

Reaktionen koordinierter Liganden, XVIII^[1]

Templatsynthesen und Peripheriereaktionen makrocyclischer Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen

David J. Brauer, Frank Dörrenbach, Thomas Lebbe und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstraße 20, W-5600 Wuppertal 1

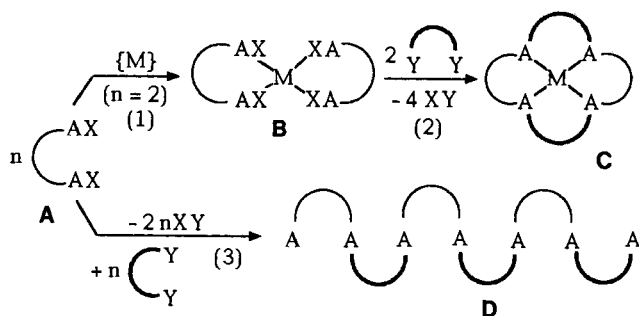
Eingegangen am 7. Januar 1992

Key Words: Template synthesis / Phosphane complexes, macrocyclic, tetradentate / Periphery reactions**Reactions of Coordinated Ligands, XVIII^[1]. – Template Syntheses and Periphery Reactions of Macrocyclic Multiphosphane Ligands with Functional Groups**

Cyclisation of the tridentate phosphanes $\text{PhP}[(\text{CH}_2)_3\text{PRH}]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) with the divinyl components $\text{R}'\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [$\text{R}' = \text{Ph}, \text{NET}_2, \text{O}(\text{iPr})$] within $\text{Ni}(\text{II})$ templates affords complexes NiBr_2L (**3a–f**) of functionalised macrocyclic tetraphosphanes (**L**) in almost quantitative yields. An X-ray structural analysis of the cyano complex $[\text{Ni}(\text{CN})\text{L}]\text{PF}_6$ (**5a**), obtained by metathetical reactions, reveals a folded 14-membered macrocyclic ligand **L**. The P atoms occupy axial and equatorial positions within the trigonal-bipyramidal ligand arrangement with an equatorial CN group. By periphery reactions at the $\text{P}-\text{NET}_2$

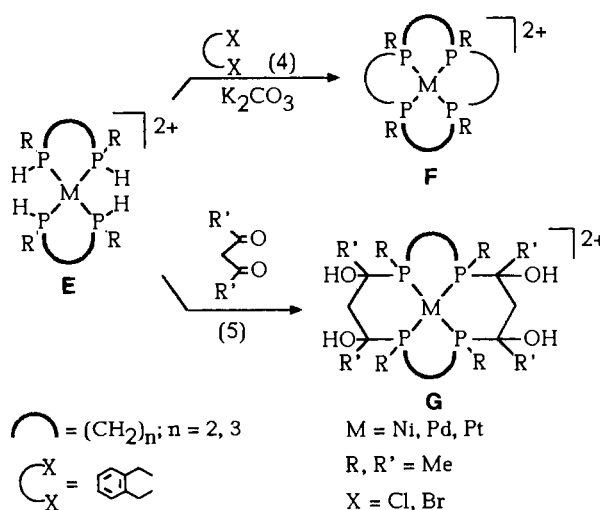
function of the 14-membered ring system $\text{P}-\text{OH}$, $\text{P}-\text{O}^-$, $\text{P}-\text{Cl}$, $\text{P}-\text{OR}''$ derivatives ($\text{R}'' = \text{Me}, \text{iPr}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) are formed. Addition of methyl acrylate to the $\text{P}-\text{H}$ functions in **3d** and **3f** leads to macrocyclic diesters **12a**, **12b**. By cleavage of the $\text{P}-\text{N}$ bond in **3a** with concentrated aqueous HBr a complex of composition **7a** · $\text{HBr} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ is obtained. An X-ray structural analysis of the latter shows a $\text{P}-\text{OH}$ functionalised macrocyclic tetraphosphane occupying the four basal positions within a square pyramidal coordination geometry at $\text{Ni}(\text{II})$.

Die Verknüpfung bifunktioneller Komponenten **A** zu einem makrocyclischen Liganden **C** wird durch ihre Fixierung an ein zentrales Übergangsmetallatom $\{\text{M}\}$ begünstigt (Gl. 1, 2). Durch den kinetischen Templateffekt^[2] des metallischen Koordinationszentrums in **B** wird dabei die Bildung von Oligo- oder Polymeren **D** weitgehend unterdrückt (Gl. 3).



Diese Synthesestrategie wurde zum Aufbau zahlreicher mehrzähliger Liganden mit großem Erfolg eingesetzt^[3–5]. Im Rahmen eigener Arbeiten konnten wir zeigen, daß nach diesem Reaktionsprinzip makrocyclische Multiphosphanliganden (**F** bzw. **G**) in der Koordinationssphäre von $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ und $\text{Pt}(\text{II})$ in praktisch quantitativer Weise aufgebaut werden können^[6–8]. Dabei erfolgte der Ringschluß durch $[2 + 2]$ -Verknüpfung diskundärer Phosphane $\text{MeHP}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMeH}$ ($n = 2, 3$) mit α, ω -Dicarbonylverbindungen oder α, ω -Dihalogeniden (Gl. 4, 5).

Als Alternative für den Aufbau makrocyclischer Tetraphosphaalkane bot sich die Addition von Divinylphosphanen $\text{R}'\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ an α, ω -PH-funktionelle Triphosphaalkane, z. B. $\text{HRP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PRH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)^[9] an. Bei geeigneter Auswahl der Synthesebausteine (z. B. $\text{Et}_2\text{NP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ oder $\text{ROP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPh}-[\text{CH}_2]_3-\text{PH}_2$) für diese $[1 + 3]$ -Verknüpfung sollten makrocyclische Tetraphosphaalkane mit funktionellen Gruppen ($\text{P}-\text{NET}_2$, $\text{P}-\text{OR}$ oder $\text{P}-\text{H}$) zugänglich werden, die eine weitere Abwandlung des Ringsystems gestatten.



Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **2d–12b**; chemische Verschiebungen rel. zu 85proz. H_3PO_4 ; Kopplungskonstanten in Hz; Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; Indizierung der P-Atome siehe Schema 1

	$\delta\text{P(A)}$	$\delta\text{P(L)}$	$\delta\text{P(M)}$	$\delta\text{P(X)}$	$J(\text{AL})$	$J(\text{AM})$	$J(\text{AX})$	$J(\text{LM})$	$J(\text{LX})$	$J(\text{MX})$
2d ^[a]	2.7	15.0	-72.4	67.3	80	82	191	188	40	62
2f ^[a]	0.6	16.4	-75.8	158.4	80	80	209	184	37	62
3a I ^[b]	-14.2	38.4	169.1		77		216			38
II	5.4	34.9	176.6		64		189			36
III	7.4	20.0	24.4	173.7	77	77	256	204	35	43
IV	-3.0	44.8	148.4		72		223			45
3c I	7.7	36.3	125.0		64		184			34
II	-6.0	48.3	96.5		70		181			38
III	9.7 ^[c]	23.8	26.6	121.8	76	78	237	204	46	36
IV	-11.3	40.3	117.6		78		214			37
3d ^[a]	5.3	5.0	125.2		-64		180			-35
3e	7.7	39.4	217.6		65		213			39
3f ^[a]	8.1	12.4	226.5		-64		200			-33
4a I	-21.1	49.8	155.1		76		154			35
II	9.7	36.9	175.5		58		172			29
III	24.1	13.2	36.7	180.0	-62	68	223	113	-19	-34
IV	-21.0	55.5	164.2		63		140			39
5a ^[d, e]	-22.0	48.7	158.7		76		153			36
III	23.6	12.4	36.3	177.8	-62	69	223	111	-17	-34
5c ^[e] I	13.8	36.7	126.8		57		172			32
II	-17.5	53.4	92.7		74		162			28
III	26.4	12.2	35.5	118.4	61	66	216	104	23	38
IV	-19.0	58.7	112.9		63		99			36
5e ^[e]	12.6	41.8	215.5		60		194			31
6a ^[d, e]	-15.8	36.2	167.7		77		214			38
7a ^[d]	6.2	40.1	201.1		65		203			38
	5.3 ^[f]	38.7	203.4		64		202			36
7a ^[g] I ^[h]	9.9	43.7	211.4		63		200			36
II ^[i]	11.2	32.8	196.3		66		201			44
III	-1.7	52.5	184.2		71		226			39
IV	13.0	40.5	41.7	203.2	62	75	228	189	43	39
V	4.9	30.8	34.1	207.0	74	72	245	197	46	41
7b ^[d]	6.8	39.3	200.0		65		205			39
8a ^[d]	7.9	42.0	168.8		62		197			32
	3.5 ^[j]	39.2	181.1		60		194			34
8b ^[d]	8.7	41.9	168.0		63		201			35
9 ^[d]	9.4	40.4	202.4		65		216			31
10 ^[d]	14.9	42.7	168.3		66		193			24
	12.5 ^[j]	42.3	183.0		63		188			24
11a ^[d]	7.9	41.2	225.0		65		211			39
11b ^[d]	7.7	39.4	217.5		64		213			39
11c ^[d]	6.8	39.9	223.3		64		209			37
12a ^[a, k]	4.6	41.0	120.7		64		184			35
12b ^[a, k]	8.5	46.7	218.7		63		215			39

