

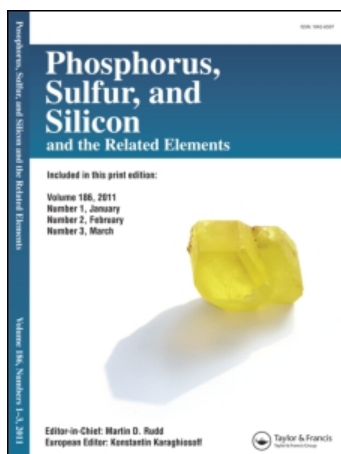
This article was downloaded by:

On: 28 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>

DARSTELLUNG VON PEPTOIDEN MIT DER ORGANOAMINOMETHYL-DIMETHYLPHOSPHINOXID-GRUPPIERUNG

Thomas Kaukorat^a; Ion Neda^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Kaukorat, Thomas , Neda, Ion , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1996) 'DARSTELLUNG VON PEPTOIDEN MIT DER ORGANOAMINOMETHYL-DIMETHYLPHOSPHINOXID-GRUPPIERUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 112: 1, 247 — 259

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046368

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046368>

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.

DARSTELLUNG VON PEPTOIDEN MIT DER ORGANOAMINOMETHYL- DIMETHYLPHOSPHINOXID-GRUPPIERUNG

THOMAS KAUKORAT, ION NEDA, PETER G. JONES
 und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
 Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany*

(Received November 21, 1995)

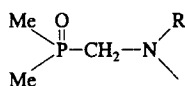
The reaction of N-methyl-N-trimethylsilylamino-methyl-dimethylphosphine oxide **1** with various acyl chlorides furnished, in good yield, a series of phosphorus-containing peptoids, **2–10**, bearing the dimethyl dimethylphosphino group. All compounds show similar n.m.r. spectra, except **10**, involving the 2,2,2-trichloro-*tert*-butoxy substituent at nitrogen. In this case, doubling of the n.m.r. resonances is rationalized by assuming two geometric isomers (E/Z isomers). Similar results were observed for the corresponding thiophosphoryl compound **12**. The reaction of dimethylphosphine oxide with hexahydro-1,3,5-tribenzyl-s-triazine led to **13**, which is analogous to **1**, with hydrogen and a benzyl group bonded to nitrogen. Attempts to react **13** with diethylaminotrimethylsilane, in order to substitute hydrogen by the trimethylsilyl group, failed. **13** was allowed to react with two different acyl chlorides in the presence of triethylamine as a base to form the phosphorus-substituted peptoids, **15** and **16** in good yields. X-ray crystal structure determinations were conducted for **2**, **7**, **8** and **16**. The molecular backbone displays virtually constant configuration except for the O=PMe₂ group.

Key words: Aminomethyl-dimethylphosphine oxide, peptoids, E/Z-isomers, X-ray crystal structure determinations.

EINLEITUNG

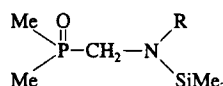
Bisher sind nur wenige tertiäre Phosphinoxide bekannt, die eine oder mehrere primäre Aminogruppen im Molekül aufweisen.¹ Besonderes Augenmerk wurde in den vergangenen Jahren auf phosphorsubstituierte Derivate der Aminosäure Glycin gelegt,² da sie als Wachstumsregulatoren und als Pflanzenschutzmittel von Bedeutung sind. Bisher wenig untersucht^{2–4} wurden substituierte Glycine mit dem N-Alkylaminomethyl-dimethylphosphinoxid-Strukturelement des Typs A (Abbildung 1), die aus der Umsetzung von Dimethylphosphinoxid mit den entsprechenden stickstoffsubstituierten Triazinen leicht erhältlich sind.

Über Umsetzungen der N-trimethylsilylierten Verbindung vom Typ B (R = Me,



R = Me, CH₂Ph

A



R = Me, CH₂Ph

B

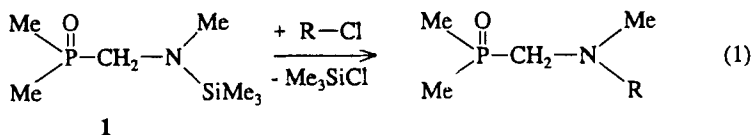
ABBILDUNG 1 Das N-Alkylaminomethyl-dimethylphosphinoxid-Grundgerüst A und dessen N-trimethylsilylierte Form B.

Abbildung 1) mit Phosphorhalogeniden zu methylaminomethylverbrückten Diphosphorverbindungen wurde von uns kürzlich berichtet.² Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber verschiedenen Oxidationsmitteln und die Auswirkung der Oxidation auf die NMR-Spektren wurde untersucht.

Im Folgenden werden Umsetzungen von Verbindungen des Typs **B** (Abbildung 1) mit unterschiedlichen Acylhalogeniden beschrieben. Dabei interessiert besonders die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte. Zur eindeutigen Strukturaufklärung werden die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an ausgewählten Verbindungen diskutiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Umsetzung von **1** mit unterschiedlichen Acylchloriden lieferte in guten Ausbeuten nach Gleichung (1) eine Reihe von peptoidanalogen Verbindungen mit der Dimethylphosphorylgruppierung:



Nr.	R
2	C(:O)CH ₂ Br
3	C(:O)CH ₂ CH ₂ C(:O)OMe
4	C(:O)CH=CH ₂
5	C(:O)CH=CHPh
6	C(:O)Ph
7	C(:O)C ₆ H ₃ -3.5-(NO ₂) ₂
8	C(:O)NMe ₂
9	C(:O)OEt
10	C(:O)OC(Me) ₂ CCl ₃

Die Variation der in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe gebundenen organischen Reste zeigte keinen nennenswerten Einfluß auf die NMR-Spektren der Me₂P-(*:O*)CH₂N(Me)-Gruppierung. Die ³¹P-NMR-Resonanz von **2** bis **10** liegt beispielsweise in allen Fällen in einem engen Bereich zwischen δ(P) = 39.51 und 46.20 ppm.

Eine Besonderheit zeigt Verbindung **10**. Dort wird ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch jeweils eine Verdopplung der Signale beobachtet (siehe Experimenteller Teil). Das Auftreten dieses Effekts bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Amiden ist bekannt.⁵ Er wird vermutlich durch eine verlangsamte Rotation um die N—C-Bindung in Amiden hervorgerufen, da diese partiellen Doppelbindungscharakter besitzt und eine dipolare Grenzstruktur (**D**, Abbildung 2) zuläßt.

Auf diese Weise können die in der Nachbarschaft zur >N—C(*:O*)-Bindung gebundenen NMR-aktiven Kerne A und B bei Raumtemperatur chemisch und damit

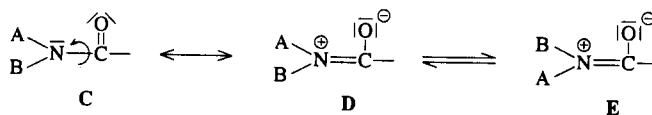
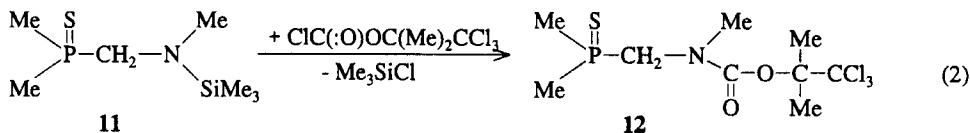


ABBILDUNG 2 Behinderung der Rotation um die $>\text{N}-\text{C}(\text{:O})$ -Bindung in **C** durch Ausbildung der dipolaren Grenzstruktur **D**.

