

## Komplexe $\alpha,\omega$ -PH-funktioneller Oligophosphaalkane



Michael Baacke\*), Othmar Stelzer\*)\* und Victor Wray\*\*)

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal\*),

Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, und

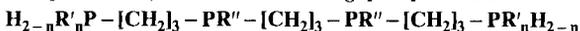
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH\*\*),

Mascheroder Weg, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 12. Juni 1979

Die  $\alpha,\omega$ -PH-funktionellen Oligophosphaalkane  $\text{H}_{2-n}\text{R}'_n\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}'_n\text{H}_{2-n}$  ( $n=0, 1$ ;  $\text{R}', \text{R}'' = \text{Me, Ph}$ ) (**4a–d**) lassen sich ausgehend von den diskundären Phosphanen  $\text{R}''\text{PH}-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''\text{H}$  ( $\text{R}'' = \text{Me, Ph}$ ) (**2a, b**) nach zwei Verfahren in guten Ausbeuten darstellen. Sie bilden mit Halogeniden des Nickels, Palladiums und Platins Komplexe **8–14** der Zusammensetzung  $\text{MX}_2\text{L}$  ( $\text{L} = \alpha,\omega$ -PH-funktionelles Oligophosphaalkan;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$ ). Leitfähigkeitsuntersuchungen, UV/VIS-Spektren sowie Metathesereaktionen mit Natriumtetraphenylborat weisen auf das Vorliegen ionogener Strukturen  $[\text{MXL}]^+ \text{X}^-$  hin. Die Koordinationsverbindungen der diprimär-ditertiären Phosphane **4c** und **d** liegen als Gemisch zweier Diastereomere vor.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, UV/VIS-Spektren und Leitfähigkeitsmessungen sprechen für eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung im  $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PH}_2)\text{Br}\}^+$ -Kation.

### Complexes of $\alpha,\omega$ -PH-functional Oligophosphaalkanes



Starting with the disecundary phosphanes  $\text{R}''\text{PH}-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''\text{H}$  ( $\text{R}'' = \text{Me, Ph}$ ) (**2a, b**)  $\alpha,\omega$ -PH-functional oligophosphaalkanes  $\text{H}_{2-n}\text{R}'_n\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}''-[\text{CH}_2]_3-\text{PR}'_n\text{H}_{2-n}$  ( $n=0, 1$ ;  $\text{R}', \text{R}'' = \text{Me, Ph}$ ) (**4a–d**) may be obtained by two synthetic routes in good yields. Complexes **8–14** of composition  $\text{MX}_2\text{L}$  ( $\text{L} = \alpha,\omega$ -PH-functional oligophosphaalkane;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) are formed with these ligands by the reaction with halides of nickel, palladium, and platinum. Conductivity measurements, UV/VIS spectra as well as metathetical reactions with sodium tetraphenylborate are compatible with ionic structures  $[\text{MXL}]^+ \text{X}^-$ . The coordination compounds of the diprimär-ditertiäre phosphanes **4c** and **d** are obtained as a mixture of two diastereomers. According to the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -spectrum, the UV/VIS spectra, and conductivity measurements, a square pyramidal ligand arrangement is found in the  $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PH}_2)\text{Br}\}^+$  cation.

Das Bestreben, Koordinationszahl und -geometrie in Übergangsmetallkomplexen durch die Konstitution der Liganden zu beeinflussen, führte in den letzten Jahren zur Synthese einer Vielfalt polytertiärer Phosphane<sup>1)</sup>. Es finden sich bisher jedoch nur wenige Berichte in der Literatur über die Darstellung mehrzähliger Phosphanliganden, die neben tertiären primäre oder sekundäre Phosphoratom in terminaler Position einer aus Phosphor- und Kohlenstoffatomen bestehenden Kette aufweisen<sup>2)</sup>. Sie werden im folgenden als  $\alpha,\omega$ -PH-funktionelle Oligophosphaalkane bezeichnet.

Die Verfügbarkeit von PH-Funktionen in ihren Koordinationsverbindungen bietet zahlreiche Möglichkeiten zur Abwandlung des ursprünglichen Liganden. So sollten z. B. durch Ringschlußreaktionen Komplexe makrocyclischer mehrzähliger Phosphane zugänglich werden. Liganden dieses Typs sind als Phosphoranaloga der Kronenether<sup>3)</sup> von aktuellem Interesse<sup>4)</sup>.

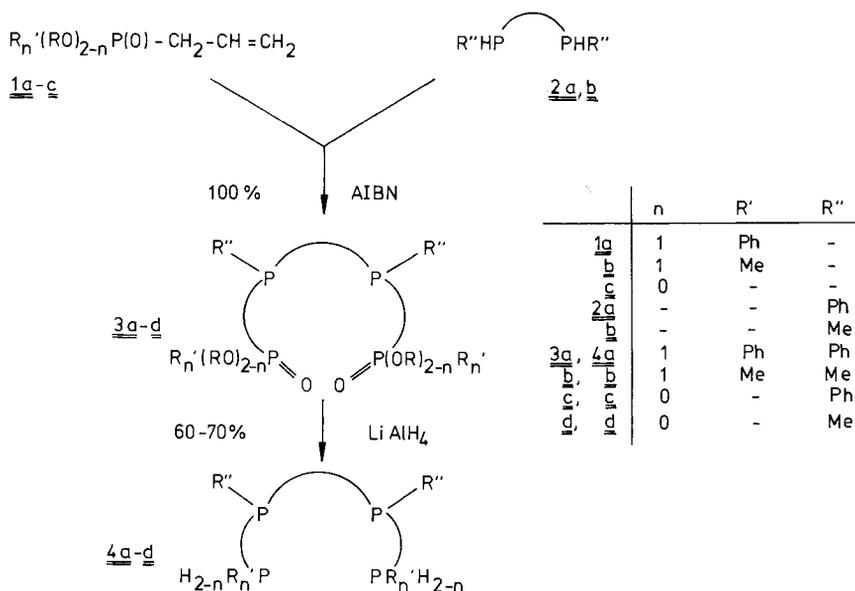
Die Chelatringgröße bestimmt neben anderen Faktoren die Stabilität von Komplexen mehrzähliger Liganden. Im Falle mehrzähliger Phosphanliganden begünstigt die im Vergleich zur C-C- und P-C- größere Metall-Phosphor-Bindungslänge sechsgliedrige Chelatringe gegenüber fünfgliedrigen<sup>5)</sup>. Sind die Chelatringe Komponenten eines mehrzähligen linearen oder makrocyclischen Ligandensystems, so bestimmt ihre Größe in kritischer Weise dessen Fähigkeit zur Koordination an *ein* zentrales Metallatom oder -ion.

