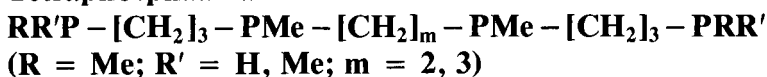


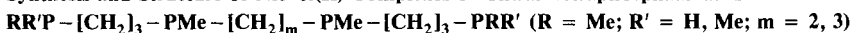
Lineare Oligophosphaalkane, IV¹⁾**Synthese und Struktur von Nickel(II)-Komplexen chiraler Tetraphosphaalkane**

Michael Baacke^{*)}, Sibbele Hietkamp, Stephen Morton und Othmar Stelzer^{*}

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

Eingegangen am 12. August 1981

Nickel(II)-bromid bildet mit den Tetraphosphaalkanen $\text{RR}'\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_m - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PRR}'$ (R = Me; R' = H, Me; m = 2, 3) (**1a–d**) Komplexe der Zusammensetzung $[\text{NiBrL}]\text{Br}$ (L = **1a–d**), die nach den Ergebnissen der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung in Form von zwei, vier oder mehr Konfigurationsisomeren vorliegen. Die UV/VIS-Spektren der Komplexverbindungen deuten auf eine quadratisch-pyramidale Koordination am Nickel hin. – Die Röntgenstrukturanalyse eines Konfigurationsisomeren von $[\text{Ni}(\text{Ic})\text{Br}]\text{Br}$ bestätigt die ionische Struktur und zeigt eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung am Nickelatom. Die beiden Chelat-Sechsringsysteme liegen in der Sesselform, der Chelatfünfring in der Twistform vor. Im Kation $[\text{Ni}(\text{Ic})\text{Br}]^+$ betragen die Abstände Ni–P 217.0, 216.7, 207.8 und 227.0 pm, während für Ni–Br 268.9 pm gefunden werden.

Linear Oligophosphaalkanes, IV¹⁾**Synthesis and Structure of Nickel(II) Complexes of Chiral Tetraphosphaalkanes**

Nickel(II) bromide and the tetraphosphaalkanes $\text{RR}'\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_m - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PRR}'$ (R = Me; R' = H, Me; m = 2, 3) (**1a–d**) form complexes of composition $[\text{NiBrL}]\text{Br}$ (L = **1a–d**). According to $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR investigations, these complexes exist as two, four or more configurational isomers. UV/VIS spectra indicate a square pyramidal coordination at the nickel atom. – The X-ray analysis of a configurational isomer of $[\text{Ni}(\text{Ic})\text{Br}]\text{Br}$ reveals the ionic structure and shows a slightly distorted square pyramidal geometry at the nickel atom. The two chelate-six-rings exist in the chair form while the chelate-five-ring is twisted. In the cation $[\text{Ni}(\text{Ic})\text{Br}]^+$ the distances Ni–P are 217.0, 216.7, 207.8, and 227.0 pm and Ni–Br 268.9 pm.

In Teil III dieser Serie¹⁾ berichteten wir über Synthese und Stereochemie der Pd^{II} -Komplexe der Oligophosphaalkane $\text{RR}'\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_m - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PRR}'$ (R = Me; R' = H; Me; tBu; m = 2, 3). Bedingt durch den mehrfachen Chelateffekt dieser Liganden erwiesen sich diese Komplexe in Lösung dissoziativ äußerst stabil.

Für die Koordinationsverbindungen der α, ω -PH-funktionellen Oligophosphaalkane konnte gezeigt werden, daß sperrige Alkylgruppen an den terminalen P-Atomen die Isomerenzahl auf zwei

^{*)} Jetzige Adresse: Degussa AG, Forschung Anorg. Chemie, D-6450 Hanau-Wolfgang.

reduzieren, obwohl vier chirale Phosphoratome vorliegen. Von Einfluß auf die Zahl der beobachteten Isomeren erwies sich auch die Größe des mittleren Chelattrings.