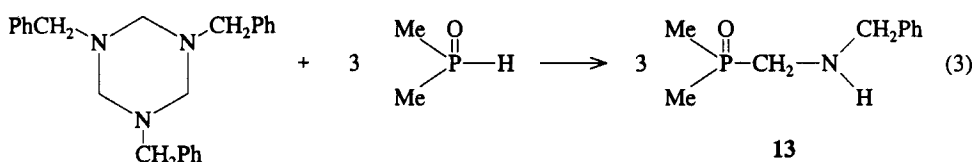
auch magnetisch inäquivalent werden (Strukturen **D** und **E**, Abbildung 2) und es wird NMR-spektroskopisch die partielle Ausbildung von E/Z-Isomeren beobachtet.

Obwohl dieses Phänomen bei allen der beschriebenen Verbindungen **2–10** auftreten sollte, wird es bei Raumtemperatur nur bei Verbindung **10** beobachtet, die die elektronenreiche Trichlormethylgruppierung trägt. In **2–9** ist entweder die Rotationsbarriere so niedrig, daß die Kerne A und B (Struktur **C**, Abbildung 2) bei Raumtemperatur magnetisch nicht unterscheidbar sind, oder es sind die Spektren nur einer der zwei möglichen isomeren Formen sichtbar, weil das Gleichgewicht $\text{D} \rightleftharpoons \text{E}$ stark auf der Seite eines Isomers liegt. Welche der beiden zuvor genannten Möglichkeiten für die magnetische Äquivalenz von A und B in den Verbindungen **2–9** verantwortlich ist, kann durch NMR-spektroskopische Methoden nicht geklärt werden.

Die Umsetzung der zu **1** thioanalogen Verbindung **11** mit Chlorameisensäure-2,2,2-trichlor-*tert*-butylester (Gleichung (2)) lieferte **12**, das ähnliche NMR-Spektren wie **10** aufweist. Wie für **10** beschrieben, wird auch für **12** die Verdopplung von NMR-Signalen beobachtet. Der Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom in der Phosphorylgruppierung hat lediglich Einfluß auf die $^1\text{J}(\text{PC})$ - und $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten, die für **12** merklich kleiner sind als für **10** (vgl. Experimenteller Teil).

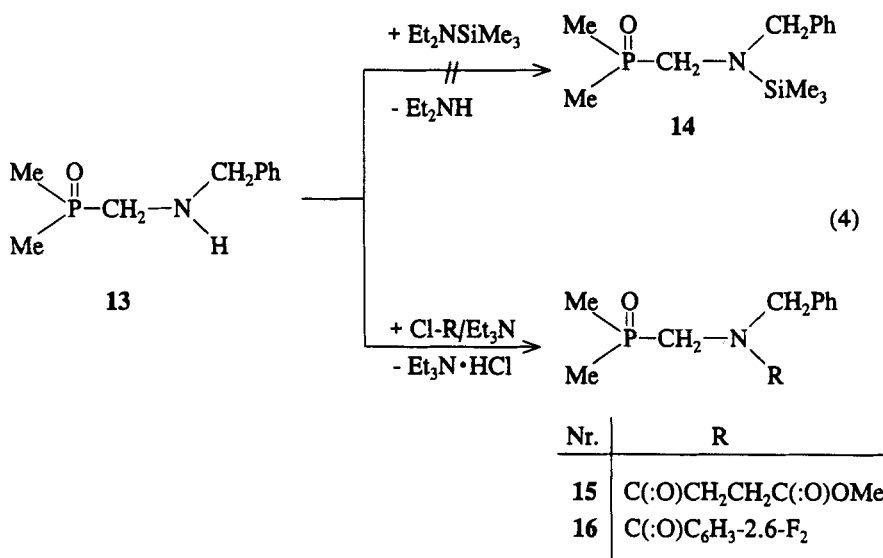


Verbindung **13** wurde nach bekannter Methode⁴ gemäß Gleichung (3) aus Dimethylphosphinoxid und 1,3,5-Tribenzylhexahydro-1,3,5-triazin synthetisiert:



Die Umsetzung verlief in guten Ausbeuten. Im Gegensatz zu seinem N-Methylanalogen⁴ konnte **13** nicht kristallisiert werden. Die Verbindung stellt ein farbloses Öl dar, das durch Destillation im Kugelrohr gereinigt wurde.

Die Umsetzung von **13** mit Diethylaminotrimethylsilan unter Zusatz von Triethylamin als Katalysator führte nach Gleichung (4) nicht zu **14**. Obwohl die N-methylanaloge Verbindung **1** auf diese Weise in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden konnte,² gelang die Silylierungsreaktion an **13** nicht. Weder die Änderung des Lösungsmittels noch die Variation der Reaktionstemperatur führte zur Bildung von **14**. Aus diesem Grund wurde **13** nach Gleichung (4) direkt, unter Zusatz von äquimolaren Mengen Triethylamin als Base, mit zwei ausgewählten Acylhalogeniden umgesetzt:



Das während der Umsetzung entstehende Triethylaminhydrochlorid wurde durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit Wasser entfernt. Bei der anschließenden Aufarbeitung fielen 15 und 16 in guten Ausbeuten an. Während 16 einen farblosen Feststoff darstellte, konnte 15 nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde als farbloses Öl isoliert. Die vollständige Charakterisierung von 15 und 16 durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse (vgl. Experimenteller Teil) zeigte keine Besonderheiten.

Die Verbindungen 15 und 16 wurden synthetisiert, da sie aufgrund ihrer Struktur in Bezug auf ihre biologische Aktivität möglicherweise von Interesse sind.

Röntgenstrukturanalysen

Für einige repräsentative Verbindungen (2, 7, 8 und 16) wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Abb. 3-6).

Das Rückgrat der Moleküle ($\text{O1}=\text{P}-\text{C3}-\text{N}-\text{C}-\text{R}$) weist eine bemerkenswert konstante Geometrie auf; z.B. liegen die $\text{P}=\text{O1}$ -Bindungslängen im engen Bereich 148.6–149.5 pm, $\text{C}=\text{O}$ 122.3–123.6 pm, $\text{P}-\text{C3}$ 182.0–182.5 pm, und die Bindungswinkel $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ bei 117.2–119.5°. Auch die Konfigurationen sind ähnlich: die (absoluten) Torsionswinkel $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{C}$ liegen zwischen 91 und 106°, während die Strecken $\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{R}$ alle antiperiplanar sind (165–180°). Lediglich die Konfigurationen der Phosphorylgruppen sind unterschiedlich ($\text{O}=\text{P}-\text{C}-\text{N}$ 58, 175, 44, 75° in 2, 7, 8, 16). Erwartungsgemäß sind die amidischen Stickstoffatome planar koordiniert (Abweichungen des Stickstoffatoms von der Ebene 3–7 pm), während die Dimethylaminogruppe von 8 pyramidal ist (Abweichung 32 pm).

