

Oligophosphaalkane, II<sup>1)</sup>

## Tetra- und pentakoordinierte Komplexe $\alpha,\omega$ -PH-funktionaler Triphosphaalkane $H_2-nR_nP-[CH_2]_3-PR'-[CH_2]_3-PR_nH_2-n$

Michael Baacke, Sibbele Hietkamp, Stephen Morton und Othmar Stelzer \*

Fachbereich 9 – Anorganische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,  
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 12. Dezember 1980

Die Titel-Triphosphaalkane ( $n = 0-2$ ; R, R' = Me, Ph) (**3a-d**) wurden durch radikalische Addition primärer oder diskundärer Phosphane an die Allylgruppe der Ester R'P(O)(OiPr)-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und nachfolgende LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion der dabei erhaltenen Produkte dargestellt. **3b** (R = Me, R' = Ph,  $n = 1$ ) läßt sich durch Metallierung mit Methylolithium und Umsetzung des erhaltenen Phosphidophosphans mit Methyljodid in guter Ausbeute in das permethylierte Derivat Me<sub>2</sub>P-[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-PPh-[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-PMe<sub>2</sub> (**3e**) überführen. Die Liganden **3a-e** bilden mit NiBr<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O oder K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> Komplexe MX<sub>2</sub>L (**4-6**) (M = Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> oder Pt<sup>II</sup>; X = Cl, Br; L = **3a-e**), deren Konstitution durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, UV/VIS- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ermittelt wurde. Bei den Nickelkomplexen liegt ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen pentakoordiniertem NiX<sub>2</sub>L und quadratisch planarem [NiXL]<sup>+</sup> vor. Im Falle des Pd-Komplexes [PdCl<sub>2</sub>(**3b**)] (**5b**) spielt sich in Methanol-Lösung ein Isomerisierungsprozeß an den terminalen P-Atomen ab, der wahrscheinlich auf einer reversiblen Abspaltung von HCl beruht.

Oligophosphaalkanes, II<sup>1)</sup>

## Tetra- and Penta-Coordinate Complexes of $\alpha,\omega$ -PH-Functional Triphosphaalkanes $H_2-nR_nP-[CH_2]_3-PR'-[CH_2]_3-PR_nH_2-n$

The title triphosphaalkanes ( $n = 0-2$ ; R, R' = Me, Ph) (**3a-d**) were synthesized via free radical addition of primary or dissecondary phosphanes to the allyl group of the esters R'P(O)(OiPr)-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> and subsequent LiAlH<sub>4</sub> reduction of the products thus obtained. The permethyl derivative Me<sub>2</sub>P-[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-PPh-[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-PMe<sub>2</sub> (**3e**) of **3b** (R = Me, R' = Ph,  $n = 1$ ) may be obtained in good yields by treating **3b** with methylolithium and subsequent treatment of the phosphidophosphane formed with methyl iodide. These ligands form complexes MX<sub>2</sub>L (**4-6**) (M = Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>; X = Cl, Br; L = **3a-e**) by the reaction with NiBr<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub>, respectively. The structures of these coordination compounds have been investigated by means of conductivity measurements, UV/VIS- and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. In the case of the nickel compounds a solvent-dependent equilibrium between the penta-coordinate NiX<sub>2</sub>L and square-planar ionic species [NiXL]<sup>+</sup> has been established. In the case of the palladium complex, [PdCl<sub>2</sub>(**3b**)] (**5b**), an isomerization at the terminal P-atoms was observed. HCl-elimination/addition may be involved in this process.

Mehrzählige Phosphanliganden mit primären oder sekundären Phosphoratomen wurden bisher nur wenig untersucht<sup>2,3)</sup>. Die Funktionalität der PH-Gruppe läßt für

Chem. Ber. 114(1981)

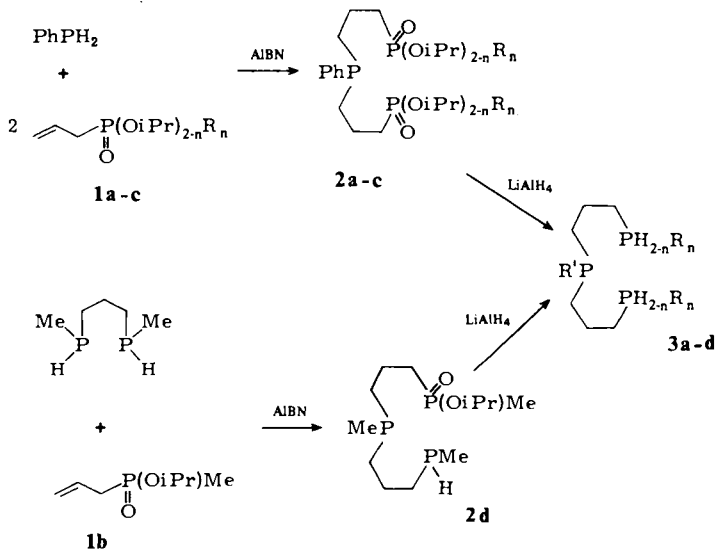
Komplexe dieser Liganden mit geeigneten Übergangsmetallen jedoch eine Fülle interessanter Aspekte erwarten, z. B. oxidative Addition der PH-Bindung, Bildung von Phosphidophosphan-Komplexen etc.

Bestimmte Liganden dieses Typs besitzen drei und mehr Asymmetriezentren (P-Atome) und erlauben die Synthese von reinen diastereomeren und enantiomeren Komplexverbindungen. Die von solchen Komplexen zu erwartende starke asymmetrische Induktion, z. B. bei homogenen Hydrierungen, ist von aktuellem Interesse<sup>4)</sup>.

In Fortführung unserer Arbeiten<sup>1)</sup> synthetisierten wir dreizählige Liganden des eingangs genannten Typs und studierten ihre Komplexbildungstendenz an einigen repräsentativen Beispielen.