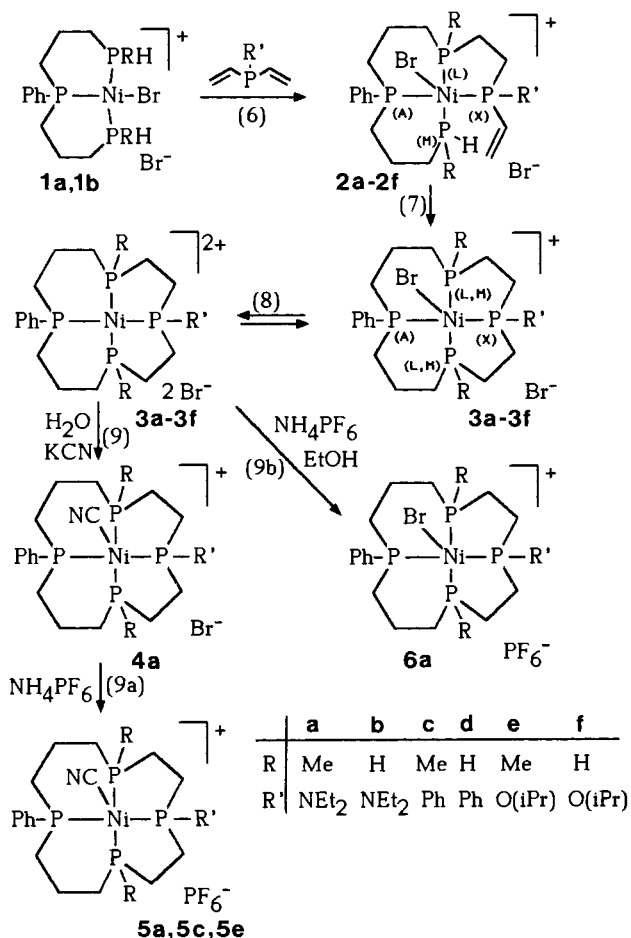
^[a] Häufigstes Isomer. — ^[b] Diastereomere. — ^[c] Lösungsmittel CH_3OH . — ^[d] Isomer I. — ^[e] PF_6^- : $\delta = -145.6$, $^1J(\text{PF}) = 711$. — ^[f] Produkt der Zusammensetzung $7\text{a} \cdot \text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — ^[g] Lösungsmittel $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$. — ^[h] Endprodukt. — ^[i] Primärprodukt der Hydrolyse-reaktion von **3a** (Isomer I). — ^[j] Lösungsmittel H_2O . — ^[k] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: CO: 170.9, t (5.0) (**12a**); 170.9, t (6.6) (**12b**); OCH_3 : 51.4, s (**12a**); 51.1, s (**12b**).

Metall-assistierte Cyclisierung von HRP-[CH₂]₃-PPh-[CH₂]₃-PRH (R = H, Me) mit Divinylphosphanen R'P(CH=CH₂)₂ [R' = NEt₂, O(*i*Pr), Ph]

Die α - ω -PH-funktionellen Triphosphaalkane HRP-[CH₂]₃-PPh-[CH₂]₃-PRH (R = H, Me) (L) bilden mit NiBr₂ · 3H₂O in Ethanol stabile Komplexe der Zusammensetzung NiBr₂L (**1a**, **1b**)^[9]. Während **1a**, **b** in Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ bevorzugt in nicht-ionogener Form mit penta-koordiniertem Nickel vorliegen, erfolgt in alkoholischer Lösung Dissoziation unter Bildung quadratisch planarer Komplexkationen [NiBrL]⁺.

Mit den Divinylphosphanen R'P(CH=CH₂)₂ (R' = Et₂N, Ph, *i*PrO)^[10–12] reagieren die Komplexe **1a** (R = Me), **1b** (R = H) in CH₂Cl₂-Lösung glatt und in hohen Ausbeuten unter Addition der C=C-Doppelbindung an die terminalen P–H-Bindungen der Triphosphanliganden zu den makrocyclischen Komplexen **3a**, **c**, **d** und **f** (vgl. Gl. 6, 7, Schema 1). Die Ringschlußreaktion verläuft schrittweise über die Zwischenstufen des Typs **2**, die im Falle von **2d** und **2f** ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten (Tab. 1).

Schema 1. Templatsynthesen der Komplexe **3a–f**



Bei der Umsetzung von **1a** mit (*i*PrO)P(CH=CH₂)₂ erhält man neben dem makrocyclischen Komplex **3e** das Produkt der unvollständigen Cyclisierung, **2e**, das im ³¹P{¹H}-NMR-

Spektrum Signale im Bereich um $\delta = 160$ aufweist, die wir P(X) zuordnen. **2e** zeigt nur geringe Neigung, das Tetraphosphacyclotetradecan-Ringsystem durch weitere P–H/C=C-Addition zu bilden. In einigen Fällen (**3c–f**) kommt es im Verlauf der Cyclisierungsreaktionen zum Cl/Br-Austausch mit dem Lösungsmittel CH₂Cl₂.

3a läßt sich direkt aus dem tertiär-disekundären Phosphan PhP[(CH₂)₃PMeH]₂ und Et₂NP(CH=CH₂)₂ unter Verwendung von NiBr₂(Ph₃P)₂^[13,14] als Quelle von Ni(II) in einer Art „Eintopfsynthese“ in hoher Ausbeute darstellen.

3a und **3c** fallen bei den Cyclisierungsreaktionen nach Gl. (6), (7) in Form von vier Diastereomeren I–IV im Verhältnis von ca. 10:6:3:1 bzw. 10:3:3:3 an, wie die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsprodukts zeigt. Drei der Isomeren (I, II, IV) zeigen dabei das Linienmuster eines AM₂X-Spinsystems, eines das eines ALMX-Spinsystems^[15] (III) [L, M = P(Me), A = P(Ph), X = P(R')] (Tab. 1). Durch Zugabe von Et₂O zu einer CH₂Cl₂-Lösung des Isomerengemisches von **3a** läßt sich das Diastereomere I in nahezu reiner Form ausfällen.

Bei der Cyclisierung des tertiär-diprimären Phosphans PhP[(CH₂)₃PH₂]₂ mit den Divinylphosphanen R'P(CH=CH₂)₂ (R' = Ph, *i*PrO) entsprechend Gl. (6), (7) fallen die Komplexe **3d** und **3f** nur in Form von zwei Diastereomeren im Intensitätsverhältnis von ca. 6:1 an, die im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Linienmuster von AB₂X-Spinsystemen^[15] zeigen [A = P(Ph), B(M) = P(H), X = P(R')]. Eine vollständige Analyse des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums des Isomeren geringer Häufigkeit wird durch die teilweise Überlappung der Resonanzsignale mit denen des häufigen Isomeren vereitelt. In Tab. 1 ist daher nur ein Datensatz aufgeführt.

