

**Oxalamidin-Typ-Liganden zum Aufbau mono-, bi-  
und tetranuclearer Komplexe mit redoxaktiven  
Übergangsmetallen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Lars Böttcher  
geboren am 10. Mai 1975 in Gera

Gutachter: 1. Prof. Dr. D. Walther  
2. Prof. Dr. R. Beckert

Tag der öffentlichen Verteidigung: 9. April 2003

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung und die stets gewährte freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

A. Scholz und S. Adolph die als Wahlpflichtfachpraktikanten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

Frau Dr. H. Schreer für die Unterstützung bei diversen fachlichen und organisatorischen Fragen,

Herrn Dr. H. Görls für die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen,

Herrn Dr. M. Friedrich, Frau A. Blayer und Frau B. Rambach für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn Dr. W. Poppitz, Frau S. Schönau und Frau M. Heineck für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau C. Haroske für die Aufnahme der IR-Spektren,

Frau H. Naumann für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen und

Frau H. Göbel für die Durchführung der Literaturrecherchen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von September 1999 bis Januar 2003 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

## Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CI	Chemische Ionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
d	Dublett
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
entspr.	entspricht
EI	Elektronische Ionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
FAB	fast atom bombardement (MS-Ionisierungsmethode)
gef.	gefunden
Kat.	Katalysator
Lsg.	Lösung
m	Multiplett
M	Molarität
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
subst.	substituiert
Ph	Phenyl
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
Tol	Tolyl
TON	turnover number

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>	
1.	Einleitung	1
2.	Spezieller Teil	10
2.1.	Synthese und Struktur der Liganden	10
2.2.	Oxalamidine als 1,4-Diazadienliganden in mononuclearen Verbindungen	12
2.2.1.	(p-Cymol)-ruthenium(II)-Komplexe	12
2.2.2.	Anionenaustausch	20
2.2.3.	"Zwitterionische" Kupfer(I)-oxalamidin-Komplexe	24
2.2.4.	Mononucleare Oxalamidinkomplexe ohne Kation/Anion-Paar	30
2.3.	N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien als Neutralligand	35
2.4.	Binucleare Oxalamidinat-Komplexe	39
2.4.1.	Einführung	39
2.4.2.	Binucleare Oxalamidinato-at-Komplexe des Nickel(II) und Cobalt(II)	40
2.4.3.	Phosphinstabilisierte Oxalamidinatkomplexe des Nickel(II)	43
2.4.4.	Katalytische Kumada-Kreuzkupplung	50
2.4.5.	PPh <sub>3</sub> -Kupfer(I)-oxalamidinat-Verbindungen	54
2.4.6.	Binucleare Kupfer(I)-oxalamidinat-Komplexe mit Trimethylphosphin als zusätzlichem Liganden	62
2.4.7.	Vergleichende Strukturbetrachtungen zu den binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinat-Komplexen	69
2.4.8.	Folgechemie der binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinat-Komplexe	72
2.4.9.	Verhalten der Kupfer(I)-Verbindungen in der katalytischen Oxidation von PPh <sub>3</sub>	75
2.5.	Tetranucleare Komplexe mit Tetra(aryl)-oxalamidinen	75
2.6.	Heck-Kupplungs-Reaktionen	81
2.6.1.	Katalyseergebnisse	87
3.	Zusammenfassung	89
4.	Experimenteller Teil	96
4.1.	Arbeitstechnik	96
4.2.	Verwendete Reagenzien	96

4.3.	Analysenmethoden	96
4.4.	Synthese der Liganden	97
4.4.1.	Synthese der Oxalsäureamide	97
4.4.2.	Synthese der Imidoylchloride	98
4.4.3.	Darstellung der Oxalamidine <b>1-4</b>	99
4.4.4.	Darstellung des Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidins <b>5</b>	101
4.4.5.	Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)- 1,4-diazadien <b>6</b>	102
4.5.	Darstellung der mononuclearen Metallkomplexe mit den Liganden <b>1-6</b>	103
4.5.1.	Darstellung von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-chlorid <b>7</b>	103
4.5.2.	Darstellung von (p-Cymol)Ru(Cl)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)- oxalamidin-chlorid <b>8</b>	103
4.5.3.	Synthese von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin- tetrafluoroborat <b>9</b>	104
4.5.4.	Synthese von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin- trifluoracetat <b>10</b>	104
4.5.5.	Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin-bis(triphenylphosphin)- kupfer(I)-tetrafluoroborat <b>11</b>	105
4.5.6.	Synthese von Tetra(mesityl)-oxalamidin-triphenylphosphin- kupfer(I)-tetrafluoroborat <b>12</b>	106
4.5.7.	Synthese von Tetra(phenyl)-oxalamidin-trichloro- vanadium(III)-tetrahydrofuran <b>13</b>	106
4.5.8.	Darstellung von Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-dichloro- palladium(II) <b>14</b>	107
4.5.9.	Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)- 1,4-diazadien-triphenylphosphin-kupfer(I)-chlorid <b>15</b>	107
4.6.	Binucleare Oxalamidinato-at-Komplexe	108
4.6.1.	Synthese von Di[tris(tetrahydrofuran)-lithium]- tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[(dibromo)-cobaltat(II)] <b>16</b>	108
4.6.2.	Darstellung der Cobalt-analogen Nickel-Komplexe <b>17</b> und <b>18</b>	108
4.7.	Darstellung von binuclearen Oxalamidinatkomplexen mit Nickel(II)	109
4.7.1.	Synthese von Tetra(phenyl)-oxalamidinato-bis[triphenylphosphin- nickel(II)-bromid] <b>19</b>	109

4.7.2.	Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[triphenylphosphin-nickel(II)-bromid] <b>20</b>	110
4.7.3.	Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[trimethylphosphin-methyl-nickel(II)] <b>21</b>	110
4.8.	Darstellung von PPh <sub>3</sub> -stabilisierten Oxalamidinat-Kupfer(I)-Komplexen	111
4.8.1.	Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)] <b>22</b>	111
4.8.2.	Synthese von Triphenylphosphin-kupfer(I)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I) <b>23</b>	112
4.8.3.	Synthese von Bis[(triphenylphosphin)-kupfer(I)]-tetra(mesityl)-oxalamidinat <b>24</b>	112
4.9.	Synthese von Trimethylphosphin-stabilisierten Kupfer(I)-oxalamidinat-komplexen	113
4.9.1.	Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] <b>25</b>	113
4.9.2.	Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(trimethylphosphin)-kupfer(I)] <b>26</b>	113
4.9.3.	Darstellung von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] <b>27</b>	114
4.9.4.	Darstellung von Tetra(mesityl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] <b>28</b>	115
4.10.	Darstellung des Bis(p-tolyl)-oxalamidinato-triphenylphosphin-palladium(II)-chlorids <b>29</b>	115
4.11.	Darstellung der tetranuclearen bimetallischen Ru/Pd-Oxalamidinatkomplexe	116
4.11.1.	Vierkernkomplex mit Tetra(p-tolyl)-oxalamidin <b>30</b>	116
4.11.2.	Ru/Pd-Vierkernkomplex mit Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin <b>31</b>	117
4.12.	Katalytische Reaktionen	117
4.12.1.	Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Kreuzkupplung	117
4.12.2.	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Kupplung von p-Bromacetophenon mit Acrylsäure-n-butylester	118
4.12.3.	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Kupplung von p-Chlorbenzaldehyd mit Styrol	118



## 1. Einleitung

Die Existenz unserer hochtechnisierten menschlichen Gesellschaft hängt unmittelbar von der Entwicklung neuartiger Materialien und der Erschließung neuer Rohstoffquellen ab. Die Chemie der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen in den letzten 40 Jahren hat sich als einer der entscheidendsten Motoren dieses Fortschritts erwiesen. Trotz der Vielzahl auch bereits industriell genutzter Verfahren, wie z.B. der Ziegler-Natta-Polymerisation<sup>[1,2]</sup>, dem SHOP-Prozess<sup>[3]</sup> oder der asymmetrischen Cyclopropanierung<sup>[4]</sup>, ist und bleibt es Ziel der chemischen Grundlagenforschung, neue Verknüpfungsreaktionen zu finden, Ausbeute und Selektivitäten bekannter Verfahren zu steigern, atomökonomische Prozesse zu etablieren, sowie "neue" Substrate, wie z.B. Kohlendioxid zu verwenden - ein Problem, das durchaus auch von enormer ökologischer Relevanz ist. Die hohe Bedeutung, die diesem Forschungsgebiet beigemessen wird, manifestiert sich in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2002 an William S. Knowles, Ryoji Noyori und K. Barry Sharpless, die zu den Pionieren auf dem Gebiet der metallorganischen Katalyse zählen.<sup>[5, 6, 7]</sup>

Trotz der Erfolge der vergangenen Jahrzehnte sind wir noch weit davon entfernt, das gesamte Potenzial der katalytischen Verknüpfungsreaktionen voll ausschöpfen zu können. Dies liegt zum Einen im immer noch mangelhaften Verständnis des Zusammenwirkens der die Katalysatorwirkung bestimmenden Faktoren, von Struktur und Zusammensetzung des Katalysators, Reaktionsbedingungen oder Einfluss der Substrate, zum Anderen in den limitierten Anwendungsmöglichkeiten bekannter Verfahren in industriellen Prozessen.

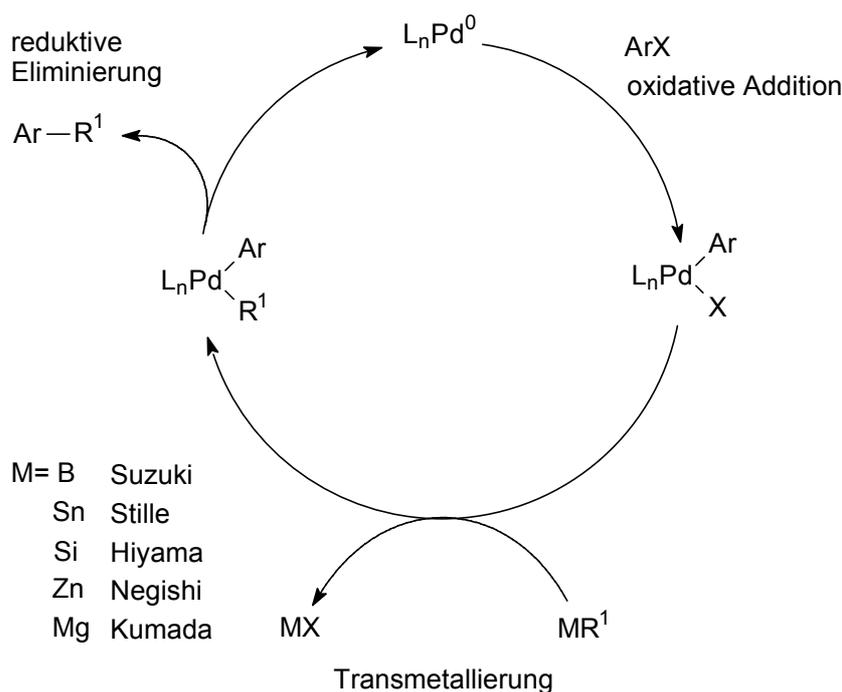
Während es dem präparativ arbeitenden Chemiker wenig Mühe bereitet, die Synthesesequenz eines gewünschten Produktes zu modifizieren, ist dies im industriellen Maßstab nicht ohne weiteres möglich, da hier die Art der Ausgangsstoffe und die Anzahl der praktikablen Reaktionschritte oft eng begrenzt sind. Daher ist es ein besonders wichtiges Anliegen der Forschung, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die es erlauben, eine Vielzahl von Substraten unter milden Reaktionsbedingungen der gewünschten Verknüpfungsreaktion zugänglich zu machen. Eine solche Optimierung der Katalyse erfolgt am einfachsten

durch Veränderung des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur oder Zusatz eines Additivs, das den Reaktionsverlauf positiv beeinflusst.

Eine Schlüsselrolle kommt dabei der Wahl der Liganden am Metallzentrum zu. Dies muss nicht auf klassische organische Liganden beschränkt bleiben, selbst ein Austausch von Halogenidliganden kann unter Umständen zu einem wichtigen Aspekt in der Optimierung von Katalysatoren werden, solche "Halogenideffekte" wurden bereits in vielen Übergangsmetall-katalysierten Prozessen nachgewiesen.<sup>[8]</sup>

Am Beispiel der palladiumkatalysierten Kupplungen von Arylchloriden, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen, soll kurz skizziert werden, welche Rolle geeignete Liganden in der Weiterentwicklung katalytischer Verfahren spielen können.

Diese Kupplungsreaktionen lassen sich mechanistisch in zwei Gattungen teilen, die Klasse der Kreuzkupplungsreaktionen und die der Heck-Reaktion verwandten C-C-Verknüpfungsreaktionen (zum Mechanismus der Heck-Kupplung siehe S. 82)



*Schema 1: Schematische Darstellung des Mechanismus von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen*

Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des Arylhalogenids an das Metall(0)-zentrum,<sup>[9]</sup> dabei erfährt das katalytisch aktive Metall eine Oxidationsstufenänderung von +2. Hier zeigt sich sofort ein charakteristisches Merkmal von Liganden, die einen

steuernden Einfluss auf die Katalyse haben sollen. Sie müssen nämlich in der Lage sein, beide Oxidationsstufen des Zentralmetalls zu stabilisieren. An diese oxidative Addition schließt sich eine Transmetallierungsreaktion an, in der das Halogenid gegen einen Organylrest ausgetauscht wird. Wie im Schema 1 dargestellt, wurden viele Reagenzien entwickelt, die einen organischen Rest auf das Palladium übertragen können. Wird beispielsweise eine Arylboronsäure als arylierendes Agens eingesetzt, spricht man von einer Suzuki-Kupplung.<sup>[10]</sup> Diese Reaktion wird sowohl im labortechnischen Maßstab, als auch in der industriellen Produktion (Herstellung von Losartan, einem Blutdruck senkenden Arzneimittel<sup>[11]</sup>) häufig eingesetzt, da sie einige Vorteile birgt. Viele der verwendeten Boronsäuren können kommerziell erworben werden, sie sind nicht toxisch und an der Luft, sowie gegenüber Feuchtigkeit und Hitze stabil. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Abtrennbarkeit des borhaltigen Nebenproduktes vom gewünschten Zielprodukt.

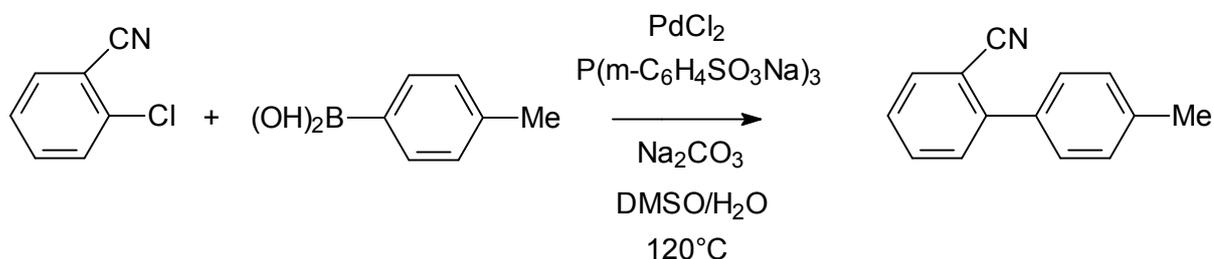
Im dritten und letzten Schritt des Katalysezyklus erfolgt eine reduktive Eliminierung der beiden Organylreste unter Abspaltung des Kupplungsproduktes und Regeneration der Pd(0)-Spezies. Wie man dem Schema 1 entnehmen kann, nehmen viele Faktoren auf die Geschwindigkeit der Reaktion Einfluss. So sind die meisten magnesium-, zinn- und zinkhaltigen Reagenzien ausreichend reaktiv, ihre Transmetallierung mit Palladium läuft ohne weiteres ab; die Bor- und Siliciumreagenzien dagegen müssen durch Zugabe eines Additivs aktiviert werden.

Einen der entscheidenden Schritte stellt die oxidative Addition des Arylhalogenids an die Metall(0)-Spezies dar.<sup>[12,13]</sup> Dies kommt darin zum Ausdruck, dass bis vor kurzem bei nahezu allen beschriebenen palladiumkatalysierten Kupplungen ausschließlich organische Bromide, Iodide und Triflate als Substrate eingesetzt werden mussten, obwohl die organischen Chloride aufgrund ihrer geringen Kosten und der großen Vielfalt sicherlich die geeignetste Substratklasse darstellen. Allerdings zeigten sich die Arylchloride meist als nicht oder nur wenig reaktiv.<sup>[14]</sup>

In den letzten Jahren seit 1998 wurde deshalb intensiv auf dem Gebiet der Aktivierung von Arylchloriden geforscht und beträchtliche Fortschritte erzielt - eine Entwicklung die eng mit Namen wie *Buchwald*, *Fu*, *Beller* und *Herrmann* verknüpft ist.<sup>[15]</sup>

Die Gemeinsamkeit aller Arbeiten besteht in der Suche und Entwicklung neuer Liganden bzw. Ligandsysteme, die es ermöglichen, auch deaktivierte (elektronenreiche) Arylchloride effektiv in C-C-Knüpfungsreaktionen einzusetzen.

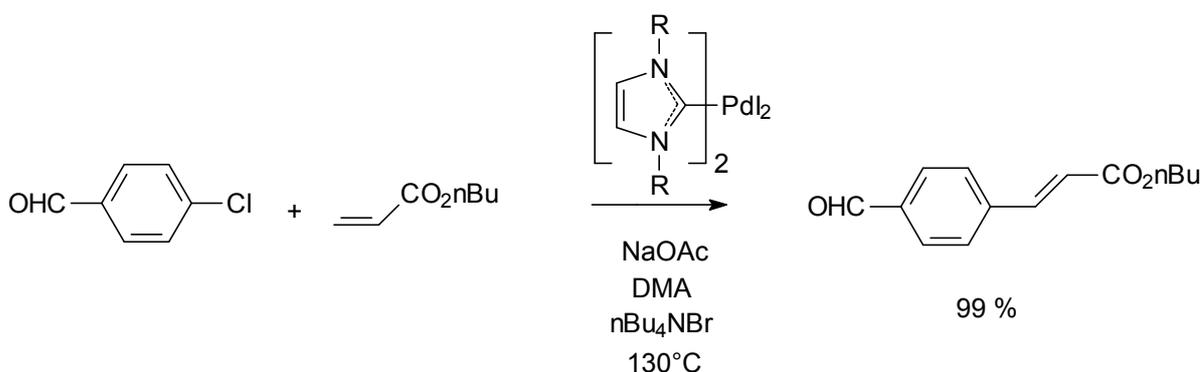
Eine erfolgversprechende Ligandklasse stellen hierbei die Phosphinliganden dar, die auch bereits industriell zum Einsatz kommen (Schema 2).



Schema 2: Synthese von 2-Cyano-4'-methylbiphenyl (Hoechst)

Das wasserlösliche Triphenylphosphanderivat als Ligand ermöglicht die Suzuki-Kupplung des aktivierten 2-Chlorbenzonitril mit über 90% Ausbeute. Das Produkt stellt ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von blutdrucksenkenden Mitteln dar (Angiotensin II-Rezeptorantagonisten).<sup>[16,17]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Synthese besteht in der Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium, einem preiswerten und umweltfreundlichen Lösungsmittel, das zudem eine leichte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ermöglicht.

Einen weiteren hochinteressanten Ligandtyp stellen die von *Herrmann* verwendeten N-heterocyclischen Carbene dar, die in Verbindung mit Palladium effektive Katalysatoren in der Heck-Kupplung von aktivierten Arylchloriden sind (Schema 3).<sup>[18,19]</sup>



Schema 3: Heck-Kupplung von Chloraromaten unter Verwendung eines Pd/Carben-Komplexes

Aber auch "einfache" Systeme, wie z.B.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (*Fu*)<sup>[20]</sup> sind hervorragende Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen, auch für deaktivierte, elektronenreiche Arylchloride.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Wahl der Liganden entscheidenden Einfluss auf die Aktivität eines Katalysatorsystems hat. Dies hat dazu geführt, dass dem präparativ arbeitenden Chemiker heute eine Vielzahl von Katalysatoren zur Verfügung steht, die in der Lage sind, die gewünschten Transformationen unter milden Bedingungen zu erreichen. Zur Nutzung dieser Verfahren im industriellen Maßstab jedoch, sind die bis heute erreichten Umsatzzahlen unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen noch zu niedrig und die Reaktionen daher zu ineffizient.

