

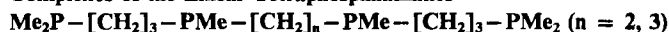
Lineare Oligophosphaalkane, XV¹⁾**Vierzählige Phosphane in tetraedrischen und oktaedrischen Komplexen: Zink(II)- und Eisen(II)-Komplexe der linearen Tetrachosphaalkane**

Sibbele Hietkamp und Othmar Stelzer*

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

Eingegangen am 8. April 1986

Die linearen Tetrachosphaalkane $\text{Me}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_n - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe}_2$ ($n = 2$ (3), $n = 3$ (4)) bilden mit FeCl_2 diamagnetische, nicht ionogene Eisenkomplexe der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2$ ($\text{L} = 3, 4$). Die Reaktion von $\text{Fe}(\text{Cl})_2$ mit CO und KCN führt zu den Carbonylhalogenid- bzw. Dicyanokomplexen $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ bzw. $\text{Fe}(\text{Cl})(\text{CN})_2$. Die Analyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erlaubt es, den im Isomerengemisch anfallenden Komplexen die Struktur von Diastereomeren bzw. Positionsisomeren zuzuordnen. Mit Zink(II)-nitrat bildet 3 in wäßrigem Medium einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{Cl})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Racemats zeigt die Koordination aller vier P-Atome des Phosphanliganden an das Koordinationszentrum (Zn^{2+}) an.

Linear Oligophosphaalkanes, XV¹⁾**Tetradentate Phosphanes in Tetrahedral and Octahedral Complexes: Zinc(II) and Iron(II) Complexes of the Linear Tetrachosphaalkanes**

With FeCl_2 the linear tetrachosphaalkanes $\text{Me}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_n - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe}_2$ ($n = 2$ (3), $n = 3$ (4)) form diamagnetic neutral iron complexes $\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2$ ($\text{L} = 3, 4$). The reaction of $\text{Fe}(\text{Cl})_2$ with CO or KCN yields isomeric mixtures of the carbonyl halide or dicyano complexes $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{CO})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ or $\text{Fe}(\text{Cl})(\text{CN})_2$. By analysis of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra the structures are assigned to the isomers of the complexes obtained in these reactions. In aqueous solution zinc(II) nitrate with 3 forms a complex of composition $\text{Zn}(\text{Cl})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum indicates that all donor atoms of the phosphane ligand are coordinated to the zinc(II) ion.

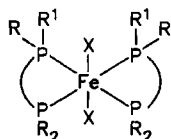
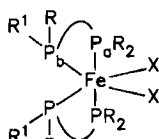
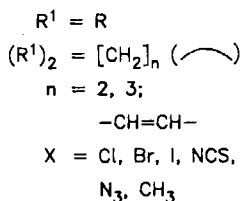
In Teil I²⁾, III³⁾ und IV⁴⁾ dieser Serie berichteten wir über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Komplexen der chiralen Tetrachosphaalkane $\text{RR}'\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PR}'' - [\text{CH}_2]_n - \text{PR}'' - [\text{CH}_2]_3 - \text{PRR}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{tBu}$; $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Ph}$; $n = 2, 3$) mit d⁸-Metallen (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}). Die Analyse

der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der äußerst stabilen Komplexe MX_2L (L = vierzähni-
giges Phosphan; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) lieferte Informationen über die Anordnung der
Donoratome (P, X) und die Zahl der gebildeten Diastereomeren. In allen Fällen
befinden sich die vier Phosphoratome des Phosphanliganden in einer Ebene, wäh-
rend die axialen Liganden X einem raschen Austausch auf der NMR-Zeitskala
unterliegen.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, inwieweit vierzähni-
ge Liganden des
Typs $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}_2$ ($n = 2, 3$) auch bei
Besetzung von Donorpositionen in nicht-ebener Anordnung (z. B. an Oktaedern,
Tetraedern) stabile Komplexe zu bilden in der Lage sind. Als Koordinationszen-
trum wählten wir Fe(II) und Zn(II) .

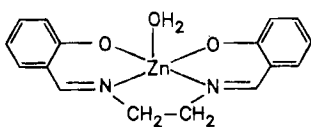
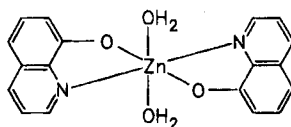
Eisen(II) bildet mit zweizähni-
gen Phosphanliganden $\text{R}_2\text{P}^{\text{a}}\text{PR}_2$ Komplexe der Zusam-
mensetzung $\text{FeX}_2(\text{R}_2\text{P}^{\text{a}}\text{PR}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{N}_3$). Diese besitzen bevorzugt die *trans*-
Struktur **A**^{5,6)} und liegen in Abhängigkeit von den Liganden und von X im Singulett- ($S = 0$)
bzw. Quintettgrundzustand ($S = 2$) vor.

In einigen Fällen werden temperaturabhängige Spingleichgewichte ($S = 0 \rightleftharpoons S = 2$)
beobachtet, deren Lage im Festkörper von Kristallpackungseffekten mitbestimmt wird⁶⁾.

