

# Synthese und Koordinationschemie hemilabiler P,N-Hybridliganden mit terminalen 2-Pyridyl-Donorgruppierungen<sup>☆</sup>

Antonella Heßler, Jörg Fischer, Stefan Kucken und Othmar Stelzer\*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal

Eingegangen am 10. September 1993

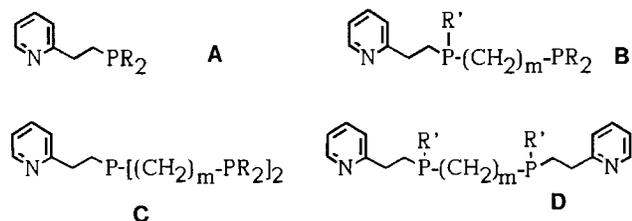
**Key Words:** 2-Pyridylalkylphosphane / Hemilabile ligands / Nickel complexes / Palladium complexes / Platinum complexes

## Synthesis and Coordination Chemistry of Hemilabile P,N-Hybride Ligands with Terminal 2-Pyridyl Donor Groups<sup>\*</sup>

P,N-hybride ligands **1–7** containing terminal 2-pyridyl donor groups have been obtained by base-catalyzed addition of diphenylvinylphosphane or 2-vinylpyridine to primary or secondary phosphanes [2-Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PR'H (R' = H, Ph), HMeP-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PMeH] or by alkylation of organolithium phosphides, R<sub>2</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-PMeLi or 2-Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PR'Li (R = Ph, *i*Pr; R' = H, Ph), with 2-(2-chloroethyl)pyridine or di-*tert*-butylphosphetanium bromide. Upon reaction with NiBr<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O or K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (M = Pd, Pt) the phosphanes (L) of type 2-Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P(R')-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-PR<sub>2</sub> (**1, 3, 6**) form square planar Ni(II), Pd(II), and Pt(II) complexes of composition MX<sub>2</sub>(L) (**10–14**). With NiBr<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> the tripod type phosphane **2** forms square pyramidal complexes [MX(2)]X (M = Ni, Pd,

X = Cl, Br; **15, 16**). An X-ray structural analysis of [NiBr(2)]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (**15**) reveals a distorted square pyramidal coordination geometry at Ni(II), the 2-Py donor being in apical position with a long Ni–N bond [2.270(15) Å]. The tetradentate ligand **7** forms Ni(II), Pd(II), and Pt(II) complexes MX<sub>2</sub>(7) which for M = Pd, Pt show dynamic behaviour by exchange of the terminal Py donor groups. With [RhCl(COD)]<sub>2</sub> the tridentate ligands L (**1** and **3**) yield complexes of composition RhCl(L) (**20, 21**). The structure of **20** has been determined by X-ray diffraction. The ligand **3**, acting in a tridentate manner, is coordinated to Rh(I) in a distorted square-planar arrangement with a normal Rh–N distance [2.145(3) Å].

Phosphane mit N- oder O-Donorfunktionen sind als Liganden in Homogenkatalysatoren von aktuellem Interesse<sup>[1]</sup>. Ihr ambidenter Charakter befähigt diese auch als "hemilabil"<sup>[2]</sup> bezeichneten Donorsysteme, Übergangsmetalle M über stabile M–P-Bindungen zu binden und unter Einbeziehung der O- oder N-Donorgruppierungen labile Chelatringe zu bilden, wie dies jüngst für "Etherphosphane"<sup>[3]</sup> und (Aminoalkyl)phosphane<sup>[4]</sup> gezeigt werden konnte. Analoges Verhalten zeigen P-Hybridliganden mit *o*-Aminophenyl<sup>[5]</sup>, Cyan<sup>[6]</sup>, Carboxy<sup>[7]</sup> und  $\omega$ -(2-Pyridyl)alkyl-Substituenten (A)<sup>[8]</sup>. Während zweizählige Liganden des Typs A bereits seit längerer Zeit bekannt sind<sup>[9,10]</sup>, wurde bislang nur ein Beispiel für mehrzählige Phosphane mit 2-Pyridylalkyl-Seitenketten beschrieben<sup>[11,12]</sup>.



Liganden des Typs B–D können Übergangsmetallkomplexe bilden, in denen zwei oder drei P-Atome durch den Chelateffekt am Koordinationszentrum fixiert sind. Die über CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>-Ketten mit dem Ligandenrückgrat ver-

knüpften 2-Pyridylgruppierungen sollten sich vom Koordinationszentrum durch Donormoleküle unter Öffnung der labilen P–N-Chelatringe reversibel oder irreversibel verdrängen lassen, ohne jedoch vollständig vom Komplexverband getrennt zu werden. Bei katalytischen Prozessen können die freiwerdenden Koordinationsstellen durch die jeweiligen Substratmoleküle besetzt werden.

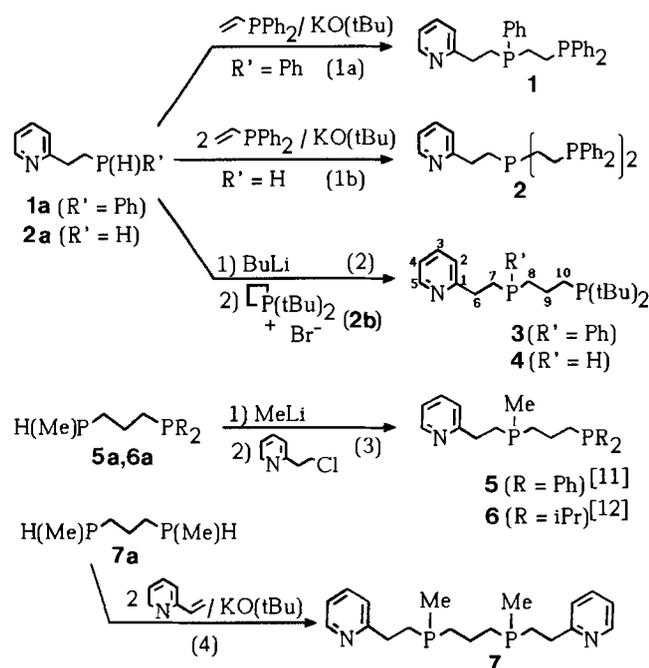
Die statischen und dynamischen Ligandeneigenschaften der Phosphane B–D sollten durch die Reste R, R' und die Länge der (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Brücken zwischen den P-Atomen bestimmt werden.

### Darstellung der Liganden

Für die Darstellung der Liganden des Typs B–D boten sich die Phosphane **1a** und **2a**<sup>[8,11]</sup> mit terminalen Pyridyl-Donorgruppierungen sowie **5a**<sup>[11]</sup>, **6a**<sup>[12]</sup> bzw. **7a**<sup>[13]</sup> mit einer PH-Funktion bzw. zwei PH-Funktionen als Ausgangsverbindungen an. Durch basenkatalysierte Addition von Diphenylvinylphosphan<sup>[14]</sup> an **1a** oder **2a** erhält man die drei- bzw. vierzähligen Pyridylphosphane **1** und **2** in guten Ausbeuten (Gl. 1a, 1b). **1a** und **2a** lassen sich auf einfache Weise durch Phasentransferalkylierung<sup>[15]</sup> von Phenylphosphan oder PH<sub>3</sub> mit 2-(2-Chlorethyl)pyridin darstellen.