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zu NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie entsprechen den in Literatur⁴ angegebenen. Als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurde CDCl_3 verwendet.

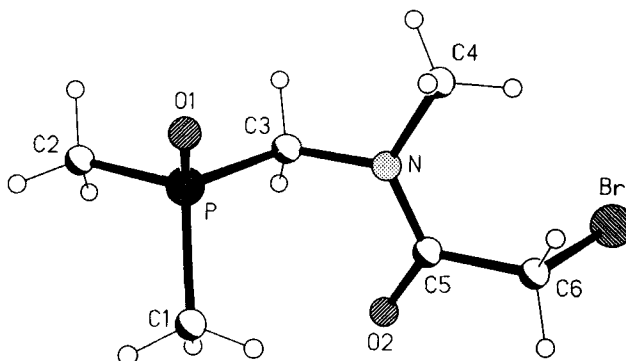


ABBILDUNG 3 Röntgenstrukturanalyse von 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Br—C(6) 194.9(2), P—C(1) 179.0(3), P—C(2) 178.7(2), P—C(3) 182.4(2), N—C(3) 146.6(2), N—C(4) 146.5(3), N—C(5) 134.6(3), P—O(1) 149.1(2), O(2)—C(5) 123.6(3); O(1)—P—C(2) 113.98(11), C(2)—P—C(1) 105.39(13), C(2)—P—C(3) 103.74(10), C(5)—N—C(4) 124.3(2), C(4)—N—C(3) 117.1(2), O(2)—C(5)—N 122.0(2), N—C(5)—C(6) 118.8(2), O(1)—P—C(1) 113.03(13), O(1)—P—C(3) 113.35(10), C(1)—P—C(3) 106.51(11), C(5)—N—C(3) 118.5(2), N—C(3)—P 113.19(14), O(2)—C(5)—C(6) 119.3(2), C(5)—C(6)—Br 108.59(14).

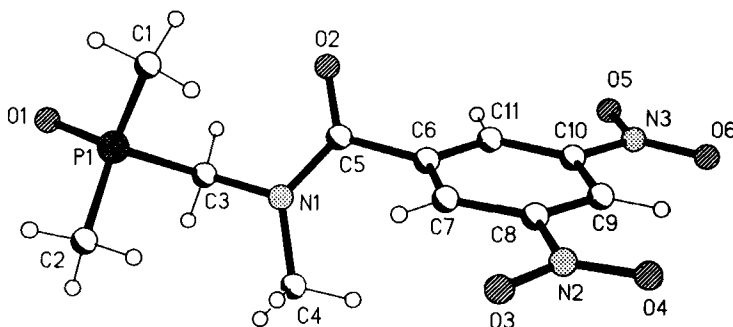


ABBILDUNG 4 Röntgenstrukturanalyse von 7. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): P(1)—O(1) 149.51(11), P(1)—C(2) 178.8(2), O(2)—C(5) 122.4(2), O(4)—N(2) 121.7(2), O(6)—N(3) 122.1(2), N(1)—C(3) 146.2(2), N(2)—C(8) 147.5(2), C(5)—C(6) 150.5(2), P(1)—C(1) 178.7(2), P(1)—C(3) 182.3(2), O(3)—N(2) 122.3(2), O(5)—N(3) 122.6(2), N(1)—C(5) 135.2(2), N(1)—C(4) 146.9(2), N(3)—C(10) 146.8(2); O(1)—P(1)—C(1) 114.60(8), C(1)—P(1)—C(2) 105.37(8), C(1)—P(1)—C(3) 106.54(8), C(5)—N(1)—C(3) 117.22(13), C(3)—N(1)—C(4) 117.62(13), O(4)—N(2)—C(8) 117.9(2), O(6)—N(3)—O(5) 124.1(2), O(2)—C(5)—N(1) 123.2(2), N(1)—C(5)—C(6) 118.19(14), O(1)—P(1)—C(2) 114.58(8), O(1)—P(1)—C(3) 108.61(7), C(2)—P(1)—C(3) 106.59(8), C(5)—N(1)—C(4) 124.89(13), O(4)—N(2)—O(3) 124.1(2), N(1)—C(3)—P(1) 117.12(11), O(2)—C(5)—C(6) 118.56(14).

Die Angabe "i. V." bezeichnet einen Druck von 0.1 mm Hg.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: N-Methyl-N-trimethylsilylaminomethyl-dimethylphosphinoxid 1,² N-Methyl-N-trimethylsilylaminomethyl-dimethylphosphinsulfid 11.² Alle weiteren Ausgangsverbindungen waren käuflich erhältlich.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2–10 und 12

In einem 100 ml Schlenkrohr wurde das N-trimethylsilylierte N-Methylaminomethyl-dimethylphosphin-oxid 1 bzw. -sulfid 11, gelöst in Dichlormethan, vorgelegt, und bei 0°C eine Lösung des entsprechenden Acylchlorids in Dichlormethan zugetropft. Anschließend wurde auf R.T. erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden daraufhin i. V. abkondensiert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. V. getrocknet. Die Verbindungen 2, 4, 6, 7 und 10 wurden dabei als farblose Feststoffe, die Verbindungen 3, 5, 8 und 9 als farblose Öle isoliert. Von den Verbindungen 2, 7 und 8 wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet, indem eine konzentrierte Lösung dieser Verbindungen in Dichlormethan hergestellt und diese

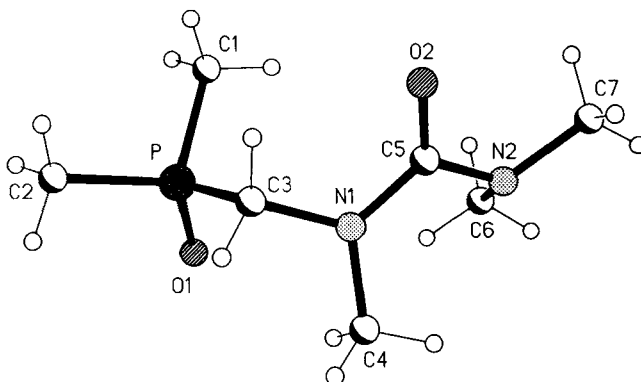


ABBILDUNG 5 Röntgenstrukturanalyse von **8**. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): P—O(1) 148.74(9), P—C(1) 179.53(13), O(2)—C(5) 122.5(2), N(1)—C(3) 145.7(2), N(2)—C(5) 138.3(2), N(2)—C(6) 146.5(2), P—C(2) 178.85(13), P—C(3) 182.01(12), N(1)—C(5) 136.4(2), N(1)—C(4) 146.5(2), N(2)—C(7) 146.1(2); O(1)—P—C(2) 113.18(6), C(2)—P—C(1) 106.89(6), C(2)—P—C(3) 104.47(6), C(5)—N(1)—C(3) 119.54(10), C(3)—N(1)—C(4) 115.43(10), C(5)—N(2)—C(6) 117.64(10), N(1)—C(3)—P 109.73(8), O(2)—C(5)—N(2) 122.22(12), O(1)—P—C(1) 112.83(6), O(1)—P—C(3) 113.27(5), C(1)—P—C(3) 105.48(6), C(5)—N(1)—C(4) 124.24(10), C(5)—N(2)—C(7) 115.43(11), C(7)—N(2)—C(6) 112.43(12), O(2)—C(5)—N(1) 121.85(12), N(1)—C(5)—N(2) 115.91(11).

in einem Glasrohr mit etwa dem gleichen Volumen Diethylether überschichtet wurde. Nach 1 d bildeten sich Kristalle in guter Qualität.

