

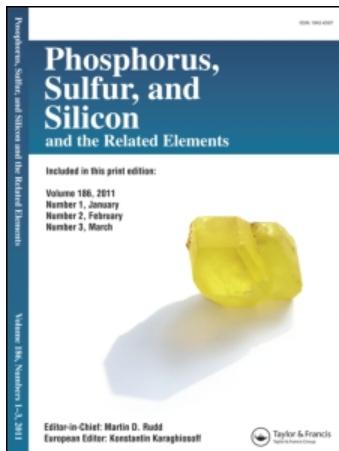
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

IONEN, XII Ionenpaarassoziation als Hilfsmittel bei der Strukturbestimmung

G. P. Schiemenz^a; E. Papageorgiou^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

To cite this Article Schiemenz, G. P. and Papageorgiou, E.(1982) 'IONEN, XII Ionenpaarassoziation als Hilfsmittel bei der Strukturbestimmung', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 1, 41 — 58

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078981

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078981>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

IONEN, XII† Ionenpaarassoziation als Hilfsmittel bei der Strukturbestimmung

G. P. SCHIEMENZ and E. PAPAGEORGIOU

Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

(Received December 9, 1981)

Anion-induced ^1H -NMR signal displacements provide a method to evaluate the position of the positive charge in 8-dimethylamino-naphth-1-yl-phosphonium salts and thus to decide whether the amino-phosphonium formula or a tricyclic ammonium formula with pentacovalent phosphorus is adequate. The effects unambiguously support the all-octet formula. This result is corroborated by the ^{31}P -NMR spectra.

Anioneninduzierte ^1H -NMR-Signalverschiebungen eignen sich bei 8-Dimethylamino-naphth-1-yl-phosphonium-Salzen dazu, den Sitz der positiven Ladung festzustellen und so zwischen der Amino-phosphonium- und einer tricyclischen Ammonium-Formel mit pentakovalentem Phosphor zu entscheiden. Die Effekte sprechen eindeutig für die All-Oktett-Formel, die durch ^{31}P -NMR-Befunde abgesichert wird.

Wir hatten gefunden, dass organische Salze selbst sehr grosser Ionen in Solventien wie Chloroform und Methylenchlorid zu kurzlebigen Kontaktionenpaaren (und höheren Aggregaten) assoziieren, in denen die Ladungszentren sich möglichst stark annähern.¹⁻⁶ Bei aromatischen Anionen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ kommen dadurch Protonen in der Nähe des Oniumzentrums, vornehmlich die α -Protonen, in den Beschirmungsbereich der C_6H_5 -Reste des Gegenions, so dass ihre ^1H -NMR-Signale gegenüber den Salzen mit anorganischen Anionen eine kräftige Hochfeldverschiebung erfahren. Dies gilt ausnahmslos selbst dann, wenn das Kation in funktionellen Gruppen Bereiche enthält, die stärker elektronegativ als das Oniumzentrum sind. Z.B. ist die Elektronegativität von P^\oplus bzw. As^\oplus in Phosphonium- und Arsonium-Salzen niedriger anzusetzen als die von N, O, F, Cl (P^\oplus : 2.37, As^\oplus : 2.27, N: 3.0, O: 3.5, F: 4.0, Cl: 3.0 nach der Pauling-Skala⁷). Wären in Phosphonium- und Arsonium-Salzen Assoziate nennenswert populiert, in denen das Anion statt am P^\oplus , As^\oplus am N, O, Halogen von Substituenten stünde, dann müsste im Zuge der Ausmitteilung über alle Sorten von Ionenpaaren der NMR-Anioneneffekt einerseits bei den Protonen in α -Stellung zum Oniumzentrum ungewöhnlich klein ausfallen, andererseits z.B. bei $\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CH}_3$ nennenswert größer sein, als es nach dem Abstand der funktionellen Gruppen vom Oniumzentrum zu erwarten wäre. Beides ist nirgends der Fall; im Gegenteil zeigen z.B. die Salze $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}^\oplus-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{R}$ $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$, X = P, As, R = H, CH_3 , für $\text{X}-\text{CH}_2$ einen Anioneneffekt überdurchschnittlicher Grösse und für die $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ -Signale insignifikante Hochfeldverschiebungen (s. Tabelle I), obwohl nach unserer Erfahrung in der Regel Protonen gegenüber einem Wechsel des Anions umso sensibler werden, je geringer die Elektronendichte in ihrer Umgebung ist.

Diese Beobachtungen lassen sich zur Strukturbestimmung bei Kationen ausnutzen, in denen der Sitz der positiven Ladung zweifelhaft ist. Als Beispiel wählten wir

† Vorgetragen auf der Chemiedozententagung, Tübingen, 25. 3. 1981, 11. Mitteil.: loc. cit.⁶

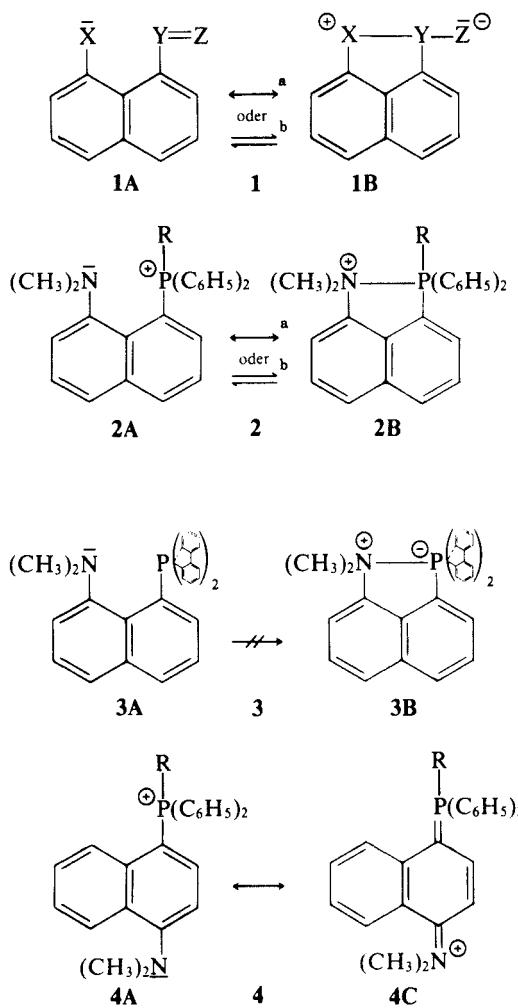
die in der letzten Zeit viel untersuchten peri-Wechselwirkungen in 1,8-disubstituierten Naphthalinen.

Z.B. untersuchten Dunitz *et al.*,⁸ ob 1-akzeptor-8-donator-substituierte Naphthaline **1** (z.B. mit $X = N(CH_3)_2$, OCH_3 , $Y=Z = CO-CH_3$, $COOR$) besser durch die Formel **1A** oder durch **1B** beschrieben werden. Der vorgegebene geringe Abstand zwischen dem nucleophilen und dem elektrophilen Substituenten sollte die Formel **1B** begünstigen. Diese sollte u.a. davon profitieren, dass eine Kovalenz zwischen X und Y kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien beider Substituenten, d.h. die sterische Hinderung durch einen Ringschluss vermindert würde. Dem würden zwar ungünstige Bindungswinkel ($C-X-Y$ und $C-Y-X = ca. 90^\circ$ anstelle des Tetraederwinkels bei sp^3 -hybridisiertem X und Y) entgegenstehen, jedoch verliert der Einwand angesichts der Stabilität und leichten Bildung von Verbindungen wie Acenaphthenen und 1-Acenaphthenol an Gewicht; im Acenaphthylen und Acenaphthenechinon wird sogar der sp^2 -Bindungswinkel von 120° ohne weiteres auf ca. 90° deformiert. Dennoch wird unbeschadet gewisser bindender Wechselwirkungen⁸ die Formel **1A** den Eigenschaften der Naphthaline **1** besser gerecht, wie sich z.B. für **1**, $X = N(CH_3)_2$, $Y=Z = CO-CH_3$, aus dem 1H -NMR-Spektrum ergibt: Das Keton zeigte bei $+37^\circ C$ in $CDCl_3$ nur *ein* $N-CH_3$ -Signal bei $\delta = 2.61$ ppm,⁸ also um 0.3 ppm bei *höherem* Feld als N,N -Dimethyl- α -naphthylamin (s. Tabelle I), während Formel **1B** mit einem Ammonium-Stickstoff und nicht-äquivalenten $N-CH_3$ -Gruppen eine Absorption bei tieferem Feld, etwa wie im Trimethyl(α -naphthyl)ammonium-iodid ($\delta = 4.12$ ppm, in CF_3COOH)⁹ erwarten liesse, und zwar im Falle hinreichender Lebensdauer der tricyclischen Spezies *zwei* Signale. Andererseits liegt das Lactamisierungs- bzw. Lactonisierungsgleichgewicht der 8-Amino- und 8-Hydroxy-1-naphthoësäure ganz auf der Seite der Heterocyclen;¹⁰ Dorofeenko *et al.*¹¹ beschrieben ein 2-(8-Hydroxy-naphth-1-yl)flavyliumperchlorat, das schon durch Behandlung mit Wasser an der HO-Gruppe deprotonierte und zwischen ihrem Sauerstoff und dem C-2 des Flavylium-Systems, also den beiden peri-Substituenten, einen neuen Heterocyclus ausbildete. Ein einheitliches Verhalten zeichnet sich mit hin nicht ab.