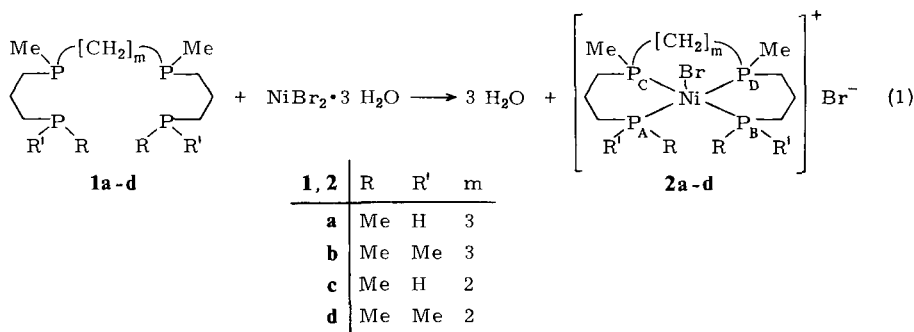
Es schien uns nunmehr interessant, diese Untersuchungen auf die analogen Nickelkomplexe auszudehnen, da hier a) mit kürzeren Metall-Phosphor-Bindungslängen zu rechnen ist, und b) die Stärke der Metall-Phosphor-Wechselwirkung abnimmt. Punkt a) sollte die konformative Energie des Chelatringes beeinflussen und b) zu einer Differenzierung zwischen terminalen und medialen Phosphordonorzentren führen. Sie sollten eine unterschiedliche Tendenz aufweisen, vom Koordinationszentrum abzu dissoziieren. Es galt daher auch, den Einfluß der Substituenten (R, R') an den terminalen Phosphoratomen auf die Stabilität der Bindung zum Koordinationszentrum zu studieren.

Um Information über die Koordinationsgeometrie und die Konformation der Chelatringe zu erhalten, sollte an einem repräsentativen Beispiel eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Über die Synthese der Liganden **1a–d** wird an anderer Stelle berichtet^{2,3}.

Darstellung und Charakterisierung der Komplexe **2a–d**

Die Liganden **1a–d** reagieren mit $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in alkoholischer Lösung (Ethanol oder Methanol) unter Bildung der Komplexe **2a–d**. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Komplexe **2a–d** als lockere, rotbraun bis orange gefärbte Pulver.



2a fällt bei der Darstellung in Methanol als Solvat mit 2 MeOH an, während bei Darstellung in Ethanol die solvatfreie Verbindung erhalten wird. Neben unterschiedlicher Farbe (**2a** · 2 MeOH orange, **2a**² braunrot) weisen beide deutlich verschiedene ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (in CH₂Cl₂) auf. Aus Lösungen in Methanol konnten im Falle von **2c** durch langsames Eindiffundieren von Diethylether Kristalle erhalten werden, die bei der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt wurden.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Komplexe **2a–d** in Methanol weisen sie als 1 : 1-Elektrolyte aus⁴) (Tab. 1). In Dichlormethan zeigen **2a–d** geringe Leitfähigkeiten ($A_m \approx 10 [\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}]$ für ca. 10^{-3}M Lösungen).

Die UV/VIS-Spektren der Komplexe **2a–d** in Dichlormethan und Methanol weisen Absorptionen im Bereich zwischen 377 und 465 nm auf. Die Lösungen in Dichlormethan zeigen im Fall von **2a**²) zwei Banden, während für **2a** · 2 MeOH sowie **2c** und **d** neben einer Hauptbande nur eine schwach ausgeprägte Schulter nach höheren Wellen-

längen auftritt (Tab. 2). In Methanol sind diese Schultern weniger ausgeprägt und geben sich nur durch eine geringfügige Asymmetrie der Banden zu erkennen. Diese Befunde sprechen, wie bereits diskutiert²⁾, für eine quadratisch-pyramidale Koordination am Nickel⁵⁾.

Tab. 1. Elektrische Leitfähigkeiten Λ_m [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$] der Komplexe **2a–d** bei 20°C in CH_3OH (C = Konzentration in mol/l)

| | Λ_m | $C \cdot 10^3$ | Λ_m | $C \cdot 10^3$ |
|-----------|------------------|-------------------|-------------|----------------|
| 2a | 92 ²⁾ | 1,0 ²⁾ | | |
| 2b | 50.6 | 43.8 | 82.5 | 1.48 |
| | 68.5 | 8.75 | 90.4 | 0.74 |
| | 75.0 | 3.70 | 89.5 | 0.30 |
| 2c | 68.5 | 8.77 | 85.8 | 1.05 |
| | 76.7 | 4.30 | 86.6 | 0.63 |
| | 78.8 | 2.54 | 89.5 | 0.28 |
| 2d | 67.1 | 6.81 | 83.1 | 0.95 |
| | 78.4 | 2.72 | 85.0 | 0.49 |
| | 80.4 | 1.64 | | |

Tab. 2. UV/VIS-Spektren der Komplexe **2a–d**; Werte der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten in Klammern (Sch = Schulter)

| | Dichlormethan | Methanol |
|-----------|-----------------------|----------------------|
| 2a | 440 (1010), 410 (Sch) | 405 (680), 430 (Sch) |
| 2b | 465 (1415) | 458 (643) |
| 2c | 400 (972), 455 (Sch) | 380 (768) |
| 2d | 385 (1170), 450 (Sch) | 377 (900) |

Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Komplexe **2b** und **d** (Abb. 1) mit zwei asymmetrisch substituierten Phosphoratomen ergab das Vorliegen von je zwei AA'BB'-Spinsystemen nebeneinander (Tab. 3). Im Fall von **2b** war eines der AA'BB'-Spektren zu einem breiten Singulett entartet, das auch im 145-MHz-Spektrum nicht aufgelöst werden konnte.