Experimentelle Daten zur Darstellung von **2–10** und **12** sind in Tabelle I enthalten.

Verbindung 2. $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.51 [d, $^2J(\text{PH})$ = 12.76 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 3.33 [s, CH_3N], 3.79 [d, $^2J(\text{PH})$ = 5.58 Hz, CH_2P], 3.89 [s, CH_2Br].— $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.54 [d, $^1J(\text{PC})$ = 66.83 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 25.42 [s, CH_2Br], 38.18 [s, CH_3N], 49.12 [d, $^1J(\text{PC})$ = 72.75 Hz, CH_2P], 166.70 [s, C(:O)].— $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 43.08 [s].—EI-MS: m/z (%): 241 (10) $[\text{M}]^+$, 226 (4) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 164 (30) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{PO}]^+$, 162 (34) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 120 (60) $[\text{Me}_2\text{P(O)CH}_2\text{NMe}]^+$, 77 (40) $[\text{Me}_2\text{P(O)}]^+$, 42 (100) $[\text{CH}_2\text{C(O)}]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrNO}_2\text{P}$ (242.05) Ber. C 29.77 H 5.41 N 5.79%
Gef. C 29.95 H 5.59 N 5.70%

Verbindung 3. $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.41 [d, $^2J(\text{PH})$ = 12.81 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 2.55 [s, br, CH_2CH_2], 3.16 [s, CH_3N], 3.55 [s, $\text{CH}_3\text{OC(O)}$], 3.73 [d, $^2J(\text{PH})$ = 5.55 Hz, CH_2P].— $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.22 [d, $^1J(\text{PC})$ = 66.66 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 27.71 und 28.74 [2s, CH_2CH_2], 37.23 [s, CH_3N], 48.81 [d, $^1J(\text{PC})$ = 74.55 Hz, CH_2P], 51.56 [s, CH_3O], 171.35 und 173.04 [2s, 2 C(:O)].— $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 45.28 [s].—EI-MS: m/z (%): 235 (20) $[\text{M}]^+$, 220 (4) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 204 (10) $[\text{M}-\text{MeO}]^+$, 176 (8) $[\text{M}-\text{COOMe}]^+$, 115 (80) $[\text{C(O)CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}]^+$, 77 (82) $[\text{Me}_2\text{PO}]^+$, 58 (100) $[\text{CH}_2\text{COO}]^+$.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$ (235.22) Ber. C 45.96 H 7.71 N 5.95%
Gef. C 45.09 H 7.69 N 5.67%

Verbindung 4. $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.36 [d, $^2J(\text{PH})$ = 12.76 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 3.14 [s, CH_3N], 3.70 [d, $^2J(\text{PH})$ = 5.66 Hz, CH_2P], 5.57 [dd, $^3J(\text{HH})$ = 10.33 Hz, $^2J(\text{HH})$ = 2.11 Hz, cis- $\text{CH}=\text{CH}_2$], 6.14 [dd, $^3J(\text{HH})$ = 16.74 Hz, $^2J(\text{HH})$ = 2.08 Hz, trans- $\text{CH}=\text{CH}_2$], 6.47 [dd, $^3J(\text{HH}_{\text{eq}})$ = 10.33 Hz, $^3J(\text{HH}_{\text{ax}})$ = 16.73 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$].— $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.40 [d, $^1J(\text{PC})$ = 66.72 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 37.38 [s, CH_3N], 48.92 [d, $^1J(\text{PC})$ = 74.17 Hz, CH_2P], 126.25 [s, $=\text{CHC(O)}$], 128.63 [s, $\text{CH}_2=\text{CH}$], 165.99 [s, C(:O)].— $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 43.81 [s].—EI-MS: m/z (%): 175 (40) $[\text{M}]^+$, 160 (6) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 146 (2) $[\text{M}-\text{Me}-\text{CH}_2]^+$, 133 (8) $[\text{M}-\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}_2]^+$, 120 (12) $[\text{Me}_2\text{P(O)CH}_2\text{NMe}]^+$, 98 (100) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P(O)}]^+$, 77 (30) $[\text{Me}_2\text{P(O)}]^+$, 55 (95) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C(O)}]^+$.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{P}$ (175.17) Ber. C 48.00 H 8.06 N 8.00%
Gef. C 46.06 H 8.11 N 7.18%

Verbindung 5. $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.63 [d, $^2J(\text{PH})$ = 12.81 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 3.45 [s, CH_3N], 4.02 [d, $^2J(\text{PH})$ = 5.70 Hz, CH_2P], 6.96 [d, $^3J(\text{HH})$ = 15.42 Hz, C(:O)— $\text{CH}=\text{CHPh}$], 7.73 [d, $^3J(\text{HH})$ = 15.42 Hz, C(:O)— $\text{CH}=\text{CHPh}$], 7.36–7.58 [m, C_6H_5].— $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.39 [d, $^1J(\text{PC})$ = 66.70 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$],

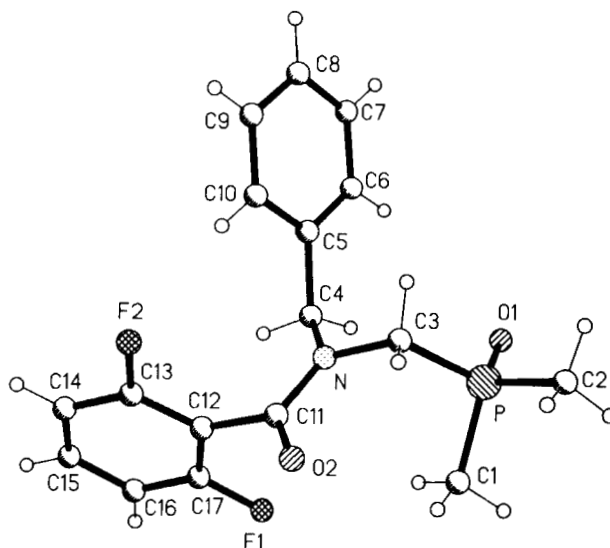


ABBILDUNG 6 Röntgenstrukturanalyse von 16. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): P—O(1) 148.6(2), P—C(1) 179.0(2), O(2)—C(11) 122.3(2), N—C(4) 146.2(2), C(4)—C(5) 151.7(2), P—C(2) 178.4(2), P—C(3) 182.5(2), N—C(11) 135.1(2), N—C(3) 146.2(2); O(1)—P—C(2) 114.15(10), C(2)—P—C(1) 107.05(13), C(2)—P—C(3) 102.69(8), C(11)—N—C(4) 124.63(13), C(4)—N—C(3) 116.79(13), N—C(4)—C(5) 112.49(13), O(1)—P—C(1) 113.59(13), O(1)—P—C(3) 113.50(9), C(1)—P—C(3) 104.85(10), C(11)—N—C(3) 118.43(13), N—C(3)—P 114.26(11), O(2)—C(11)—N 123.1(2), N—C(11)—C(12) 117.36(14).