### Synthese der Liganden $H_{2-n}R_nP-[CH_2]_3-PR'-[CH_2]_3-PR_nH_{2-n}$ ( $R = H, Me, Ph$ ; $R' = Ph, Me$ ; $n = 0, 1, 2$ )

Das von uns mit Erfolg für die Synthese diprimär- bzw. disekundär-ditertiärer Phosphane<sup>1)</sup> angewandte Verfahren bot sich auch für die Darstellung der oben genannten Liganden ( $n = 0$  und  $1$ ) an.



1	n R		2, 3	n R R'		
	a	b		a	b	c
a	0	-	a	0	-	Ph
b	1	Me	b	1	Me	Ph
c	1	Ph	c	1	Ph	Ph
			d	1	Me	Me

AIBN =  $\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitril)

Durch Addition des Allylphosphonsäureesters  $CH_2=CHCH_2P(O)(OiPr)_2$  (**1a**)<sup>5)</sup> bzw. Allylphenyl-<sup>1)</sup> oder Allylmethylphosphinsäure-isopropylesters<sup>6)</sup> (**1c, b**) an Phenylphosphan unter radikalischen Bedingungen ( $\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitril)) sind die Verbindungen **2a-c** in hohen Ausbeuten zugänglich. Setzt man das disekundäre Phos-

phan  $\text{MePH} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMeH}^{1,7)}$  in großem Überschuß mit **1b** um, so wird der unsymmetrische Ester **2d** erhalten. Die Bildung des Diphosphinsäureesterdiphosphans  $\text{Me}(\text{iPrO})(\text{O})\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{P}(\text{O})(\text{OiPr})_2\text{Me}^{1)}$  kann jedoch nicht vollständig unterdrückt werden (bis ca. 10% von **2d**). Die Reduktion der Verbindungen **2a-d** mit  $\text{LiAlH}_4$  in etherischer Lösung bzw. Suspension liefert die  $\alpha, \omega$ -PH-funktionellen Phosphane **3a-d** in guten Ausbeuten.

Versuche, das tertiär-diprimäre Phosphan  $\text{H}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PH}_2$  durch radikalische Addition von Diethylphosphit<sup>8)</sup> an Diallylmethylphosphan<sup>9)</sup> und nachfolgende Reduktion des Phosphonats  $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O}) - [\text{CH}_2]_3]_2\text{PMe}$  mit  $\text{LiAlH}_4$  darzustellen, führten nicht zum Erfolg. Die radikalische Addition verlief auch nach

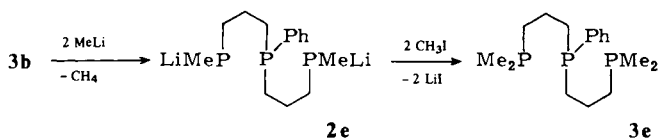
Tab. 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen **2-6** (Lösungsmittel Dichlormethan; I, II, III = Isomeres I, II bzw. III)

	$\text{PR}_n\text{H}_{2-n}$ (A/B)	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$ PR' <sup>b)</sup> (C)	O = P	<sup>1</sup> J <sub>PH</sub>	Kopplungskonstanten [Hz]		
					<sup>2</sup> J <sub>PA<sub>A</sub>B</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PA<sub>A</sub>C</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PB<sub>B</sub>C</sub>
<b>2a</b>		-27.8	+29.2				
<b>2b</b>		-26.91	+51.15				
<b>2c</b>		-27.4	+40.1				
<b>2d</b>	-84.1	-43.2	+48.9	189 (d)			
<b>3a</b>	-135.6	-26.5		194 (t)			
<b>3b</b>	-84.65	-24.8					
<b>3c</b>	-54.4 <sup>c)</sup> , -54.8	-28.1		197 (d)			
<b>3d</b>	-84.3	-43.0		193 (d)			
<b>3e</b>	-53.4	-26.5					
<b>4a</b>	-69.5	-0.9				82.0 <sup>e)</sup>	
<b>4b</b>	I <sup>e)</sup> -42.1	-8.2				-88.3	
	II <sup>e)</sup> -44.9	-20.7				-78.0	
	III <sup>f)</sup> -40.5, -49.2	-13.7			+303.2	-79.1	-85.5
<b>4c</b>	Stark verbreiterte Linien im Bereich von 5-28 ppm <sup>d)</sup>						
<b>4d</b>	I <sup>e)</sup> -31.4	-11.6				-89.6	
	II <sup>e)</sup> -37.6	-21.2				-80.5	
	III <sup>f)</sup> -31.1, -42.0	-15.8			+296.6	-86.5	-84.0
<b>4e</b>	-17.7	-12.0				81.8	
	-28.6 <sup>g)</sup>	-17.4 <sup>g)</sup>				87.4 <sup>g)</sup>	
<b>5b</b>	I <sup>e)</sup> -42.6	+5.7				-24.4	
	-42.7 <sup>g)</sup>	+4.2 <sup>g)</sup>				-28.9 <sup>g)</sup>	
	II <sup>e)</sup> -48.9	+2.7				-22.2	
	-49.2 <sup>g)</sup>	+1.5 <sup>g)</sup>				-27.7 <sup>g)</sup>	
	III <sup>f)</sup> -50.9, -40.7	+3.9			+413.9	-23.7	-24.5
	-51.4 <sup>g)</sup> , -40.7 <sup>g)</sup>	+2.4 <sup>g)</sup>			+431.2 <sup>f, g)</sup>	-24.7 <sup>g)</sup>	-31.9 <sup>g)</sup>
<b>5e</b>	-19.8	+2.5				24.0	
	-20.9 <sup>g)</sup>	+1.7 <sup>g)</sup>				28.8 <sup>g)</sup>	
<b>6b</b>	I <sup>e, h)</sup> -32.5	-8.8				-26.9	
	II <sup>e, i)</sup> -40.9	-10.5				-27.2	
	III <sup>f, j)</sup> -30.6	-10.1			+383.7	-25.4	-28.7

