} = 12.8 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.07 [s, 1H, C(C₆H₅)HOH], 7.26-7.50 (m, 9H, Ar-H), 9.59 (br. s, ca. 2H).

[12 mg + 6 Tr. CF₃COOH (ca. 1:3.6)/0.6 ml CDCl₃]: 2.75 [d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.87 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 3.72 (dd, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.04 [dd, ²J_{HH} = 12.8 Hz, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.08 [s, 1H, C(C₆H₅)HOH], 7.22-7.55 (m, 9H, Ar-H).

[12 mg + 10 Tr. CF₃COOH (ca. 1:6.3)/0.6 ml CDCl₃]: keine Änderungen.

[12 mg + 20 Tr. CF₃COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl₃]: keine Änderungen.

[12 mg + 2 Tr. CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CD₂Cl₂]: 2.81 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.72 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.26 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.05 [s, 1H, C(C₆H₅)HOH], 7.26-7.49 (m, 9H, Ar-H).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 38.1 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -345.9 (s).

[38.1 mg + 19.2 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/ 0.6 ml CDCl₃]: δ = -336.7 (s).

[38.1 mg + 76.4 mg CF₃COOH (ca. 1:4)/ 0.6 ml CDCl₃]: δ = -336.8 (s).

1-(8-Dimethylamino-1-naphthyl)ethanol (20 Atom-% ¹⁵N) (27b)

Die Lösung von 402 mg (1.88 mmol) Methylketon **22b** in 7 ml abs. Diethylether tropfte unter Argon zu 49.0 mg (1.29 mmol) Lithiumaluminiumhydrid. Das Gemisch schäumte dabei etwas auf und verfärbte sich grünlich. Dann wurde der Ansatz 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Eiskühlung mit ca. 0.1 ml Wasser versetzt. Dabei bildete sich unter Aufschäumen eine graue, trübe, wässrige und eine gelbe, organische Phase. Nach Zusatz von einigen Tropfen

2N Schwefelsäure klarte die wässrige Phase nicht auf. Sie wurde abgetrennt, mit 2N Natronlauge alkalisiert und zweimal mit je 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl (353 mg) wurde mit 2-3 ml Ethanol, einigen Tropfen Wasser und einem Impfkristall (nicht ^{15}N -angereichertes Präparat) versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt. Während 2 d fielen grünliche Nadeln aus, die abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge fiel nach mehreren Monaten weiteres Produkt in Form bräunlicher Nadeln an.

Ausb. 196 mg (48%) (Lit.^[26a] 27%).

Schmp. 66-68 °C (Lit.^[26a] 67-68 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{HOH}$), 2.80 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 2.87 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 5.62 [br. dq, $^3J_{\text{HH}(\text{Me})} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{H}(\text{OH})} = 3.2$ Hz, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{HOH}$, (q mit D_2O)], 6.36 (br. d, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 1H, OH, austauschbar mit D_2O), 7.38-7.47 (m, 3H, Np-H), 7.64-7.79 (m, 3H, Np-H).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 44 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = -346.6 (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)(phenyl)methanol (20 Atom-% ^{15}N) (28b)^[26a]

Eine Lösung von 1.89 g (11.0 mmol) Amin **11b** in 11 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 8.3 ml (13.3 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 10 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat einmal mit 5 ml abs. Ether gewaschen. Bei ca. -50 °C wurden die Kristalle in 10 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 0.96 g (9.1 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 5 ml abs. Ether in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 3 d gerührt wurde. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in orangefarbener Lösung. Dann wurde der Ansatz mit 5 ml Wasser versetzt. Die beiden resultierenden, bräunlichen, klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende braune Öl (ca. 2.5 g) enthielt ca. 75% Produkt und ca. 20% Amin **11b** (60 MHz- $^1\text{H-NMR}$). Das Rohprodukt wurde in 10 ml Methanol gelöst und mit 5 Tropfen Wasser versetzt. Innerhalb von 3 d im Gefrierfach fielen bräunliche Kristalle aus, die abgesaugt, mit 4 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden (1.09 g). Aus der mit 1 ml Wasser verdünnten Mutterlauge fielen weitere 400 mg bräunliche Kristalle. Die vereinigten Kristallisate wurden abschließend aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 1.48 g (59%) (Lit.^[26a] 47%).

Schmp. 107-109 °C (Lit.^[26a] 107-108 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.31 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.74 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 6.35 [d, ³J_{H(OH)}} = 7.4 Hz, 1H, C(C₆H₅)H₂OH, (s mit D₂O)], 7.20-7.46 (m, 9H, Ar-H), 7.73-7.83 [m, 3H (2H mit D₂O), Ar-H, OH].

[16.5 mg + 66.7 mg CF₃COOH/0.6 ml CDCl₃ (ca. 1:10)]: δ = 2.30 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 3.20 (d, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 6.48 (s, 1H, C(C₆H₅)H₂OH), 6.98-7.04 (m, 2H, Ar-H), 7.26-7.34 (m, 3H, Ar-H), 7.58-7.77 (m, 4H, Ar-H), 8.06-8.16 (m, 2H, Ar-H), 11.16 (s, ca. 10H, CF₃COOH, OH), 12.81 (br. m, 1H, N⁺H).

(200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.39 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.72 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 6.45 [d, ³J_{H(OH)}} = 6.9 Hz, 1H, C(C₆H₅)H₂OH], 6.93 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, OH), 7.25-7.39 (m, 7H, Ar-H), 7.46-7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.74-7.85 (m, 2H, Ar-H).

(200 MHz, CD₃OD): δ = 2.45 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.47 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 7.01 [s, 1H, C(C₆H₅)H₂OH], 7.07-7.18 (m, 5H, Ar-H), 7.31-7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.67 (dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.78-7.82 (m, 2H, Ar-H).

¹⁵N NMR { ¹H } (50.7 MHz, 48.3 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -347.0 (s).

[32.8 mg + 128 mg CF₃COOH/0.6 ml CDCl₃ (ca. 1:9.5)]: δ = -333.9 (s).

(75.0 mg/0.6 ml CD₂Cl₂): δ = -347.0 (s).

(42.7 mg/0.6 ml CD₃OD): δ = -347.3 (s).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](8-dimethylamino-1-naphthyl)methanol

(20 Atom-% ¹⁵N) (29)^[26b]

Eine Lösung von 542 mg (4.00 mmol) Amin **11a** in 4 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.0 ml (4.8 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 6 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei ca. -40 °C wurden die Kristalle in 3 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 678 mg (3.40 mmol) Aldehyd **21b** in 9 ml abs. Ether in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 6 d gerührt wurde. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in gelber Lösung. Der Ansatz wurde mit 6 ml Ether verdünnt und mit 6 ml Wasser versetzt. Zunächst bildeten sich zwei klare, gelbe, flüssige Phasen, aus denen nach 1 min ein farbloser Niederschlag fiel. Dieser wurde abgesaugt und das zweiphasige Filtrat getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die zurückbleibenden gelben Kristalle wurden zweimal mit je 2 ml Ether farblos gewaschen und mit dem ersten Niederschlag vereinigt. Das

Rohprodukt (870 mg) wurde dann aus Methanol (60 ml) umkristallisiert. Die dabei in zwei Fraktionen erhaltenen, farblosen, schönen Kristalle wurden i. Vak. 10 h bei 50 °C getrocknet.

Ausb. 857 mg (75%) (Lit.^[26b] 46%).

Schmp. 174-176 °C (Lit.^[26b] 166-167 °C).

Auf die gleiche Weise wurde aus ¹⁵N-angereichertem Amin **11b** und nicht angereichertem Aldehyd **21a** der Alkohol **L**¹(¹⁴N)**L**²(¹⁵N)**CHOH** hergestellt.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.35 [s, 6H, CH₂N(CH₃)₂], 2.60 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 3.10³¹⁾ [d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.35 [d, ²J_{HH} = 12.0 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.23³²⁾ (dd, ³J_{H(5'-H)}} = 7.7 Hz, ⁴J_{H(4'-H)}} = 1.4 Hz, 1H, 6'-H), 6.91 (dpseudo-t, ³J_{H(6',4'-H)}} = 7.6 Hz, ⁴J_{H(3'-H)}} = 1.5 Hz, 1H, 5'-H), 7.03 (dpseudo-t, ³J_{H(5',3'-H)}} = 7.4 Hz, ⁴J_{H(6'-H)}} = 1.4 Hz, 1H, 4'-H), 7.19 (dd, ³J_{H(6-H)}} = 7.4 Hz, ⁴J_{H(5-H)}} = 1.4 Hz, 1H, 7-H), 7.20 [ddd, ³J_{H(4'-H)}} = 7.7 Hz, ⁴J_{H(5'-H)}} = 1.4 Hz, ⁵J_{H(6'-H)}} = 0.5 Hz, 1H, 3'-H), 7.26 (br. s, 1H, CHOH), 7.35 (dd, ³J_{H(5-H)}} = 8.1 Hz, ³J_{H(7-H)}} = 7.4 Hz, 1H, 6-H), 7.58 (ddd, ³J_{H(4-H)}} = 8.0 Hz, ³J_{H(2-H)}} = 7.3 Hz, ⁵J_{H(CH)}} = 0.5 Hz, 1H, 3-H), 7.69 (ddd, ³J_{H(6-H)}} = 8.0 Hz, ⁴J_{H(7-H)}} = 1.4 Hz, ⁴J_{H(4-H)}} = 0.6 Hz, 1H, 5-H), 7.83 (ddd, ³J_{H(3-H)}} = 8.1 Hz, ⁴J_{H(2-H)}} = 1.4 Hz, ⁴J_{H(5-H)}} = 0.6 Hz, 1H, 4-H), 7.90-8.00 (br. s, 1H, OH), 8.23 (ddd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{H(4-H)}} = 1.3 Hz, ⁴J_{H(CH)}} = 1.2 Hz, 1H, 2-H). Zuordnung über gekoppelte Spektren (¹H, ¹H + ¹³C, ¹H).

[200 MHz, 36.0 mg + 12.7 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.35 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.71 [s, 6H, CH₂N(CH₃)₂], 2.74 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 4.08 [d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.46 [d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.80-6.84 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (s, 1H, CHOH), 7.19-7.55 (m, 7H, Ar-H), 7.70-7.82 (m, 2H, Ar-H).

[21.1 mg + 34.7 mg CF₃COOH (ca. 1:4.8)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.75 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 2.94 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 3H, CH₂NC^AH₃C^BH₃), 3.07 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 3H, CH₂NC^AH₃C^BH₃), 3.25 (s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 4.60 [dd, ²J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 4.78 [dd, ³J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 1H, CH^AH^BN(CH₃)₂], 6.32 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (s, 1H, CHOH), 7.18 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.43 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.55-7.62 (m, 3H, Ar-H), 7.67-7.79 (m, 2H, Ar-H), 8.04-8.17 (m, 2H, Ar-H), 9.22 [br. s, 1H, CH₂NH⁺(CH₃)₂], 12.98 (br. s, 5H, CF₃COOH, OH).

[21.1 mg + 64.9 mg CF₃COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl₃]: zweiphasige Messlösung nach (und während?) der Messung! Im Spektrum keine Änderungen gegenüber der Messung (1:4.8).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 59.5 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -350.5 (s), -345.4 (s).

L¹(¹⁴N)**L**²(¹⁵N)**CHOH** (63.0 mg/0.6 ml CDCl₃): = -350.5 (s).

³¹⁾ Die Diskrepanz zum Literaturwert^[26b] δ = 2.297 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, CH^AH^B-N(CH₃)₂) ist unverständlich.

³²⁾ Der Literaturwert^[26b] δ = 6.224 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, HO-CH) wurde fälschlicherweise dem Methinproton zugeordnet.

[36.0 mg + 12.7 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = -347.1$ (s), -339.4 (s).

[36.0 mg + 26.0 mg CF₃COOH (ca. 1:2)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = -341.6$ (s), -337.7 (s).

[36.0 mg + 52.5 mg CF₃COOH (ca. 1:4)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = -338.6$ (kl. s), -337.8 (gr. s), -334.8 (gr. s), -296.9 (kl. s).

Bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]methanol (20 Atom-% ¹⁵N) (30a)

Eine Lösung von 542 mg (4.00 mmol) Amin **11a** in 4 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.0 ml (4.8 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 6 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei -20 °C wurden die Kristalle in 6 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 525 mg (3.21 mmol) Aldehyd **21a** in 1.5 ml abs. Ether in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 4 d gerührt wurde. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag in orangefarbener Lösung. Der Ansatz wurde mit 5 ml Ether verdünnt und mit 5 ml Wasser versetzt. Die beiden resultierenden, klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Destillation des orangefarbenen, öligen Rückstands (2.01 g) im Kugelrohr ergab neben einem Vorlauf von 109 mg (5%) Amin **11a** vom Sdp. $60-70$ °C/0.35 mbar das Produkt als farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemp. glasartig erstarrte. Kristallisationsversuche im Gefrierfach und aus Methanol/Wasser oder Diethylether/*n*-Pentan blieben erfolglos.

Ausb. 741 mg (77%).

Sdp. $155-160$ °C/0.35 mbar.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.17$ [s, 12H, N(CH₃)₂], 2.97 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 3.63 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 6.52 (s, 1H, CHOH), 7.22-7.34 (m, 8H, Ar-H).

[25.1 mg + 40.1 mg CF₃COOH (ca. 1:4) /0.6 ml CDCl₃]: $\delta = 2.84$ (br. d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 6H, NH⁺C^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃), 2.93 (br. d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 6H, NH⁺C^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃), 4.26 [dd, ²J_{HH} = 12.9 Hz, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 4.40 [dd, ²J_{HH} = 12.9 Hz, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 6.40 (s, 1H, CHOH), 6.90-6.94 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.55 (m, 6H, Ar-H), 9.23 (br. s, 2H, N⁺H), 11.96 (s, 3H, CF₃COOH + OH).

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 44.95$ [q, N(CH₃)₂], 62.50 [t, CH₂N(CH₃)₂], 69.04 (d, CHOH), 126.83, 127.15, 127.66, 130.35 (d, C-3,3', C-4,4', C-5,5', C-6,6'), 136.14, 142.76 (s, C-1,1', C-2,2'). Keine Kopplungen im {¹H}-Spektrum mit ¹⁵N!

^{15}N NMR $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 64.2 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -350.2$ (s).

[55.0 mg + 23.5 mg CF_3COOH (ca. 1:1) /0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -342.8$ (s).

[25.1 mg + 40.1 mg CF_3COOH (ca. 1:4) /0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -337.1$ (s).

MS (pos. CI-Isobutan), m/z (%): 300 (72) $[\text{M}^++2]$, 299 (100) $[\text{M}^++1]$, 281 (22) $[\text{M}^++1-\text{H}_2\text{O}]$.

Bis(8-dimethylamino-1-naphthyl)methanol (20 Atom-% ^{15}N) (30b)^[6a,26a]

Eine Lösung von 611 mg (3.56 mmol) Amin **11b** in 3.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 2.6 ml (4.8 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 30 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei verflüchtigten sich die Lösungsmittel fast vollständig³³⁾ und ließen Kristalle mit dunkelbraunem Öl zurück. Der Ansatz wurde mit 3 ml Ether gewaschen und das fast farblose Kristallisat bei ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in 1 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 498 mg (2.50 mmol) Aldehyd **21b** in 6 ml abs. Ether in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 6 d gerührt wurde. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in orangefarbener Lösung. Der Ansatz wurde mit 6 ml Ether verdünnt und mit 8 ml Wasser versetzt. Dabei bildeten sich zunächst zwei klare, flüssige Phasen, an deren Grenzfläche nach wenigen Minuten ein feiner Niederschlag ausfiel. Innerhalb von ca. 1 h schieden sich aus der Etherphase gut ausgebildete Kristalle an der Kolbenwand ab. Der Ansatz wurde durch eine Glasfritte gesaugt und das zweiphasige Filtrat getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die Lösung des bräunlichen Filterkuchens und der Kristalle von der Kolbenwand in ca. 120 ml Ether wurde mit allen anderen Etherphasen vereinigt und das Lösungsmittel langsam verdampft. Die zurückbleibenden, mit wenig dunklem Öl verunreinigten, gelblichen Kristalle wurden mit 4 ml Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 524 mg (57%) (Lit.^[26a] 30%).

Schmp. 161-162 $^\circ\text{C}$ (Lit.^[26a] 159-161 $^\circ\text{C}$).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.35$ (br. s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}}\text{H}_3$), 2.71 (s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}}\text{H}_3$), 7.25-7.47 (m, 8H, Np-H), 7.68-7.75 (m, 4H, Np-H), 7.96³⁴⁾ [d, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$, (s mit D_2O)], 8.35³⁴⁾ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $\underline{\text{CHOH}}$, austauschbar mit D_2O).

(35.8 mg + 11.2 mg CF_3COOH (ca.1:1)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 2.68$ (s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}}\text{H}_3$), 2.71 (br. s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}}\text{H}_3$), 7.22-7.37 (m, 4H, Np-H), 7.47 (s, 1H, $\underline{\text{CHOH}}$), 7.50-7.66 (m, 4H, Np-H), 7.81-7.88 (m, 4H, Np-H).

(33.4 mg + 79.4 mg CF_3COOH (ca. 1:8)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 2.00$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}}\text{H}_3$), 3.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}}\text{H}_3$), 3.49 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}'}\underline{\text{H}_3\text{C}^{\text{B}'}}\text{H}_3$), 3.70 (s, 3H,

³³⁾ Das verwendete Septum war offenbar undicht.

³⁴⁾ Die Zuordnungen dieser beiden Signale sind in der Lit.^[6a,26a] miteinander vertauscht. Das Ergebnis des D_2O -Austausches führt zu der hier getroffenen Zuordnung.

$\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Np-H), 7.19 (s, 1H, CHOH), 7.22-7.30 (m, 1H, Np-H), 7.66-7.91 (m, 5H, Np-H), 8.00-8.05 (m, 2H, Np-H), 8.14-8.21 (m, 3H, Np-H), 11.98 (br. s, 2H, NH^+), 12.47 (br. s, 7H, CF_3COOH , OH).