Wir beschränkten uns daher zunächst auf die Synthese solcher  $\alpha,\omega$ -PH-funktioneller Oligophosphaalkane, die zur Ausbildung sechsgliedriger Chelatringssysteme in der Lage waren.

### Darstellung der $\alpha,\omega$ -PH-funktionellen Tetraphosphaalkane **4a-d** nach Schema 1

Als Ausgangssubstanzen dienen die diskundären Phosphane **2a, b**. **2a** wurde nach *Issleib* et al.<sup>6)</sup> dargestellt, während **2b**<sup>7)</sup> durch Reduktion von  $(iPrO)MeP(O)-[CH_2]_3-P(O)(OiPr)Me$  mit  $LiAlH_4$  in guten Ausbeuten erhalten werden konnte. Die kürzlich beschriebene, präparativ aufwendigere Synthese von **2b** geht vom diprimären Phosphan  $H_2P-[CH_2]_3-PH_2$ <sup>7,8)</sup> aus.

Schema 1. Darstellung von **4a-d** (R = *iPr*,  $\bigcirc$  =  $C_3H_6$ )



In Gegenwart von  $\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitril) (AIBN)<sup>9)</sup> lassen sich in glatter Reaktion an die diskundären Phosphane **2a** und **b** zwei Mol Allylphosphonsäure-diisopropylester (**1c**)<sup>10)</sup> oder Allylphenyl- bzw. Allylmethylphosphonsäure-isopropylester (**1a** bzw. **1b**)<sup>11)</sup> addieren.

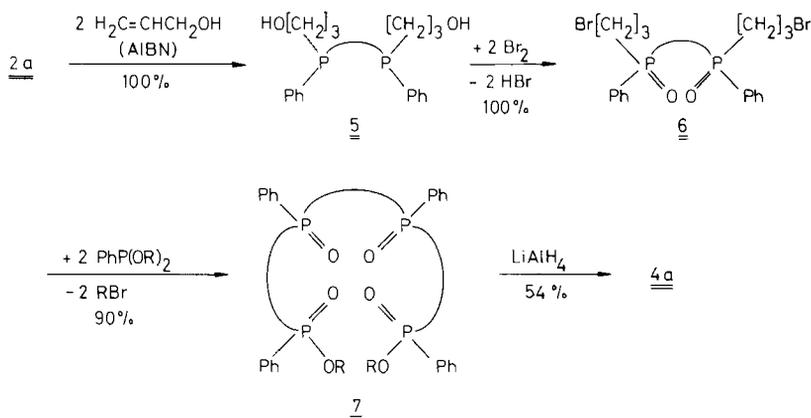
Durch Reduktion der dabei gebildeten Phosphonsäureester **3c, d** bzw. Phosphinsäureester **3a, b** mit Lithiumaluminiumhydrid sind die  $\alpha, \omega$ -PH-funktionellen Tetraphosphaalkane **4a–d** in guten Ausbeuten zugänglich.

Die Wahl des Lösungsmittels ist für die Ausbeute der letzten Stufe der Synthese von **4a–d** von entscheidender Bedeutung. Wird anstelle von Diethylether Dibutylether eingesetzt, so kommt es zu einer erheblichen Ausbeuteminderung. Für die in der Literatur<sup>12)</sup> beschriebene Spaltung der Bindung P–C(Aryl) bei Reduktionen mit LiAlH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran bei der Darstellung von **4a** und **c** nach Schema 1 ergaben sich keine Anhaltspunkte. Wird jedoch **7** (s. u.) unter diesen Bedingungen reduziert, so zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Rohprodukts die Bildung von Verbindungen mit [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PH–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-Gruppierungen an.

### Synthese von **4a** nach Schema 2

Unter radikalischen Bedingungen (AIBN)<sup>9)</sup> können an das diskundäre Phosphan **2a**<sup>6)</sup> zwei Äquivalente Allylalkohol unter Bildung des ditertiären Phosphans **5** mit 3-Hydroxypropylgruppen addiert werden. Die Reaktion von **5** mit zwei Äquivalenten Brom verläuft wohl unter intermediärer Bildung des Bromphosphoniumbromids [HO[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PPhBr–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PPhBr–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>OH]<sup>2+</sup>+2Br<sup>-</sup>. Dessen weitere Reaktion im Sinne der von Horner et al.<sup>13)</sup> beschriebenen Umsetzung von Alkoholen mit Halogenophosphoranen R<sub>3</sub>PX<sub>2</sub> (X = Cl, Br) führt zum HBr-Addukt von **6**, aus dem bei Behandlung mit KHCO<sub>3</sub> Bromwasserstoff abgespalten wird. Die bifunktionelle Halogenverbindung **6** reagiert mit zwei Äquivalenten Phenylphosphonigsäure-diisopropylester<sup>14)</sup> unter Bildung des Phosphinsäureesters **7**, aus dem durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das diskundär-ditertiäre Phosphan **4a** entsteht.

Schema 2. Darstellung von **4a** (R = iPr,  = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)



Die Verseifung von **7** mit verdünnter Salzsäure macht die Phosphinsäure  $\text{HOPPh(O)} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PPh(O)} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PPh(O)} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PPh(O)OH}$  zugänglich, deren Ligandeneigenschaft gegenüber Erdalkali-Ionen Gegenstand laufender Untersuchungen ist<sup>15)</sup>.

Zu **4a–d** und **7** verwandte Verbindungen mit Ethylenbrücken wurden vor kurzem von *Kabachnik et al.*<sup>16,17)</sup> beschrieben.