Diiminsysteme als Steuerliganden in den Kreuzkupplungsreaktionen wurden bisher noch wenig untersucht.<sup>[21,22]</sup> Dies ist um so verwunderlicher, da in einem anderen viel bearbeiteten Feld der Katalyseforschung, der homogenen katalytischen Polymerisation von Olefinen, in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte mit Hilfe solcher Ligandsysteme erzielt wurden. *Brookhart* publizierte 1995 erstmals Diiminkomplexe des Nickels und Palladiums, die in der Lage sind, Ethylen und Propylen zu hochmolekularen Polymeren umzusetzen. Eine Besonderheit stellt die Fähigkeit zur Copolymerisation von polaren Olefinen mit Ethylen dar.<sup>[23-26]</sup> Die Weiterentwicklung dieser Kombination von späten Übergangsmetallen mit Diiminliganden führte zu Katalysatorsystemen mit Cobalt(II) und Eisen(II), die unabhängig voneinander von *Brookhart*, *Gibson* und *Bennett* entwickelt wurden (Abbildung 1).<sup>[27,28]</sup>

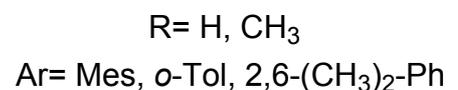
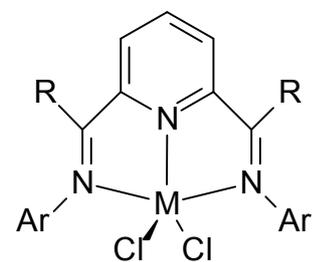
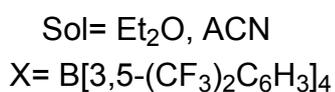
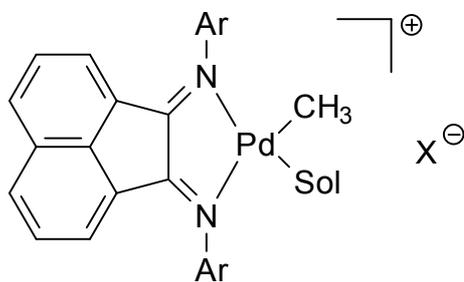
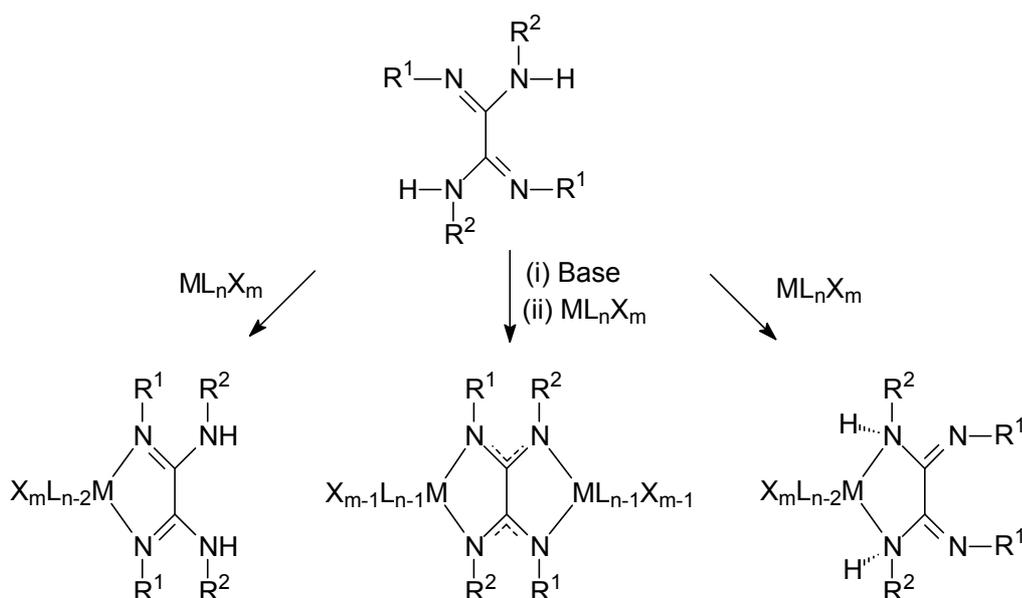


Abbildung 1: Diiminsysteme später Übergangsmetalle nach Brookhart (M = Co(II), Fe(II))

Besonders die Eisenverbindungen zeigen unter bestimmten Reaktionsbedingungen sehr hohe Polymerisationsaktivitäten, die mit den bis dahin dominierenden Metallocenkomplexen der vierten Nebengruppe vergleichbar sind.<sup>[29,30]</sup> Interessanterweise führt eine Substitution an den Stickstoffatomen des Diiminsystems zu einer Veränderung in der Selektivität der katalytischen Reaktion. Geringe sterische Abschirmung des Katalysezentrums hat einen schnelleren Kettenabbruch durch  $\beta$ -Hydrideliminierung und somit die Bildung von Oligomeren zur Folge, während eine große Abschirmung die Bildung hochmolekularen Polymers induziert.<sup>[29,30]</sup>

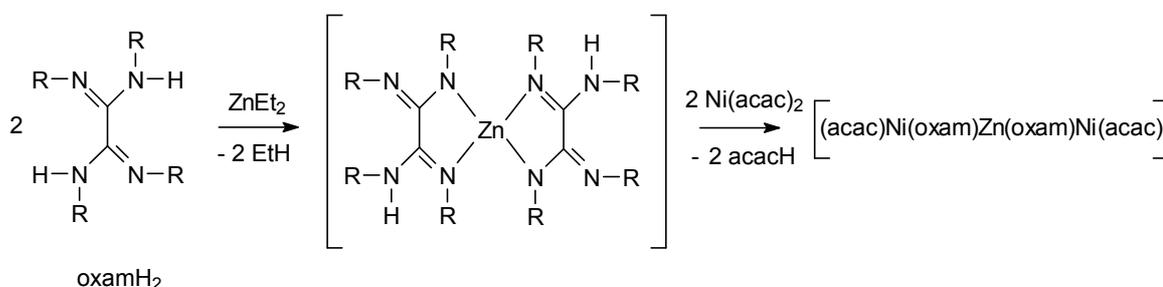
Bei allen bisher vorgestellten Untersuchungen wurde von **einem** katalytisch aktiven Metallzentrum ausgegangen. Zum Tuning der Reaktivität wurden Katalyseparameter und/oder Substitutionsmuster der Liganden verändert. In unserer Arbeitsgruppe wurde von einem völlig anderen Konzept ausgegangen: der Verknüpfung von zwei oder mehreren Metallzentren über Ligandsysteme, die eine elektronische Kommunikation zwischen ihnen ermöglichen können. Geeignete Liganden hierfür sind z.B. Bibenzimidazole, Imidazole oder aber auch Oxalamidine<sup>[31-33,45,46]</sup>, die als multifunktionelle Komplexbildungspartner fungieren können. Neben der Komplexbildungsmöglichkeit als Neutralliganden über das 1,2-Diimin- oder 1,2-Diaminfragment, sind sie in der Lage, in deprotonierter Form zwei Metallzentren als dianionische Brückenliganden zu binden (Schema 4)



Schema 4: Koordinationsmöglichkeiten der Oxalamidinliganden

In ersten systematischen Untersuchungen von *Beckert* konnte eine Vielzahl von bisher unbekanntem Oxalamidderivaten synthetisiert und gemeinsam mit *Döring* Versuche zu Komplexbildungsreaktionen durchgeführt werden.<sup>[34-39]</sup>

In unserer Arbeitsgruppe konnte von *Döhler* im Rahmen seiner Dissertation gezeigt werden, dass Metallacetylacetonate des Nickel(II) und Cobalt(II) mit Oxalamidinen unter Deprotonierung des Liganden und Abspaltung von Acetylaceton zu binuclearen Komplexverbindungen reagieren, in denen das Oxalamidinat die beiden Metallzentren verbrückt.<sup>[40,41]</sup> *Döhler* gelang auch die Synthese von heterobimetallischen oligonuclearen Oxalamidinatverbindungen, indem in einer gezielten Synthesefolge ein Zink(II)-Zentrum in diese Komplexe eingeführt werden konnte.<sup>[39]</sup>



*Schema 5: Darstellung eines heterobimetallischen trinuclearen Komplexes mit verbrückenden Oxalamidinen*

Außerdem konnten auch höhernucleare Verbindungen diesen Typs dargestellt und charakterisiert werden, ebenso Komplexe, die Palladium(II) als peripheres Metall enthalten.<sup>[42,43]</sup>

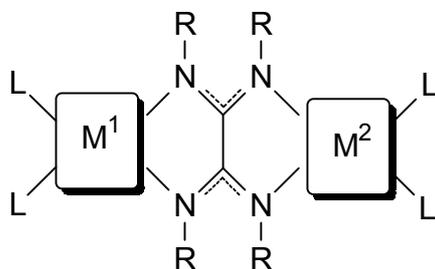
Die Nickelkomplexe sind sowohl in der Ethylenpolymerisation als auch in der Kumada-Kreuzkupplung aktiv, die Palladiumverbindungen beispielsweise in der Heck- und Sonogashira-Kupplung.<sup>[44]</sup>

Von prinzipiellem Interesse ist die Fragestellung, ob *beide* peripheren Metallzentren aktive Katalysezentren sind und eine elektronische Kommunikation über den Liganden erfolgen kann. Eine solche Kommunikation zwischen den Metallzentren kann dann zur Steuerung der katalytischen Aktivität genutzt werden, wenn man in der Lage ist, ein redoxaktives, katalytisch inertes Metallzentrum mit einem katalytisch aktiven Metallkomplexrumpf zu verknüpfen. Das redoxaktive Zentrum kann dann durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen entscheidend auf Reaktionsschritte im

Katalysecyclus einwirken, die eine Änderung der Oxidationsstufe des aktiven Metalls erfordern. Denkbar ist hier der Einsatz von Kupfer(I/II) oder Ruthenium(II) als steuernde Metallzentren, die ihre Oxidationsstufe während des Katalysecyclus ändern können. Im Falle einer geeigneten Rutheniumkomponente, ist durchaus auch eine Aktivierung des Elektronentransfers durch Licht denkbar. Auf diese Weise könnten redoxschaltbare Katalysatoren auf der Basis heterobinuclearer Oxalamidinatkomplexe entwickelt werden.

Vor diesem Hintergrund ergaben sich folgende Aufgabenstellungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht werden sollten:

1. Es sollten stabile mononucleare Metallkomplexe mit neutralen Oxalamidinen hergestellt und überprüft werden, ob sie als Metalloliganden in dem Sinn fungieren können, dass sie ein zweites Metall an die Peripherie binden können. Ziel war es insbesondere, Heterobimetalleinheiten zu generieren, in denen ein Metall als Katalysezentrum und das zweite als steuerndes Metall wirkt:



$M^1$  = steuerndes, redoxaktives Metallzentrum

$M^2$  = katalytisch aktives Metallzentrum

L = zusätzliche anionische und/oder Neutralliganden

2. Es sollten binucleare Oxalamidinatkomplexe hergestellt werden, in denen die Metalle eine tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen. Hierzu sollte Nickel(II) eingebunden werden, da bisher nur planar-quadratische Komplexe mit Oxalamidinat als Brückenligand bekannt sind, sowie Kupfer(I), dessen Komplexchemie mit Oxalamidinen bisher unbekannt war.

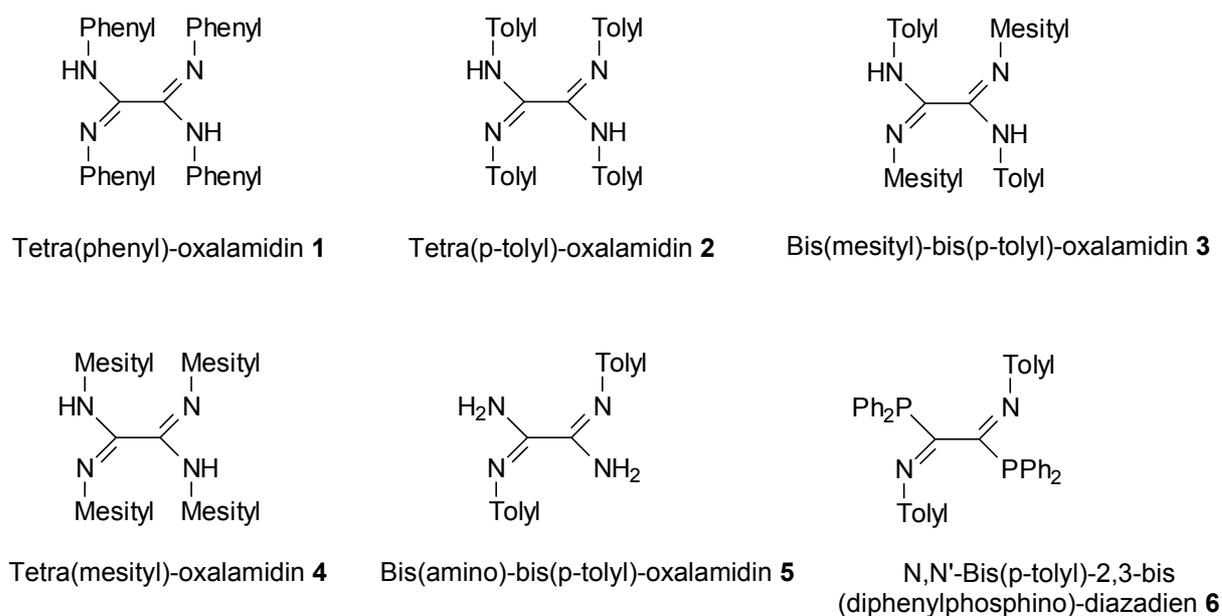
3. Durch systematische Variation der sterischen Verhältnisse an den Brückenliganden sollten die Einflüsse sterischer Faktoren auf die Existenzfähigkeit, die Strukturen und die Reaktivität dieser binuclearen Komplexe untersucht werden.
  
4. Die erhaltenen Komplexverbindungen sollten auf ihr katalytisches Potenzial bei C-C-Knüpfungsreaktionen untersucht werden, die unter einem Wechsel der Oxidationsstufe des Zentralatoms verlaufen (Kumada-Kreuzkupplung, Heck-Kupplung).

## 2. Spezieller Teil

### 2.1. Synthese und Struktur der Liganden

Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Liganden, die tetra(aryl)-substituierten Oxalamidine sind spezielle Derivate der Oxalsäure, die schon seit geraumer Zeit bekannt sind.<sup>[45,46]</sup> Im Arbeitskreis um *Beckert* wurden in den vergangenen Jahren gezielte Synthesesequenzen entwickelt, die eine breite Palette von Oxalamidinderivaten leicht und in großem Maßstab zugänglich macht.<sup>[31-33]</sup>

In der vorliegenden Arbeit werden vorwiegend einige wenige Vertreter dieser Ligandklasse verwendet, die aufgrund ihres verschiedenen Substitutionsmusters jedoch Unterschiede in den Komplexbildungsreaktionen erwarten ließen (Schema 6):

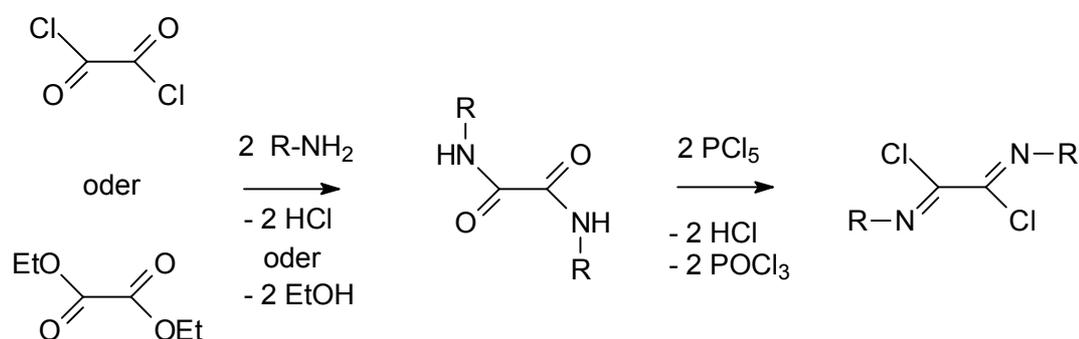


Schema 6: Verwendete Ligandsysteme

Der von *Liesicke* erstmals dargestellte Ligand **6**<sup>[47]</sup>, sowie das Bis(amino)-substituierte Oxalamidin **5** wurden zu Vergleichszwecken und für weiterführende Untersuchungen in diese Arbeit mit einbezogen.

Alle dargestellten Liganden sind über die entsprechenden Bis(imidoyl)-chloride leicht zugänglich. Dazu werden - ausgehend vom Oxalsäuredichlorid oder Oxalsäurediethylester - zunächst die Oxamide hergestellt, die nachfolgend einer

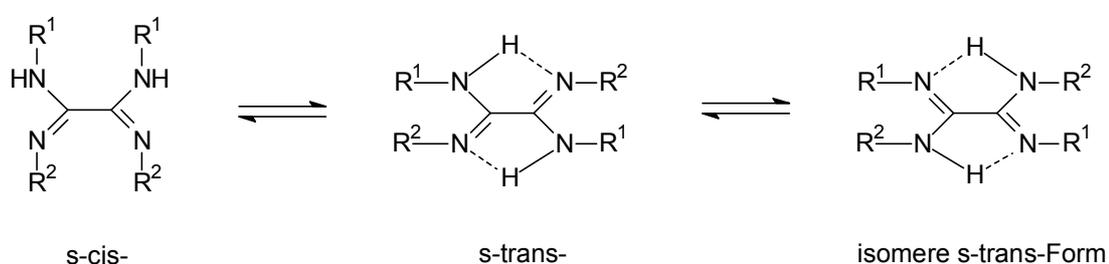
Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  unterzogen werden. Als Produkt erhält man die intensiv gelb gefärbten Imidoylchloride in guten Ausbeuten.



Schema 7: Synthese der Imidoylchloride

Durch Umsetzung der Imidoylchloride mit Nucleophilen wie Ammoniak, primären Aminen bzw. Natriumdiphenylphosphid sind unter geeigneten Reaktionsbedingungen die oben abgebildeten Liganden **1-6** gut zugänglich.

Die tetra(aryl)-substituierten Liganden **1-4**, also die „klassischen“ Oxalamidine weisen einige interessante Strukturmerkmale auf, die bei den noch zu untersuchenden Komplexierungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen können. Im Festkörper liegt eine doppelte intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der beiden NH-Protonen zum jeweils benachbarten Iminstickstoff vor, so dass im Allgemeinen eine s-trans-Konfiguration vorliegt. Diese Stabilisierung führt aber auch dazu, dass eine Tautomerisierung der Systeme durch Verschiebung der NH-Protonen stattfinden kann, wie dies in früheren Arbeiten von *Döhler* am Beispiel des Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidins gezeigt werden konnte.<sup>[40]</sup>



Schema 8: Mögliche Strukturisomere der Oxalamidine

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Liganden in Abhängigkeit vom einzuführenden Metallkomplexrumpf flexibel reagieren können.

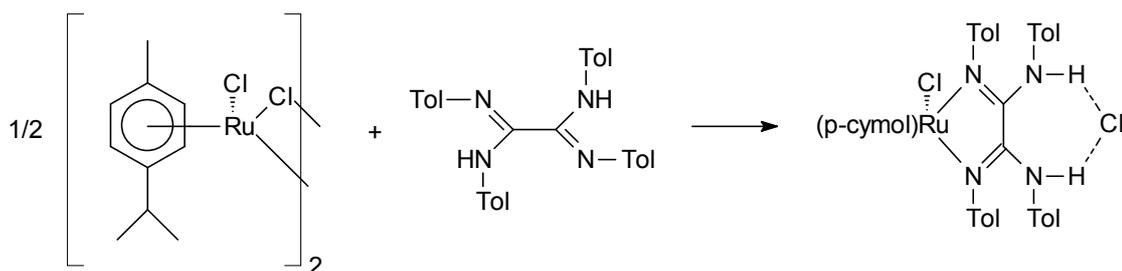
## 2.2. Oxalamidine als 1,4-Diazadienliganden in mononuclearen Verbindungen

### 2.2.1. (*p*-Cymol)-ruthenium(II)-Komplexe

Wie eingangs erläutert, sollten Komplexe der Oxalamidine, in denen ein Metall an die Diazadieneinheit gebunden ist, interessante Startverbindungen für den gezielten Aufbau oligonuclearer heterobimetallischer Verbindungen sein. Ein Anliegen dieser Arbeit war es deshalb, solche Einkernkomplexe darzustellen, zu charakterisieren und als Precursoren bei der Synthese von Mehrkernverbindungen zu testen. Im Rahmen seiner Dissertation wurde von *Döhler* versucht, solche mononuclearen Oxalamidinkomplexe des Nickel darzustellen. Dies führte jedoch entweder zu polymeren Koordinationsverbindungen oder binuclearen Komplexen, in denen das Oxalamidin als dianionischer Brückenligand vorliegt.<sup>[40]</sup>

(*p*-Cymol)-ruthenium(II)-chlorid, das als chloro-verbrücktes Dimer vorliegt<sup>[48]</sup>, wurde wegen der bekannten Affinität des Rutheniums zu 1,2-Diimin-Typ-Liganden als besonders aussichtsreicher Kandidat zur Bildung von stabilen Diazadien-Verbindungen ausgewählt. Entsprechende Komplexe unter Verwendung von Bibenzimidazol waren bereits bekannt.<sup>[49]</sup>

Bringt man die Rutheniumkomponente mit einem Äquivalent Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin in siedendem Toluol zur Reaktion, erhält man nach kurzer Reaktionszeit die Verbindung **7** als orangefarbenen mikrokristallinen Niederschlag.



Schema 9: Umsetzung des Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin **2** mit (*p*-Cymol)-ruthenium(II)-chlorid

Elementaranalyse und Massenspektrum deuten darauf hin, dass sich ein Komplex der Zusammensetzung (*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>(oxalamidin) gebildet hat. Der Peak höchster Masse im EI-Massenspektrum liegt bei *m/e*= 716, was dem berechneten Molpeak nach Abspaltung eines Chloroliganden entspricht. Das IR-Spektrum zeigt Banden im

Bereich der NH-Valenzschwingung und belegt, dass der Ligand noch im protonierten Zustand vorliegt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) findet man außer den charakteristischen Signalen des koordinierten Aromaten auch die erwarteten Signale des Liganden, mit zwei entscheidenden Unterschieden zum freien Liganden: Im Aromatenbereich liegen statt der erwarteten Dubletts des AA'BB'-Spinsystems nur ein scharfes Singulett bei 6,71 ppm und zwei kleine breite Peaks bei 6,97 und 7,49 ppm vor. Dieser Sachverhalt wird weiter unten diskutiert. Die Signale der NH-Protonen des Liganden findet man als Singulett bei 11,68 ppm. Dies ist eine starke Tieffeldverschiebung zum freien Liganden von  $\Delta\delta = 2,8$  ppm, die einer besonderen Erklärung bedarf.