(31.3 mg + 130 mg CF_3COOH (ca. 1:13.5)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 2.02$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Np-H), 7.22 (s, 1H, CHOH), 7.30 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, Np-H), 7.67-7.91 (m, 5H, Np-H), 8.03-8.08 (m, 2H, Np-H), 8.18-8.24 (m, 3H, Np-H), 11.40 (s, ca. 20H, CF_3COOH), 12.04 (br. s, 1H, $\text{N}^+\text{H}^{\text{A}}$), 12.12 (br. s, 1H, $\text{N}^+\text{H}^{\text{B}}$). Zweiphasige Messlösung nach (und während?) der Messung! Das Spektrum weist dennoch gut auswertbare Signale auf. Das Integral des Peaks der Trifluoressigsäure ist stark erhöht gegenüber dem Erwartungswert aufgrund der Einwaage.

(200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.35$ (br. s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}$), 2.70 (s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}$), 7.25-7.29 (m, 4H, Np-H), 7.39-7.48 (m, 4H, Np-H), 7.68-7.76 (m, 4H, Np-H), 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, CHOH , austauschbar mit D_2O), 7.92 [d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 1H, CHOH , (s mit D_2O)].

(200 MHz, 18 mg + 2 Tr. CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = 2.67$ (br. s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}$), 2.71 (br. s, 6H, $\text{NC}^{\text{A,A}'}\text{H}_3\text{C}^{\text{B,B}'}$), 7.20-7.63 (m, 9H, Np-H), 7.85-7.92 (m, 4H, Np-H).

(200 MHz, 18 mg + 4 Tr. CF_3COOH (1:2)/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = 1.89$ (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 2.99 (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.10 (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.19 (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, Np-H), 6.81 (s, 1H, CHOH), 7.09 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, Np-H), 7.62-7.98 (m, 8H, Np-H), 8.09-8.21 (m, 2H, Np-H).

(200 MHz, 18 mg + 8 Tr. CF_3COOH (1:4)/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = 1.94$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.32 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.43 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, Np-H), 6.94 (s, 1H, CHOH), 7.16 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, Np-H), 7.68-7.78 (m, 4H, Np-H), 7.88-7.96 (m, 3H, Np-H), 8.02-8.08 (m, 1H, Np-H), 8.13-8.22 (m, 2H, Np-H).

(200 MHz, 18 mg + 16 Tr. CF_3COOH (1:8)/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = 2.03$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.52 (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.73 (br. s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, Np-H), 7.20 (s, 1H, CHOH), 7.29 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, Np-H), 7.67-7.94 (m, 5H, Np-H), 8.03-8.11 (m, 2H, Np-H), 8.20-8.26 (m, 3H, Np-H).

(200 MHz, 18 mg + 26 Tr. CF_3COOH (1:13)/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = 2.03$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 6.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, Np-H), 7.21 (s, 1H, CHOH), 7.31 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, Np-H), 7.67-7.94 (m, 5H, Np-H), 8.03-8.11 (m, 2H, Np-H), 8.20-8.26 (m, 3H, Np-H).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 64.7 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -349.3$ (s).

[35.8 mg + 11.2 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -342.5$ (br. s).

[33.4 mg + 79.4 mg CF_3COOH (ca. 1:7.5)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -334.3$ (s, N^{A}), -333.7 (s, N^{A}).

5.2.5.3 Carbonylverbindungen

5.2.5.3.1 Aldehyde

2-(Dimethylaminomethyl)benzaldehyd (20 Atom-% ^{15}N) (21a)^[68]

Eine Lösung von 2.73 g (20.2 mmol) Amin **11a** in 20 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 15.0 ml (24.0 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat einmal mit 6 ml abs. Ether gewaschen. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Kristalle in 25 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 1.40 ml (18.2 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in die Suspension, die im auftauenden Kühlbad noch 12 d gerührt wurde. Der dabei gebildeten farblosen Suspension wurden anschließend 1 ml Methanol und 60 ml Eiswasser zugefügt. Die beiden resultierenden, flüssigen Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Destillation des gelben, öligen Rückstands (2.01 g) im Kugelrohr ergab neben einem Vorlauf von 138 mg (5%) Amin **11a** das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 1.63 g (49%) (Lit.^[68] 93%).

Sdp. 125-138 $^{\circ}\text{C}/13\text{ mbar}$ (Lit.^[68] 112 $^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.73 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.30-7.58 (m, 3H, Ar-H), 7.87 (dd, $^3J_{\text{H}(5-\text{H})} = 7.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H}(4-\text{H})} = 1.5\text{ Hz}$, 1H, 6-H), 10.41 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.08$ (q, CH_3), 60.90 (t, CH_2), 127.73, 129.35, 130.47, 133.16 (d, C-3, C-4, C-5, C-6), 135.01, 141.64 (s, C-1, C-2), 191.94 (d, CHO).

Keine Kopplungen mit ^{15}N im $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum!

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 85 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -346.9$ (s).

8-(Dimethylamino)-1-naphthaldehyd (20 Atom-% ^{15}N) (21b)^[36]

Eine Lösung von 3.77 g (22.0 mmol) Amin **11b** in 22 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 16.5 ml (26.4 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 10 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat mit 5 ml abs. Ether gewaschen. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Kristalle in 25 ml abs. Ether suspen-

diert. Dann tropften 1.70 ml (22.0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid in die Suspension, die im auf-tauenden Kühlbad noch 24 h gerührt wurde. Die anschließende Hydrolyse mit 1.5 ml 2N Natron-lauge erzeugte eine leuchtend gelbe Suspension. Verdünnen mit 40 ml Eiswasser führte zu einer klaren Lösung. Die beiden resultierenden, flüssigen Phasen wurden getrennt und die wässrige viermal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit je 40 ml Wasser und einmal mit 40 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die gesammelten wässrigen Extrakte wurden nochmal mit 40 ml Ether ausgeschüttelt. Die Etherphasen wurden ge-meinsam über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. verdampft. Die zurück-bleibenden rotbraunen Kristalle (3.70 g) wurden in 25 ml siedendem *n*-Hexan gelöst. Nach 2 h wurden 2.59 g gelbliche Kristalle isoliert. Diese wurden gemeinsam mit zwei weiteren, aus den eingegangenen Mutterlaugen erhaltenen Niederschlägen aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb. 2.78 g (63%) (Lit.^[36] 76%).

Schmp. 86-88 °C (Lit.^[36] 86-87 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.70 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.33 (dd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, Np-H), 7.45-7.53 (m, 3H, Np-H), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, Np-H), 7.90 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 1H, Np-H), 10.69 (s, 1H, CHO).

[14.0 mg + 87.0 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]:

21b I (ca. 92%): δ = 3.31 (br. s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 3.53 (br. s, 3H, NC^AH₃C^BH₃), 7.07 (s, 1H, CHOH), 7.59 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Np-H), 7.71-7.80 (m, 2H, Np-H), 7.86 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Np-H), 8.02-8.08 (m, 2H, Np-H) 11.38 (s, ca. 11H, CF₃COOH, OH).

21b II (ca. 8%): δ = 3.41 [d, *J* = 4.7 Hz, 6H, N(CH₃)₂], 7.71-7.80 (m, 1H, Np-H), 7.93-7.97 (m, 2H, Np-H), 8.27 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, Np-H), 8.49 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, Np-H), 8.57 (dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, Np-H), 10.02 (s, 1H, CHO).

¹³C NMR {¹H} (126 MHz, CDCl₃): δ = 44.83 [d, ¹J_{CN} = 6 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N(CH₃)₂], 44.84 [s, (Int. 100%), ¹⁴N(CH₃)₂], 118.19 (s, C-7), 124.68, 124.94, 125.87, 126.74 (s, Np-C), 129.18 (s, C-9), 130.92 (s, Np-C), 135.00 (s, C-10), 137.24 (s, C-1), 150.27 (s, C-8), 191.66 (s, CHO).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 56.7 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -340.7 (s).

[40.3 mg + 264 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -332.0 (kl. s), -294.3 (gr. s).

5.2.5.3.2 Ketone

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-methyl-ke-ton (20 Atom-% ^{15}N) (22a)

Die Lösung von 674 mg (4.98 mmol) Amin **11a** in 5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.8 ml (6.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 10 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Kristalle in 20 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.47 ml (5.0 mmol) frisch destilliertes Acetanhydrid zur Suspension. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz 6 d gerührt, 14 d stehengelassen, mit 10 ml Ether verdünnt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die resultierenden klaren, flüssigen Phasen wurden getrennt und die mit 1 ml 2N Natronlauge neutralisierte, wässrige Phase dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die anschließende Kugelrohrdestillation des orangefarbenen, flüssigen Rückstands (636 mg) ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 419 mg (47%) (Lit.^[69] 25%³⁵).

Sdp. 115-120 $^{\circ}\text{C}/20\text{ mbar}$ (Lit.^[69] 100-105 $^{\circ}\text{C}/10\text{ Torr}$).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.18$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.51 (s, 3H, COCH_3), 3.59 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.27-7.47 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.77$ (q, COCH_3), 44.95 (q, NCH_3), 61.45 (t, CH_2), 126.95, 127.32, 129.60, 130.10 (d, C-3, C-4, C-5, C-6), 138.28, 140.43 (s, C-1, C-2), 203.22 (s, C=O).

$^{13}\text{C NMR}$ { ^1H } (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.77$ (s, COCH_3), 44.94 [d, $^1J_{\text{CN}} = 4\text{ Hz}$, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 44.95 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.43 [d, $^1J_{\text{CN}} = 4\text{ Hz}$, (Int. 25%), CH_2^{15}N] 61.45 (s, (Int. 25%), CH_2^{14}N], 126.95, 127.32, 129.60, 130.10 (s, C-3, C-4, C-5, C-6), 138.28, 140.43 (s, C-1, C-2), 203.22 (s, C=O).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 103 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -351.0$ (s).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-trifluormethyl-ke-ton (20 Atom-% ^{15}N) (23a)

Eine Lösung von 812 mg (6.00 mmol) Amin **11a** in 6 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 4.5 ml (7.2 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 6 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die Kristalle

³⁵) Bei dieser Synthese verwendeten die Autoren Acetonitril als Reaktionspartner.

in 5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 1.75 ml (12.6 mmol) frisch destilliertes Trifluoressigsäureanhydrid zur Suspension. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz 24 h gerührt, mit 5 ml Ether verdünnt und vorsichtig mit 2 ml Wasser versetzt. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde mit je 5 ml Ether und Wasser verdünnt und mit 5 ml 2N Natronlauge alkalisiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende braune Öl (1.10 g) wurde im Kugelrohr destilliert. Dabei wurden die folgenden Fraktionen aufgefangen:

1. 30-60 °C/0.55 mbar, 270 mg, gelbliches Öl.
2. 60-75 °C/0.55 mbar, 328 mg, gelbes Öl.

Die Destillation wurde unterbrochen, und die Fraktionen wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Demnach enthielt die Fraktion 2 ausschließlich eine Verbindung, deren Signale mit dem gewünschten Produkt vereinbar waren. Das Spektrum der Fraktion 1 enthielt zahlreiche, zusätzliche Signale. Von Fraktion 2 wurden 270 mg als Rückstellprobe abgezweigt und die restlichen 158 mg, die Fraktion 1, die NMR-Lösungen und der restliche Destillationssumpf mit Dichlormethan in einen Kolben gespült. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand im Kugelrohr bei 1.3 mbar destilliert. Dabei wurden bei einer Ofentemperatur von 65-85 °C 103 mg Vorlauf (Fraktion 3) und bei 85-100 °C 277 mg eines gelben Öls (Fraktion 4) erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Fraktionen 2 und 4 waren identisch, und die beiden Fraktionen wurden vereinigt.

Ausb. 547 mg (39%).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.21$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.66 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.16-7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.31-7.45 (m, 3H, Ar-H).

(CD_3OD): $\delta = 2.31$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.22 [d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 1H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.19 [d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 1H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.32-7.43 (m, 3H, Ar-H), 7.66-7.73 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.93$ (q, CH_3), 60.06 (t, CH_2), 117.85 [q, $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz, COCF_3], 126.41, 127.72, 128.10, 130.78 (d, C-3, C-4, C-5, C-6), 134.01, 139.96 (s, C-1, C-2), 178.55 [q, $^2J_{\text{CF}} = 35.5$ Hz, COCF_3].

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.77$ [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.78 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.85 [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), CH_2^{15}N], 59.86 [s, (Int. 100%), CH_2^{14}N], 117.78 [q, $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz, COCF_3], 126.41, 127.69, 128.22, 130.78 (s, C-3, C-4, C-5, C-6), 133.78, 139.68 (s, C-1, C-2), 178.15 [q, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz, COCF_3].

(75.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 43.27$ (q, CH_3), 49.00 [sept, $^1J_{\text{CD}} = 21.3$ Hz, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{OCD}_3^{36}$], 64.00 (t, CH_2), 99.65 [q, $^2J_{\text{CF}} = 31$ Hz, $\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OD})(\text{OCD}_3)$], 124.89 [q, $^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz, CF_3], 129.63, 130.90, 132.36, 133.79 (d, C-3, C-4, C-5, C-6), 136.16, 138.25 (s, C-1, C-2).

³⁶⁾ Das große Signal des Lösungsmittels überlagert die Resonanz der OCD_3 -Gruppe.

Vergleichsverbindung Ph-COCF₃ Lit.^[29] (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 116.7$ [d (sic!), $^1J_{\text{CF}} = 291$ Hz, CF₃], 129.0 (s, 2C), 129.8 (s, 1C), 129.9 (s, 2C), 135.1 (s, 1C, CCOCF₃), 188.3 [d (sic!), $^2J_{\text{CF}} = 34.0$ Hz, COCF₃].

¹⁹F NMR {¹H} (188 MHz, CDCl₃): $\delta = -77.73$ (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 81.0 mg/0.6 ml CDCl₃): $\delta = -335.2$ (s).
(37.0 mg/0.6 ml CD₃OD): $\delta = -341.4$ (s).

IR (KBr): $\nu = 1682$ cm⁻¹ (C=O).

MS (70 eV), m/z (%): 232 (32) [M⁺+1], 231 (100) [M⁺], 217 (26) [M⁺+1-CH₃], 216 (72) [M⁺-CH₃], 187 (31) [M⁺-C₂H₆N], 186 (38) [M⁺-C₂H₇N], 162 (16) [M⁺-CF₃], 147 (51) [M⁺-C₂H₃F₃].
MS (pos. CI-Isobutan), m/z (%): 233 (37) [M⁺+2], 232 (100) [M⁺+1].

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-methyl-ke-ton (20 Atom-% ¹⁵N) (22b)^[36]

Die Lösung von 780 mg (4.55 mmol) Amin **11b** in 4.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 2 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Die Kristalle wurden mit 1 ml abs. Ether gespült und bei -50 °C in 4 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.43 ml (4.6 mmol) frisch destilliertes Acetanhydrid zur Suspension. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz vor Licht geschützt 3 d gerührt. Die resultierende gelbliche Suspension wurde mit 10 ml Ether verdünnt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die beiden klaren, flüssigen Phasen wurden getrennt und die mit ca. 20 Tropfen 2N Natronlauge versetzte, wässrige Phase (pH 8-9) dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende orangefarbene Niederschlag wurde zweimal aus *n*-Hexan (2 ml bzw. 5 ml) umkristallisiert. Dabei wurden 526 mg fast farblose Kristalle erhalten, die bei 104-106 °C (Lit.^[36] 107-108 °C) schmolzen. Aus den eingengten Mutterlaugen wurden 110 mg weiteres Produkt vom Schmp. 101-103 °C isoliert.

Gesamtausbeute: 636 mg (66%) (Lit.^[36] 67%).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.35$ (s, 3H, COCH₃), 2.61 [br. s, 6H, N(CH₃)₂], 7.25 (dd, $^3J_{\text{H(3-H)}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{H(4-H)}} = 1.2$ Hz, 1H, 2-H), 7.32 (dd, $^3J_{\text{H(6-H)}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H(5-H)}} = 1.2$ Hz, 1H, 7-H), 7.46 (dd, $^3J_{\text{H(4-H)}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H(2-H)}} = 7.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.48 (dd, $^3J_{\text{H(5-H)}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H(7-H)}} =$

7.3 Hz, 1H, 6-H), 7.65 (dd, $^3J_{\text{H}(6\text{-H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H}(7\text{-H})} = 1.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.82 (dd, $^3J_{\text{H}(3\text{-H})} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H}(2\text{-H})} = 1.2$ Hz, 1H, 4-H).

$^{13}\text{C NMR}$ { ^1H } (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.72$ (s, COCH_3), 42.68 (br. s, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 47.68 (br. s, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 118.25 (s, C-7), 123.15, 124.80, 125.95, 126.71 (s, Np-C), 128.33 [d, $^2J_{\text{CN}} = 6$ Hz, (Int. 25%), C-9 ^{15}N], 128.33 [s, (Int. 100%), C-9 ^{14}N], 128.80 (s, Np-C), 134.99 (s, C-10), 140.49 (s, C-1), 150.07 (d, $^1J_{\text{CN}} = 8$ Hz, (Int. 25%), C-8 ^{15}N], 150.08 [s, (Int. 100%), C-8 ^{14}N], 201.81 (s, C=O).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 67.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -342.1$ (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-trifluormethyl-ke-ton (20 Atom-% ^{15}N) (23b)^[26b]

Eine Lösung von 2.41 g (14.1 mmol) Amin **11b** in 14 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 10.5 ml (16.8 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 10 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Die Kristalle wurden mit 4 ml abs. Ether gespült und bei ca. -60 °C in 9 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 1.35 ml (9.7 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid³⁷⁾ zur Suspension. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz vor Licht geschützt 2 d gerührt und dann auf 30 g Eis gegeben. Die beiden klaren, flüssigen Phasen wurden getrennt und die mit 1 ml 2N Natronlauge versetzte, wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende braune Öl (2.12 g) bestand aus ca. 55% Produkt und 45% Amin **11b** (60 MHz- ^1H -NMR). Das Rohprodukt wurde in 15 ml Methanol und 4 ml Wasser gelöst, mit einem Impfkristall **23b** versetzt (nicht angereichertes Präparat) und 2 d im Gefrierfach aufbewahrt. Dabei fielen rote Kristalle aus, die abgesaugt, mit 2 ml Methanol gewaschen und 20 min i. Vak. getrocknet wurden. Eine Teilmenge des Kristallisats (558 von 782 mg) wurde aus 6 ml Methanol und sechs Tropfen Wasser umkristallisiert. Dabei wurden 441 mg fast farbloser Kristalle erhalten. Die restlichen Rohprodukte wurden nicht weiter aufgearbeitet.