a) A, B: terminale P-Atome, C: mediales P-Atom. - b) R' = Me, Ph. - c) Diastereomere. - d) Konnte nicht analysiert werden. - e) Symmetrisches Spinsystem AB<sub>2</sub>, A = B. - f) Spinsystem ABC. - g) Lösungsmittel Methanol. - h) <sup>1</sup>J<sub>Pt,PA</sub> = 2091.0, <sup>1</sup>J<sub>Pt,PC</sub> = 3056.8 Hz. - i) <sup>1</sup>J<sub>Pt,PA</sub> = 2148.5, <sup>1</sup>J<sub>Pt,PC</sub> = 3286.0 Hz. - j) <sup>1</sup>J<sub>Pt,PA</sub> = 2102.0, <sup>1</sup>J<sub>Pt,PB</sub> = 2134.6, <sup>1</sup>J<sub>Pt,PC</sub> = 3041.1 Hz.

längerer Reaktionszeit nur teilweise und unter Bildung zahlreicher Nebenprodukte. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts war außerordentlich linienreich und nicht interpretierbar.

Die Verfügbarkeit der reaktiven PH-Gruppierungen in den  $\alpha,\omega$ -PH-funktionellen Triphosphaalkanen erlaubt eine Abwandlung des ursprünglichen Liganden im gewünschten Sinne, wie am Beispiel von **3b** gezeigt werden konnte. Die Metallierung von **3b** bei Raumtemperatur führt zum Phosphidophosphan **2e**. Wird dieses mit Methyljodid bei  $-25^\circ\text{C}$  umgesetzt, so erhält man **3e** in 92proz. Ausbeute. Daneben bildet sich in geringer Menge eine Substanz, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf das Vorliegen von Phosphoniumsalzen, z. B.  $[\text{Me}_3\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PPh} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe}_2]^+ \text{I}^-$  hindeutet.

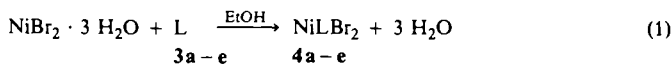


Der Vorteil dieses Verfahrens zur Synthese von Liganden des Typs **3e** gegenüber den in der Literatur<sup>10</sup>) beschriebenen besteht darin, daß, ausgehend von **3b**, nach Belieben unterschiedliche Reste anstelle von H an den terminalen P-Atomen eingeführt werden können.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2a**–**3e** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### Nickel(II)-Komplexe der Liganden **3a**–**e**

Nickel(II)-bromid bildet mit den Liganden **3a**–**e** in alkoholischer Lösung Komplexe der Zusammensetzung  $\text{NiLBr}_2$  ( $\text{L} = \text{3a-e}$ ), die intensiv braunrot bis dunkelbraun sind.



Der Komplex **4a** mit dem diprimär-tertiären Phosphanliganden **3a** neigt wie analoge Komplexe primärer Phosphane  $\text{RPH}_2$ <sup>11)</sup> zur Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Die Komplexe **4a**–**e** sind im Gegensatz zu analogen Komplexen primärer bzw. sekundärer Phosphane  $\text{NiL}_n\text{X}_2$ <sup>12)</sup> ( $n = 3$ ) selbst in sehr verdünnten ( $\approx 10^{-4} \text{ M}$ ) Lösungen stabil. Der Chelateffekt der dreizähligen Liganden **3a**–**e** erhöht die Komplexstabilität. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Dichlormethanlösungen von **4a**–**e** weisen diese Komplexe als Nichtelektrolyte aus, während sie in Methanol als 1:1-Elektrolyte vorliegen (Tab. 2). Durch geeignete Wahl der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels kann offensichtlich das Gleichgewicht (2) auf die linke oder rechte Seite verschoben



werden. In Übereinstimmung damit unterscheiden sich die UV/VIS-Spektren (Tab. 3) der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen und Methanol-Lösungen der Komplexe **4a**–**e** in charakteristischer Weise (Abb. 1). Die Methanol-Lösungen sind orange gefärbt und weisen eine intensive Bande bei ca. 400 nm auf, während die braunroten Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  drei Banden bei ca. 420, 470 und 650–590 nm zeigen (Tab. 3).

Tab. 2. Elektrische Leitfähigkeiten  $\lambda_m$  [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ] der Komplexe 4 – 6 (gemessen bei 20°C)

	Dichlormethan		$\lambda_m$	Methanol		
	$\lambda_m$	$c \cdot 10^3$		$c \cdot 10^3$	$\lambda_m$	$c \cdot 10^3$
<b>4a</b>	1.1	1.0	94	1.0		
<b>4b</b>	0.6	7.2	77	1.65		
<b>4c</b>	1.0	1.0	91	1.0		
<b>4d</b>	1.4	1.0	87	1.0		
<b>4e</b>	0.24	22.3	29.3	6.68	61.5	0.28
			31.8	4.71	73.5	0.23
			52.5	1.17	79.8	0.12
			54.5	0.67		
			44.2	42.62		
<b>5b</b>	2.3	33.95	64.9	6.02		
			75.9	1.20		
			78.7	0.26		
<b>5e</b>	3.3	43.04	40.1	128.00	74.2	1.66
			46.8	64.00	79.3	0.67
			58.7	16.62	80.0	0.17
			67.2	6.65		
			103.6	0.75		
<b>6b</b> [NBu <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Br <sup>-a)</sup>	10.6	2.8	103.6	0.75		
[NBu <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-a)</sup>	24.4	1	90.8	1.1		

a) Eigene Messung; zum Vergleich mit aufgenommen.