**A****A'**

In den *cis*-Komplexen des Typs **A'**⁷⁾ besetzen die beiden P -Atome der zweizähni-
gen Liganden im Koordinationspolyeder jedoch jeweils unterschiedliche Positionen (P_a, P_b). Die
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gestattet daher für alle diamagnetischen Komplexe eine Un-
terscheidung zwischen beiden Strukturen (**A** Spinsystem A_4 , **A'** Spinsystem $\text{AA}'\text{BB}'$, $\text{A} = \text{P}_a$, $\text{B} = \text{P}_b$). Entsprechendes gilt für die Komplexe der vierzähni-
gen Phosphanliganden ($(\text{R}^1)_2$), über deren Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung im Rahmen die-
ser Arbeit berichtet wird. Die auftretenden Spinsysteme in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren
($\text{AA}'\text{BB}'$ bzw. ABCD) erlauben hier jedoch für beide Strukturen (**A** und **A'**) die Ermittlung
der strukturelevanten NMR-Parameter (*cis*- $^2J(\text{PP})$, *trans*- $^2J(\text{PP})$).

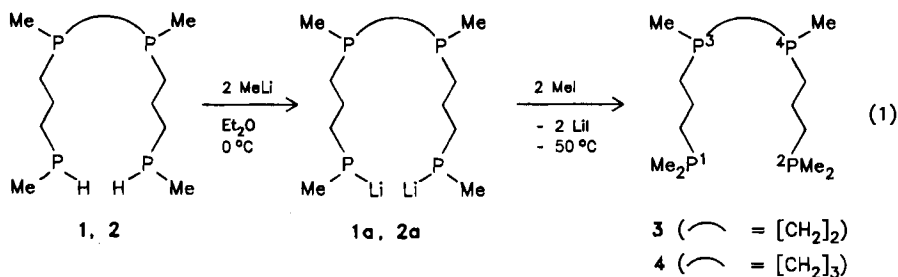
Über die Koordinationschemie von Zn(II) mit Phosphanliganden ist nur wenig bekannt.
Dies gilt insbesondere für zweizähni-
ge Liganden⁸⁾. Die bevorzugte Donorgruppierung P_2X_2
(P, P_2 ein- bzw. zweizähni-
giges Phosphan; $\text{X} = \text{Halogen}$) umgibt das Zn(II) in tetraedrischer
Anordnung. Höhere Koordinationszahlen (5, 6), wie sie für Salicylaldiminkomplexe **B**⁹⁾ bzw.
das Dihydrat des Bis(8-hydroxychinolin)zinks **C**¹⁰⁾ belegt sind, werden nicht beobachtet.

**B****C**

Darstellung der Liganden

 $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}_2$ ($n = 2, 3$)

Ausgehend von den PH-funktionellen Tetraphosphaalkanen **1**¹¹⁾ bzw. **2**²⁾, über deren Synthese wir bereits berichteten, sind die permethylierten Tetraphosphaalkane gut zugänglich: Durch Metallierung von **1** und **2** mit Methylolithium erhält man die Li-Phosphide **1a** bzw. **2a**, die durch Umsetzung mit CH_3I nahezu quantitativ in die tetraterziären Liganden **3** bzw. **4** übergeführt werden.



Die Liganden **3** und **4** besitzen jeweils zwei chirale innenständige Phosphor- atome und können daher als Gemisch von Diastereomeren vorliegen. Dement- sprechend beobachtet man im Falle von **3** für die P-Atome **3** und **4** zwei nahe beieinander liegende Signale ($\delta = 46.3, 46.4$). Der Ligand **4** zeigt jedoch nur ein Signal (-49.2 ppm). Für die terminalen P-Atome erhält man sowohl für **3** als auch für **4** nur jeweils eine Resonanz (-61.0 bzw. -62.3 ppm).

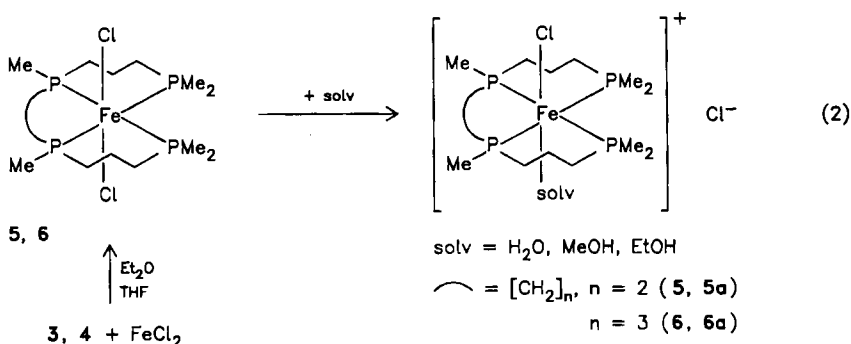
Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** beobachtet man für die PMe_2 -Gruppe ein Dublett ($\delta = 14.7, J(\text{PC}) = 14.7$ Hz). Die C-Atome der C_2H_4 -Brücke repräsentieren den X-Teil eines ABX-Spinsystems (A, B = P-Atome **3**, **4**; X = ^{13}C ; $\delta\text{C} = 25.9$; $N(\text{PC}) = 2.0$ Hz). Für die C_3H_6 -Brücke werden erwartungsgemäß drei $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (34.7, 31.9, 22.8 ppm) mit den Kopplungen $J(\text{PC})/N(\text{PC}) = 11.6/11.2, 6.7/10.7$ und $14.4/14.4$ Hz erhalten. Eine sichere Zuordnung dieser Signale zu den C-Atomen dieser Einheit ist auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