Ausb. 441 mg (17%³⁷⁾) (Lit.^[26b] 67%).

Schmp. 62-64 °C (Lit.^[26b] 60-63 °C).

³⁷⁾ Das Anhydrid wurde in diesem Versuch nicht frisch destilliert und war teilweise hydrolysiert, wie sich später herausstellte. So wird die geringe Ausbeute gegenüber einem Vorversuch (61%) verständlich.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 2.87 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 7.36-7.59 (m, 4H, Np-H), 7.71 (dd, $^3J_{\text{H}(6\text{-H})} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H}(7\text{-H})} = 1.1$ Hz, 1H, 5-H), 7.95 (dd, $^3J_{\text{H}(3\text{-H})} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H}(2\text{-H})} = 1.3$ Hz, 1H, 4-H).

[55.4 mg + 211 mg CF_3COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 3.44$ (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 3.79 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 7.66-7.87 (m, 4H, Np-H), 8.05-8.18 (m, 2H, Np-H), 11.67 (s, 9H, CF_3COOH).

(CD_3OD): $\delta = 2.24$ (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 2.84 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 7.41 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, Np-H), 7.46-7.61 (m, 3H, Np-H), 7.75 (dd, $^3J_{\text{H}(6\text{-H})} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H}(7\text{-H})} = 1.7$ Hz, 1H, 5-H), 8.00 (dd, $^3J_{\text{H}(3\text{-H})} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H}(2\text{-H})} = 1.1$ Hz, 1H, 4-H).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.33$ (q, $J_{\text{CF}} = 2$ Hz, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 47.59 [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$], 47.61 [s, (Int. 100%) $^{14}\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$], 117.36 (q, $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz, COCF_3), 118.15 (s, C-7), 125.39, 125.66, 126.17, 127.12, 130.32 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6), 130.50, 131.07, 134.08 (s, C-1, C-9, C-10), 148.63 (d, $^1J_{\text{CN}} = 8$ Hz, (Int. 25%), ^{15}NC -8], 148.64 [s, (Int. 100%), ^{14}NC -8], 181.51 (q, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz COCF_3).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 43.71$ (q, $J_{\text{CF}} = 2$ Hz, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 47.88 [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$], 47.89 [s, (Int. 100%) $^{14}\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$], 118.70 (q, $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz, COCF_3), 119.52 (s, C-7), 126.46, 126.55, 127.16, 128.40, 131.48 (s, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6), 131.50, 132.13, 135.43 (s, C-1, C-9, C-10), 149.67 (d, $^1J_{\text{CN}} = 8$ Hz, (Int. 25%), ^{15}NC -8], 149.68 [s, (Int. 100%), ^{14}NC -8], 182.17 (q, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz, COCF_3).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 101 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -334.7$ (s).

[55.4 mg + 211 mg CF_3COOH (ca. 1:9)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -286.8$ (s).

(47.3 mg/0.6 ml CD_3OD): $\delta = -334.6$ (s).

(64.2 mg/0.6 ml CD_2Cl_2): $\delta = -335.1$ (s).

5.2.5.3.3 Carbonsäureester

1-Naphthoesäuremethylester (25)

Ein Gemisch aus 1.93 g (10.1 mmol) Säurechlorid **7b**, ca. 2 ml abs. Methanol und 1 ml abs. Pyridin wurde 5 min unter Umschütteln erwärmt und dann ca. 1 ml Methanol i. Vak. abdestilliert. Anschließend wurde der Ansatz mit ca. 4 g Eis versetzt und mit ca. 1 ml konz. Salzsäure angesäuert. Dabei entstand ein gelbliches Öl unterhalb der wässrigen Phase. Die ölige Phase wurde abgetrennt, mit 15 ml Diethylether verdünnt und mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die abgetrennte, alkalische, wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat ge-

trocknet, filtriert und i. Vak. vom Ether befreit. Die Destillation des öligen Rückstands (1.51 g) in einer Mikrodestillationsapparatur ergab das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausb. 1.09 g (58%).

Sdp. 86 °C/0.03 mbar (Lit.^[70] 100-102 °C/0.04 Torr).

¹³C NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 51.95 (q, OCH₃), 124.34, 125.73, 126.06 (d, Ar-C), 126.94 (s, Ar-C), 127.62, 128.42, 130.11 (d, Ar-C), 131.24 (s, Ar-C), 133.23 (d, Ar-C), 133.73 (s, Ar-C), 167.85 (s, C=O).

2-(Dimethylaminomethyl)benzoesäuremethylester (20 Atom-% ¹⁵N) (24a)

Eine Lösung von 542 mg (4.00 mmol) Amin **11a** in 4 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.0 ml (4.8 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 6 d bei Raumtemp. weitere 20 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei -10 °C wurden die Kristalle in 6 ml abs. Ether suspendiert. Während 60 min wurde die Suspension in acht Portionen zu einer auf -15 °C gekühlten Lösung von 392 mg (4.15 mmol) frisch destilliertem Chlorameisensäuremethylester³⁸⁾ in 5 ml abs. Ether gegeben. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz 35 h gerührt, mit 5 ml Ether verdünnt und vorsichtig mit 5 g Eis versetzt. Die resultierenden Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende braune Öl (327 mg) enthielt ein mannigfaltiges Produktgemisch (60 MHz-¹H-NMR). 295 mg des Rohprodukts wurden im Kugelrohr destilliert. Dabei wurden die folgenden Fraktionen aufgefangen:

1. 55-65 °C/0.3 mbar, 45 mg, farbloses Öl.

2. 70-80 °C/0.3 mbar, 69 mg, farblose Öl.

Die Destillation wurde unterbrochen, und die Fraktionen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Beide enthielten das Produkt, Fraktion 1 jedoch mit einer weiteren Substanz. Die NMR-Messlösungen, Fraktion 1 und der restliche Destillationssumpf wurden vereinigt. Anschließend wurde eine Kugelrohrdestillation bei 0.35 mbar durchgeführt. Dabei wurde eine weitere Produktfraktion (35 mg) bei einer Ofentemperatur von 85-95 °C erhalten.

Gesamtausbeute.: 104 mg (13%).

Sdp. (Lit.^[71] 103 °C/3 Torr).

³⁸⁾ Dieser gebräuchliche Substanzname wird hier beibehalten. Die Verbindung ist jedoch ein Derivat der Kohlensäure. Die Bezeichnung Kohlensäuremethylesterchlorid ist daher treffender.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.22$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.71 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.88 (s, 3H, COOCH_3), 7.25-7.33 (m, 1H, Ar-H), 7.42-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.75-7.79 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.48$ (q, NCH_3), 51.99 (q, COOCH_3), 61.65 (t, CH_2), 126.89 (d, Ar-C), 128.47 (s, C-1), 129.95, 130.17, 131.30 (d, Ar-C), 140.14 (s, C-2), 167.19 (s, C=O).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.47$ [d, $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.48 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.99 (s, COOCH_3), 61.64 [d, $^1J_{\text{CN}} = 4$ Hz, (Int. 25%), CH_2^{15}N], 61.65 (s, (Int. 100%), CH_2^{14}N], 126.89 (s, Ar-C), 128.47 (s, C-1), 129.95, 130.17, 131.30 (s, Ar-C), 140.14 (s, C-2), 167.19 (s, C=O).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, ca. 45 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -352.3$ (s).

8-(Dimethylamino)-1-naphthoesäuremethylester (20 Atom-% ^{15}N) (24b)^[26b]

Die Lösung von 777 mg (4.53 mmol) Amin **11b** in 4.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.8 ml (6.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 10 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Bei -30 °C wurden die Kristalle in 4 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.42 ml (5.4 mmol) frisch destillierter Chlorameisensäuremethylester in die Suspension. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag in orangefarbener Lösung. Im auftauenden Kühlbad wurde der Ansatz über Nacht gerührt, mit 6 ml Ether verdünnt und mit 5 ml Wasser und 0.2 ml 2N Natronlauge versetzt. Die resultierenden flüssigen Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende braune Öl (762 mg) wurde in ca. 2-3 ml Methanol gelöst, mit acht Tropfen Wasser und einem Impfkristall (nicht ^{15}N -angereichertes Präparat) versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt. Während weniger Stunden fielen bräunliche Kristalle aus. Nach 24 h wurde die Fällung abgesaugt, mit Methanol/Wasser (1:1) nahezu farblos gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb. 574 mg (63%) (Lit.^[26b] 53%).

Schmp. 47.5-49 °C (Lit.^[26b] 44-46 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.66$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.90 (s, 3H, COOCH_3), 7.37-7.52 (m, 4H, Np-H), 7.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, Np-H), 7.86 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1H, Np-H).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 46.00 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.89 (s, COOCH_3), 119.40 (s, C-7), 125.02, 125.12, 125.20, 126.58 (s, Np-C), 128.03 (s, C-9), 129.36 (s, Np-C), 131.07 (s, C-10), 134.90 (s, C-1), 150.58 (s, C-8), 171.91 (s, C=O).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 103 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = -348.5 (s).

5.2.6 Amine mit Silicium-Substituenten

5.2.6.1 Hydridosilane

Phenylsilan (Fa. Aldrich)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.25 (s, 3H, SiH_3), 7.40-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.62-7.67 (m, 2H, Ar-H).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (33a)^[72]

Die Lösung von 405 mg (2.99 mmol) Amin **11a** in 3 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 2.3 ml (3.7 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat mit 2 ml abs. Ether gewaschen. Bei Raumtemp. wurden die Kristalle in 3 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.32 ml (2.6 mmol) Phenylsilan (Fa. Fluka) in die Suspension, die noch 6 d gerührt und 90 d stehengelassen wurde. Das dabei gebildete, gelbliche Öl mit farblosen Kristallen wurde in 15 ml Ether aufgenommen und in einem Scheidetrichter auf ca. 3 g Eis gegeben. Nach dreimaligem kurzen Schütteln wurden die Phasen rasch getrennt und die orangefarbene, wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Destillation des farblosen, öligen Rückstands (572 mg) im Kugelrohr ergab neben einem Vorlauf von 47 mg (12%) Amin **11a** das Produkt als farblose Flüssigkeit. Diese ließ sich einige Wochen unter Argon im Kühlschrank lagern. Dann trat allmählich Zersetzung ein.

Ausb. 386 mg (61%) (Lit.^[72] 68 %).

Sdp. 130-135 °C/0.35 mbar (Lit.^[72] 115°C/0.05 Torr).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.05 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.49 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.85 (s, 2H, SiH_2), 7.09-7.42 (m, 7H, Ar-H), 7.53-7.58 (m, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.71$ [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), $^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 43.72 [s, (Int. 100%), $^{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 63.57 [d, $^1J_{\text{CN}} = 5$ Hz, (Int. 25%), CH_2^{15}N], 63.58 [s, (Int. 100%), CH_2^{14}N], 126.56, 126.89 (s, Ar-H), 127.60 (s, C-3',5'), 128.34, 129.54 (s, Ar-H), 132.91 (s, C-1³⁹), 134.78 (s, C-2',6'), 138.37 (s, C-6), 138.37 (s, C-1³⁹), 146.12 (s, C-2).

$^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.72$ [q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 63.58 (t, CH_2), 126.56, 126.89 (d, Ar-H), 127.60 (d, C-3',5'), 128.34, 129.54 (d, Ar-H), 132.91 (s, C-1⁴⁰), 134.78 (d, C-2',6'), 138.37 (d, C-6), 138.37 (s, C-1⁴⁰), 146.12 (s, C-2).

$^{29}\text{Si NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (99 MHz, 50 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -44.71$ (s).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 68.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -349.1$ (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)silan (20 Atom-% ^{15}N) (36)

Ein Gemisch von 248 mg (0.82 mmol) 96proz. Trimethoxysilan **35b** und 0.3 ml abs. Diethylether tropfte unter Stickstoff zu einer mit Eis gekühlten Suspension aus 40 mg (1.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 0.3 ml abs. Diethylether. Der Ansatz wurde noch 15 h im auftauenden Kühlbad gerührt, mit 1 ml abs. Ether verdünnt und 1 h auf 40 °C erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit 5 ml Ether verdünnt, filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Ether befreit. Das zurückbleibende farblose Öl wurde nicht weiter gereinigt.

Das Produkt ist an der Luft labil und neigt zur Polymerisation. Ein nach Monaten aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des vollständig kristallisierten Produkts enthielt Dutzende von sehr breiten, sich überlappenden Signalen.

Ausb. 159 mg (97%).

Schmp. (Lit.^[72] 41 °C).

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.6$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.5 (s, 3H, SiH_3), 7.4-8.1 (m, 6H, Np-H).

Lit.^[72] $^1\text{H NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.52$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.50 (s, 3H, SiH_3), 7.10-8.00 (m, 6H, Ar-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 75.6 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -348.7$ (s).

³⁹⁾ Zuordnung kann vertauscht sein.

⁴⁰⁾ Zuordnung kann vertauscht sein.

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (33b)^[2d]

Eine Lösung von 494 mg (2.88 mmol) Amin **11b** in 3 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 2.0 ml (3.2 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, gelbe Lösung mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand in 3 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.32 ml (2.6 mmol) Phenylsilan (Fa. Fluka) bei Raumtemp. in die Suspension, die noch 4 d gerührt und 1 h unter Rückfluss erhitzt wurde. Die dabei gebildete, farblose Suspension wurde mit 15 ml Ether verdünnt und in einem Scheidetrichter auf ca. 2 g Eis gegeben. Dabei entwickelten sich Gasblasen. Nach dreimaligem kurzen Schütteln wurden die Phasen rasch getrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Der zurückbleibende, gelbliche, kristalline Rückstand wurde mehrfach aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb. 415 mg (52%) (Lit.^[2d] 41%).

Schmp. 82-84 °C (Lit.^[2d] 84 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.57$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $5.17^{41)}$ [d, $J_{\text{HN}} = 4.3$ Hz, 2H (^{15}N , Int. 25%), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\underline{\text{H}}_2$], 5.17 [s, 2H (^{14}N , Int. 100%), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\underline{\text{H}}_2$], 7.26 - 7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.36 - 7.50 (m, 6H, Ar-H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H).

(200 MHz, CCl_4): Identische Aufspaltungen und geringe Hochfeldverschiebung (-0.02 bis -0.06 ppm) aller Signale gegenüber der Messung in CDCl_3 .

$^{29}\text{Si NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (99 MHz, 50 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -43.60$ [d, $J_{\text{SiN}} = 6.8$ Hz, (^{15}N , Int. 50%)⁴²⁾], -43.60 [s, (^{14}N , Int. 100%)].

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 189 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -347.0$ (s).

5.2.6.2 Methoxysilane**Tetramethoxysilan (Fa. Fluka)**

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.58$ (s, OCH_3).

⁴¹⁾ Im Spektrum der nicht ^{15}N -angereicherten Substanz fehlt dieses Dublett.

⁴²⁾ Die beobachtete Intensität des Dubletts relativ zum Hauptsignal ist doppelt so groß (50%) wie die für einen Markierungsgrad von 20-Atom-% ^{15}N erwartete (25%). Die Ursache für diese Abweichung blieb unbekannt.

Trimethoxy(phenyl)silan (Fa. Aldrich)

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.64$ (s, 9H, OCH_3), 7.37-7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.64-7.69 (m, 2H, Ar-H).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](dimethoxy)phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (34a)

Die Lösung von 1.22 g (9.0 mmol) Amin **11a** in 9 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 6.8 ml (10.9 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat einmal mit 3 ml abs. Ether gewaschen. Bei Raumtemp. wurden die Kristalle in 9 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 1.68 ml (9.0 mmol) Trimethoxy(phenyl)silan (Fa. Fluka) in die Suspension, die noch 6 d gerührt und 90 d stehengelassen wurde. Das dabei gebildete, orangefarbene Öl wurde in 20 ml Ether aufgenommen und in einem Scheidetrichter auf ca. 4 g Eis gegeben. Nach dreimaligem kurzen Schütteln wurden die Phasen rasch getrennt und die orangefarbene, wässrige Phase mit 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Die Destillation des gelblichen, flüssigen Rückstands (1.99 g) im Kugelrohr ergab nach einem Vorlauf (70-90 °C/0.25 mbar), der 116 mg eines Gemisches der beiden Reaktanden enthielt, das Produkt als farblose Flüssigkeit. Diese muss unter Argon aufbewahrt werden, da sie an der Luft zur Polymerisation neigt. Das Produkt wurde rasch in die Folgereaktion eingesetzt.

Ausb. 1.26 g (46%).

Sdp. 130-135 °C/0.25 mbar.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.82$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.41 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.57 [s, 6H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$], 7.26-7.44 (m, 6H, Ar-H), 7.53-7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.96-8.01 (m, 1H, Ar-H).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 47.6 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -349.7$ (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)(dimethoxy)phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (34b)^[2e]

Eine Lösung von 480 mg (2.80 mmol) Amin **11b** in 3 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 1.9 ml (3.0 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Die über den entstandenen gelblichen Kristallen stehende, gelbe Lösung wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand bei Raumtemp. in 3 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.47 ml (2.5 mmol) Trimethoxy(phenyl)silan (Fa. Fluka) in die Suspension, die anschließend 1 d

gerührt wurde. Die dabei gebildete grünlich-graue Suspension wurde mit 7 ml Ether verdünnt und in einem Scheidetrichter auf ca. 3 g Eis gegeben. Nach dreimaligem kurzen Schütteln wurden die Phasen rasch getrennt und die trübe, graue, wässrige Phase mit 3 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Aus der gekühlten Lösung des zurückbleibenden, bernsteinfarbenen Öls (730 mg) in 3-4 ml *n*-Hexan schieden sich während einiger einiger Tagen farblose Kristalle ab, die zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert wurden.

Ausb. 377 mg (44%) (Lit.^[2e] 60%).

Schmp. 83-85 °C (Lit.^[2e] 82 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.04 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.49 [s, 6H, Si(C₆H₅)(OCH₃)₂], 7.22-7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.38-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.60 (dd, ³J_{H(4-H)} = 8.1 Hz, ³J_{H(2-H)} = 6.9 Hz, 1H, 3-H), 7.68 (dd, ³J_{H(6-H)} = 8.1 Hz, ⁴J_{H(7-H)} 1.2 Hz, 1H, 5-H), 7.95 (dd, ³J_{H(3-H)} = 8.1 Hz, ⁴J_{H(2-H)} = 1.3 Hz, 1H, 4-H), 8.48 (dd, ³J_{H(3-H)} = 6.9 Hz, ⁴J_{H(4-H)} = 1.4 Hz, 1H, 2-H).