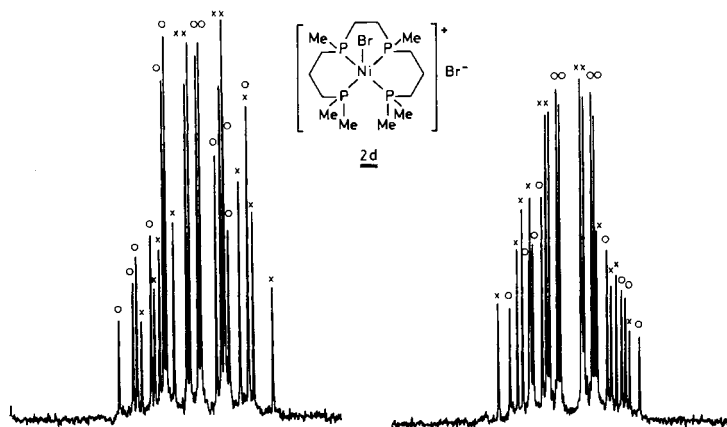


Abb. 1. 32.203-MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2d**, gelöst in CH_3OD (o = Isomeres 1, x = Isomeres 2)

Tab. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **2a** - **d**, gelöst in CD_3OH (zur Indizierung der P-Atome siehe Formel 2)

| | $\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$ | | | | J_{PP} [Hz] | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--|--|--|-----------------|-----------------|--|
| | P_A | P_B | P_C | P_D | J_{AB}^{A} (J_{AA}^{A}) | J_{AC}^{A} (J_{AB}^{A}) | J_{AD}^{A} (J_{AB}^{A}) | J_{BC} | J_{BD} | J_{CD}^{B} (J_{BB}^{B}) |
| 2a | | | | | | | | | | |
| Isomeres 1 (ABCD) | -20.4 | -41.8 | -31.9 | -6.1 | -73.4 | -86.8 | 213.5 | 202.8 | -96.8 | -75.1 |
| Isomeres 2 (ABCD) | -40.4 | -32.5 | -22.6 | -19.1 | -74.1 | -85.7 | 184.4 | 185.7 | -92.1 | -80.2 |
| Isomeres 3 (AA'BB') | -26.1 | | -15.0 | | -70.5 | -92.4 | 193.8 | | | -70.5 |
| 2b | | | | | | | | | | |
| Isomeres 1 (AA'BB') | -14.41 | | -19.65 | | -76.8 | -91.7 | 194.5 | | | -57.9 |
| Isomeres 2 (verbreitertes Singulett) | | -24.19 | | | | | | | | |
| 2c | | | | | | | | | | |
| Isomeres 1 (ABCD) | -40.2 | -33.6 | +47.5 | +44.1 | -62.4 | -93.4 | 197.3 | 202.4 | -89.6 | -39.9 |
| Isomeres 2 (ABCD) | -37.1 | -35.1 | +46.7 | +49.4 | -57.5 | -91.4 | 196.6 | 195.7 | -91.6 | -38.5 |
| Isomeres 3 (AA'BB') | -26.1 | | +44.6 | | -59.7 | -89.9 | 199.8 | | | -39.9 |
| Isomeres 4 (AA'BB') | -18.3 | | +47.9 | | -51.5 | -86.9 | 198.6 | | | -38.3 |
| 2d | | | | | | | | | | |
| Isomeres 1 (AA'BB') | -14.2 | | +45.1 | | -58.2 | -89.9 | 196.4 | | | -42.1 |
| Isomeres 2 (AA'BB') | -15.3 | | +47.3 | | -55.3 | -88.3 | 194.8 | | | -44.3 |

a) Relativ zu 85proz. H_3PO_4 .