Eisen(II)-Komplexe von **3** und **4**

Die Umsetzung der Liganden **3** und **4** mit wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in Tetrahydrofuran bzw. Diethylether im molaren Verhältnis 1:1 führt zu den inten- siv grünen Komplexen der Zusammensetzung $\text{FeCl}_2(\text{3})$ bzw. $\text{FeCl}_2(\text{4})$. Es handelt sich um nicht-ionogene Komplexverbindungen, die sich in Kohlenwasserstoffen wie Pentan und Toluol sowie Diethylether und Tetrahydrofuran mit grüner Farbe lösen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** und **6** werden jeweils zwei Linienätze von AA'BB'-Spinsystemen beobachtet. Dies zeigt das Vorliegen von je zwei Diaste- reomeren an (A, A' = P¹, P²; B, B' = P³, P⁴). Die relative Größe sowie das Vor- zeichenmuster der Kopplungskonstanten $^2J(\text{AA}')$, $^2J(\text{AB})$, $^2J(\text{AB}')$, $^2J(\text{BB}')$ ent- sprechen den an Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen von **3** und **4** (mit pla- narer Anordnung der P-Atome) erhaltenen Befunden. Dies belegt für beide Diastereomeren von **5** und **6** die *trans*-Struktur.

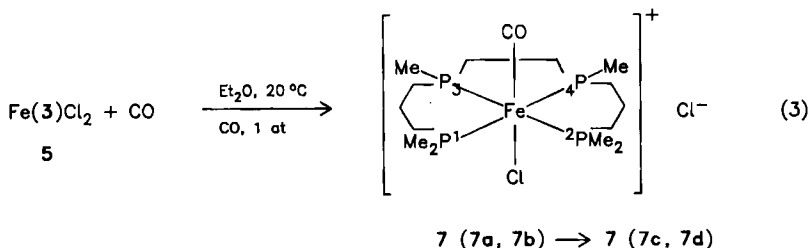
Die Koordinationschemie linearer Tetraphosphaalkane gegenüber Fe(II) wurde bislang nur an einem Beispiel studiert. So bildet der Ligand $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_2-\text{PPh}_2$ pentakoordinierte Eisen(II)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{L})\text{Br}]\text{X}^-$ (X z. B. BPh_4^-)¹²⁾. Ringspannungseffekte sowie die sterische Wechselwirkung der Ph-Reste an den terminalen P-Atomen verhindern wohl in erster Linie die Bildung oktaedrischer Komplexe des Typs A oder A'. Die Komplexverbindungen **5** und **6** lösen sich in Ethanol, Methanol und Wasser mit intensiv roter Farbe. Leitfähigkeitsmessungen zeigen das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten an, die sich aus **5** bzw. **6** entsprechend Gl. (2) bilden.



Die Lösungen von **5** und **6** in Methanol oder Ethanol geben $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ AA'BB'. Die erhebliche Linienverbreiterung ist wohl auf einen im Vergleich zur NMR-Zeitskala raschen Austausch der apikalen Liganden Cl^- und „solv“ zurückzuführen.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden ausschließlich an **5** durchgeführt, da im Falle von **6** die geringe Differenz der chemischen Verschiebungen δP der terminalen und innenständigen P-Atome die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsprodukte verunmöglichte.

In etherischer Lösung (oder Tetrahydrofuran) nimmt **5** Kohlenmonoxid unter Bildung einer gelben ionogenen Verbindung **7** auf.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7a/7b** (Abb. 1) wird der Liniensatz eines AA'BB'- und ABCD-Spinsystems beobachtet. Die chemischen Verschiebungen δP der beiden terminalen und innenständigen P-Atome im ABCD-Isomeren sind

jeweils nur wenig verschieden und liegen nahe bei den entsprechenden Werten des AA'BB'-Isomeren. Die in **7a** und **7b** einander entsprechenden Kopplungskonstanten zwischen *cis*-ständigen P-Atomen (**7a/7b** J_{12}/J_{12} ; J_{13}/J_{13} , J_{24} ; J_{34}/J_{34}) und *trans*-ständigen P-Atomen (**7a/7b** J_{14}/J_{14} , J_{23}) unterscheiden sich nur geringfügig und sind den Werten J_{12} , J_{13} , J_{14} , J_{34} in **5** vergleichbar. Diese Befunde sprechen für eine äquatoriale Anordnung der vier Phosphoratome in **7a/7b** wie in **5** und **6**.

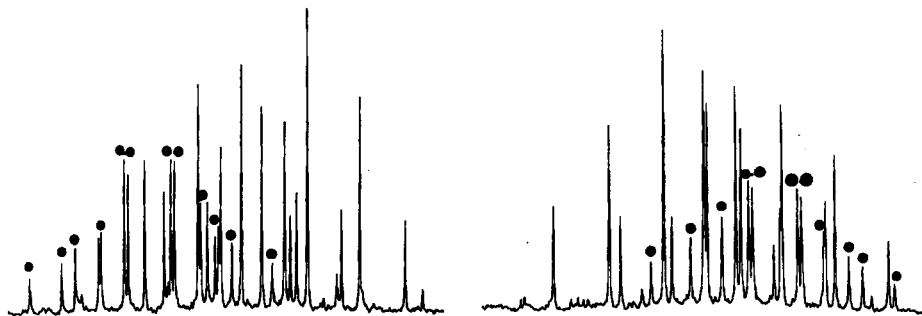


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (32.2 MHz) von **7a**, **b** in CH_2Cl_2 bei 30°C (● = Isomeres AA'BB', Isomeres ABCD nicht indiziert)