²⁹Si NMR {¹H} (99 MHz, 39 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -37.74 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 46.0 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -341.9 (s).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]trimethoxysilan (20 Atom-% ¹⁵N) (35a)

Eine Lösung von 2.71 g (20.0 mmol) Amin **11a** in 22 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 14.5 ml (23.2 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 6 d bei Raumtemp. weitere 30 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat unter Argon bei -20 °C in 20 ml abs. Ether suspendiert. Die Suspension wurde portionsweise mit einer Spritze zu der auf -20 °C gekühlten Lösung von 6.09 g (40.0 mmol) Tetramethoxysilan (Fa. Fluka) in 20 ml abs. Ether gegeben.

Dabei traten erhebliche Verluste an lithierter Verbindung auf, da die feine Suspension die Spritzenkanüle verstopfte, so dass Spritze und Kanüle mehrfach gewechselt werden mussten. Die in den zugesetzten Spritzen verbliebene Suspension konnte nicht in der Reaktion eingesetzt werden, da sie an der Luft augenblicklich hydrolysierte. Der Verlust an Ausgangsverbindung wird auf ca. 50% geschätzt.

Der Ansatz wurde im auftauenden Kühlbad 10 d bei Raumtemp. gerührt Dabei entstand eine gelbe Lösung mit einem feinen, farblosen Niederschlag. Das Gemisch wurde mit 60 ml abs. *n*-Pentan verdünnt und rasch durch eine Glasfritte abgesaugt. Der in der Fritte verbliebene, schleimige Rückstand wurde mit 100 ml abs. *n*-Pentan nachgespült und dann verworfen. Obwohl ein Teil des

Niederschlags die Fritte passierte, wurde das trübe Filtrat angesichts der Luftempfindlichkeit des Produkts nicht nochmal filtriert, sondern i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Der orangefarbene, trübe, ölige Rückstand (ca. 7 g) wurde im Kugelrohr bei 0.5 mbar destilliert. Im Siedebereich von 70-130 °C wurden 1.49 g einer Mischfraktion von ca. 0.28 g Tetramethoxysilan, ca. 0.30 g Amin **11a** und ca. 0.91 g (18%⁴³) Produkt **35a** (200 MHz-¹H-NMR) aufgefangen. Eine weitere Fraktion im Siedebereich von 120-130 °C enthielt 487 mg (10%⁴³) reines Produkt **35a**.

Die übrige Substanz im Destillationskolben erstarrte während der Destillation teils kristallin, teils glasartig und wurde verworfen. Die beiden destillierten Fraktionen waren farblose Flüssigkeiten. Das Produkt war nicht lange haltbar und wurde rasch in die Folgereaktion eingesetzt.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.54 [s, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 3.60 [s, 9H, Si(OCH₃)₃], 7.25-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.39-7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.71-7.76 (m, 1H, Ar-H).

²⁹Si NMR {¹H} (99 MHz, 73 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -53.99 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 73.0 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -351.3 (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)trimethoxysilan (20 Atom-% ¹⁵N) (**35b**)^[2f]

Die Lösung von 1.19 g (6.9 mmol) Amin **11b** in 7 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 4.8 ml (7.7 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 2 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat mit 1 ml abs. Ether gewaschen. Bei Raumtemp. wurden die Kristalle in 7 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.95 ml (6.4 mmol) Tetramethoxysilan (Fa. Fluka) in die Suspension, die anschließend 2.5 d gerührt wurde. Dabei entstand ein farbloser Niederschlag in rotbrauner Lösung. Der Ansatz wurde in einen Scheidetrichter auf ca. 5 g Eis gegeben. Nach dreimaligem kurzen Schütteln wurden die Phasen rasch getrennt und die rotbraune, wässrige Phase mit 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether i. Vak. entfernt. Der orangefarbene, schwach trübe, ölige Rückstand (1.41 g) wurde i. Vak. über eine 4-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Dabei wurden die folgenden Fraktionen aufgefangen. Der jeweilige Gehalt an Ausgangsamin **11b** (90 MHz-¹H-NMR) ist angegeben:

1. 163 mg, 53-85 °C/0.03-0.045 mbar, farblose Flüssigkeit, ca. 33 Mol-% (ca. 37 mg)
2. 226 mg, 85-91 °C/0.03-0.045 mbar, farblose Flüssigkeit, ca. 10 Mol-% (ca. 14 mg)
3. 935 mg, 91-97 °C/0.03-0.045 mbar, gelbliche Flüssigkeit, ca. 5 Mol-% (ca. 30 mg)

Die Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt und die Fraktion 1 verworfen.

⁴³) Bezogen auf die Ausgangsmenge von 20.0 mmol Amin **11a**. Berücksichtigt man die oben beschriebenen Verluste, verdoppeln sich die Ausbeuten auf ca. 36% bzw. 20%.

Das Produkt ist an der Luft labil und neigt zur Polymerisation. Ein nach Monaten aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum des vollständig kristallisierten Produkts enthielt Dutzende von breiten Signalen.

Ausb. 1.16 g 96proz. **35b** (60%) (Lit.^[2f] 60%).

Sdp. (Lit.^[2f] 125 °C/0.1 Torr).

^1H NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.6$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.6 [s, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 7.4-7.7 (m, 4H, Ar-H), 7.8-8.0 (m, 1H, Ar-H), 8.2-8.3 (m, 1H, Ar-H).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 109.8 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -343.7$ (s).

5.2.6.3 Fluorsilane

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](difluor)phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (38a)

501 mg (1.66 mmol) Dimethoxysilan **34a** wurden in 1 ml abs. Diethylether gelöst. Die Lösung wurde unter Argon mit 206 mg (1.45 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt und 11 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Ansatz i. Vak. zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende, klare, farblose Öl im Kugelrohr destilliert.

Das Produkt, eine farblose Flüssigkeit, war labil und nicht lagerungsfähig.

Ausb. 240 mg (52%).

Sdp. 155 °C/1 mbar.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.90$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.50 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.15-7.19 (m, 1H, Ar-H), 7.30-7.50 (m, 7H, Ar-H), 8.08-8.12 (m, 1H, Ar-H).

^{19}F NMR (188 MHz, CDCl_3): $\delta = -139.86$ (br. s).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 55.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -339.2$ (t, $J_{\text{NF}} = 9$ Hz).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)(difluor)phenylsilan (20 Atom-% ^{15}N) (38b)^[2f]

296 mg (0.88 mmol) Dimethoxysilan **34b** wurden in 1.5 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde unter Argon mit 0.080 ml (0.63 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Dabei entstand eine milchig-trübe Suspension. Nach 10min. Rühren bildete sich ein gelbes, zähes Öl am Boden des Reak-

tionskolbens. Am Rotationsverdampfer wurden alle Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende klare, bräunliche Öl kristallisierte über Nacht vollständig. Das Rohprodukt wurde in ca. 15 ml *n*-Hexan gelöst und die Lösung filtriert. Aus dem auf ca. 2 ml Volumen eingeeengten Filtrat fielen im Kühlschrank innerhalb von 3 h trübe, farblose Kristalle, die mit wenig *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 248 mg (89%) (Lit.^[2f] 80%).

Schmp. 100-101.5 °C (Lit.^[2f] 106.2 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 [br. s, 6H, N(CH₃)₂], 7.26-7.39 (m, 6H, Ar-H), 7.51 (pseudo-t, ³J_{H(5-H)} = 8.1 Hz, ³J_{H(7-H)} = 7.5 Hz, 1H, 6-H), 7.69 (dd, ³J_{H(4-H)} = 8.2 Hz, ³J_{H(2-H)} = 6.9 Hz, 1H, 3-H), 7.79 (dd, ³J_{H(3-H)} = 8.2 Hz, ⁴J_{H(2-H)} = 1.0 Hz, 1H, 4-H), 8.07 (dd, ³J_{H(6-H)} = 8.2 Hz, ⁴J_{H(7-H)} = 1.3 Hz, 1H, 5-H), 8.40 (dd, ³J_{H(3-H)} = 6.8 Hz, ⁴J_{H(4-H)} = 1.2 Hz, 1H, 2-H).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, CDCl₃): 48.10 [br. s, N(CH₃)₂], 117.29 (s, C-7), 123.80 (t, ²J_{CF} = 17 Hz, C-1), 126.10, 126.24, 126.76 (s, Ar-C), 127.79 [s, C-3',5'(Ph)], 129.68, 131.49 (s, Ar-C), 131.55 [t, ³J_{CF} = 1 Hz, C-2',6'(Ph)], 133.51 (s, C-10), 134.05 [t, ²J_{CF} = 21 Hz, C-1'(Ph)], 135.17 (q, ³J_{CF} = 3 Hz, C-9), 138.64 (t, ³J_{CF} = 3 Hz, C-2), 150.26 [d, ¹J_{CN} = 7 Hz, (Int. 25%), ¹⁵NC-8], 150.27 (s, (Int. 100%), ¹⁴NC-8].

²⁹Si NMR {¹H} (99 MHz, 65 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -51.25 (t, ¹J_{SiF} = 268 Hz).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 63.3 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -339.1 (t, J_{NF} = 8 Hz).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]trifluorsilan (20 Atom-% ¹⁵N) (37a)

339 mg (1.33 mmol) Trimethoxysilan **35a** wurden in 2 ml abs. Diethylether gelöst. Die Lösung wurde unter Argon mit 346 mg (2.44 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Ansatz i. Vak. zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende, klare, farblose Öl im Kugelrohr destilliert. Das Produkt war eine farblose Flüssigkeit, die sich schon nach wenigen Stunden in ein zähes Öl verwandelte und nach Tagen teilweise verfestigte. Ein ¹H-NMR-Spektrum von dem zähen Öl differierte erheblich von dem des Destillats, das unmittelbar nach der Destillation aufgenommen worden war.

Ausb. 227 mg (78%) (Lit.^[2d] 85%).

Sdp. 110-120 °C/4.5 mbar (Lit.^[2d] 135 °C/15 Torr).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.72 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.32-7.39 (m, 1H, Ar-H), 7.43-7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, Ar-H).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 61.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -334.0$ (q, $J_{\text{NF}} = 11$ Hz).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)trifluorsilan (20 Atom-% ^{15}N) (37b)^[2d]

733 mg (2.41 mmol) 96proz. Trimethoxysilan **35b** wurden in 5 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde filtriert und unter Argon mit 0.30 ml (2.4 mmol) Bortrifluorid-Etherat versetzt. Dabei entstand eine milchig-trübe Suspension. Nach 15min. Rühren bildete sich ein gelbes, zähes Öl am Boden des Reaktionskolbens. Am Rotationsverdampfer wurden alle Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zurückbleibende farblose Öl (591 mg) im Kugelrohr destilliert. Das farblose Kondensat kristallisierte beim Abkühlen vollständig.

Ausb. 344 mg (56%) (Lit.^[2d] 84%).

Sdp. 90-95 °C/0.05 mbar (Lit.^[2d] 105 °C/0.08 Torr).

Schmp. (Lit.^[2d] 62 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.84^{44)}$ [q, $J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.49 (dd, $^3J_{\text{H}(6\text{-H})} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H}(5\text{-H})} = 1.3$ Hz, 1H, 7-H), 7.57 (dd, $^3J_{\text{H}(5\text{-H})} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H}(7\text{-H})} = 7.5$ Hz, 1H, 6-H), 7.66 (dd, $^3J_{\text{H}(4\text{-H})} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H}(2\text{-H})} = 6.9$ Hz, 1H, 3-H), 7.81 (dd, $^3J_{\text{H}(6\text{-H})} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H}(7\text{-H})} = 1.3$ Hz, 1H, 5-H), 8.05 (dd, $^3J_{\text{H}(3\text{-H})} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H}(2\text{-H})} = 1.0$ Hz, 1H, 4-H), 8.24 (dd, $^3J_{\text{H}(3\text{-H})} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{H}(4\text{-H})} = 1.1$ Hz, 1H, 2-H).

$^{13}\text{C NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CDCl_3): 48.78 [br. q, $J_{\text{CF}} = 2$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 116.54 (s, C-7), 120.81 (q, $^2J_{\text{CF}} = 20$ Hz, C-1), 126.38, 126.44, 127.39, 131.59 (s, Np-C), 132.78 (s, C-10), 134.48 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3$ Hz, C-9), 138.74 (br. s, C-2), 148.15 [d, $^1J_{\text{CN}} = 7$ Hz, (Int. 25%), ^{15}NC -8], 148.17 (s, (Int. 100%), ^{14}NC -8].

$^{29}\text{Si NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (99 MHz, 90 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -96.04$ (q, $^1J_{\text{SiF}} = 235$ Hz).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 83 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -336.1$ (q, $J_{\text{NF}} = 12$ Hz).

⁴⁴⁾ Der Literaturwert^[2d] $\delta = 5.85$ ist für eine Dimethylaminogruppe indiskutabel und beruht möglicherweise auf einem Druckfehler. An anderer Stelle^[2f] mutiert der Wert (mit Hinweis auf Lit.^[2d]) zu $\delta = 2.80$. In beiden Fällen wurde von den Autoren keine Kopplung beobachtet.

5.2.7 Chlorphosphine

tert-Butyldichlorphosphin (39)

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter Argon 6.10 g (251 mmol Mg) blanke Magnesiumspäne mit drei Kriställchen Iod in der Wärme angeätzt und anschließend mit 30 ml abs. Diethylether überschichtet. Dann tropfte innerhalb von 60 min eine Lösung von 27.4 ml (248 mmol) *tert*-Butylchlorid in 80 ml abs. Ether in den Kolben, so dass der Inhalt mäßig siedete. Dabei entstand eine graue Suspension. Der Ansatz wurde mit 80 ml abs. Ether verdünnt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Gemisch von nicht umgesetzten Magnesium (ca. 1.8 g; ca. 74 mmol) dekantiert und dabei im Argongegenstrom in einen Tropftrichter übergeführt. Dann tropfte die Grignard-Lösung innerhalb von 2.5 h zu 34.4 g (250 mmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid in 100 ml abs. Ether. Unter gelegentlichem Sieden entstand eine farblose Suspension, die nach beendeter Zugabe mit 120 ml abs. Ether verdünnt wurde. Der Ansatz wurde 60 min unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und unter Argon durch eine Schutzgas-Glasfritte filtriert. Dabei wurden zum Aufschlännen des farblosen Niederschlags und zum Nachspülen weitere 150 ml abs. Ether verwendet. Das klare farblose Filtrat wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 30 ml eingengt und über eine 7-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Dabei gelangten zunächst bis 50 °C restliches Lösungsmittel, von 85 bis 140 °C eine Mischfraktion aus ca. 1.3 g Produkt, ca. 2.8 g Phosphortrichlorid und ca. 0.3 g 2,2,3,3-Tetramethylbutan (Zusammensetzung ermittelt aus ¹H- und ³¹P-NMR-Daten) und schließlich das Produkt als farblose Flüssigkeit in die Vorlagen. Innerhalb von mehreren Wochen kristallisierte das Produkt.

Ausb. 13.9 g (35%) (Lit.^[73] 70%).

Sdp. 140-146 °C (Lit.^[73] 145-150 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 [d, ³J_{HP} = 15.0 Hz, 9H, C(CH₃)₃].

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, 58 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = 199.71 (s).

Di-*tert*-butylchlorphosphin (40)^[74,75]

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 6.08 g (250 mmol Mg) blanke Magnesiumspäne mit drei Kriställchen Iod in der Wärme angeätzt und anschließend mit 63 ml abs. Diethylether überschichtet. Dann tropfte während 60 min eine Lösung von 32.5 ml (298 mmol) *tert*-Butylchlorid in 153 ml abs. Ether in den Kolben, so dass der Inhalt mäßig siedete. Der Ansatz wurde mit 100 ml abs. Ether verdünnt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei entstand eine bräunliche Suspension. Anschließend tropften innerhalb von 1.5 h 11.4 g (83 mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid

in 80 ml abs. Ether so zu der Grignardlösung, dass der Ether gerade siedete. Dabei bildeten sich große Mengen an farblosem Niederschlag. Die Mischung wurde noch 2 h unter Rückfluss erhitzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der dickflüssige bis breiige Ansatz wurde mit 400 ml abs. Ether verdünnt und unter Argon durch eine Schutzgas-Glasfritte filtriert. Das trübe Filtrat wurde i. Vak. auf ca. 40 ml eingengt und dann über eine 6-cm-Vigreux-Kolonne i. Vak. destilliert.

Das Produkt war eine farblose Flüssigkeit.

Ausb. 4.40 g (29%) (Lit.^[74] 75%; Lit.^[75] 34%).

Sdp. 72-78 °C/17-19 mbar (Lit.^[74] 48 °C/3 Torr; Lit.^[75] 70-72 °C/13 Torr).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (d, ³J_{HP} = 12.2 Hz).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 147.38 (s).

5.2.8 Amine mit Phosphor-Substituenten und Vergleichsverbindungen

5.2.8.1 Phosphine

Tri-*tert*-butylphosphin (41c, käufliches Präparat)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (d, ³J_{HP} = 10.1 Hz).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 63.19 (s).

1-Naphthyldiphenylphosphin (41b)^[76]

In einem 25-ml-Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler wurden unter Argon 492 mg (20.2 mmol Mg) blanke Magnesiumspäne und ein Kriställchen Iod mit 2 ml abs. Diethylether überschichtet. Dann tropften ca. 0.6 ml einer Lösung von 4.19 g (20.2 mmol) 1-Naphthylbromid in 9 ml abs. Ether in den Kolben. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde gerührt und gelegentlich zum Sieden erhitzt. Nach 30 min sprang die Reaktion an (Entfärbung), und die restliche Reagenslösung tropfte innerhalb von 1 h in die mäßig siedende Reaktionsmischung. Anschließend wurde der Ansatz 30 min unter Rückfluss erhitzt und die orangefarbene, breiige Suspension mit 4 ml abs. Ether verdünnt. Dann tropfte eine Lösung von 3.92 g (17.8 mmol) Chlordiphenylphosphin in 5 ml abs. Ether in die eisgekühlte Suspension. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 30 min unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dabei entstand ein zweiphasiges, flüssiges Gemisch (orangerotes Öl über gelblicher Flüssigkeit), das in 20 ml 2N Natronlauge und 10 ml

Wasser gegeben wurde. Dabei bildete sich ein farbloser, voluminöser, schleimiger Niederschlag. Der Ansatz wurde mit 40 ml Toluol verdünnt, durch eine Glasfritte gesaugt und der Filtrückstand mit 60 ml heissem Toluol gewaschen. Das zweiphasige Filtrat wurde im Scheidetrichter getrennt und die alkalische wässrige Phase mit 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten tiefgelben, organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat/Kieselgel (0.06-0.20)/Magnesiumsulfat (1.5 cm/3 cm/1.5 cm; Säulen-Ø: 1.2 cm) filtriert und das schwach gelbe Filtrat i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Aus dem zähflüssigen Rückstand bildeten sich nach dem Digerieren mit 10 ml Ethanol farblose Kristalle. Diese wurden aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 3.30 g (59%) (Lit.^[76] 53%).