Für die Synthese der Liganden mit P–C<sub>3</sub>–P-Gerüst wurde ein von uns entwickeltes Verfahren eingesetzt, das auf der nucleophilen Ringöffnung der leicht zugänglichen Phosphetaniumsalze mit Lithium-organophosphiden beruht<sup>[16]</sup>. So liefert die Umsetzung der Monolithiumderi-

Schema 1



vate von **1a** und **2a** mit dem Phosphetaniumsalz  $[(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{tBu})_2]^+ \text{Br}^- (\text{2b})$  die Verbindungen **3** und **4** (Gl. 2).

Liganden des Typs **B** lassen sich alternativ durch Alkylierung der Lithiumderivate der tertiär-sekundären Phosphane (**5a**, **6a**) mit 2-(2-Chlorethyl)pyridin darstellen. Lineare vierzählige Liganden des Typs **D** sind durch basenkatalysierte Addition von Vinylpyridin an disekundäre Phosphane (**7a**) zugänglich (Gl. 3, 4).

Zu den Liganden **5a** und **6a** gelangt man in befriedigenden Ausbeuten durch Addition der sekundären Phosphane  $\text{R}_2\text{PH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$ ) an Allylmethylphosphinsäure-isopropylester und nachfolgende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  [11, 12].

**1–6** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale [P(A) und P(B)], die nur im Falle von **1** (Spinsystem AB) und **2** (Spinsystem  $\text{AB}_2$ )  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungsfeinstruktur [ $^3J(\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P})$ ] aufweisen (Tab. 1). Für die  $\text{P}-\text{C}_m-\text{P}-\text{C}_2$ - $(2\text{-Py})$ -Gerüste werden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vier ( $m = 2$ ) bzw. fünf Signale ( $m = 3$ ) im Bereich von  $\delta = 20\text{--}40$  beobachtet. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der C-Atome (jeweils X-Teile von ABX-Spinsystemen; A, B =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{13}\text{C}$ ) der  $\text{C}_m$ -Brücken zeigen Dublett von Dublett- bzw. Triplettfeinstruktur (Tab. 2). Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der 2-Py-Substituenten von **1–7** sind erwartungsgemäß nahezu lagekonstant.

Der Ligand **7** mit zwei asymmetrisch substituierten P-Atomen, der bei der Umsetzung nach Gl. (4) als Diastereomergemisch anfallen sollte, zeigt im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Me-Gruppen und die C-Atome  $\text{C}_6\text{--}\text{C}_9$  des  $\text{C}_2\text{--}\text{P}\text{--}\text{C}_3\text{--}\text{P}\text{--}\text{C}_2$ -Gerüsts jeweils nur ein Signal mit  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungsfeinstruktur. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur eine Resonanz beobachtet. Bei der Umsetzung von **7** mit  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) erhält man die Komplexverbindungen **17–19** jedoch in

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1–21**. Chemische Verschiebungen rel. zu 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Kopplungskonstanten in Hz; Lösungsmittel THF, sofern keine anderen Angaben

	$\delta(\text{PR}_2)$	$\delta(\text{PR}')$	$^2J(\text{PP})$
<b>1</b>	-14.2	-21.1 [a]	
<b>2</b>	-14.1	-22.2 [b]	
<b>3</b>	25.3	-26.3	
<b>4</b>	25.8	-71.7 [c]	
<b>5</b> [d]	-18.6	-48.8	
<b>6</b> [d]	1.4	-42.3	
<b>7</b>		-43.0	
<b>8</b> [e]	59.2	3.0	
<b>8a</b> [f]	63.8	17.4	
<b>9</b>	59.2	-27.6 [g]	
<b>9a</b>	63.3	-29.1 [h]	
<b>10</b> [i]	77.7	61.9	63
<b>11</b> [j]	33.9	19.9	92
<b>12</b> [j]	46.2	28.2	13
<b>13</b> [j]	15.9	3.0	20 [k]
<b>14</b> [j]	39.7	17.7	
<b>15</b> [l]	48.7	124.7	45
<b>16</b> [i]	46.9	113.4	6
<b>17</b> [j]		11.5 [m]	
		9.9 [m]	
<b>18</b> [j, p]		15.5 [m]	
		13.7 [m]	
<b>19</b> [p, q]		-6.2 [m, r]	
		-12.9 [m, r]	
<b>19</b> [i, s]	-2.7 [t]	-13.3 [m, t]	22
	-5.3 [u]	-17.6 [m, u]	23
<b>19a</b> [l]		0.4 [m, n, o]	
		-6.4 [m]	
<b>20</b> [i]	52.7	36.1	55 [v]
<b>21</b> [w]	77.1	63.9	41 [x]

[a]  $^3J(\text{PP}) = 28$  Hz. – [b]  $^3J(\text{PP}) = 25$  Hz. – [c]  $^1J(\text{PH}) = 192$  Hz. – [d] Lösungsmittel Diethylether. – [e] Lösungsmittel *n*-Octan. – [f] Lösungsmittel Petrolether (40/60). – [g]  $^1J(\text{PH}) = 287$  Hz. – [h]  $^1J(\text{PH}) = 291$  Hz. – [i] Lösungsmittel Dichlormethan. – [j] Lösungsmittel Methanol. – [k]  $^1J[\text{P}(\text{R}_2)\text{Pt}] = 3209$ ,  $^1J[\text{P}(\text{R}')\text{Pt}] = 3266$  Hz. – [l] Lösungsmittel Aceton. – [m] Diastereomere. – [n]  $\text{PF}_6^-$ :  $\delta\text{P} = -139.4$ . – [o]  $^1J(\text{PF}) = 710$  Hz. – [p]  $30^\circ\text{C}$ . – [q] Lösungsmittel Ethanol. – [r]  $^1J(\text{PPt}) = 2933$  bzw.  $2942$  Hz. – [s]  $-80^\circ\text{C}$ . – [t]  $^1J(\text{PPt}) = 3157$  bzw.  $3049$  Hz. – [u]  $^1J(\text{PPt}) = 3172$  bzw.  $3040$  Hz. – [v]  $^1J[\text{P}(\text{R}_2)\text{Rh}] = 169$ ,  $^1J[\text{P}(\text{R}')\text{Rh}] = 184$  Hz. – [w] Lösungsmittel Toluol. – [x]  $^1J[\text{P}(\text{R}_2)\text{Rh}] = 182$ ,  $^1J[\text{P}(\text{R}')\text{Rh}] = 180$  Hz.

Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) mit unterschiedlichen NMR-Parametern (Tab. 1, 2). Dies deutet darauf hin, daß der für die Synthese von **17–19** eingesetzte Ligand **7** als Gemisch von Mesoform und Racemat mit praktisch identischen NMR-Daten vorlag. Analoge Befunde liegen für  $\text{R}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_3-\text{PR}_2$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$  [16],  $\text{Me}$  [17]) vor, die wie **7** die zentrale  $\text{P}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{Me})$ -Gruppierung aufweisen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten für die C-Atome C1–C9 bzw. C1–C10 der Verbindungen **1–4**, **7–9**, **11–13** und **18**<sup>[a]</sup>. Chemische Verschiebung rel. zu TMS; Kopplungskonstanten  $^nJ(\text{PC})$  in Hz in Klammern. Indizierung der C-Atome siehe Schema 1

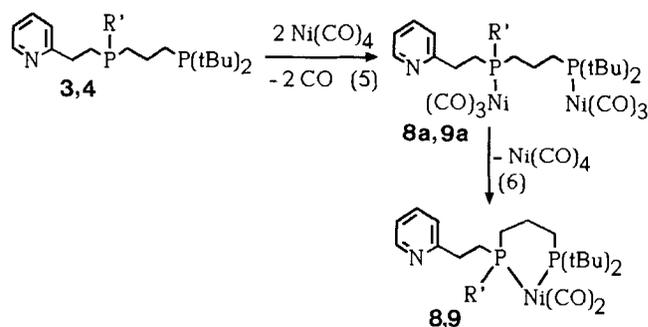
	C1 – C5	C6	C7	C8	C9	C10
1	161.5 d (12); 122.4; 136.0; 34.3 d 27.7 d 120.9; 149.1	(16)	(14)	23.7 t <sup>[b]</sup> (29) <sup>[c]</sup>		
2	161.6 d (11); 122.5; 136.2; 34.3 d 26.0 d 121.1; 149.1	(15)	(15)	21.7 t <sup>[b]</sup> (31) <sup>[c]</sup>	23.4 dd <sup>[b]</sup> (26) <sup>[c]</sup>	
3	161.8 d (12); 122.4; 136.0; 34.4 d 27.9 d 120.8; 149.0	(15)	(13)	29.7 dd (13;12)	26.4 dd (26;15)	22.5 dd (20;11)
4	161.8 d (9); 122.6; 136.8; 36.5 d 20.5 d 121.0; 149.5	(10)	(12)	21.6 dd (13;9)	28.7 dd (26;11)	22.1 dd (20;9)
7	160.7 d (11); 121.5; 134.9; 33.1 d 28.2dd <sup>[b]</sup> 119.7; 147.9	(14)	(14) <sup>[c]</sup>	30.1dd <sup>[b]</sup> (23) <sup>[b]</sup>	20.8 t (14)	
8	161.7 d (15); 122.2; 135.9; [d] 120.7; 148.8		(4)	32.7 d (19;4)	21.9 dd (8;7)	20.9dd (7;1)
9	161.1 d (11); 122.4; 135.9; 34.6 120.9; 149.0	(21;5)	(7;6)	22.7 dd (18;8)	26.8 dd (10;5)	20.3 dd
11	159.3 d (9); 126.6; 140.7; 35.0 124.9; 153.4	(31)	(30;2)	21.0 d (30;2)	25.0 dd (22;12)	20.0 dd
12	159.2 d (19); 127.0 d (3); 37.2 141.9; 125.5 d (2); 153.3	(35)	(34;5)	24.2 d (25;11)	25.5 dd (25;11)	22.0 dd
13	157.9 d (8); 125.9 d (3); 36.1 140.5; 124.2 d (2); 151.1	(41)	(41;1)	23.1 d (3)	23.6 dd (32;8)	21.0 d
18	159.3 d (10); 123.7; 137.7; 33.8 122.1; 149.8	(27)	(20)	25.8 d (20)	22.3 d (e)	18.7
	159.4 d (12); 124.0; 137.8; 33.9 122.2; 149.9	(29)	(22)	26.4 d (29)	22.9 d (22)	19.1 (e)

[a] Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Parameter für die Substituenten  $\text{PR}'$  und  $\text{PR}_2$  sind bei den Autoren abrufbar. – [b] Multiplett höherer Ordnung. – [c] Abstand der äußeren Linien  $N = |J(\text{AX}) + J(\text{BX})|$ . – [d] Signale infolge Linienkoinzidenz nicht zuzuordnen. – [e] Diastereomere.

### Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe der dreizähligen Liganden **1**, **3**, **4** und **6**

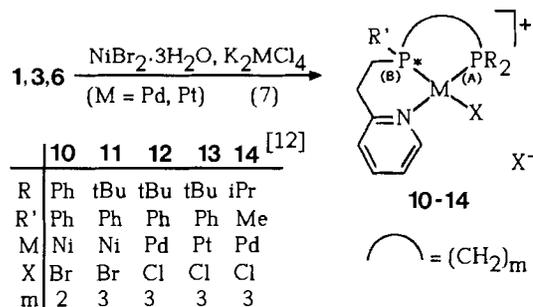
Metalle in niedrigen Oxidationsstufen werden durch  $\text{P}_3\text{N}$ -Hybridliganden bevorzugt an den P-Atomen gebunden<sup>[8]</sup>. Dies wurde am Beispiel der Umsetzung von **3** und **4** mit Tetracarbonylnickel bestätigt. Mit überschüssigem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bilden sich zunächst die  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe **8a** und **9a**, die bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in **8** und **9** übergehen (Gl. 5, 6). Während **8a** (2068, 2063, 1990, 1993  $\text{cm}^{-1}$ , *n*-Hexan) mit den beiden unterschiedlichen  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen erwartungsgemäß vier CO-Valenzschwingungsbanden (Rasse  $\text{A}_1$  und E) aufweist, zeigt **8** (1986, 1920  $\text{cm}^{-1}$ , *n*-Hexan) zwei Banden (Lokalsymmetrie  $\text{C}_3$ ).

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **8**, **8a**, **9** und **9a** werden jeweils die Linienmuster von AB-Spinsystemen beobachtet (Tab. 1). Die Signale sind im Vergleich zu denen der freien Liganden um 30–50 nach niedrigem Feld verschoben. In **8** und **9** sind die Pyridyl-donorgruppierungen nicht an der Koordination des Nickels beteiligt, wie die im Vergleich zu den freien Liganden nahezu unveränderte Lage der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der C-Atome der 2-Py-Reste zeigt (Tab. 2). Dies entspricht der Beobachtung, daß die der



Pyridinringschwingung  $\nu_{8a}$  ( $1583 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18a]</sup> entsprechende Bande im IR-Spektrum von **8** und **9** mit jener der freien Liganden übereinstimmt. Bei Koordination des Pyridin-donors an ein Übergangsmetall wird diese Bande um 10–20  $\text{cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben<sup>[18b]</sup>.

Mit  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  reagieren die Hybridliganden **1**, **3** und **6** in Methanol oder Ethanol unter Bildung der Komplexe **10–14** (Gl. 7). Sie liegen in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung als 1:1-Elektrolyte vor.



Die terminalen Py-Donorgruppen der Liganden **1**, **3** und **6** sind an der Koordination des Metallzentrums beteiligt, wie die Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der C-Atome C2–C5 von **11–13** im Vergleich zu **3** und die Lage der  $\nu_{8a}$ -Pyridinringschwingungsbanden bei 1604–1612  $\text{cm}^{-1}$  anzeigen. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10–14** wird jeweils das Vierlinienmuster eines AB-Spinsystems beobachtet. Die Werte von  $\delta\text{P}(\text{A})$  und  $\delta\text{P}(\text{B})$  sind im Vergleich mit denen der freien Liganden zu niedrigem Feld verschoben.

### Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe der vierzähligen Liganden **2** und **7**

Der  $\text{P}_3\text{N}$ -Tripodligand **2** bildet mit  $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  in wässrigem Aceton die intensiv roten bzw. gelben Komplexverbindungen **15** und **16** der Zusammensetzung  $\text{MX}_2(\text{2})$ . In  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung liegen **15** und **16** als 1:1-Elektrolyte vor und zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Linienmuster von  $\text{AX}_2$ -Spinsystemen [ $\text{A} = \text{P}(\text{A})$ ,  $\text{X} = \text{P}(\text{B})$ ]. Im Vergleich zu den  $\delta\text{P}$ -Werten des freien Liganden **2** sind die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für die  $\text{PPh}_2$ - und  $\text{PR}'$ -Gruppierungen in **15** und **16** um 62.8 und 61.0 bzw. 146.9 und 135.6 nach niedrigem Feld verschoben. Die Lage der Pyridinringschwingung  $\nu_{8a}$  bei 1602  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum

von **15** und **16** deutet auf die Koordination des terminalen Py-Donors an das Ni(II) hin. Wir ordnen **15** und **16** daher die Struktur ionogener Komplexe zu, in denen ein Halogenatom und die Donoratome des Liganden **2** an Ni(II) bzw. Pd(II) in pentakoordinierter Anordnung gebunden sind.

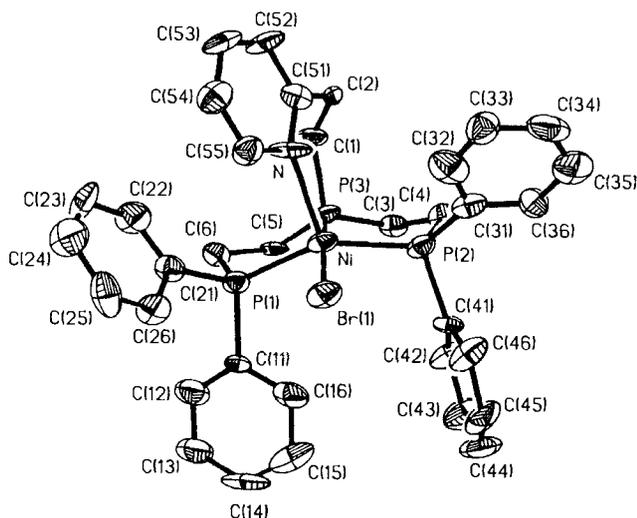
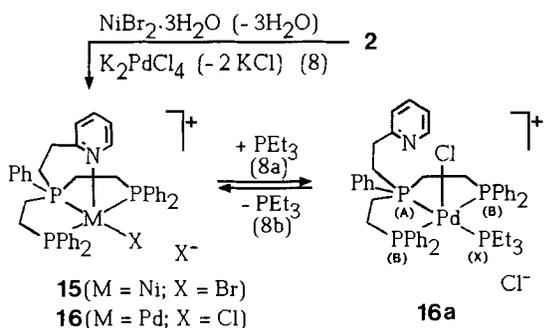
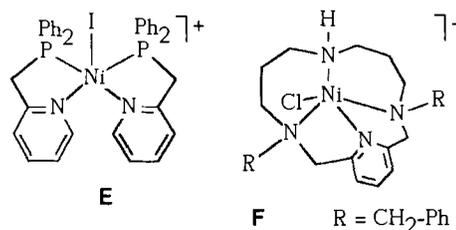


Abb. 1. Struktur des Kations von **15** · 0.5 H<sub>2</sub>O. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ni–Br(1) 2.383(4), Ni–P(1) 2.211(6), Ni–P(2) 2.195(7), Ni–P(3) 2.138(5), Ni–N 2.270(15); Br(1)–Ni–P(1) 93.1(2), Br(1)–Ni–P(2) 91.0(2), P(1)–Ni–P(3) 84.8(2), P(2)–Ni–P(3) 85.5(2), Br(1)–Ni–N 93.5(4), P(1)–Ni–N 99.8(5), P(2)–Ni–N 112.1(5), P(3)–Ni–N 96.8(4)

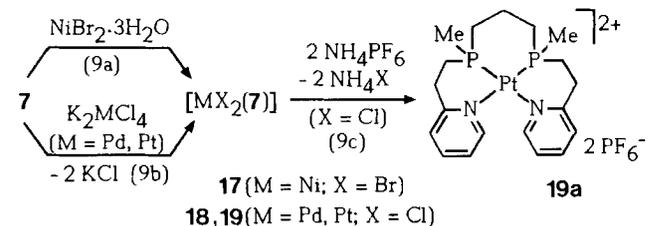
Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **15** (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) bestätigt (Abb. 1). Danach liegt am Ni(II) von **15**, das fehlgeordnete H<sub>2</sub>O-Moleküle enthält, eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination mit apikalem 2-Py-Donor vor. Die drei P-Atome und ein Br-Atom besetzen die basalen Positionen. Das Ni-Atom liegt um ca. 0.3 Å oberhalb der besten Ebene durch P(1), P(3) und Br(1). Während die Ni–P-Abstände [Ni–P(1) 2.211(6), Ni–P(2) 2.195(7), Ni–P(3) 2.138(5) Å] und der Ni–Br-Abstand [Ni–Br(1) 2.383(4) Å] im typischen Bereich liegen<sup>[19]</sup>, ist die Ni–N-Bindung stark aufgeweitet [Ni–N 2.270(15) Å]. Im quadratisch pyramidalen Ni(II)-Komplex [Ni-(2-Py-CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>[20]</sup> (**E**) mit apikalem Iodliganden beträgt der mittlere Ni–N-Abstand 1.963(13) Å, im macrocyclischen Komplex **F** mit basalem Pyridinonor wurde für den

Ni–N(Py)-Bindungsabstand ein Wert von 2.025(7) Å gefunden<sup>[21]</sup>.



Wird die Lösung von **16** in CH<sub>3</sub>OH mit PEt<sub>3</sub> (molares Verhältnis 1:1) versetzt, so bildet sich die Verbindung **16a** [ $\delta P(A) = 118.4$ ,  $\delta P(B) = 56.5$ ,  $\delta P(X) = 12.2$ ;  $^2J(P(A), P(B)) = 9$ ,  $^2J(P(A), P(X)) = 293$ ,  $^2J(P(B), P(X)) = 30$  Hz], in der sich der PEt<sub>3</sub>-Ligand in *trans*-Position zur PPh-Gruppe befindet, wie die große Kopplungskonstante  $^2J(P(A), P(X))$  von 293 Hz im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum anzeigt. Wir ordnen **16a** die Struktur eines monokationischen Komplexes mit quadratisch-planarer Anordnung der vier P-Atome und freiem 2-Py-Donor zu. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch erhält man die Ausgangsverbindung **16** durch Abspaltung von PEt<sub>3</sub> aus **16a** zurück (Gl. 8b).

Der lineare P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Hybridligand **7** reagiert mit NiBr<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> im molaren Verhältnis 1:1 unter Bildung der Komplexe **17–19** mit der Zusammensetzung MX<sub>2</sub>(**7**) (Gl. 9a, 9b).