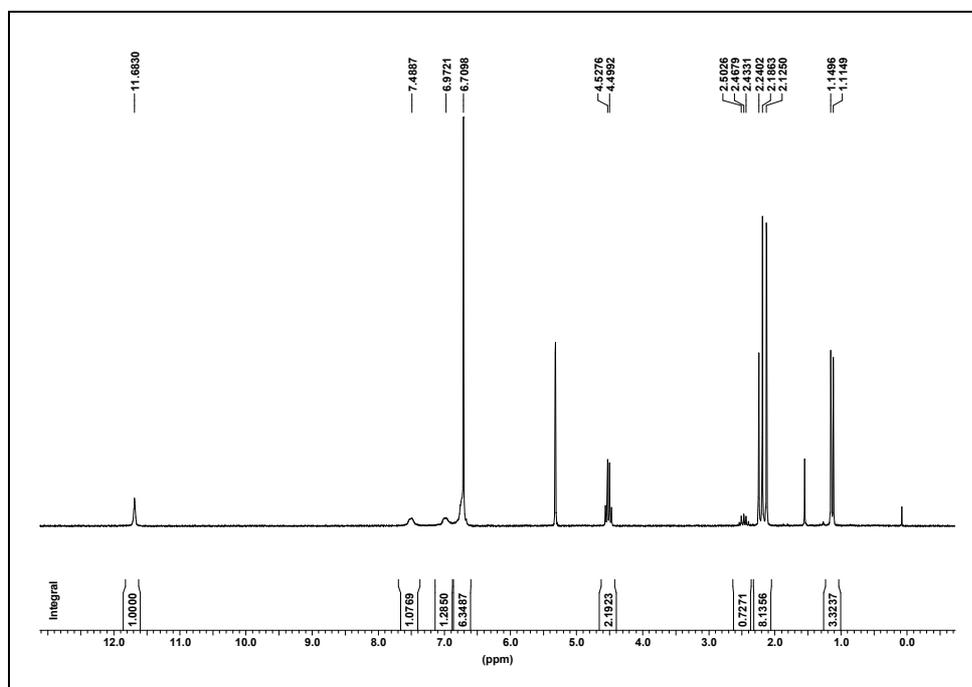


Abbildung 2:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz)

Durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle, die durch Umkristallisation aus siedendem Toluol erhalten wurden, konnte die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper ermittelt werden, die in Abb. 3 wiedergegeben ist.

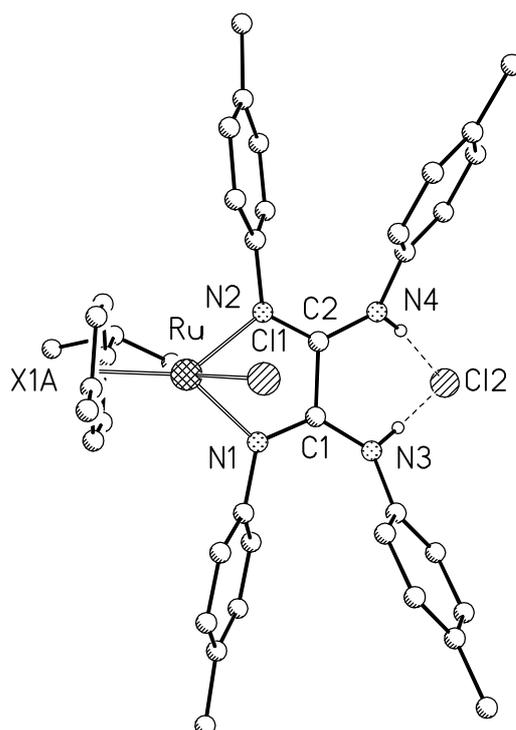


Abbildung 3: Molekülstruktur der Verbindung 7

Die gefundene Molekülstruktur zeigt einen mononuclearen Oxalamidinkomplex der erwarteten Zusammensetzung.<sup>[50]</sup> Die Verbindung besteht aus einem kationischen Teil, in welchem das Metallzentrum vom p-Cymol, der Diimineinheit des Liganden und einem Chlorid umgeben ist, so dass ein klassischer „piano stool“-Komplex gebildet wird, in dem die 1,4-Diazadieneinheit des Liganden und ein Chlorid die Beine und der  $\pi$ -gebundene Aromat die "Sitzfläche" des "Klavierhockers" bilden. Die Koordinationsgeometrie am Ruthenium lässt sich am besten als eine verzerrte trigonale Pyramide beschreiben. Der zweite Chloroligand als anionischer Teil koordiniert über Wasserstoffbrückenbindungen an die beiden NH-Protonen des Oxalamidins, so dass insgesamt ein zwitterionischer Komplex resultiert - mit der Rutheniumkation-Koordinationsphäre auf der Diiminseite des Liganden und der Chloridion-Komplexierung auf der gegenüberliegenden Diaminseite. Dies korreliert mit dem beobachteten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung. Die starke Tieffeldverschiebung der NH-Protonen kann dabei als Indiz dafür gelten, dass die Wasserstoffbrückenbindung auch in Lösung erhalten bleibt.

Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben und entsprechen den erwarteten Werten. Die C1-N1- und C2-N2-Abstände von 1,301(4) Å bzw. 1,298(4) Å

zeigen eindeutig, dass die Diimineinheit des Liganden an der Koordination beteiligt ist. Die zentrale C1-C2-Achse ist durch partielle Delokalisierung der Doppelbindungen mit 1,497(4) Å gegenüber einer typischen C-C-Einfachbindung leicht verkürzt. Auffällig ist der große Unterschied in den Bindungslängen zwischen der zentralen C-Achse und den NH-Funktionen. Diese beträgt bei C1-N3 immerhin 1,436(4) Å, während die Bindungslänge C2-N4 viel kürzer ist (1,350(5) Å). Die Abstände des wasserstoffbrückengebundenen Chlorids zu den Stickstoffatomen betragen N3-Cl2 3,077(2) Å und N4-Cl2 3,088(2) Å und liegen somit im normalen Bereich für solche Bindungen. Mit 167° und 170° zeigen die Winkel der N3-H...Cl- bzw. N4-H...Cl-Gruppen nur eine relativ geringe Abweichung von der Linearität. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine starke Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.

*Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von 7*

Ru-Cl1	2,398(1)	Ru-X1A	1,692(4)	Ru-N1	2,088(3)
Ru-N2	2,079(3)	C1-N1	1,301(4)	C1-N3	1,436(4)
C1-C2	1,497(4)	C2-N2	1,298(4)	C2-N4	1,350(5)
Cl2-N3	3,077(2)	Cl2-N4	3,088(2)	N1-C3	1,436(4)
X1A-Ru-Cl1	128,60(7)	X1A-Ru-N1	83,9(2)	X1A-Ru-N2	83,5(2)
Cl1-Ru-N1	93,93(9)	Cl1-Ru-N2	83,54(8)	N1-Ru-N2	75,9(1)
N1-C1-N3	127,2(3)	N2-C2-N4	127,4(3)	C1-C2-N2	114,1(3)
C1-C2-N4	118,2(3)	C2-C1-N1	114,1(3)	C2-C1-N3	118,6(3)

Aus der im Festkörper vorliegenden Molekülstruktur geht nicht hervor, warum im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Inäquivalenz der Aromatenprotonen der Tolyllringe zu beobachten ist. Die Integrale des Singulett und der beiden breiten Signale verhalten sich wie 12:2:2. Dies würde bedeuten, dass die Signale der CH-Protonen von drei der vier Tolyllringe des Oxalamidins Äquivalenz zeigen und somit das Singulett hervorrufen, während der vierte die erwartete Separation der Protonen in ortho- und meta-Position zeigt. Durch Aufnahme von zweidimensionalen H-H-COSY- und H-H-NOESY-Spektren wurde dieser Sachverhalt bestätigt. Wird die Messung temperaturabhängig durchgeführt, findet man bei 0 °C eine Aufspaltung der breiten Signale in zwei Dubletts mit AA'BB'-Spinsystem, während das scharfe Singulett

unverändert bleibt. Beim weiteren Abkühlen verändert sich im Gesamtspektrum nur dahingehend etwas, dass die Kopplungsmuster der Protonen des koordinierten *p*-Cymols verschwinden, hier werden nur noch breite Signale beobachtet. Bei einer Messtemperatur von 203 K kann erstmals eine Aufspaltung des Singulettts in mehrere Signale beobachtet werden, bei 183 K findet man 3 Doppeldubletts vom AA'BB'-Typ, sowie ein Singulett. Die Integrale der Doppeldubletts, bzw. des Singulettts entsprechen jeweils 4 Protonen, entsprechend den vier Tolytringen im Liganden.

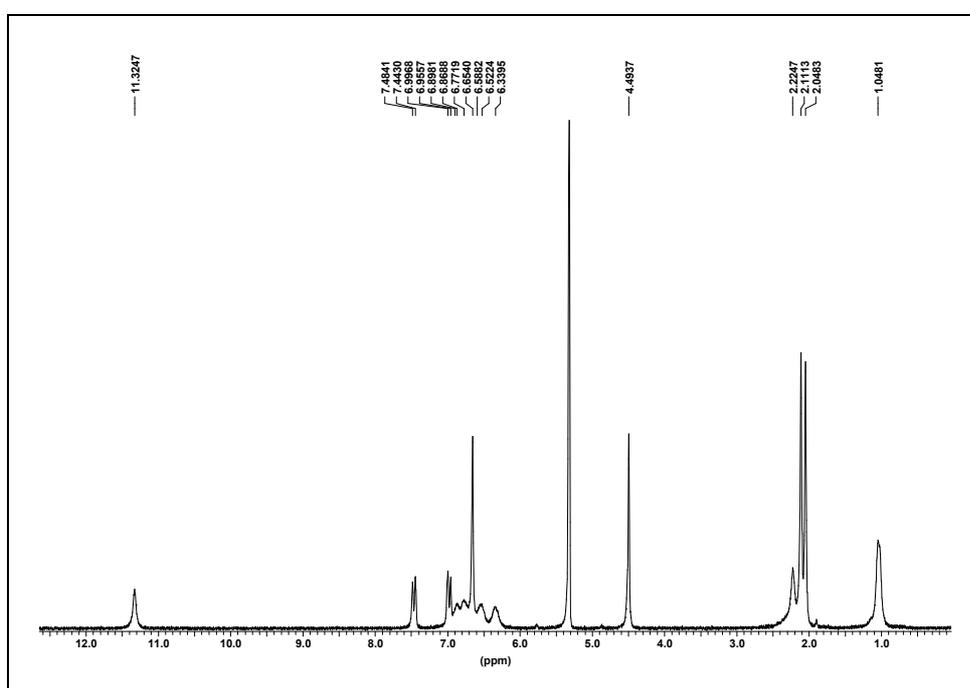
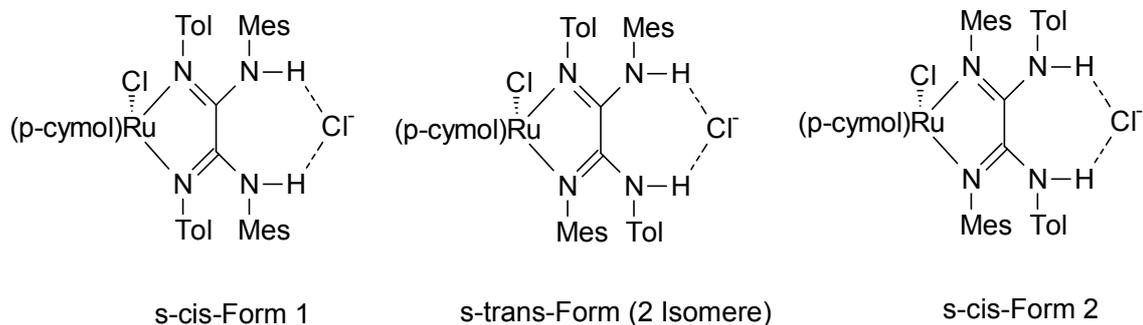


Abb. 4:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** bei  $T = -80^\circ\text{C}$

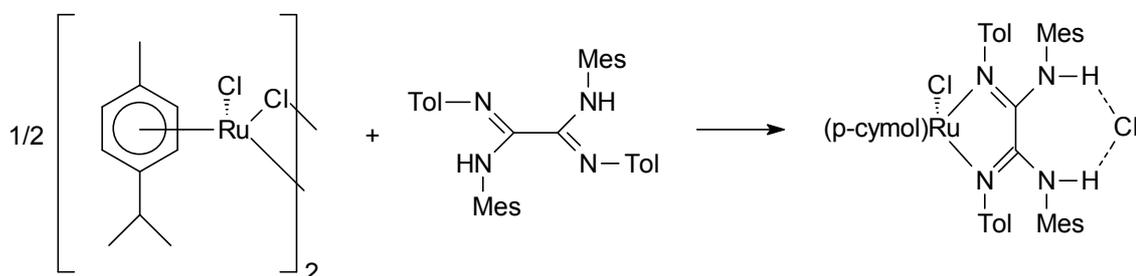
Erklärt werden kann dieses Phänomen durch Rotations- und Austauschprozesse in Lösung. Offensichtlich unterliegen die vom Metall weggerichteten „äußeren“ Tolyrings schon beim Raumtemperatur solchen dynamischen Prozessen. Ähnliche Phänomene konnten von *Ruben* im Rahmen seiner Dissertation an Ru(II)-Polypyridyl-Oxalamidin-Komplexen beobachtet werden.<sup>[51]</sup>

Wechselt man bei der oben vorgestellten Reaktion vom Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidin **2** zum Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin **3** ist aufgrund der unsymmetrischen Substitution der Stickstoff-Atome die Bildung von verschiedenen Isomeren bei der Komplexbildung des Ruthenium-Fragmentes denkbar:



*Schema 10: Mögliche Isomere der Verbindung 8*

Wird die Reaktion wie für **7** beschrieben durchgeführt, wird jedoch nur eines dieser Isomere isoliert, dessen Festkörperstruktur durch Kristallstrukturanalyse von Einkristallen bestimmt werden konnte.



*Schema 11: Darstellung der Verbindung 8*

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass dasjenige Stellungsisomer gebildet wurde, das den geringsten sterischen Druck auf den koordinierenden Metallkomplexrumpf ausübt. Das zweite Chlorid-Ion ist wiederum auf der Seite der Diaminfunktion über Wasserstoffbrücken gebunden. Dies steht im Einklang mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem man die Resonanzen der NH-Protonen bei 11,41 ppm beobachtet.

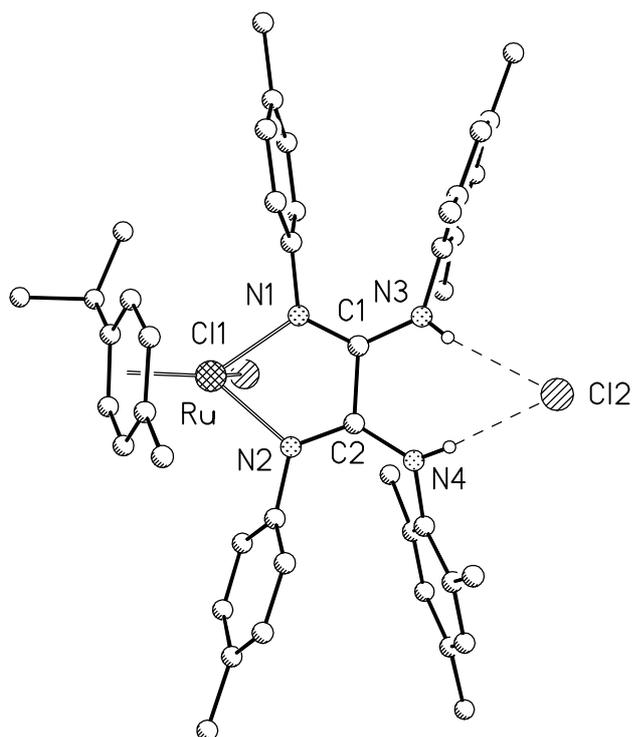


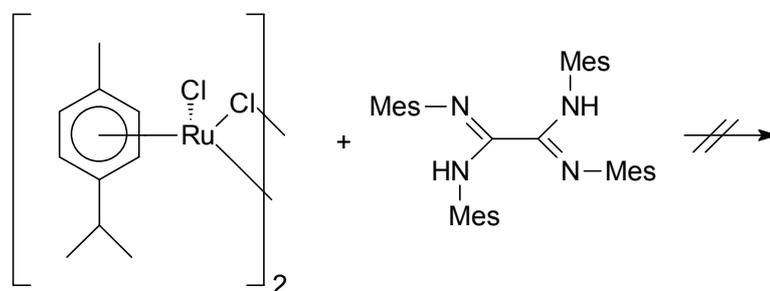
Abbildung 5: Festkörperstruktur des Komplexes **8**

Die Bindungslängen und –winkel sind im wesentlichen vergleichbar mit denen von **7**. So findet man im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identische Abstände zwischen Metall und den koordinierenden Atomen. Auffällig ist aber die starke Verkürzung zwischen C1-N3. Dieser Abstand entspricht in der Verbindung **7** mit 1,436(4) Å einer Einfachbindung, in der Festkörperstruktur des Komplexes **8**, beträgt diese Bindungslänge nur noch 1,338(4) Å, während die benachbarte C2-N4-Bindung mit 1,350(5) Å in **7** und 1,351(4) Å in **8** gleich lang sind. Ein weiterer Unterschied besteht in der Abwinkelung der aromatischen Reste an den NH-Funktionen. Bedingt durch den Raumanpruch der ortho-Methyl-Gruppen der Mesitylreste, können diese nicht mehr so stark aus der zentralen Ligandenebene abgewinkelt werden, was einen etwas längeren N...Cl Abstand mit N4-Cl2= 3,177(5) Å und N3-Cl2= 3,081(5) Å nach sich zieht, d.h. die Wasserstoffbrückenbindung ist im Komplex **8** weniger stark als in **7**. Tabelle 2 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **8**

Ru-Cl1	2,4074(7)	Ru-X1A	1,691(2)	Ru-N1	2,092(2)
Ru-N2	2,090(2)	C1-N1	1,304(3)	C1-N3	1,338(4)
C1-C2	1,504(4)	C2-N2	1,312(3)	C2-N4	1,351(4)
Cl2-N3	3,081(5)	Cl2-N4	3,177(5)	N1-C3	1,432(4)
X1A-Ru-Cl1	126,1(5)	X1A-Ru-N1	132,6(6)	X1A-Ru-N2	132,5(6)
N1-Ru-Cl1	86,09(6)	N2-Ru-Cl1	86,25(8)	N2-Ru-N1	75,45(9)
N1-C1-N3	128,2(3)	N2-C2-N4	127,2(3)	C1-C2-N2	113,9(2)
C1-C2-N4	118,8(2)	C2-C1-N1	113,7(2)	C2-C1-N3	118,1(2)

Warum nur eines der drei möglichen Isomere bei der Reaktion gebildet wird, wird deutlich, wenn man versucht, die analoge Reaktion des (p-Cymol)-ruthenium(II)-chlorids mit dem sterisch anspruchsvollsten Liganden, dem Tetra(mesityl)-oxalamidin durchzuführen. Hier kann trotz verlängerter Reaktionszeiten kein Produkt nachgewiesen werden, bei geeigneter Aufarbeitung werden die Ausgangsstoffe unverändert zurückerhalten.

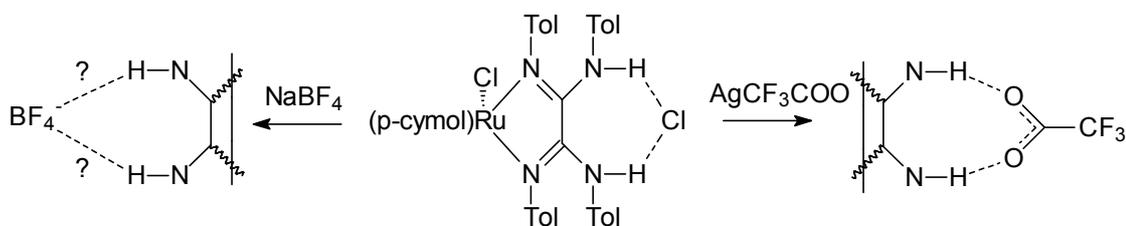


Schema 11: Ergebnis des Reaktionsversuches des Ru(II)-precursors mit dem Liganden **4**

Offensichtlich ist die Bis(mesityl)-substituierte Diazadieneinheit sterisch zu anspruchsvoll, um mit dem Metallzentrum eine effektive Koordination eingehen zu können, weil die ortho-Methyl-Gruppen des Liganden den zur Verfügung stehenden Raum derart verengen, dass kein Angriff am Ruthenium mehr erfolgen kann. Dies ist auch der Grund für die Komplexierung des Liganden **3** im Komplex **8** in der gefundenen s-cis-Form.

### 2.2.2. Anionenaustausch

Um die Frage zu untersuchen, ob die gefundene gekoppelte Kation/Anion-Koordination aus dem Reaktionsverlauf heraus erfolgt, oder tatsächlich ein verallgemeinerbares Konzept für Metallkomplexstrukturen mit 1,2-Diamin-1,2-diimin-Liganden darstellt, sollte versucht werden, das Chloridion in Verbindung **7** gegen andere Anionen auszutauschen. Als Modellbeispiele wurden das Tetrafluoroborat  $\text{BF}_4^-$  und das Trifluoracetat  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  ausgewählt. Beide sollten starke Auswirkungen auf das Wasserstoffbrückensystem haben. Das  $\text{BF}_4^-$  als extrem schwach koordinierendes Anion sollte keine oder nur eine geringe Wechselwirkung zeigen; mit dem Carboxylat-Ion sollte es aber möglich sein, ein Chelatsystem aufzubauen (Schema 12). Zu diesem Zweck wurde der Komplex **7** mit  $\text{NaBF}_4$  und  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  in THF bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 12: Wasserstoffbrückensysteme

Bei der Reaktion mit Natriumtetrafluoroborat konnte ein ebenfalls orange-farbener mikrokristalliner Feststoff der Verbindung **9** isoliert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{THF-d}_8$ ) werden die erwarteten Signale der CH-Gruppen gefunden. Die Signale der beiden NH-Protonen finden sich als Singulett bei 9,05 ppm. Dies entspricht einer Hochfeldverschiebung des Signals um  $\Delta\delta = 3,8$  ppm ( $\delta_{\text{NH}}$  für **7**( $\text{THF-d}_8$ ) = 12,83 ppm). Im Vergleich zur Verbindung **7** sind bei **9** in Lösung also nur sehr schwache oder keine Wechselwirkungen vorhanden. Im Festkörper liegen die Verhältnisse jedoch anders, wie Abbildung 6 als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse zeigt.