Schmp. 114-115 °C (Lit.^[76] 110 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.96-7.03 (m, 1H, Ar-H), 7.21-7.51 (m, 13H, Ar-H), 7.81-7.88 (m, 2H, Ar-H), 8.37-8.44 (m, 1H, 2-H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = -13.37 (s).

{2-[Di(*tert*-butyl)phosphino]benzyl}dimethylamin (20 Atom-% ¹⁵N) (42)

Eine Lösung von 611 mg (4.51 mmol) Amin **11a** in 5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.4 ml (5.4 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt, der Rückstand mit 3 ml abs. Ether gewaschen und bei Raumtemp. in 5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 823 mg (4.56 mmol) Chlorphosphin **40** in 2 ml abs. Ether in die Suspension. Der Ansatz wurde 8 d gerührt, 7 d stehengelassen und abschließend 10 min auf 40 °C erwärmt. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in gelber Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 ml Wasser geschüttelt, die klare, wässrige Phase abgetrennt und zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl (1.11 g) wurde im Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr destilliert. Dabei wurden im Bereich von 70-165 °C drei Fraktionen aufgefangen und die Destillation dann abgebrochen. Die beiden niedriger siedenden Fraktionen enthielten das Amin **11a**, Chlorphosphin **40** und Reaktionsprodukte, die einen *P-tert*-Butyl-Substituenten enthielten (60 MHz-¹H-NMR). Die höher siedende Fraktion enthielt das Produkt im hohen Überschuss und wurde mit dem restlichen Destillationsrückstand vereinigt. Bei der erneuten Kugelrohrdestillation des Rohprodukts (627 mg) ging eine farblose Flüssigkeit über.

Ausb. 526 mg (42%).

Schmp. 125-135 °C/0.3 mbar.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ [d, $^3J_{\text{HP}} = 11.9$ Hz, 18H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 2.29 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.95 [d, $^4J_{\text{HP}} = 3.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.15-7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.30-7.38 (m, 1H, Ar-H), 7.60-7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.70-7.78 (m, 1H, Ar-H).

[61 mg + 27 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.21$ [d, $^3J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 18H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 2.86 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.90 [d, $^4J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.38-7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.79-7.86 (m, 2H, Ar-H).

[55.5 mg + 54.8 mg CF_3COOH (ca. 1:2.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.46$ [d, $^3J_{\text{HP}} = 16.2$ Hz, 18H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 2.95 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.83 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.67-7.88 (m, 3H, Ar-H), 8.06-8.11 (m, 1H, Ar-H), 12.17 (br. s, 3H, CF_3COOH).

$^{13}\text{C NMR}$ (nicht ^{15}N -angereicherte Probe) (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.56$ [dq, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 32.51 [d, $^1J_{\text{PC}} = 23$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 45.54 [q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.71 [dt, $^3J_{\text{PC}} = 30$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 125.00 (d, Ar-C), 128.82 (dd, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, Ar-C), 129.00 (dd, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, Ar-C), 134.77 (dd, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, Ar-C), 135.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 25$ Hz, C-2), 146.82 (d, $^2J_{\text{PC}} = 25$ Hz, C-1).

$^{31}\text{P NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.74$ (s).

[55.5 mg + 54.8 mg CF_3COOH (ca. 1:2.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 20.31$ (s).

$^{31}\text{P NMR}$ [61 mg + 27 mg CF_3COOH (ca. 1:1.1)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 14.80$ (br. m, $J_{\text{PH}} = 12$ Hz).

[55.5 mg + 54.8 mg CF_3COOH (ca. 1:2.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 20.51$ (br. s).

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 26 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -351.3$ (s).

[55.5 mg + 54.8 mg CF_3COOH (ca. 1:2.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -339.3$ (s).

Nicht angereicherte Probe:

MS (pos. CI-Isobutan), m/z (%): 280 (100) [$\text{M}^+ + 1$], 222 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

[2-(Diphenylphosphino)benzyl]dimethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (5a)^[45]

Eine Lösung von 680 mg (5.02 mmol) Amin **11a** in 5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.4 ml (5.4 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand bei -20 °C in 6 ml abs. Ether suspendiert. 0.80 ml (4.4 mmol) Chlordiphenylphosphin tropften in die Suspension, und der Ansatz wurde im auftauenden Kühlbad 10 d bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildete sich ein feiner, farbloser Niederschlag in gelber Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und mit 11 ml Wasser hydrolysiert. Die klare, wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 12 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten gelblichen, organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, über Natriumsulfat/Kieselgel (0.06-0.20)/Natriumsulfat (1 cm/1.5 cm/0.5 cm; Säulen-Ø:

1.2 cm) filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Destillation des zurückbleibenden farblosen Öls (1.38 g) im Kugelrohr ergab 1.03 g reines Produkt (200 MHz-¹H-NMR) als farbloses Öl. Aus der Lösung von 360 mg des Destillats in 6.5 ml Aceton fiel nach Zugabe von 1.8 ml Wasser während 30 h im Gefrierfach ein farbloser, feiner Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Dabei wurden 288 mg eines farblosen Pulvers erhalten, das bei 56-57 °C schmolz (Lit.^[45] 53-55 °C).

Ausb. 1.03 g (72%) (Lit.^[45] 27%).

Sdp. 180 °C/0.3mbar.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.05 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.61 [d, ⁴J_{HP} = 2.1 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 6.86-6.95 (m, 1H, Ar-H), 7.10-7.20 (m, 1H, Ar-H), 7.20-7.35 (m, 11H, Ar-H), 7.42-7.52 (m, 1H, Ar-H).

[46.5 mg + 20 mg CF₃COOH (ca. 1:1.2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.77 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.54 [d, ⁴J_{HP} = 2.5 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 6.98-7.04 (m, 1H, Ar-H), 7.18-7.55 (m, 12H, Ar-H), 7.74-7.80 (m, 1H, Ar-H), 12.90 (br. s, 1H, N⁺H).

[46.5 mg + 86 mg CF₃COOH (ca. 1:5.2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.94 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.53 [s, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 7.14-7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.32-7.70 (m, 13H, Ar-H), 9.10 (br. s, 1H, N⁺H), 12.76 (s, 4H, CF₃COOH).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = -14.46 [d, J_{PN} = 4.3 Hz, (Int. 25%), P-¹⁵N], -14.46 [s, (Int. 100%), P-¹⁴N].

³¹P NMR [81.0 MHz, 46.5 mg + 20 mg CF₃COOH (ca. 1:1.2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -15.79 (br. s).

[46.5 mg + 86 mg CF₃COOH (ca. 1:5.2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -11.82 (d, J_{PH} = 8.6 Hz).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 89.0 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -350.9 (d, J_{NP} = 5 Hz).

[38.6 mg + 90.2 mg CF₃COOH (ca. 1:6.5)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -338.6 (s).

(8-Diphenylphosphino-1-naphthyl)dimethylamin (20 Atom-% ¹⁵N) (5b)^[24]

Eine Lösung von 930 mg (5.43 mmol) Amin **11b** in 5.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.8 ml (6.1 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 10 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat bei ca. 0 °C in 5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften innerhalb von 5 min 0.88 ml (4.8 mmol) Chlordiphenylphosphin zur Suspension. Die Kühlung wurde entfernt, der Ansatz 20 h bei Raumtemp. gerührt und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende braune Lösung mit feinem, farblosen Niederschlag wurde mit 20 ml Dichlormethan verdünnt und mit 3 ml Wasser geschüt-

telt. Die beiden klaren Phasen wurden getrennt und die organische über Natriumsulfat/Kieselgel (0.06-0.20)/Natriumsulfat (1 cm/1.5 cm/1 cm; Säulen-Ø: 1.2 cm) filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Das zurückbleibende gelbliche Pulver (1.50 g) wurde aus Aceton umkristallisiert.

Ausb. 1.30 g (76%) (Lit.^[24] 56%).

Schmp. 164-165 °C (Lit.^[24] 165-166 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6.89-6.96 (m, 1H, Np-H), 7.12-7.30 (m, 12H, Ar-H), 7.42 (pseudo-t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Np-H), 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Np-H), 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, Np-H).

[45 mg + 22.5 mg TosOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.30 (s, 3H, Tos-CH₃), 2.40 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.07 (m, 2H, Tos-H), 7.23 (ddd, ³J_{HP} = 16.4 Hz, ³J_{H(6-H)}} = 7.3 Hz, ³J_{H(5-H)}} = 1.0 Hz, 1H, 7-H), 7.32-7.67 (m, 13H, Ar-H), 7.75-7.81 (m, 2H, Tos-H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, Np-H), 8.20 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, Np-H).

[45 mg + 48.1 mg TosOH (ca. 1:2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.25 (s, 6H, Tos-CH₃), 2.33 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.02 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4H, Tos-H), 7.25 (dd, ³J_{HP} = 18.0 Hz, ³J_{H(6-H)}} = 7.2 Hz, 1H, 7-H), 7.42-7.62 (m, 13H, Ar-H), 7.67 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4H, Tos-H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, Np-H), 8.24 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, Np-H), 8.46 (br. s, 2H, TosOH + P⁺H).

[54.0 mg + 84.0 mg CF₃COOH (ca. 1:5)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.34 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.35-7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.56-7.80 (m, 9H, Ar-H), 7.98-8.04 (m, 1H, Ar-H), 8.36-8.41 (m, 1H, Ar-H), 8.75 (d, ¹J_{HP} = 568 Hz, 1H, P⁺H), 13.05 (s, 4H, CF₃COOH).

[54.0 mg + 188 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.35 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.33-7.47 (m, 5H, Ar-H), 7.59-7.83 (m, 9H, Ar-H), 8.00-8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.38-8.43 (m, 1H, Ar-H), 8.65 (d, ¹J_{HP} = 563 Hz, 1H, P⁺H), 11.96 (s, 4H, CF₃COOH).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 0.64 [d, J_{PN} = 11.9 Hz, (Int. 25%), P-¹⁵N], 0.64 [s, (Int. 100%), P-¹⁴N].

³¹P NMR [45 mg + 22.5 mg TosOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.79 (br. s).

[45 mg + 48.1 mg TosOH (ca. 1:2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 2.90 (br. d, ¹J_{PH} = 492 Hz).

[54.0 mg + 84.0 mg CF₃COOH (ca. 1:5)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 7.26 (dm, ¹J_{PH} = 569 Hz, 15 Hz).

[54.0 mg + 188 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 7.84 (dsxt, ¹J_{PH} = 563 Hz, ³J_{PH} = 15 Hz).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 77 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -346.7 (d, J_{NP} = 12 Hz).

[85.4 mg + 35 mg CF₃COOH (ca. 1:1.2)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -342.3 (d, J_{NP} = 4 Hz).

[85 mg + 158 mg CF₃COOH (ca. 1:5.8)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -341.8 (s).

[55.2 mg + 190 mg CF₃COOH (ca. 1:10.7)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -342.1 (s).

(8-Diphenylphosphino-1-naphthyl)isopropylmethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (45)^[24]

Eine Lösung von 1.47 g (7.2 mmol) 97proz. Amin **14** in 1.8 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 5.0 ml (8.0 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 50 d lang alle 4-5 d abwechselnd bei Raumtemp. und im Gefrierfach stehengelassen. Dabei entstanden keine Kristalle. Der Ansatz wurde nochmals mit 1 ml 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 21 d bei Raumtemp. aufbewahrt. In unregelmäßigen Abständen wurde die Lösung kurzzeitig auf ca. 40 °C erwärmt. Dabei fielen die ersten Kristalle aus. Innerhalb von weiteren 21 d, in denen der Ansatz abwechselnd je 3 d im Gefrierfach und bei Raumtemp. gelagert wurde, vergrößerte sich die Kristallmenge. Anschließend wurde die überstehende rotbraune Lösung mittels einer Spritze entfernt, wässrig aufgearbeitet und das erhaltene grünlich-gelbe Öl (1.00 g) destilliert. Dabei wurden 622 mg (43%) Ausgangsstoff **14** vom Sdp. 160 °C/12 mbar zurückgewonnen.

Die derben, gelben Kristalle der lithiierten Verbindung wurden bei Raumtemp. in 10 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.20 ml von insgesamt 0.70 ml (3.8 mmol) Chlordiphenylphosphin in die Suspension, die sich dabei erwärmte. Das restliche Chlorphosphin tropfte unter Eiskühlung zum Ansatz, der dann 20 h im auftauenden Kühlbad gerührt wurde. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag in gelber Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit 15 ml Toluol, 8 ml Wasser und 5 ml 2N Natronlauge geschüttelt. Anschließend wurde die klare, wässrige von der klaren, gelben, organischen Phase getrennt und dreimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat/Kieselgel (0.06-0.20 mm)/Magnesiumsulfat (1 cm/2 cm/1 cm; Säulen-Ø: 1.2 cm) filtriert. Das Filtermaterial wurde mit 40 ml Toluol nachgespült und das Filtrat i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand, gelbliche Kristalle und gelbes Öl (831 mg), wurde mit 10 ml siedendem Ethanol digeriert und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die vergrößerte Kristallmenge wurde abgesaugt, mit 2 ml Ethanol gespült und i. Vak. getrocknet (506 mg). Aus der eingengten Mutterlauge wurden weitere 50 mg Kristalle erhalten. Beide Fällungen wurden gemeinsam aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Ausb. 425 mg (50%⁴⁵) (Lit.^[24] 61%).

Schmp. 149.5-150 °C (Lit.^[24] 150-151 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 1.99 (s, 3H, CH_3), 3.28 [sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.89-6.96 (m, 1H, Np-H), 7.00-7.08 (m, 2H, Ar-H), 7.14-7.31 (m, 10H, Ar-H), 7.40 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 7.5 Hz, 1H, Np-H), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1H, Np-H), 7.76 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 1H, Np-H).

[84.7 mg + 110 mg CF_3COOH (ca. 1:4.4)/0.6 ml CDCl_3]: δ = 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 1.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 3.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, 3H, CH_3),

⁴⁵) Die Ausbeute bezieht sich auf in der Reaktion verbliebenes Amin.

3.97 [br. sept, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.23-7.84 (m, 14H, Ar-H), 8.13-8.27 (m, 2H, Ar-H), 12.14 (s, 4.5H, CF_3COOH), 12.63 [br. d, $^1J_{\text{HP}} = 136.3$ Hz, (NHP)⁺].

[78.5 mg + 110 mg CF_3COOH (ca. 1:4.7)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.12$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 1.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 2.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.7$ Hz, 3H, CH_3), 3.92 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.23-7.80 (m, 14H, Ar-H), 8.10-8.27 (m, 2H, Ar-H), 12.57 [d, $^1J_{\text{HP}} = 147.9$ Hz, (NHP)⁺], 12.83 (s, 4.5H, CF_3COOH).

[78.5 mg + 255 mg CF_3COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 1.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 2.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 3H, CH_3), 3.86 [br. sept, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.24-7.92 (m, 14H, Ar-H), 8.13-8.33 (m, 2H, Ar-H), 11.75 (s, ca. 11H, CF_3COOH), 12.40 [d, $^1J_{\text{HP}} = 179$ Hz, (NHP)⁺].

[55.3 mg + 211 mg CF_3COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = 1.13$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 1.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, $\text{CHC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 2.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 3H, CH_3), 3.85 [br. sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 7.22-7.81 (m, 14H, Ar-H), 8.12-8.18 (m, 1H, Ar-H), 8.25-8.29 (m, 1H, Ar-H), 11.72 (s, ca. 12H, CF_3COOH), 12.40 [d, $^1J_{\text{HP}} = 177$ Hz, (NHP)⁺].

^{31}P NMR { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.01$ [d, $J_{\text{PN}} = 9.2$ Hz, (Int. 25%), P^{-15}N], -2.01 [s, (Int. 100%), P^{-14}N].

[84.7 mg + 110 mg CF_3COOH (ca. 1:4.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -12.48$ [d, $J_{\text{PN}} = 39.8$ Hz, (Int. 25%), P^{-15}N], -12.41 [s, (Int. 100%), P^{-14}N].

^{31}P NMR [81.0 MHz, 78.5 mg + 110 mg CF_3COOH (ca. 1:4.7)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -12.01$ (br. d, $^1J_{\text{PH}} = 145$ Hz).

[78.5 mg + 255 mg CF_3COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -10.44$ (br. d, $^1J_{\text{PH}} = 181$ Hz).

[55.3 mg + 211 mg CF_3COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -10.57$ (br. d, $^1J_{\text{PH}} = 175$ Hz).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 80.2 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -330.2$ (d, $J_{\text{NP}} = 11$ Hz).

[30.0 mg + 10.3 mg CF_3COOH (ca. 1:1.2)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -324.0$ (br. d, $J_{\text{NP}} = 20$ Hz).

[84.7 mg + 110 mg CF_3COOH (ca. 1:4.4)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -315.9$ (d, $J_{\text{NP}} = 40$ Hz).

[55.3 mg + 211 mg CF_3COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -317.4$ (d, $J_{\text{NP}} = 36$ Hz).

(8-Diphenylphosphino-1-naphthyl)diethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (46)^[24]

Eine Lösung von 1.86 g (9.3 mmol) Amin **12** in 2.9 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 6.5 ml (10.4 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und je 9 d bei Raumtemp. und im Gefrierfach stehengelassen. Dann fielen die ersten Kristalle aus. Innerhalb von weiteren 60 d im Gefrierfach vergrößerte sich die Kristallmenge. Anschließend wurde die überstehende rotbraune Lösung mittels einer Spritze entfernt, wässrig aufgearbeitet und das erhaltene grünliche Öl

(1.09 g) destilliert. Dabei wurden 830 mg (45%) Ausgangsstoff **12** vom Sdp. 178-180 °C/11 mbar zurückgewonnen.