Komplexe des Typs **7** dieser Koordinationsgeometrie sollten jedoch in Form von drei Isomeren (I–III) im Verhältnis 1:1:2 anfallen (Schema 1). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sollten in Abweichung vom experimentellen Befund die Liniensätze zweier AA'BB'- und eines ABCD-Spinsystems auftreten. Die sterisch ungünstige *cis*-Stellung der Methylgruppen an den beiden innenständigen P-Atomen unterdrückt offensichtlich die Bildung eines der beiden AA'BB'-Isomeren.

In Lösung (Dichlormethan, Methanol, Ethanol) lagern sich **7a/7b** im Verlauf einiger Tage (im Festkörper nach einigen Wochen) in zwei weitere Isomere **7c/7d** um, die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ ABCD aufweisen. Ihre Bildung erfolgt durch Besetzung der axialen Positionen des $\text{FeP}_4(\text{CO})\text{Cl}$ -Oktaeders mit terminalen P-Atomen des Tetraphosphaalkans **3**. Für beide Isomeren sind damit prinzipiell zwölf isomere Strukturen (IV–XV) möglich (Schema 1).

In V–VIII, XI, XII und XV führt die Verknüpfung äquatorialer und axialer Positionen in den Chelatsechsringen zu einer starken Deformation der Valenzwinkel an P3, P4 und Fe. Sie bringt darüber hinaus die Me-Gruppen an P3, P4 und den terminalen PMe_2 -Einheiten in enge Nachbarschaft. Als energetisch günstige Strukturen verbleiben IV, IX, X, XIII und XIV. XIV kann als Struktur für **7c**, **d** ausgeschlossen werden, da die aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ mit -50.7 bzw. -57.9 Hz weit unter dem für *trans*-ständige P-Atome zu erwartenden Wert von ca. 80 – 125 Hz liegen. Hinzu kommt, daß die Bildung von XIV aus III in zwei Schritten (Austausch von CO und Cl gegen die terminalen PMe_2 -Gruppen), von IV, IX, X und XIII aus I, II oder III dagegen durch einen Ligandenaustauschprozeß (Cl bzw. CO gegen eine terminale PMe_2 -Gruppe) erfolgt. Es sollten sich daher bevorzugt IV, IX, X, XIII bilden, die als mögliche Strukturen für **7c**, **d** in Frage kommen. Ob IV oder IX bzw. X oder

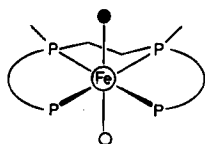
XIII entstehen, hängt davon ab, ob das terminale P-Atom in den Strukturen I–III beim Isomerisierungsprozeß seine Position mit dem CO- oder Cl-Liganden vertauscht.

Schema 1. Isomere Strukturen oktaedrischer Komplexe Fe(3)XY

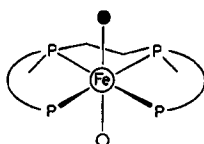
(X, Y = Cl, CN; X = Cl, Y = CO)

● = X, ○ = Y, ◡ = $[\text{CH}_2]_3$, — = CH_3

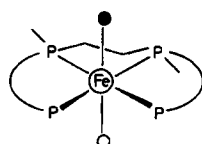
●, ○ = CN: I = II, IV = IX, V = VIII, VI = VII,
X = XIII, XI = XII



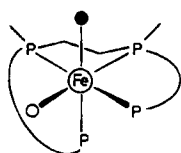
I (AA'BB')



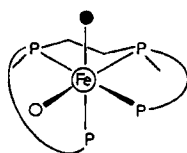
II (AA'BB')



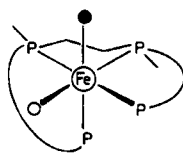
III (ABCD)