Die Cyclisierung von PhP[(CH₂)₃PH₂]₂ mit Et₂NP(CH=CH₂)₂ zu **3b** ist von der Bildung größerer Mengen (ca. 20%) oligomerer Komplexe begleitet, die sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch breite Signale bei $\delta \approx 105$, 45 und –10 zu erkennen geben. Eine eindeutige Analyse des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums von **3b** war daher nicht möglich.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Komplexe **3** in CH₂Cl₂ ($\Lambda_M = 23.4–26.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, 20°C, $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bzw. H₂O (Λ_M ca. $200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, 20°C, $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-5} mol/l deutet auf das Vorliegen eines Dissoziationsgleichgewichts zwischen mono- und dikationischer Form hin (Gl. 8). In dem für die Aufnahme des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums gewählten Konzentrationsbereich liegen die untersuchten Komplexverbindungen **3** überwiegend als 1:1-Elektrolyte vor^[16]. Dementsprechend läßt sich eines der Br-Atome in **3a** durch Metathesereaktion mit NH₄PF₆ (Gl. 9b) durch PF₆[–] ersetzen. Die Zahl der für **3a**, **c**, **d** und **f** ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch in CH₂Cl₂-Lösung nachweisbaren Isomeren und die jeweiligen Spinsysteme ändern sich beim Übergang in stark ionisierende Lösungsmittel wie Wasser nicht. Diese Beobachtung belegt zusammen mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen, daß bei der Interpretation der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von einem raschen Austausch des apikalen Br-Atoms in den Komplexkationen [NiBrL]⁺ des Typs **3** ausgegangen werden kann.

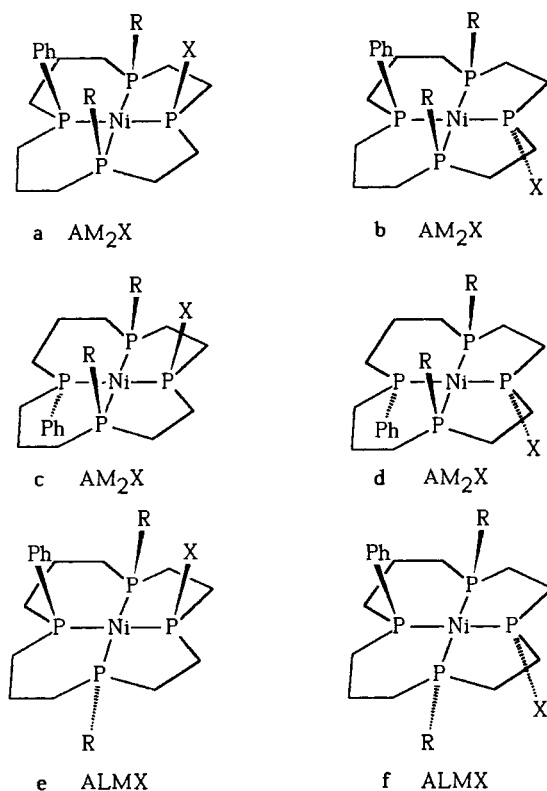
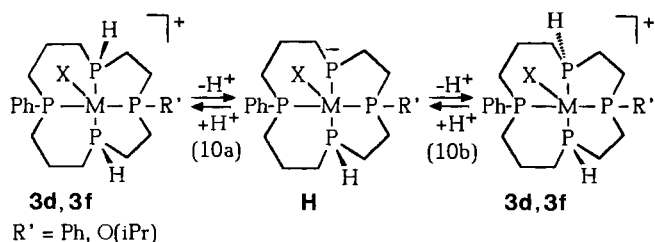


Abb. 1. Konfiguration der Kationen in **3a–f** mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spinsystemen [$\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{NEt}_2, \text{Ph}, \text{O}(\text{iPr})$]; $\text{A} = \text{P}(\text{Ph})$; $\text{L}, \text{M} = \text{P}(\text{R}); \text{X} = \text{P}(\text{X})$]

Dem Isomeren von **3a** mit dem ALMX-Spinsystem (Isomer III) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kommt die Struktur **e** zu (Abb. 1). Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) des durch die Metathesereaktionen (Gl. 9, 9a) erhaltenen Cyanokomplexes **5a** bestätigt. Das aus dem Reaktionsgemisch (vier Isomere I–IV) durch Umkristallisation isolierte Isomer III von **5a** weist, wie das Diastereomere III von **3a**, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Linienmuster eines ALMX-Spinsystems auf. Die Umsetzung des reinen Isomers I von **3a** entsprechend Gl. (9), (9a) liefert nur das symmetrische Isomer I von **5a**.



Bei der weiter unten beschriebenen Hydrolysereaktion von **3a** (Gl. 11) unter Spaltung der P–N-Bindung bilden das Isomer I und II ein gemeinsames Produkt (**7a**, Isomer I) (Tab. 1), das nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse *cis*-ständige Me- und Ph-Substituenten aufweist. Den Isomeren I und II von **3a** kommen daher die Strukturen **a** und **b** zu, die sich nur durch die Position der NEt_2 -Substituenten unterscheiden. Für das in geringerer Häufig-

keit gebildete Isomer IV von **3a** verbleibt somit die Struktur **c** oder **d**.

Die im Vergleich zu **3a** und **3c** reduzierte Zahl von Isomeren von **3d** und **3f** ist wohl auf rasch verlaufende Protonenaustauschreaktionen an den PH-Gruppierungen über Zwischenprodukte des Typs **H** (Gl. 10a, 10b) zurückzuführen, die eine Äquilibrierung der Strukturen **a**, **d**, **e** bzw. **b**, **c**, **f** (Abb. 1) bewirken.

Eine Zuordnung der beiden Isomeren I bzw. II von **3d** bzw. **3f** mit $\text{AB}_2\text{X} \cdot ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spinsystemen [$\text{A} = \text{P}(\text{Ph})$, $\text{B} = \text{P}(\text{H})$, $\text{X} = \text{P}(\text{R}')$] zu den Strukturen mit *cis*- (**a**, **d**, **e**) bzw. *trans*-ständigen Substituenten (**b**, **c**, **f**) Ph und X (Abb. 1) ist auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

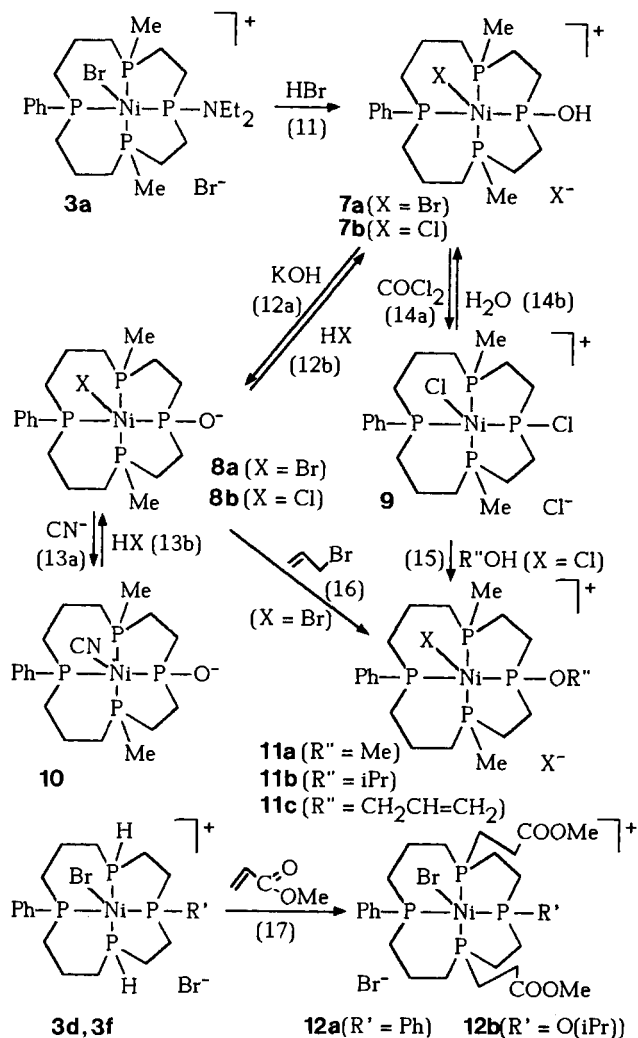
Peripheriereaktionen an den makrocyclischen Komplexen **3a**, **3d** und **3f**

Das makrocyclische Ligandensystem von **3a** besitzt eine reaktive exoständige P–N-Bindung, die sich im sauren Medium hydrolytisch spalten läßt (Gl. 11, Schema 2). Dabei erhält man **7a**, den Ni(II)-Komplex einer makrocyclischen Phosphinigen Säure. Phosphinige Säuren R_2POH sind im freien Zustand mit Ausnahme von $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ ^[17] im Vergleich zu den tautomeren Phosphinoxiden $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ instabil. Sie werden jedoch durch Koordination an Übergangsmetalle stabilisiert, wie am Beispiel von Ph_2POH gezeigt werden konnte^[18]. **7a** läßt sich, wie das analoge **7b** (dargestellt durch Umsetzung des Cyanokomplexes **10** mit HCl, siehe unten), mit KOH in wäßriger Lösung unter Bildung von **8a** bzw. **8b** deprotonieren (Gl. 12a). Mit HBr bildet **8a** unter Reprotonierung der P–O[−]-Gruppierung die Ausgangsverbindung **7a** zurück (Gl. 12b). Aus wäßrig methanolischer Lösung fällt **7a** in gelben Kristallen der Zusammensetzung $7a \cdot \text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an. Nach thermogravimetrischen Untersuchungen spaltet dieses Produkt bei 90°C Wasser und HBr, bei 215°C restliches HBr ab.