Die derben, gelben Kristalle der lithiierten Verbindung wurden bei Raumtemp. in 5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.30 ml von insgesamt 1.00 ml (5.4 mmol) Chlordiphenylphosphin in die Suspension, die sich dabei erwärmte. Das restliche Chlorphosphin tropfte unter Eiskühlung zum Ansatz, der dann über Nacht im auftauenden Kühlbad gerührt wurde. Dabei bildete sich ein zähes, orangefarbenes Öl in gelber Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ml Toluol, 8 ml Wasser und 5 ml 2N Natronlauge geschüttelt. Anschließend wurde die abgetrennte, milchig-trübe, wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat/Kieselgel (0.06-0.20)/Magnesiumsulfat (1 cm/4 cm/1.5 cm; Ø 1.4 cm) filtriert und das Filtermaterial mit 40 ml Toluol nachgespült. Die Lösungsmittel des Filtrats wurden i. Vak. entfernt und das zurückbleibende zähe, gelbe Öl (1.42 g) mit 10 ml siedendem Ethanol digeriert. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden nach 3 d im Kühlschrank auf die gleiche Weise gelbe Kristalle isoliert. Beide Kristallisate wurden gemeinsam aus 12 ml Ethanol, 8 ml Aceton und 3 ml Wasser umkristallisiert. Dabei wurden 502 mg schöne, gelbliche Kristalle erhalten. Weitere 72 mg Produkt wurden aus den vereinigten und eingeeengten Mutterlaugen isoliert.

Ausb. 574 mg (39%⁴⁶) (Lit.^[24] 37%).

Schmp. 122-123 °C (Lit.^[24] 119-121 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.70⁴⁷) (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃), 2.84 (dq, ²J_{HH} = 13.0 Hz⁴⁷), ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 2.99 (dq, ²J_{HH} = 13.0 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 6.87-6.94 (m, 1H, Np-H), 7.06-7.27 (m, 12H, Ar-H), 7.41 (pseudo-t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Np-H), 7.65 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Np-H), 7.78 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, Np-H).

[66.0 mg + 105 mg CF₃COOH (ca. 1:5.3)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.12 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.52-3.61 (m, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 3.78-3.88 (m, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 7.23-7.83 (m, 14H, Ar-H), 8.12-8.28 (m, 2H, Ar-H), 11.32 (s, 5H, CF₃COOH), 13.08 (d, ¹J_{HP} = 82.3 Hz, 1H, [NHP]⁺).

[48.3 mg + 186 mg CF₃COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.13 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.42-3.55 (m, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 3.71-3.83 (m, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 7.24-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.35-7.65 (m, 6H, Ar-H), 7.67-7.83 (m, 4H, Ar-H), 8.16-8.29 (m, 2H, Ar-H), 11.80 (s, 12H, CF₃COOH), 12.98 (d, ¹J_{HP} = 107 Hz, 1H, [NHP]⁺).

⁴⁶) Die Ausbeute bezieht sich auf in der Reaktion verbliebenes Amin.

⁴⁷) Die in der Literatur^[24] angegebenen Werte 0.46 ppm und ²J_{HH} = 29.3 Hz beruhen auf fehlerhafter Auswertung des Spektrums.

^{31}P NMR $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26$ [d, $J_{\text{PN}} = 8.7$ Hz, (Int. 25%), $\text{P}-^{15}\text{N}$], 0.26 [s, (Int. 100%), $\text{P}-^{14}\text{N}$].

[66 mg + 104.5 mg CF_3COOH (ca. 1:5.3)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -14.96$ [d, $J_{\text{PN}} = 44.3$ Hz, (Int. 25%), $\text{P}-^{15}\text{N}$], -14.91 [s, (Int. 100%), $\text{P}-^{14}\text{N}$].

^{31}P NMR [48.3 mg + 186 mg CF_3COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -13.81$ (dm, $^1J_{\text{PN}} = 108$ Hz).

^{15}N NMR $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 79.4 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -327.4$ (d, $J_{\text{NP}} = 9$ Hz).

[66.5 mg + 20.2 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -320.4$ (br. s).

[66.0 mg + 105 mg CF_3COOH (ca. 1:5.3)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -312.8$ (d, $J_{\text{NP}} = 44$ Hz).

[48.3 mg + 186 mg CF_3COOH (ca. 1:13)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -313.5$ (d, $J_{\text{NP}} = 43$ Hz).

***tert*-Butylbis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]phosphin⁴⁸⁾ (20 Atom-% ^{15}N) (43a)**

Eine Lösung von 1.23 g (9.1 mmol) Amin **11a** in 9 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 6.8 ml (10.9 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und 6 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelblichen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt, der Rückstand mit 3 ml abs. Ether gewaschen und bei ca. 0 °C in 9 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte eine Lösung von 603 mg (3.79 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphin (**39**) in 5 ml abs Ether zur Suspension. Das nunmehr braune Reaktionsgemisch wurde 14 d bei Raumtemp. und 2 h bei 40 °C gerührt und mit 0.3 ml Methanol und 4.5 ml Eiswasser versetzt. Die beiden gelblichen, klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige zweimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Destillation des gelben, öligen Rückstands (1.32 g) im Kugelrohr ergab neben einem Vorlauf von 110 mg Ausgangsamin **11a** das Produkt als gelbliches Öl.

Ausb. 850 mg (63%).

Sdp. 140-160 °C/0.3 mbar.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ [d, $^3J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 2.21 [s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.57 [dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.68 [dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.09 - 7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.25 - 7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.33 - 7.44 (m, 2H, Ar-H), 7.59 - 7.64 (m, 2H, Ar-H).

⁴⁸⁾ In der Substitutionsnomenklatur^[77] besitzt die Aminogruppe höhere Priorität als die Phosphinogruppe und erscheint daher am Ende des Substanznamens als Stammverbindung „amin“. Bei den Bis- und Tris(dimethylaminoaryl)-Verbindungen führt dies nicht zu anschaulichen Namen. Diese werden daher abweichend von den übrigen Verbindungen als Aminophosphine bezeichnet.

[43.0 mg + 14.6 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.22 [d, ³J_{HP} = 13.3 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.54 [s, 12H, N(CH₃)₂], 4.09 [br. d, ²J_{HH} = 13.0 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 4.33 [dd, ²J_{HH} = 13.0 Hz, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂], 7.25-7.41 (m, 4H, Ar-H), 7.50-7.59 (m, 4H, Ar-H), 9.98 (br. s, 1H, CF₃COOH).

[43.0 mg + 58.1 mg CF₃COOH (ca. 1:4)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.15 [d, ³J_{HP} = 14.0 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.88 [d, ³J_{HH} = 3.0 Hz, 6H, NC^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃], 2.99 [d, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 6H, NC^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃], 4.65-4.81 (m, 4H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂), 7.43-7.80 (m, 8H, Ar-H), 9.95 (br. s, 2H, N⁺H), 13.81 (s, 2-3H, CF₃COOH).

[34.1 mg + 61.0 mg CF₃COOH (ca. 1:5.6)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.15 [d, ³J_{HP} = 14.2 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.89 [d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 6H, NC^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃], 2.98 [d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 6H, NC^{A,A'}H₃C^{B,B'}H₃], 4.63-4.80 (m, 4H, CH^{A,A'}H^{B,B'}N(CH₃)₂), 7.42-7.85 (m, 8H, Ar-H), 9.35 (br. s, 2H, N⁺H), 13.27 (s, 3.5H, CF₃COOH).

¹³C NMR {¹H} (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 28.74 [d, ²J_{CP} = 14.5 Hz, PC(CH₃)₃], 31.53 [d, ¹J_{CP} = 15.5 Hz, PC(CH₃)₃], 45.65 [d, ¹J_{CN} = 3 Hz, (Int. 25%), ¹⁵N(CH₃)₂], 45.67 [s, (Int. 100%), ¹⁴N(CH₃)₂], 61.55 [dd, ³J_{CP} = 23.9 Hz, ¹J_{CN} = 3 Hz, (Int. 25%), CH₂¹⁵N(CH₃)₂], 61.57 [d, ³J_{PC} = 23.9 Hz, (Int. 100%), CH₂¹⁴N(CH₃)₂], 125.82 (s, Ar-C), 128.22 (s, Ar-C), 128.56 [d, ¹J_{CP} = 5.1 Hz, Ar-C], 133.54 [d, ¹J_{CP} = 1.1 Hz, Ar-C], 136.09 [d, ¹J_{CP} = 20.5 Hz, C-1,1'], 143.82 [d, ²J_{CP} = 21.9 Hz, C-2,2'].

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 28.74 [dq, PC(CH₃)₃], 31.53 [d, PC(CH₃)₃], 45.67 [q, N(CH₃)₂], 61.57 [dt, CH₂N(CH₃)₂], 125.82 (d, ¹J_{CH}, Ar-C), 128.22 (d, ¹J_{CH}, Ar-C), 128.56 (dd, Ar-C), 133.54 (d, ¹J_{CH}, Ar-C), 136.09 (d, ¹J_{CP}, C-1,1'), 143.82 (d, ²J_{CP}, C-2,2').

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = -12.88 (s).

³¹P NMR [43.0 mg + 14.6 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -11.92 (br. s).

[43.0 mg + 58.1 mg CF₃COOH (ca. 1:4)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -18.10 (br. m, ³J_{PH} = 12 Hz).

[34.1 mg + 61.0 mg CF₃COOH (ca. 1:5.6)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -17.88 (m, ³J_{PH} = 13 Hz).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 93.4 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -353.3 (s).

[34.1 mg + 61.0 mg CF₃COOH (ca. 1:5.6)/0.6 ml CDCl₃]: δ = -338.4 (s).

MS (pos. CI-Isobutan), m/z (%): 258 (75) [M⁺+2], 257 (100) [M⁺+1], 300 (36) [M⁺+1-C₄H₉], 299 (49) [M⁺-C₄H₉].

***tert*-Butylbis(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphin⁴⁸⁾ (20 Atom-% ¹⁵N) (43b)^[24]**

Eine Lösung von 1.20 g (7.0 mmol) Amin **11b** in 7 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 5.3 ml (8.5 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere

2 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallisat bei Raumtemp. in 6 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte innerhalb von 5 min eine Lösung von 305 mg (1.92 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphin (**39**) in 5 ml abs Ether zur Suspension. Der Ansatz wurde 11 d bei Raumtemp. gerührt und dann mit 3 ml Wasser versetzt. Die beiden klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Das zurückbleibende orangefarbene Öl (1.15 g) bestand aus ca. 60% Produkt und 40% Ausgangsamin **11b** (60 MHz-¹H-NMR). Das Rohprodukt wurde mit 10 ml *n*-Pentan angerieben. Dabei entstanden einige farblose Flocken, die abfiltriert wurden. Innerhalb von 24 h fielen aus der auf ca. 4 ml eingedunsteten Lösung gelbe, klare Kristalle. Der Niederschlag wurde abgesaugt und die Mutterlauge nochmals eingeengt. Dabei fiel eine weitere Kristallfraktion aus, die gemeinsam mit der ersten Fällung zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert wurde.

Ausb. 363 mg (44%) (Lit.^[24] 68%).

Schmp. 138-140 °C (Lit.^[24] 139-141 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 [d, ³J_{HP} = 10.2 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.27 [s, 6H, NCH^A₃CH^B₃], 2.59 [s, 6H, NCH^A₃CH^B₃], 7.04 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Np-H), 7.10 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, Np-H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Np-H), 7.42-7.49 (m, 2H, Np-H), 7.51 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Np-H), 7.62 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, Np-H).

[60 mg + 16.7 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.27 [d, ³J_{HP} = 16.9 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.41 [br. s, 12H, N(CH₃)₂], 7.60-7.67 (m, 4H, Np-H), 7.70 (d, ¹J_{HP} = 495 Hz, 1H, P⁺H), 7.85-7.98 (m, 4H, Np-H), 8.31 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, Np-H), 8.52 (dd, ³J_{HP} = 19.4 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, 2,2'-H).

[60 mg + 53.2 mg CF₃COOH (ca. 1:3.3)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.24 [d, ³J_{HP} = 17.2 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.44 [br. s, 12H, N(CH₃)₂], 7.29 (d, ¹J_{HP} = 482 Hz, 1H, P⁺H), 7.64-7.71 (m, 4H, Np-H), 7.86-7.95 (m, 4H, Np-H), 8.29-8.37 (m, 4H, Np-H), 13.08 (s, 2-3H, COOH).

[60 mg + 170 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 1.24 [d, ³J_{HP} = 17.2 Hz, 9H, PC(CH₃)₃], 2.48 [br. s, 12H, N(CH₃)₂], 7.25 (d, ¹J_{HP} = 481 Hz, 1H, P⁺H), 7.64-8.10 (m, 8H, Np-H), 8.24-8.46 (m, 4H, Np-H), 11.85 (s, 10-11H, CF₃COOH).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 27.45 [d, J_{PN} = 10.3 Hz, (Int. ca. 50%), P-(¹⁵N¹⁴N)], 27.46 [s, (Int. 100%), P-(¹⁴N₂)].

[60 mg + 170 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 47.28 (br. s).

³¹P NMR [81.0 MHz, 60 mg + 16.7 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 44.03 (dm, ¹J_{PH} = 496 Hz, ³J_{PH} = 15.3-18.1 Hz).

[60 mg + 53.2 mg CF₃COOH (ca. 1:3.3)/0.6 ml CDCl₃]: δ = 46.65 (dm, ¹J_{PH} = 482 Hz, ³J_{PH} = 16.9-18.3 Hz).

[60 mg + 170 mg CF₃COOH (ca. 1:11)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = 47.41$ (br. d, $^1J_{\text{PH}} = 482$ Hz).

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 53.2 mg/0.6 ml CDCl₃): $\delta = -340.4$ (d, $J_{\text{NP}} = 11$ Hz).

[53.2 mg + 98 mg CF₃COOH (ca. 1:7)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = -341$ bis -347 (br.).

Tris[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]phosphin⁴⁸⁾ (20 Atom-% ^{15}N) (44a)^[5c]

Eine Lösung von 616 mg (4.55 mmol) Amin **11a** in 4.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 3.4 ml (5.4 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 4 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallsat bei ca. -50 °C in 7 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.090 ml (0.95 mmol) frisch destilliertes Phosphortribromid zur Suspension. Der Ansatz wurde 18 h im auftauenden Kühlbad und 2 h bei 40 °C gerührt. Dann wurde die resultierende orangebraune Lösung mit 11 ml 2N Natronlauge versetzt. Dabei trübte sich der Ansatz zunächst, entfärbte sich dann und schied schließlich einen farblosen Niederschlag in der organischen Phase ab, der beim Umschütteln wieder verschwand. Daraufhin wurden die Phasen getrennt und die wässrige dreimal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Das gekühlte, zurückbleibende, gelbe Öl (510 mg) kristallisierte unvollständig und wurde in je 0.5 ml Ethanol und Ether gelöst. Aus der gelben Lösung fielen über Nacht im Kühlschrank farblose Kristalle. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit 0.5 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet (172 mg). Die Mutterlauge wurde i. Vak. von Lösungsmitteln befreit, der Rückstand in 30 Tropfen Ethanol gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurden täglich 2-3 Tropfen Wasser zugesetzt und nach 10 d die gebildeten farblosen Kristalle wie oben isoliert (84 mg). Die beiden Kristallfraktionen wurden vereinigt.

Ausb. 256 mg (62%) (Lit.^[5c] 65%).

Schmp. $115-117$ °C (Lit.^[5c] $117-120$ °C).

^1H NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.09$ [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.57 [d, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 6.73-6.79 (m, 1H, Ar-H), 7.04-7.12 (m, 1H, Ar-H), 7.24-7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.46-7.52 (m, 1H, Ar-H).

[59.0 mg + 16.4 mg CF₃COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl₃]: $\delta = 2.30$ [s, 18H, N(CH₃)₂], 3.92 [d, $^4J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, 6H, CH₂N(CH₃)₂], 6.83-6.89 (m, 3H, Ar-H), 7.16-7.24 (m, 3H, Ar-H), 7.32-7.40 (m, 3H, Ar-H), 7.51-7.57 (m, 3H, Ar-H), 10.45 (br. s, 1H, CF₃COOH).

$^{31}\text{P NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -34.57$ [d, $J_{\text{PN}} = 3.4$ Hz, (Int. 75%), $\text{P}-(^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2)$], -34.57 [s, (Int. 100%), $\text{P}-(^{14}\text{N}_3)$].

[59.0 mg + 16.4 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -34.34$ [d, $J_{\text{PN}} = 3.8$ Hz, (Int. 75%), $\text{P}-(^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2)$], -34.34 [s, (Int. 100%), $\text{P}-(^{14}\text{N}_3)$].

$^{15}\text{N NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (50.7 MHz, 59 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -351.0$ (d, $J_{\text{NP}} = 4$ Hz).

[59.0 mg + 16.4 mg CF_3COOH (ca. 1:1)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -345.6$ (br. d, $J_{\text{NP}} = 3$ Hz).

Tris(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphin⁴⁸⁾ (20 Atom-% ^{15}N) (44b)^[24]

Eine Lösung von 430 mg (2.51 mmol) Amin **11b** in 2.5 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 1.8 ml (2.9 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 21 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen derben, gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und das Kristallsat bei 0 °C in 2.5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropfte die Hälfte von 0.040 ml (0.50 mmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid zur Suspension. Dabei bildete sich ein feiner, gelber Niederschlag. Nach 10 min tropfte das übrige Phosphortrichlorid zum Reaktionsgemisch, das dann noch 4 d bei Raumtemp. gerührt wurde. Die resultierende gelbe Suspension wurde erst mit 0.1 ml Ethanol und dann mit 5 ml Wasser versetzt, durch eine Glasfritte abgesaugt und der gelbe bis bräunliche Filterkuchen in ca. 10 ml Toluol in der Hitze gelöst. Innerhalb von 21 d fielen aus dieser Lösung gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 117 mg (47%) (Lit.^[24] 66%).

Schmp. 301-304 °C (Lit.^[24] 304-308 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 2.69 (s, 3H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 7.10 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Np-H), 7.24-7.32 (m, 2H, Np-H), 7.41 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, Np-H), 7.63-7.70 (m, 2H, Np-H).