37.62 [s, CH_3N], 49.26 [d, $^1J(\text{PC}) = 74.21$ Hz, CH_2P], 115.75 [s, $\text{PhCH}=\text{C}$], 127.77 und 128.69 [2s, o- und m- C_6H_5], 129.84 [s, p- C_6H_5], 134.63 [s, ipso- C_6H_5], 143.63 [s, $\text{HC}=\text{CHPh}$], 166.43 [s, C(:O)].— ^{31}P -NMR: $\delta = 46.20$ [s].—EI-MS: m/z (%): 251 (20) $[\text{M}]^+$, 236 (2) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 174 (20) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 131 (100) $[\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHPh}]^+$, 120 (4) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NMe}]^+$, 103 (28) $[\text{PhCH}=\text{CH}]^+$, 77 (20) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{P}$ (251.26) Ber. C 62.14 H 7.22 N 5.57%
Gef. C 59.69 H 7.36 N 5.07%

Verbindung 6. ^1H -NMR: $\delta = 1.64$ [d, $^2J(\text{PH}) = 12.80$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 3.25 [s, CH_3N], 4.03 [d, $^2J(\text{PH}) = 5.38$ Hz, CH_2P], 7.45 [s, C_6H_5].— ^{13}C -NMR: $\delta = 15.24$ [d, $^1J(\text{PC}) = 66.54$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 39.39 [s, CH_3N], 48.34 [d, $^1J(\text{PC}) = 73.88$ Hz, CH_2P], 126.28 und 127.83 [2s, o- und m- C_6H_5], 129.32 [s, p- C_6H_5], 134.56 [s, ipso- C_6H_5], 170.62 [s, C(:O)].— ^{31}P -NMR: $\delta = 44.28$ [s].—EI-MS: m/z (%): 225 (30) $[\text{M}]^+$, 210 (2) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 148 (22) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 105 (100) $[\text{PhC}(\text{O})]^+$, 92 (10) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]^+$, 77 (32) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{P}$ (225.23) Ber. C 58.66 H 7.16 N 6.22%
Gef. C 56.99 H 7.19 N 6.05%

Verbindung 7. ^1H -NMR: $\delta = 1.65$ [d, $^2J(\text{PH}) = 12.73$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 3.29 [s, CH_3N], 3.99 [d, $^2J(\text{PH}) = 5.06$ Hz, CH_2P], 8.61 [s, C_6H_5 , 2H], 9.08 [s, C_6H_5 , 1H].— ^{13}C -NMR: $\delta = 16.23$ [d, $^1J(\text{PC}) = 67.11$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 40.08 [s, CH_3N], 49.25 [d, $^1J(\text{PC}) = 71.52$ Hz, CH_2P], 120.00 [s, p- C_6H_5], 127.51 [s, o- C_6H_5], 138.44 [s, ipso- C_6H_5], 148.49 [s, m- C_6H_5], 166.54 [s, C(:O)].— ^{31}P -NMR: $\delta = 43.17$ [s].—EI-MS: m/z (%): 315 (52) $[\text{M}]^+$, 299 (15) $[\text{M}-\text{O}]^+$, 238 (26) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 195 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{O})]^+$, 149 (30) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{C}(\text{O})]^+$, 120 (10) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NMe}]^+$, 77 (12) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}$ (315.22) Ber. C 41.91 H 4.48 N 13.33%
Gef. C 41.51 H 4.36 N 12.98%

Verbindung 8. ^1H -NMR: $\delta = 1.32$ [d, $^2J(\text{PH}) = 12.62$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 2.66 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.92 [s, CH_3N], 3.48 [d, $^2J(\text{PH}) = 4.93$ Hz, CH_2P].— ^{13}C -NMR: $\delta = 14.78$ [d, $^1J(\text{PC}) = 66.54$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{P}$], 37.97 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 39.82 [s, CH_3N], 50.44 [d, $^1J(\text{PC}) = 78.61$ Hz, CH_2P], 163.87 [d, $^3J(\text{PC}) = 2.79$ Hz, C(:O)].— ^{31}P -NMR: $\delta = 42.62$ [s].—EI-MS: m/z (%): 192 (6) $[\text{M}]^+$, 148 (6) $[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$, 115 (26) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 77 (14) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 72 (100) $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})]^+$.

TABELLE I
Experimentelle Daten zur Darstellung von 2–10 und 12

Nr.	Ansatz: g (mmol)/ml CH ₂ Cl ₂	Ausbeute: g (%) Schmp. (°C)
2	2.24 (12.44) 1/20	2.0 (66.4)
	2.51 (12.44) ClC(:O)CH ₂ Br/15	78
3	1.43 (7.41) 1/20	1.2 (66.0)
	1.12 (7.41) ClC(:O)CH ₂ CH ₂ C(:O)OMe/10	Öl
4	2.0 (10.36) 1/20	1.79 (98.7)
	0.94 (10.36) ClC(:O)CH=CH ₂ /10	88
5	1.66 (8.60) 1/25	2.10 (97.3)
	1.43 (8.60) ClC(:O)CH=CHPh	Öl
6	1.40 (7.25) 1/30	1.26 (77.3)
	1.02 (7.25) ClC(:O)Ph/10	88
7	1.40 (7.25) 1/20	2.08 (91.1)
	1.67 (7.25) ClC(:O)C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ /10	171
8	1.28 (6.63) 1/20	0.90 (70.7)
	0.71 (6.63) ClC(:O)NMe ₂	Öl (bei -30°C fest)
9	1.62 (8.39) 1/20	1.45 (89.5)
	0.91 (8.39) ClC(:O)OEt/10	Öl (210°C/1 mm Hg)
10	0.75 (3.89) 1/15	1.15 (91.3)
	0.93 (3.89) ClC(:O)OC(Me) ₂ CCl ₃ /10	98
12	0.68 (3.25) 11/20	1.08 (97.3)
	1.05 (3.25) ClC(:O)OC(Me) ₂ CCl ₃ /10	82

C₇H₁₇N₂O₂P (192.20) Ber. C 43.75 H 8.91 N 14.58%
Gef. C 43.49 H 8.78 N 13.48%

Verbindung 9. ¹H-NMR: δ = 1.11 [t, ³J(HH) = 7.12 Hz, CH₃CH₂], 1.36 [d, ²J(PH) = 12.58 Hz, (CH₃)₂P], 2.95 [s, CH₃N], 3.52 [d, ²J(PH) = 5.21 Hz, CH₂P], 3.99 [q, ³J(HH) = 7.11 Hz, CH₂CH₃]. —¹³C-NMR: δ = 14.35 [s, CH₃CH₂], 15.16 [d, ¹J(PC) = 66.38 Hz, (CH₃)₂P], 36.13 [s, CH₃N], 49.95 [d, ¹J(PC) = 76.55 Hz, CH₂P], 61.66 [s, CH₂CH₃], 156.36 [s, C(:O)]. —³¹P-NMR: δ = 43.13 [s]. —EI-MS: m/z (%): 193 (24) [M]⁺, 148 (10) [M—CH₃CH₂O]⁺, 116 (100) [M—Me₂P(O)]⁺, 102 (28) [M—Me₂P(O)CH₂]⁺, 77 (28) [Me₂P(O)]⁺, 45 (64) [CH₃CH₂O]⁺.