Die Isomeren I und II (beide Spinsysteme AM_2X) von **3a** liefern bei der Hydrolyse nach Gl. (11) ausschließlich das Diastereomere I (Spinsystem AM_2X) von **7a**. Dies konnte durch Einsatz von **3a** als reines Isomer I und in Form eines Isomerengemisches (I und II) gezeigt werden.

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) kommt dem Diastereomeren I von **7a** (dargestellt durch Reprotonierung von **8a** mit HBr) die Struktur **a** (Abb. 1) mit der *all-cis*-Position der exocyclischen Substituenten zu. Bei der Hydrolyse von **3a** (Isomer I und II) bildet sich primär das Isomer II von **7a**, das im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Linienmuster eines AM_2X -Spinsystems aufweist. Es wandelt sich im Verlauf einiger Stunden in das Isomer I von **7a** um. Wir ordnen dem Primärprodukt (Isomer II) daher die Struktur **b** (Abb. 1) zu, die sich von der des Endprodukts (Isomer I, Struktur **a**) nur durch die relative Position der OH-Gruppen unterscheidet.

Das ALMX-Isomer III von **3a** (eingesetzt als Diastereomerengemisch) führt bei der Hydrolyse zu zwei unsymmetrischen Diastereomeren von **7a** (IV und V), die wie die Ausgangsverbindung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Li-

Schema 2. Peripheriereaktionen von **3a**, **3d** und **3f**

nienmuster eines ALMX-Spinsystems zeigen. Wir schlagen für diese beiden Isomeren die Struktur **e** und **f** (Abb. 1) mit unterschiedlicher Position der OH-Gruppen vor.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Hydrolyse von **3a** nach einem $\text{S}_{\text{N}}1(\text{P})$ -Mechanismus über ein prochirales Zwischenprodukt verläuft, in dem $\text{P}(\text{X}) - ([\text{CH}_2]_2 - \text{P}(\text{X})^+ - [\text{CH}_2]_2 -)$ den Charakter eines Phosphenium-P-Atoms aufweist^[19].

Das Halogenid-Ion X^- in den Komplexen **8a**, **b** läßt sich in wäßriger Lösung durch Reaktion mit KCN in nahezu quantitativer Ausbeute durch CN^- unter Bildung des kinetisch stabilen Cyanokomplexes **10** substituieren (Gl. 13a). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal des CN -Liganden von **10** ($\delta = 149.8$) Feinstruktur höherer Ordnung infolge der Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen dem ^{13}C -Kern und den P-Atomen des makrocyclischen Ringsystems.

Das Infrarotspektrum von **10** zeigt eine Bande bei 2080 cm^{-1} , die der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann^[20].

Mit HBr bzw. HCl bildet **10** unter Abspaltung von HCN und Reprotonierung der P-O-Gruppierung die Komplexe **7a** bzw. **7b** zurück (Gl. 12b, 13b).

Durch Umsetzung von **7b** mit COCl_2 erhält man **9**, den $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplex eines makrocyclischen Chlorphosphans (Gl. 14a). Die reaktive P-Cl-Bindung macht Komplexe dieses Typs zu interessanten Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Derivate. So reagieren MeOH oder $i\text{PrOH}$ mit **9** rasch unter Bildung der Alkoxyderivate **11a** bzw. **11b** (Gl. 15), mit Wasser bildet sich **7b** zurück (Gl. 14b). Makrocyclische Komplexe des Typs **11** mit $\text{R}''\text{O}$ -Funktionen sind alternativ durch O-Alkylierung von **8a** bzw. **8b** mit reaktiven Alkylhalogeniden zugänglich, wie am Beispiel der Synthese der Allyloxyverbindung **11c** gezeigt werden konnte (Gl. 16).

Die Einführung der $\text{R}''\text{O}$ -Substituenten in die Peripherie des makrocyclischen Ringsystems von **11a-c** wird durch die ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für die OMe -, $\text{O}(i\text{Pr})$ - bzw. $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -Substituenten [$\delta(\text{H}) = 3.84$ (**11a**), 4.72 und 1.47 (**11b**) und 4.70 , 5.51 , 5.39 , 6.01 (**11c**) bzw. $\delta(\text{C}) = 55.3$ (**11a**), 74.0 , 24.0 (**11b**) und 117.9 , 132.2 , 69.0 (**11c**)] angezeigt^[21].

Die makrocyclischen Komplexe **3d** und **3f**, die durch Umsetzung von **1b** mit Phenyldivinyl- bzw. Isopropoxydivinylphosphan gut zugänglich sind (Gl. 6, 7), lassen sich durch Addition aktivierter Mehrfachbindungssysteme an die beiden P-H-Funktionen in vielfältiger Weise abwandeln. So liefert die Addition von Acrylsäure-methylester an **3d** bzw. **3f** glatt und ohne Katalysatorzusatz die β -Propionsäure-methylester-Derivate **12a** und **12b**. (Gl. 17). Das Vorliegen der CO_2Me -Gruppe in **12a** und **b** wird durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei δ ca. 170 für die CO - und 51 für die OCH_3 -Gruppen belegt (Tab. 1, Fußnote^[k]). Die Bildung der Additionsprodukte ist mit einer Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen von $\text{P}(\text{L},\text{M})$ im Vergleich zu den δP -Werten der sekundären P-Atome $\text{P}(\text{L},\text{M})$ (Tab. 1) in **3d** bzw. **3f** verbunden.

Röntgenstrukturanalyse von **5a** und **7a**

Das Isomer III von **5a** fällt bei der Umkristallisation des Diastereomerengemisches (Isomere I-IV) aus Ethanol in roten Kristallen an, die das Lösungsmittel im Gitter schwach gebunden enthalten. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2, Tab. 2 und 4) besetzen die vier P-Atome des 14-gliedrigen Ringsystems zwei apikale [$\text{P}(2) - \text{Ni} - \text{P}(4)$ $178.87(6)^\circ$] und zwei äquatoriale Positionen [$\text{P}(1) - \text{Ni} - \text{P}(3)$ $117.17(6)^\circ$] des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders. Diese Koordination am Nickel erlaubt die Verknüpfung der *trans*-ständigen P-Atome durch zwei Ketten mittlerer Länge ($\text{C}_2 - \text{P} - \text{C}_3$), während die äquatorialen P-Atome durch eine kurze ($\text{C}_2 - \text{P} - \text{C}_2$) sowie eine lange Kette ($\text{C}_3 - \text{P} - \text{C}_3$) verbunden sind. Durch die *cis*-Anordnung der exocyclischen Substituenten an den P-Atomen $\text{P}(1)$, $\text{P}(2)$ und $\text{P}(4)$ werden die NEt_2 - und Ph -Gruppe zum Teil in den Raum zwischen dem Cyanoliganden und $\text{P}(1)$ gedrängt. Als Folge davon wird der Winkel $\text{P}(1) - \text{Ni} - \text{C}(23)$ aufgespreizt [$140.6(2)^\circ$] und der Winkel $\text{P}(3) - \text{Ni} - \text{C}(23)$ verengt [$102.1(2)^\circ$]. Diese Winkelverzerung bewirkt einen Übergang zur quadratisch-pyramidalen Struktur mit $\text{P}(3)$ in apikaler Position. Dabei wird die Bin-

dung Ni–P(3) aufgeweitet [2.235(1) Å]. Entsprechende Beobachtungen liegen für Ni(II)-Cyanokomplexe des Typs $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_3$ (L = PhPMe_2) mit verzerrt trigonal-bipyramidalen Strukturen wie im Isomer III von **5a** vor^[22].