**17–19**, die in methanolischer Lösung das Verhalten von 1:1-Elektrolyten zeigen, besitzen zwei asymmetrisch substituierte P-Atome und liegen daher in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) vor. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Tab. 1) von **17–19**, gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>OH, werden dementsprechend bei 30 °C zwei nahe beieinanderliegende Signale beobachtet, die im Falle von **19** von den <sup>195</sup>Pt-<sup>31</sup>P-Satellitenlinien [ $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2933$ , 2942 Hz] flankiert sind. Die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  liegt in dem für Pt(II)-Komplexe des Typs *cis*-PtCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = einzähnige oder zweizähnige Phosphane)<sup>[22a]</sup> typischen Bereich und wurde in Komplexen dreizähniger Phosphane, wie z.B. in PtCl<sub>2</sub>{[HMeP(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-PPh}, das in drei Diastereomeren vorliegt, für das zum Halogen *trans*-ständige P-Atom [P(Ph)] beobachtet (Isomer I–III: 3056.8, 3286.0, 3041.1 Hz)<sup>[22b]</sup>. Ähnlich wie im Falle von PtCl<sub>2</sub>{[HMeP(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-PPh} unterscheiden sich die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  der beiden Diastereomeren von **19** geringfügig.

Während sich das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** von +30 bis  $-80^\circ\text{C}$  wenig verändert, zeigt das von **18** und **19** eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Für **19** werden bei  $30^\circ\text{C}$  zwei verbreiterte Signale beobachtet, die von den  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten flankiert sind [ $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) \approx 2940 \text{ Hz}$ ]. Kühlt man die Probe auf  $-80^\circ\text{C}$  ab, so beobachtet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Vierlinienmuster zweier AB-Spinsysteme mit den zugehörigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satellitenlinien (Abb. 2). Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  für P(A) und P(B) unterscheiden sich um 100–140 Hz, liegen jedoch in dem für quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe typischen Bereich<sup>[22c]</sup>. Entsprechendes gilt für die Werte der Kopplungskonstanten  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ <sup>[22b]</sup>, die *cis*-ständige P-Atome anzeigen.

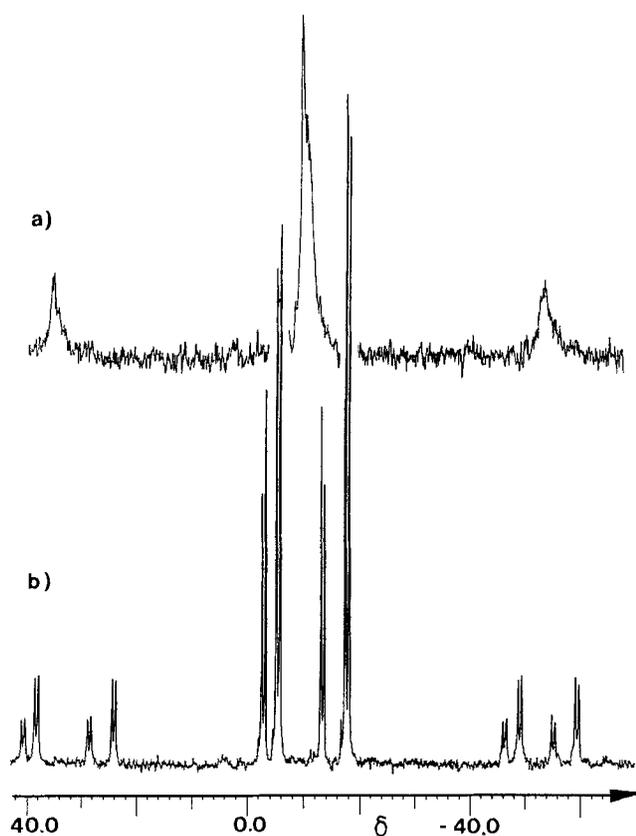
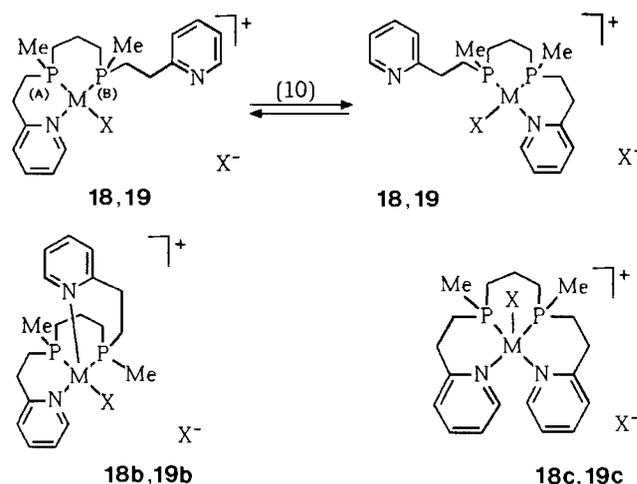


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **19**. a)  $30^\circ\text{C}$ , b)  $-80^\circ\text{C}$

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **18** zeigt, daß Abstand und Halbwertsbreite der beiden Signale beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  zunehmen. Bei  $-60^\circ\text{C}$  erfolgt Aufspaltung in vier Signale. Diese werden den chemisch inäquivalenten P-Atomen P(A) und P(B) der beiden Diastereomeren zugeordnet. Eine  $^{31}\text{P(A)}\text{-}^{31}\text{P(B)}$ -Kopplungsfeinstruktur wie im Falle von **19** wird aufgrund der großen Linienbreite (ca. 40–50 Hz) hier nicht aufgelöst. Wir erklären die Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **18** und **19** mit einem Austausch der terminalen Pyridindonorgruppen, der bei  $30^\circ\text{C}$  relativ zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch ver-

läuft und zur Äquilibrierung der P-Atome P(A) und P(B) führt (Gl. 10).



Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexations von **19a**, das aus **19** durch eine Metathesereaktion entsprechend Gl. (9c) zugänglich ist, zeigt im Bereich von +30 bis  $-80^\circ\text{C}$  keine Temperaturabhängigkeit. Dies deutet auf die Mitwirkung der Halogenid-Ionen bei den Austauschprozessen nach Gl. (10) hin.

Der bei  $30^\circ\text{C}$  rasch verlaufende Austauschprozeß nach Gl. (10) führt, z.B. über Zwischenstufen des Typs **18b**, **19b** und **18c**, **19c**, auch zur Äquilibrierung der beiden terminalen 2-Py-Donorgruppen in **18** und **19**. Für die  $^{13}\text{C}$ -Atome der  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ -Einheiten der beiden Diastereomeren **18** und **19** wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $30^\circ\text{C}$  daher nur je ein Signal beobachtet. Die  $\delta\text{C}$ -Werte von C2–C5 der 2-Py-Substituenten sind im Vergleich zu denen des freien Liganden **7** um ca. 2–3 zu niedrigem Feld verschoben.

In Übereinstimmung mit den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Befunden wird im  $^{15}\text{N}$ -DEPT-Spektrum<sup>[23a]</sup> von **19** (Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $30^\circ\text{C}$ ) für die beiden Py-Donorgruppen nur ein Signal bei  $\delta = -63.3$  (relativ zu  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) gefunden. Seine chemische Verschiebung  $\delta^{15}\text{N}$  entspricht der von **7** ( $\delta^{15}\text{N} = -63.3$ , Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und unterscheidet sich nur wenig von der von Pyridin ( $\delta = -60.6$ ) und 2-Ethylpyridin ( $-64.0$ )<sup>[23b]</sup>.