Tab. 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **1–15**

	$\delta_p$	Kopplungskonstanten [Hz]
<b>1a</b>	+ 23.7	
<b>2a</b>	– 50.8	
<b>3a</b>	+ 40.4 [PPh(O)OR], – 27.9 [PPh]	
<b>3b</b>	+ 50.6 [PMe(O)OR], – 43.4, – 44.3 [PMe] <sup>a)</sup>	
<b>3c</b>	+ 29.3 [P(O)(OR) <sub>2</sub> ], – 27.2 [PPh]	
<b>3d</b>	+ 29.1 [P(O)(OR) <sub>2</sub> ], – 43.6, – 44.8 [PMe] <sup>a)</sup>	
<b>4a</b>	– 53.6, – 54.0 [PPhH] <sup>a)</sup> , – 27.4 [PPh]	196 [ <sup>1</sup> J <sub>P<sub>PH</sub>]</sub>
<b>4b</b>	– 87.3 [PMeH], – 43.6, – 44.6 [PMe] <sup>a)</sup>	196 [ <sup>1</sup> J <sub>P<sub>PH</sub>]</sub>
<b>4c</b>	– 141.6 [PH <sub>2</sub> ], – 28.5 [PPh]	194 [ <sup>1</sup> J <sub>P<sub>PH</sub>]</sub>
<b>4d</b>	– 139.3 [PH <sub>2</sub> ], – 43.6, – 44.8 [PMe] <sup>a)</sup>	196 [ <sup>1</sup> J <sub>P<sub>PH</sub>]</sub>
<b>5</b>	– 25.3, – 25.6	
<b>6</b>	+ 37.2, + 36.7	
<b>7</b>	+ 40.4, + 40.6 [PPh(O)(OR)] <sup>a)</sup> + 37.6, + 37.8 [P(O)Ph] <sup>a)</sup>	3.0 [ <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> ]
<b>8</b>	+ 1 bis – 41 <sup>b)</sup>	
<b>9</b>	– 2 bis – 51 <sup>b)</sup>	<i>J<sub>PP</sub></i> <sup>c)</sup>
<b>10a)</b>	– 62.8 [PH <sub>2</sub> ], – 9.6 [PPh]	70.1, 73.1 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 204.4 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 99.8 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]
<b>10a)</b>	– 55.2 [PH <sub>2</sub> ], – 10.9 [PPh]	63.6, 66.6 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 182.6 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 96.3 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]
<b>11</b>	– 67.0 [PH <sub>2</sub> ] <sup>d)</sup> , – 20.4, – 24.7 [PMe] <sup>a)</sup>	
<b>12</b>	– 5 bis – 38 <sup>b)</sup>	
<b>13</b>	– 8 bis – 49 <sup>b)</sup>	
<b>14</b>	+ 5 bis – 64 <sup>b)</sup>	
<b>15a)</b>	– 63.8 [PH <sub>2</sub> ], – 10.6 [PPh]	70.5, 73.5 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 208.2 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 99.3 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]
<b>15a)</b>	– 62.3 [PH <sub>2</sub> ], – 11.3 [PPh]	63.9, 66.9 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 185.6 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 95.0 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]
<b>16a)</b>	– 60.9 [PH <sub>2</sub> ], – 8.8 [PPh]	74.1, 77.1 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 214.3 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 106.3 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]
<b>16a)</b>	– 60.5 [PH <sub>2</sub> ], – 9.9 [PPh]	67.3, 70.3 [ <i>J</i> <sub>1,2</sub> ], [ <i>J</i> <sub>3,4</sub> ]; 191.0 [ <i>J</i> <sub>1,4</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,3</sub> ] – 99.5 [ <i>J</i> <sub>1,3</sub> ], [ <i>J</i> <sub>2,4</sub> ]

a) Diastereomere. – b) Linienreiches Spektrum im angegebenen Bereich. – c) Indices 1–4 entsprechen den P-Atomen P(1)–P(4), wobei P(1) und P(2) tertiär, P(3) und P(4) primär sind. P(1)/P(4) und P(2)/P(3) bzw. P(1)/P(3) und P(2)/P(4) *trans*-ständig. Die Analyse des AA'BB'-Spinsystems erlaubt keine Unterscheidung zwischen beiden Möglichkeiten der Indizierung. –

d) Signale für PH<sub>2</sub>-Einheiten verbreitert, daher keine Analyse des Spektrums möglich.

Für das Gelingen der Synthese von **4a–d** nach Schema 1 und 2 ist dringend erforderlich, daß die Ausgangsverbindungen in hoher Reinheit eingesetzt werden, da eine Reinigung der Zwischenprodukte **3a–d**, **5**, **6** und **7** wie auch der Endprodukte **4a–d** entweder verlustreich oder nicht möglich ist.

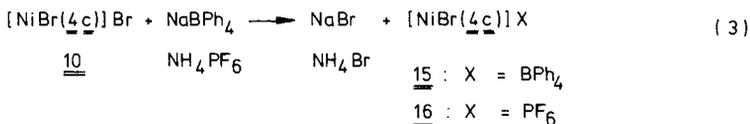
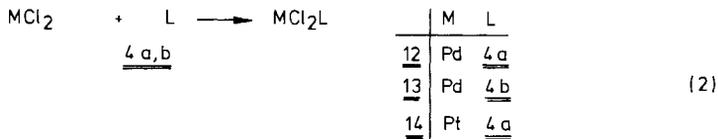
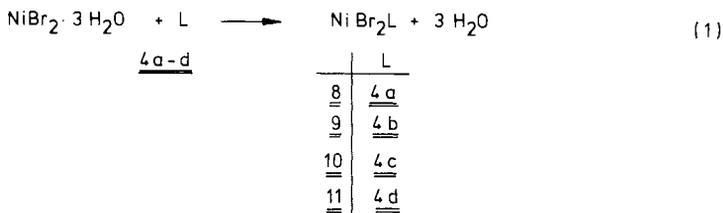
Die NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Wegen teilweiser Überlappung der Resonanzbereiche der Protonen bestimmter Gruppen (z. B. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, PMe, PH, OiPr und Ph) sowie Fehlen einfacher Multipllettstrukturen der einzelnen Signale sind die 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **3a–7** nur von begrenztem analytischem Wert.

Die den Ph-Gruppen in den Verbindungen **3a**, **c**, **4a**, **c**, **5**, **6** und **7** entsprechenden Multipletts liegen im Bereich zwischen 6.8 und 8.5, während den C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Brücken in **2–7** breite unstrukturierte Signale bei 1.3 bis 3.4 zugeordnet werden. Die Resonanzsignale der PH- bzw. PH<sub>2</sub>-Einheiten konnten aus den oben erwähnten Gründen nicht in allen Fällen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lokalisiert werden.

Die <sup>31</sup>P- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren erwiesen sich zur Charakterisierung der hier beschriebenen Verbindungen weitaus besser geeignet als die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

### Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe der Liganden **4a–d**

Die α,ω-PH-funktionellen Tetraphosphaalkane **4a–d** bilden mit Nickel(II)-bromidtrihydrat in alkoholischer Lösung Komplexe der Zusammensetzung NiBr<sub>2</sub>L (L = **4a–d**). Mit den in Dichlormethan suspendierten Chloriden des Palladiums und Platins reagieren die genannten Liganden unter Bildung analog zusammengesetzter Komplexe MCl<sub>2</sub>L (M = Pd, Pt; L = **4a**, **b**).