C₇H₁₆NO₃P (193.18) Ber. C 43.52 H 8.35 N 7.25%
Gef. C 42.37 H 8.44 N 7.30%

Verbindung 10. ¹H-NMR: δ = 1.44 [d, ²J(PH) = 12.67 Hz, (CH₃)₂P], 1.81 und 1.83 [2s, (CH₃)₂C—CCl₃], † 3.04 und 3.08 [2s, CH₃N], † 3.56 und 3.68 [2d, ²J(PH) = 6.71 und 6.73 Hz, CH₂P]. —¹³C-NMR: δ = 14.99 und 15.31 [2d, ¹J(PC) = 66.69 und 66.96 Hz, (CH₃)₂P], † 21.35 [s, —O—C(CH₃)₂—], † 36.09 und 36.86 [2s, CH₃N], † 49.95 und 50.19 [2d, ¹J(PC) = 75.75 und 74.66 Hz, CH₂P], † 88.79 und 89.18 [2s, C(CH₃)₂], † 106.20 [s, CCl₃], 153.89 [s, C(:O)]. —³¹P-NMR: δ = 39.51 und 40.75 [2s]. —EI-MS:

† Jeweils zwei Signale, hervorgerufen durch zwei Rotationsisomere (E,Z-Isomere).

m/z (%): 323 (22) $[M]^+$, 246 (82) $[M-Me_2P(O)]^+$, 202 (30) $[M-Me_2P(O)CH_2-2Me]^+$, 159 (100) $[Cl_3CCMe_2]^+$, 148 (90) $[Me_2P(O)CH_2NMeC(O)]^+$, 120 (20) $[Me_2P(O)CH_2NMe]^+$, 77 (60) $[Me_2P(O)]^+$.

$C_9H_{17}Cl_3NO_3P$ (324.57) Ber. C 33.31 H 5.28 N 4.32%

Gef. C 33.11 H 5.29 N 4.16%

Verbindung 12. 1H -NMR: δ = 1.70 [d, $^2J(PH)$ = 12.87 Hz, $(CH_3)_2P$], 1.85 und 1.86 [2s, $(CH_3)_2CCCl_3$], $\ddagger$ 3.11 und 3.14 [2s, CH_3N], $\ddagger$ 3.78 und 3.89 [2d, $^2J(PH)$ = 3.74 und 3.90 Hz, CH_2P], $\ddagger$ — ^{13}C -NMR: δ = 19.90 und 20.09 [2d, $^1J(PC)$ = 52.34 und 52.11 Hz, $(CH_3)_2P$], $\ddagger$ 21.40 und 21.57 [2s, $(CH_3)_2CCCl_3$], $\ddagger$ 36.79 und 37.66 [2s, CH_3N], $\ddagger$ 53.54 [d, $^1J(PC)$ = 59.54 Hz, CH_2P], 88.98 und 89.51 [2s, $(CH_3)_2CCCl_3$], $\ddagger$ 106.22 und 106.45 [2s, $(CH_3)_2CCCl_3$], $\ddagger$ 152.93 und 154.01 [2s, $C(=O)$], $\ddagger$ — ^{31}P -NMR: δ = 35.71 und 37.69 [2s], $\ddagger$ — EI-MS: m/z (%): 339 (46) $[M]^+$, 246 (70) $[M-Me_2P(S)]^+$, 202 (30) $[Cl_3C-CMe_2-OC(O)]^+$, 164 (40) $[M-Cl_3C-CMe_2-O]^+$, 159 (100) $[Cl_3C-CMe_2]^+$.

$C_9H_{17}Cl_3NO_2PS$ (340.63) Ber. C 31.73 H 5.03 N 4.11 S 9.41%

Gef. C 31.32 H 5.01 N 4.12 S 9.79%

Verbindung 13. In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von 5.0 g (15.87 mmol) Hexahydro-1,3,5-tribenzyl-s-triazin und 3.72 g (47.62 mmol) Dimethylphosphinoxid in 20 ml Toluol 4 h bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden anschließend i. V. abkondensiert. Das zurückbleibende, farblose Öl wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

Ausbeute: 7.93 g (84.5%); Siedepunkt: 230°C/0.05 mm Hg.

1H -NMR: δ = 1.43 [d, $^2J(PH)$ = 12.72 Hz, $(CH_3)_2P$], 2.10 [s, br, NH], 2.80 [d, $^2J(PH)$ = 8.34 Hz, CH_2P], 3.81 [s, CH_2Ph], 7.24 [s, C_6H_5]. — ^{13}C -NMR: δ = 14.62 [d, $^1J(PC)$ = 68.44 Hz, $(CH_3)_2P$], 48.95 [d, $^1J(PC)$ = 80.96 Hz, CH_2P], 55.14 [d, $^3J(PC)$ = 14.87 Hz, CH_2Ph], 127.10 und 128.15 [2s, o- und m- C_6H_5], 128.58 [s, p- C_6H_5], 138.96 [s, ipso- C_6H_5]. — ^{31}P -NMR: δ = 42.56 [s]. — EI-MS: m/z (%): 197 (<1) $[M]^+$, 120 (30) $[M-Ph]^+$, 106 (32) $[M-CH_2Ph]^+$, 91 (100) $[PhCH_2]^+$, 77 (15) $[Ph]^+$.

$C_{10}H_{16}NOP$ (197.22) Ber. C 60.90 H 8.18 N 7.10%

Gef. C 59.58 H 8.25 N 6.67%

Verbindung 15. Zu einer Lösung von 2.16 g (10.96 mmol) **13** und 1.11 g (10.99 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan wurde bei RT eine Lösung von 1.65 g (10.96 mmol) Bernsteinsäuremethylesterchlorid in 10 ml Dichlormethan getropft. Es wurde 1 h bei RT gerührt und die Lösung anschließend dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, um das entstandene Triethylaminhydrochlorid zu entfernen. Die organische Phase wurde über Nacht über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde filtriert. Vom Filtrat wurden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. V. abkondensiert. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ausbeute: 3.0 g (89%).