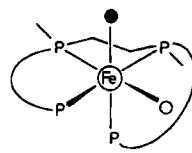
IV



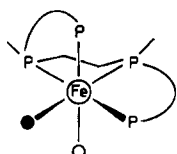
VIII



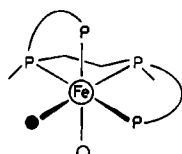
X



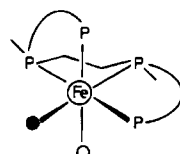
XII



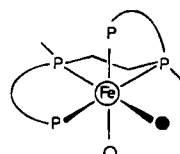
V



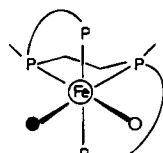
IX



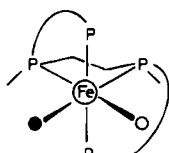
XI



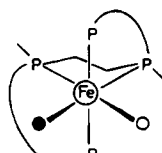
XIII



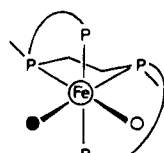
VI



VII



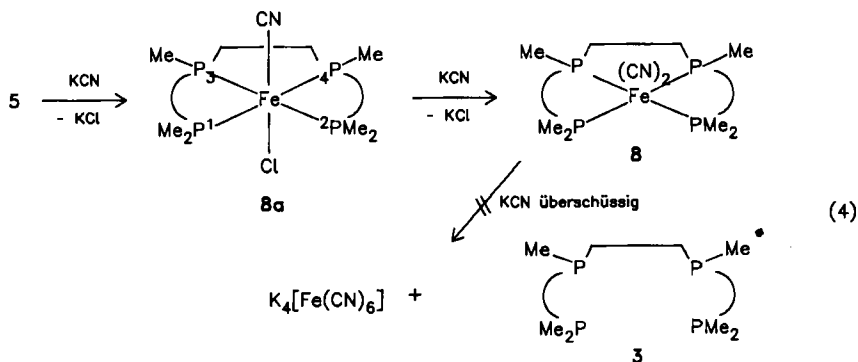
XIV



XV

Carbonylkomplexe des Typs 7 (7a–d) wurden vereinzelt beschrieben^{5,13} So reagiert $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{PMe}_2)_2\text{Cl}_2$ ¹³ mit CO in Anwesenheit von NaBPh_4 zu $[\text{Fe}(\text{PMe}_2-[\text{CH}_2]_2-\text{PMe}_2)_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ ¹⁴.

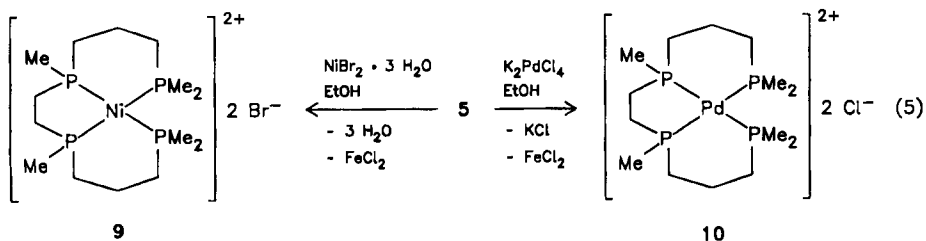
Durch stärkere Nucleophile wie CN^- -Ionen werden die beiden Cl-Liganden in 5 vollständig unter Bildung von 8a, 8 verdrängt. Die Reaktion läßt sich stufenweise verwirklichen.



Unter milden Bedingungen (25°C, überschüssiges KCN, Ethanol als Lösungsmittel) erhält man zunächst ein Gemisch aus **8** und **8a**, dem Chlorocyanokomplex. Erst durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß wird **8a** vollständig in **8** übergeführt. **8a** fällt, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Gemisches aus **8a/8** zeigt, in drei Isomeren (zwei Spinsysteme AA'BB', ein Spinsystem ABCD) an. Vorzeichen und Größe der Kopplungskonstanten $J_{1,4}$ bzw. $J_{1,4}$ und $J_{2,3}$ (ca. 100) (Tab. 1) sprechen für eine *trans*-Position der P-Atome 1 und 4 bzw. 2 und 3 und machen eine *trans*-Struktur der drei Isomeren von **8a** wahrscheinlich.

Die Verbindung **8** liegt in Form von fünf Isomeren vor. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Liniensätze von drei AA'BB'- und zwei ABCD-Spinsystemen. Unter Berücksichtigung von *cis*- und *trans*-Anordnung der beiden CN-Liganden und der unterschiedlichen Konfigurationen des Tetraphosphaalkans sind neun isomere Strukturen für **8** möglich (Schema 1). Schließt man auch hier die energiereichen Strukturen V–VIII, XI, XII und XV (siehe vorne) aus, so verbleiben IV/IX, X/XIII, XIV, I/II und III, die drei AA'BB'- (I/II, III, XIV) und zwei ABCD-Spinsysteme (IV/IX, X/XIII) repräsentieren. Für zwei der AA'BB'-Isomeren ergibt die Analyse des Spinsystems einen Satz von Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$, deren relative Vorzeichen für eine *trans*-Struktur sprechen (I/II und III). Das dritte AA'BB'-Isomere war nur in geringer Menge vorhanden. Eine vollständige Analyse des Spinsystems war nicht möglich, da intensitätsarme Linien der AB-Subspektren nicht beobachtet werden konnten.

Eine vollständige Verdrängung des Tetraphosphaalkans durch CN^- aus **5** oder **8** gelingt selbst unter verschärften Bedingungen (mehrfacher Überschuß an KCN, mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß) nicht. Der Neutralkomplex **8** ist offensichtlich einem Angriff des Nucleophils CN^- nicht weiter zugänglich. In alkoholischer



Lösung wird der Phosphanligand in **5** auf Zusatz von $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder K_2PdCl_4 jedoch rasch auf Nickel(II) bzw. Palladium(II) unter Bildung von **9**⁴⁾ bzw. **10**³⁾ übertragen.