Die Nickelkomplexe sind intensiv rot bis braunrot, die des Palladiums gelb, während die Platinkomplexe farblos sind. Die Komplexe **9** und **11** zeichnen sich durch ihre Lös-

lichkeit in Wasser aus. Die elektrischen Leitfähigkeiten in Dichlormethan, Methanol und Wasser (Tab. 2) deuten darauf hin, daß die Komplexe **8**–**14** als 1:1-Elektrolyte vorliegen<sup>18,19</sup>.

Tab. 2. Elektrische Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ] der Komplexe **8**–**15** ( $10^{-3}$  M-Lösungen, sofern nicht anders angegeben, Konz. in mol/l(c), gemessen bei 20°C)

	Dichlormethan		Methanol		Wasser
	$\Lambda_m$	$c \cdot 10^3$	$\Lambda_m$	$c \cdot 10^3$	
<b>8</b>	15.0	2.56	25.5	0.43	119
	17.6	1.68	27.5	0.27	
	20.5	1.07	30.9	0.14	
	21.3	0.84	33.1	0.041	
	23.7	0.62			
<b>9</b>	9.0				106
<b>10</b>	5.5	2.57	12.4	0.25 <sub>5</sub>	99
	6.1	1.88	13.6	0.21	
	8.3	0.83	20.0	0.07	
	10.8	0.44 <sub>5</sub>	27.8	0.037	
<b>11</b>	5.4				116
<b>12</b>	18.8				107
<b>13</b>	8.3				99
<b>14</b>	19.2				122
<b>15</b>	24.7				94
[NBu <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a)	18.3				

a)  $10^{-3}$  M Lösung; eigene Messung, zum Vergleich mit aufgenommen.

In Übereinstimmung mit der ionogenen Struktur ist ein Halogenatom, z. B. in **10**, durch Metathesereaktionen mit Natriumtetraphenylborat bzw. Ammoniumhexafluorophosphat gegen das BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>- bzw. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anion austauschbar (**15**, **16**). Durch Umkristallisieren von **15** aus Dichlormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  erfolgte eine Auftrennung der beiden Diastereomeren (siehe Diskussion der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren).

In Dichlormethan weisen **9**–**11** und **13** im Vergleich zu **8**, **12**, **14**–**16** bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l deutlich niedrigere Werte für die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  auf. Wir führen dies auf die Bildung von Ionenpaaren bzw. Neutralkomplexen [MX<sub>2</sub>L] (M = Ni, Pd; X = Cl, Br; L = **4b**, **c**, **d**) mit einem locker an das Zentral-Ion koordinierten Halogen-Ion X zurück. Für das Paar **8/9** konnte gezeigt werden, daß sich die Kurven  $\Lambda_m/\sqrt{c}$  (im Falle von **8** im untersuchten Konzentrationsbereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  eine Gerade) im Konzentrationsbereich von  $10^{-5}$  bei einem Wert von ca. 30 [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ] treffen. Offensichtlich erschwert der sterisch anspruchsvollere Ligand **4a** in **8** die Anlagerung eines Br<sup>-</sup>-Ions im Vergleich zum weniger voluminösen Liganden **4b** in **9**.

Im polaren, stärker ionisierenden Lösungsmittel Methanol ist der relative Unterschied der molaren Leitfähigkeiten für **8**–**14** (**15** und **16** sind in Methanol nur sehr wenig löslich) geringer.

Die UV/VIS-Spektren von **8**–**11** sowie **15**, gelöst in Dichlormethan bzw. Methanol (Tab. 3), zeigen eine unsymmetrische Bande bei 410–440 nm sowie eine weitere im Bereich von 240–300 nm (mit Schultern). Zahl, Lage und Extinktionskoeffizienten der

einzelnen Absorptionen entsprechen in etwa den von *Alyea* und *Meek*<sup>20)</sup> sowie *Issleib* und *Weichmann*<sup>21)</sup> für Komplexe des 1,2-Bis(diethylphosphino)ethans bzw. 1,2-Bis(ethylphosphino)ethans,  $[\text{NiL}_2\text{X}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), gefundenen. Für  $\{\text{Ni}[\text{Et}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{PEt}_2]_2\text{I}\}$  ergab die Röntgenstrukturanalyse eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie am Nickel-Ion im Kation<sup>20)</sup>.

Tab. 3. UV/VIS-Spektren der Komplexe **8**–**11** und **15** (ca.  $10^{-3}\text{M}$  Lösungen, molare dekadische Extinktionskoeffizienten in Klammern, Werte in nm)

	Dichlormethan	Methanol
<b>8</b>	430 (1420), 290 (Sch) <sup>a)</sup> , 265 (17300)	425 (511), 295 (5960)
<b>9</b>	440 (1010), 410 (Sch), 280 (Sch), 250 (14300)	430 (Sch), 275 (Sch), 250 (9200), 405 (680)
<b>10</b>	410 (1100), 285 (Sch), 250 (13600)	400 (680), 260 (Sch)
<b>11</b>	450 (Sch), 287 (6300), 280 (6200), 247 (10400), 415 (1000)	390 (530), 280 (Sch), 243 (4800)
<b>15</b>	417 (1530), 285 (Sch), 275 (Sch), 265 (Sch), 247 ( $\approx 10000$ )	

<sup>a)</sup> Sch = Schulter.

Die UV/VIS-Spektren der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen und Nujolverreibungen unterscheiden sich nur unwesentlich. In Lösung und im Festkörperzustand liegt also die gleiche Ligandenanordnung am Nickel vor<sup>20,21)</sup>.

Zusammen mit den Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen sprechen diese Beobachtungen für einen ionogenen Aufbau der Komplexe **8**–**11**,  $[\text{NiBrL}]\text{X}$  ( $\text{L} = \mathbf{4a-d}$ ), mit quadratisch-pyramidaler Koordination am Nickel.

Über die Koordinationsgeometrie der ebenfalls ionogen vorliegenden Palladium- und Platinkomplexe  $[\text{MClL}]\text{Cl}$  ( $\text{L} = \mathbf{4a, b}$ ;  $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) **12**–**14** lassen sich auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse keine Aussagen machen.