1H -NMR: δ = 1.45 [d, $^2J(PH)$ = 12.76 Hz, $(CH_3)_2P$], 2.57–2.74 [m, CH_2-CH_2], 3.62 [d, $^2J(PH)$ = 7.79 Hz, CH_2P], 3.63 [s, CH_3O], 4.85 [s, NCH_2Ph], 7.13–7.33 [m, C_6H_5]. — ^{13}C -NMR: δ = 15.64 [d, $^1J(PC)$ = 66.68 Hz, $(CH_3)_2P$], 27.61 und 28.89 [2s, CH_2-CH_2], 46.10 [d, $^1J(PC)$ = 74.69 Hz, CH_2P], 51.68 [s, CH_3O], 52.03 [s, NCH_2Ph], 126.34, 128.93 [2s, o- und m- C_6H_5], $\S$ 127.72 [s, p- C_6H_5], $\S$ 135.36 [s, ipso- C_6H_5], $\S$ 171.85 und 173.07 [2s, 2 $C(=O)$]. — ^{31}P -NMR: δ = 44.12 [s]. — EI-MS: m/z (%): 311 (<1) $[M]^+$, 234 (4) $[M-Ph]^+$, 204 (2) $[M-Ph-2Me]^+$, 196 (6) $[Me_2P(O)-CH_2NCH_2Ph]^+$, 115 (100) $[C(O)CH_2CH_2C(O)OMe]^+$, 91 (14) $[PhCH_2, Me_2P(O)CH_2]^+$, 59 (24) $[C(O)OMe]^+$.

$C_{15}H_{22}NO_4P$ (311.32) Ber. C 57.87 H 7.12 N 4.50%

Gef. C 57.66 H 7.04 N 4.61%

Verbindung 16. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **15** beschrieben. Ansatz: 1.75 g (8.88 mmol) **13** und 0.90 g (8.88 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan; 1.57 g (8.88 mmol) 2,6-Difluorbenzoylchlorid in 10 ml Dichlormethan.

Eine gesättigte Lösung von **16** in Dichlormethan wurde mit Diethylether überschichtet. Auf diese Weise wurden nach 1 d Kristalle gewonnen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 1.65 g (55.2%); Schmp.: 121°C.

1H -NMR: δ = 1.54 [d, $^2J(PH)$ = 12.79 Hz, $(CH_3)_2P$], 3.82 [d, $^2J(PH)$ = 5.82 Hz, CH_2P], 4.71 [s, $CH_2-C_6H_5$], 6.92–7.32 [2m, C_6H_5 und $C_6H_5F_2$]. — ^{13}C -NMR: δ = 15.74 [d, $^1J(PC)$ = 67.03 Hz, $(CH_3)_2P$], 44.59 [d, $^1J(PC)$ = 72.51 Hz, CH_2P], 53.47 [s, $CH_2-C_6H_5$], 111.98 und 112.04 [2d, $^2J(CF)$ =

$\ddagger$ Jeweils zwei Signale, hervorgerufen durch zwei Rotationsisomere (E,Z-Isomere).

$\S$ Aufgrund der Signalintensitäten zugeordnet.

TABELLE II
Kristalldaten für die Verbindungen 2, 7, 8 und 16

Verbindung	2	7	8	16
Formel	C ₆ H ₁₃ BrNO ₂ P	C ₁₁ H ₁₄ N ₃ O ₆ P	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ P	C ₁₇ H ₁₈ F ₂ NO ₂ P
<i>M_r</i>	242.05	315.22	192.20	337.29
Kristallhabitus	bräunliches Prisma	farbloser Block	farblose Tafel	farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.9 x 0.4 x 0.2	0.9 x 0.8 x 0.7	0.85 x 0.7 x 0.4	0.8 x 0.4 x 0.3
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Cc</i>
Temperatur (°C)	-130	-130	-100	-100
Gitterkonstanten :				
<i>a</i> (pm)	721.6(3)	959.5(2)	878.00(10)	1980.8(2)
<i>b</i> (pm)	870.0(4)	1183.3(3)	1486.25(12)	537.30(4)
<i>c</i> (pm)	928.3(5)	1199.0(2)	889.84(6)	1787.3(2)
α (°)	109.56(3)	90	90	90
β (°)	110.94(2)	90	116.184(6)	119.855(4)
γ (°)	98.11(2)	90	90	90
<i>V</i> (nm ³)	0.4898	1.3614	1.0420	1.6497
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.641	1.538	1.225	1.358
<i>F</i> (000)	244	656	416	704
μ (mm ⁻¹)	4.3	0.24	0.23	0.20
Zahl der Reflexe :				
gemessen	3783	3424	4982	3759
unabhängig	2266	3143	2396	3759
<i>R_{int}</i>	0.041	0.020	0.015	
<i>wR</i> (<i>F</i> ² , alle Refl.)	0.070	0.079	0.094	0.081
<i>R</i> (<i>F</i> , <i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>))	0.026	0.029	0.033	0.032
Zahl der Parameter	103	193	115	210
<i>S</i>	1.04	1.05	1.08	1.03
Max. Δ/σ	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Max. $\Delta\rho$ (e nm ⁻³)	428	278	288	350

TABELLE III
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm² $\times 10^{-1}$) für 2

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Br	9995.0 (3)	7007.8 (3)	6546.9 (3)	27.3 (1)
P	2282.9 (8)	7419.3 (7)	1049.7 (7)	21.0 (1)
O (1)	1856 (3)	5919 (2)	-524 (2)	30.9 (4)
O (2)	7160 (2)	9345 (2)	4792 (2)	28.6 (3)
N	5251 (3)	6575 (2)	3237 (2)	19.6 (3)
C (1)	4088 (4)	9295 (4)	1405 (4)	39.9 (6)
C (2)	31 (3)	8037 (3)	1074 (3)	27.9 (4)
C (3)	3323 (3)	7049 (3)	2965 (3)	20.4 (4)
C (4)	5057 (3)	4748 (3)	2546 (3)	28.6 (5)
C (5)	7073 (3)	7823 (2)	4175 (3)	19.3 (4)
C (6)	9062 (3)	7345 (3)	4459 (3)	20.8 (4)

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 7

	x	y	z	U(eq)
P(1)	151.0(4)	3079.1(3)	4854.5(3)	19.0(1)
O(1)	-1117.9(11)	3378.9(11)	4194.1(10)	26.9(3)
O(2)	-235.2(15)	1380.9(12)	7436.8(12)	40.1(3)
O(3)	5989(2)	1559(2)	8193.5(12)	44.6(4)
O(4)	6230.9(13)	912.5(12)	9862.7(12)	37.8(3)
O(5)	188.6(15)	918.9(12)	11638.0(11)	35.9(3)
O(6)	2256.6(15)	594.2(12)	12277.4(11)	35.3(3)
N(1)	881.7(13)	3038.5(12)	7122.7(10)	20.8(3)
N(2)	5519.6(14)	1247.9(12)	9090.5(13)	25.9(3)
N(3)	1456(2)	851.2(12)	11527.6(12)	26.0(3)
C(1)	651(2)	1626.6(14)	4769(2)	29.1(3)
C(2)	1678(2)	3863(2)	4492.6(15)	29.1(4)
C(3)	-193(2)	3368.6(14)	6321.8(12)	22.7(3)
C(4)	1973(2)	3867.8(14)	7382.0(15)	28.2(3)
C(5)	723(2)	2031.8(14)	7640.4(13)	24.2(3)
C(6)	1740(2)	1722.5(13)	8545.8(12)	20.9(3)
C(7)	3176(2)	1660.9(13)	8375.3(13)	21.2(3)
C(8)	4001(2)	1325.9(13)	9262.3(14)	21.9(3)
C(9)	3487(2)	1053.1(13)	10304.3(14)	23.0(3)
C(10)	2051(2)	1114.5(12)	10429.9(12)	21.7(3)
C(11)	1175(2)	1425.2(13)	9572.1(13)	21.9(3)