Hier wie im Fall der analogen Pd-Komplexe¹⁾ deutet die Beobachtung von nur zwei Isomeren auf eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasche Dissoziation des apikalen Halogenatoms in den Kationen $[\text{NiLBr}]^+$ ($L = \mathbf{1b}, \mathbf{d}$) hin. Überträgt man diesen Befund auf die Komplexe $\mathbf{2a}$ und \mathbf{c} mit vier asymmetrisch substituierten P-Atomen, so sind für diese sechs Konfigurationsisomere zu erwarten¹⁾.

Die vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums war für $\mathbf{2a} \cdot 2 \text{ MeOH}$ wegen der Überlappung der Liniensätze der Konfigurationsisomeren äußerst kompliziert. Es konnten die Linien zweier ABCD- und eines AA'BB'-Spinsystems identifiziert und ihre Positionen im experimentellen Spektrum rechnerisch simuliert werden. Die darüber hinaus verbleibenden Linien im experimentellen Spektrum konnten bisher nicht zugeordnet werden.

Die Chelatringgröße hat, wie bei den analogen Palladiumkomplexen, einen deutlichen Einfluß auf das Muster der Kopplungskonstanten J_{PP} . So ist die Kopplungskonstante $^2J_{\text{PP}}$ ($J_{\text{CD}}, J_{\text{BB}'}$) in den fünfgliedrigen Chelatringen um 20–40 Hz kleiner als in den entsprechenden sechsgliedrigen. Beim Übergang vom sechs- zum fünfgliedrigen Chelatring erfahren die Werte δ_{P} eine deutliche Tieffeldverschiebung.

Interessanterweise ergab die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von $\mathbf{2c}$ das Vorliegen von vier Konfigurationsisomeren, die die Spinsysteme AA'BB' und ABCD repräsentieren (Tab. 3). Hier ergeben sich deutliche Unterschiede zu der analogen Palladiumverbindung, die vorwiegend in Form zweier Konfigurationsisomere vorliegt (ABCD-Spinsysteme)¹⁾. Untersuchungen an maßstabsgetreuen Modellen deuten darauf hin, daß eine Änderung der Metall-Phosphor-Bindungslänge sich auf die konformative Ringspannung in den verschiedenen Isomeren von $\mathbf{2c}$ unterschiedlich auswirkt. Auf der Basis der bisher vorliegenden Ergebnisse ist es jedoch nicht möglich, eine Abstufung der Konfigurationsisomeren nach ihren relativen Energieinhalten anzugeben.

Die im folgenden diskutierte Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{2c}$ ist in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse. Sie sollte für den Festkörperzustand eines Isomeren Aussagen über die Konfiguration des gekoppelten Chelatringssystems und gegebenenfalls auftretende Ringspannungseffekte liefern.

Struktur von $\mathbf{2c}$ *)

Bei langsamem Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung von $\mathbf{2c}$ in Methanol schieden sich Kristalle des $R[\text{P}(1)]S[\text{P}(2)]S[\text{P}(3)]R[\text{P}(4)]$ - bzw. $S[\text{P}(1)]R[\text{P}(2)]R[\text{P}(3)]S[\text{P}(4)]$ -Isomeren ab (Abb. 2).

$\mathbf{2c}$ weist eine leicht verzerrte quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung im Kation $[\text{Ni}(\mathbf{1c})\text{Br}]^+$ auf. Das Nickelion liegt 29 pm oberhalb der von den vier Phosphoratomen aufgespannten Ebene. Diese Geometrie wurde auf der Basis der UV/VIS-Spektren erwartet und für das strukturell verwandte Kation $[\text{Ni}(\text{TEP})_2\text{I}]^+$ (TEP = Tetraethylethylendiphosphan) durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen⁶⁾. Hier tritt jedoch eine deutliche Verzerrung in Richtung auf eine trigonale Bipyramide auf, die (nahezu unverzerrt) im Kation $[\text{Ni}(\text{PMe}_2)_4\text{Br}]^+$ als Koordinationspolyeder gefunden wurde⁷⁾.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50091, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die kleine Energiedifferenz zwischen quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnungen⁸⁾ hat zur Folge, daß Übergänge zwischen beiden Strukturen bereits durch geringfügige Änderungen der Ligandeneigenschaften möglich sind.