Im IR-Spektrum mit der im Vergleich zum NMR-Experiment kürzeren Zeitskala zeigen **18** ( $1609$ ,  $1596 \text{ cm}^{-1}$ ) und **19** ( $1611$ ,  $1595 \text{ cm}^{-1}$ ) jedoch zwei Banden im Bereich der  $\nu_{8a}$ -Pyridinringschwingung<sup>[17,18]</sup>, die den freien (vergleiche **7**:  $1594 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. komplexgebundenen 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ -Donorgruppen (vergleiche z.B. **21**:  $1604 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden können. In **17** sind offensichtlich beide 2-Pyridyldonorgruppierungen an das fünffach koordinierte Zentralatom fest gebunden. Fluktuierendes Verhalten wird daher im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet. In Übereinstimmung damit zeigt **17**, das im IR-Spektrum nur eine  $\nu_{8a}$ -Pyridinringschwingungsbande bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, keine Reaktion mit Liganden wie  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PET}_3$ , während sich die 2-Py-Donorgruppe in **18** und **19** durch eine Vielzahl von Donormolekülen verdrängen läßt<sup>[24]</sup>.

### Rhodium(I)-Komplexe der Liganden 1 und 3

PN-Hybridliganden des Typs **1**, **3**, **4** und **6** können, wie die Komplexbildungsreaktionen nach Gl. (6) und (7) zeigen, als zwei- oder dreizählige Donorsysteme fungieren. Sie bilden, wie am Beispiel von **1** und **3** gezeigt werden konnte, mit Rh(I) Komplexe vom Typ des Wilkinson-Katalysators  $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$  [25].

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **1** und **3** mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  [26] zeigen das Achtlinienmuster des AB-Teils eines ABX-Spinsystems (A, B =  $^{31}\text{P}$ ; X =  $^{103}\text{Rh}$ ), das den Komplexen **20** bzw. **21** zugeordnet wird (Tab. 1). Aus den Reaktionsgemischen lassen sich Produkte der Zusammensetzung  $\text{RhCl}(\text{L})$  [L = **1** (**21**), **3** (**20**)] isolieren.

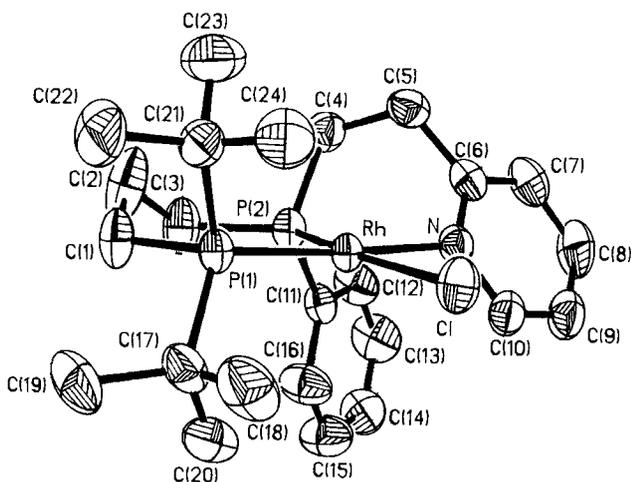
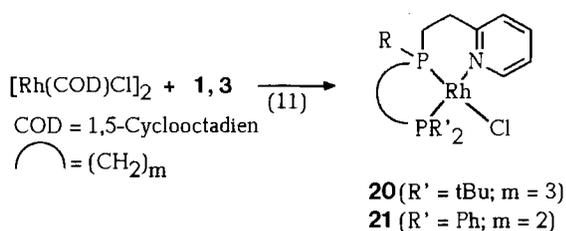


Abb. 3. Molekülstruktur von **20**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Rh–Cl 2.429(1), Rh–P(1) 2.253(1), Rh–P(2) 2.158(1), Rh–N 2.145(3); Cl–Rh–P(1) 100.2(1), P(1)–Rh–P(2) 94.4(1), P(1)–Rh–N 174.5(1), Cl–Rh–P(2) 165.4(1), Cl–Rh–N 84.5(1), P(2)–Rh–N 81.0(1)

Die Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe  $P2_12_1$ ) von **20** zeigt, daß der Ligand **3** über die beiden P-Atome und den Py-Donor an das Zentralatom gebunden ist (Abb. 3). Die Ligandenanordnung am Rh-Atom ist verzerrt quadratisch-planar. Infolge der sterischen Wechselwirkung der sperrigen *t*Bu-Gruppen mit dem Cl-Atom und den Substituenten an P(2) ist der terminale Rh–P-Abstand [Rh–P(1) 2.253(1) Å] gegenüber dem medialen [Rh–P(2) 2.158(1) Å] signifikant aufgeweitet. Beide Abstände liegen in dem für Rh(I)-Komplexe von Chelatliganden typischen Bereich [RhCl(*ttp*), *ttp* =  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3]_2\text{PPH}$ : Rh–P<sub>m</sub> 2.201(2), Rh–P<sub>l</sub> 2.288(1) Å] [27]. Der Rh–N-Abstand [2.145(3) Å] in

**20** ist dem in  $\text{cis-RhCl}(3\text{-pic})[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  (3-pic = 3-Picolin) [2.132(3) Å] [28] gut vergleichbar und unterscheidet sich nur wenig von dem in  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-PNP})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [PNP =  $(\text{Ph}_2\text{P})_2(2\text{-Py})\text{CH}$ ] [29].

**20** und **21** reagieren in Lösung rasch mit Sauerstoff unter Oxidation der Phosphanliganden **3** bzw. **1** zu den entsprechenden Phosphanoxiden [ $(\text{tBu})_2\text{P}^{\text{A}}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{P}^{\text{B}}(\text{Ph})(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-(2\text{-Py})$ ]:  $\delta\text{P}(\text{A}) = 61.1$ ,  $\delta\text{P}(\text{B}) = 41.1$ ] bzw. [ $\text{Ph}_2\text{P}^{\text{A}}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{P}^{\text{B}}(\text{Ph})(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-(2\text{-Py})$ ]:  $\delta\text{P}(\text{A}) = 38.1$ ,  $\delta\text{P}(\text{B}) = 29.4$ ;  $^3J(\text{PP}) = 49$  Hz], die auf unabhängige Weise dargestellt wurden [24]. Zur  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **20** gegebene Liganden, wie  $\text{P}(\text{nBu})_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , werden bei Luftzutritt rasch zu den Phosphanoxiden [ $(\text{nBu})_3\text{PO}$ ] bzw. Trimethylphosphat  $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{O}$  oxidiert. Über Ligandenverdrängungsreaktionen an **20** und **21** wird an anderer Stelle berichtet [24].

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. W. S. Sheldrick sei für die Hilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gedankt, Frau H. Meuer für die Aufnahme der Röntgendaten.

### Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit. [12] – Die Verbindungen **1a** [8], **2a** [8], **2b** [16], **5a** [11], **6a** [12], **7a** [13] und  $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$  [26] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

**Darstellung von 1 und 2:** Eine Lösung des Gemischs der Phosphane  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$  (18.9 g; 89.0 mmol bzw. 46.4 g; 219 mmol) und 19.2 g (89 mmol) **1a** bzw. 15.2 g (109 mmol) **2a** in 250 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 1 g Kalium-*tert*-butylat versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde im Falle der Darstellung von **2** noch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C/0.1 mbar) wurde der Rückstand in 200 ml Methanol aufgenommen, wobei **1** als farbloses mikrokristallines Pulver und **2** als gelbe hochviskose Flüssigkeit anfiel. Ausb. 32.1 g (84%) **1**, 42.2 g (69%) **2**.

**1:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NP}_2$  (427.5): ber. C 75.87, H 6.37, N 3.28; gef. C 73.82, H 6.36, N 3.16. – Molmasse 427 (MS).