Tab. 3. UV/VIS-Spektren der Komplexe 4a – e (ca.  $10^{-3}$  M Lösungen, molare dekadische Extinktionskoeffizienten in Klammern, Werte in nm)

	Dichlormethan	Methanol
<b>4a</b>	590 (Sch) <sup>a)</sup> , 465 (865), 410 (820)	390 (1095)
<b>4b</b>	590 (460), 480 (720), 405 (700)	398 (410) (?)
<b>4c</b>	645 (305), 475 (Sch) <sup>a)</sup> , 425 (795)	405 (780)
<b>4d</b>	595 (395), 470 (725), 408 (650)	415 (850)
<b>4e</b>	610 (450), 480 (675), 415 (640)	420 (650)

a) Sch = Schulter

Diese Banden lassen sich anhand eines Orbitalenergieschemas für  $C_s$ -Mikrosymmetrie am Nickel<sup>13)</sup> erklären (Abb. 1). Bei dieser Symmetrie sind vier spinerlaubte Übergänge  $\nu_1$  bis  $\nu_4$  möglich. Davon werden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  beobachtet, während der Übergang  $\nu_4$  von Charge-Transferbanden überdeckt wird. Die Aufspaltung der  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ -Orbitale wird bei 4a – e bereits bei Raumtemperatur beobachtet, während sie bei Ni[PPh(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> erst im Tieftemperaturspektrum (77 K) auftritt<sup>14)</sup>. Die für 4a – e beobachteten UV/VIS-Spektren stimmen hinsichtlich Zahl, Lage und relativer Intensität der Ligandenfeldbanden gut mit dem für Ni{PhP[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>AsMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}(CN)<sub>2</sub> beobachteten überein. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für diese Komplexverbindung eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung ( $C_2v$ -Symmetrie)<sup>15)</sup>.

Die UV/VIS-Spektren von 4a – e in Methanol sind andererseits denen anderer Komplexe mit  $C_{2v}$ -Symmetrie bei planarer Anordnung der Liganden hinsichtlich Lage und

Intensität der Banden sehr ähnlich<sup>16-19</sup>. Die nach Gleichung (2) in Methanol gebildeten Kationen  $[\text{NiLBr}]^+$  dürften daher wohl eine mit dem Nickelatom coplanare Anordnung der Ligandenatome P und Br aufweisen.

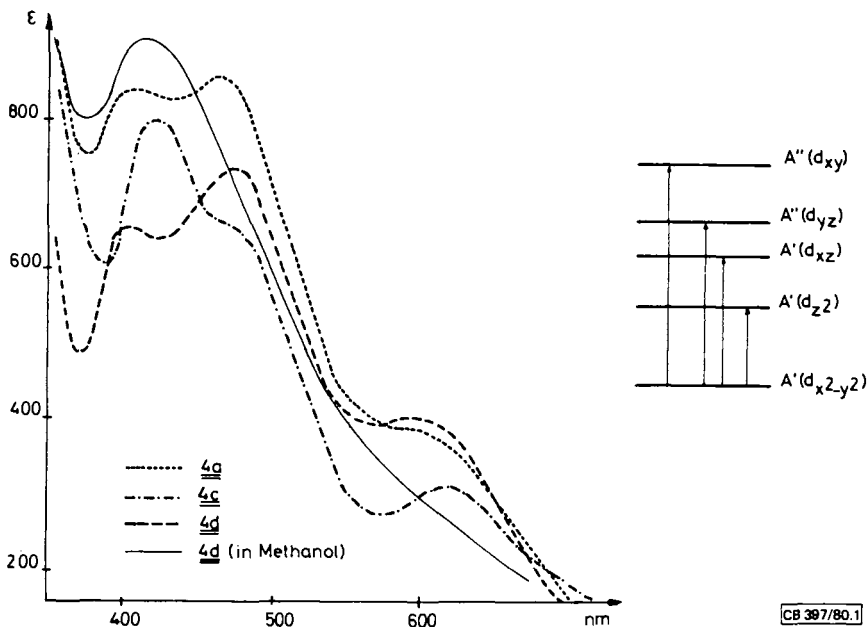


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Komplexe **4a**, **c**, **d** und Orbitalenergieschema für Mikrosymmetrie  $C_s$

Das 32.2-MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a**, gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist vom  $\text{AX}_2$ -Typ (Tab. 1) und unterliegt bis  $-80^\circ\text{C}$  keinen Änderungen. Für eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung ( $C_s$ -Symmetrie) sind zwei Isomere für **4a** zu erwarten („cis“- bzw. „trans“-Stellung der Ph-Gruppe zum apikalen Br-Atom), die jeweils ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ  $\text{AX}_2$  aufweisen sollten.

Die Beobachtung nur eines  $\text{AX}_2$ -Liniensatzes kann auf einen im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch verlaufenden inter- bzw. intramolekularen Platzwechsel (analog zur Berry-Pseudorotation<sup>20</sup>) der Bromliganden zurückgeführt werden. Das Vorliegen nur eines Isomeren mit einer statischen Koordinationsgeometrie am Ni ist jedoch nicht auszuschließen. Die Größenunterschiede zwischen  $^2J_{\text{PP}}$  (*cis*) und  $^2J_{\text{PP}}$  (*trans*) deuten jedoch eher auf eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung hin (mit den drei P-Atomen in basaler Position).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4e** ist sowohl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - als auch in Methanol-Lösung vom Typ  $\text{AB}_2$ <sup>21</sup>). Entsprechend der unterschiedlichen Koordination am Ni-Atom in den beiden Lösungsmitteln findet man verschiedene Werte für  $\delta_{\text{P}}$  und  $^2J_{\text{PP}}$  (Tab. 1).

Die Komplexe **4b** und **d** (gelöst in Dichlormethan) zeigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 2), die sich als die Kombination der Liniensätze eines  $\text{ABC}$ - $^{22}$  und zweier  $\text{AB}_2$ -Spektren $^{21}$  interpretieren lassen.