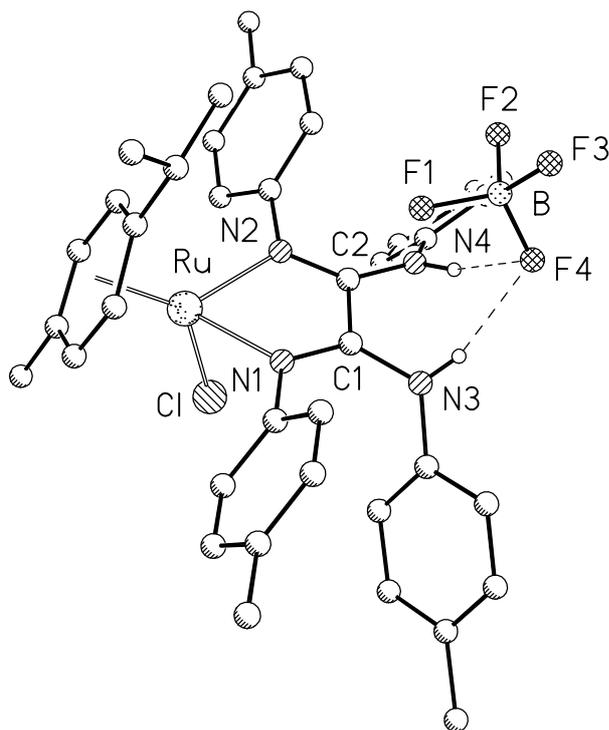


Abbildung 6: Molekülstruktur von **9**

Ein Fluoro-Substituent des  $\text{BF}_4$  bildet zwei Wasserstoffbrücken zu den NH-Protonen des Liganden aus. Die Abstände  $\text{N3-F4}$  2,825(4) Å und  $\text{N4-F4}$  3,034(4) Å liegen innerhalb der diskutierten Bindungslängen für solche Wechselwirkungen. Für den sehr kurzen  $\text{N3-F4}$ -Abstand können gegebenenfalls Kristallpackungseffekte verantwortlich sein. Für die übrigen Bindungsabstände und -winkel findet man im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend identische Werte im Vergleich zu den Komplexen **7** und **8**, sie sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **9**

Ru-Cl	2,3918(7)	Ru-X1A	1,686(4)	Ru-N1	2,076(2)
Ru-N2	2,097(2)	C1-N1	1,292(4)	C1-N3	1,365(4)
C1-C2	1,493(4)	C2-N2	1,295(4)	C2-N4	1,354(4)
N3-F4	2,825(4)	N4-F4	3,034(4)	N1-C3	1,439(3)
X1A-Ru-Cl1	128,2(3)	X1A-Ru-N1	132,2(2)	X1A-Ru-N2	133,1(2)
N1-Ru-Cl	84,34(6)	N2-Ru-Cl	83,82(6)	N2-Ru-N1	76,15(9)
N1-C1-N3	125,9(3)	N2-C2-N4	128,4(3)	C1-C2-N2	114,8(2)
C1-C2-N4	116,7(3)	C2-C1-N1	114,6(2)	C2-C1-N3	119,2(2)

Die Reaktion der Verbindung **7** mit Silber(I)-trifluoracetat läuft aufgrund der großen Bildungstendenz des schwerlöslichen AgCl schneller ab als die Reaktion mit NaBF<sub>4</sub>. Die erhaltene Verbindung **10** zeigt erwartungsgemäß keine Unterschiede im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>) für die Signale aller CH-Protonen im Vergleich zu **7** und **9**. Die NH-Protonen zeigen ein sehr breites, flaches Signal zwischen 11 und 12 ppm. Aufgrund der Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zu **9** muss auch hier, wie erwartet, mit einer starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen den NH-Protonen und der Carboxylat-Funktion gerechnet werden. Analog der Verbindung **7** zeigen die Signale der CH-Protonen des Tollyliganden nicht das zu erwartende AA'BB'-Muster, sondern ebenfalls ein Singulett bei δ= 6,67 ppm und zwei kleine, breite Signale bei δ= 6,90 und 7,56 ppm. Beim Abkühlen der NMR-Probe tritt hier bei einer Temperatur von 0 °C eine Strukturierung der Banden auf, bei -80 °C sind die beiden Doppeldoublets des AA'BB'-Systems voll ausgebildet. Das Signal der NH-Protonen wird bei tiefen Temperaturen besser lokalisierbar. Ab einer Temperatur von -20 °C tritt es als breites Singulett bei etwa 11,5 ppm in Erscheinung. Bei dieser Temperatur sind also die Rotations- und Austauschprozesse zwischen dem Anion und den NH-Protonen weitgehend eingefroren, bei Messtemperaturen bis -80 °C kann keine weitere Veränderung des Signals beobachtet werden. Eine Aussage über das Wasserstoffbrückensystem des Komplexes konnte nur durch eine Kristallstrukturanalyse getroffen werden, die Molekülstruktur im Festkörper zeigt Abbildung 7.

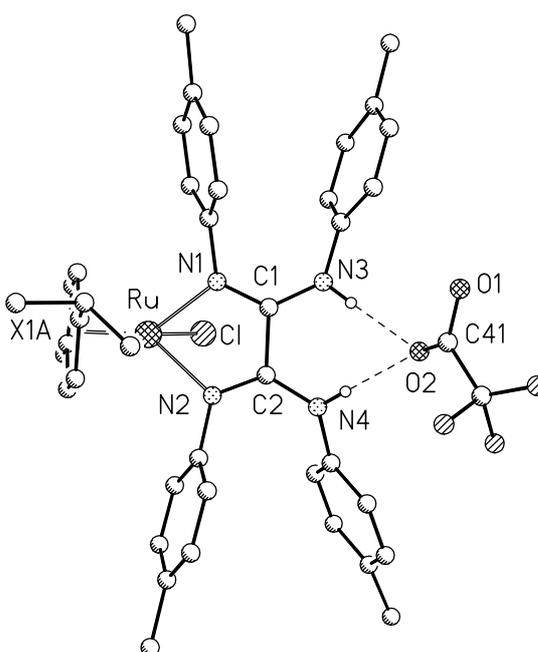


Abbildung 7: Molekülstruktur der Verbindung **10**

Auf der Diiminseite des Liganden sind keine Unterschiede zu den Verbindungen **7** und **9** erkennbar, die Bindungslängen und -winkel sind weitgehend identisch. Auf der Diaminseite wird das Anion durch Wasserstoffbrückenbindungen in räumlicher Nähe zum Komplex gehalten, allerdings nicht in der erwarteten Chelatkoordination, wie dies bei bereits beschriebenen Diimin/Diamin-Systemen gefunden wurde.<sup>[52,53,54]</sup> In Verbindung **10** bildet überraschenderweise nur eines der Sauerstoffatome des Carboxylats Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die N-H...O-Abstände sind mit 2,771(3) Å und 2,761(3) Å relativ kurz, so dass man von einer starken Wechselwirkung sprechen kann.

Ein unerwarteter Aspekt ergibt sich, wenn man die Bindungslängen im Trifluoracetat genauer betrachtet. Der wasserstoffbrückengebundene Sauerstoff weist zum Carboxylkohlenstoff einen Abstand von C41-O2 1,176(7) Å auf, der nicht in Wechselwirkung tretende Sauerstoff einen Abstand von C41-O1 1,285(7) Å. Aus diesem signifikanten Unterschied lässt sich schließen, dass der *Carbonyl*-Sauerstoff an der Wechselwirkung beteiligt ist. Es findet nur eine unwesentliche Ladungsdelokalisierung über die gesamte Carboxylatgruppe statt, der Großteil der negativen Ladung bleibt am Sauerstoff O1 lokalisiert, der im Festkörper keinerlei Wechselwirkungen mit anderen Atomen eingeht. Die Verbreiterung des Signals für die NH-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR spricht allerdings dafür, dass man in Lösung nicht mehr von diesen Verhältnissen ausgehen kann. Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel.

*Tabelle 4* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **10**

Ru-Cl1	2,406(1)	Ru-X1A	1,687(4)	Ru-N1	2,079(3)
Ru-N2	2,084(3)	C1-N1	1,304(5)	C1-N3	1,344(5)
C1-C2	1,513(6)	C2-N2	1,308(5)	C2-N4	1,347(5)
O2-N3	2,761(3)	O2-N4	2,771(3)	N1-C3	1,438(5)
X1A-Ru-Cl	128,3(1)	X1A-Ru-N1	85,4(2)	X1A-Ru-N2	84,4(2)
N1-Ru-Cl	85,2(1)	N2-Ru-Cl	84,4(1)	N2-Ru-N1	75,8(1)
N1-C1-N3	129,0(4)	N2-C2-N4	127,5(4)	C1-C2-N2	113,5(4)
C1-C2-N4	118,9(4)	C2-C1-N1	113,6(3)	C2-C1-N3	117,4(4)

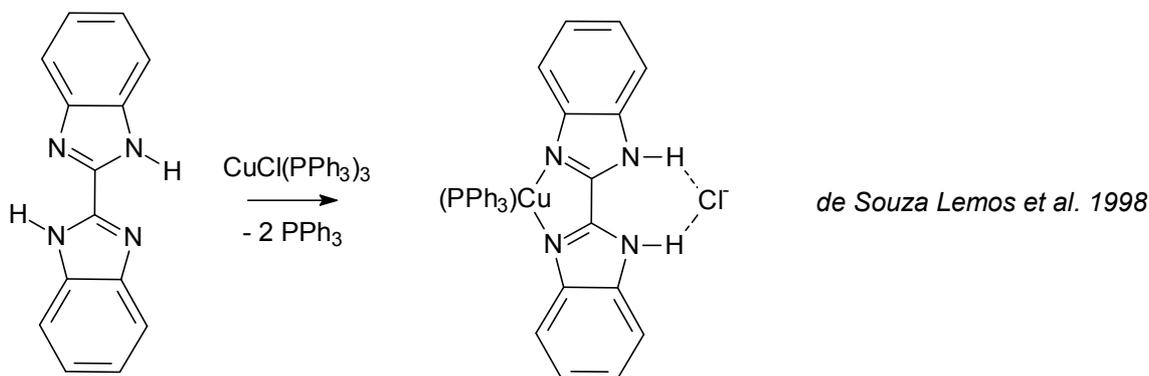
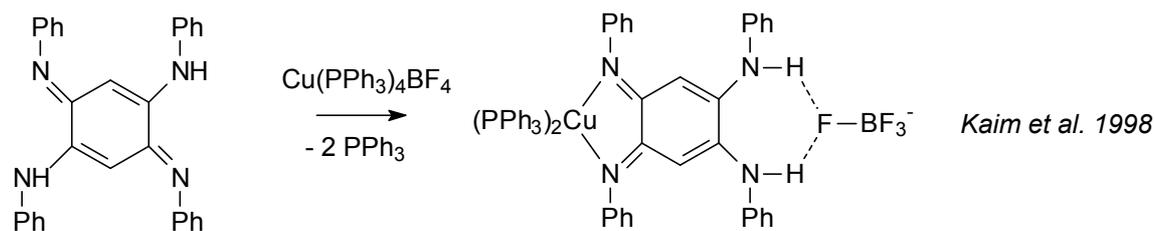
Wie aus den charakterisierten Verbindungen ersichtlich ist, handelt es sich bei dieser gekoppelten Kation/Anion-Koordination offenbar um ein verallgemeinerbares Prinzip bei Liganden, die 1,2-Diimin-1,2-diamin Strukturelemente enthalten. Die Anionen sind im Fall der (p-Cymol)-Ru-oxalamidin-Komplexe in weitem Umfang variierbar. Dadurch ist es prinzipiell möglich, supramolekulare Netzwerke aufzubauen, wenn geeignete Anionen gewählt werden. In ersten orientierenden Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe wurden so z.B. Ruthenium-polypyridyl-Komplexe mit Bibenzimidazol als Diimin/Diamin-Strukturelement durch Tetrafluoroterephthalat über Wasserstoffbrückennetzwerke miteinander verknüpft.<sup>[50]</sup> Dies zeigt das große Potenzial solcher Systeme zum Aufbau supramolekularer Architekturen.

Des Weiteren sei an dieser Stelle auf den potenziellen synthetischen Wert dieser mononuclearen Oxalamidinkomplexe hingewiesen, wenn es gelingt, diese Verbindungen als Metalloliganden zum Aufbau bi- oder sogar oligonuclearer bimetallischer Verbindungen zu nutzen. Bei der Wahl geeigneter Metallfragmente könnten so katalytisch aktive Metalle mit anderen Steuer- oder Strukturzentren verknüpft werden, so dass eine völlig neue Katalysatorgeneration zugänglich wäre.

Deshalb schien es wünschenswert, solche Diazadienverbindungen mit anderen Übergangsmetallen darzustellen, die eine, im Vergleich zum (p-Cymol)-ruthenium-Metallkomplexrumpf, redoxaktivere Metallkomponente enthalten. Da aus den Arbeitsgruppen um *de Szousa Lemos* und *Kaim* Kupfer(I)-verbindungen mit verwandten Diimin/Diamin-Liganden bekannt waren,<sup>[55-57]</sup> sollten analoge Systeme mit Tetra(aryl)-oxalamidinen dargestellt werden.

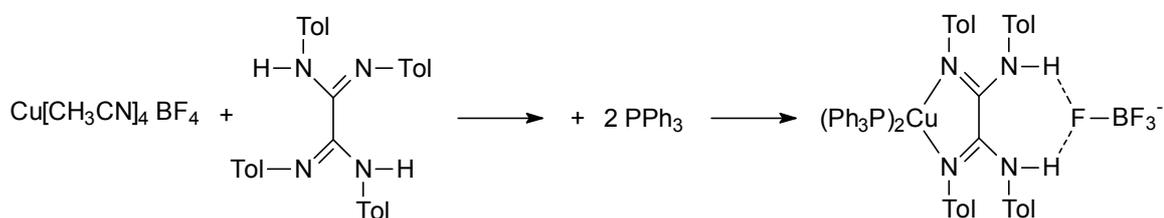
### 2.2.3. "Zwitterionische" Kupfer(I)-oxalamidin-Komplexe

In den oben zitierten Arbeiten wurde als Kupferkomponente von  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  bzw.  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4\text{BF}_4$  ausgegangen, die mit Bibenzimidazol bzw. Azophenin umgesetzt wurden. Dies führte unter Abspaltung von zwei Phosphinliganden zur Koordination des Cu(I) an die Diazadieneinheiten der Systeme, in beiden Fällen wurden Kation/Anion-Ionenpaare beobachtet (Schema 13).



*Schema 13: Zwitterionische Kupfer(I)-Komplexe mit Diamin/diimin-Liganden*

In einer analogen Reaktion sollte das Tetra(p-tolyl)-oxalamidin mit  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  umgesetzt werden, um zum entsprechenden "zwitterionischen" Cu(I)-Komplex zu gelangen, der wiederum über Wasserstoffbrücken das Chloridion koordiniert. Trotz drastischer Reaktionsbedingungen (Toluol, 6 h am Rückfluss) gelang es aber nicht, die Phosphinliganden vom Kupfer zu verdrängen und das Oxalamidin zu koordinieren. Deshalb wurde eine andere Syntheseroute über das Kupfer(I)-tetra(acetonitril)-tetrafluorborat gewählt (Schema 14):



*Schema 14: Synthese der Verbindung 11*

Man erhält Verbindung **11** als ein leuchtend gelbes Pulver. Im ESI-Massenspektrum findet man den Peak höchster Masse bei  $m/z = 1017$ , was dem berechneten Molekülkation nach Abspaltung einer Methylgruppe entspricht. Im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

werden alle erwarteten Signale in den entsprechenden Intensitäten gefunden. Die Tolyringe des Liganden zeigen in diesem Fall die vier Dubletts des AA'BB'-Spinsystems bei  $\delta = 6,07; 6,52; 6,66$  ppm und in Überlagerung mit den CH-Protonen der Phenylringe des  $\text{PPh}_3$  bei 6,85 ppm. Die Zuordnung erfolgte durch Aufnahme zweidimensionaler H-H- und C-H-Korrelationsspektren. Überraschenderweise lassen sich keine separaten Signale für die NH-Gruppen beobachten, deren Existenz aber durch ein IR-Spektrum gesichert werden konnte ( $\nu\text{-NH} = 3291$  und  $3385 \text{ cm}^{-1}$ ). Wird das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dagegen in  $\text{THF-d}_8$  aufgenommen, zeigen die NH-Protonen ein scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 8,96$  ppm. Im Vergleich mit den Verbindungen **7-10** lässt sich somit erkennen, dass nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigen die beiden koordinierten Phosphinliganden ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = 1,43$  ppm. Abbildung 8 gibt die Molekülstruktur des Komplexes **11** im Festkörper wieder, die durch Kristallstrukturanalyse bestimmt wurde.

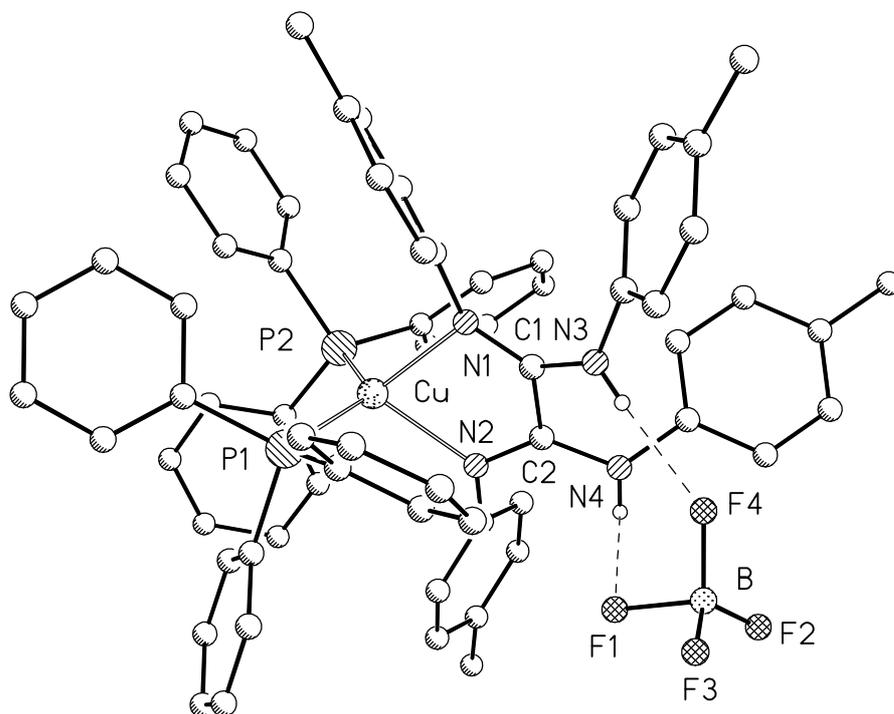


Abbildung 8: Molekülstruktur des Kupfer-Komplexes **11**

Wie erwartet hat das Kupferzentrum an die Diazadieneinheit des Oxalamidins koordiniert. Die beiden Triphenylphosphinliganden vervollständigen die verzerrt

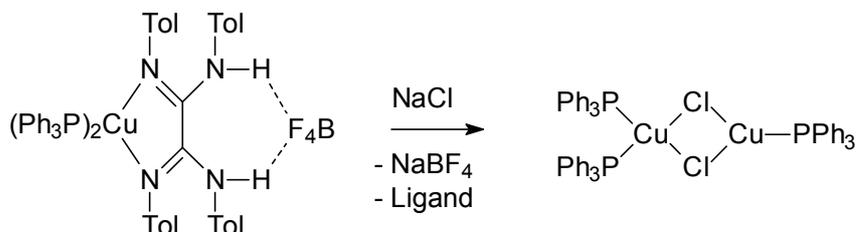
tetraedrische Koordinationssphäre des Metalls. Diese Verzerrung ist eine Folge des Bisswinkels des Liganden, der durch die starre Diazadieneinheit vorgegeben wird. In Verbindung **11** beträgt dieser Winkel N2-Cu-N1 77,99(10)°. Daraus resultiert ein vergrößerter P1-Cu-P2-Winkel von 127,60(4)°, während die anderen N-Cu-P-Winkel mit Werten zwischen 106° und 116° dem idealen Tetraed erwinkel sehr nahe kommen. Die Bindungsabstände zwischen N1-C1 und N2-C2 (1,294(4) Å bzw. 1,281(4) Å) belegen eindeutig die Diiminkoordination des Kupfers. Auf der "anionischen" Seite des Komplexes findet man wiederum zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen und dem BF<sub>4</sub>-Ion. Im Gegensatz zum analogen (p-Cymol)-ruthenium-Komplex **9** werden in **11** zwei Wasserstoffbrücken zu zwei verschiedenen Fluoratomen ausgebildet. Die Kupfer-Phosphor- und Kupfer-Stickstoff-Abstände sind vergleichbar den von *Kaim* und *de Souza Lemos* beschriebenen. Die Stickstoff-Fluor-Abstände betragen N3-F4= 2,905 Å und N4-F1= 2,984 Å.