**2:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{NP}_3$  (563.6): ber. C 74.59, H 6.44, N 2.49; gef. C 74.39, H 6.48, N 2.35.

**Darstellung von 3 und 4:** 11.0 g (50 mmol) **1a** bzw. 7.0 g (50 mmol) **2a**, gelöst in 200 ml THF, wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 25 ml einer 2.0 M *n*BuLi-Lösung metalliert. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden 13.4 g (50 mmol) des Phosphetaniumsalzes **2b** zugegeben, und es wurde 16 h gerührt. Der nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) verbleibende Rückstand wurde in 200 ml Petrolether aufgenommen, die Li-Salze wurden abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde aus dem Filtrat i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt. Durch Kurzwegdestillation bei 220°C/0.01 mbar bzw. 180°C/0.01 mbar konnte **3** bzw. **4** als farblose viskose Flüssigkeit erhalten werden. Ausb. 14.5 g (72%) **3**, 10.1 g (62%) **4**.

**3:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NP}_2$  (401.5): ber. C 71.79, H 9.29; gef. C 71.17, H 9.20.

**4:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NP}_2$  (325.4): ber. C 66.44, H 10.22; gef. C 66.61, H 10.54.

**Darstellung von 7:** Eine Lösung von 23.5 g (173 mmol) **7a** und 36.3 g (346 mmol) 2-Vinylpyridin in 250 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 1 g Kalium-*tert*-butylat versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. (180°C/0.1 mbar) verblieb **7** als rote hochviskose Flüssigkeit. Ausb. 48.7 g (82%). –  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2$  (346.4): ber. C 65.88, H 8.15, N 8.09; gef. C 65.20, H 8.15, N 7.96. – Molmasse 346 (MS).

Tab. 3. Experimentelle und analytische Daten von 10–13 und 15–19

	g (mmol)	g (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Ausbeute g (%)	Summenformel (Molmasse)		C	H	N
10	1.57 (3.7)	1.00 (3.7)	Acton/Wasser (30/5)	2.04 (85)	$C_{27}H_{27}Br_2NNiP_2$ (646.0)	Ber.	50.20	4.21	2.17
	1	$NiBr_2 \cdot 3 H_2O$				Gef.	50.23	4.75	1.86
11	2.10 (5.2)	1.43 (5.2)	Methanol (100)	2.93 (88)	$C_{24}H_{37}Br_2NNiP_2 \cdot H_2O$ (638.0)	Ber.	45.18	6.00	2.20
	3	$NiBr_2 \cdot 3 H_2O$				Gef.	44.58	6.21	2.08
12	2.62 (6.5)	2.10 (6.4)	Methanol (100)	3.30 (89)	$C_{24}H_{37}Cl_2NP_2Pd$ (578.8)	Ber.	49.80	6.44	2.42
	3	$K_2PdCl_4$				Gef.	48.81	6.70	2.20
13	1.12 (2.8)	1.15 (2.8)	Methanol/Wasser (30/10)	1.69 (85)	$C_{24}H_{37}Cl_2NP_2Pt \cdot 2 H_2O$ (703.5)	Ber.	40.97	5.87	1.99
	3	$K_2PtCl_4$				Gef.	40.81	5.47	1.99
15	1.44 (2.5)	0.68 (2.5)	Aceton/Wasser (30/5)	1.67 (85)	$C_{35}H_{36}Br_2NNiP_3 \cdot 0.5 H_2O$ (791.1)	Ber.	53.14	4.71	1.77
	2	$NiBr_2 \cdot 3 H_2O$				Gef.	51.60	4.89	1.71
16	2.09 (3.7)	1.21 (3.7)	Methanol (40)	2.13 (78)	$C_{35}H_{36}Cl_2NP_3Pd$ (740.9)	Ber.	56.74	4.90	
	2	$K_2PdCl_4$				Gef.	54.97	5.09	
17	1.40 (4.0)	1.10 (4.0)	Methanol (50)	2.08 (92)	$C_{19}H_{28}Br_2N_2NiP_2$ (564.9)	Ber.	40.40	5.00	
	7	$NiBr_2 \cdot 3 H_2O$				Gef.	39.98	5.18	
18	1.21 (3.5)	1.14 (3.5)	Methanol (50)	1.84 (91)	$C_{19}H_{28}Cl_2N_2P_2Pd$ (523.7)	Ber.	43.57	5.39	
	7	$K_2PdCl_4$				Gef.	43.45	5.73	
19	1.05 (3.0)	1.25 (3.0)	Ethanol/Wasser (30/10)	1.58 (81)	$C_{19}H_{28}Cl_2N_2P_2Pt \cdot 2 H_2O$ (648.4)	Ber.	35.20	4.97	
	7	$K_2PtCl_4$				Gef.	35.56	4.82	

**Darstellung der Ni(0)-Komplexe 8, 8a, 9 und 9a:** 2.1 g (5.0 mmol) **3** bzw. 1.0 g (3.1 mmol) **4**, gelöst in 20 ml Petrolether, wurden im Verlauf von 30 min zu einer Lösung von 3.4 g (20 mmol) bzw. 4.9 g (29 mmol) Tetracarbonylnickel in 5 ml Petrolether getropft. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt. Der verbleibende Rückstand enthielt, wie  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, neben **8a** bzw. **9a** zu 22 bzw. 15% den durch Abspaltung von  $Ni(CO)_4$  entstandenen Komplex **8** bzw. **9**. Zur vollständigen Umsetzung von **8a** und **9a** zu **8** bzw. **9** wurde das Produktgemisch in 50 ml *n*-Octan aufgenommen und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) entfernt. Die Umkristallisation aus Petrolether bei -78°C lieferte **8** in Form farbloser Kristalle, während **9** als gelbe hochviskose, analytisch nicht reine Flüssigkeit anfiel. Ausb. 0.82 g (31%) **8**:  $C_{26}H_{37}NNiO_2P_2$  (516.2): ber. C 60.49, H 7.22, N 2.71; gef. C 59.77, H 7.24, N 2.72.

**Darstellung der Nickelkomplexe 10, 11, 15 und 17:** Zu einer Lösung der in Tab. 3 angegebenen Menge  $NiBr_2 \cdot 3 H_2O$  in Aceton/Wasser bzw. Methanol wurden die in 20 ml Aceton bzw. Methanol gelösten Phosphane **1**, **3**, **2** und **7** innerhalb 30 min gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 16 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/0.1 mbar) wurde der Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert, wobei **10**, **11** und **17** als braunrote, mikrokristalline Feststoffe anfielen. **15** konnte in dunkelroten Kristallen erhalten werden. Ansätze, Ausbeuten und Analysen siehe Tab. 3.

**Darstellung der Palladium- und Platinkomplexe 12, 13, 16, 18 und 19:** Die in Tab. 3 angegebenen Phosphane **3**, **2** und **7**, gelöst in jeweils 10 ml Methanol bzw. Ethanol, wurden im Verlauf 1 h zu einer Suspension von  $K_2PdCl_4$  bzw.  $K_2PtCl_4$  in Methanol bzw. Ethanol gegeben. Nach 24stdg. Rühren bei 20°C wurde die Reaktionslösung i. Vak. (20°C/0.1 mbar) auf 10 ml eingengt, das KCl abfiltriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde durch Verreiben mit 30 ml Petrolether (40/60) gereinigt. Dabei fielen die Palladiumkomplexe **12**, **16** und **18** als gelbe und die Platinkomplexe **13** und **19** als schwach gelbe, mikrokristalline Feststoffe an. Ansätze, Ausbeuten und Analysen siehe Tab. 3.