[24.8 mg + 120 mg CF_3COOH (ca. 1:23)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s, 9H, $\text{NC}^{\text{A}}\underline{\text{H}}_3\text{C}^{\text{B}}\text{H}_3$), 2.80 (s, 9H, $\text{NC}^{\text{A}}\text{H}_3\text{C}^{\text{B}}\underline{\text{H}}_3$), 7.26-7.46 (m, 6H, Np-H), 7.64-7.78 (m, 6H, Np-H), 7.96-8.01 (m, 3H, Np-H), 8.17-8.22 (m, 3H, Np-H), 10.43 (d, $^1J_{\text{HP}} = 690.1$ Hz, 1H, P^+H), 11.25 (s, 22H, CF_3COOH).

$^{31}\text{P NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.88$ [s, (Int. 100%), $\text{P}-(^{14}\text{N}_3)$], 5.88 [d, $J_{\text{PN}} = 22.6$ Hz, (Int. 75%), $\text{P}-(^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2)$], 5.88 [t, $J_{\text{PN}} = 22.6$ Hz, (Int. 20%), $\text{P}-(^{15}\text{N}_2^{14}\text{N})$].

[24.8 mg + 120 mg CF_3COOH (ca. 1:23)/0.6 ml CDCl_3): $\delta = 13.58$ [s, (Int. 100%), $\text{P}-(^{14}\text{N}_3)$], 13.58 [d, $J_{\text{PN}} = 8.9$ Hz, (Int. 75%), $\text{P}-(^{15}\text{N}^{14}\text{N}_2)$].

^{15}N NMR { ^1H } (50.7 MHz, 20.2 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -348.8$ (d, $J_{\text{NP}} = 23$ Hz).
 [24.8 mg + 120 mg CF_3COOH (ca. 1:23)/0.6 ml CDCl_3]: $\delta = -347.1$ (d, $J_{\text{NP}} = 10$ Hz).

5.2.8.2 Phosphinoxide

Triphenylphosphinoxid (47a)

Präparat aus der Sammlung Prof. Schiemenz.

^{31}P NMR { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.61$ (s) (Lit.^[78] 29.3).

1-Naphthyldiphenylphosphinoxid (47b)

Eine Lösung von 800 mg (2.55 mmol) Phosphin **41b** in 15 ml Aceton wurde mit 1.0 ml (10 mmol) 30proz. Perhydrol versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit je 20 ml Wasser und Aceton verdünnt. Dabei trübte sich die Lösung, und ein gelblicher Niederschlag fiel aus. Im offenen Reaktionskolben dunstete das Reaktionsgemisch in 4 d auf ca. die Hälfte des Volumens ein. Der kristalline Bodensatz wurde abgesaugt und i. Vak getrocknet.

Ausb. 768 mg (91%).

Schmp. 174-181 °C (Lit.^[79] 177-179 °C).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23$ -7.54 (m, 10H, Ar-H), 7.56-7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, Np-H), 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Np-H), 8.59 (dd, $^3J_{\text{H(7-H)}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{H(6-H)}} = 0.9$ Hz, 1H, 8-H).

^{31}P NMR { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.83$ (s).

[2-(Diphenylphosphinoyl)benzyl]dimethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (48a)^[45]

Die Lösung von 333 mg (1.04 mmol) Phosphinoamin **5a** in 4 ml Aceton wurde zusammen mit 0.5 ml 30proz. Perhydrol über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde der Ansatz mit einer Lösung von ca. 1 g Natriumthiosulfat in 4 ml Wasser versetzt, 20 h stengelassen und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Versuche aus der Lösung des zurückbleibenden Öls in Cyclohexan/Ethanol das Produkt kristallin abzuscheiden, blieben erfolglos. Aus

Methanol/Wasser entstanden nach 60 d ebenfalls keine Kristalle. Erst aus der im geöffneten Kolben auf ca. ein Drittel eingedunsteten Lösung bildeten sich innerhalb von 50 d zwei kompakte Kristallbüschel. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und der Rückstand mit 1 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb. 155 mg (44%) (Lit.^[45] 83%).

Schmp. 103-104 °C (Lit.^[45] 100-103 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.73 [s, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 7.02 (ddd, ³J_{HP} = 14.1 Hz, ³J_{H(4-H)}} = 7.7 Hz, ⁴J_{H(5-H)}} = 1.4 Hz, 1H, 3-H), 7.17 (m_c, 1H, Ar-H), 7.40-7.78 (m, 12H, Ar-H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 31.94 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 53.5 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -353.9 (s).

(8-Diphenylphosphinoyl-1-naphthyl)dimethylamin (20 Atom-% ¹⁵N) (48b)^[3a]

Die gelbe Lösung von 356 mg (1.00 mmol) Phosphinoamin **5b** in 8 ml Dichlormethan wurde mit 0.17 ml (1.6 mmol) 30proz. Perhydrol 1 h kräftig gerührt. Die Lösung entfärbte sich dabei fast vollständig. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether wurde der Ansatz nacheinander mit 10 ml Wasser und 10 ml ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die gesammelten wässrigen Phasen wurden mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dabei entstand ein erstarrender gelber Schaum (379 mg), der aus Toluol/*n*-Hexan umkristallisiert wurde.

Ausb. 219 mg (59%) (Lit.^[3a] 51%).

Schmp. 158-161 °C (Lit.^[3a] 131.6-133.5 °C).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.13 [s, 6H, N(CH₃)₂], 7.24-7.40 (m, 9H, Ar-H), 7.44-7.62 (m, 5H, Ar-H), 7.67 (m, 1H, Np-H), 7.92-7.97 (m, 1H, Np-H).

(Lit.^[3a] (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (s, 6H), 7.10-8.00 (m, 16H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 28.58 (s).

(Lit.^[3a] (101 MHz, CDCl₃): δ = 28.4 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 58.9 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -338.8 (s).

5.2.8.3 Phosphinsulfide

Triphenylphosphinsulfid (49a)

Präparat aus der Sammlung Prof. Schiemenz.

$^{31}\text{P NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.99$ (s) (Lit.^[78] 43.2).

1-Naphthyldiphenylphosphinsulfid (49b)

1.06 g (3.19 mmol) Phosphin **41b** wurden mit 109 mg (0.426 mmol $\text{S}_8 = 3.41$ mmol S) Schwefel in 4.5 ml abs. Toluol 8 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die resultierende gelbe Lösung 5 d bei Raumtemp. gerührt. Dabei entstand eine farblose Fällung. Der Ansatz wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in ca. 100 ml Cyclohexan fast vollständig gelöst. Der ungelöste Anteil wurde abfiltriert und das auf ca. 50 ml eingengte Filtrat 2 h im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei fielen gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 900 mg (82%).

Schmp. 160-162 °C [Lit.^[80] 170-172 °C (Ethanol)].

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.11$ -7.55 (m, 10H, Ar-H), 7.76-7.88 (m, 5H, Ar-H), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, Np-H), 8.51 (d, $^3J_{\text{H(7-H)}} = 8.4$ Hz, 1H, 8-H).

$^{31}\text{P NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 42.67$ (s).

[2-(Diphenylthiophosphinoyl)benzyl]dimethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (50a)^[45]

Die Lösung von 365 mg (1.14 mmol) Phosphinoamin **5a** und 46 mg (0.18 mmol $\text{S}_8 = 1.4$ mmol S) Schwefel in 8 ml abs. Toluol wurde 70 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und die Lösung des teils festen, teils öligen Rückstands in Dichlormethan über Magnesiumsulfat/Kieselgel 0.2-0.06/Magnesiumsulfat (0.5 cm/1 cm/0.5 cm) filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der gelbe, ölige Rückstand in 1 ml heissem Cyclohexan aufgenommen. Aus der Lösung fielen farblose Kristalle, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausb. 268 mg (67%) (Lit.^[45] 82%).

Schmp. 119-120 °C (Lit.^[45] 113-115 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.99$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.70 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.91 (ddd, $^3J_{\text{HP}} = 14.9$ Hz, $^3J_{\text{H}(4\text{-H})} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H}(5\text{-H})} = 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.10-7.18 (m, 1H, Ar-H), 7.39-7.53 (m, 7H, Ar-H), 7.73-7.84 (m, 5H, Ar-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 42.60$ (s).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 67.0 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -354.4$ (s).

(8-Diphenylthiophosphinoyl-1-naphthyl)dimethylamin (20 Atom-% ^{15}N) (50b)^[38]

151 mg (0.425 mmol) Phosphinoamin **5b** und 13.6 mg (0.053 mmol $\text{S}_8 = 0.424$ mmol S) Schwefel wurden zusammen in 4 ml Toluol 7 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft und der zähe, gelbe Rückstand in 2 ml heissem Cyclohexan gelöst. Im Kühlschrank schied sich innerhalb von 24 h lediglich ein gelbliches Öl ab. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und vom Rückstand i. Vak. weitgehend entfernt. Dabei bildete sich ein gelber Niederschlag (136 mg) vom Schmp. 181.5-185 °C. Eine Teilprobe (111 mg) löste sich in ca. 30 ml siedendem abs. Methanol nur unvollständig. Die Lösung wurde filtriert, auf ca. 10 ml eingengt, mit 20-30 Tropfen Wasser versetzt und 3 d stengelassen. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und 24 h bei 60 °C i. Vak. getrocknet wurde.

Ausb. 74 mg (45%) (Lit.^[38] 53%).

Schmp. 184-185.5 °C (Lit.^[38] 183-184 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.99$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.14-7.50 (m, 10H, Ar-H), 7.64-7.77 (m, 5H, Ar-H), 7.87-7.92 (m, 1H, Np-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.72$ (s).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 51.1 mg/0.6 ml CDCl_3): $\delta = -336.7$ (s).

5.2.8.4 Phosphoniumsalze

Methyltriphenylphosphonium-iodid (51a)

0.7 ml (11 mmol) Methyljodid tropften in die Lösung von 0.99 g (3.8 mmol) Triphenylphosphin (**41a**) in 5 ml Toluol. Dabei bildete sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag. Der Ansatz

wurde 10 min gerührt und dann kurz zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Fällung abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Das Präparat enthielt noch ca. 18% Toluol (200 MHz- ^1H -NMR).

Ausb. 1.23 g (80%).

Schmp. 187-189 °C (Lit.^[81] 183-185 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.17$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz, 1H, P^+CH_3), 7.68-7.87 (m, 5H, Ar-H).

Verunreinigung Toluol ca. 18%: $\delta = 2.35$ (s, 3H, Ar- CH_3), 7.19-7.22 (m, 5H, Ar-H).

$^3\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.17$ (s).

Methyl-(1-naphthyl)diphenylphosphonium-iodid (51b)

0.56 ml (9.0 mmol) Methyljodid tropfen in die Lösung von 703 mg (2.24 mmol) Phosphin **41b** in 3 ml Toluol. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Der Ansatz wurde 2 h gerührt, 3 d stehengelassen und dann abgesaugt. Der feste Rückstand wurde mit 5 ml Diethylether gewaschen und aus 8 ml Dichlormethan und 10 ml Ether im Kühlschrank umkristallisiert.

Ausb. 850 mg (83%).

Schmp. 216-218 °C.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.27$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, 1H, P^+CH_3), 7.50-7.89 (m, 15H, Ar-H), 8.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, Np-H), 8.30-8.36 (m, 1H, 8-H).

$^3\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.75$ (s).

Benzyl-(1-naphthyl)diphenylphosphonium-bromid (53)

Eine Lösung von 116 mg (0.370 mmol) Phosphin **41b** in 4 ml Toluol wurde mit 0.13 ml (1.1 mmol) Benzylbromid (Fa. Fluka) versetzt, kräftig umgeschüttelt und 3 d stehengelassen. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit je 2 ml Toluol und Petrolether (60/90) gewaschen wurde. Innerhalb von 2 d fiel aus dem eingeeengten Filtrat weiterer Feststoff aus, der wie oben isoliert wurde. Die beiden Fällungen wurden vereinigt und i. Vak. getrocknet. Das Produkt ist unlöslich in Dichlormethan und mäßig löslich in Methanol.

Ausb. 112 mg (63%).

Schmp. 312-318 °C (Zers.).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 5.08$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.9$ Hz, 2H, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.84-6.89 (m, 2H, Ar-H), 7.10-7.17 (m, 2H, Ar-H), 7.25-7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.50-7.73 (m, 10H, Ar-H), 7.77-7.90 (m, 3H, Ar-H), 8.08-8.20 (m, 2H, Ar-H), 8.48 (d, $^3J_{\text{H(7-H)}} = 8.3$ Hz, 1H, 8-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CD_3OD): $\delta = 22.23$ (s).

(Ethoxycarbonylmethyl)triphenylphosphonium-bromid^[82] (55a)

Präparat aus der Sammlung Prof. Schiemenz.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.04 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.43 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.8$ Hz, 2H, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, austauschbar mit D_2O), 7.64-7.94 (m, 15H, Ar-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.40$ (s).

(Ethoxycarbonylmethyl)(1-naphthyl)diphenylphosphonium-bromid (55b)

Die Lösung von 549 mg (1.75 mmol) Phosphin **41b** in 5 ml Toluol wurde mit 0.35 ml (3.1 mmol) Bromessigsäureethylester 8 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich ein zusammenballender, gelblicher Niederschlag. Der Ansatz wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, 3 d stehengelassen und dann abgesaugt. Der feste Rückstand wurde mit 10 ml Toluol und 5 ml Petrolether (60/90) gewaschen und in 3 ml Dichlormethan und 2 ml Diethylether gelöst. Aus dieser Lösung fielen weder bei Raumtemp. noch unter Kühlung im Gefrierfach Kristalle. Die weitere Zugabe von Ether führte ebenfalls nicht zur Kristallisation. Der Ansatz wurde daraufhin i. Vak. von Lösungsmitteln befreit und hinterließ 745 mg eines farblosen Pulvers. Weitere Kristallisationsversuche aus Methanol/Wasser scheiterten. Das Rohprodukt enthält ca. 13% Toluol und besitzt einen Erweichungsbereich von 80-170 °C.

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.47 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, 2H, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, austauschbar mit D_2O), 7.50-8.09 (m, 16H, Ar-H), 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, 8-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.50$ (s).

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl](methyl)diphenylphosphonium-iodid (20 Atom-% ^{15}N) (52a)^[45]

286 mg mit ca. 12% Phosphinoxid **48a** verunreinigtes Phosphinoamin **5a** (ca. 0.75 mmol) wurde in 5 ml abs. Toluol gelöst und mit 115 mg Methyljodid in 2 ml abs. Toluol versetzt. Das sich nach wenigen Minuten trübende Gemisch wurde 24 h gerührt und 3 d stehengelassen. Dabei entstanden farblose „Kristallinseln“ in einem farblosen Öl. Innerhalb von weiteren 3 d vergrößerte sich die Kristallmenge auf Kosten des Öls. Dann wurde die Toluolphase abpipettiert und der Rückstand mit 6 ml Diethylether gewaschen. Dabei blieben 368 mg eines farblosen Pulvers zurück. Kristallisationsversuche aus Ethanol/Aceton blieben erfolglos. Das Präparat besaß einen Erweichungsbereich von 120-155 °C und enthielt den NMR-Spektren zufolge ca. 70% Produkt, ca. 10% Toluol und je ca. 10% der beiden Ammoniumsalze [2-(Diphenylphosphino)benzyl]trimethylammonium-iodid (**5a I**) und [2-(Diphenylphosphinoyl)benzyl]trimethylammonium-iodid (**48a II**).

Ausb. 368 mg (ca. 70% **52a**) (Lit.^[45] 63%).

Schmp. (Lit.^[45] 158-160 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.73 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.18 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, 3H, P^+CH_3), 3.58 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.15-7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.64-7.81 (m, 10H, Ar-H).

Lit.^[45] (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.72 ppm (s, 6H, NCH_3), 3.22 ppm (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, 3H, PCH_3), 3.60 ppm (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 2H, CH_2), 7.12-7.57 ppm (m, 4H, Ar-H), 7.64-7.81 ppm (m, 10H, Ar-H).

Zusätzliche Signale:

Toluol (ca. 10%) δ = 2.35 (s, 3H, CH_3), 7.15-7.25 (m, 5H, Ar-H).

Ammoniumsalze **5a I**, **48a I** (je ca. 10%): δ = 3.49 [s, 9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 3.50 [s, 9H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 5.29 [br. s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 5.56 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$].

48a I^[45]: (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.41 (s, 9H, CH_3), 5.46 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.8$ Hz, 2H, CH_2), 7.30-8.02 (Aromatensignale).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 22.41 (s).

Lit.^[45] (81 MHz, CDCl_3): δ = 22.59 ppm.

Zusätzliche Signale: δ = -15.64 (kl. s, **5a I**), 33.85 (kl. s, **48a I**).

48a I^[45] (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = 33.15.

Vergleichsverbindung Benzyl[2-(diphenylphosphino)benzyl]dimethyl-ammonium-bromid^[45] (81 MHz, CD_2Cl_2): δ = -14.25.

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 66 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = -348.9 (s).

Zusätzliche Signale: δ = -329.0 (kl. s), -327.3 (kl. s).

Vergleich Benzyltrimethylammoniumiodid **18a** (S. 71): δ = -329.1 (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)(methyl)diphenylphosphonium-iodid (20 Atom-% ^{15}N) (52b)^[38]

0.19 ml (3.1 mmol) Methyljodid tropften zu einer Lösung von 357 mg (1.00 mmol) Phosphinoamin **5b** in 10 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch trübte sich nach ca. 10 min und wurde noch 48 h bei Raumtemp. unter Lichtschutz stehengelassen. Der entstandene feine, farblose Niederschlag wurde abgesaugt, i. Vak. getrocknet (565 mg) und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Ausb. 411 mg (83%) (Lit.^[38] 94%).

Schmp. 126-128 °C [Lit.^[38] 134-136 °C (Dichlormethan/Ether)].

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.08 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.18 (d, 3H, $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz, P^+CH_3), 7.48-7.75 (m, 14H, Ar-H), 7.88-7.94 (m, 1H, Np-H), 8.22-8.28 (m, 1H, 2-H).

$^{31}\text{P NMR}$ { ^1H } (81.0 MHz, CDCl_3): δ = 23.31 (s).

$^{15}\text{N NMR}$ { ^1H } (50.7 MHz, 44.5 mg/0.6 ml CDCl_3): δ = -338.6 (d, $J_{\text{NP}} = 1$ Hz).