**4b** und **d** existieren also jeweils in Form eines unsymmetrischen (III) und zweier symmetrischer Isomeren (I, II).

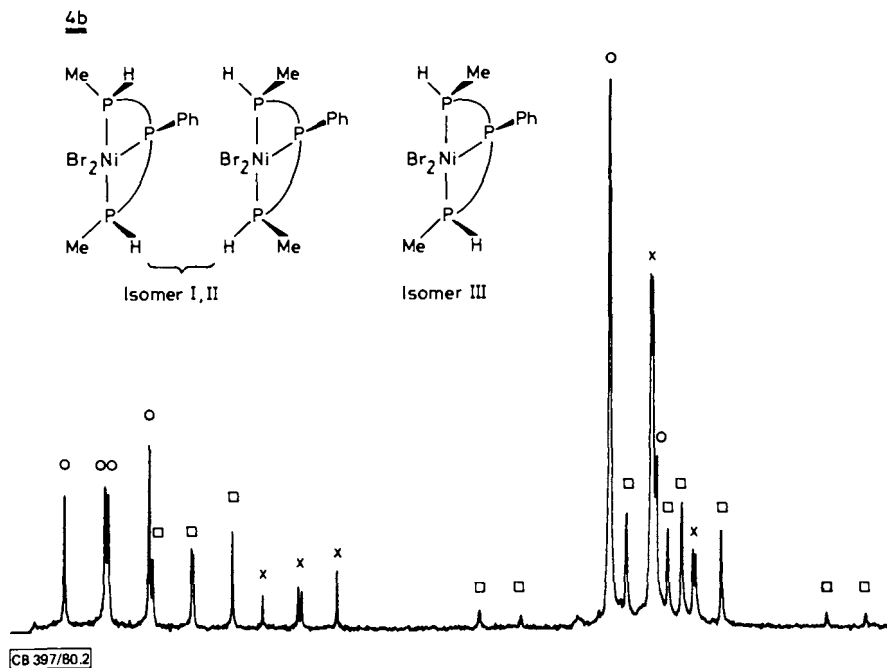


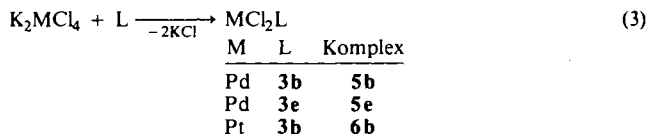
Abb. 2. 30-MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b**, gelöst in Dichlormethan  
 ○ Isomeres I, × Isomeres II, □ Isomeres III

Im Falle einer statischen quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie am Nickel ( $C_2$ -Symmetrie) wären sechs Isomere zu erwarten, bei Vorliegen dynamischen Verhaltens (s. o.) jedoch nur drei. Die gleiche Zahl von Isomeren würde im Falle statischer trigonal-bipyramidaler Koordination auftreten. Eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer dieser Strukturen von **4b** und **d** ist auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich, jedoch scheinen die großen Unterschiede zwischen  $^2J_{\text{PP}}$  (*cis*) und  $^2J_{\text{PP}}$  (*trans*) für eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung zu sprechen.

### Palladium- und Platinkomplexe des Liganden **3b**

Die Komplexbildungstendenz der eingangs beschriebenen Liganden gegenüber 4d- und 5d-Metallen wurde repräsentativ an **3b** und **e** studiert. Um die Elektronenkonfiguration des Koordinationszentrums im Vergleich zu  $\text{Ni}^{\text{II}}$  konstant zu halten, wählten wir Pd und Pt (in der Oxidationsstufe II) als 4d- und 5d-Elemente.

In alkoholischer Suspension reagieren  $K_2PdCl_4$  und  $K_2PtCl_4$  mit **3b** bzw. **3e** unter KCl-Abspaltung und Bildung von **5b** bzw. **5e** und **6b**.

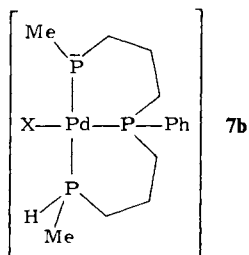


**5b** und **e** zeigen in Dichlormethan nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, liegen in Methanol dagegen offensichtlich als 1:1-Elektrolyte vor (Tab. 2). Entsprechendes gilt für **6b**. Jedoch sind dessen Werte in  $CH_2Cl_2$  etwas größer, was auf eine teilweise Dissoziation in  $[PtCl(3b)]^+$  und  $Cl^-$  hindeutet.

Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **5b** und **6b** zeigen das Vorliegen dreier Diastereomere an. Es werden wie bei den analogen Nickelverbindungen **4b** und **d** die Spektren zweier  $AB_2$ -<sup>21)</sup> und eines ABC-Spinsystems<sup>22)</sup> beobachtet. Wie im Falle der Nickelverbindungen **4b** und **d** bereits erwähnt, sind auch bei den Pd-Verbindungen  $^2J_{PP}$  (*cis*) und  $^2J_{PP}$  (*trans*) deutlich verschieden. Im Falle von **6b** treten zusätzlich  $^{195}Pt$ - $^{31}P$ -Kopplungen auf (Tab. 1). Der Einfluß des Lösungsmittels auf die NMR-Parameter ( $\delta_P$  und Kopplungskonstanten) ist, wie Tab. 1 zeigt, gering. Dies gilt auch für **5e**, das sowohl in  $CH_2Cl_2$ - als auch Methanol-Lösung Spektren vom Typ  $AB_2$ <sup>21)</sup> aufweist. Diese Beobachtung spricht für eine koplanare Anordnung der Donoratome des dreizähligen Liganden und Br in den Komplexen **5b**, **6b** und **5e**.

An frisch bereiteten Lösungen umkristallisierter Proben von **5b** und **6b** in Methanol wurde im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet, daß sich das Verhältnis der Isomeren I–III (entsprechend Abb. 2) im Verlauf von ca. 24 h bis zum Erreichen eines konstanten Wertes verändert. Löst man **5b** in reinem  $C_2H_5OD$ , so findet ein langsamer H/D-Austausch statt, wie  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die P-H-Kopplung verschwindet, es tritt eine P-D-Kopplung auf. Wird das  $C_2H_5OD$  abgezogen und der dabei erhaltene Festkörper in  $C_2H_5OH$  gelöst, so zeigt diese Lösung nach einigen Stunden ein  $^{31}P$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum, das mit dem einer Lösung von **5b** in  $C_2H_5OH$  übereinstimmt. Die PH-Gruppe in **5b** verfügt also über eine deutliche Acidität. Wir nehmen daher an, daß der beobachtete Isomerisierungsprozeß von **5b** an den terminalen P-Atomen über eine reversible Abspaltung von HCl verläuft.