Eine weitere Besonderheit dieser Molekülstruktur stellt die Umgebung der zentralen C1-C2-Ligandachse dar. Mit einer Ausnahme<sup>[58]</sup> bilden bei allen bis heute beschriebenen Verbindungen der Oxalamidine die vier Stickstoffsubstituenten der beiden Kohlenstoffatome mit diesen eine Ebene. In Verbindung **11** kann man zwei N=C-N-Ebenen definieren, die um 28,2° gegeneinander verdreht sind. Grund dafür könnte das voluminöse (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu-Fragment sein, das den Liganden für eine effektive Koordination in eine solche Konformation zwingt. Tabelle 5 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

*Tabelle 5* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **11**

Cu-N1	2,142(3)	Cu-N2	2,081(3)	Cu-P1	2,2701(9)
Cu-P2	2,2477(9)	C1-N1	1,294(4)	C1-N3	1,358(4)
C1-C2	1,506(5)	C2-N2	1,281(4)	C2-N4	1,374(4)
N3-F4	2,905(6)	N4-F1	2,984(6)	N1-C3	1,424(4)
N2-Cu-N1	77,99(10)	N2-Cu-P2	108,79(8)	N1-Cu-P2	115,42(8)
N2-Cu-P1	109,65(8)	N1-Cu-P1	106,35(8)	P2-Cu-P1	127,60(4)
N1-C1-N3	132,3(3)	N2-C2-N4	125,3(3)	C1-C2-N2	116,4(3)
C1-C2-N4	118,2(3)	C2-C1-N1	113,7(3)	C2-C1-N3	113,9(3)

Dass die beobachtete Verdrehung des Oxalamidins um die C1-C2-Achse eine enorme Spannung im Komplex aufbaut, zeigt sich bei dem Versuch, das Tetrafluoroborat gegen Chlorid auszutauschen. Wie im Schema 15 gezeigt ist, findet hier unter Abspaltung des Tetra(p-tolyl)-oxalamidins eine Zersetzung der Verbindung statt.



Schema 15: Disproportionierung des Komplexes **11** beim Anionenaustausch

Aufbauend auf den gefundenen Ergebnissen sollte nunmehr der Kupfer(I)-Komplex mit Tetra(mesityl)-oxalamidin dargestellt werden. Durch den sterischen Anspruch der Mesitylgruppen sollte das Kupferzentrum in dieser Verbindung allerdings nicht mehr in der Lage sein, sich durch zwei Triphenylphosphinliganden zu stabilisieren sondern allenfalls einen Triphenylphosphinliganden zu koordinieren. Daraus würde eine Dreifachkoordination resultieren, die eine Verdrehung des Chelatliganden wie in **11** nicht mehr erfordern würde. Daher sollte man in der Lage sein, in diesem Komplex das Tetrafluoroborat gegen ein Chlorid-Ion auszutauschen.

Setzt man das Tetra(mesityl)-oxalamidin mit dem Kupferprecursor und einem Äquivalent Triphenylphosphin, analog für **11** beschrieben um, kann das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten erhalten werden. Wie die Kristallstrukturanalyse der Verbindung ausweist, ist das Metallzentrum - wie erwartet - nur von drei Donoratomen umgeben: den beiden Stickstoffatomen der Diazadieneinheit des Liganden (C1-N1 1,298(3) Å bzw. C2-N2 1,294(3) Å) und dem Phosphoratom eines Ph<sub>3</sub>P-Liganden, die sich in einer trigonal-planaren Anordnung befinden (Abb.9).

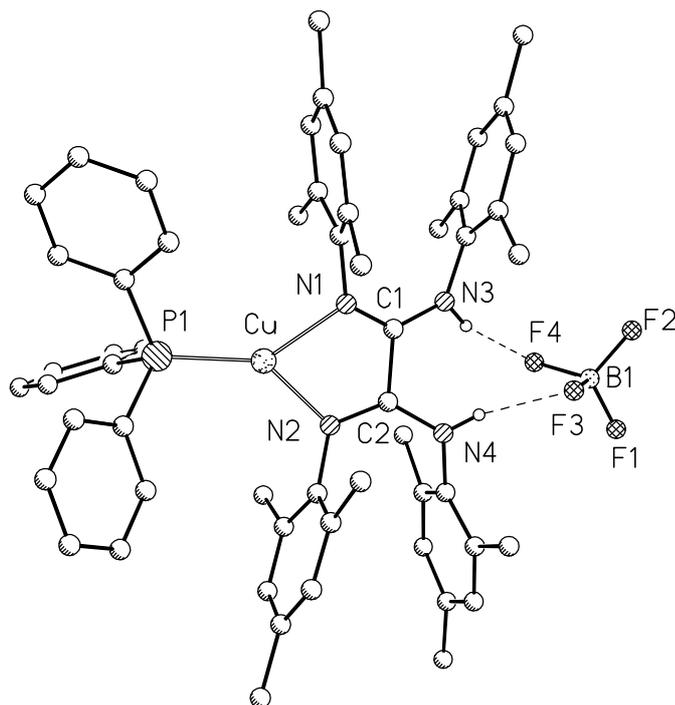


Abbildung 9: Molekülstruktur der Verbindung **12**

Der Bisswinkel des Liganden beträgt  $81,20(8)^\circ$ . Die Cu-N-Abstände sind mit  $2,012(2)$  Å und  $2,0326(19)$  Å nahezu identisch und ebenso wie der Cu-P-Abstand mit  $2,1588(7)$  Å im Vergleich zur Verbindung **11** verkürzt - eine Folge der Dreifachkoordination, da hier formal "nur" ein 16 Valenzelektronenkomplex resultiert. Auf der Diaminseite des Liganden ist das Anion  $\text{BF}_4$  koordiniert und zwar in der Weise, dass zwei Fluoratome je eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem NH-Proton ausbilden, so dass zusätzlich ein Chelateffekt entsteht. Um dies zu realisieren, müssen die Wasserstoffatome auf unterschiedliche Seiten der C1-C2-Ligandebene ausweichen, so dass wiederum eine leichte Verdrillung des Liganden beobachtet werden kann. Mit einem Diederwinkel N1-C1-C2-N4 von  $24,3^\circ$  fällt diese jedoch nicht so stark aus wie in der Verbindung **11** (N1-C1-C2-N4 in **11**  $28,2^\circ$ ). Die Fluor-Stickstoff-Abstände sind mit F3-N4  $2,831$  Å und F4-N3  $2,885$  Å relativ kurz. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **12**

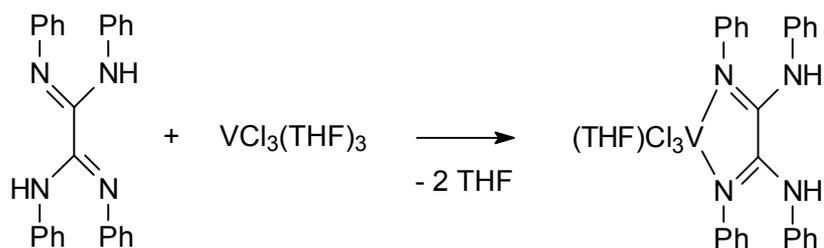
Cu-N1	2,0326(19)	Cu-N2	2,012(2)	Cu-P1	2,1588(7)
P1-C39	1,825(3)	C1-N1	1,298(3)	C1-N3	1,351(3)
C1-C2	1,528(3)	C2-N2	1,294(3)	C2-N4	1,351(3)
F4-N3	2,885(3)	F3-N4	2,831(3)	N1-C3	1,429(3)
N2-Cu-N1	81,20(8)	N2-Cu-P1	138,15(6)	N1-Cu-P1	140,64(6)
N1-C1-N3	125,0(2)	N2-C2-N4	128,5(2)	C1-C2-N2	114,9(2)
C1-C2-N4	116,6(2)	C2-C1-N1	113,4(2)	C2-C1-N3	115,2(2)

Die im Festkörper gefundene Wasserstoffbrückenbindung bleibt in Lösung offenbar nicht erhalten, wie man dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) entnehmen kann. Hier werden keine separaten tieffeldverschobenen Signale für die NH-Protonen gefunden, wie das in den (p-Cymol)-ruthenium-Komplexen der Fall war. Gegen dieses Aufbrechen der Wasserstoffbrücken in Lösung spricht allerdings die sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Toluol, die im Fall eines getrennten Ionenpaares deutlich schlechter sein sollte.

Um mit dem Komplex **12** den gewünschten Anionenaustausch durchzuführen, wurde eine Probe der Verbindung in THF mit NaCl über mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Leider konnte auch hier die gewünschte Transformation nicht erreicht werden, der Komplex zersetzt sich unter Bildung von freiem Liganden, das Kupfer liegt in Form eines unlöslichen violetten Niederschlags vor, der nicht näher charakterisiert wurde.

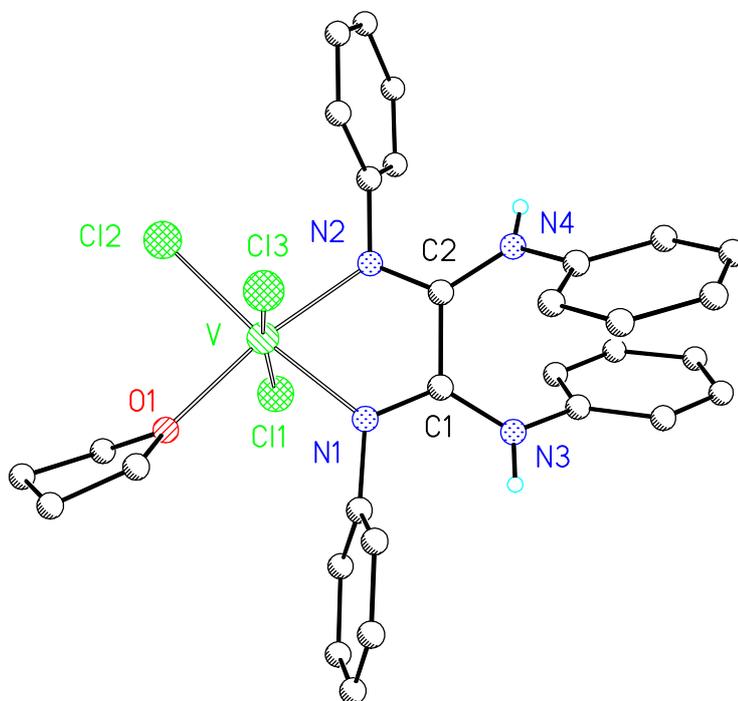
#### 2.2.4. Mononucleare Oxalamidinkomplexe ohne Kation/Anion-Paar

Für Untersuchungen zum Aufbau oligonuclearer Verbindungen mit Oxalamidin-Brückenliganden sollten weitere mononucleare Komplexe dargestellt werden, die prinzipiell einen Einsatz als Metalloliganden in späteren Synthesestufen ermöglichen könnten. Dazu wurde in einer einfachen Komplexbildungsreaktion VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> mit dem Tetra(phenyl)-oxalamidin **1** umgesetzt (Schema 16):



*Schema 16: Synthese der Vanadium(III)-Verbindung 13*

Im EI-Massenspektrum findet man den Peak höchster Molmasse der Verbindung **13** bei  $m/z = 548$ , der aus dem Komplex nach Abspaltung des THF-Liganden und Protonierung entstanden ist. Die Elementaranalyse entspricht der berechneten Zusammensetzung, das IR-Spektrum beweist die Anwesenheit der NH-Protonen. Aufgrund des Paramagnetismus der Vanadium(III)-Verbindungen konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Molekülstruktur konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aufgeklärt werden (Abbildung 10).



*Abbildung 10: Molekülstruktur des Vanadium(III)-komplexes 13*

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt das Vanadiumzentrum in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung, in der die Diimineinheit des Liganden, ein Chloridion und das koordinierte THF-Molekül die äquatorialen und die beiden restlichen Chloroliganden die axialen Positionen des Oktaeders besetzen. Die N1-C1- bzw. N2-C2-Abstände mit 1,303(5) Å und 1,307(5) Å belegen eindeutig, dass die Diazadieneinheit des Tetra(phenyl)-oxalamidins an der Koordination beteiligt ist. Die Abstände zwischen den Stickstoffdonoratomen und dem Metallzentrum sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch (V-N1 2,117(3) Å und V-N2 2,122(3) Å), der Bisswinkel des Liganden beträgt 77,66(13)°. Der Abstand des Sauerstoffatoms des koordinierten THF zum Vanadium beträgt 2,128(3) Å. Die Winkel im Koordinationspolyeder weichen nur geringfügig von den idealen Werten ab (siehe Tabelle 7). Auf der nicht an der Koordination beteiligten Diamin-Seite des Liganden findet man eine andere Anordnung der Phenylringe, als die, die bei den Kation/Anion-Komplexen nachgewiesen werden konnte. Da keine Wasserstoffbrücken zu einem anionischen Liganden ausgebildet werden, weichen die Aromaten dem sterischen Druck in der äußeren Ligandsphäre aus, so dass sie nach innen zeigen, während die äußeren Positionen von den NH-Protonen besetzt werden. Die zentrale C1-C2-Bindung ist mit 1,521 Å eine reine Einfachbindung. Tabelle 7 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

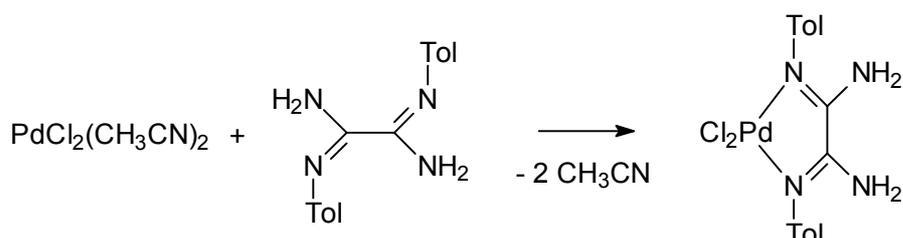
*Tabelle 7* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **13**

V-N1	2,117(3)	V-N2	2,122(3)	V-O1	2,128(3)
V-Cl1	2,3417(12)	V-Cl2	2,3190(12)	V-Cl3	2,3803(12)
C1-C2	1,521(5)	C1-N1	1,303(5)	C2-N2	1,307(5)
C1-N3	1,351(5)	C2-N4	1,360(5)	N1-C3	1,447(5)
N2-V-N1	77,66(13)	N2-V-O1	171,48(12)	N1-V-O1	93,91(12)
N2-V-Cl2	97,21(10)	N1-V-Cl1	87,36(9)	Cl2-V-Cl1	96,26(5)
O1-V-Cl1	88,88(9)	Cl1-V-Cl3	171,44(3)	N1-V-Cl2	173,73(10)
C1-N1-V	114,4(3)	C2-N2-V	113,2(3)	N2-V-Cl3	90,02(10)

Die Struktur der Verbindung **13** zeigt, dass der Energiegewinn durch Koordination eines Anions über Wasserstoffbrückenbindung nicht groß genug ist, um die Spaltung einer Metall-Halogen-Bindung zu bewirken, wenn dies aus Gründen der

Koordinationsgeometrie nicht erforderlich ist. Im  $VCl_3(THF)_3$  stehen mit den koordinierten Lösungsmittelmolekülen drei leicht abspaltbare Neutralliganden zur Verfügung, so dass eine Koordination der Diazadieneinheit leicht möglich wird, im Gegensatz zum (p-Cymol)-ruthenium-chlorid. Hier ist mit der leicht spaltbaren Chloro-Brücke nur eine Koordinationsstelle am Metall vakant, eine weitere muss durch Abspaltung eines Chloroliganden geschaffen werden.

Um zu einem mononuclearen Oxalamidinkomplex zu gelangen, der neben der Diimineinheit noch über sterisch anspruchslose, harte  $NH_2$ -Substituenten verfügt, die als Donoratome gegenüber einem Zweitmetall dienen können, wurde ein Komplex mit dem nur zweifach arylsubstituierten Oxalamidin **5** dargestellt. Im Mittelpunkt des Interesses stand hierbei die Frage, ob es gelingt, eine Palladiumkomponente an die beiden Iminstickstoffe zu koordinieren. Dies sollte auf der metallfernen Seite des Liganden zu einer Ethylendiaminartigen-Anordnung führen, die weiteren Komplexierungsreaktionen zugänglich wäre (Schema 17).



Schema 17: Reaktion eines Pd-precursors mit dem Liganden **5**

Bringt man die beiden Komponenten in siedendem THF zur Reaktion, erhält man nach kurzer Zeit einen amorphen gelborangen Niederschlag in nahezu quantitativer Ausbeute, dessen analytische Daten die Existenz des gewünschten Produktes belegen. So findet man beispielsweise im Massenspektrum (FAB in dmba) den Peak höchster Molmasse bei  $m/z = 407$ , was dem berechneten Molpeak nach Abspaltung eines Chloroliganden entspricht. Das gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem theoretischen gut überein. Verbindung **14** zeigt eine sehr schlechte Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Dimethylformamid. Durch Umkristallisation aus siedendem DMF konnten Einkristalle gewonnen werden, die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Abb. 11 wiedergegeben.

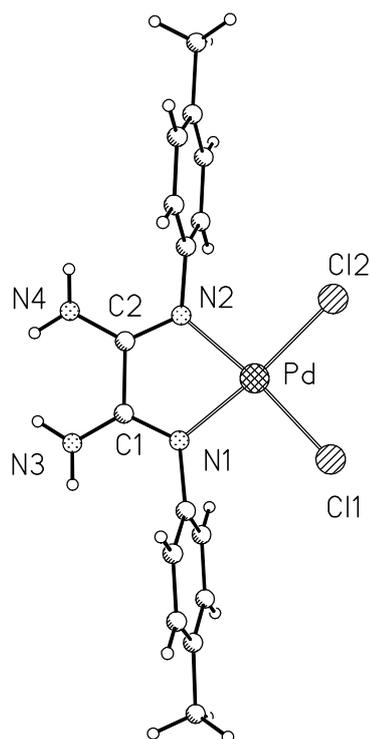


Abbildung 11: Molekülstruktur der Verbindung **14**

Wie erwartet, koordiniert der Palladiumdichloridrupf an die Diazadieneinheit des Liganden in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Mit Ausnahme des vom Liganden vorgegebenen Winkels  $N1-Pd-N2 = 80,11(17)^\circ$  liegen die anderen Winkel des Koordinationspolyeders nahe an den idealen Werten  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  (Tabelle 8). Die Abstände des Zentralmetalls zu den jeweils gleichartigen Liganden sind identisch, die Bindungslängen zwischen der zentralen C1-C2-Achse und den Stickstoffatomen belegen erwartungsgemäß die Koordination des Palladiums an die Diazadieneinheit des Liganden. Im Kristall sind je drei Moleküle DMF enthalten, die über ihre Carbonylsauerstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu den NH-Protonen ausbilden. Dabei binden zwei der Lösungsmittelmoleküle jeweils ein Proton an den beiden N-Atomen, das benachbart zu den Toly substituenten ist. Das dritte Molekül DMF bildet eine Wasserstoffbrücke zu den beiden nach "innen" gerichteten Protonen aus. Die O-N-Abstände liegen im Bereich zwischen 2,8 und 3,0 Å. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 angegeben.

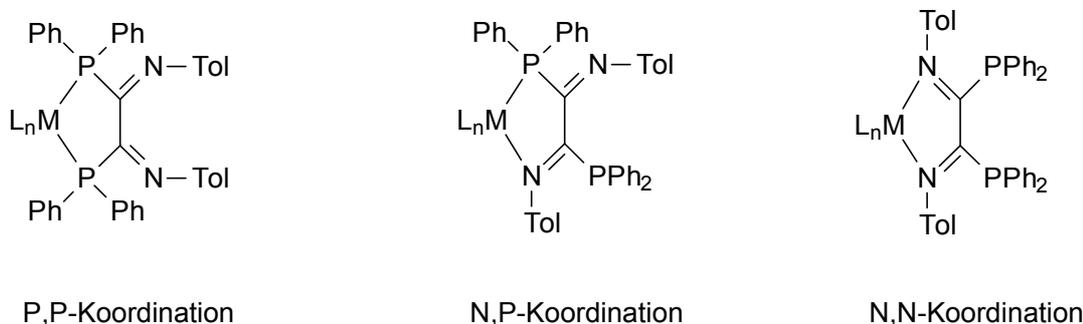
Tabelle 8 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **14**

Pd-N1	2,017(5)	Pd-N2	2,022(4)	Pd-Cl1	2,2836(15)
Pd-Cl2	2,2859(13)	C1-C2	1,510(8)	C1-N1	1,304(8)
C1-N3	1,314(10)	C2-N2	1,292(8)	C2-N4	1,341(8)
N2-Pd-N1	80,11(17)	N2-Pd-Cl1	173,86(12)	N1-Pd-Cl1	93,76(13)
N2-Pd-Cl2	94,23(12)	N1-Pd-Cl2	174,28(15)	C1-N1-Pd	114,9(4)

Die Verbindung **14** kann als Metalloligand betrachtet werden, wenn es möglich ist, an der 1,2-Ethylendiaminseite des Komplexes ein weiteres Metallzentrum zu koordinieren. Wünschenswert wäre dabei eine gleichzeitige Deprotonierung des Oxalamidins, um eine Kommunikation der Metallzentren untereinander zu ermöglichen. Ein solches System könnte völlig neue Aspekte im elektronischen Tuning von Katalysezentren ermöglichen.