**Darstellung von 19a:** Zu einer Lösung von 0.11 g (0.19 mmol) **19** in 30 ml Wasser wurden bei 100°C 0.06 g (0.38 mmol)  $NH_4PF_6$  gegeben. Dabei fiel der Platinkomplex **19a** aus der heißen Reaktionslösung als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 1.04 g (67%). –  $C_{19}H_{28}F_{12}N_2P_4Pt$  (831.4): ber. C 27.45, H 3.39; gef. C 28.77, H 3.83.

**Darstellung von 20:** Eine Suspension von 0.93 g (1.9 mmol)  $[Rh(COD)Cl]_2$  in 40 ml *n*-Pentan wurde innerhalb 1 h mit 1.53 g (3.8 mmol) **3** versetzt. Dabei schied sich **20** als orangefarbener Niederschlag ab, der abfiltriert wurde. Die Umkristallisation aus Toluol lieferte **20** in orangefarbenen prismatischen Kristallen, Ausb. 1.78 g (87%). –  $C_{24}H_{37}ClNP_2Rh$  (539.9): ber. C 53.40, H 6.85; gef. C 53.23, H 6.91.

**Darstellung von 21:** Die Lösung von 0.62 g (1.2 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 25 ml Toluol wurde innerhalb von 30 min mit 1.08 g (2.5 mmol) **1**, gelöst in 10 ml Toluol, versetzt und 2 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i.Vak. (20°C/0.1 mbar) wurde der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet. **21** verblieb in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Niederschlags. Ausb. 1.07 g (72%). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{ClINP}_2\text{Rh}$  (565.8): ber. C 57.31, H 4.81; gef. C 57.04, H 5.20.

**Kristallstrukturanalysen von 15 · 0.5 H<sub>2</sub>O und 20:** Die experimentellen Daten sind in Tab. 4 enthalten.

Tab. 4. Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **15 · 0.5 H<sub>2</sub>O** und **20**

**15 · 0.5 H<sub>2</sub>O**,  $[\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{NNiP}_3] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , Molmasse 791.1, Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.448(4)$ ,  $b = 12.415(6)$ ,  $c = 14.251(5)$  Å,  $\alpha = 89.01(6)$ ,  $\beta = 76.31(4)$ ,  $\gamma = 71.58(5)^\circ$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.543 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Siemens-P4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Kristallgröße  $0.24 \times 0.24 \times 0.41$  mm, Temperatur 293 K,  $\omega$ -Scan,  $\omega$ -Scanbreite  $3.40^\circ$ ,  $2\theta$ -Meßbereich,  $3.0\text{--}45^\circ$ , Quadranten  $0 \leq h \leq 11$ ,  $-12 \leq k \leq 13$ ,  $-14 \leq l \leq 15$ , gemessene Reflexe 4525, unabhängig 4470, davon beobachtet 2521 [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ], Absorptionskorrektur semiempirisch, Transmission  $0.536\text{--}0.647$   $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 3.066 \text{ mm}^{-1}$ , 378 verfeinerte Parameter,  $R = 7.78$ ,  $R_w = 7.19\%$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} + 1.38$ ,  $-1.09 \text{ e/Å}^3$ . Das Wassermolekül liegt fehlgeordnet mit einer Besetzungszahl von 0.5 vor. Lösung der Struktur durch direkte Methoden, H-Atome in idealisierten Positionen (Reitermodell, C-H = 0.96 Å). Für die Verfeinerung fanden für alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren Verwendung, Programmsystem SHELXTL<sup>[30]</sup>.

**20:**  $[\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{ClINP}_2\text{Rh}]$ , Molmasse 539.8, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.021(2)$ ,  $b = 14.501(3)$ ,  $c = 21.342(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.444 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung und  $\lambda$  wie oben, Kristallgröße  $0.42 \times 0.58 \times 0.59$  mm, Temperatur 293 K,  $\omega$ -Scan,  $\omega$ -Scanbreite  $1.00^\circ$ ,  $2\theta$ -Meßbereich,  $3.0\text{--}55^\circ$ , Quadranten  $0 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 18$ ,  $0 \leq l \leq 27$ , gemessene Reflexe 3277, unabhängig 3251, davon beobachtet 3071 [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ], Absorptionskorrektur semiempirisch, Transmission  $0.2484\text{--}0.2826$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.923 \text{ mm}^{-1}$ , 300 verfeinerte Parameter,  $R = 2.53$ ,  $R_w = 2.42\%$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} + 0.64$ ,  $-0.31 \text{ e/Å}^3$ , Lösung der Struktur wie oben.

\* Herrn Professor Dr. O. J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] [1a] E. Lindner, J. P. Reber, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1268. – [1b] E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, 75. – [1c] B. Fell, G. Papadogiannakis, *J. Mol. Catalysis* **1991**, *66*, 143. – [1d] NL 9001229A, 16. 12. 91 (Shell Internat. Research Maatschappij); *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 195077z; H. Hoberg, A. Ballasteros, A. Sigan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, C19.  
[2] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658; H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126.

- [3] A. Baader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.  
[4] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1548.  
[5] C. W. G. Ansell, M. K. Cooper, K. P. Dancy, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, G. Organ, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 437.  
[6] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusasoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115.  
[7] A. Jegorov, J. Podlaha, J. Podlahova, F. Tureček, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3259.  
[8] G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 579.  
[9] E. Uhlig, M. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 67.  
[10] E. Uhlig, M. Maaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 205.  
[11] O. Stelzer, G. U. Spiegel, unveröffentlicht.  
[12] S. Hietkamp, T. Lebbe, G. U. Spiegel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 177.  
[13] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1389.  
[14] K. D. Berlin, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2537.  
[15] K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svava, N. Weferling, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 203; K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svava, N. Weferling, EP 307.702 und 307.717 (Hoechst AG); US Patent 5.003.108 (26. 3. 91) (Hoechst AG).  
[16] D. J. Brauer, A. J. Ciccu, G. Heßler, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1987.  
[17] S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2921.  
[18] [18a] L. Harsanyi, F. Kilar, *J. Mol. Struct.* **1980**, *65*, 141. – [18b] D. P. Madden, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2342.  
[19] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1; B. T. Kilbourne, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1688.  
[20] W. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *404*, 273.  
[21] N. W. Alcock, K. P. Balakrishnan, P. Moore, G. Pike, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 889.  
[22] [22a] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439. – [22b] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2568. – [22c] J. G. Verkade, J. A. Mosbo, *Phosphorus-31P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, **1987**, S. 427.  
[23] [23a] W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 383. – [23b] G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard, *<sup>15</sup>N-NMR-Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, S. 127.  
[24] A. Heßler, O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[25] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 1711; F. H. Jardine, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 63.  
[26] R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1 (Hrsg.: J. J. Eisch, R. B. King), Academic Press, New York, London, **1965**, S. 132.  
[27] G. G. Christoph, P. Blum, W. C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 894.  
[28] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, T. Lis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 391.  
[29] M. P. Anderson, L. H. Pignolet, *Organometallics* **1983**, *2*, 1246.  
[30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58106, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[307/93]