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5–8a** und **11**^{c)}

| | | $\delta\text{P}^{\text{a)}, \text{b)}$ | | | | $J(\text{PP}) [\text{Hz}]^{\text{b)}$ | | | | | |
|-------------------------|----------------------|--|--------------|--------------|--------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | p^1 | p^2 | p^3 | p^4 | p^1p^2 | p^1p^3 | p^1p^4 | p^2p^3 | p^2p^4 | p^3p^4 |
| 5 | AA'BB' | 15.23 | | 71.64 | | -54.6 | -67.5 | +124.7 | | | -48.3 |
| | AA'BB' | 13.97 | | 65.29 | | -57.0 | -73.8 | +121.0 | | | -52.7 |
| 6 | AA'BB' | 4.13 | | 9.56 | | -65.7 | -76.2 | +105.2 | | | -77.2 |
| | AA'BB' | 6.49 | | 9.24 | | -58.6 | -70.9 | +103.8 | | | -76.5 |
| 7a | AA'BB' | 9.01 | | 59.28 | | -49.0 | -62.6 | +117.1 | | | -33.4 |
| 7b | ABCD | 8.98 | 12.81 | 53.93 | 57.23 | -49.9 | -65.6 | +119.8 | +115.5 | -67.6 | -39.5 |
| 7c | ABCD | 7.24 | 24.91 | 50.94 | 64.17 | -50.7 | -75.8 | +85.0 | -45.7 | -52.9 | -40.9 |
| 7d | ABCD | -7.19 | 9.03 | 56.53 | 68.44 | -57.9 | -73.9 | -45.0 | 90.2 | -60.9 | -25.8 |
| 8 ^{d)} | (AA'BB') | 21.33 | | 66.75 | | -51.7 | -61.3 | +65.5 | | | -44.6 |
| | (AA'BB') | 22.15 | | 65.27 | | e) | 55.6 | 37.8 | | | e) |
| | (AA'BB') | 20.36 | | 71.68 | | -49.4 | -60.7 | +65.1 | | | -40.8 |
| | (ABCD) ^{f)} | 10.32 | 20.56 | 68.80 | 66.65 | 48.7 | 58.7 | 37.1 | 65.4 | 66.7 | 34.2 |
| | (ABCD) ^{f)} | 17.34 | 19.22 | 68.58 | 64.68 | 56.6 | 53.5 | 39.0 | 63.7 | 63.7 | 39.0 |
| | | | | | | | | | | | |
| 8a ^{d)} | AA'BB' | 18.71 | | 72.42 | | -51.5 | -62.7 | +102.6 | | | -25.2 |
| | AA'BB' | 18.58 | | 70.79 | | -52.4 | -65.2 | +97.8 | | | -41.8 |
| | ABCD | 16.74 | 21.47 | 64.32 | 68.13 | -54.0 | -70.2 | +97.9 | +94.5 | -69.1 | -47.5 |
| 11 | AA'BB' | -25.3 | | -33.44 | | 111.2 | 25.8 | 86.9 | | | 27.5 |

a) Chemische Verschiebung (ppm) relativ zu 85% H_3PO_4 extern, Vorzeichen der Kopplungskonstanten relativ. — b) Lösungsmittel H_2O (**11**), THF (**5–8**). — c) Indizierung der P-Atome in Formel **8a**. — d) Relative Häufigkeit der Isomeren: **8**, 10:1:6:6:5, **8a**, 10:5:8 in der aufgeführten Reihenfolge. — e) Werte konnten nicht bestimmt werden. — f) Vorzeichen waren nicht zu ermitteln.

Komplexbildung von Zn(II) mit dem Tetraphosphaalkan **3**

Die Komplexbildung zwischen **3** und Zn(II) ist vom Anion der eingesetzten Zink(II)-Verbindung ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$) abhängig.

Wird eine Lösung von **3** in Ethanol mit einem Zehntel der molaren Menge an wasserfreiem Zink(II)-chlorid versetzt, so zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anstelle der beiden Singulets des freien Liganden ($\delta = -46.4$ P(A), -61 P(B)) Triplets. Mit wachsender Menge an ZnCl_2 werden die Triplets nach niedrigem Feld verschoben, wobei die Aufspaltung zunimmt. Diese Beobachtung zeigt einen auf der Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden Austausch zwischen freiem und komplex gebundenem Tetraphosphaalkan an. Die Tripletaufspaltung ist auf eine durch das austauschende Zn(II)-Koordinationszentrum vermittelte P–P-Kopplung zurückzuführen.

Der nach Zugabe eines Äquivalents ZnCl_2 zu **3** in Methanol gebildete flockige weiße Niederschlag besitzt keine einheitliche analytische Zusammensetzung.

Im wäßrigen Medium setzt sich **3** mit $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ unter Bildung eines löslichen 1:1-Komplexes um. Nach Entfernen des Wassers im Vakuum bei 20°C verbleibt

eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Zn}(\mathbf{3})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der wäßrigen Lösung zeigt neben dem Liniensatz eines AA'BB'-Spinsystems eine Serie stark verbreiterter Signale (Abb. 2).