Die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **8**, **9**, **12**–**14** mit den Liganden **4a** und **b** sind außerordentlich linienreich und konnten bislang nicht analysiert werden. Die Anwesenheit von vier asymmetrisch substituierten Phosphoratomen hat zur Folge, daß verschiedene Formen, (Meso- und *d,l*-Paare) auftreten können, für die  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Typs AA'BB' bzw. ABCD<sup>22)</sup> zu erwarten sind.

Für die Komplexe der Liganden **4c** und **d** werden wesentlich einfachere  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet. Hier liegen pro Komplexkation  $[\text{NiBrL}]^+$  ( $\text{L} = \mathbf{4c, d}$ ) nur zwei chirale Phosphoratome vor. Es ist mit dem Auftreten von nur zwei Diastereomeren zu rechnen, die beide Spektren des Typs AA'BB' aufweisen sollten.

Das  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** (Abb. 1) läßt ca. 37 Signale erkennen, die den sich teilweise überlappenden Liniensätzen zweier AA'BB'-Spinsysteme entsprechen.

Bei der Fällung von **15** aus einer alkoholischen Lösung von **10** mit Natriumtetraphenylborat und anschließendem Umkristallisieren des dabei erhaltenen Produkts gelang es, eines der beiden Diastereomeren rein zu erhalten. Die Analyse des  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrums dieses Isomeren mit Hilfe des Computerprogramms LAOCOON III<sup>23)</sup> lieferte die notwendige Information, um das in Abb. 1 dargestellte  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches von **10** zuzuordnen und rechnerisch zu simulieren.

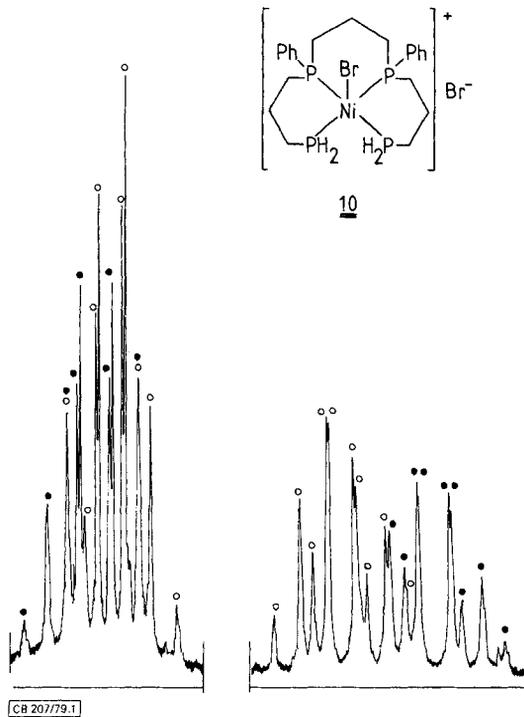


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Symbole  $\circ$  bzw.  $\bullet$  kennzeichnen die Zugehörigkeit der einzelnen Linien zu den  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektren der beiden Diastereomeren

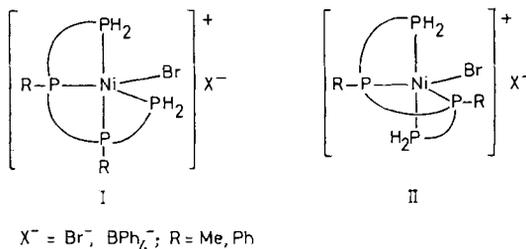
Der Vergleich von **10**, **15** und **16** zeigt, daß das jeweilige Anion einen deutlichen Einfluß auf die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten des gemeinsamen Kations  $[\text{NiBr}(\mathbf{4c})]^+$  ausübt. Der Ersatz des „koordinierenden“ Anions  $\text{Br}^-$  in **10** durch das „nichtkoordinierende“  $\text{BPh}_4^-$  bzw.  $\text{PF}_6^-$  in **15** bzw. **16** läßt nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen Unterschiede erwarten. Überraschend ist jedoch, daß Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  und chemische Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  von **15** und **16** noch deutlich voneinander verschieden sind. Inwieweit dafür schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den aciden  $\text{PH}_2$ -Gruppierungen des Kations und den F-Atomen des  $\text{PF}_6^-$ -Anions verantwortlich sind, läßt sich auf der Basis der bisherigen Untersuchungen nicht entscheiden.

Das Erscheinungsbild des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **11** entspricht dem von **10**.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die aus den UV/VIS-Spektren abgeleitete quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie von **10**, **11**, **15** und **16**. Bei trigonal-bipyramidaler Anordnung der vier Phosphoratome und des Bromid-Ions wäre für das stabilste Isomere (I) wegen der Unterscheidbarkeit von axialer und äquatorialer Lage der Liganden ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ ABCD zu erwarten.

Trigonal-bipyramidale Isomere wie II, die innerhalb eines Chelattrings  $\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{P}-\text{Ni}$  Valenzwinkel  $\text{PNiP}$  von  $120^\circ$  aufweisen, sind aufgrund von Ring-

spannungseffekten zu energiereich und sollen bei der Diskussion des Grundzustandes ausgeschlossen sein.



Dynamische Platzwechsellvorgänge am Nickel, wie sie bei analogen Komplexen einzähniger Phosphanliganden, z. B.  $[\text{NiX}(\text{Me}_3\text{P})_4]\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{BF}_4$ )<sup>24</sup> beobachtet wurden, unterliegen infolge Verknüpfung der P-Atome durch  $-\text{[CH}_2\text{]}_3$ -Brücken in **10**, **11**, **15** und **16** starken Einschränkungen. Bei Vorliegen der oben skizzierten trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie am Nickel ließe sich die Äquilibration der axialen und äquatorialen Positionen der Phosphoratome (und damit das Auftreten von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ AA'BB') nur durch die Einbeziehung der energiereichen Struktur II in einen im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch verlaufenden Berry-Pseudorotationsprozeß<sup>25</sup> erreichen.

Im Temperaturbereich von 20 bis  $-70^\circ\text{C}$  konnten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** (gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) keine Koaleszenzphänomene beobachtet werden. Das Erscheinungsbild des Spektrums erfährt eine geringfügige Veränderung, da die Differenz der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  der beiden Diastereomeren abnimmt.