Wir untersuchten Salze der 8-Dimethylamino-naphth-1-yl-phosphonium-Kationen **2d-f**, für die die All-Oktett-Formel **2A** und Formel **2B** mit hypervalentem Phosphor in Betracht kommen. Solcher ist gerade in cyclischen Systemen wohlbekannt, wobei es häufig von Subtilitäten abhängt, ob ein Ring geschlossen wird oder nicht; die beiden Partner der Ring-Ketten-Tautomerie scheinen mithin oft energetisch sehr ähnlich zu sein. Der Fall liegt anders als beim (8-Dimethylamino-naphth-1-yl)-tetraaryl-phosphoran **3A**, das—ebenso wie eine Reihe ähnlicher Verbindungen—die Pentakovalenz dem Ringschluß zwischen den peri-Substituenten zu **3B** unter Ausbildung der Hexakoordination am Phosphor vorzog.^{9,12} Dieses Verhalten zeigt gerade die Stabilität der Pentakoordination (jedenfalls relativ zur Hexakovalenz) und präjudiziert derart nichts für die Kationen **2d-f**. Hier verspricht bezüglich der Bindungswinkel **2B** mehr als **1B**: Beim Phosphor wäre der Winkel $C_{Naphthyl}-P-N = 90^\circ$ für Formel **2B** der natürliche Bindungswinkel. Pentakovalente Phosphor-Verbindungen haben die Geometrie einer trigonalen Bipyramide, in der die elektronegativsten Substituenten (hier: N^+) eine apicale Position bevorzugen.¹³ Der Naphthyl-Rest kann dann eine der drei äquatorialen Stellungen einnehmen und so eine spannungsfreie Anordnung aller fünf Substituenten ermöglichen. Diese Idealgeometrie würde nur dadurch gestört, dass der Phosphor grösser ist als der Stickstoff, also der $C_{Naphthyl}-P$ -Abstand den $C_{Naphthyl}-N$ -Abstand übertrifft. Dadurch würde der $C_{Naphthyl}-P-N$ -Winkel etwas verkleinert; damit wäre aber eine entspre-

chende Vergrößerung des $C_{\text{Naphthyl}}-\text{N}-\text{P}$ -Winkels verbunden, also der Vorteil einer gegenüber **1B** ($\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) verringerten Winkeldeformation beim Stickstoff. Nach allem lässt sich nicht vorhersagen, welche der alternativen Formeln die Kationen **2d-f** bevorzugen sollten.

Sollten die Kationen **2d-f** besser durch die Formel **2B** beschrieben werden, so befänden sich die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen in α -Stellung zum Oniumzentrum, sollten also Anioneneffekte wie in anderen quartären Anilinium-Salzen⁴ zeigen; die $\text{P}-\text{CH}_2$ -Protonen wären in β -Stellung und liessen dann eine Signalverschiebung von ca. 30% des α -Effekts erwarten¹ (vgl. Tabelle I). In Formel **2A** wären dagegen die Protonen der Gruppierung ${}^*\text{P}-\text{CH}_2-\text{R}$ in α -Stellung zum Oniumzentrum, die der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in ϵ -Stellung, jedoch mit anderen ϵ -Protonen (wie in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^*-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) insofern nicht vergleichbar, als die starre Geometrie des Naphthalin-Systems diese Protonen ähnlich wie bei 2-substituierten Pyridinium-Salzen² in der Nähe des Onium-Zentrums fixiert. Die Phenyl-Reste eines mit dem



2, 4 $-\text{R}$

- a Elektronenpaar^c
- b $-\bar{\text{O}}\text{l}^{\Theta}$
- c $-\bar{\text{S}}\text{l}^{\Theta}$
- d $-\text{CH}_3$
- e $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- f $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

^a Bond—no bond resonance.

^b Isomerie.

^c **2A, 4A**: ohne \oplus am P ,
2B, 4C: mit \ominus am P .

TABELLE I
¹H-NMR-Daten

Spektrum Nr.	Verbindung Formel oder Nr.	Solvens ^a / Messfrequenz (MHz)/Konz. (mol/kg Solvens)	Beleg für ^b	Signallagen (δ, ppm) (CH ₃) ₂ N—P—C—H	Sonstige
<i>8-Dimethylamino-naphth-1-yl-Verbindungen</i>					
1	C ₁₀ H ₇ N(CH ₃) ₂	I/60/0.192		2.91	
2	Br·C ₁₀ H ₆ N(CH ₃) ₂	I/90/0.154		2.75	
3	2a	I/90/ca.0.04	A(4)	2.27	
4	2a	I/90/0.051	A(3)	2.27	
5	2c	I/90/0.055		1.96	
<i>Methyl-phosphoniumsalze</i>					
6	2 <i>a</i> ·I [⊖]	I/90/ca.0.04	A(7)	2.08	d3.13(13)
7	2d ·I [⊖]	II/90/0.021	A(6)	2.05	d3.00(13)
8	2 <i>d</i> ·I [⊖]	II/90/0.046		2.06	d2.90(13)
9	2 <i>a</i> ·B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	II/90/0.019		1.92	d2.34(13)
10	2 <i>a</i> ·I [⊖] /B(C ₆ H ₅) ² ca. 1:1	II/90/0.020		1.97	d2.61(13)
11	2 <i>e</i> ·I [⊖]	II/90/0.021		1.87	dq3.26(14:8) P—C—CH ₃ dt1.15(20:8)
12	2 <i>e</i> ·I [⊖]	II/90/0.029		1.90	dq3.15(13:7) P—C—CH ₃ dt1.17(20:7)
13	2 <i>e</i> ·B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	II/90/0.019		1.83	dq2.83(13:7) P—C—CH ₃ dt1.03(20:7)
14	2 <i>e</i> ·I [⊖] /B(C ₆ H ₅) ²	II/90/0.020		1.85	dq3.06(12:8) P—C—CH ₃ dt1.09(20:8)
<i>Benzyl-phosphoniumsalze</i>					
15	2 <i>f</i> ·Br [⊖]	II/90/0.019		1.70	d4.62(14)
16	2 <i>f</i> ·I [⊖]	II/90/0.016		1.71	d4.52(14)
17	2 <i>f</i> ·I [⊖]	II/90/0.018		1.76	d4.30(14)
18	2 <i>f</i> ·B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	II/90/0.019		1.69	d4.00(14)
19	2 <i>f</i> ·Br [⊖] /B(C ₆ H ₅) ² ca. 1:1	II/90/0.019		1.70	d4.34(14)
<i>4-Dimethylamino-naphth-1-yl-Verbindungen</i>					
<i>Messungen in Chloroform</i>					
1	C ₁₀ H ₇ N(CH ₃) ₂	I/60/0.192		2.91	
20	Br·C ₁₀ H ₆ N(CH ₃) ₂	I/60/0.174		2.87	
21	4a	I/60/0.178	A(31)	2.90	
22	4b	I/60/0.174		2.93	
23	4c	I/60/0.182	A(32)	2.91	
24	4d ·Br [⊖]	I/90/0.055	A(33)	3.07	d3.22(13)