### 2.3. *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien als Ligand

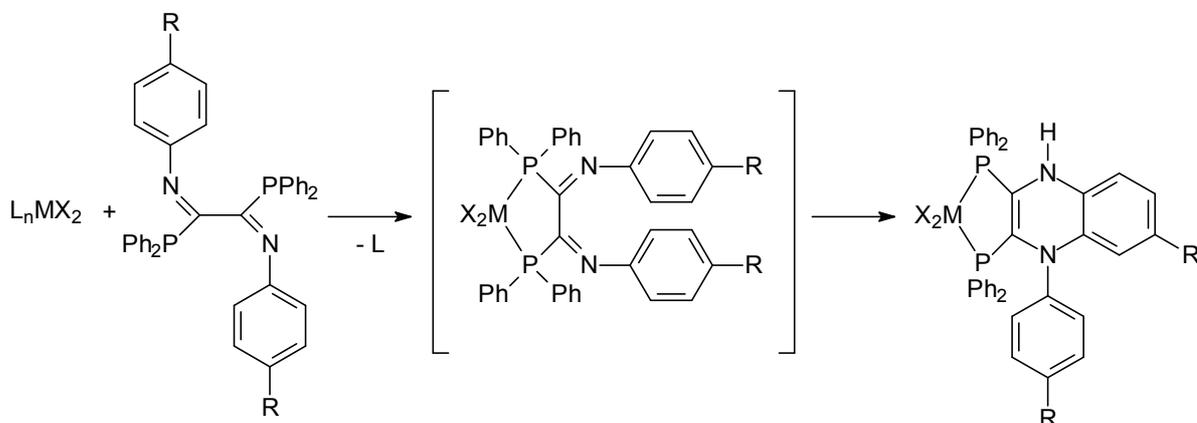
Der erstmals von *Liesicke* in unserer Arbeitsgruppe dargestellte Ligand **6** stellt ein hochinteressantes multifunktionelles Ligandsystem dar. Durch Verknüpfung einer Diazadieneinheit mit einem Chelatphosphin, kann ein Metallzentrum auf verschiedenste Art und Weise gebunden werden (Schema 18):



Schema 18: Koordinationsmöglichkeiten eines Metallfragmentes an den Liganden **6**

Dies ermöglicht es prinzipiell dem Metallzentrum, in Abhängigkeit von seiner elektronischen Situation und sterischen Umgebung, die energetisch günstigste Konformation zu "wählen". So könnte man je nach Art des Metallprecursors gezielt bi- oder oligonucleare Systeme aufbauen, die verschiedene Metalle enthalten und so zu völlig neuartigen Katalysatorsystemen gelangen.

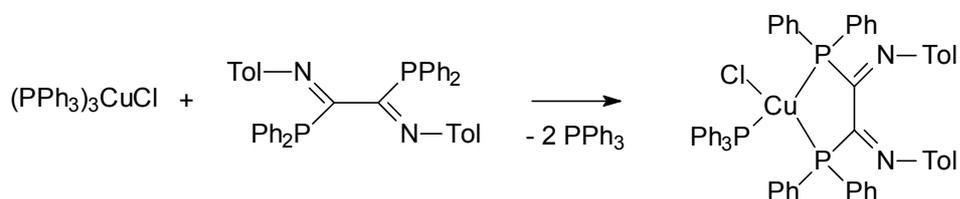
Bei den Untersuchungen von *Liesicke* hat sich gezeigt, dass eine solche gewünschte Synthesesequenz nicht ohne weiteres durchführbar ist.<sup>[47]</sup> Wie in Schema 19 wiedergegeben, findet im Ligandgerüst eine intramolekulare Ringschlussreaktion statt, wenn späte Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe +2, wie Ni(II), Pd(II) oder Pt(II) an die Bis(phosphino)-ethaneinheit gebunden werden.



Schema 19: Ringschlussreaktion der *N,N,P,P*-Liganden

Durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich bei tiefen Temperaturen (-80°C) der in Klammern dargestellte "normale" Komplex bildet, der sich bei Temperaturerhöhung in das entsprechende Chinoxalinderivat umwandelt. Durch eine Koordination an die Bis(diphenylphosphino)-ethan-Einheit des Liganden kommen die Arylreste der Stickstoffatome in räumliche Nähe zueinander, so dass die electrocyclische Reaktion stattfinden kann. Diese wird nicht gehindert, wenn in der ortho-Position des Arylrestes statt dem wanderungsfähigen Wasserstoff eine Methylgruppe eingeführt wird. In diesem Fall kann sich keine Rearomatisierung des Systems anschließen. Diese ungewöhnliche Reaktion limitiert die Anwendungsmöglichkeiten des Ligandensystems zum Aufbau binuclearer Verbindungen, wenn sie immer, auch unabhängig vom einzuführenden Metallkomplexrumpf stattfindet. Systematische Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

Im Rahmen dieser Arbeit war es von Interesse zu untersuchen, ob sich Kupfer(I) an den Liganden koordinieren lässt und ob die in diesem Fall unerwünschte Ringschlussreaktion vermieden werden kann. Das Kupfer(I)-Fragment unterscheidet sich von den von *Liesicke* verwendeten Metallen sowohl elektronisch, als auch im Hinblick auf das zu erwartende Koordinationspolyeder. Während bei der bisher beobachteten metallinduzierten Ringschlussreaktion die koordinierten Metalle jeweils in quadratisch-planarer Umgebung vorlagen, ist für Kupfer eine tetraedrische Koordination zu erwarten. Als Ausgangsverbindung wurde Tris(triphenylphosphin)-kupfer(I)-chlorid gewählt und in THF mit dem Liganden **6** umgesetzt (Schema 20):



*Schema 20: Synthese der Verbindung 15*

Die erhaltene Verbindung **15** weist nach den analytischen Daten die erwartete Zusammensetzung auf. Aus den NMR-Spektren lässt sich vermuten, dass der Komplex in der oben dargestellten P,P-Koordinationsform vorliegt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man nur ein sehr breites Signal zwischen -5 und +5 ppm. Von *Liesicke* konnte nachgewiesen werden, dass im Fall eines Ringschlusses charakteristische Phosphorresonanzspektren beobachtet werden, da sich beide Phosphoratome des Liganden dann in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Dies gibt zusammen mit einer Kopplung über das Metallzentrum zwei Doppeldoublets, die im Fall der Reaktion mit dem Cu(I)-Fragment nicht zu beobachten waren. Die gefundene Signalverbreiterung kann auf Austauschprozesse des  $\text{PPh}_3$  in Lösung und/oder die Überlagerung der Signale in einem ähnlichen Resonanzbereich zurückzuführen sein. Wird die Phosphorresonanz-Messung bei tiefen Temperaturen durchgeführt, führt dies nicht zu einer nennenswerten Strukturierung des Signals.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse, das in Abb. 12 wiedergegeben ist, bestätigt aber die in Schema 20 dargestellte Struktur.<sup>[59]</sup>

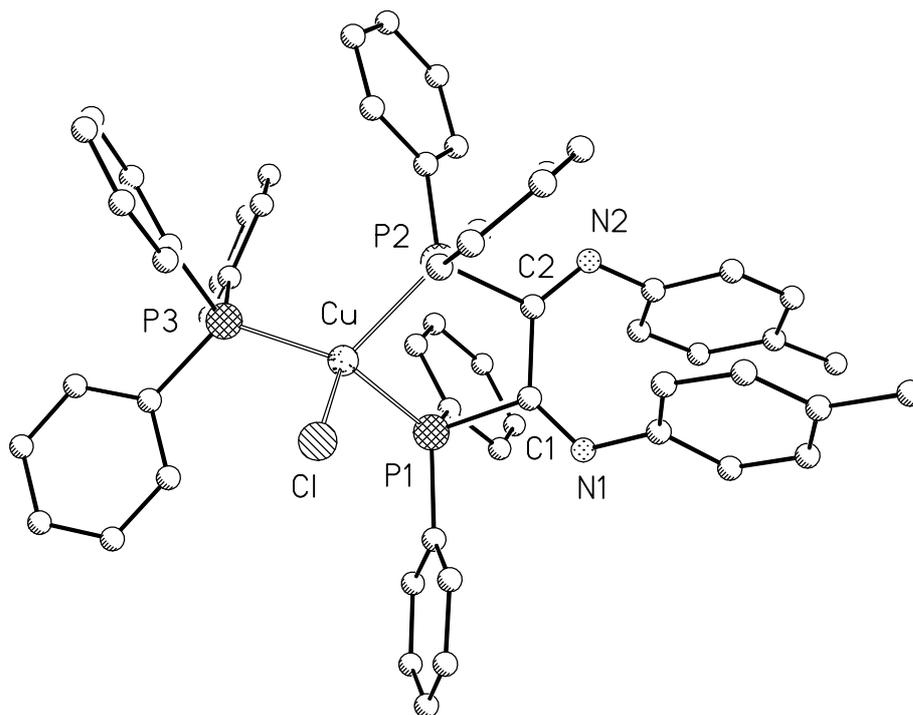


Abbildung 12: Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **15**

Das Metallzentrum wird von der Bis(diphenylphosphino)-ethan-Einheit des Liganden, einem Triphenylphosphin und dem Chlorid-Ion verzerrt tetraedrisch koordiniert, bedingt durch den vom Liganden vorgegebenen Winkel. Die Kupfer-Phosphor-Abstände sind etwa gleich lang und unterliegen somit den gleichen elektronischen Einflüssen, was die Äquivalenz der Signale im NMR-Spektrum erklären kann. Die beiden Toly-Substituenten auf der Diiminseite des Liganden sind nach innen abgewinkelt, als Folge des sterischen Anspruchs der beiden Diphenylphosphin-Substituenten. Räumlich betrachtet stehen die beiden Arylreste in einer günstigen Position für die oben dargestellte Ringschlussreaktion. Da diese durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird, wurde eine Probe  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch über 24 h bei 60 °C vermessen. Hier zeigt sich jedoch keine Veränderung im Phosphorresonanzspektrum, die Ringschlussreaktion findet also nicht statt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **15**

Cu-P1	2,2787(7)	Cu-P2	2,2761(7)	Cu-P3	2,2611(7)
Cu-Cl	2,3060(7)	C1-N1	1,268(3)	C2-N2	1,271(3)
C1-C2	1,536(3)	C1-P1	1,871(2)	C2-P2	1,865(2)
P2-Cu-P1	92,21(2)	P2-Cu-Cl	110,22(3)	P1-Cu-Cl	105,07(3)
P3-Cu-Cl	109,00(3)	P3-Cu-P1	121,23(3)	P3-Cu-P2	117,63(2)
C1-P1-Cu	99,37(7)	C2-P2-Cu	103,30(7)	N2-C2-C1	126,7(2)
N1-C1-P1	119,50(17)	N2-C2-P2	119,70(17)	C1-N1-C3	124,0(2)

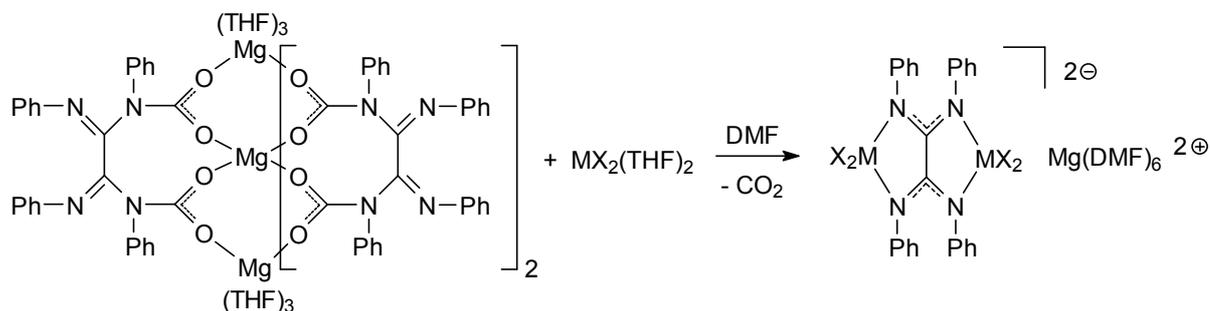
Die Untersuchungen zu den mononuclearen Komplexverbindungen mit den Liganden **1-5** zeigen, dass es möglich ist, nur die 1,2-Diazadieneinheit der Oxalamidine als Koordinationspartner zu nutzen, wenn von geeigneten Metallprecursoren ausgegangen wird. Dabei kann es von entscheidender Bedeutung sein, durch geeignete Synthesesequenzen die Bildung von Koordinationspolymeren zu unterdrücken, indem die NH-Protonen der Aminofunktionen durch Koordination von Anionen über Wasserstoffbrückenbindungen „geschützt“ werden. Die dargestellten Komplexe **7-14** tragen beträchtliches Potenzial für den Aufbau oligonuclearer Verbindungen, wenn Synthesestrategien entwickelt werden können, die gezielte nachfolgende Umsetzungen mit anderen Metallverbindungen ermöglichen.

## 2.4. Binucleare Oxalamidinat-Komplexe

### 2.4.1. Einführung

Wie in der Einleitung erläutert, reagieren Acetylacetonatkomplexe des Nickels und des Palladiums glatt mit den Tetra(aryl)-oxalamidinen zu den binuclearen Verbindungen, auch wenn die Reaktion im Verhältnis der Reaktanden von 1:1 durchgeführt wird.<sup>[40]</sup> Von *Knake* konnte im Rahmen seiner Diplomarbeit<sup>[60]</sup> ein weiterer Zugang zu solchen Zweikernkomplexen aufgezeigt werden. Bei der Umsetzung des von *Ruben* dargestellten "Trimer",<sup>[51,58]</sup> einem Oxalamidinato-Carbamat-Komplex des Magnesiums, mit Metallverbindungen wie  $\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2$  oder  $\text{CoBr}_2(\text{THF})_2$ , konnte er unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  binucleare Oxalamidinato-at-

Komplexe dieser Metalle erhalten, in denen Magnesium das Kation darstellt (Schema 21).



Schema 21: Synthese binuclearer Oxalamidatkomplexe nach Knake

Die Carbamatofunktionen treten bei dieser Reaktion also nur als Schutzgruppen für die Amidinat-Stickstoffe auf. Deshalb sollten Untersuchungen darüber durchgeführt werden, ob die Reaktion deprotonierter Oxalamidate mit geeigneten metallhaltigen Ausgangsverbindungen eine allgemeine Strategie zur Synthese von Zweikernkomplexen darstellt.

#### 2.4.2. Binucleare Oxalamidinato-at-Komplexe des Nickel(II) und Cobalt(II)

Für die gewünschte Reaktionssequenz mussten die Oxalamidine zunächst mit einer geeigneten Base deprotoniert werden, um im nächsten Schritt mit Metallprecursoren unter Bildung von binuclearen Komplexen reagieren zu können. Als Base wurden hier Alkylolithiumverbindungen wie n-Butyl- oder Methyllithium gewählt, die einige Vorteile besitzen. Diese Basen sind als Lösungen käuflich, gut handhabbar und die während der Reaktion gebildeten Salze LiCl oder LiBr sollten aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln gut abtrennbar sein. Zur Deprotonierung der Oxalamidine wurde in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gearbeitet, um Nebenreaktionen wie Alkylierungen zu unterdrücken.

Setzt man Tetra(phenyl)-oxalamidin mit 2 Äquivalenten Base und anschließend mit  $\text{CoBr}_2(\text{THF})_2$  um, erhält man einen grünen kristallinen Feststoff, dessen Molekülstruktur in Abb. 13 dargestellt ist.

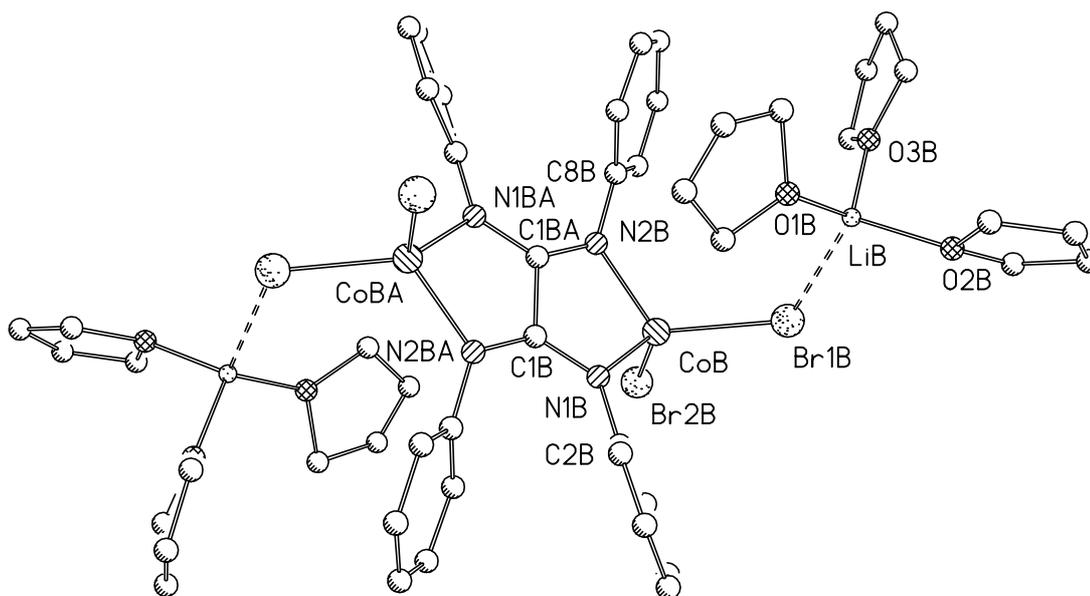


Abbildung 13: Molekülstruktur (Motiv) des Komplexes **16**

Wie bei den von *Knake* untersuchten Komplexen liegt ein dianionischer Dibromoxalamidinato-cobaltat(II)-Komplex vor. Die Ladungskompensation erfolgt durch zwei Lithiumkationen, die durch je drei THF-Moleküle stabilisiert werden. Die vierte Koordinationstelle am Lithiumion wird durch eine schwache Wechselwirkung zu einem Bromoliganden des Cobalts besetzt. Der Li-Br-Abstand beträgt etwa 2,5 Å. Die nur schwach koordinierten THF-Moleküle, sowie die Li-Br-Wechselwirkung sind vermutlich die Ursache für die schlechte Handhabbarkeit der Substanz. Bei der Isolierung muss auf eine Trocknung im Vakuum verzichtet werden, da sonst eine Zersetzung des Komplexes durch Abspaltung von THF und/oder LiBr eintritt.

Ähnliches lässt sich bei der Reaktion der deprotonierten Tetra(p-tolyl)- und Tetra(mesityl)-oxalamidinate mit  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  beobachten. Hier lassen sich aus den THF-Mutterlaugen tiefgrüne Verbindungen kristallisieren, die aber nur im lösungsmittelfeuchten Zustand stabil sind. In den Abbildungen 14 und 15 sind die ermittelten Struktur motive der Komplexe **17** und **18** dargestellt, die Qualität der Kristallstrukturanalyse lässt aufgrund des hohen THF-Gehaltes der Kristalle und dem damit verbundenen Fehler keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel zu.

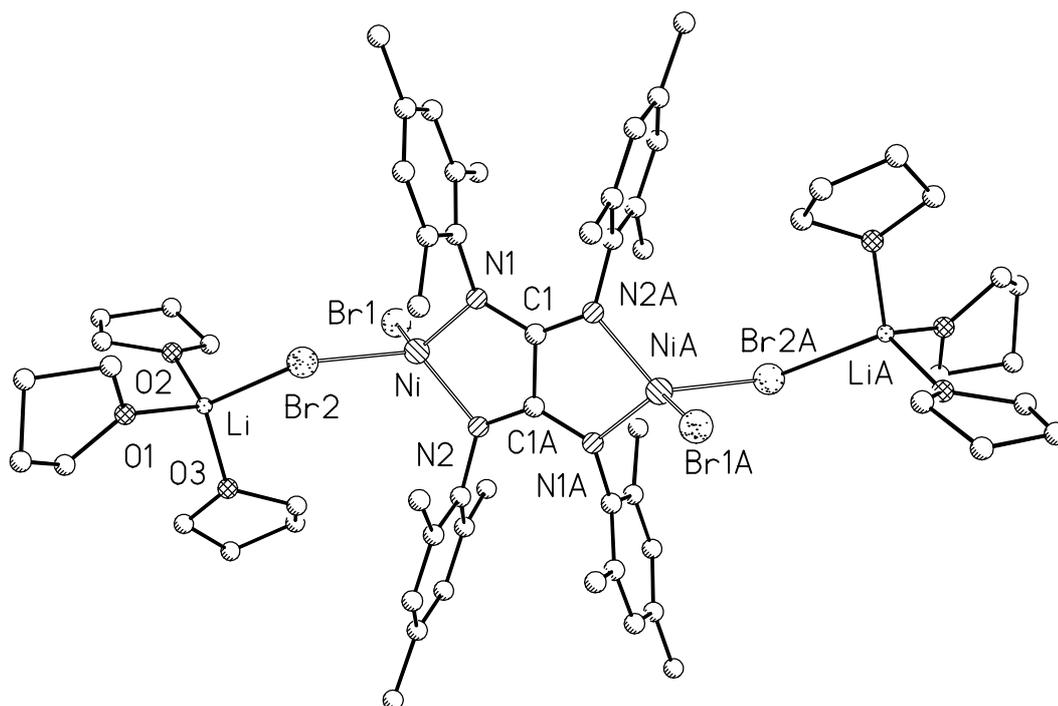


Abbildung 14: Strukturmotiv der Verbindung 17

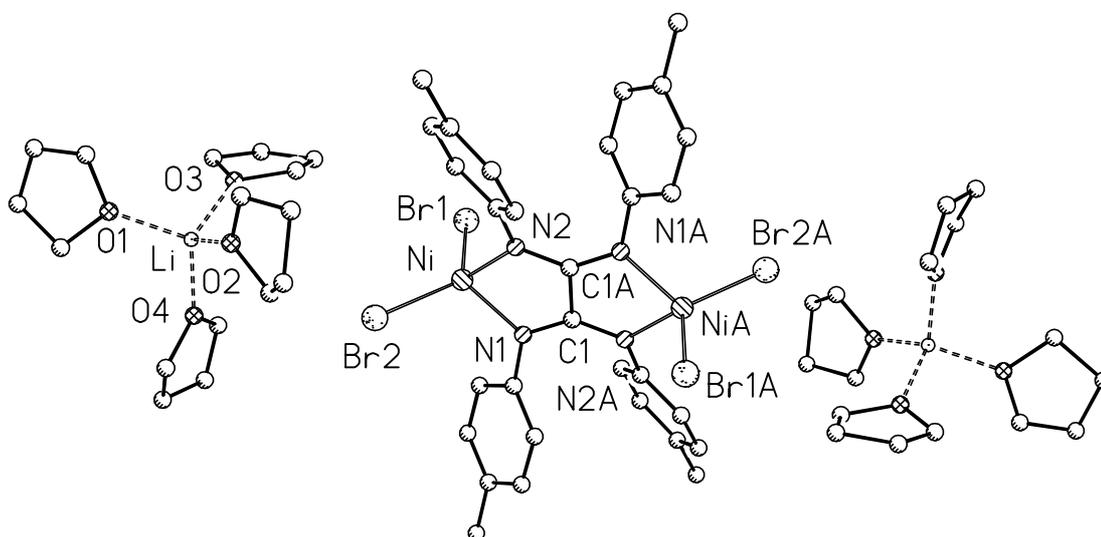


Abbildung 15: Strukturmotiv der Verbindung 18

Für den Komplex **17** mit dem Tetra(mesityl)-oxalamidinat-Liganden liegt das selbe Strukturmotiv wie im Cobaltkomplex **16** vor. Die Metallzentren sind von je zwei Bromoliganden und dem N,N'-Chelat des Oxalamidinats tetraedrisch koordiniert.