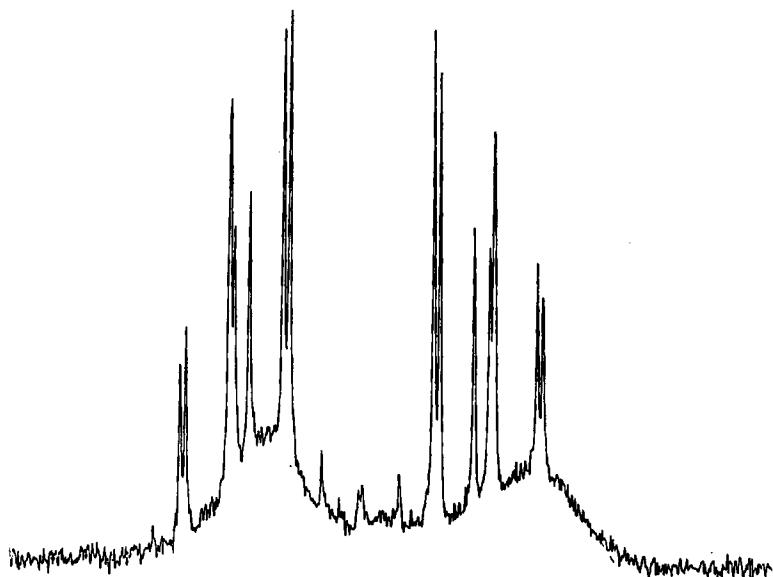
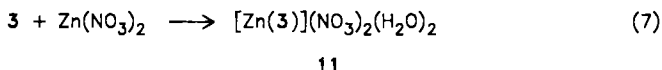


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (32.2 MHz) von **11** in H_2O bei 30°C



Das AA'BB'-Spinsystem ist einer Komplexverbindung zuzuordnen, in der alle vier P-Atome des Phosphanliganden **3** an das Zn(II)-Ion gebunden sind. Bei tetraedrischer Koordination repräsentiert das Racemat von **3** ein AA'BB'-Spinsystem, die Mesoform dagegen jedoch eines des Typs ABCD.

Die Frage, inwieweit das Kation von $[\text{Zn}(\mathbf{3})]^{2+}$ durch Koordination zweier Wassermoleküle im Gleichgewicht schwache Oktaederkomplexe des Typs $[\text{Zn}(\mathbf{3})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bildet, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht abschließend beantwortet werden. Die Analyse des AA'BB'-Spinsystems liefert einen Satz von Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ mit gleichem Vorzeichen. Bei den bislang von uns untersuchten Komplexverbindungen der Tetraphosphaalkane wurden für die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})_{\text{cis}}$ bzw. $^2J(\text{PP})_{\text{trans}}$ unterschiedliche Vorzeichen gefunden. Das davon abweichende Vorzeichenmuster für $^2J(\text{PP})$ in $[\text{Zn}(\mathbf{3})]^{2+}$ (Racemat) legt eine Tetraederstruktur nahe.

Modellstudien zeigen, daß die Besetzung der Donorpositionen des P_4Zn -Tetraeders durch die P-Atome der Mesoform von **3** eine stärkere Deformation der P—Zn—P-Valenzwinkel erfordert als im Falle des Racemats von **3**. Es vermag daher den thermodynamisch und kinetisch stabileren tetraedrischen Zn(II)-Komplex zu bilden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.¹⁾

Darstellung der Phosphanliganden 3 und 4: Eine Lösung von 29.8 g (0.10 mol) **1** bzw. 15.6 g (0.050 mol) **2** in 250 bzw. 125 ml Diethylether wurde mit 0.20 bzw. 0.10 mol Methylolithium, gelöst in 60 bzw. 30 ml Diethylether, bei 0°C versetzt. Die erhaltenen Lösungen von **1a** bzw. **2a** wurden auf -50°C abgekühlt und 28.4 g (0.20 mol) bzw. 14.2 g (0.10 mol) Iodmethan, gelöst in 50 ml Diethylether, im Verlauf von 1 h zugetropft. Anschließend wurde auf 0°C erwärmt. Nach Abklingen der Reaktion wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (0–20°C, 0.1 mbar) entfernt, der Rückstand wurde mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung in Wasser aufgenommen und mit 100 ml Petrolether (40–60°C) überschichtet. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase erneut mit 20 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Aus der mit Na₂SO₄ getrockneten Petroletherphase erhielt man **3** bzw. **4** nach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C/1.0–0.01 mbar als viskose farblose Öle.

2,6,9,13-Tetramethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan (3): Ausb. 30.5 g (94%).

C₁₄H₃₄P₄ (326.3) Ber. C 51.53 H 10.50 Gef. C 51.53 H 10.43

2,6,10,14-Tetramethyl-2,6,10,14-tetraphosphapentadecan (4): Ausb. 16.2 g (95%).

C₁₅H₃₆P₄ (340.3) Ber. C 52.93 H 10.66 Gef. C 52.90 H 10.60

Darstellung der Komplexe 5 und 6: Wasserfreies Eisen(II)-chlorid (2.0 g, 16 mmol bzw. 1.0 g, 8.0 mmol) wurde in 100 ml Diethylether suspendiert, und 5.2 g (16 mmol) **3** bzw. 2.7 g (8.0 mmol) **4** wurden im Verlauf von 1 h zugegeben. Anschließend wurde 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde heiß filtriert; aus der Lösung kristallisierten beim Abkühlen grüne Kristalle von **5** bzw. **6**.

Dichloro(2,6,9,13-tetramethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan-P²,P⁶,P⁹,P¹³)eisen(II) (5): Ausb. 4.9 g (68%).

C₁₄H₃₄Cl₂FeP₄ (453.1) Ber. C 37.11 H 7.56 Cl 15.65 Gef. C 37.20 H 7.49 Cl 15.70

Dichloro(2,6,10,14-tetramethyl-2,6,10,14-tetraphosphapentadecan-P²,P⁶,P¹⁰,P¹⁴)eisen(II) (6): Ausb. 2.8 g (75%).