25	$4d\text{-}I^\ominus$	I/90/0.055	A(34)	3.09	d3.14(15)
26	$4d\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	I/90/0.054	A(35)	2.98	d1.60(13)
	<i>Ethyl-phosphoniumsalze</i>				
27	$4e\text{-}I^\ominus$	I/90/0.058	A(37)	3.10	dq3.67(12.8) P—C—CH ₃ , dt1.33(20.8)
28	$4e\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	I/90/0.056	A(38)	3.00	dq2.04(12.8) P—C—CH ₃ dt0.81(20.8)
	<i>Benzyl-phosphoniumsalze</i>				
29	$4f\text{-}Br^\ominus$	I/90/0.047	A(40)	3.08	d5.25(15)
30	$4f\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	I/90/0.047	A(41)	3.00	d3.63(14)
<i>Messungen in Methylenchlorid</i>					
31	4a	II/90/0.054	A(21)	2.86	
32	4c	II/90/0.053	A(23)	2.90	
	<i>Methyl-phosphoniumsalze</i>				
33	$4d\text{-}Br^\ominus$	II/90/0.057	A(24)	3.09	d3.12(13)
34	$4d\text{-}I^\ominus$	II/90/0.051	A(25)	3.09	d3.04(13)
35	$4d\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	II/90/0.052	A(26)	3.05	d2.17(13)
36	$4d\text{-}I^\ominus/B(C_6H_5)_2^\ominus$ ca. 1 : 1	II/90/0.052		3.07	d2.62(13)
	<i>Ethyl-phosphoniumsalze</i>				
37	$4e\text{-}I^\ominus$	II/90/0.057	A(27)	3.10	dq3.50(12.8) P—C—CH ₃ , dt1.33(19.8)
38	$4e\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	II/90/0.053	A(28)	3.07	dq2.67(12.8) P—C—CH ₃ , dt1.10(19.8)
39	$4e\text{-}I^\ominus/B(C_6H_5)_2^\ominus$ ca. 1 : 1	II/90/0.055		3.08	dq3.17(12.8) P—C—CH ₃ , dt1.23(19.8)
	<i>Benzyl-phosphoniumsalze</i>				
40	$4f\text{-}Br^\ominus$	II/90/0.057	A(29)	3.12	d5.13(14)
41	$4f\text{-}B(C_6H_5)_2^\ominus$	II/90/0.055	A(30)	3.07	d4.10(14)
42	$4f\text{-}Br^\ominus/B(C_6H_5)_2^\ominus$ ca. 1 : 1	II/90/0.056		3.09	d4.62(15)
	<i>4-substituierte Dimethylaniline</i>				
43	$C_6H_5N(CH_3)_2$	I/60/0.144		2.95	
44	Br·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	I/60/0.166		2.93	
45	(C ₆ H ₅) ₂ P·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	I/60/0.160		2.98	
46	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	I/60/0.162		3.00	
47	(C ₆ H ₅) ₂ P(S)·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	I/60/0.176		3.00	
	<i>Methyl-phosphoniumsalze</i>				
48	(C ₆ H ₅) ₂ P ^Φ (CH ₃)·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ Br [⊖]	I/60/0.166	A(51)	3.14	d3.02(14)
49	Br [⊖] /I [⊖] ca. 1 : 1	I/60/0.171	A(52)	3.12	d2.95(14)
50	Br [⊖]	I/60/0.169		3.13	d2.99(14)
51		III/60/0.073	A(48)	3.13	d2.89(14)
52	I [⊖]	III/60/0.073	A(49)	3.12	d2.85(13)
53	I [⊖]	III/60/0.080		3.14	d2.71(13)
54	(CH ₃) ₂ P ^Φ ·C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	III/60/0.117	B,C(70)	3.07	P—CH ₃ ; d2.39(14) CO—CH ₃ d2.32(2)
55	CH ₃ ·CO·CH ₃	B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.112	B,C(71)	P—CH ₂ —C: d4.75(13)
					P—CH ₂ —C: d1.96(12)

TABLE I (Continued)

80	4-Cl·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.080	
81		I [⊖]	III/60/0.073	d3.16(14)
82		I [⊖]	III/60/0.087	F(75)
83	4-Br·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.086	d2.92(14)
84		I [⊖]	III/60/0.072	d3.25(14)
85		I [⊖]	III/60/0.081	d3.15(14)
86	4-CH ₃ O·CO·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.083	d2.91(14)
87		I [⊖]	III/60/0.082	
88		I [⊖]	III/60/0.072	E,F(75)
89	4-CH ₃ ·CO·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.071	d3.33(14)
90		I [⊖]	III/60/0.071	CH ₃ O 3.98
91	4-NC·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.076	d3.22(13)
92		I [⊖]	III/60/0.084	CH ₃ O 3.98
93		I [⊖]	III/60/0.097	d2.96(14)
94		I [⊖]	III/60/0.079	d3.35(14)
95	4-O ₂ N·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.081	d3.29(14)
96		I [⊖]	III/60/0.062	d2.99(14)
97		I [⊖]	III/60/0.076	d3.42(14)
98	4-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.061	d3.34(13)
99		I [⊖]	III/60/0.079	d3.40(14)
100		I [⊖]	III/60/0.100	F(75)
101		B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.060	E
102	(4-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] (C ₆ H ₅)CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.065	B
103		I [⊖]	III/60/0.081	
104		I [⊖]	III/60/0.084	E
105		B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.065	
106	(4-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₃ P [⊕] CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.062	E
107		I [⊖]	III/60/0.071	B
108		I [⊖]	III/60/0.088	
109		B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.065	E
110	3-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.057	B
111		I [⊖]	III/60/0.073	
112		I [⊖]	III/60/0.063	E
113		B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.070	B
114	(3-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] (C ₆ H ₅)CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.061	
115		I [⊖]	III/60/0.061	E
116		I [⊖]	III/60/0.078	B
117		B(C ₆ H ₅) [⊖]	III/60/0.064	
				CH ₃ O 4.00

G. P. SCHIEMENZ UND E. PAPAGEORGIOU

TABELLE I (Continued)

Spektrum Nr.	Verbindung Formel oder Nr.	Solvens ^a / Messfrequenz (MHz)/Konz. (mol/kg Solvens)	Beleg ^b für	Signallagen (δ, ppm) ^c (CH ₃) ₂ N—P—C—H	Sonstige
118	(3-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.062	d3.06(13)	atom.CH ₃ 2.46
119		I [⊖]	III/60/0.080	d3.01(14)	atom.CH ₃ 2.48
120		I [⊖]	III/60/0.079	d2.81(13)	atom.CH ₃ 2.50
121		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	III/60/0.066	d1.93(13)	atom.CH ₃ 2.40
122	2-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.064	d3.13(13)	atom.CH ₃ 2.30(<1)
123		I [⊖]	III/60/0.064	d3.08(14)	atom.CH ₃ 2.30(<1)
124		I [⊖]	III/60/0.076	d2.92(13)	atom.CH ₃ 2.32(<1)
125		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	III/60/0.062	d1.94(13)	atom.CH ₃ 2.10(0.5)
126	(2-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.059	d3.13(13)	atom.CH ₃ 2.35(<1)
127		I [⊖]	III/60/0.073	d3.09(13)	atom.CH ₃ 2.37(<1)
128		I [⊖]	III/60/0.079	d2.94(13)	atom.CH ₃ 2.38(<1)
129		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	III/60/0.067	d1.98(13)	atom.CH ₃ 2.14(<1)
130	(2-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] CH ₃	Br [⊖]	III/60/0.073	d3.10(13)	atom.CH ₃ 2.40(<1)
131		I [⊖]	III/60/0.072	d3.07(13)	atom.CH ₃ 2.40(<1)
132		I [⊖]	III/60/0.073	d2.96(13)	atom.CH ₃ 2.41(<1)
133		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	III/60/0.062	d2.16(13)	atom.CH ₃ 2.16(0.5)
<i>Ethyldi-<i>p</i>-phosphoniumsalze</i>					
134	(C ₆ H ₅) ₂ P [⊕] C ₂ H ₅	Br [⊖]	II/60/0.068	dq3.71(13.8) P—C—CH ₃ dt.35(20;8)	
135		I [⊖]	II/60/0.058	dq3.56(13.8) P—C—CH ₃ dt.1.39(20;8)	
136		I [⊖]	II/60/0.062	dq3.26(13.8) P—C—CH ₃ dt.1.45(20;8)	
137		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	II/60/0.064	dq2.33(12.7) P—C—CH ₃ dt.1.07(20;7)	
138	(4-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] C ₂ H ₅		II/60/0.033	dq3.36(13.7) P—C—CH ₃ dt.1.35(20;7), atom.CH ₃ 2.50	
139		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	II/60/0.035	dq2.43(13.7) P—C—CH ₃ dt.1.12(20;7), atom.CH ₃ 2.47	
<i>Benzyl-di-<i>p</i>-phosphoniumsalze</i>					
140	4-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	Br [⊖]	III/60/0.069	d5.21 ^d	atom.CH ₃ 2.50(<1)
141		I [⊖]	III/60/0.074	d5.02(15)	atom.CH ₃ 2.50(1)
142		I [⊖]	III/60/0.067	d4.59(14)	atom.CH ₃ 2.54(1)
143		B(C ₆ H ₅) ₂ [⊖]	III/60/0.072	d3.91(14)	atom.CH ₃ 2.48
144	(4-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P [⊕] C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	Br [⊖]	III/60/0.071	d5.21 ^d	atom.CH ₃ 2.53(1)
145		I [⊖]	III/60/0.069	d5.02(15)	atom.CH ₃ 2.54(1)