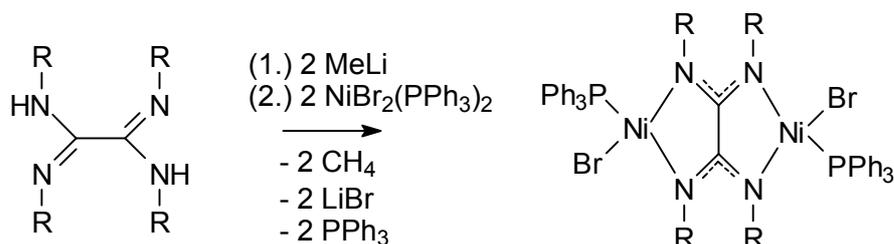
Wieder findet man eine Wechselwirkung zwischen einem Bromid und dem Lithiumkation. Anders liegen die Verhältnisse im Komplex des Tetra(p-tolyl)-oxalamidinats. Hier sind die Kationen von jeweils vier THF umgeben, so dass man von einem solvens-getrennten Ionenpaar sprechen kann.

Die Molekülstrukturen zeigen, dass prinzipiell eine Synthese solcher binuclearer Komplexe möglich ist, die aber für weiterführende Untersuchungen nicht nutzbar sind, da es nicht möglich war, sie in reiner Form zu gewinnen.

Andere Verhältnisse sind zu erwarten, wenn das einzuführende Metall mit weiteren Neutralliganden stabilisiert werden kann. Dies könnte die Abspaltung von Lithiumbromid unter Ausbildung „neutraler“ Oxalamidinatkomplexe erleichtern.

#### 2.4.3. Phosphinstabilisierte Oxalamidinatkomplexe des Nickel(II)

Wechselt man vom Ausgangsstoff  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  zum  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  sollte der in Schema 22 dargestellte Reaktionsverlauf möglich sein:



*Schema 22: Synthese binuclearer Nickel(II)-Komplexe mit zusätzlichen Neutralliganden*

Die Umsetzung von Tetra(phenyl)-oxalamidin entsprechend Schema 22 mit MeLi und  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)$  führt tatsächlich zu der gewünschten Verbindung **19**, die aus der Reaktionslösung beim Einengen als brauner mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Im Massenspektrum findet man den Peak höchster Molmasse bei  $m/z = 666$ , was dem berechneten Molekülpeak nach Abspaltung zweier  $\text{PPh}_3$ -Liganden entspricht. Durch Auflösen einer Probe in Methylenchlorid und Überschichten mit n-Pentan konnten Einkristalle erhalten werden, das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt Abb. 16.

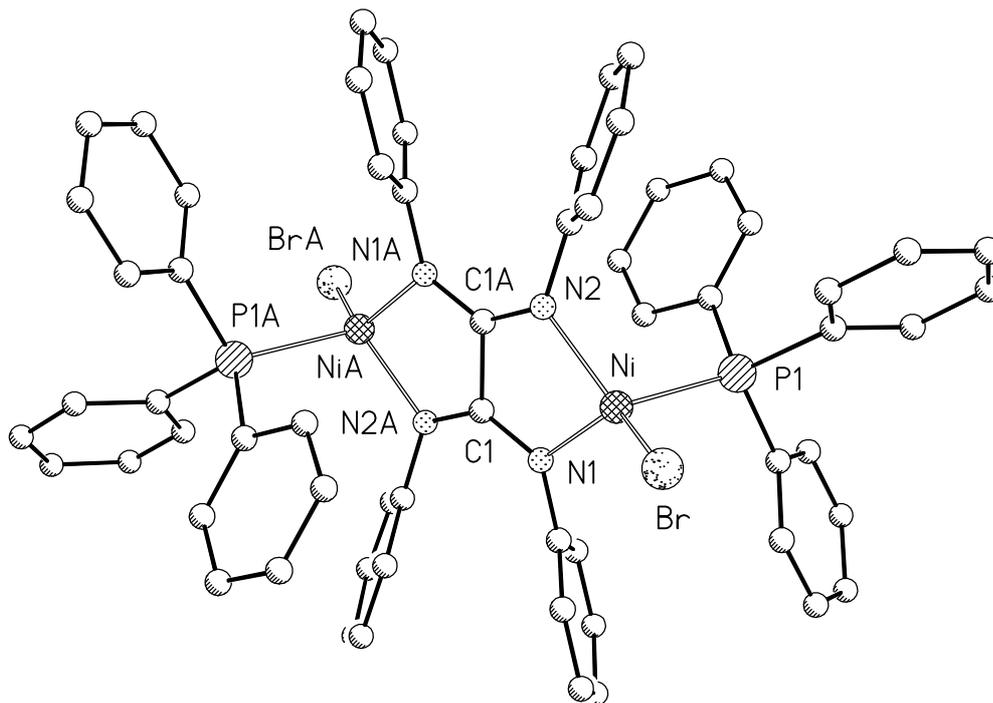


Abbildung 16: Molekülstruktur der Verbindung **19**

Eine ähnliche Struktur weist Verbindung **20** auf, die bei der Reaktion mit Tetra(p-tolyl)-oxalamidin erhalten wird.

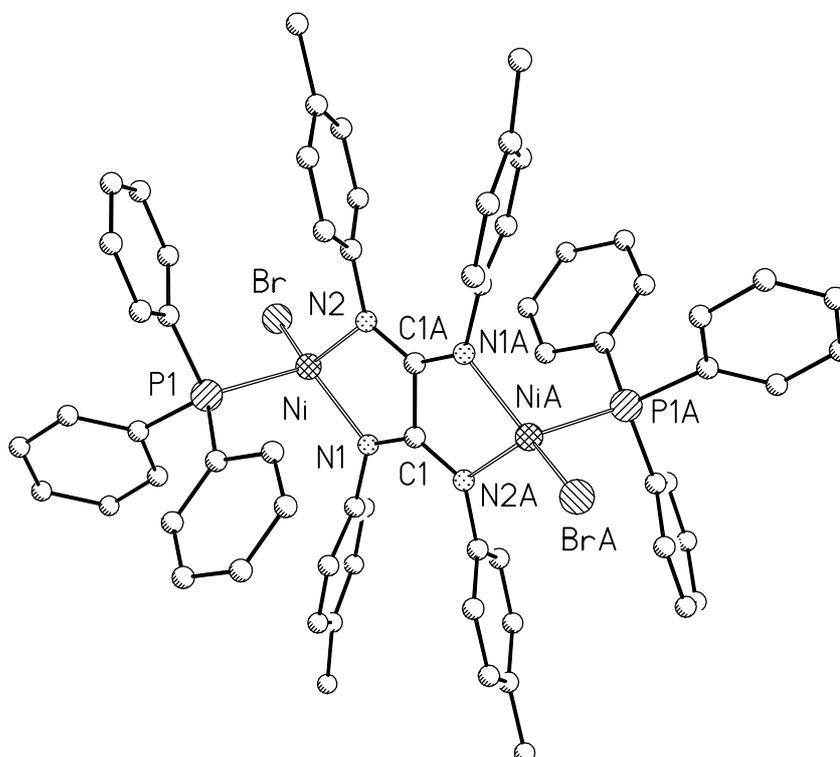


Abbildung 17: Molekülstruktur der Verbindung **20**

In beiden Verbindungen<sup>[61]</sup> fungiert das Oxalamidinat als symmetrisch gebundener dianionischer Brückenligand, der zweizählig an die beiden Ni(II)-Zentren gebunden ist. Die Bindungsabstände sind erwartungsgemäß nahezu identisch, z.B. liegen die Ni-N-Abstände in **19** und **20** in dem relativ engen Bereich zwischen 1,948(3) Å und 1,960(3) Å, gleiches gilt für die Ni-Br-Bindungen (in **19**: Ni-Br 2,3243(8) Å; in **20**: Ni-Br 2,3372(7) Å). Die C1-C1A-Bindungsabstände weisen die zentrale Ligandachse mit 1,528(8) Å und 1,527(8) Å eindeutig als Einfachbindung aus, d.h. eine Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems beschränkt sich lediglich auf die beiden N-C-N-Bindungen, die jeweils gleich lang sind und deren Bindungslängen zwischen denen einer C-N-Einfachbindung und einer C=N-Doppelbindung liegen. Diese Bindungssituation ist typisch für Komplexverbindungen, in denen symmetrisch substituierte Oxalamidine als Brückenliganden fungieren.<sup>[40-44,50,60-63]</sup> Die Bisswinkel der beiden Liganden betragen 82,98(15)° in **19** und 82,88(14)° im Komplex **20**. Die Substituenten an den Metallzentren sind trans-ständig. Im Unterschied zu den von *Döhler* charakterisierten Acetylacetonato-nickel(II)-Verbindungen sind die Nickel(II)-Zentren hier tetraedrisch koordiniert, offensichtlich aus sterischen Gründen, da die sterisch aufwendigen Liganden PPh<sub>3</sub> und Bromid keine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie zulassen. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind den Tabellen 10 und 11 zu entnehmen.

*Tabelle 10* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **19**

Ni-Br	2,3243(8)	Ni-P	2,3193(14)	Ni-N1	1,953(4)
Ni-N2	1,956(4)	C1-N1	1,331(5)	C1A-N2	1,323(6)
C1-CC1A	1,528(8)	C1-N2A	1,323(6)	N1-C2	1,423(6)
Br-Ni-P	108,53(4)	Br-Ni-N1	126,06(11)	Br-Ni-N2	128,55(11)
P-Ni-N1	104,69(12)	P-Ni-N2	101,33(12)	N1-Ni-N2	82,98(15)
N1-C1-N2A	132,9(4)	N1-C1-C1A	113,4(5)	N2A-C1-C1A	113,7(5)

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **20**

Ni-Br	2,3372(7)	Ni-P	2,3128(13)	Ni-N1	1,948(3)
Ni-N2	1,960(3)	C1-N1	1,321(5)	C1A-N2	1,329(5)
C1-C1A	1,527(8)	C1-N2A	1,329(5)	N1-C2	1,427(5)
Br-Ni-P1	107,52(4)	Br-Ni-N1	130,95(10)	Br-Ni-N2	125,53(10)
P1-Ni-N1	102,31(11)	P1-Ni-N2	102,67(10)	N1-Ni-N2	82,88(14)
N1-C1-N2A	132,8(4)	N1-C1-C1A	114,0(4)	N2A-C1-C1A	113,2(4)

Da die erhaltenen Verbindungen aufgrund der tetraedrischen Koordinationumgebung des Nickels paramagnetisch sein sollten, wurde am Beispiel der Verbindung **20** eine magnetische Suszeptibilitätsmessung durchgeführt. Bei Raumtemperatur ergab sich ein Magnetwert von 4,19 Bohrschen Magnetonen. Dieser nimmt mit sinkender Temperatur ab und beträgt bei 5,0 K nur noch 0,52 B.M., d.h. durch antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Metallzentren ist die Verbindung nahe dem absoluten Nullpunkt diamagnetisch.

Ein interessantes Bild ergibt sich, wenn man ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19** aufnimmt. Durch den Paramagnetismus kommt es zu starken Verschiebungen der Signale, so dass das folgende Spektrum resultiert.

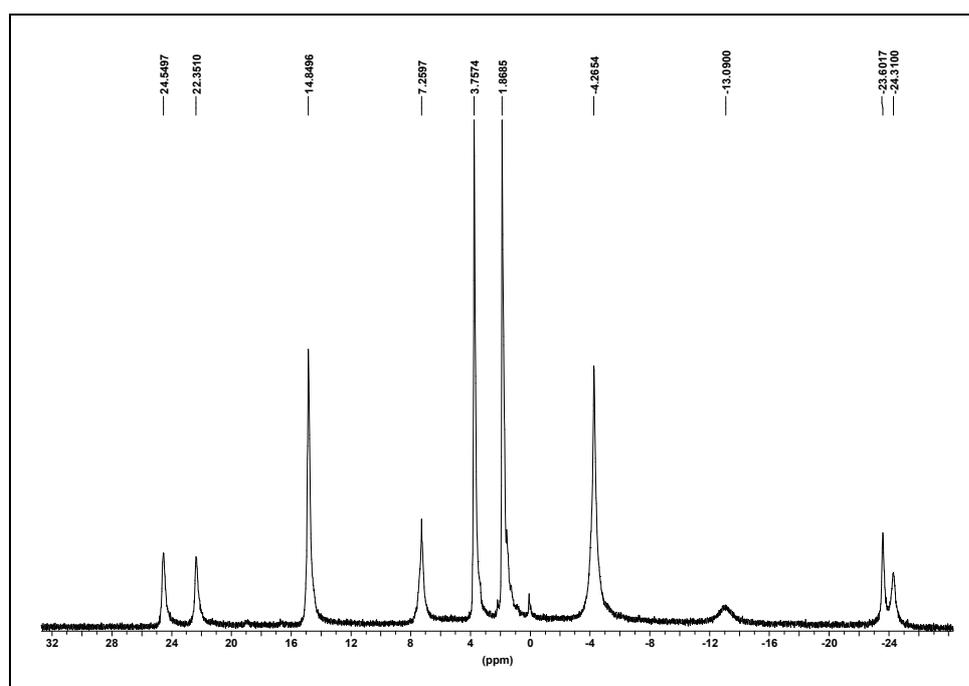


Abbildung 18:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19**

Das Spektrum zeigt mehrere Signale im Bereich zwischen  $-25$  und  $+25$  ppm, die zwar stark verbreitert sind, aber dennoch ein klares Muster ergeben. Aufgrund der erhaltenen Integrale konnte eine gewisse Zuordnung zu bestimmten Protonen ermöglicht werden, endgültig geklärt werden konnte dies jedoch durch einen Vergleich mit dem Spektrum der Verbindung **20**.

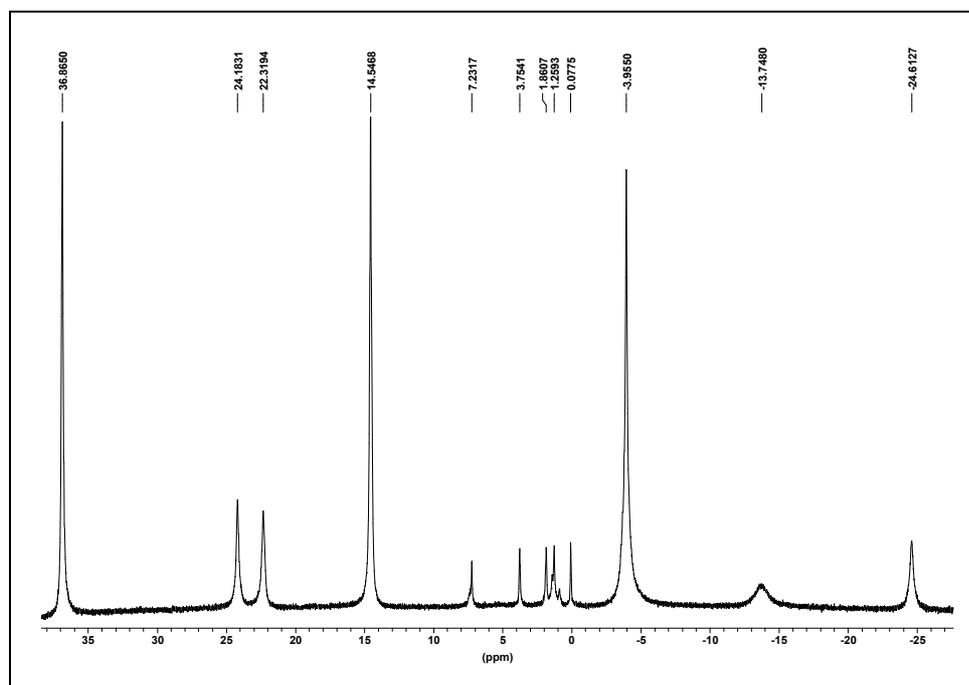


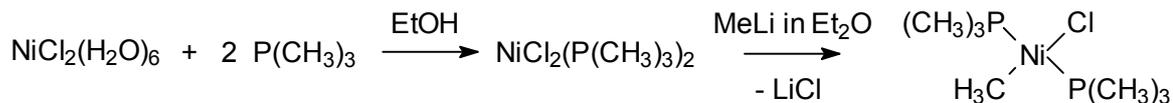
Abbildung 19:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **20**

Da in **20** nur ein Unterschied zum Komplex **19** besteht, nämlich die Substitution der para-H-Atome im Oxalamidinatliganden durch Methylgruppen, können diese als Sonden zur Aufklärung des Spektrums genutzt werden. Im Vergleich der Spektren fallen zwei Unterschiede auf. Statt der beiden, leicht überlagerten Singulettts bei  $-23,62$  ppm und  $-24,33$  ppm für den Tetra(phenyl)-oxalamidinat-Komplex kann für die Tetra(p-tolyl)-oxalamidinat-Verbindung nur noch ein Signal bei  $-24,60$  ppm beobachtet werden. Außerdem findet man ein neues Singulett bei  $\delta = 36,87$  ppm, das somit den Methylprotonen des Liganden zugeordnet werden kann. Ein Vergleich der Intensitäten bestätigt dieses Ergebnis. Im Umkehrschluss kann deshalb eines der beiden Signale um  $-24$  ppm den para-ständigen H-Atomen im Tetra(phenyl)-oxalamidinat zugeordnet werden. Unter Zuhilfenahme der Integrale können nunmehr die restlichen Signale der beiden Spektren eindeutig zugeordnet werden.

Die beiden Singulett bei - 4,28 ppm (**19**) und - 3,94 ppm (**20**), sowie 14,84 ppm (**19**) und 14,55 ppm (**20**) verhalten sich jeweils wie 12:18 und werden somit durch die Protonen des PPh<sub>3</sub> hervorgerufen, wobei zwei der drei Protonenarten in unterschiedlicher chemischer Umgebung nur ein Singulett zeigen (para-H (6) + ortho- oder meta-H (12)= (18)). D.h., dass die restlichen Signale bei - 24; - 13; +22 und +24 ppm den Resonanzen der aromatischen Protonen des Oxalamidinliganden entsprechen. Das Verhältnis der Integrale beträgt in beiden Spektren etwa 1:1:1:1, eine genauere Zuordnung ist hier auch mit zweidimensionalen Messmethoden nicht erreichbar. Die Aufnahme von <sup>13</sup>C- bzw. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren führt zu keinen interpretierbaren Ergebnissen.

Versucht man, einen analogen Komplex mit dem Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin darzustellen, gelingt es nicht, den entstehenden Komplex in reiner Form zu isolieren. Es wird immer eine Verunreinigung mit freiem Liganden und Nickel-Ausgangsverbindung beobachtet. Es gelang zwar, aus der Mutterlauge einige Kristalle der Verbindung zu isolieren, deren ungenügende Kristallqualität aber nur die Ermittlung eines Strukturmotivs zuließ. Dieses zeigt eindeutig eine ähnliche Komplexierung wie in den Verbindungen **19** und **20**: Die Arylsubstituenten an den Stickstoffatomen stehen in der s-trans Form. Wechselt man zum sterisch anspruchsvollsten Oxalamidin, dem Tetra(mesityl)-oxalamidin **4**, findet keine Komplexierung des NiBr(PPh<sub>3</sub>)-Fragments mehr statt. Aus der Reaktionsmischung konnte allerdings eine rote Verbindung kristallisiert werden, deren Röntgenkristallstrukturanalyse ausweist, dass der Ausgangsstoff NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit quadratisch-planarer Koordination des Nickels gebildet wurde. Interessanterweise besitzt die ursprünglich eingesetzte grüne Metallkomponente tetraedrische Struktur. Als Grund für die Instabilität des darzustellenden Komplexes ist auch hier der räumliche Anspruch der Mesitylreste des Liganden zu sehen, der eine effektive Orbitalüberlappung ausschließt.

Beim Versuch, das Bromid in den Komplexen **19** und **20** gegen eine Methylgruppe auszutauschen, um so zu metallorganischen Derivaten zu gelangen, konnten keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden. Deswegen wurde der Versuch unternommen, ein Nickel(methyl)-Komplexfragment auf direktem Weg einzuführen. Als Ausgangsstoff wurde (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Me)Cl gewählt, das von *Klein* et al. erstmals beschrieben wurde und ein leicht zugängliches Nickel(alkyl)-Reagenz darstellt.<sup>[64-66]</sup>



Schema 23: Synthese des Bis(trimethylphosphin)-nickel(II)-methyl-chlorids

Lässt man Tetra(p-tolyl)-oxalamidin nach Deprotonierung mit 2 Äquivalenten der Nickelkomponente reagieren, erhält man Verbindung **21** als orangerote Kristalle in guten Ausbeuten. Abb. 20 zeigt das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse.