Wir ordnen daher den Komplexen **10**, **11**, **15** und **16** eine statische quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie am Nickel zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann und Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Herrn Dr. D. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim (Harz), sowie Herrn Dr. H. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Überlassung zahlreicher Chemikalien. Triisopropylphosphit wurde von der Mobil Chemical Company, Richmond, USA kostenlos zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, sei für sein Interesse an dieser Arbeit gedankt.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.<sup>26</sup>. – UV/VIS-Spektren: 0.1- bzw. 1.0-cm-Küvetten, Spektralphotometer Acta III der Fa. Beckman. – Leitfähigkeitsmessungen: Konduktoskop der Fa. Metrohm, ca.  $10^{-3}\text{M}$  Lösungen.

Die Verbindungen  $\text{RP}(\text{OiPr})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) wurden nach Lit.<sup>27</sup> bzw. Lit.<sup>28</sup> dargestellt.

*Darstellung von 1a, 1b<sup>11</sup> und 1c<sup>10</sup>*: Die Phosphonigsäurediisopropylester  $\text{RP}(\text{OiPr})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ )<sup>14,27,28</sup> bzw. Triisopropylphosphit und Allylbromid wurden bei Raumtemp. in den in

Tab. 4 angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengegeben. Anschließend wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Destillation i. Vak. lieferte die reinen Produkte **1a–c**.

Tab. 4. Ansatzgrößen und Ausbeuten für die Darstellung von **1a–c**

	RP(OiPr) <sub>2</sub> g (mol)	Allylbromid g (mol)	Ausb. g (%)	Sdp.
<b>1a</b>	237.2 (1.05)	150.0 (1.24)	227.0 (97)	109°C/0.8 Torr
<b>1b</b>	33.3 (0.2)	29.4 (0.24)	30.0 (92)	85°C/5.0 Torr
<b>1c</b>	63.4 (0.3)	40.0 (0.33)	58.5 (95)	50°C/0.5 Torr

*Allylphenylphosphinsäure-isopropylester (1a)*

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P (224.25) Ber. C 64.28 H 7.64 Gef. C 64.06 H 7.50

*1,3-Propandiylibis(methylphosphinsäure-isopropylester), MeP(O)(OiPr)–[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–PMe(O)–(OiPr):* 59.8 g (0.36 mol) Methanphosphonigsäure-diisopropylester wurden mit 36 g (0.18 mol) 1,3-Dibrompropan 3 h auf 130°C erhitzt. Dabei destillierten 42.3 g (96 %) Isopropylbromid über. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile bei 100°C/0.1 Torr blieben 41.5 g (82 %) farbloser Feststoff zurück, der ohne weitere Reinigung für die Reduktion zu **2b** eingesetzt wurde.

*1,3-Bis(methylphosphino)propan (2b):* Die Lösung des vorstehend erhaltenen Esters in 200 ml Diethylether wurde im Verlauf von 1 h unter Eiskühlung zu einer Suspension von 11.0 g (0.29 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml Diethylether getropft. Nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß wurden 200 ml Wasser zuge tropft, und das Reaktionsgemisch wurde filtriert. Nach Abdestillieren des Ethers wurde das zurückbleibende **2b** i. Vak. destilliert. Sdp. 64°C/10 Torr (Lit.<sup>7)</sup> 88–90°C/13 Torr), Ausb. 12.7 g (68 %).

*Darstellung der Phosphaalkan-P-oxide:* Die Mischungen von **1a, b** oder **c** mit den in Tab. 5 angegebenen Mengen **2a** bzw. **b** wurden mit AIBN versetzt und 36 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile bei 100°C/0.1 Torr abgezogen. **3a–d** blieben als viskose, klare und farblose Öle in praktisch quantitativer Ausb. zurück.

*Synthese der Verbindungen 4a–d:* Die Lösungen von **3a, b, c** bzw. **d** (Mengen siehe Tab. 6) in 200 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung zu einer Suspension von überschüssigem LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml Diethylether getropft. Nach ca. 10 h Rühren wurden 200 ml Wasser zugegeben (Eiskühlung!), und das Reaktionsgemisch wurde filtriert. Nach Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck wurden alle flüchtigen Anteile bei 100°C/0.1 Torr abgezogen. **4a–d** fielen als farblose Öle an.

*4,8-Diphenyl-4,8-diphospha-1,11-undecandiol (5):* Zu einer Mischung von 12.1 g (46.5 mmol) **2a** und 150 mg AIBN wurden bei 50°C innerhalb 1 h 5.4 g (93 mmol) Allylalkohol getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 24 h bei 75°C und zog danach überschüssigen Allylalkohol bei 100°C/0.01 Torr ab. **5** fiel als viskoses, farbloses Öl an. Ausb. 17.5 g (100 %).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (376.4) Ber. C 67.01 H 8.03 P 16.46 Gef. C 66.92 H 7.97 P 16.03

*1,11-Dibrom-4,8-diphenyl-4,8-diphosphaundecan-4,8-dioxid (6):* Zur Lösung von 6.4 g (17 mmol) **5** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Eiskühlung und intensivem Rühren 5.34 g (34 mmol) Brom, gelöst in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, getropft. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemp. belassen. Zum Entfernen des gebildeten Bromwasserstoffs wurde die Lösung viermal mit je 20 ml einer gesättigten KHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Entfernen von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Wasser bei 20°C/0.01 Torr blieb ein kristallines farbloses Pulver zurück. Ausb. 7.7 g (85 %).

Tab. 5. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Verbindungen **3a-d**

g (mol) <b>1</b>	g (mol) <b>2</b>	AIBN g	Ausb. <b>3</b> g (mol)	Name von <b>3</b>	Summenformel (Molmasse)	C	H	P
41.0 <b>1a</b> (0.18)	19.0 <b>2a</b> (0.07)	0.20	51.7 (0.07)	1,13-Diisopropoxy-1,5,9,13-tetra-phenyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan-1,13-dioxid ( <b>3a</b> )	C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (708.8)	Ber. 66.09 Gef. 65.68	7.40 7.44	17.48 17.25
22.0 <b>1b</b> (0.14)	8.7 <b>2b</b> (0.06)	0.15	29.0 (0.06)	2,14-Diisopropoxy-6,10-dimethyl-2,6,10,14-tetra-phosphatridecan-2,14-dioxid ( <b>3b</b> )	C <sub>19</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (460.4)	Ber. 49.56 Gef. 50.06	9.63 9.70	
36.0 <b>1c</b> (0.17)	19.8 <b>2a</b> (0.08)	0.20	51.0 (0.08)	1,1,13,13-Tetraisopropoxy-5,9-diphenyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan-1,13-dioxid ( <b>3c</b> )	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> (672.7)	Ber. 58.92 Gef. 59.39	8.39 8.49	
15.0 <b>1c</b> (0.07)	4.7 <b>2b</b> (0.03)	0.10	19.0 (0.03)	1,1,13,13-Tetraisopropoxy-5,9-dimethyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan-1,13-dioxid ( <b>3d</b> )	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> (548.6)	Ber. 50.36 Gef. 50.40	9.55 9.62	