IONENPAARASSOZIATION

1.46		I^\ominus		d4.53(14)
1.47	(4-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ CH ₂ C ₂ H ₅	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d4.17(14)
1.48		Br ⁰		d5.09 ^d
1.49		I ⁰		d4.83(13)
1.50		I ⁰		d4.48(14)
1.51		I ⁰		d4.04(14)
1.52	3-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P ⁺ (C ₆ H ₅) ₂	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d4.60(14)
1.53		CH ₂ C ₆ H ₅		d4.04(14)
1.54	(3-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P ⁺ C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d5.18 ^d
1.55		Br ⁰		d5.18 ^d
1.56	CH ₂ C ₆ H ₅	I ⁰		d5.01(14)
1.57		I ⁰		d4.57(14)
1.58	(3-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d3.95(14)
1.59		Br(C ₆ H ₅) ⁰		d4.54(14)
1.60	2-CH ₃ ·C ₆ H ₄ P ⁺ (C ₆ H ₅) ₂	I ⁰	B	d3.97(14)
1.61		CH ₂ C ₆ H ₅		d4.63(14)
1.62	(2-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ P ⁺ C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d3.99(14)
1.63		Br ⁰		d5.15(14)
1.64	CH ₂ C ₆ H ₅	I ⁰		d5.00(14)
1.65		I ⁰		d4.62(14)
1.66	(2-CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₃ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅	B(C ₆ H ₅) ⁰	B	d4.03(14)
1.67		Br ⁰		d5.21 ^d
1.68		I ⁰		d4.80(13)
<i>Sonstige Phosphoniumsalze</i>				
1.69	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₂ ·OC ₂ H ₅	Cl ⁰		d5.82(4)
1.70		B(C ₆ H ₅) ⁰		d4.36(4)
1.71	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₂ ·CO·OCH ₃	Br ⁰		d5.53(14)
1.72		B(C ₆ H ₅) ⁰		d3.55(14)
1.73	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₂ ·CO·OC ₂ H ₅	Br ⁰		d5.37(14)
1.74		B(C ₆ H ₅) ⁰		d3.48(14)
1.75	(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ CH ₂ ·CO·CH ₃	Cl ⁰		d6.19(12)
1.76		B(C ₆ H ₅) ⁰		d3.13(12)
arom.CH ₃ 2.54				
arom.CH ₃ 2.48(0.5)				
arom.CH ₃ 2.48(0.5)				
arom.CH ₃ 2.53				
arom.CH ₃ 2.54				
arom.CH ₃ 2.53				
arom.CH ₃ 2.49				
arom.CH ₃ 2.43				
arom.CH ₃ 2.42				
arom.CH ₃ 2.43				
arom.CH ₃ 2.44				
arom.CH ₃ 2.35				
arom.CH ₃ 2.35				
arom.CH ₃ 2.36				
arom.CH ₃ 2.19				
arom.CH ₃ 2.03				
arom.CH ₃ 2.19(0.5)				
arom.CH ₃ 2.20(<1)				
arom.CH ₃ 2.22(<1)				
arom.CH ₃ 2.05(<1)				
arom.CH ₃ 2.24				
arom.CH ₃ 2.21(<1)				
arom.CH ₃ 2.06(<1)				
CH ₃ O 3.68				
CH ₃ O 3.36				
CH ₃ O 3.63				
CH ₃ O 3.57				
O—CH ₂ 94.08(7).				
C—CH ₃ t1.06(7)				
O—CH ₂ 94.02(7).				
C—CH ₃ t1.03(7)				
C—CH ₃ d2.50(2)				
C—CH ₃ d1.93(2)				

^a I ≡ CDCl₃, II ≡ CD₂Cl₂, III ≡ CH₂Cl₂. Standard sets (CH₃), Si (intern)

b A: Bei Neutralstoffen ist der Solvenseffekt (CDCl_3 vs. CH_2Cl_2 und CH_3Cl) klein, bei Kationen z. T. nur dann, wenn es sich um Protonen entfernt vom Oniumzentrum handelt. Für die α -Protonen ist vor allem bei den BIC_6H_5^+ -Salzen der Unterschied erheblich.

TABELLE I FOOTNOTES (Continued)

B: $B(C_6H_5)^{\ominus}$ -Effekt: β/α ca. 25-30%, γ/α ca. 20%, δ/α häufig ca. 3%, ϵ/α sehr klein.

C: Bei 1,4-Disubstitution wird die $(CH_3)_2N$ -Signallage von Phenyl-Gruppen am P^{\oplus} nicht merkbar beeinflusst.

D: Der Anioneneffekt auf α -Protonen wird mit steigender (sinkender) Elektronendichte am Oniumzentrum kleiner (grösser) und ist entsprechend abnorm klein, wenn drei $(CH_3)_2N$ -Gruppen in mesomeriefähiger Position zum P^{\oplus} stehen. Die β/α -Relation bleibt normal.

Weiter entfernte Protonen zeigen meist Effekte der sonst üblichen Grösse.

E: Anorganische Anionen, die für α -Protonen eine Signal-Hochfeldverschiebung bewirken, verschieben die Signale weiter entfernter Protonen zu tieferem Feld. Der Effekt ist vor allem bei 1^{\ominus} und bei β -Protonen deutlich und liegt bei weniger effizienten Anionen (wie 1^{\ominus}) und weiter entfernten Protonen oft an der Nachweisgrenze.

F: Der Anioneneffekt $(B(C_6H_5)_2^{\ominus}/Hal^{\ominus}$ sowie auch z.B. $1^{\ominus}/Hal^{\ominus}$) wird für Protonen in α -Stellung zum Oniumzentrum nicht kleiner (wegen D häufig sogar grösser), wenn elektronegativere (aber neutrale) Zentren im Kation sind. Für Protonen, die zu einem solchen Zentrum geminal stehen, ist er von der für den Abstand vom Oniumzentrum typischen Grösse (nicht grösser).

G: Der Anioneneffekt $B(C_6H_5)^{\ominus}/Br^{\ominus}$ ist bei arom. CH_3 in der ortho-Serie 4-12mal bzw. 3-4mal so gross wie bei den para- bzw. meta-Isomeren, am grössten beim Tri(o-tolyl)-Kation. Die Relation arom. CH_3/α steigt dadurch von 2-4% (para-Serie) und 5% (meta-Serie) auf 17-18% (ortho-Serie, eine und zwei arom. CH_3 -Gruppen) bzw. auf 25% beim Tri(o-tolyl)-Kation, weil hier der Effekt bei $P-CH_3$, um fast 20% kleiner ist als der Mittelwert bei den anderen acht Kationen.

H: Die unter G genannten Regelmässigkeiten wiederholen sich im wesentlichen bei den entsprechenden Benzylsalzen. Beim Tri(o-tolyl)-Kation bewirkt 1^{\ominus} gegenüber Br^{\ominus} auch bei arom. CH_3 eine Hochfeldverschiebung.