C₁₅H₃₆Cl₂FeP₄ (467.1) Ber. C 38.57 H 7.68 Cl 15.18 Gef. C 39.05 H 7.80 Cl 15.03

Umsetzung von 5 mit CO: Eine Lösung von **5** (1.0 g, 2.2 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wurde mit CO gesättigt und in einer CO-Atmosphäre 12 h gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ml Tetrahydrofuran nachgewaschen. **7a**, **7b** kristallisieren mit je einem Molekül Tetrahydrofuran.

Carbonylchloro(2,6,9,13-tetramethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan-P²,P⁶,P⁹,P¹³)eisen(II)-chlorid-Tetrahydrofuran (7a, 7b): Ausb. 0.95 g (90%).

C₁₉H₄₂Cl₂FeO₂P₄ (553.2) Ber. C 41.24 H 7.65 Cl 12.82 Gef. C 40.59 H 7.50 Cl 12.93

Dicyano(2,6,9,13-tetramethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan)eisen(II) (8) und 8a: Die Lösung von 1.0 g (2.2 mmol) des Eisenkomplexes **5** in 50 ml Ethanol wurde mit 1.2 g (18.5 mmol) Kaliumcyanid versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der **8** und **8a** etwa zu gleichen Anteilen enthält. Der Niederschlag wurde mit dem Filtrat vereint. Es wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt, dann erneut abfiltriert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (94%) **8**.

C₁₆H₃₄FeN₂P₄ (434.2) Ber. C 44.26 H 7.89 Gef. C 43.94 H 7.79

Diaquo-[2,6,9,13-tetramethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan- P^2, P^6, P^9, P^{13}]-zink(II)-dinitrat (11): Zu einer Lösung von 2.0 g (6.7 mmol) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 20 ml H_2O wurden 2.2 g (6.7 mmol) **3** gegeben. Nach 10 min Rühren wurde die homogene Lösung bei 20°C/0.01 mbar eingengt. Man erhielt 3.5 g (99%) eines farblosen Pulvers.

$C_{14}H_{38}N_2O_8P_4Zn$ (551.7) Ber. C 30.48 H 6.94 Gef. C 30.55 H 6.29

CAS-Registry-Nummern

1: 102870-36-0 / 2: 73945-12-7 / 3: 102870-37-1 / 4: 102870-38-2 / 5: 102920-82-1 / 6: 102920-83-2 / 7a: 102920-84-3 / 7b: 103001-55-4 / 7c: 103001-56-5 / 7d: 103001-57-6 / 8: 102920-85-4 / 8a: 102920-86-5 / 11: 102920-88-7

- ¹⁾ XIV. Mitteil.: D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp und O. Stelzer, Chem. Ber. **119**, 2767 (1986).
- ²⁾ M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980).
- ³⁾ M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **114**, 3691 (1981).
- ⁴⁾ M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **115**, 1389 (1982).
- ⁵⁾ T. E. Nappier, R. D. Feltham, J. H. Enemark, A. Kruse und M. Cooke, Inorg. Chem. **14**, 806 (1975); W. A. Baker und P. M. Lutz, Inorg. Chim. Acta **16**, 5 (1976); J. Chatt und R. G. Hayter, J. Chem. Soc. **1961**, 2605; G. M. Bancroft, M. J. Mays und B. E. Prater, J. Chem. Soc. A **1970**, 956.
- ⁶⁾ W. Levason, C. A. McAuliffe, M. M. Khan und S. M. Nelson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1778; F. Cecconi, M. DiVaira, S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi, Inorg. Chem. **20**, 3423 (1981); M. DiVaira, S. Midollini und L. Sacconi, Inorg. Chem. **20**, 3430 (1981).
- ⁷⁾ Y. Kubo, L. S. Pu, A. Yamamoto und S. Ikeda, J. Organomet. Chem. **84**, 369 (1975); H. H. Karsch, Chem. Ber. **116**, 1656 (1983).
- ⁸⁾ S. S. Sandhu, R. Dass und M. Gupta, J. Ind. Chem. Soc. **47**, 1137 (1970); G. E. Coates und D. Ridley, J. Chem. Soc. **1964**, 166; Hoffmann-La-Roche (Erf. J. M. Townsend und D. H. Valentine), US Pat. 4120870 (17. Oct. 1978) [Chem. Abstr. **90**, P87660v (1979)]; R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters und O. Stelzer, Inorg. Chem. **23**, 3304 (1984).
- ⁹⁾ D. Hall und F. H. Moore, Proc. Chem. Soc. **1960**, 256.
- ¹⁰⁾ L. Merritt, R. T. Cady und B. W. Mundy, Acta Crystallogr. **7**, 473 (1954).
- ¹¹⁾ **1** wurde analog zu **2** dargestellt; S. Hietkamp und O. Stelzer, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni und L. Sacconi, Inorg. Chem. **12**, 1801 (1973); M. Bacci und C. A. Ghilardi, ebenda **13**, 2398 (1974).
- ¹³⁾ G. M. Bancroft und G. Cerantola, Can. J. Chem. **54**, 1285 (1976); J. M. Bellerby und M. J. Mays, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1281.
- ¹⁴⁾ J. M. Bellerby, M. J. Mays und P. L. Sears, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1232.

[71/86]