Wir zeigten kürzlich<sup>23,24)</sup>, daß die Anordnung der Substituenten an Phosphido-P-Atomen ( $-\bar{P}R_2$ ) effektiv planar und damit im Falle unterschiedlicher Reste prochiral ist. Dies kann einerseits durch eine statisch planare Anordnung oder eine rasche Inversionsbewegung am P-Atom bedingt werden.





Die Reprotonierung des Phosphidokomplexes **7b** führt unter diesen Voraussetzungen zur Isomerisierung an den terminalen P-Atomen in Komplexen des Typs **5b**. Dieser interessante Aspekt der Koordinationschemie  $\alpha,\omega$ -PH-funktioneller Oligophosphane ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Die Proben der Nickel(II)-Verbindung **4b**, die den gleichen Liganden (**3b**) wie **5b** enthält, zeigen weder in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - noch in Methanol-Lösung – selbst über längere Zeiträume (2–3 Tage) hinweg – eine Änderung des Isomerenverhältnisses. Wir führen diesen Unterschied auf die geringere Acidität der PH-Gruppen in **4b** zurück. Damit in Übereinstimmung steht die Beobachtung, daß **5b** außerordentlich leicht HCl abspaltet (selbst ohne Zuhilfenahme von organischen Basen), während HBr-Abspaltung bei **4b** nur mit Basen eintritt.

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.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen siehe Lit.<sup>1)</sup>. – UV/VIS-Spektren: 0.1- bzw. 1.0-cm-Küvetten, Spektralphotometer Acta III und Acta V der Fa. Beckman. – Leitfähigkeitsmessungen: Konduktoskop der Fa. Knick. – NMR-Spektren: FT 80 A der Fa. Varian. – Die Verbindungen **1a–c** sowie MeHP –  $[\text{CH}_2]_3$  – PMeH und PhPH<sub>2</sub> wurden nach Lit.<sup>1)</sup> bzw. Lit.<sup>25)</sup> dargestellt.

*Darstellung von 2a–c:* Phenylphosphan wurde in den in Tab. 4 angegebenen Mengen mit den entsprechenden Allylverbindungen **1a–c** vermischt, mit ca. 1 g  $\alpha,\alpha'$ -Azobis(isobutyronitril) (AIBN) versetzt und anschließend unter kräftigem Rühren 36 h auf 70 °C erhitzt. Danach wurden bei 0.01 Torr/100 °C alle flüchtigen Anteile abgezogen. Die Produkte blieben als viskose, klare und farblose Öle (**2a, b**) bzw. kristallisierte Feststoffe (**2c**) in praktisch quantitativer Ausb. (bezogen auf PhPH<sub>2</sub>) zurück.

*Darstellung von 2d:* Eine Mischung aus 20 g (0.15 mol) 1,3-Bis(methylphosphino)propan<sup>1)</sup>, 5.4 g (0.03 mol) Allylmethylphosphinsäure-isopropylester (**1b**)<sup>1)</sup> und 100 mg AIBN wurde 36 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Phosphans erhielt man 10.5 g eines farblosen Öls. Wie das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte, enthielt das Rohprodukt neben **2d** geringe Mengen des Diesterdiphosphans Me(iPrO)(OP) –  $[\text{CH}_2]_3$  – PMe –  $[\text{CH}_2]_3$  – PMe –  $[\text{CH}_2]_3$  – P(O)(OiPr)Me<sup>1)</sup>. Eine destillative Trennung ist aufgrund der geringen Flüchtigkeit beider Verbindungen nicht möglich. Das Rohprodukt wurde daher direkt zur Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> eingesetzt.

*Reduktion der Ester 2a–d mit LiAlH<sub>4</sub>:* Die Lösungen der jeweiligen Ester in ca. 200 ml Diethylether (bzw. Tetrahydrofuran im Falle von **2b**) wurden innerhalb 1 h bei Raumtemp. zu einer Suspension von LiAlH<sub>4</sub> in ca. 500 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 12 h unter Rückfluß gerührt. Danach wurde mit soviel Wasser hydrolysiert, bis die festen Bestandteile des Reaktionsgemisches rein weiß wurden und sich gut absetzten. Man filtrierte ab und wusch den Rückstand mehrmals mit Ether (ca. 200 ml). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels fielen die Phosphane als farblose Öle an, die durch Hochvakuumdestillation (10<sup>-4</sup> Torr/120–140 °C) gereinigt werden konnten. Ausbeuten und Ansätze: Tab. 5.

Tab. 4. Ansatzgrößen, Ausbeuten und Analysen für die Darstellung von **2a-d**

	1 [g (mol)]	Phosphan g (mol)	Ausb. g (%)	Name von 2	Summenformel (Molmasse)	C	H	P
<b>2a</b>	37.0 (0.179) <b>1a</b>	9.6 (0.087) PhPH <sub>2</sub>	45.5 (100)	1,1,9,9-Tetraisopropoxy-5-phenyl-1,5,9-triphosphanon-1,9-dioxid	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> O <sub>8</sub> P <sub>3</sub> (522.5)	Ber. 55.17 Gef. 55.30	8.86 8.77	
<b>2b</b>	81.1 (0.5) <b>1b</b>	25.0 (0.23) PhPH <sub>2</sub>	99.8 (95)	2,10-Diisopropoxy-6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan-2,10-dioxid				
<b>2c</b>	50.0 (0.223) <b>1c</b>	11.9 (0.108) PhPH <sub>2</sub>	60.4 (100)	1,9-Diisopropoxy-1,5,9-triphenyl-1,5,9-triphosphanon-1,9-dioxid	C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> (558.6)	Ber. 64.51 Gef. 63.75	7.40 7.33	16.64 16.74
<b>2d</b>	5.4 (0.03) <b>1b</b>	20.0 (0.15) (MePH) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8.7 <sup>a)</sup> (98)	2-Isopropoxy-6-methyl-2,6,10-triphosphaundecan-2-oxid				

a) Vermengt mit [(iPrO)Me(O)PC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>PMel]<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.Tab. 5. Ansätze, Ausbeuten und Analysen für die Darstellung der Verbindungen **3a-d**