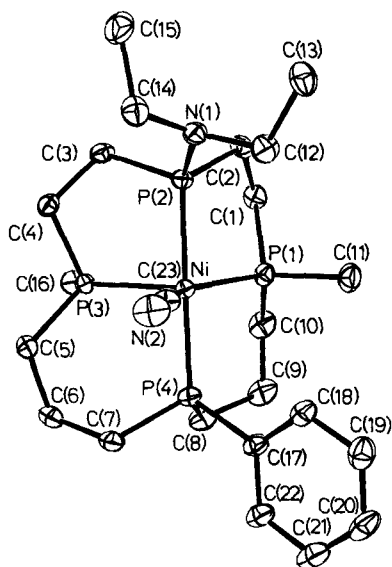


Abb. 2. Struktur des Kations von **5a**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ni–C(23) 1.910(6), Ni–P(1) 2.173(2), Ni–P(2) 2.178(1), Ni–P(3) 2.235(1), Ni–P(4) 2.177(1); P(2)–Ni–P(4) 178.87(6), P(1)–Ni–P(3) 117.17(6), P(1)–Ni–C(23) 140.6(2), P(3)–Ni–C(23) 102.1(2)

Tab. 2. Kristallographische Daten von **5a** · C₂H₅OH und von **7a** · HBr · 3 H₂O

5a · C₂H₅OH, [C₂₃H₄₁N₂NiP₄PF₆] · C₂H₅OH, Molmasse 719.2, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 12.342(2)$, $b = 14.076(2)$, $c = 19.928(2)$ Å, $\beta = 104.92(1)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Siemens-AED-1-Diffraktometer, Zr-filtrierter Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Kristallgröße $0.26 \times 0.28 \times 0.38$ mm, Meßmethode $\Theta-2\Theta$, $2.5 \leq \Theta \leq 25^\circ$, gemessene Reflexe 6314 ($\pm hkl$), unabhängig 5864, davon beobachtet 3975 [$F \geq 4\sigma(F)$], analytische Absorptionskorrektur, Transmission 0.815–0.748, $\mu = 8.7 \text{ cm}^{-1}$, Lösung der Struktur durch direkte Methoden, Wasserstoffatome des Kations nach Reitermodell, C- und O-Atome des Ethanol-Moleküls isotrop, Verfeinerung in zwei Blöcken, 356 Parameter, $R = 0.052$, $R_w = 0.065$, EOF = 2.78, $\Delta\rho_{\text{max}} 0.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 0.2 Å vom O-Atom, Programm SHELX-76, Ortskoordinaten in Tab. 4^[27]

7a · HBr · 3 H₂O, [C₁₈H₃₇BrNiOP₄]Br · HBr · 3 H₂O, Molmasse 741.8, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 9.275(2)$, $b = 23.399(4)$, $c = 13.252(3)$ Å, $\beta = 93.63(2)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Diffraktometer, K_α -Strahlung und λ wie oben, Kristallgröße $0.17 \times 0.56 \times 0.57$ mm, Temperatur 298 K, Meßmethode $\Theta-2\Theta$; $4 \leq \Theta \leq 27.5^\circ$, gemessene Reflexe 14119 ($\pm hkl$), unabhängig 6569, davon beobachtet 4219 [$F \geq 4\sigma(F)$], analytische Absorptionskorrektur, Transmission 0.441–0.141, $\mu = 50.5 \text{ cm}^{-1}$, Lösung der Struktur durch direkte Methoden, Wasserstoffatome des Kations nach Reitermodell, an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome nicht gefunden, Verfeinerung mit voller Matrize, 284 Parameter, $R = 0.062$, $R_w = 0.057$, EOF = 2.06, $\Delta\rho_{\text{max}} 0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 0.2 Å von Br(2), Programm SHELX-76, Ortskoordinaten in Tab. 5^[27]

Bei der Umsetzung von **8a** (eingesetzt als Isomer I) mit HBr in wäßrig-methanolischer Lösung erhält man **7a** in gelben Kristallen der Zusammensetzung **7a** · HBr · 3H₂O. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt, daß

im Gegensatz zu **5a** an Ni(II) eine leicht verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination wie in **J**^[23] vorliegt (Tab. 2, 5, Abb. 3). Die vier innerhalb von ± 0.02 Å coplanaren P-Atome des 14-gliedrigen Ligandensystems besetzen die basalen Positionen, der Bromo-Ligand befindet sich in apikaler Position. Das Nickelatom liegt 0.165(1) Å oberhalb der von den vier P-Atomen aufgespannten Ebene.

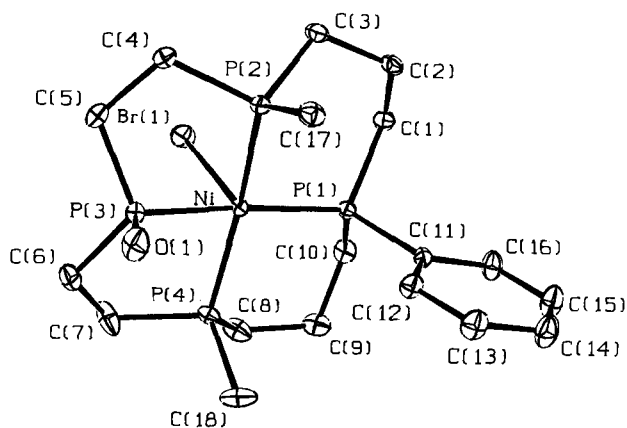
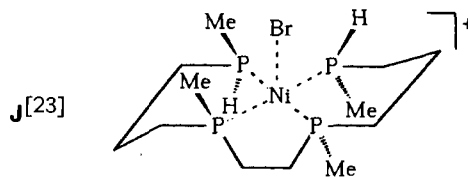


Abb. 3. Struktur des Kations von **7a**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Ni–Br(1) 2.669(1), Ni–P(1) 2.173(2), Ni–P(2) 2.166(2), Ni–P(3) 2.125(2), Ni–P(4) 2.159(2); Br(1)–Ni–P(1) 92.92(5), Br(1)–Ni–P(2) 94.57(5), Br(1)–Ni–P(3) 94.94(6), Br(1)–Ni–P(4) 95.29(6), P(1)–Ni–P(3) 172.12(8), P(2)–Ni–P(4) 165.53(8)

Der Ni–P-Abstand zu dem mit O(1) verknüpften P-Atom P(3) [2.125(2) Å] ist signifikant kürzer als der Mittelwert der übrigen Ni–P-Bindungslängen [2.166(7) Å], der mit dem in **J** [2.171(16) Å]^[23] gut übereinstimmt. Entsprechendes gilt für den Ni–Br-Abstand in den Kationen von **7a** [2.669(1) Å] und **J** [2.689(4) Å]^[23]. Die Substituenten des makrocyclischen Ringsystems (OH, Me, Ph) befinden sich in *all-cis*-Position und sind *trans*-ständig zum apikalen Br angeordnet.



Der P–O-Abstand in **7a** ist mit 1.608(5) Å deutlich länger als der in den Wasserstoff-verbrückten Diphenylphosphinito-Komplexen $\text{Pd}(\text{S}_2\text{PMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PO})(\text{Ph}_2\text{POH})$ [1.54(1) Å]^[24] bzw. $[\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2]_2[\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]\text{RuCl}_3\text{Ru}[\text{PPh}_2(\text{OH})]_2(\text{Ph}_2\text{PO})$ ^[25] (Mittelwert 1.55 Å) bzw. $\text{Pd}_2(\text{SCN})_2[(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]_2$ [Mittelwert 1.542(6) Å]^[25]. Dafür ist wohl der Ladungsabzug vom P-Atom durch die höhere Substituentenelektro-negativität der Ph-Gruppe und die stärkere M–P- σ -Bindung (M = Pd, Ru) in diesen Komplexen im Vergleich zu **7a** (M = Ni) verantwortlich. Dies führt zum Anwachsen des P–O- π -Bindungsgrads.