TABELLE V

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 8

	x	y	z	U(eq)
P	1328.1(3)	1241.1(2)	8234.4(3)	22.3(1)
O(1)	2461.0(12)	1967.7(6)	9289.0(11)	33.8(2)
O(2)	1524.4(14)	687.8(7)	3921.7(14)	47.4(3)
N(1)	1633.0(14)	1878.0(7)	5552.7(13)	28.8(2)
N(2)	3711.8(13)	1685.7(7)	4625.7(12)	31.0(2)
C(1)	2416(2)	191.5(9)	8445(2)	36.3(3)
C(2)	-430(2)	1021.9(9)	8686(2)	31.5(3)
C(3)	362.5(15)	1498.4(8)	6006.3(15)	26.7(2)
C(4)	1943(2)	2844.6(8)	5861(2)	35.4(3)
C(5)	2248(2)	1370.2(8)	4665.9(14)	27.6(3)
C(6)	5167(2)	1883.3(11)	6229(2)	40.7(3)
C(7)	4205(2)	1223.8(10)	3459(2)	43.0(3)

TABELLE VI
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **16**

	x	y	z	U (eq)
P	1849.1 (2)	5695.6 (8)	2178.2 (3)	29.1 (1)
F (1)	4172.8 (7)	4739 (3)	4864.6 (10)	56.5 (4)
F (2)	2938.8 (7)	10587 (2)	5700.9 (8)	44.1 (3)
O (1)	1475.7 (11)	3229 (3)	2084.4 (10)	49.3 (4)
O (2)	3174.5 (7)	10073 (3)	4007.3 (9)	34.0 (3)
N	2335.8 (7)	7009 (3)	3869.4 (8)	21.7 (3)
C (1)	2863.6 (15)	5509 (6)	2516 (2)	60.0 (7)
C (2)	1402.7 (15)	7553 (4)	1225.0 (13)	42.3 (5)
C (3)	1800.1 (9)	7704 (3)	2973.3 (10)	21.6 (3)
C (4)	2134.7 (9)	4801 (3)	4195.3 (11)	23.0 (3)
C (5)	1363.9 (9)	5076 (3)	4176.0 (10)	21.0 (3)
C (6)	789.0 (10)	3297 (4)	3776.2 (12)	31.3 (4)
C (7)	95.7 (11)	3464 (4)	3790.7 (13)	36.5 (4)
C (8)	-40.8 (10)	5452 (4)	4184.7 (12)	31.9 (4)
C (9)	528.4 (11)	7251 (4)	4579.8 (12)	33.2 (4)
C (10)	1224.6 (10)	7064 (3)	4579.9 (12)	29.2 (4)
C (11)	2999.8 (9)	8329 (3)	4317.0 (10)	22.6 (3)
C (12)	3531.6 (9)	7620 (4)	5248.4 (11)	28.5 (4)
C (13)	3497.8 (11)	8858 (4)	5913.1 (12)	34.2 (4)
C (14)	4003.9 (12)	8370 (5)	6772.1 (13)	45.5 (5)
C (15)	4564.7 (13)	6606 (5)	6986.0 (14)	48.1 (6)
C (16)	4638.0 (12)	5331 (4)	6363 (2)	50.1 (6)
C (17)	4118.0 (10)	5892 (4)	5497.9 (14)	37.5 (4)

21.87 und 21.90 Hz, m- $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2$], 115.33 und 115.98 [2d, $^2J(\text{CF}) = 20.39$ und 20.44 Hz, ipso- $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2$], 127.83, 128.15 und 128.91 [3s, o-, m- und p- C_6H_5], 131.60 [t, $^3J(\text{CF}) = 9.90$ Hz, p- $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2$], 136.60 [s, ipso- C_6H_5], 158.68 und 158.82 [2d, $^1J(\text{CF}) = 249.99$ Hz und 250.30 Hz, o- $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2$], 162.06 [s, C(:O)].— ^{19}F -NMR: $\delta = -112.52$ [s].— ^{31}P -NMR: $\delta = 43.34$ [s].—EI-MS: m/z (%): 337 (6) $[\text{M}]^+$, 260 (6) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$, 246 (26) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Ph}]^+$, 196 (12) $[\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2]^+$, 141 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{C}(\text{O})]^+$, 113 (14) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2]^+$, 91 (60) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2]^+$, 77 (12) $[\text{Me}_2\text{P}(\text{O})]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NO}_2\text{P}$ (337.31) Ber. C 60.53 H 5.38 N 4.15%

Gef. C 60.43 H 5.34 N 4.17%

Kristallstrukturanalysen

Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (**2**, **7**: Stoe STADI-4; **8**, **16**: Siemens P4, jeweils mit Siemens LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Es wurde monochromatisierte Mo-K α -Strahlung (λ 71.073 pm) bis 2θ 55° verwendet. Gitterkonstanten wurden (Siemens) aus Diffraktometerwinkeln von ca. 60 Reflexen bis 2θ 25° bzw. (Stoe) aus $\pm\omega$ -Winkeln von ca. 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert. Für **2** wurde eine Absorptionskorrektur mittels Ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeiten 0.79–0.94).

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (außer **2**: Schweratommethode) und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm: SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell (bzw. mit starren Methylgruppen) berücksichtigt. Gewichtsschemata waren von der Form $w^{-1} = [\sigma^2(\text{F}_0^2) + (a\text{P})^2 + b\text{P}]$, wobei $\text{P} = (\text{F}_0^2 + 2\text{F}_c^2)/3$. Für **7** und **16** wurde die absolute Struktur anhand einer x-Verfeinerung⁶ bestimmt ($x = 0.04(8)$ bzw. $0.00(7)$). Für **16** wurde der Ursprung mit der Methode von Flack und Schwarzenbach⁷ definiert.

Die Kristalldaten sind in Tabelle II, die Atomkoordinaten in den Tabellen III–VI zusammengestellt. Vollständige Einzelheiten wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD 404351 (2), 404352 (7), 404353 (8), 404354 (16) angefordert werden.

DANK

Wir danken der BAYER AG für die Bereitstellung von Chemikalien. Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung gedankt. Herr A. Weinkauff nahm für 7 und 16 die Röntgen daten auf.

LITERATUR

1. V. Vassileva, S. Varbanov und E. Tashev, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 1086 (1995) und dort zitierte Literatur.
2. T. Kaukorat, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 1818 (1995) und dort zitierte Literatur.
3. L. Maier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **63**, 237 (1991).
4. J. R. Goerlich, I. Neda, M. Well, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 1161 (1993).
5. W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1363 (1955).
6. H. D. Flack, *Acta Cryst. A*, **39**, 876 (1983).
7. H. D. Flack und D. Schwarzenbach, *Acta Cryst. A*, **44**, 499 (1988).