	Ester 2 g (mol)	LiAlH <sub>4</sub> g (mol)	Ausb. g (%)	Name von 3	Summenformel (Molmasse)	C	H	P
<b>3a</b>	30.1 (0.057) <b>2a</b>	7.0 (0.184)	13.6 (92)	5-Phenyl-1,5,9-triphosphanon	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> P <sub>3</sub> (258.2)	Ber. 55.82 Gef. 55.93	8.20 8.12	
<b>3b</b>	43.4 (0.1) <b>2b</b>	11.4 (0.3)	18.6 (65)	6-Phenyl-2,6,10-triphosphaundecan	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> P <sub>3</sub> (286.3)	Ber. 58.74 Gef. 58.75	8.74 8.53	
<b>3c</b>	52.2 (0.093) <b>2c</b>	8.5 (0.224)	28.4 (74)	1,5,9-Triphenyl-1,5,9-triphosphanon	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> P <sub>3</sub> (410.4)	Ber. 70.24 Gef. 70.02	7.12 6.96	22.64 22.74
<b>3d</b>	8.7 <sup>a)</sup> <b>2d</b>	3.5 (0.09)	3.2 (43)	6-Methyl-2,6,10-triphosphaundecan	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> P <sub>3</sub> (224.2)	Ber. 48.21 Gef. 48.27	10.34 10.25	

a) Verunreinigt mit [(iPrO)Me(O)PC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>PMel]<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

**2,10-Dimethyl-6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan (3e):** Eine Lösung von 9.3 g (33 mmol) **3b** in Tetrahydrofuran wurde mit 1.5 g (68 mmol) Methylolithium (in Diethylether) umgesetzt. Nach Abkühlen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gab man 9.4 g (66 mmol) Methyljodid, gelöst in Diethylether, zu. Danach wurden bei dieser Temp. alle flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr abgezogen, und es wurde auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Zugabe von Toluol zum Rückstand wurde mit Wasser unterschichtet, um bei der Reaktion gebildetes LiI abzutrennen. Aus der Toluolphase wurde das Lösungsmittel bei  $20^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr entfernt. Man erhielt **3e** als farblosen Feststoff, der bei  $120-125^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  Torr destilliert wurde. Ausb. 9.4 g (92%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{P}_3$  (314.3) Ber. C 61.76 H 9.30 Gef. C 61.33 H 9.41

Zusammen mit der wäßrigen Phase verblieb eine kleine Menge (ca. 0.5 g) eines öligen Produkts, dessen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf das Vorliegen von Phosphoniumsalzen, z.B.  $[\text{Me}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{PPhC}_3\text{H}_6\text{PMe}_3]^+ \text{I}^-$ , hinwies ( $\delta_{\text{P}} = 25.7$ ).

**Darstellung der Komplexe 4a – e:** Zur Lösung des jeweiligen Liganden in 50 ml Ethanol wurde unter kräftigem Rühren im Verlauf von 2 h etwa die stöchiometrische Menge von  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 100 ml Ethanol, gegeben (Tab. 6). Zunächst trat eine hellrot-orange Färbung der Reaktionslösung auf, die im Verlauf der weiteren Zugabe nach intensiv Dunkelrot umschlug. Das Lösungsmittel wurde bei  $20^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr abgezogen, und die verbleibenden Rohprodukte wurden bei  $20^{\circ}\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether oder 1,2-Dichlorpropan umkristallisiert. Hierbei blieb im Falle von **4b** eines der drei Isomeren (ABC-Typ) in Lösung, die beiden anderen symmetrischen ( $\text{AB}_2$ -Typ) kristallisierten aus.

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe 4 – 6

Ligand g (mmol)	Metallhalogenid g (mmol)	Ausbeute g (%)	Farbe
1.33 (5.14) <b>3a</b>	1.40 (5.14) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	2.3 (94) <b>4a</b>	schwarzbraun
5.00 (17.5) <b>3b</b>	4.70 (17.5) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	7.2 (82) <b>4b</b>	schwarzbraun
2.26 (5.50) <b>3c</b>	1.50 (5.50) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3.2 (93) <b>4c</b>	rotbraun
1.65 (7.34) <b>3d</b>	2.0 (7.34) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3.1 (95) <b>4d</b>	rotbraun
2.29 (7.29) <b>3e</b>	1.79 (7.23) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3.0 (78) <b>4e</b>	dunkelbraun
1.82 (6.36) <b>3b</b>	2.12 (6.49) $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	1.46 (50) <b>5b</b>	bläßgelb
2.37 (7.54) <b>3e</b>	2.41 (7.38) $\text{K}_2\text{PdCl}_4$	3.45 (95) <b>5e</b>	bläßgelb
0.52 (1.82) <b>3b</b>	0.71 (1.88) $\text{K}_2\text{PtCl}_4$	0.92 (92) <b>6b</b>	farblos

*Dibromo(5-phenyl-1,5,9-triphosphanonan- $P^1, P^5, P^9$ )nickel(II) (4a)*

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{NiP}_3$  (476.8) Ber. C 30.23 H 4.44 Gef. C 31.48 H 4.56

*Dibromo(6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan- $P^2, P^6, P^{10}$ )nickel(II) (4b)*