Benzyl-(8-Dimethylamino-1-naphthyl)diphenylphosphonium-bromid (54)^[38]

Eine Lösung von 150 mg (0.421 mmol) Phosphinoamin **5b** (Präparat D. Böttcher) in 4.5 ml Toluol wurde mit 0.15 ml (1.3 mmol) Benzylbromid (Fa. Fluka) versetzt, kräftig umgeschüttelt und 2 d stehengelassen. Dabei fiel eine geringe Menge eines farblosen Niederschlags aus. Der Ansatz wurde bei 40 °C auf ca. 2.5 ml eingengt und weitere 2 d stehengelassen. Die daraufhin vergrößerte Niederschlagsmenge wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet (80 mg; Schmp. 274-280 °C). Das Filtrat wurde mit 0.20 ml Benzylbromid versetzt und 4 d stehengelassen. Der dabei gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit je 3 ml Toluol und Diethylether gewaschen und über Nacht i. Vak. getrocknet (77 mg; Schmp. 266-270 °C).

Ausb. 157 mg (71%) (Lit.^[38] 67%).

Schmp. (Lit.^[38] 267-268 °C).

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): δ = 1.68 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.49 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz, 2H, $\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.25-6.29 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15-7.22 (m, 1H, Ar-H), 7.49-7.60 (m, 9H, Ar-H), 7.70-7.79 (m, 3H, Ar-H), 7.86-7.95 (m, 1H, Ar-H), 8.04-8.08 (m, 1H, Ar-H), 8.49 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, Np-H), 8.64 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 16.4$ Hz, $^3J_{\text{H(3-H)}} = 7.4$ Hz, 1H, 2-H).

(200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.68 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.61 (d, ²J_{HP} = 14.2 Hz, 2H, P⁺CH₂C₆H₅), 6.29-6.33 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (pseudo-t, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.13-7.21 (m, 1H, Ar-H), 7.45-7.60 (m, 9H, Ar-H), 7.67-7.76 (m, 3H, Ar-H), 7.85-8.02 (m, 2H, Ar-H), 8.39 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.84 (br. dd, ³J_{HP} = 16.5 Hz, ³J_{H(3-H)}} = 7.1 Hz, 1H, 2-H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CD₃OD): δ = 22.14 (s).

(81.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.13 (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)(ethoxycarbonylmethyl)diphenylphosphonium-bromid (56)^[3a]

Die Lösung von 250 mg (0.70 mmol) Phosphinoamin **5b** (Präparat D. Böttcher) in 4 ml Toluol wurde mit 0.12 ml (1.1 mmol) Bromessigsäureethylester 3 d bei 50 °C gerührt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt, mit 6 ml Toluol und 4 ml Petrolether (60/90) gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Das Rohprodukt (320 mg) wurde aus Dichlormethan/Diethylether (1:1) umkristallisiert.

Ausb. 300 mg (82 %) (Lit.^[3a] 64%).

Schmp. 142 °C (Zers.) [Lit.^[3a] 145 °C (Zers.)].

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, COOCH₂CH₃), 1.96 [br. s, 6H, N(CH₃)₂], 3.86 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂CH₃), 4.90 (br. d, ²J_{HP} = 12.6 Hz, 2H, P⁺CH₂COOCH₂CH₃, austauschbar mit D₂O), 7.49 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.51-7.92 (m, 12H, Ar-H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.96-8.29 (br. m, 1H, Ar-H), 8.31 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, Ar-H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 22.62 (s).

5.2.8.5 Phosphonsäureester

[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]phosphonsäurediethylester (20 Atom-% ¹⁵N) (57a)^[83]

Eine Lösung von 273 mg (2.02 mmol) Amin **11a** in 2 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 1.5 ml (2.4 mmol) 1.6*n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 4 d bei Raumtemp. weitere 3 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen farblosen Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand bei –60 °C in 2.5 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.29 ml (2.0 mmol) Chlorphosphorsäuredi-

ethylester in die Suspension, und der Ansatz wurde im auftauenden Kühlbad 5 d gerührt. Die dabei gebildete farblose Suspension wurde mit 5 ml Ether verdünnt und mit 2 ml Wasser geschüttelt. Die beiden resultierenden, klaren Phasen wurden getrennt und die wässrige dreimal mit je 8 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl (443 mg) wurde i. Vak. im Kugelrohr destilliert.

Ausb. 321 mg (74%) (Lit.^[83] 65%).

Sdp. 100-105 °C/0.05 mbar (Lit.^[83] 105-110 °C/0.1 Torr).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (dt, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HP} = 0.6 Hz, 6H, CH₂CH₃), 2.29 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.76 [d, ⁴J_{HP} = 1.8 Hz, 2H, CH₂N(CH₃)₂], 4.09 (ddq, ²J_{HH} = 10.1 Hz, ³J_{HP} = 7.7 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 4.16 (ddq, ²J_{HH} = 10.1 Hz, ³J_{HP} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 7.32 (tdd, ³J_{H(4,6-H)}} = 7.5 Hz, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, ⁴J_{H(3-H)}} = 1.3 Hz, 1H, 5-H), 7.52 (ddpseudo-t, ³J_{H(3-H)}} = 7.8 Hz, ³J_{H(5-H)}} = 7.4 Hz, ⁴J_{H(6-H)}} = 1.5 Hz, ⁵J_{HP} = 1.5 Hz 1H, 4-H), 7.71 (dddd, ³J_{H(4-H)}} = 7.8 Hz, ⁴J_{H(5-H)}} = 1.5 Hz, ⁵J_{H(6-H)}} = 0.6 Hz, 1H, 3-H), 7.90 (dddd, ³J_{HP} = 14.0 Hz, ³J_{H(5-H)}} = 7.7 Hz, ⁴J_{H(4-H)}} = 1.5 Hz, ⁵J_{H(3-H)}} = 0.6 Hz, 1H, 6-H).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 19.66 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 35 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -353.1 (s).

(8-Dimethylamino-1-naphthyl)phosphonsäurediethylester (20 Atom-% ¹⁵N) (57b)^[83]

Eine Lösung von 339 mg (1.98 mmol) Amin **11b** in 2.0 ml abs. Diethylether wurde unter Argon mit 1.4 ml (2.2 mmol) 1.6N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 5 d bei Raumtemp. weitere 2 d im Gefrierfach stehengelassen. Anschließend wurde die über den entstandenen gelben Kristallen stehende, orangefarbene Lösung mittels einer Spritze entfernt. Die Kristalle wurden mit 1 ml abs. Ether gespült und bei -25 °C in 2 ml abs. Ether suspendiert. Dann tropften 0.30 ml (2.1 mmol) Chlorphosphorsäurediethylester innerhalb 1 min zur Suspension. Das Kühlbad wurde entfernt und der Ansatz vor Licht geschützt 5 d bei Raumtemp. gerührt. Die resultierende gelbliche Suspension wurde mit 4 ml Ether verdünnt und mit 1 ml Wasser versetzt. Die beiden klaren, flüssigen Phasen wurden getrennt und die organische über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende orangefarbene Öl (410 mg) wurde mit 2 ml *n*-Hexan angerieben und im Gefrierfach aufbewahrt. Dabei fielen fast farblose Kristalle aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge und Spülen mit wenig *n*-Hexan i. Vak. getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge fielen weitere, grüne Kristalle (140 mg). Die Lösung dieser Fällung in 5 ml Dichlormethan wurde filtriert, auf ca. 1.5 ml eingengt und mit 3 ml *n*-Hexan versetzt.

Hierbei entstanden fast farblose Kristalle, die mit grünen Krümeln und Flocken verunreinigt waren. Die Kristalle wurden gerade in so viel Dichlormethan gelöst, dass die Verunreinigungen bei der anschließenden Filtration zurückblieben. Das Filtrat dunstete an der Luft ein und hinterließ farblose Kristalle mit wenig bräunlichem Öl. Die Kristalle wurden mit fünf Tropfen *n*-Hexan gewaschen, i. Vak. getrocknet und mit dem ersten Kristallisat vereinigt.

Ausb. 244 mg (40%) (Lit.^[83] 52%).

Schmp. 100-103 °C (Lit.^[83] 100-102 °C).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (dt, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HP} = 0.7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 2.69 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.12 (ddq, ²J_{HH} = 10.1 Hz, ³J_{HP} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 4.14 (ddq, ²J_{HH} = 10.1 Hz, ³J_{HP} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH^{A,A'}H^{B,B'}CH₃), 7.44-7.54 (m, 3H, Np-H), 7.66 (ddd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HP} = 2.5 Hz, 1H, 3-H), 7.95 (dddd, ³J_{H(3-H)}} = 8.2 Hz, ⁵J_{HP} = 1.8 Hz, ⁴J_{H(7-H)}} = 1.3 Hz, ⁴J_{H(4-H)}} = 0.6 Hz, 1H, 5-H), 8.19 (ddd, ³J_{HP} = 16.9 Hz, ³J_{H(3-H)}} = 7.2 Hz, ⁴J_{H(4-H)}} = 1.3 Hz, 1H, 2-H).

³¹P NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 18.63 (br. m).

³¹P NMR {¹H} (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 18.51 (s).

¹⁵N NMR {¹H} (50.7 MHz, 51 mg/0.6 ml CDCl₃): δ = -344.9 (d, J_{NP} = 2 Hz).

6 Anhang

6.1 Abkürzungen

abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
Ar-H(C)	aromatisches Proton (Kohlenstoffatom)
br.	breit
Bzl	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Fa.	Firma
ggf.	gegebenenfalls
gr.	groß
HR	high resolution
{ ¹ H}	protonenkoppeltes Spektrum
Int.	Intensität
Kap.	Kapitel
kl.	klein
L ¹	2-(Dimethylaminomethyl)phenyl
L ²	8-Dimethylamino-1-naphthyl
mmu	milli mass units
Naph	1-Naphthyl
Np-H	Naphthalin-Proton (bei NMR-spektroskopischen Angaben)
o. a.	oben angegeben
o. g.	oben genannt
s.	siehe
Tr.	Tropfen
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
z. T	zum Teil

Die hier nicht genannten Abkürzungen sind in den Instruktionen für Autoren der *Chemischen Berichte* und *Liebigs Annalen der Chemie* definiert.

6.2 Literaturverzeichnis

- [1] W. B. Schweizer, G. Procter, M. Kaftory, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2783-2808.
- [2] Siliciumverbindungen: a) R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, C25-C30. b) J. Boyer, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Mazhar, M. Poirier, G. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 131-135. c) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics* **1986**, *5*, 388-390. d) J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 43-51. e) R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, A. de Saxcé, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 1-26. f) F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kpoton, M. Poirier, G. Royo, J. C. Young, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 43-57.
- [3] Phosphorverbindungen: a) C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 171-175. b) C. Chuit, C. Reyé, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1847-1857.
- [4] Siliciumverbindungen: a) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1831-1833. b) C. Brelière, R. J. P. Corriu, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1834-1836.
- Phosphorverbindungen: c) M. Chauhan, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 173-179. d) F. Carré, M. Chauhan, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1997**, *123*, 181-195.
- [5] Siliciumverbindungen: a) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* **1988**, *7*, 1006-1008. b) C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, M. W. C. Man, *Organometallics* **1994**, *13*, 307-314.
- Phosphorverbindungen: c) C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1529-1531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430-1432.
- [6] a) G. P. Schiemenz, B. Schiemenz, S. Petersen, C. Wolff, *Chirality* **1998**, *10*, 180-189. b) G. P. Schiemenz, R. Bukowski, L. Eckholtz, B. Varnskühler, *Z. Naturforsch., Teil B* **2000**, *55*, 12-20. c) G. P. Schiemenz, *Chem. Listy* **1998**, *92*, 269-270.
- [7] D. Kost, I. Kalikhman, M. Raban, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11512-11522.
- [8] a) F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1152-1154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1097-1099. b) F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 59-68.
- [9] F. B. Mallory, C. W. Mallory, M.-C. Fedarko, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3536-3542.
- [10] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4816-4819. b) F. B. Mallory, E. D. Luzik, Jr., C. W. Mallory, P. J. Carroll, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 366-370.
- [11] R. D. Jackson, S. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3-C4.

- [12] B. Varnskühler, Diplomarbeit, Universität Kiel, **1997**.
- [13] Z. Malarski, T. Lis, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, K. Majewska, *J. Mol. Struct.* **1990**, *221*, 227-238.
- [14] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *29*, 1611-1617.
- [15] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**, S. 72.
- [16] H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, 20. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**, S. 451.
- [17] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, S. 149.
- [18] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**, Bd. 2, S. 2-3.
- [19] *loc. cit.* [18], S. 6.
- [20] a) *loc. cit.* [18], S. 8. b) z. B. P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1988**, S. 438.
- [21] M. P. Sibi, R. L. Lichter, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2999-3004.
- [22] *loc. cit.* [18], S. 20-21.
- [23] *loc. cit.* [15], S. 76-77.
- [24] S. Pörksen, Dissertation, Universität Kiel, **1996**.
- [25] z. B. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 741-745.
- [26] a) S. Petersen, Diplomarbeit, Universität Kiel, **1993**. b) S. Petersen, Dissertation, Universität Kiel, **1999**.
- [27] P. Beak, K. D. Wilson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4627-4639.
- [28] F. Sancassan, G. Petrillo, R. J. Abraham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1965-1972.
- [29] J. Russel, N. Roques, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13771-13782.
- [30] D. R. Sidler, T. C. Lovelace, J. M. McNamara, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1231-1233.
- [31] *loc. cit.* [17], S. 168-169, Tab. 3.36.
- [32] *loc. cit.* [18], S. 102.
- [33] *loc. cit.* [18], S. 97.
- [34] *loc. cit.* [17], S. 174-175, Tab. 3.39.
- [35] M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7542-7544.
- [36] A. J. Kirby, J. M. Percy, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6903-6910.
- [37] D. Hellwinkel, W. Lindner, H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1428-1443.
- [38] G. P. Schiemenz, E. Papageorgiou, *Phosphorus Sulfur* **1982**, *13*, 41-58.
- [39] J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims, H. D. Kaesz, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 449-459.
- [40] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8077-8084.

- [41] *loc. cit.* [18], S. 92.
- [42] D. W. W. Anderson, J. E. Bentham, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1215-1217.
- [43] E. Kupce, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 67-75.
- [44] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, S. 136-137.
- [45] D. Böttcher, Diplomarbeit, Universität Kiel, **1995**.
- [46] *loc. cit.* [17], S. 529.
- [47] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**, Bd. 4, S. 152, Tab. 84.
- [48] *loc. cit.* [47], S. 148, Tab. 82.
- [49] J.-P. Gouesnard, J. Dorie, G. J. Martin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 1295-1304.
- [50] *loc. cit.* [18], S. 112.
- [51] *loc. cit.* [16], S. 685-708.
- [52] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**, S. 547-551.
- [53] H. Reimlinger, *Nomenklatur organisch-chemischer Verbindungen*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1998**.
- [54] *loc. cit.* [16], S. 462.
- [55] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**, S. 170.
- [56] R. C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, 67th ed., CRC press, Inc., Boca Raton, Florida, **1986-87**, S. C-364.
- [57] G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2288-2301.
- [58] *loc. cit.* [16], S. 620.
- [59] *loc. cit.* [56], S. C-370.
- [60] *loc. cit.* [16], S. 535.
- [61] S. Hünig, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 1056-1060.
- [62] S. W. Kantor, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4122-4131.
- [63] L. Landshoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 638-646.
- [64] *loc. cit.* [17], S. 2.84, Tab. 3.65; S. 542, Tab. 4.90.
- [65] J. v. Braun, Z. Köhler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, 51, 100-108.
- [66] S. Kafka, P. Trška, J. Kytner, P. Taufmann, M. Ferles, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, 52, 2047-2056.
- [67] F. N. Jones, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4389-4391.
- [68] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry I*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, **1987**, S. 202.
- [69] G. Pifferi, R. Monguzzi, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 1445-1447.
- [70] *loc. cit.* [56], S. C-365.

- [71] Z.-I. Horii, Y. Matsumoto, T. Momose, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 1245-1256.
- [72] P. Arya, R. J. P. Corriu, K. Gupta, G. F. Lanneau, Z. Yu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 11-33.
- [73] W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 302-304.
- [74] O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4184-4198.
- [75] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 692-993.
- [76] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 189-209.
- [77] *loc. cit.* [53], S. 23-24, Tab. 4.
- [78] T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3437-3441.
- [79] E. Austin, R. A. Alonso, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4486-4489.
- [80] W. Tefteller, Jr., R. A. Zingaro, A. F. Isbell, *J. Chem. Eng. Data* **1965**, *10*, 301-302.
- [81] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [82] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654-1666.
- [83] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, N. K. Nayyar, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 147-154.

Iucundi acti labores.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: C. Alsen-Hinrichs, H. Brodowsky, H.-G. Cnotka, H. Dreizler, W. Friedrichsen, A. Guarnieri, C. Hadenfeldt, H. Homburg, H.-L. Keller, H. Kruse, G. Lagaly, U. Lüning, H. Mäder, H. Müller-Buschbaum, C. Näther, H. Pausch, G. Peters, W. Preetz, G. P. Schiemenz, R. N. Schindler, W. Stamm, D. Sutter, C. Teske, W. Tochtermann, E. Vowinkel, O. Wassermann, C. Wolff.

Lebenslauf

Name: Lars Eckholtz

Anschrift: Manrade 9, 24106 Kiel

Geburtsdatum: 23.04.1966

Geburtsort: Rendsburg, Kreis Rendsburg-Eckernförde

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1972–1976	Obereiderschule in Rendsburg (Grundschule)
1976–1986	Helene-Lange-Gymnasium in Rendsburg
Mai 1986	allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

08.1986–04.1988	Zivildienst bei der Johanniter-Unfall-Hilfe in Rendsburg
-----------------	--

Hochschulausbildung:

WS 1988/89–1995	Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
16.06.1992	Vordiplom
01.12.1995	Diplom
12.1995–05.2000	Anfertigung der Dissertation im Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Tätigkeiten:

1991–2000	freier Mitarbeiter der Fa. Geologisches Büro, Inh. Dipl.-Geol. Roberto Hempel
12.1995–11.1998	Aufgabenbereich als wiss. Angestellter: praktische und theoretische Ausbildung von Studenten in den organisch-chemischen Praktika für Anfänger und Fortgeschrittene