Folgt die jeweilige Aussage aus dem Vergleich mit einem anderen Spektrum, so ist dessen Nummer in Klammern angegeben.

^c Zahlen in Klammern sind Kopplungskonstanten J in Hz.

^d $J(^1H, ^3P)$ nicht messbar, weil ein Signal des Doublets von der Solvensabsorption verdeckt war. Der δ -Wert wurde mit Hilfe der aus den anderen Salzen des Kations übernommenen Kopplungskonstante berechnet.

Bor am Phosphor koordinierenden $B(C_6H_5)_4^\ominus$ -Anions müssten also auch noch die $(CH_3)_2N$ -Protonen erreichen, vielleicht in ähnlichem Masse wie die β -Protonen in $(C_6H_5)_3P^\oplus—CH_2—CH_3$ oder die γ -Protonen in $(C_6H_5)_3P^\oplus—CH_2—CO—CH_3$ und $(C_6H_5)_3P^\oplus—C_6H_4—CH_3$ (2), bei denen die $B(C_6H_5)_4^\ominus$ -bedingte Signalverschiebung zwar erheblich ist, aber die der α -Protonen bei weitem nicht erreicht (s. Tabelle I). Ob ein für ϵ -Protonen ungewöhnlich grosser Anioneneffekt eine solche Ursache hat, lässt sich in gewissen Grenzen unabhängig überprüfen: In ähnlicher Nähe zu den $(CH_3)_2N$ -Protonen würden die Phenyl-Reste am Phosphor stehen, die dann—je nach ihrer Konformation—ebenfalls die $(CH_3)_2N$ -Protonen be- oder entschirmen, auf jeden Fall die Lage ihrer NMR-Signale signifikant beeinflussen müssten, jedoch bereits ohne einen Anioneneffekt. Um einen solchen Ringstromeffekt ggf. deutlich erkennen zu können, zogen wir die isomeren 1,4-substituierten Kationen **4d-f** hinzu, in denen zwar eine Mesomerie zwischen dem Donator $(CH_3)_2N$ - und dem Akzeptor $—P^\oplus(C_6H_5)_2R^{14}$ möglich ist, die funktionellen Gruppen aber für andere Wechselwirkungen zu weit voneinander entfernt sind.

Die Kationen **2**, **4d-f** waren durch Quartärisierung der aus 8-bzw. 4-Dimethylamino-naphth-1-yl-magnesiumbromid und Chlor-diphenylphosphan erhaltenen Phosphane **2**, **4a** mit Methyliodid, Ethyliodid und Benzylbromid in Form der entsprechenden Halogenide zugänglich. Aus deren Lösung in Methanol fielen bei Zusatz von Natriumtetraphenylborat in Methanol die Onium-tetraphenylborate aus. Das Bromid von **2f** ging in Methanol/Wasser mit Kaliumiodid in das Iodid über, das mit Methylenchlorid ausgeschüttelt wurde. Die Iodide wurden mit Iod in Chloroform in die Triiodide übergeführt. Die Phosphane **2**, **4a** gaben mit Schwefel in Benzol die Phosphansulfide **2**, **4c**.

Bei den 4-Dimethylamino-naphth-1-yl-Verbindungen war das $(CH_3)_2N$ -NMR-Signal fast lagegleich (um 0.3 bis 5.3 Hz/60 MHz zu höherem Feld verschoben) wie bei den entsprechenden Dimethylanilinen, und zwar sowohl bei den Phosphor-Verbindungen als auch bei den P-freien Vergleichsverbindungen. Auch die Substituenteneffekte waren in beiden Reihen praktisch gleich: Gegenüber dem 1-Dimethylamino-naphthalin bzw. dem Dimethylanilin verschob Brom das $(CH_3)_2N$ -Signal geringfügig zu höherem Feld; $(C_6H_5)_2P$ - und $(C_6H_5)_2P(S)$ - zeigten bei sehr kleinen Effekten keinen systematischen Gang. $(C_6H_5)_2P(O)$ - bewirkte eine kleine, $(C_6H_5)_2P^\oplus(CH_3)$ - und $(C_6H_5)_2P^\oplus(CH_2C_6H_5)$ - in den Halogeniden eine etwas stärkere Tieffeld-Verschiebung. Die Signale waren in den Naphthalin-Derivaten nicht verbreitert oder aufgespalten (in einem Versuch mit dem Iodid von **4d** auch nicht bei tiefer Temperatur); d.h. eine Mitbeteiligung der Elektronendezett-Formel **4C**, die sich in einer Erhöhung der Rotationsbarriere um die $C_{Naphthyl}—N$ -Bindung und somit in einer Nichtäquivalenz der beiden CH_3 -Gruppen am Stickstoff ausdrücken sollte, war so nicht nachweisbar.

Ganz anders verhielten sich die 8-Dimethylamino-naphth-1-yl-Verbindungen. Schon Brom hatte—angesichts der grösseren Nähe nicht überraschend—einen etwas stärkeren Effekt, der jedoch mit 0.16 ppm = 14.5 Hz/90 MHz (entspr. 9.5 Hz/60 MHz) noch bescheiden ist. Hellwinkel *et al.*⁹ fanden einen praktisch gleich grossen Hochfeld-Effekt von Iod (0.15 ppm, in CS_2); er dürfte in beiden Fällen sterische Gründe haben: Die Konformationen, in denen die CH_3 -Gruppen etwa in der Naphthalin-Ebene liegen, sind wegen sterischer Hinderung geringer, damit diejenigen mit CH_3 ober- und unterhalb der Ringebene relativ stärker populiert, so dass insgesamt der entschirmende Effekt des Ringstroms kleiner wird. Die $(C_6H_5)_2P$ -Gruppe, die in der 1,4-Reihe praktisch gar keinen Einfluss hat, verschiebt dagegen mit einer Hochfeldverschiebung von ca. 2/3 ppm das $(CH_3)_2N$ -Signal in eine für Dimethylaniline ganz ungewöhnliche Position. Im Phosphansulfid **2c** ist das Signal

gegenüber dem 1-Dimethylamino-naphthalin und dem 1,4-isomeren Sulfid **4c** sogar um fast 1 ppm zu hohem Feld verschoben. In den Kationen **2d-f** sollte, sofern Formel **2A** sie angemessen beschreibt, die durch die positive Ladung am Phosphor vergrösserte Elektronegativität des Substituenten—wie in der 1,4-Reihe beobachtet—zu einer Tieffeldverschiebung führen; tatsächlich kommt es zu einer abermaligen Hochfeldverschiebung, so dass die drei Kationen unter sonst gleichen Bedingungen um 1.03 bis 1.41 ppm bei höherem Feld absorbieren als ihre 1,4-Isomeren. Dieser Effekt ist so viel grösser als bei der Bromverbindung, dass er wohl nicht mehr wie dort allein mit der Behinderung der CH_3 -Gruppen erklärbar ist. Positionen in der Ebene des Naphthalin-Rings einzunehmen. Auch Formel **2B** sagt solche Signallagen nicht voraus: Der hier positive Stickstoff sollte ebenfalls eine Signal-Tieffeldverschiebung bewirken, wie sie beim Übergang von Aminen zu ihren quartären Ammoniumhalogeniden durchweg auftritt.^{4,5} Zwar würde die P—N-Bindung neue Verhältnisse schaffen, jedoch lässt Vergleichsmaterial wiederum keine Hochfeldverschiebung erwarten: Einige Spirocyclen mit vier Sauerstoff-Funktionen und einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe am pentakovalenten Phosphor zeigten das $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Signal um etwa $\frac{1}{2}$ ppm bei *tieferem* Feld¹⁵ als eine an sp^3 -Kohlenstoff gebundene $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe.¹⁶ Andererseits stimmen die beobachteten Effekte sowohl in der Richtung als auch in der Grösse mit den Signalverschiebungen überein, die die Ringströme des $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ -Gegenions bei den $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen von Anilinium-Kationen $\text{ArN}^\oplus(\text{CH}_3)_2\text{R}$ bewirken.⁴ Es erscheint mithin gerechtfertigt, die anomalen $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Signallagen in **2** im wesentlichen den Ringströmen der P— C_6H_5 -Reste zuzuschreiben.