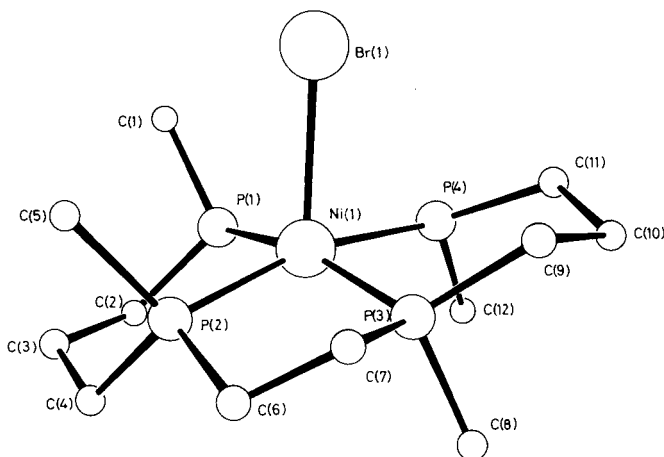


Abb. 2. Struktur des Kations von **2c**

Die Bindungswinkel X–Ni–P (X = Br, I) zwischen dem axialen Halogen X und den vier Phosphoratomen im Kation von **2c** und $[\text{Ni}(\text{TEP})_2]^+$ liegen etwa im gleichen Bereich ($103.1 - 90.9^\circ$ bzw. $101.7 - 89.1^\circ$).

Das Anion $\text{Br}(2)^-$ liegt ca. 450 pm von Ni(1) entfernt, etwa auf der Ni(1)–Br(1)-Achse und ist ionogen gebunden. Der Abstand Ni(1)–Br(1) stuft diese Bindung als kovalent ein.

Die Chelatsechsringe liegen in der energetisch günstigen Sesselform vor. Hier ergeben sich deutliche Unterschiede z. B. zur Struktur des $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{PPhH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})^9$, in der nur eine gespannte „Halbsesselform“ gefunden wird. Der Abstand der Phosphoratome beträgt dort 334 pm, während für **2c** 312 pm [P(1)···P(2)] bzw. 299 pm [P(3)···P(4)] gefunden werden.

Tab. 4. Bindungslängen von **2c** (pm)

| | | | |
|------------------------|------------|-------------|------------|
| Ni(1)–Br(1) | 268.9 (4) | P(3)–C(7) | 171.1 (39) |
| Ni(1)–P(1) | 217.0 (13) | P(3)–C(8) | 183.4 (43) |
| Ni(1)–P(2) | 216.7 (16) | P(3)–C(9) | 180.1 (12) |
| Ni(1)–P(3) | 207.8 (16) | P(4)–C(11) | 180.1 (12) |
| Ni(1)–P(4) | 227.0 (18) | P(4)–C(12) | 177.8 (44) |
| P(1)–C(1) | 176.4 (42) | C(2)–C(3) | 155.2 (14) |
| P(1)–C(2) | 180.1 (12) | C(3)–C(4) | 155.2 (14) |
| P(2)–C(4) | 180.1 (12) | C(6)–C(7) | 149.0 (45) |
| P(2)–C(5) | 186.6 (35) | C(9)–C(10) | 155.2 (14) |
| P(2)–C(6) | 189.0 (35) | C(10)–C(11) | 155.2 (14) |
| Nichtbindender Abstand | | | |
| Ni(1)···Br(2) | 452.7 (5) | | |

Tab. 5. Bindungswinkel in **2c** (°)

| | | | |
|-------------------------------|------------|----------------------|------------|
| a) Winkel um Ni(1) | | | |
| Br(1) – Ni(1) – P(1) | 101.1 (4) | P(1) – Ni(1) – P(3) | 163.2 (6) |
| Br(1) – Ni(1) – P(2) | 103.1 (5) | P(1) – Ni(1) – P(4) | 87.5 (6) |
| Br(1) – Ni(1) – P(3) | 96.2 (6) | P(2) – Ni(1) – P(3) | 88.8 (7) |
| Br(1) – Ni(1) – P(4) | 90.9 (5) | P(2) – Ni(1) – P(4) | 165.9 (7) |
| P(1) – Ni(1) – P(2) | 91.7 (3) | P(3) – Ni(1) – P(4) | 87.9 (4) |
| b) Winkel in den Chelatringen | | | |
| Ni(1) – P(1) – C(2) | 120.5 (20) | C(6) – C(7) – P(3) | 106.6 (26) |
| P(1) – C(2) – C(3) | 113.7 (25) | C(7) – P(3) – Ni(1) | 110.3 (13) |
| C(2) – C(3) – C(4) | 116.4 (25) | Ni(1) – P(3) – C(9) | 120.2 (21) |
| C(3) – C(4) – P(2) | 114.4 (18) | P(3) – C(9) – C(10) | 110.6 (23) |
| C(4) – P(2) – Ni(1) | 117.3 (13) | C(9) – C(10) – C(11) | 114.0 (23) |
| Ni(1) – P(2) – C(6) | 103.3 (13) | C(10) – C(11) – P(4) | 121.7 (25) |
| P(2) – C(6) – C(7) | 110.8 (24) | C(11) – P(4) – Ni(1) | 115.9 (18) |
| c) Andere Bindungswinkel | | | |
| Ni(1) – P(1) – C(1) | 119.0 (15) | Ni(1) – P(3) – C(8) | 116.6 (17) |
| C(1) – P(1) – C(2) | 105.3 (27) | C(7) – P(3) – C(8) | 105.0 (21) |
| Ni(1) – P(2) – C(5) | 114.2 (13) | C(7) – P(3) – C(9) | 102.2 (20) |
| C(4) – P(2) – C(5) | 101.8 (17) | C(8) – P(3) – C(9) | 100.7 (24) |
| C(4) – P(2) – C(6) | 111.8 (17) | Ni(1) – P(4) – C(12) | 118.2 (18) |
| C(5) – P(2) – C(6) | 108.4 (15) | C(11) – P(4) – C(12) | 105.6 (25) |