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung von **4a-d**

g (mol) <b>3</b>	g (mol) LiAlH <sub>4</sub>	Ausb. <b>4</b> g (%)	Name von <b>4</b>	Summenformel (Molmasse)	C	H	P
46.0 (0.06)	7.0 (0.18)	24.8 (68)	1,5,9,13-Tetra-phenyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan	C <sub>33</sub> H <sub>40</sub> P <sub>4</sub> (560.6)	Ber. 70.71 Gef. 70.34	7.19 6.85	22.10 22.13
28.0 (0.06)	5.0 (0.13)	17.2 (90)	6,10-Dimethyl-2,6,10,14-tetra-phosphatidecan	C <sub>13</sub> H <sub>32</sub> P <sub>4</sub> (312.3)	Ber. 50.00 Gef. 50.35	10.33 10.11	
50.2 (0.07)	10.0 (0.26)	21.8 (72)	5,9-Diphenyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> P <sub>4</sub> (408.4)	Ber. 61.76 Gef. 62.84	7.90 8.07	
18.8 (0.03)	3.9 (0.1)	7.6 (78)	5,9-Dimethyl-1,5,9,13-tetra-phosphatridecan	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> P <sub>4</sub> (284.2)	Ber. 46.48 Gef. 46.92	9.93 9.71	

Wird anstelle von  $\text{KHCO}_3$  Diethylaminopolystyrol zur Entfernung von HBr eingesetzt, so liegen die Ausbeuten an **6** bei ca. 100 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}_2$  (534.2) Ber. C 47.22 H 5.28 P 11.60 Gef. C 47.24 H 5.38 P 11.78

*1,13-Diisopropoxy-1,5,9,13-tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-1,5,9,13-tetroxid* (**7**): **6** [6.75 g (12.6 mmol)] wurde mit 8.6 g (38 mmol)  $\text{PhP}(\text{O}i\text{Pr})_2$  4 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei destillierte Isopropylbromid ab. Anschließend zog man bei  $150^\circ\text{C}/0.01$  Torr überschüssiges  $\text{PhP}(\text{O}i\text{Pr})_2$  sowie restliches Isopropylbromid ab. **7** fiel als farbloses kristallines Pulver an. Ausb. 9.4 g (100 %).

$\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{P}_4$  (740.7) Ber. C 63.24 H 7.08 P 16.73 Gef. C 62.64 H 6.94 P 16.42

*Reduktion von 7 zu 4a*: Zu einer Suspension von 5.4 g (7.3 mmol) **7** in 100 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung portionsweise mittels einer Einwurfbirne 2.0 g (53 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  gegeben. Anschließend wurde 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 50 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt. Die wäßr. Phase extrahierte man zweimal mit je 30 ml Ether und destillierte aus den vereinigten organischen Phasen alle flüchtigen Anteile ab. **4a** wurde durch Extraktion mit n-Hexan aus dem Rückstand gewonnen. Ausb. 2.2 g (54 %). Identifizierung durch NMR-Vergleich mit dem aus **3a** dargestellten Produkt.

#### Darstellung der Komplexe **8** – **16**

Zur Lösung von  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Ethanol bzw. der Suspension von Palladium(II)- oder Platin(II)-chlorid in 50 ml Dichlormethan wurde die Lösung der jeweiligen vierzähligen Liganden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft (Ansätze siehe Tab. 7). Nach 18 h Rühren zog man das Lösungsmittel bei  $25^\circ\text{C}/0.1$  Torr ab und reinigte die dabei als lockere rotbraun (Ni) bis gelb (Pd) bzw. farblos (Pt) anfallenden Komplexe durch Waschen mit ca. 100 ml Diethylether. Zur weiteren Reinigung kann aus Dichlormethan bei  $-40^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden. Die Lösung von **10** wurde mit 3.43 g (10 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  bzw. 1.63 g (10 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (in je 50 ml Ethanol) versetzt, der sich bildende Niederschlag auf einer Umkehrfritte abfiltriert und bei  $-40^\circ\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (36%) **15**, bzw. 1.8 g (89%) **16**.

Tab. 7. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe **8** – **14**

Ligand g (mmol)	Metallhalogenid g (mmol)	Ausb. g (%)	Farbe
0.6 (1.06) <b>4a</b>	0.29 (1.06) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.8 (97) <b>8</b>	rotbraun
0.58 (1.87) <b>4b</b>	0.51 (1.87) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.87 (89) <b>9</b>	rotbraun
1.32 (3.23) <b>4c</b>	0.88 (3.23) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.78 (88) <b>10</b>	rot
1.48 (5.19) <b>4d</b>	1.41 (5.19) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.4 (92) <b>11</b>	rot
1.47 (2.62) <b>4a</b>	0.46 (2.62) $\text{PdCl}_2$	1.85 (93) <b>12</b>	gelb
0.99 (3.18) <b>4b</b>	0.56 (3.18) $\text{PdCl}_2$	1.48 (95) <b>13</b>	hellgelb
1.05 (1.88) <b>4a</b>	0.50 (1.88) $\text{PtCl}_2$	1.45 (93) <b>14</b>	farblos

#### *Bromo(1,5,9,13-tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan- $P^1, P^5, P^9, P^{13}$ )nickel(II)-bromid* (**8**)

$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{NiP}_4$  (779.1) Ber. C 50.87 H 5.17 Br 20.51 P 15.90  
Gef. C 50.20 H 5.44 Br 20.52 P 15.42

#### *Bromo(6,10-dimethyl-2,6,10,14-tetraphosphapentadecan- $P^2, P^6, P^{10}, P^{14}$ )nickel(II)-bromid* (**9**)

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{NiP}_4$  (530.8) Ber. C 29.42 H 6.08 Br 30.11 Gef. C 29.81 H 6.09 Br 29.68

#### *Bromo(5,9-diphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan- $P^1, P^5, P^9, P^{13}$ )nickel(II)-bromid* (**10**)