Wenn R in **2B** apical steht (was bei R = Alkyl und $-\bar{\text{S}}|^\ominus$ möglich ist und bei R = $-\bar{\text{O}}|^\ominus$ wahrscheinlich wäre), hätte die Formel **2B** eine Spiegelebene in der Ebene des Naphthalin-Systems; die CH_3 -Gruppen am N wären also enantiotop und sollten mithin—ebenso wie gemäss Formel **2A**—nur *ein* NMR-Signal geben. Dieses wäre allerdings wegen vicinaler ^1H — ^{31}P -Kopplung als Dublett zu erwarten (Ramirez *et al.*¹⁵ fanden bei ihren Spirocyclen $J_{\text{HP}} = 10.2$ – 10.5 Hz). Ein solches beobachteten wir in den Verbindungen des Typs **2** nicht; dieser Befund favorisiert Formel **2A**.

Einen detaillierteren Einblick in die Ladungsverhältnisse ermöglichen bei den Kationen die Anioneneffekte (Tabelle I). Das $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ -Anion bewirkt bei den Kationen **4d, e** für P^\oplus — CH_2 Hochfeldverschiebungen von 0.85 ppm, d.h. einen typischen α -Effekt; beim Benzyl-Kation **4f** ist die Verschiebung wie üblich etwas grösser. Beim Ethyl-Kation **4e** liefert $\Delta\delta = 20.5$ Hz/90 MHz für P^\oplus — CH_2 — CH_3 eine β/α -Relation von 26%, also gewohnter Grösse. Die Signale der N— CH_3 -Protonen wandern zwar auch zu höherem Feld, jedoch nur um 3–5% des Effekts der P^\oplus — CH_2 -Protonen. Halogenid/Tetraphenylborat-Mischlösungen zeigen nur einen Satz von Signalen in Zwischenlagen. Die Vergleichsverbindungen verhalten sich mithin völlig normal.

Die 1,8-Isomeren **2d-f** liefern qualitativ das gleiche Bild, jedoch liegen bei den Halogeniden die P^\oplus — CH_2 - und P^\oplus —C— CH_3 -Signale bei etwas höherem Feld, und die Anioneneffekte sind für P^\oplus — CH_2 kleiner ($\Delta\delta = 0.43$ bis 0.66 ppm). Dennoch ist die Verschiebung für Protonen in β -Stellung zum Oniumzentrum im Sinne der Formel **2B** unakzeptabel gross. Andererseits lässt auch Formel **2A** etwas kleinere Effekte erwarten: Bei den Tolyl-phosphonium-Kationen $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}^\oplus$ —R fanden wir im Falle der maximalen sterischen Hinderung durch die CH_3 -Gruppen ((2) CH_3 , n = 3; R = CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) kleinere $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\ominus$ -Effekte als bei den übrigen Vertretern (vgl. Tabelle I). Offenbar kann sich das Anion hier dem Oniumzentrum nicht mehr so gut nähern. Diese Vorstellung lässt auch die Effekte bei den Kationen

2d-f verstehen; sie wird durch den Befund gestützt, dass zwar das Benzyl-Kation **2f** wie üblich das Ethyl-Kation **2e** übertrifft, das Methyl-Kation **2d** (also die Spezies mit der geringsten sterischen Hinderung) aber eine Verschiebung zeigt, die die bei **2e** um gut 50% übersteigt und annähernd die normalen Werte erreicht. Auch die Relation $\Delta\delta(P-C-\underline{C}-H)/\Delta\delta(P-C-H)$ liegt bei **2e** mit 28% im typischen Bereich von β/α -Werten, während es sich im Falle von Formel **2B** um β -und γ -Protonen handeln würde, für die eine Relation von ca. 0.6 bis 0.7 zu erwarten wäre (vgl. Tabelle I).

Die $N-CH_3$ -Protonen zeigen bei **2e** die gleiche, bei **2f** sogar eine etwas geringere Anionensensibilität als in den 1,4-Isomeren. Dieses "normale" Verhalten ist umso bemerkenswerter, als bei den Tolyl-phosphonium-Kationen sämtliche Vertreter der ortho-Serie für die Ring- CH_3 -Gruppen einen erheblich grösseren $B(C_6H_5)_3^+$ -Effekt zeigen als die para- und meta-Isomeren. Bei **2d** ist der Effekt merklich grösser als bei **4d**, was wiederum dann plausibel ist, wenn sich das Anion stärker dem Phosphor nähern kann und seine Phenyl-Ringe dadurch zwangsläufig auch die benachbarte $(CH_3)_2N$ -Gruppe besser erreichen. Die Relation $\Delta\delta(N-C-\underline{H})/\Delta\delta(P-C-\underline{H})$ bleibt mit 20% noch unterhalb des sonst bei β - und α -Protonen beobachteten Bereichs und liegt in dem vom Anioneneffekt der Ring- CH_3 -Gruppen der o-Tolyl-phosphonium-Kationen abgesteckten Bereich (vgl. Tabelle I). Auch bei **2d** sprechen die Verschiebungen mithin dafür, dass die $N-C-\underline{H}$ -Protonen sich weiter vom Oniumzentrum entfernt befinden, als es bei β -Protonen der Fall ist. Mit Formel **2B**, also den $N-C-\underline{H}$ -Protonen in α - und den $P-C-\underline{H}$ -Protonen in β -Stellung, sind die Signalverschiebungen beider Protonensorten gänzlich unverträglich.

Demnach werden die Kationen **2d-f** nur durch die Formel **2A** angemessen beschrieben. Die Aussage lässt sich mit anderen Anioneneffekten überprüfen: Die Daten der Vergleichsverbindungen in Tabelle I zeigen, dass solche Anionen, die anders als durch Ringstrom-Effekte die Signale von α -Protonen zu höherem Feld verschieben, für weiter entfernte Protonen eine Signaltieffeld-Verschiebung bewirken. Wegen der relativ grossen Effekte ist das Phänomen beim Triiodid-Ion (z.B. gegenüber Br^- , Cl^-) besonders deutlich. Formel **2B** lässt demnach für $N-C-\underline{H}$, Formel **2A** für $P-C-\underline{H}$ eine I_3^- -induzierte Hochfeldverschiebung erwarten, mit der im Falle von **2B** eine kleinere Tieffeldverschiebung der $P-C-\underline{H}$ - und $P-C-C-\underline{H}$ -Signale, im Falle von **2A** eine solche der $P-C-C-\underline{H}$ -Signale verbunden sein sollte. Tabelle I zeigt klar, dass sich nur die $P-C-\underline{H}$ -Protonen wie α -Protonen verhalten; nicht nur die $P-C-C-\underline{H}$ -, sondern auch die $N-CH_3$ -Signale erleben eine Tieffeldverschiebung geringeren Ausmasses. Demnach scheidet der Stickstoff als Oniumzentrum aus.

Die ^{31}P -NMR-Spektren erlauben eine unabhängige Gegenprobe für die aus den Anioneneffekten gezogenen Schlüsse, da sich die Signallagen für den Onium- und den pentakovalenten Phosphor um ca. 100 ppm unterscheiden.¹⁷ Tabelle II zeigt, dass sich die $\delta(^{31}P)$ -Werte nicht nur von **4d-f**, sondern auch von **2d-f** in dem für Phosphoniumsalze typischen Bereich bewegen; auch das Phosphan **2a** hat einen für seine Stoffklasse gewohnten Wert. Dass der δ -Wert des Ethyl-Kations in beiden Isomerenreihen diejenigen des Methyl- und des Benzyl-Kations übersteigt, hat bei den Kationen $(C_6H_5)_3P^+R$, $R = CH_3$, C_2H_5 , $CH_2C_6H_5$, eine Parallelle und erklärt sich mit dem bekannten Alkylverzweigungseffekt.¹⁸

Die Anionen-Methode hat sich damit als zuverlässig erwiesen und kann somit auch für Systeme benutzt werden, bei denen eine solche Gegenprobe nicht möglich ist, z.B. bei den den Kationen **2d-f** analogen Arsonium- und entsprechenden Chalkogenonium-Salzen.