Interessanterweise überbrückt die Bis(methylen)-Einheit ohne nennenswerte Spannung fast gleich große P – Ni – P-Bindungswinkel wie die $[\text{CH}_2]_3$ -Kette im Chelatsechseckring. Der Chelatfünfring liegt in einer Twistform vor. Die Achse C(6) – C(7) bildet mit der von P(2), Ni(1) und P(3) aufgespannten Ebene einen Winkel von ca. 28 Grad. Diese Geometrie von Chelat-Fünfring-Systemen wurde auch bei Komplexen zweizähliger Liganden, wie $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2 - \text{EMe} - \text{EMe} - \text{PMe}_2)$ (E = P¹⁰, As¹¹), $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPhH} - \text{SiMe}_2 - \text{SiMe}_2 - \text{PPhH})$ ¹² und $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{Me}_2\text{E} - \text{CF}_2 - \text{CFR} - \text{EMe}_2)$ (E = P, As; R = H, CF₃)¹³ gefunden.

Das Tetraphosphaalkan in **2c** ist offensichtlich ohne nennenswerte Verzerrung der Chelatringssysteme an das Nickelion koordiniert und besetzt in nahezu idealer Weise die Donatorpositionen in der Basisfläche der quadratischen Pyramide. Die daraus resultierende starke Wechselwirkung zwischen Nickel und dem vierzähligen Liganden spiegelt sich auch im chemischen Verhalten des Komplexations von **2c** wider: Selbst bei längerer Einwirkung konzentrierter wässriger KCN-Lösung auf **2c** wird der Phosphor(III)-Ligand **1c** nicht verdrängt. Die Änderung des Erscheinungsbildes des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums deutet jedoch auf die Koordination eines CN⁻-Ions hin.

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, und Herrn Dr. H. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Bereitstellung zahlreicher Chemikalien, Herrn Dr. M. Feigel, Universität Bremen, für die Aufnahme von ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bei 145 MHz. Herrn Dr. R. K. Harris, University of East Anglia, England, sei für die Überlassung zahlreicher Rechenprogramme, Herrn H. Sommer für die Hilfe bei der Durchführung der Spektrensimulation gedankt. Herrn Dr. W. S. Sheldrick, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, danken wir für die Aufnahme von Daten für die Röntgenstruktur von **2c**.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit. ¹⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Komplexe **2a–d**

Zu einer Lösung von 2.72 g (0.01 mol) $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Ethanol bzw. Methanol wurden jeweils 0.01 mol der Liganden **1a–d** gegeben und 12 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Komplexe **2a–d** fielen dabei als rote bis rotorange amorphe Pulver an. Ausb. quantitativ (Tab. 6).

Tab. 6. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe **2a–d**

| Ligand [g (mol)] | Ausb. [g (%)] |
|-----------------------|---------------------|
| 3.12 (0.01) 1a | 5.90 (99) 2a |
| 3.40 (0.01) 1b | 5.5 (98) 2b |
| 2.98 (0.01) 1c | 5.0 (97) 2c |
| 3.26 (0.01) 1d | 5.4 (99) 2d |

Bromo(6, 10-dimethyl-2, 6, 10, 14-tetraphosphapentadecan- P^2, P^6, P^{10}, P^{14})nickel(II)-bromid-Methanol (1/2) (2a)

$\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{NiO}_2\text{P}_4$ (594.9) Ber. C 30.28 H 6.78 Br 26.86 Gef. C 30.17 H 6.32 Br 26.40