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{NiP}_3$  (504.7) Ber. C 33.32 H 4.95 Br 31.67 Gef. C 33.54 H 5.29 Br 31.36

*Dibromo(1,5,9-triphenyl-1,5,9-triphosphanonan- $P^1, P^5, P^9$ )nickel(II) (4c)*

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NiP}_3$  (628.9) Ber. C 45.83 H 4.65 P 14.77 Gef. C 45.81 H 4.90 P 14.76

*Dibromo(6-methyl-2,6,10-triphosphaundecan- $P^2, P^6, P^{10}$ )nickel(II) (4d)*

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NiP}_3$  (442.7) Ber. C 24.42 H 5.24 P 20.99 Gef. C 24.56 H 5.22 P 20.13

*Dibromo(2,10-dimethyl-6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan- $P^2, P^6, P^{10}$ )nickel(II) (4e)*

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NiP}_3$  (532.8) Ber. C 36.07 H 5.49 Br 29.99 Gef. C 35.58 H 5.48 Br 29.62

**Darstellung der Komplexe 5b, e und 6b:** In die Suspension von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  oder  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in 50 ml Ethanol wurden die etwa stöchiometrischen Mengen der jeweiligen Liganden getropft (Tab. 6).

Nach 24 h Reaktionszeit wurde von gebildetem KCl abfiltriert und das Filtrat bei 20°C/0.1 Torr bis zur Trockene eingengt. Die Rohprodukte wurden aus Ethanol/Ether oder Dichlormethan/Ether bei -23°C umkristallisiert.

*Dichloro(6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan-P<sup>2</sup>,P<sup>6</sup>,P<sup>10</sup>)palladium(II) (5b)*

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Pd (463.6) Ber. C 36.27 H 5.44 Gef. C 34.59 H 5.46

*Dichloro(2,10-dimethyl-6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan-P<sup>2</sup>,P<sup>6</sup>,P<sup>10</sup>)palladium(II) (5e)*

C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Pd (491.6) Ber. C 39.09 H 5.95 Cl 14.42 Gef. C 38.92 H 6.22 Cl 14.08

*Dichloro(6-phenyl-2,6,10-triphosphaundecan-P<sup>2</sup>,P<sup>6</sup>,P<sup>10</sup>)platin(II) (6b)*

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Pt (552.3) Ber. C 30.44 H 4.56 Cl 12.84 Gef. C 30.56 H 4.78 Cl 12.87

- 1) Als I. Mitteil. soll gelten: *M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray*, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980).
- 2) *T. A. DelDonno und W. Rosen*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8051 (1977); *R. B. King, J. C. Cloyd jr. und P. N. Kapoor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 2226.
- 3) *E. Arpac und L. Dahlenburg*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 146 (1980); *D. L. DuBois, W. H. Myers und D. W. Meek*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1011.
- 4) *H. B. Kagan und Dang-Tuan-Phat*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6429 (1972).
- 5) *M. H. Bride, W. A. Cummings und W. Pickles*, J. Appl. Chem. **11**, 352 (1961).
- 6) *B. G. Liorber, N. B. Gozizov, Z. M. Khammatova und A. I. Razumov*, Tr. Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. **33**, 155 (1964) [Chem. Abstr. **65**, 736 h (1966)].
- 7) *K. Issleib und P. Thorausch*, Phosphorus Sulfur **3**, 203 (1977); *L. Maier*, Helv. Chim. Acta **49**, 842 (1966).
- 8) *Shell Development Co.* (Erf. *A. R. Stiles und F. F. Rust*), US-Pat. 2724718 (22. Nov. 1955) [Chem. Abstr. **50**, 10124 d (1959)].
- 9) MeP(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurde analog zur Vorschrift in *W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowder, C. Edwards, V. E. Davis und L. H. Thomas*, J. Chem. Soc. **1947**, 1446, dargestellt.
- 10) *R. B. King und J. C. Cloyd jr.*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 46 (1975); **97**, 53 (1975).
- 11) *K. Issleib und H. R. Roloff*, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 250 (1963); *K. Issleib und G. Wilde*, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 287 (1961); *G. Booth* in Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 438, Herausg. *G. M. Kosolapoff und L. Maier*, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- 12) *P. Rigo und M. Bressan*, Inorg. Chem. **11**, 1314 (1972); *P. Rigo und A. Turco*, Coord. Chem. Rev. **13**, 133 (1974).
- 13) *J. C. Cloyd jr. und D. W. Meek*, Inorg. Chim. Acta **6**, 607 (1972).
- 14) *C. A. McAuliffe, M. O. Workman und D. W. Meek*, J. Coord. Chem. **2**, 137 (1972).
- 15) *T. E. Nappier jr. und D. W. Meek*, Inorg. Chim. Acta **7**, 235 (1973).
- 16) *A. Merle und Y. Dartiguenave*, J. Mol. Struct. **13**, 413 (1978).
- 17) *E. J. Lukosius und K. J. Coskran*, Inorg. Chem. **14**, 1058 (1975).
- 18) *G. R. VanHecke und W. D. Horrocks jr.*, Inorg. Chem. **5**, 1968 (1966).
- 19) *E. C. Alyea und D. W. Meek*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5761 (1969); *H. B. Gray* in Transition Metal Chemistry, Bd. 1, S. 239, Herausg. *R. L. Carlin*, Marcel Dekker, New York 1965.
- 20) *M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Gleizes, C. Saint-Joly, J. Galy, P. Meier und A. E. Merbach*, Inorg. Chem. **17**, 3503 (1978); *R. S. Berry*, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).
- 21) *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 372, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1967.
- 22) Lit.<sup>21)</sup>, S. 375.
- 23) *G. Johannsen und O. Stelzer*, Chem. Ber. **110**, 3438 (1977).
- 24) *M. Baacke, S. Morton, O. Stelzer und W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. **113**, 1343 (1980).
- 25) *F. Pass und H. Schindlbaur*, Monatsh. Chem. **90**, 148 (1959).

[397/80]