TABELLE II

³¹P-NMR-Daten (Messfrequenz 36.4 MHz, in CDCl₃, Standard: 85 proz. H₃PO₄, extern)

Formel	8-(CH ₃) ₂ N-Isomer		4-(CH ₃) ₂ N-Isomer		Analoge Verbindungen	
	Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)	(C ₆ H ₅ statt (CH ₃) ₂ N · C ₁₀ H ₈)	δ (ppm)*
P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ I [⊖] (zum Vergleich)		+21.56				
(CH ₃) ₂ N · C ₁₀ H ₈ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ Br I [⊖]	2d-I [⊖]	+22.36	4d-Br [⊖]	+19.86	P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ Br [⊖]	+22.7
(CH ₃) ₂ N · C ₁₀ H ₈ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ Br I [⊖]	2e-I [⊖]	+28.66	4e-I [⊖]	+24.38	P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ Br [⊖]	+26.2
(CH ₃) ₂ N · C ₁₀ H ₈ P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ Br I [⊖]	2f-Br [⊖]	+21.21	4f-Br [⊖]	+19.62	P [⊕] (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ Br [⊖]	+23.5
(CH ₃) ₂ N · C ₁₀ H ₈ P(C ₆ H ₅) ₂	2a	-0.12			P(C ₆ H ₅) ₃	-5.6

* Literaturdaten,^{23,24} die Salze (in Dimethylsulfoxid) als Beleg des gleichartigen Alkylgruppen-Effekts. Die Vorzeichen wurden der neuen Konvention²⁵ angepaßt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr für die verständnisvolle Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten EM 390 (90 MHz) und A 60 (60 MHz) der Fa. Varian, die ³¹P-NMR-Spektren mit einem Gerät HX 90 R der Fa. Bruker gemessen. Die Vergleichsverbindungen und ihre Spektren stammen aus der eigenen Sammlung.

1-Brom-8-dimethylamino-naphthalin:

12.0 g (54 mmol) 1-Amino-8-bromnaphthalin¹⁹ vom Schmp. 87–89°C wurden in Gegenwart von 13.6 g (162 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 25 ml Wasser unter Rühren bei 10°C in 2 h mit 15 ml (159 mmol) Dimethylsulfat methyliert,²⁰ die Mischung dann auf 60°C erhitzt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttet. Die Chloroform-Phase wurde eingedampft, der Rückstand mit 5 ml Essigsäureanhydrid 15 min auf 100°C erhitzt, abgekühlt und in 50 ml Petrolether aufgenommen. Dieser Auszug wurde mit 50 ml verd. Natronlauge geschüttet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 8.4 g (62%) 1-Brom-8-dimethylamino-naphthalin, hellgelbes Öl, Sdp. 284–286°C (nach Siwoloboff).²¹ Eine Probe gab mit Pikrinsäure in Methanol das Pikrat, Schmp. 166–168°C (aus Ethanol).

C₁₈H₁₅BrN₄O₇ (479.2) Ber. Br 16.67 N 11.69
Gef. Br 16.76 N 11.91

(8-Dimethylamino-naphth-1-yl)diphenylphosphoran (2a):

Zu 255 mg (10.5 mg-Atom) Magnesiumspänen unter 1 ml absol. Tetrahydrofuran tropfte eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) 1-Brom-8-dimethylamino-naphthalin in 4 ml absol. Tetrahydrofuran. Die Grignard-Reaktion kam bei der Zugabe eines Tropfens Brom in Gang und war nach 2 stdg. Erhitzen zum Sieden beendet. Zur eiskalten Grignard-Lösung tropften dann 2.2 g (10 mmol) Chlor-diphenyl-phosphan in 5 ml Tetrahydrofuran. Die Mischung wurde 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, 2 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt, langsam mit 7 ml konz. wässr. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dann ausgeethert. Die Etherphase wurde eingedampft; der Rückstand kristallisierte und wurde danach mit Ethanol gewaschen: 1.15 g (32%) 2a, Schmp. 163–164°C (aus Ethanol). Analysendaten: Tabelle IV.

(8-Dimethylamino-naphth-1-yl)diphenylphosphansulfid (2c):

Eine Lösung von 28 mg (0.08 mmol) 2a und 2.5 mg (0.01 mmol S₈) Schwefel in 4 ml Benzol wurde 13 h zum Sieden erhitzt, dann eingedampft und die Lösung des ölichen Rückstands in 300 ml Methylenechlorid durch eine Säule von 10 g Kieselgel filtriert. Nach Eindampfen hinterblieben 26 mg Öl, aus dessen Lö-

TABELLE III
Herstellung und Schmelzpunkte der Salze der Kationen **2d-f**, **4d-f**

	Edukte			Solvans	Produkt	mg	%	umkrist. aus	Schmp. (°C)	
	mg	mmol	mg	mmol						
2a	265	0.75	CH ₃ I	Überschuss	C ₆ H ₆	2d -I [⊖]	350	94	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2d -I [⊖]	40	0.08	I ₂	20	CHCl ₃	2d -I [⊖]	43	73	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2d -I [⊖]	100	0.20	NaB(C ₆ H ₅) ₄	68	0.20	2d -B(C ₆ H ₅) [⊖]	60	43	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2a	200	0.56	C ₂ H ₅ I	Überschuss	C ₆ H ₆	2e -I [⊖]	100	35	—	
2e -I [⊖]	35	0.07	I ₂	17	0.07	CHCl ₃	34	65	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2e -I [⊖]	50	0.10	NaB(C ₆ H ₅) ₄	31	0.09	CH ₃ OH	34	53	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2a	100	0.28	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	Überschuss	C ₆ H ₆	2f -Br [⊖]	100	67	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
2f -Br [⊖]	45	0.09	KI	(siehe Beschreibung)	2f-I [⊖]	32	65	—	255-258	
2f -Br [⊖]	50	0.10	NaB(C ₆ H ₅) ₄	30	0.09	CH ₃ OH	2f-B(C ₆ H ₅) [⊖]	40	60	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH
2f -I [⊖]	20	0.035	I ₂	9	0.035	CHCl ₃	2f-I [⊖]	18	62	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O
4a	*		CH ₃ Br	Überschuss	C ₆ H ₆	4d -Br [⊖]	*	*	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O	
4a	*		CH ₃ I	Überschuss	C ₆ H ₆	4d -I [⊖]	554	97	C ₂ H ₅ OH	
4d -I [⊖]	380	0.76	I ₂	205	0.81	CHCl ₃	4d -B(C ₆ H ₅) [⊖]	191	85	—
4d -Br [⊖]	146	0.32	NaB(C ₆ H ₅) ₄	117	0.34	CH ₃ OH/H ₂ O	wenig CHCl ₃ /viel CH ₃ OH			92-95
4a	326	0.92	C ₂ H ₅ I	1.0 ml	12.5	C ₆ H ₆	4e -I [⊖]	397	85	—
4e -I [⊖]	73	0.14	NaB(C ₆ H ₅) ₄	52	0.15	CH ₃ OH	4e -B(C ₆ H ₅) [⊖]	86	85	CHCl ₃ /CH ₃ OH(ca. 1:4)
4a	323	0.91	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	1.0 ml	8.4	C ₆ H ₆	4f -Br [⊖]	480	100	275-278
4f -Br [⊖]	170	0.32	NaB(C ₆ H ₅) ₄	111	0.32	CH ₃ OH/H ₂ O (ca. 1:2)	4f -B(C ₆ H ₅) [⊖]	195	79	CHCl ₃ /CH ₃ OH

* Nicht bestimmt.

sung in Methanol nach Zugabe von etwas Wasser 13 mg **2c** (Schmp. 183–184°C) kristallisierten. Mehr Wasser fällte aus der Mutterlauge weitere 3 mg vom Schmp. 170–175°C; Gesamtausb. 53%. Analysendaten: Tabelle IV.

(4-Dimethylamino-naphth-1-yl)diphenylphosphan (4a):

Aus 1.265 g (52.0 mg-Atom) Magnesiumspänen und 13.2 g (52.8 mmol) 1-Brom-4-dimethylamino-naphthalin^{20,22} wurde in Tetrahydrofuran eine Grignard-Lösung hergestellt, wie für **2a** beschrieben, jedoch mit 0.5 ml Ethylbromid als Starter. Umsatz bei –5°C mit 11.65 g (52.8 mmol) Chlor-diphenyl-phosphan in Tetrahydrofuran und Hydrolyse mit wässr. Ammoniumchlorid-Lösung lieferte **4a**, das in Benzol aufgenommen wurde. Nach Abdampfen des Benzols verblieb ein Öl, das mit Methanol gekocht wurde und dabei kristallisierte: 8.865 g (55%) **4a**, Schmp. 153–156°C, schwer lösł. in Methanol, ziemlich schwer lösł. in gut umkristallisierbar aus Aceton. Analysendaten: Tabelle IV.