Das Bromid-Ion Br(2) ist mit der P–OH-Gruppierung über eine Wasserstoffbrücke verbunden. Der O···Br-Ab-

stand [3.104(6) Å] in **7a** ist mit dem in der O—H···Br[−]-Einheit in (2-Hydroxyphenyl)-diphenylphosphoniumbromid (3.09 Å)^[26] mit einem O—H···Br[−]-Winkel von 176° gut vergleichbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der Hoechst AG und der Bayer AG danken wir für zahlreiche Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.^[8] Die Verbindungen **1a**, **1b**^[9], R'P(CH=CH₂)₂ [R' = Ph, NEt₂, O(iPr)] wurden nach Literaturangaben^[10–12] dargestellt.

Darstellung von 3a–f. — *Methode A:* Die verdünnten Lösungen von **1a** (bzw. **1b**) und R'P(CH=CH₂)₂ in CH₂Cl₂ wurden mit gleicher Geschwindigkeit im Verlauf von 3–5 h unter intensivem Rühren in 1 l CH₂Cl₂ getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde im Falle der Darstellung von **3c–f** noch 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde in allen Fällen ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Umsetzung wurden die Reaktionsgemische auf 50–100 ml eingengt und anschließend mit 600 (**3a,b**) bzw. 300 ml Diethylether (**3c,d,f**) versetzt. Dabei fielen die Komplexe als mikrokristalline Pulver an, die abfiltriert und i. Vak. (10^{−3} mbar) getrocknet wurden. Ansätze, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 3.

Aus einer Lösung von 6.2 g des Isomerengemisches von **3a** in 25 ml CH₂Cl₂ ließ sich durch Zugabe von 25 ml Et₂O ein Gemisch der Isomeren I und II (Verhältnis ca. 2:1) in ca. 70proz. Ausb. ausfällen. In analoger Weise konnte das Isomer I aus einer Lösung von 3.5 g **3a** in 40 ml CH₂Cl₂ mit 40 ml Et₂O erhalten werden.

Die Umsetzung von **1a** und iPrOP(CH=CH₂)₂ verlief unvollständig. Das Reaktionsgemisch enthielt selbst nach 10tägiger Reaktionsdauer neben **3e** noch ca. 50% des Zwischenprodukts **2e**. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rohprodukt wurde dreimal mit CH₂Cl₂/Et₂O (3:1) extrahiert. Dabei verblieb ein Isomer von **3e** in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers.

Im Falle von **3c, d, f** zeigte die Elementaranalyse an, daß im Verlauf der Synthese ein Br/Cl-Austausch stattgefunden hatte. **3c**

und **3d** enthielten darüber hinaus CH₂Cl₂, das ¹H-NMR-spektroskopisch (Lösungsmittel D₂O) im angegebenen Verhältnis nachgewiesen werden konnte.

Methode B: Eine Lösung des Gemischs der Phosphane Et₂N—P(CH=CH₂)₂ (1.18 g; 7.5 mmol) und PhP([CH₂]₃PMeH)₂ (2.15 g; 7.5 mmol) in 80 ml CH₂Cl₂ wurde im Verlauf von 3 h in eine Lösung von 5.58 g (7.5 mmol) Ni(Ph₃P)₂Br₂ in 120 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wurde 18 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. (20°C/1 mbar) bis auf 30 ml eingengt und das Reaktionsgemisch anschließend mit 300 ml Et₂O versetzt. Der rotbraune Niederschlag wurde abfiltriert, erneut in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit 300 ml Et₂O versetzt. Dabei fiel **3a** als mikrokristalliner Niederschlag an, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 4.86 g (98%). Aus den Et₂O-Filtraten konnte Ph₃P in der erwarteten Menge isoliert werden. Der in Form von vier Isomeren angefallene makrocyclische Komplex **3a** enthielt geringe Mengen Chlor.

C₂₂H₄₁Br_{1.8}Cl_{0.2}NNiP₄ (653.1)

Ber. C 40.46 H 6.33 Br 22.02 Cl 1.09 N 2.14

Gef. C 39.59 H 6.31 Br 21.71 Cl 1.09 N 2.43

Metathesereaktionen der Komplexe 3a, 3c und 3e. — *Darstellung von 4a:* Eine Lösung von 1.57 g (2.37 mmol) **3a** (Isomerengemisch) bzw. 1.51 g (2.28 mmol) reines Isomer I in 50 ml H₂O wurde mit 0.155 g (2.37 mmol) KCN versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. (20°C/1 mbar) zur Trockene eingengt und der Rückstand zweimal mit jeweils 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 20 ml eingengt und filtriert. Durch Zugabe von 120 ml Et₂O wurde **4a** ausgefällt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.41 g (95%) Isomerengemisch und 1.35 g (97%) Isomer I.

Während das Isomer I wasserfrei kristallisierte, enthielt das Isomerengemisch von **4a** nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und thermogravimetrischen Untersuchungen Kristallwasser.

C₂₃H₄₁BrN₂NiP₄·H₂O (626.1), Isomerengemisch

Ber. C 44.12 H 6.92 N 4.47

Gef. C 43.96 H 6.77 N 4.31

C₂₃H₄₁BrN₂NiP₄ (608.1), Isomer I

Ber. C 45.43 H 6.80 N 4.61

Gef. C 45.25 H 6.95 N 4.18

Tab. 3. Experimentelle und analytische Daten von **3a–f**

	g (mmol) 1a/1b	g (mmol) R'PZ ₂ ^[a]	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Br	Cl
3a	19.01 (37.8)	5.94 (37.8)	24.7 (99)	C ₂₂ H ₄₁ Br ₂ NNiP ₄ (662.0)	Ber. 39.92 Gef. 39.42	6.24 6.24	2.12 2.00		
1a		R' = NEt ₂							
3b	31.80 (66.7)	10.49 (66.7)	41.1 (99)	C ₂₀ H ₃₇ Br ₂ NNiP ₄ (633.9)	Ber. 37.89 Gef. 38.06	5.88 5.95	2.21 2.14		
1b		R' = NEt ₂							
3c	10.66 (21.1)	3.42 (21.1)	13.5 (98)	C ₂₄ H ₃₆ Br _{1.4} Cl _{0.6} NiP ₄ · 0.15 CH ₂ Cl ₂ (653.1) ^[b]	Ber. 44.42 Gef. 43.55	5.60 5.72		17.13 17.03	4.89 4.74
1a		R' = Ph							
3d	7.05 (14.8)	2.40 (14.8)	8.9 (97)	C ₂₂ H ₃₂ BrClNiP ₄ · 0.3 CH ₂ Cl ₂ (619.9) ^[b]	Ber. 43.21 Gef. 41.66	5.30 5.24		12.89 12.72	9.15 9.14
1b		R' = Ph							
3e	8.06 (16.0)	2.30 (16.0)	1.9 (20)	^[c]					
1a		R' = O(iPr)							
3f	6.18 (13.0)	1.87 (13.0)	7.1 (93)	C ₁₉ H ₃₄ Br _{1.15} Cl _{0.85} NiOP ₄ (583.1)	Ber. 39.14 Gef. 38.09	5.83 5.87		15.76 15.42	5.17 5.26
1b		R' = O(iPr)							

^[a] Z = CH=CH₂. — ^[b] CH₂Cl₂ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. — ^[c] **3e** wurde zur weiteren Charakterisierung in **5e** übergeführt.

Darstellung von 5a: Zu einer Lösung von 1.10 g (1.76 mmol) des Isomerengemisches bzw. 500 mg (0.82 mmol) des Isomers I von **4a** in 50 bzw. 30 ml H₂O wurden 500 mg (3.07 mmol) bzw. 200 mg (1.23 mmol) NH₄PF₆ gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Aus dem Rohprodukt der Umsetzung des Isomerengemisches von **4a** erhielt man nach Umkristallisieren aus Ethanol das Isomer III von **5a** in roten Kristallen der Zusammensetzung **5a** · EtOH, Ausb. 0.15 g (12%). Das Isomer I von **4a** lieferte **5a** (Isomer I) mit 85% Ausb. (0.47 g).