Bromo(2, 6, 10, 14-tetramethyl-2, 6, 10, 14-tetraphosphapentadecan- P^2, P^6, P^{10}, P^{14})nickel(II)-bromid (2b)

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{NiP}_4$ (558.9) Ber. C 32.24 H 6.45 Br 28.62 Gef. C 32.19 H 6.62 Br 28.15

Bromo(6, 9-dimethyl-2, 6, 9, 13-tetraphosphatetradecan- P^2, P^6, P^9, P^{13})nickel(II)-bromid (2c)

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{NiP}_4$ (516.8) Ber. C 27.89 H 5.85 Br 30.92 Gef. C 27.80 H 5.99 Br 30.59

Bromo(2, 6, 9, 13-tetramethyl-2, 6, 9, 13-tetraphosphatetradecan- P^2, P^6, P^9, P^{13})nickel(II)-bromid (2d)

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{NiP}_4$ (544.8) Ber. C 30.86 H 6.25 Br 29.35 Gef. C 31.07 H 6.26 Br 28.99

Röntgenstrukturanalyse von **2c**

2c kristallisierte aus Methanol/Diethylether. Neben den Kristallen des untersuchten Isomeren, die generell klein und von schlechter Qualität waren, fiel ein zähflüssiges Öl an, das vermutlich die anderen Isomeren enthält. Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen ließen entweder die Raumgruppe $Pnma$ oder $Pna2_1$ erwarten. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall mit den Abmessungen ca. $0.21 \times 0.11 \times 0.46 \text{ mm}^3$ in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. Die Gitterkonstanten sowie die Kristallorientierungen wurden auf dem Diffraktometer ermittelt (Syntex P2₁, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; $a = 2381.9 (5)$, $b = 848.9 (1)$, $c = 1019.1 (1) \text{ pm}$). Die Intensitätsdaten wurden für alle symmetrieunabhängigen Reflexe mit $2\theta \leq 50^\circ$ gesammelt ($\theta - 2\theta$ -Betrieb). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (Maximum und Minimum der Transmission 0.443 bzw. 0.210). Die Intensitätsdaten waren generell von schlechter Qualität und viele Reflexe waren sehr schwach. 937 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ wurden zur Lösung der Struktur verwendet. Das Ni- und die Br-Atome konnten durch eine Patterson-Synthese lokalisiert werden. Versuche, die Struktur unter Annahme der Raumgruppe $Pnma$ (mit Molekülspiegelebene) zu lösen, waren erfolglos und erzwangen die Wahl der Raumgruppe $Pna2_1$. Alle weiteren Atome, außer Wasserstoff, konnten durch eine Serie von Differenz-Synthesen gefunden werden. Die Methyl- und Methylenwasserstoffatome wurden in geometrisch berechnete Positionen plaziert mit $r(\text{C}-\text{H}) = 108 \text{ pm}$. Zwei gemeinsame Temperaturfaktoren

wurden für die Methyl- bzw. Methylenwasserstoffatome verfeinert. Die Kohlenstoffatome C(3) und C(10) ließen sich nicht gut verfeinern und es wurden folgende Begrenzungen eingeführt: die Abstände C(2)–C(3), C(3)–C(4), C(9)–C(10), C(10)–C(11) wurden mit einer Standardabweichung von 0.1 pm gleichgehalten, die Abstände P(1)–C(2), P(2)–C(4), P(3)–C(9), P(4)–C(11) wurden ebenfalls gleichgehalten und beide Abstände wurden verfeinert. Die C–P- und C–C-Bindungslängen verfeinerten zu sinnvollen Werten, die den entsprechenden frei-verfeinerten sehr ähnlich sind. Da sich darüber hinaus sinnvolle Bindungswinkel ergaben, erwies sich dieses Modell als vernünftig.

Tab. 7. Lageparameter der Atome ($\cdot 10^4$)

| | x/a | y/b | z/c | | x/a | y/b | z/c |
|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| Ni(1) | 1382(1) | 6435(3) | 2500 | C(4) | 68(8) | 6896(37) | 3735(29) |
| Br(1) | 2152(1) | 8750(3) | 2446(10) | C(5) | 833(15) | 9354(35) | 4372(29) |
| Br(2) | 96(1) | 2506(3) | 2536(9) | C(6) | 1060(14) | 6103(38) | 5523(30) |
| P(1) | 819(6) | 7243(15) | 967(10) | C(7) | 1673(16) | 5771(43) | 5430(35) |
| P(2) | 807(8) | 7199(20) | 4020(14) | C(8) | 1583(19) | 2973(44) | 3967(42) |
| P(3) | 1790(7) | 5052(20) | 3986(18) | C(9) | 2543(9) | 4868(62) | 3852(45) |
| P(4) | 1854(8) | 5087(23) | 924(19) | C(10) | 2732(14) | 3861(36) | 2660(36) |
| C(1) | 919(19) | 9135(48) | 293(39) | C(11) | 2568(11) | 4570(60) | 1310(41) |
| C(2) | 70(9) | 7036(76) | 1149(50) | C(12) | 1543(20) | 3342(48) | 286(41) |
| C(3) | -159(12) | 7685(31) | 2468(37) | | | | |