Eine Probe **4a** wurde in heissem Aceton gelöst und mit 30 proz. wässr. Wasserstoffperoxid versetzt, die Mischung eingedampft und der Rückstand zwischen Benzol und Wasser verteilt. Nach Abdampfen des Benzols hinterblieb kristallines Phosphanoxid **4b**, Schmp. 185–189°C (aus Ligroin); Analysendaten: Tabelle IV, Molmasse 380 (dampfdruckosmometrisch in CHCl_3).

(4-Dimethylamino-naphth-1-yl)diphenylphosphansulfid (4c):

855 mg (2.41 mmol) **4a** und 77 mg (0.30 mmol S_8) Schwefel wurden in Benzol 15 h auf 80°C erhitzt und die klare Lösung dann eingedampft. Es hinterblieb ein Schaum, der beim Kochen mit Methanol kristallisierte: 775 mg **4c**, Schmp. 143–147°C. Aus dem eingeengten methanolischen Filtrat kristallisierten weitere 59 mg; Gesamtausb. 90%. Analysendaten: Tabelle IV.

Phosphoniumhalogenide:

Aus einer Lösung von 100 mg (0.28 mmol) **2a** und überschüssigem Benzylbromid in 3 ml Benzol kristallisierte in 2 Tagen **2f**-Bromid, das aus Methylenechlorid/Ether umkristallisiert wurde; Ausb. 100 mg (67%). Analog wurden die Halogenide der Kationen **2d**, **e**, **4d-f** gewonnen; vgl. Tabelle III.

TABELLE IV
Elementaranalysen der Phosphorverbindungen

Verbindung	Bruttoformel	(Molmasse)	Element	Ber. (%)	Gef. (%)
2a	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NP}$	(355.4)	N	3.94	3.94
			P	8.71	8.43
2c	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NPS}$	(387.5)	N	3.62	3.68
			S	8.28	8.26
2d-I_3^{\ominus}	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{I}_3\text{NP}$	(751.2)	I	50.68	51.34
2d-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{BNP}$	(689.7)	N	2.03	2.12
			P	4.49	5.11
2e-I_3^{\ominus}	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{I}_3\text{NP}$	(765.2)	I	49.75	51.76
2e-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{BNP}$	(703.7)	N	1.99	2.10
			P	4.40	4.34
2f-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{55}\text{H}_{49}\text{BNP}$	(765.8)	N	1.83	2.02
			P	4.04	4.73
4a	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NP}$	(355.4)	N	3.94	3.91
4b	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NOP}$	(371.4)	N	3.77	3.81
4c	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NPS}$	(387.5)	N	3.62	3.60
			S	8.28	7.73
4d-I_3^{\ominus}	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{I}_3\text{NP}$	(751.2)	I	50.68	50.52
4d-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{BNP}$	(689.7)	N	2.03	2.06
			P	4.49	4.51
4e-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{BNP}$	(703.7)	N	1.99	1.95
4f-B(C_6H_5)₄	$\text{C}_{55}\text{H}_{49}\text{BNP}$	(765.8)	N	1.83	1.82

Eine Lösung von 45 mg (0.09 mmol) **2f**-Bromid in Methanol/Wasser wurde mit einer konz. wässr. Lösung der äquimolaren Menge Kaliumiodid versetzt und die Mischung mit 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert: 32 mg (65%) **2f**-Iodid; Schmp.: Tabelle III.

Die Halogenide wurden durch die Elementaranalysedaten ihrer Folgeprodukte (Triiodide, Tetraphenylborate) charakterisiert; vgl. Tabelle IV.

Phosphoniumtetraphenylborate:

Die methanolischen Lösungen von 50 mg (0.10 mmol) **2f**-Bromid und 30 mg (0.09 mmol) Natriumtetraphenylborat wurden vereinigt; dabei fiel **2f**-Tetraphenylborat aus, nach Umkrist. aus Methylenchlorid/Ether 40 mg (60%); Daten in Tabelle III, IV. Analog wurden die anderen Tetraphenylborate hergestellt; vgl. Tabelle III, IV. In wässr. Lösung war die Ausbeute grösser, das Produkt aber sehr fein und dadurch schwer filtrierbar.

Phosphoniumtriiodide:

Die Chloroform-Lösungen von 20 mg (0.035 mmol) **2f**-Iodid und 9 mg (0.035 mmol) Iod wurden vereinigt; dabei entstand die braune Farbe des Triiodids. Nach Abdunsten des Solvens hinterblieb **2f**-Triiodid, nach Umkrist. aus Methylenchlorid/Ether 18 mg (62%); Schmp.: Tabelle III. Analog wurden die anderen Triiodide hergestellt; vgl. Tabelle III, IV.

LITERATUR

1. G. P. Schiemenz, *Angew. Chem.*, **83**, 292 (1971), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, Heft 11 (1971), *Chemie-Ing.-Techn.* **44**, 442 (1972), *J. Magn. Reson.*, **6**, 291 (1972); G. P. Schiemenz und M. Sommerfeld, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 273 (1979).
2. G. P. Schiemenz, *J. Mol. Structure*, **16**, 99 (1973).
3. G. P. Schiemenz, *J. Organomet. Chem.*, **52**, 349 (1973), *Organic Sulphur Chemistry: Structure, Mechanism and Synthesis* (Herausgeber C. J. M. Stirling), S.320, Butterworths, London/Boston 1975; G. P. Schiemenz und H. Rast, *Tetrahedron Lett.*, 2165, 1969, 1697, 1972; G. P. Schiemenz und H. P. Hansen, *Angew. Chem.*, **85**, 404 (1973), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 400 (1973); G. P. Schiemenz und P. Klemm, *Org. Magn. Reson.*, **6**, 276 (1974).
4. G. P. Schiemenz, *Org. Magn. Reson.*, **5**, 257 (1973).
5. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron*, **29**, 741 (1973).
6. G. P. Schiemenz, J. Pistor und M. Wolf, *Chem. Scripta*, **18**, 67 (1981).
7. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., S.64–66, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1945.
8. W. B. Schweizer, G. Procter, M. Kaftory und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2783 (1978); vgl. G. Procter, D. Britton und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 471 (1981).
9. D. Hellwinkel, W. Lindner und H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.*, **107**, 1428 (1974).
10. A. J. Birch, M. Salahud-Din und D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc., C* 523, 1966.
11. V. V. Tkachenko, Yu. V. Revinskii, O. N. Zhukovskaya, V. V. Mezheritskii und G. N. Dorofeenko, *Ž. Org. Chim.*, **16**, 1277 (1980), *J. Org. Chem. (USSR)*, **16**, 1104 (1980).
12. D. Hellwinkel und W. Krapp, *Chem. Ber.*, **110**, 693 (1977).
13. R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentaco-ordinated Phosphorus and Related Elements*, S.10, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
14. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Lett.*, 2729, 1964, *Angew. Chem.*, **78**, 145 (1966), **79**, 533 (1967), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 129 (1966), **6**, 564 (1967).
15. F. Ramirez, M. Nagabushanam und C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1785 (1968).
16. N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, (Varian-) NMR Spectra Catalog I (1962) Nr. 91.
17. D. Hellwinkel in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, **3**, 185–339, S.245, 246, 251, Wiley-Interscience, New York/London/Sydney/Toronto 1972.
18. G. P. Schiemenz, *Phosphorus*, **3**, 125 (1973).
19. L. F. Fieser und A. M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 136 (1939).
20. Methode von S. Hünig, *Chem. Ber.*, **85**, 1056 (1952).

21. Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 15. Aufl., S.104, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
22. H. R. Snyder und F. W. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 234 (1948).
23. S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff und T. J. Marks, *J. Phys. Chem.*, **70**, 581 (1966).
24. D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, **98**, 576 (1965).
25. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, **45**, 219 (1976).