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{NiP}_4$  (626.9) Ber. C 40.23 H 5.15 Br 25.49 Gef. C 40.37 H 5.37 Br 25.35

*Bromo(5,9-dimethyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-P<sup>1</sup>,P<sup>5</sup>,P<sup>9</sup>,P<sup>13</sup>)nickel(II)-bromid (11)*C<sub>11</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>NiP<sub>4</sub> (502.8) Ber. C 26.28 H 5.61 Br 31.79 Gef. C 26.73 H 5.70 Br 31.08*Chloro(1,5,9,13-tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-P<sup>1</sup>,P<sup>5</sup>,P<sup>9</sup>,P<sup>13</sup>)palladium(II)-chlorid (12)*C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Pd (737.9) Ber. C 53.72 H 5.46 P 16.79 Gef. C 53.65 H 5.77 P 16.55*Chloro(6,10-dimethyl-2,6,10,14-tetraphosphapentadecan-P<sup>2</sup>,P<sup>6</sup>,P<sup>10</sup>,P<sup>14</sup>)palladium(II)-chlorid (13)*C<sub>13</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Pd (489.6) Ber. C 31.89 H 6.59 Gef. C 33.49 H 7.08*Chloro(1,5,9,13-tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-P<sup>1</sup>,P<sup>5</sup>,P<sup>9</sup>,P<sup>13</sup>)platin(II)-chlorid (14)*C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Pt (826.6) Ber. C 47.95 H 4.88 Cl 8.58 P 14.99  
Gef. C 47.73 H 5.23 Cl 8.55 P 14.76*Bromo(5,9-diphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-P<sup>1</sup>,P<sup>5</sup>,P<sup>9</sup>,P<sup>13</sup>)nickel(II)-tetraphenylborat (15)*C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>BBrNiP<sub>4</sub> (866.2) Ber. C 62.40 H 6.05 P 14.30 Gef. C 62.17 H 6.06 P 14.12*Bromo(5,9-diphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan-P<sup>1</sup>,P<sup>5</sup>,P<sup>9</sup>,P<sup>13</sup>)nickel(II)-hexafluorophosphat (16)*C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>BrF<sub>6</sub>NiP<sub>5</sub> (692.0) Ber. C 36.45 H 4.66 Gef. C 36.93 H 4.66**Literatur**

- O. Stelzer in Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 9, S. 1, Herausg. E. J. Griffith und M. Grayson, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1977.
- R. B. King, J. C. Cloyd jr. und P. N. Kapoor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2226; T. A. DelDonno und W. Rosen, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8051 (1977).
- C. J. Pedersen und H. K. Frensdorf, Angew. Chem. **84**, 16 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 16 (1972).
- E. Weber und E. Vögtle, Kontakte (Merck), Heft 2/78, S. 16; E. Blasius, K. P. Janzen, W. Adrian, G. Klantke, R. Lorschneider, P. G. Maurer, B. V. Nguyen, T. Tren Nguyen, G. Scholten und J. Stockemer, Z. Anal. Chem. **284**, 337 (1977).
- T. E. Nappier jr., D. W. Meek, R. M. Kirchner und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4194 (1973); A. P. Gaughan, B. L. Haymore, J. A. Ibers, W. H. Myers, T. E. Nappier jr. und D. W. Meek, ebenda **95**, 6859 (1973); A. R. Gaughan und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **14**, 352 (1975); T. E. Nappier jr. und D. W. Meek, Inorg. Chim. Acta **7**, 235 (1973); M. C. Hall, B. T. Kilbourn und K. A. Taylor, J. Chem. Soc. A **1970**, 2539; J. A. McGinety, W. C. Payne und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6301 (1969).
- K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961); K. Issleib und W. Böttcher, Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. **6**, 179 (1976).
- K. Issleib und P. Thoraus, Phosphorus Sulfur **3**, 203 (1977).
- L. Maier, Helv. Chim. Acta **49**, 842 (1966).
- M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel und V. P. Wystrach, J. Org. Chem. **26**, 5138 (1961).
- M. H. Bride, W. A. W. Cummings und W. Pickles, J. Appl. Chem. **11**, 352 (1961).
- B. G. Liorber, M. B. Gozizov, Z. M. Khammatova und A. I. Razumov, Tr. Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst. **33**, 155 (1964) [Chem. Abstr. **65**, 736 h (1966)].
- F. Hein, K. Issleib und K. Rabold, Z. Anorg. Allg. Chem. **287**, 208 (1956); K. Issleib und G. Grams, ebenda **299**, 58 (1959).
- L. Horner, H. Oedinger und H. Hoffmann, Liebigs. Ann. Chem. **626**, 27 (1959); D. Hellwinkel in Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 219 ff., Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- A. W. Frank, Lit.<sup>13)</sup>, Bd. 4, S. 265.
- O. Stelzer und M. Baacke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- K. B. Yatsimirskii, M. I. Kabachnik, Z. A. Sheka, T. Ya. Medved, E. I. Sinyavskaya, M. A. Konstantinovskaya und S. A. Pisareva, Russ. Inorg. Chem. **20**, 1824 (1975).

- 17) *M. I. Kabachnik, T. Ya. Medved, S. A. Pisareva, E. I. Matrosov und P. V. Petrovskii*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 119 [Chem. Abstr. **78**, 159757j (1973)].
- 18) *R. K. Boggess und D. A. Zalko*, *J. Chem. Educ.* **52**, 649 (1975).
- 19) *G. Kortüm*, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 3. Aufl. S. 217 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- 20) *E. C. Alyea und D. W. Meek*, *Inorg. Chem.* **11**, 1029 (1972).
- 21) *K. Issleib und H. Weichmann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 33 (1968).
- 22) *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, S. 339 ff., Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1967.
- 23) *C. W. Haigh*, *Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971.
- 24) *M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Gleizes, C. Saint-Joly, J. Galy und A. E. Merbach*, *Inorg. Chem.* **17**, 3503 (1978).
- 25) *R. S. Berry*, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).
- 26) *O. Stelzer und N. Weferling*, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- 27) *F. W. Hoffmann und T. R. Moore*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1150 (1958); *P. Mastalerz*, *Rocz. Chem.* **38**, 61 (1964) [Chem. Abstr. **60**, 14535h (1964)].
- 28) *G. Kamai*, *Zh. Obshch. Khim.* **18**, 443 (1948) [Chem. Abstr. **42**, 7723 c (1948)]; *H. Goncalves, F. Mathis und R. Wolf*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1595.

[207/79]