Tab. 8. Anisotrope bzw. isotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^7$)

| a) Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form $\exp[-2\pi^2(\underline{U}_{11}\underline{a}^2 + \underline{U}_{22}\underline{b}^2 + \underline{U}_{33}\underline{c}^2 + 2\underline{U}_{23}\underline{b}\underline{c} + 2\underline{U}_{13}\underline{a}\underline{c} + 2\underline{U}_{12}\underline{a}\underline{b})]$ | | | | | | | b) Isotrope Temperaturfaktoren | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|--------|
| \underline{U}_{11} | \underline{U}_{22} | \underline{U}_{33} | \underline{U}_{23} | \underline{U}_{13} | \underline{U}_{12} | \underline{U} | \underline{U} | \underline{U} | \underline{U} | |
| Ni(1) | 45(2) | 32(2) | 56(2) | -1(6) | -9(5) | 2(2) | C(1) | 62(12) | C(7) | 64(9) |
| Br(1) | 67(2) | 55(2) | 62(2) | 6(5) | 14(5) | -21(2) | C(2) | 112(16) | C(8) | 78(11) |
| Br(2) | 101(3) | 55(2) | 58(2) | 1(5) | 17(6) | 15(2) | C(3) | 67(7) | C(9) | 78(13) |
| P(1) | 35(7) | 28(7) | 29(6) | -22(5) | -6(6) | -15(5) | C(4) | 24(7) | C(10) | 83(10) |
| P(2) | 97(12) | 48(9) | 67(10) | -30(7) | 2(10) | 28(8) | C(5) | 26(7) | C(11) | 70(12) |
| P(3) | 43(8) | 52(8) | 79(10) | 24(7) | 5(7) | 39(6) | C(6) | 50(8) | C(12) | 82(11) |
| P(4) | 65(10) | 75(9) | 56(8) | -35(8) | 12(7) | -22(7) | | | | |

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Verfeinerung bis zu einem Minimalwert von $\Delta^2 w$ [$\Delta = |F_o - F_c|$, $w = 1/\Delta^2(F_o)$] durchgeführt. Nach Abschluß dieser Verfeinerung betrug $R = 0.078$ mit $R_w = 0.078$. Es wurden 115 Parameter verfeinert. Alle Verschiebungs/e.s.d.-Verhältnisse im letzten Zyklus waren ≤ 0.07 und eine letzte Differenzsynthese wies keine signifikanten Peaks auf. Angesichts der großen Standardabweichungen wurde eine anisotrope Behandlung der Kohlenstoffatome nicht als sinnvoll betrachtet. Die verfeinerten Atomlageparameter sind in Tab. 7, die Temperaturfaktoren in Tab. 8 zusammengefaßt.

- 1) III. Mitteil.: M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **114**, 3691 (1981).
- 2) M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980).
- 3) M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 4) R. K. Bogess und D. A. Zatko, J. Chem. Educ. **52**, 649 (1975); G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- 5) W. Levason und C. A. McAuliffe, Inorg. Chim. Acta **11**, 33 (1974); W. Levason, C. A. McAuliffe und S. G. Murray, ebenda **24**, 63 (1977); P. Rigo und M. Bressan, Inorg. Chem. **11**, 1314 (1972).
- 6) E. C. Alyea und D. W. Meek, Inorg. Chem. **11**, 1029 (1972).
- 7) M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. Gleizes, C. Saint-Joly, J. Galy, P. Meier und A. E. Merbach, Inorg. Chem. **17**, 3503 (1978).
- 8) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. **14**, 365 (1975).
- 9) M. Baacke, S. Morton, O. Stelzer und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **113**, 1343 (1980).
- 10) W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **108**, 2242 (1975).
- 11) W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1789 (1975).
- 12) W. S. Sheldrick und A. Borkenstein, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 2916 (1977).
- 13) W. R. Cullen, I. W. Nowell, P. J. Roberts, J. Trotter und J. E. H. Ward, J. Chem. Soc. D **1971**, 560.

[304/81]