C₂₃H₄₁F₆N₂NiP₅ · EtOH (719.2), Isomer III

Ber. C 41.75 H 6.59 N 3.90

Gef. C 41.62 H 6.37 N 3.89

C₂₃H₄₁F₆N₂NiP₅ (673.2), Isomer I

Ber. C 41.04 H 6.14 N 4.16

Gef. C 40.48 H 6.21 N 3.87

Darstellung von 5c, 5e: Eine Lösung von 1.0 g (1.53 mmol) **3c** bzw. 1.0 g (1.65 mmol) **3e** in 20 ml H₂O wurde unter intensivem Rühren nacheinander mit 0.5 g (7.6 mmol) KCN und 1.0 g (6.1 mmol) NH₄PF₆ versetzt. Dabei fiel **5c** bzw. **5e** als gelber Niederschlag an, der abfiltriert, mit 5 ml Wasser gewaschen und i. Vak. (20°C/0.1 mbar) getrocknet wurde; Ausb. 0.81 g (78%) **5c**, 0.92 g (84%) **5e**.

5c: C₂₅H₃₆F₆NNiP₅ (678.1) Ber. C 44.28 H 5.35 N 2.07

Gef. C 43.75 H 5.61 N 2.15

5e: C₂₂H₃₈F₆NNiOP₅ (660.1) Ber. C 40.03 H 5.80 N 2.12

Gef. C 40.25 H 6.06 N 2.25

Darstellung von 6a: Zu einer Lösung von 0.36 g (0.544 mmol) **3a** (Isomer I) in 50 ml EtOH wurden bei ca. 80°C 0.09 g (0.55 mmol) NH₄PF₆ gegeben. Nach Filtrieren der heißen Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt. Dabei fiel **6a** in orangefarbenen Kristallen an. Ausb. 0.25 g (62%).

C₂₂H₄₁BrF₆NNiP₅ (727.0) Ber. C 36.35 H 5.68 N 1.93

Gef. C 36.23 H 5.72 N 1.91

Peripheriereaktionen: Darstellung von 7a, 7b. — Methode A: Eine Lösung von 6.0 g (9.06 mmol) **3a** (Isomerengemisch) in 40 ml H₂O wurde mit 4 ml 62proz. HBr versetzt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung fiel das Isomer I von **7a** in gelben Kristallen aus, die abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml H₂O gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden; Ausb. 2.6 g (47%). Das Filtrat enthielt die Isomeren I, III–V von **7a** im Verhältnis von ca. 3:4:2:1.

C₁₈H₃₂Br₂NiOP₄ (606.9) Ber. C 35.63 H 5.32 Br 26.33

Gef. C 35.73 H 5.45 Br 25.92

Methode B: Jeweils 2.00 g (4.24 mmol) **10**, gelöst in 30 ml H₂O, wurden mit 5 ml konz. HCl (33proz.) oder 2 ml konz. HBr (62proz.) versetzt und 1 h bei 80°C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (20–100°C/0.02 mbar) entfernt. Dabei verblieben **7a** und **7b** als gelbe Pulver; Ausb. 2.52 g (98%) **7a**, 2.17 g (99%) **7b**. Letzteres wurde aus 15 ml H₂O umkristallisiert. Es fiel als Hydrat der Zusammensetzung **7b** · 0.5 H₂O an, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigten.

7b · 0.5 H₂O: C₁₈H₃₂Cl₂NiOP₄ · 0.5 H₂O (527.0)

Ber. C 41.03 H 6.31 Cl 13.46

Gef. C 41.17 H 6.44 Cl 13.21

Die analoge Umsetzung von 0.62 g (1.2 mmol) **8a**, gelöst in 20 ml MeOH/H₂O (1:1), mit 2 ml konz. HBr lieferte nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 20°C gelbe Kristalle der Zusammensetzung **7a** · HBr · 3 H₂O; Ausb. 0.67 g (77%).

7a · HBr · 3 H₂O: C₁₈H₃₂Br₂NiOP₄ · HBr · 3 H₂O (741.8)

Ber. C 29.14 H 5.30 Br 32.32

Gef. C 29.28 H 5.24 Br 32.10

Deprotonierung von 7a bzw. 7b: Eine Lösung von 6.08 g (10.02 mmol) **7a** (ein Isomer) bzw. 4.15 g (7.87 mmol) **7b** (ein Isomer) in 20 ml H₂O wurde mit 1.0 g (17.8 mmol) KOH versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung i. Vak. (20°C/1 mbar) zur Trockene eingengt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 20 ml eingengt und mit 200 ml Et₂O versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet; Ausb. 5.0 g (95%) **8a**, 3.6 g (95%) **8b**.

8a: C₁₈H₃₁BrNiOP₄ (526.0) Ber. C 41.11 H 5.94 Br 15.19

Gef. C 41.24 H 5.95 Br 15.02

8b: C₁₈H₃₁ClNiOP₄ (481.6) Ber. C 44.90 H 6.49 Cl 7.36

Gef. C 44.96 H 6.58 Cl 7.33

Darstellung von 9: Die Lösung von 2.02 g (3.83 mmol) **7b** in 30 ml CH₂Cl₂ wurde mit 4 ml einer 20proz. Lösung von COCl₂ in Toluol versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden alle

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **5a** · C₂H₅OH. $U = U_{\text{iso}}$ für die O₂, C(24)- und C(25)-Atome, sonst $U = 1/3 \sum_i \sum_j \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j a_i^* a_j^* U_{ij}$

Atom	x	y	z	U
Ni	0.32599(5)	0.27769(4)	0.09420(3)	0.0357(2)
P(1)	0.2821(1)	0.2039(1)	0.17929(7)	0.0491(5)
P(2)	0.1490(1)	0.2689(1)	0.03982(7)	0.0420(5)
P(3)	0.3081(1)	0.43573(9)	0.09087(7)	0.0409(5)
P(4)	0.5021(1)	0.2856(1)	0.15041(7)	0.0458(5)
P(5)	0.9190(1)	0.4567(1)	0.19587(8)	0.0527(5)
F(1)	0.9916(3)	0.5011(3)	0.1480(2)	0.091(2)
F(2)	1.0263(3)	0.4006(3)	0.2387(2)	0.104(2)
F(3)	0.9526(3)	0.5419(3)	0.2487(2)	0.087(2)
F(4)	0.8135(3)	0.5151(3)	0.1548(2)	0.090(2)
F(5)	0.8867(4)	0.3714(3)	0.1435(2)	0.110(2)
F(6)	0.8435(3)	0.4122(3)	0.2419(2)	0.083(2)
O	0.6323(8)	0.2349(7)	0.4567(5)	0.224(4)
N(1)	0.1048(4)	0.2109(3)	-0.0357(2)	0.054(2)
N(2)	0.3987(5)	0.2413(5)	-0.0386(3)	0.083(3)
C(1)	0.1347(4)	0.2267(4)	0.1718(3)	0.059(2)
C(2)	0.0703(4)	0.2155(4)	0.0973(3)	0.059(2)
C(3)	0.0946(4)	0.3908(4)	0.0234(3)	0.054(2)
C(4)	0.1865(4)	0.4593(4)	0.0190(3)	0.050(2)
C(5)	0.4223(4)	0.4976(4)	0.0682(3)	0.057(2)
C(6)	0.5370(4)	0.4792(4)	0.1190(3)	0.061(2)
C(7)	0.5800(4)	0.3777(4)	0.1182(3)	0.059(2)
C(8)	0.5291(5)	0.3134(5)	0.2431(3)	0.067(3)
C(9)	0.4771(6)	0.2422(6)	0.2830(3)	0.083(3)
C(10)	0.3514(5)	0.2440(5)	0.2664(3)	0.076(3)
C(11)	0.2948(5)	0.0747(4)	0.1851(4)	0.075(3)
C(12)	0.1415(5)	0.1111(4)	-0.0332(3)	0.066(3)
C(13)	0.0524(6)	0.0457(4)	0.0771(3)	0.075(3)
C(14)	0.0929(5)	0.2594(5)	-0.1025(3)	0.068(3)
C(15)	-0.0294(6)	0.2694(5)	-0.1436(4)	0.097(3)
C(16)	0.2823(5)	0.5065(4)	0.1616(3)	0.064(2)
C(17)	0.5865(4)	0.1787(4)	0.1503(3)	0.052(2)
C(18)	0.5393(5)	0.0975(4)	0.1175(3)	0.061(2)
C(19)	0.6033(6)	0.0151(5)	0.1212(4)	0.077(3)
C(20)	0.7150(6)	0.0181(6)	0.1547(4)	0.080(3)
C(21)	0.7630(6)	0.0983(6)	0.1852(4)	0.082(3)
C(22)	0.7003(5)	0.1789(5)	0.1842(3)	0.068(2)
C(23)	0.3698(4)	0.2522(4)	0.0108(3)	0.049(2)
C(24)	0.736(1)	0.289(1)	0.4912(8)	0.195(6)
C(25)	0.711(1)	0.368(1)	0.4527(9)	0.228(7)

flüchtigen Anteile i. Vak. (20°C/1 mbar) entfernt, der Rückstand wurde mit 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung mit 200 ml Et₂O versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.96 g (95%).

C₁₈H₃₁Cl₃NiP₄ (536.4) Ber. C 40.30 H 5.83 Cl 19.83
Gef. C 39.95 H 6.03 Cl 19.54

Darstellung des Cyanokomplexes 10: Zu 6.08 g (11.6 mmol) **8a**, gelöst in 40 ml H₂O, wurde 1.0 g (15.4 mmol) KCN gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen zur Trockene wurde mit CH₂Cl₂ (zweimal 100 ml) extrahiert. Nach Einengen des Extrakts auf 30 ml und Zugabe von 300 ml Et₂O fiel **10** als orange-farbener Niederschlag aus; Ausb. 5.08 g (93%).

C₁₉H₃₁NNiOP₄ (472.1) Ber. C 48.34 H 6.62 N 2.97
Gef. C 48.11 H 6.54 N 2.80

Darstellung von 11a–c. — Methode A: Zu jeweils 1.0 g (1.86 mmol) **9**, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂, wurden 1 ml MeOH bzw. 1 ml iPrOH gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend i. Vak. zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung mit 50 ml Et₂O versetzt. Dabei fielen **11a** bzw. **11b** als gelbe mikrokristalline Niederschläge an; Ausb. 0.93 g (93%) **11a**, 1.0 g (96%) **11b**.

11a: C₁₉H₃₄Cl₂NiOP₄ (532.0) Ber. C 42.90 H 6.44
Gef. C 43.58 H 6.76
11b: C₂₁H₃₈Cl₂NiOP₄ (560.0) Ber. C 45.04 H 6.84
Gef. C 44.51 H 6.78

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\AA^2] von **7a** · HBr · 3 H₂O mit $U = 1/3 \sum_i \sum_j \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j a_i^* a_j^* U_{ij}$

Atom	x	y	z	U
Ni	0.71075(8)	0.17826(3)	0.55789(6)	0.0316(2)
Br(1)	0.97182(8)	0.22635(4)	0.57870(6)	0.0621(3)
Br(2)	0.27992(8)	0.10372(4)	0.40404(6)	0.0578(3)
Br(3)	0.84664(9)	0.08043(4)	0.06947(6)	0.0603(3)
P(1)	0.7174(2)	0.15168(8)	0.7153(1)	0.0343(5)
P(2)	0.5952(2)	0.25723(7)	0.5803(1)	0.0369(5)
P(3)	0.6750(2)	0.19956(8)	0.4024(1)	0.0421(6)
P(4)	0.7864(2)	0.09731(8)	0.5037(1)	0.0416(6)
C(1)	0.7391(7)	0.2105(3)	0.8062(5)	0.047(2)
C(2)	0.6287(8)	0.2581(3)	0.7911(5)	0.049(3)
C(3)	0.6465(8)	0.2951(3)	0.6983(5)	0.048(3)
C(4)	0.6351(9)	0.3069(3)	0.4766(5)	0.055(3)
C(5)	0.7021(9)	0.2752(3)	0.3888(5)	0.057(3)
C(6)	0.791(1)	0.1576(4)	0.3252(6)	0.074(3)
C(7)	0.866(1)	0.1110(4)	0.3827(6)	0.081(4)
C(8)	0.9257(8)	0.0628(4)	0.5825(6)	0.065(3)
C(9)	0.8837(8)	0.0510(3)	0.6914(6)	0.061(3)
C(10)	0.8697(7)	0.1052(3)	0.7537(5)	0.049(2)
C(11)	0.5568(6)	0.1142(3)	0.7517(4)	0.037(2)
C(12)	0.4402(7)	0.1091(3)	0.6816(5)	0.049(3)
C(13)	0.3169(8)	0.0819(4)	0.7091(6)	0.066(3)
C(14)	0.3059(9)	0.0607(4)	0.8055(7)	0.078(4)
C(15)	0.4233(9)	0.0655(4)	0.8746(6)	0.078(4)
C(16)	0.5452(8)	0.0925(4)	0.8478(5)	0.059(3)
C(17)	0.4003(7)	0.2531(3)	0.5785(5)	0.052(3)
C(18)	0.6528(9)	0.0431(3)	0.4800(7)	0.078(4)
O(1)	0.5150(6)	0.1910(2)	0.3504(4)	0.071(2)
O(2)	1.0279(6)	0.3647(2)	0.6085(4)	0.071(2)
O(3)	0.8714(6)	0.4341(2)	0.6952(4)	0.072(2)
O(4)	0.6727(6)	0.4682(3)	0.5767(5)	0.089(3)

Methode B: Eine Lösung von **8a** (0.5 g, 0.95 mmol) in einer Mischung von 5 ml CH₂Br₂ und 2 ml CH₂=CHCH₂Br wurde 6 h auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit 20 ml Et₂O ausgewaschen. Zur Lösung des verbleibenden mikrokristallinen Feststoffs in 10 ml CH₂Cl₂ wurden 50 ml Et₂O gegeben, der dabei gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet; Ausb. 0.57 g (93%) **11c**.

C₂₁H₃₆Br₂NiOP₄ (646.9) Ber. C 38.99 H 5.60
Gef. C 38.15 H 5.58

Darstellung von 12a und 12b: Die Lösungen von 1.0 g (1.6 mmol) **3d** bzw. 1.0 g (1.7 mmol) **3f** in 50 ml CH₂Cl₂ wurden bei 20°C mit 1.0 g (11.6 mmol) Acrylsäure-methylester versetzt und 48 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C/0.1 mbar) verblieben **12a** bzw. **12b** als braunrote Pulver. Die Charakterisierung erfolgte ³¹P{¹H}-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopisch (siehe Tab. 1 und Text).

Kristallstrukturanalysen von 5a · C₂H₅OH und 7a · HBr · 3 H₂O: Daten und Atomkoordinaten sind in Tab. 2, 4 und 5 enthalten.

- [1] D. J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 438.
- [2] M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1762.
- [3] A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *7*, 297.
- [4] E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2273.
- [5] G. A. Melson in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, (Hrsg.: G. A. Melson), Plenum Press, New York, London, **1979**, S. 17.
- [6] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3624.
- [7] R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3304.
- [8] D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 349.
- [9] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2568.
- [10] K. Issleib, H. Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 282; R. B. King, W. F. Masler, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4001.
- [11] L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5884.
- [12] D. M. Schubert, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4130.
- [13] F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 344.
- [14] L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- [15] J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, **1966**, S. 660.
- [16] R. D. Feltham, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4587; R. K. Boggess, D. A. Zatko, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 649; S. Balt, G. du Chattel, W. de Kieviet, A. Thielemann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 745.
- [17] L. A. Hamilton, P. S. Landis in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4 (Hrsg.: G. M. Kosolapoff und L. Maier), Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**, S. 465.
- [18] J. Chatt, B. Heaton, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2745; K. R. Dixon, A. D. Rattray, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3997; B. Walther, H. Hartung, M. Maschmeier, U. Baumeister, B. Messbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 121.
- [19] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367.
- [20] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1963**, S. 259.
- [21] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**, S. 97.
- [22] J. K. Stalick, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1090.
- [23] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1389.
- [24] M. C. Cornock, R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1307.
- [25] R. O. Gould, C. L. Jones, W. J. Sime, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 669.

- ^[26] R. Schmutzler, D. Schomburg, R. Bartsch, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1177.
- ^[27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52841 für **5a** · EtOH und CSD-56406 für **7a** · HBr · 3 H₂O, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[3/92]