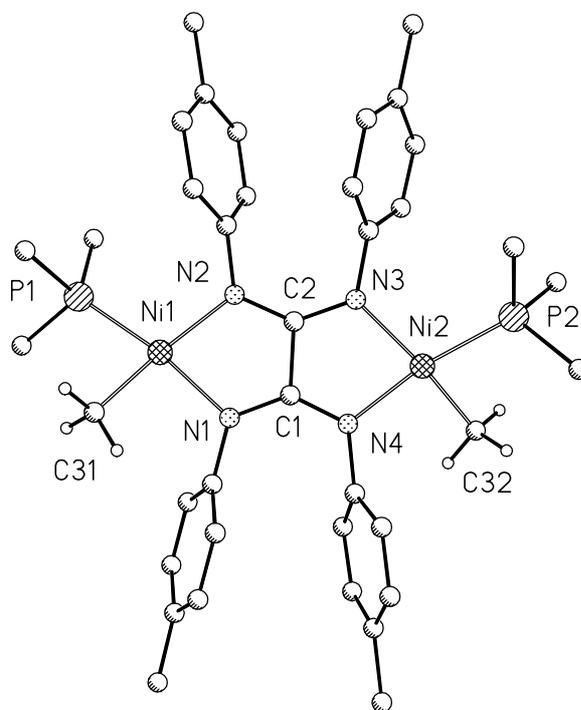


Abbildung 20: Molekülstruktur der Verbindung **21**

Zwei quadratisch-planar koordinierte Ni-Atome werden über den dianionischen Oxalamidinat-Brückenliganden miteinander verknüpft. Erwartungsgemäß befinden sich je ein Trimethylphosphin und eine Methylgruppe in der Koordinationssphäre des Metalls. Die Bindungslängen und -winkel im Brückenliganden entsprechen den Werten in gleichartigen Komplexen. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der cis-Anordnung der einzähligen Liganden an den Nickelzentren - ein Sachverhalt der im Gegensatz zu der trans-Stellung der Reste in den Komplexen **19** und **20** steht. Da

Trimethylphosphin ein stärkerer  $\sigma$ -Donor als Triphenylphosphin ist, ist die Ni-P-Bindung in **21** entsprechend verkürzt (Ni1-P1 2,140(3) bzw. Ni2-P2 2,141(3) Å). Die Winkel zwischen benachbarten Atomen in der quadratisch-planaren Anordnung am Metall liegen zwischen 81,7(4)° (N2 -Ni1-N1) und 104,6° (N2 -Ni1-P1). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **21**

Ni1-C31	1,930(10)	Ni2-C32	1,948(10)	Ni1-N1	1,949(9)
Ni1-N2	1,941(10)	Ni1-P1	2,140(3)	Ni2-P2	2,141(3)
Ni2-N3	1,944(9)	Ni2-N4	1,936(9)	C1-C2	1,514(11)
C1-N1	1,320(13)	C1-N4	1,325(13)	C2-N2	1,346(14)
C31-Ni1-N1	93,2(4)	C31-Ni1-P1	86,0(3)	C31-Ni1-N2	161,6(4)
N1-Ni1-P1	160,9(3)	C32-Ni2-N3	161,5(6)	C32-Ni2-P2	86,2(4)
C32-Ni2-N4	92,0(5)	C1-N1-Ni1	116,0(7)	C2-N3-Ni2	114,7(7)

Die Protonen der am Nickel koordinierten Methylgruppe zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß ein hochfeldverschobenes Singulett bei  $\delta = -1,45$  ppm, die Aromatenprotonen sind nur schwach in das AA'BB'-Spinsystem aufgespalten.

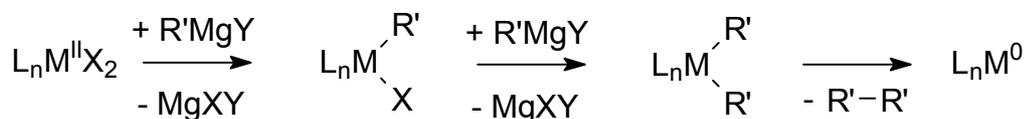
#### 2.4.4. Katalytische Kumada-Kreuzkupplung

Nickel(II)- und Palladium(II)-Verbindungen werden in vielen katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen eingesetzt. Die Kupplung zwischen elektrophilen Organylhalogeniden und nucleophilen metallorganischen Verbindungen des Magnesiums (Grignard-Reagenzien) wird als Kumada-Kreuzkupplung bezeichnet, die sowohl an  $\text{sp}^2$ - als auch  $\text{sp}^3$ -Zentren eingehend untersucht wurde.<sup>[67-72]</sup> In neueren Publikationen konnten effiziente Systeme zur Kupplung von Alkylchloriden mit Arylgrignard-Reagenzien vorgestellt werden, hier wurde im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen Palladium(II) als Präkatalysator eingesetzt.<sup>[73]</sup>



Schema 24: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Grignard-Kreuzkupplung

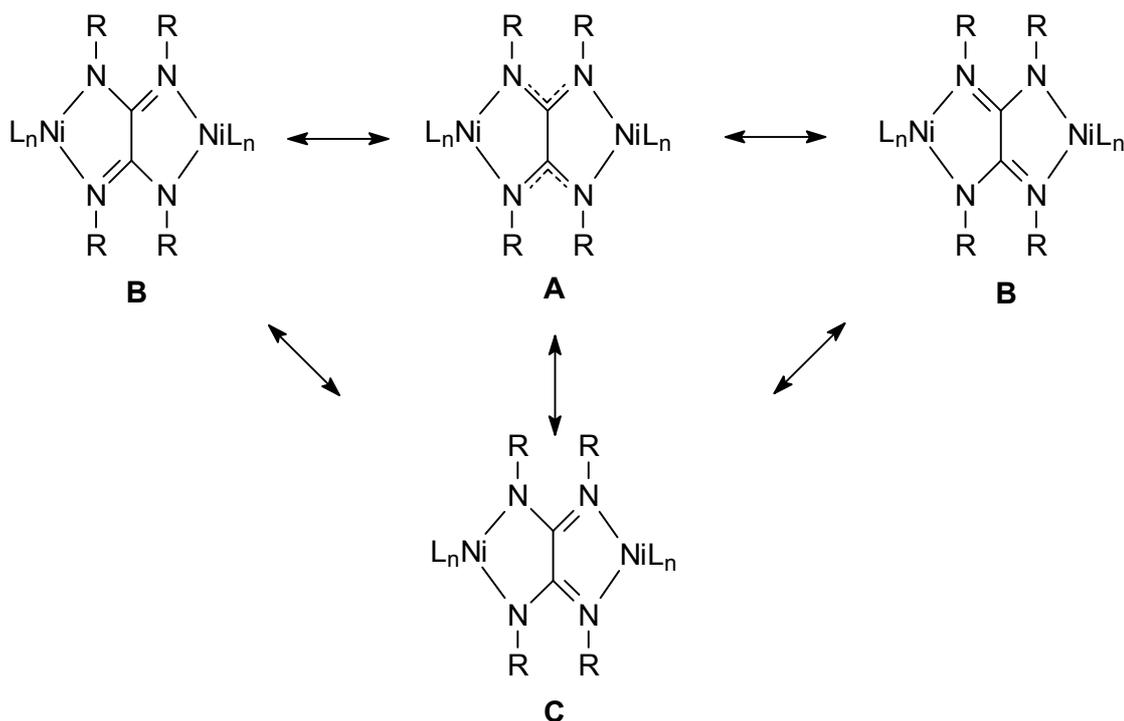
Als katalytisch aktive Spezies wird im Allgemeinen eine Metall(0)-Verbindung diskutiert<sup>[74]</sup>, die aus dem Präkatalysator der Oxidationsstufe +2 durch doppelte Alkylierung und anschließende reduktive Eliminierung gebildet wird (Schema 25).



*Schema 25: Bildung einer katalytisch aktiven Metall(0)-Spezies aus einem Präkatalysator*

Dieses Metall(0)-Fragment kann nun unter oxidativer Addition das Organylhalogenid binden. Im zweiten Teilschritt wird durch das Grignard-Reagenz das Halogenid gegen den Organylrest unter Abspaltung des Magnesiumsalzes ausgetauscht. Die entstandene Metalldiorganospezies kann nun unter reduktiver Eliminierung das Kupplungsprodukt abspalten, gleichzeitig wird das Metall(0)-zentrum regeneriert und kann den Cyclus erneut durchlaufen. Wichtig für die Katalyse ist, dass das Metallzentrum zusätzliche Liganden trägt, die beide Oxidationsstufen 0 und +2 stabilisieren können.

Von *Döhler* konnte gezeigt werden, dass binucleare Oxalamidinato-bis(acetylacetonato-nickel(II))-Komplexe in der Grignard-Kreuzkupplung aktiv sind.<sup>[40]</sup> Dies ist auf den ersten Blick überraschend, denn aufgrund der ermittelten Molekülstrukturen solcher Zweikernkomplexe ist das Nickel(II) an einen dianionischen Brückenliganden gebunden, der aufgrund seiner hohen  $\pi$ -Elektronendichte nicht in der Lage sein sollte, Ni(0) zu stabilisieren, denn das erfordert Liganden möglichst hoher  $\pi$ -Acidität. Allerdings lassen sich für binucleare Oxalamidinato-Komplexe mesomere Grenzstrukturen formulieren, in denen eine Stabilisierung von Metall(0)-Systemen durchaus möglich erscheint.



Schema 26: Mögliche mesomere Grenzstrukturen binuclearer Oxalamidinat-Komplexe

Die in den Kristallstrukturanalysen ermittelten Werte für die C-N-Bindungen, die im Wesentlichen gleich lang sind, zeigen, dass Grenzformel **A** den Verhältnissen am besten entspricht, hier wird von einer vollständigen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über die N-C-N-Bindungen ausgegangen. Die mesomeren Strukturen **B**, spiegeln diesen Sachverhalt genauso wieder, aber nur wenn beide Grenzstrukturen zu gleichen Teilen in Betracht gezogen werden. Der im Falle der binuclearen Nickel(II)-Komplexe eher unwahrscheinlichen Grenzform **C** könnte dann eine große Bedeutung zukommen, wenn im Verlauf eines Katalysezyclus eines der beiden Ni-Zentren in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Diese Ni(0)-Spezies würde eine Stabilisierung über das Diazadiensystem erfahren, das zweite Ni(II)-zentrum kann nach Substitution weiterer anionischer Liganden durch Neutralliganden, wie z.B. Lösungsmittelmoleküle, die beiden negativen Ladungen des Oxalamidinatensystems kompensieren.

Für den Katalysezyclus nicht auszuschließen wäre jedoch auch ein Oxidationsstufenwechsel der Ni-Zentren über +1/+3, Untersuchungen hierzu werden gegenwärtig durchgeführt.<sup>[75]</sup>

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Nickel-Komplexe **19**, **20** und **21** wurde das System p-Bromtoluol/Mesitylmagnesiumbromid gewählt, da die beiden Substrate unter nichtkatalytischen Bedingungen nicht miteinander reagieren.

*Tabelle 13: Ergebnisse der katalytischen Kreuzkupplung unter Verwendung binuclearer Nickel-oxalamidinat-Komplexe*

Kat.	4,4'-Dimethyl-1,1'-Biphenyl (%)	2,4,4',6-Tetramethyl-1,1'-biphenyl (%)	2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-1,1'-biphenyl (%)
<b>19</b>	-	100	-
<b>20</b>	-	89	-
<b>21</b>	-	82	1

*Reaktionsbedingungen: 1 (Kat.):500 (p-BrTol):500 (MesMgBr), RT, 48-96 h, THF*

Alle drei untersuchten Verbindungen zeigen gute bis sehr gute katalytische Aktivität, interessanterweise ist der methyl-substituierte Nickel-Komplex **21** am unreaktivsten, hier werden für ähnliche Umsatzzahlen wie bei **20** wesentlich längere Reaktionszeiten benötigt. Er zeigt auch als einziger einen Anteil an Homo- und höheren Kupplungsprodukten - im Gegensatz zur Verbindung **19**, mit der ausschließlich das gewünschte Katalyseprodukt beobachtet wird. Aufgrund der hohen Selektivität wurde ein Ansatz nach Ablauf der Reaktionszeit aufgearbeitet, das Produkt isoliert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 21).

Das Spektrum zeigt die erwarteten Signale in den richtigen Verhältnissen der Integrale. Dies beweist die hervorragende Katalyseaktivität der Verbindung **19**, hier ist auch eine Erniedrigung des Katalysator-Substrat-Verhältnisses auf 1:1000 möglich, für einen quantitativen Umsatz muss dazu die Reaktionszeit auf 96 h erhöht werden.

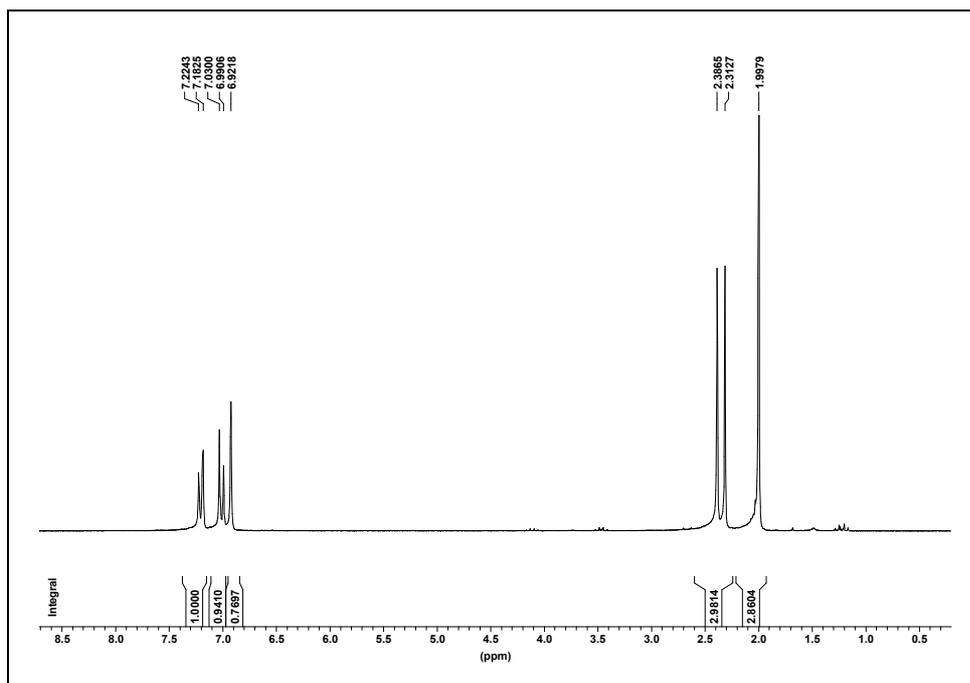
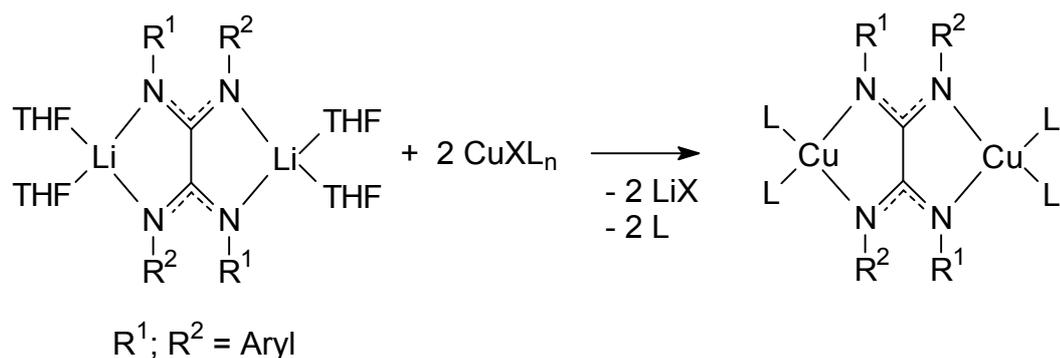


Abbildung 21:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyls

Die hier vorgestellten Präkatalysatoren sind im Vergleich mit den Acetylacetonato-substituierten Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen von *Döhler* aktiver. Grund hierfür könnte der stabilisierende Chelateffekt der Acetylacetonatoliganden sein, der die Bildung einer aktiven Katalysatorspezies inhibiert.

#### 2.4.5. $\text{PPh}_3$ -Kupfer(I)-Oxalamidinat-Verbindungen

Die Untersuchungen zu den binuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen haben gezeigt, dass es bei der Auswahl geeigneter Metallprecursorverbindungen möglich ist, gezielt Zweikernkomplexe zu synthetisieren, wobei die Art der zusätzlichen Liganden am Metallzentrum relativ breit variierbar ist. Betrachtet man einen im Schema 26 gezeigten hypothetischen binuclearen Kupfer(I)-Oxalamidinatkomplex, dann stellt man fest, dass die beiden Metallzentren an der Peripherie noch einzählige Neutralliganden tragen, die unter Umständen leicht substituierbar sein sollten. Daher stellen solche Komplexe interessante Startverbindungen für den Aufbau oligonuclearer bimetallischer Verbindungen dar. Eine Synthesestrategie sollte vom deprotonierten Oxalamidinatliganden und Reaktion mit einem zusätzlich substituierten Kupfer(I)-halogenid ausgehen (Schema 26).



*Schema 26: Syntheseroute zu binuclearen Kupfer(I)-Verbindungen*

Als Kupferkomponente wurde  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  ausgewählt, da diese Verbindung leicht verfügbar ist, gute Löslichkeit in organischen Solvenzien aufweist und über drei zusätzliche einzählige Neutralliganden verfügt. Lässt man Tetra(p-tolyl)-oxalamidin nach Deprotonierung mit Methyllithium mit zwei Äquivalenten der Kupferkomponente reagieren, erhält man eine tiefgelbe Reaktionslösung, aus der Verbindung **22** durch Einengen, Aufnahme des Rohproduktes in wenig Methylenchlorid, Filtration und Versetzen mit Diethylether, als gelbes Pulver isoliert werden kann. Auffällig ist die extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff. In Lösung erzeugen Spuren von Luft eine intensive Rotfärbung und aus einer Lösung, die längere Zeit mit Luft in Berührung kommt, scheidet sich ein violetter schwerlöslicher Niederschlag unbekannter Zusammensetzung ab. Die Auswertung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des gelben Feststoffs weist auf einen binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinatkomplex hin, in welchem jedes Metallzentrum durch zwei Triphenylphosphinliganden stabilisiert ist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man für die Aromatenprotonen einen ähnlichen Effekt wie in dem (p-Cymol)-ruthenium(II)-Komplex **7** beobachten: alle 16 H-Atome liefern im Resonanzspektrum nur ein scharfes Singulett bei  $\delta = 6,28$  ppm; erst bei einer Messtemperatur unterhalb von  $-20$  °C zeigt das Spektrum die beiden Doppeldoublets des AA'BB'-Spinsystems für para-disubstituierte Aromaten. Das EI-Massenspektrum zeigt lediglich die Anwesenheit des Oxalamidinatliganden, sowie von Triphenylphosphin. Ein Metallkomplexfragment wurde hingegen nicht indiziert.

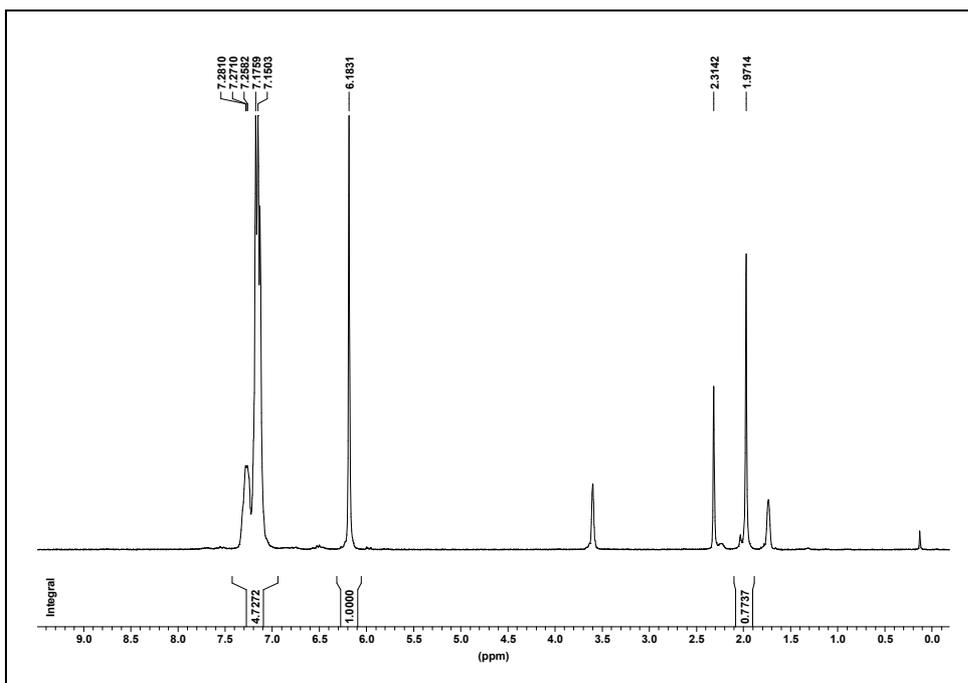


Abbildung 22:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** ( $\text{THF-d}_8$ , RT)

Durch Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle von **22** konnte dessen Molekülstruktur im Festkörper ermittelt werden und ist in Abb. 23 dargestellt.

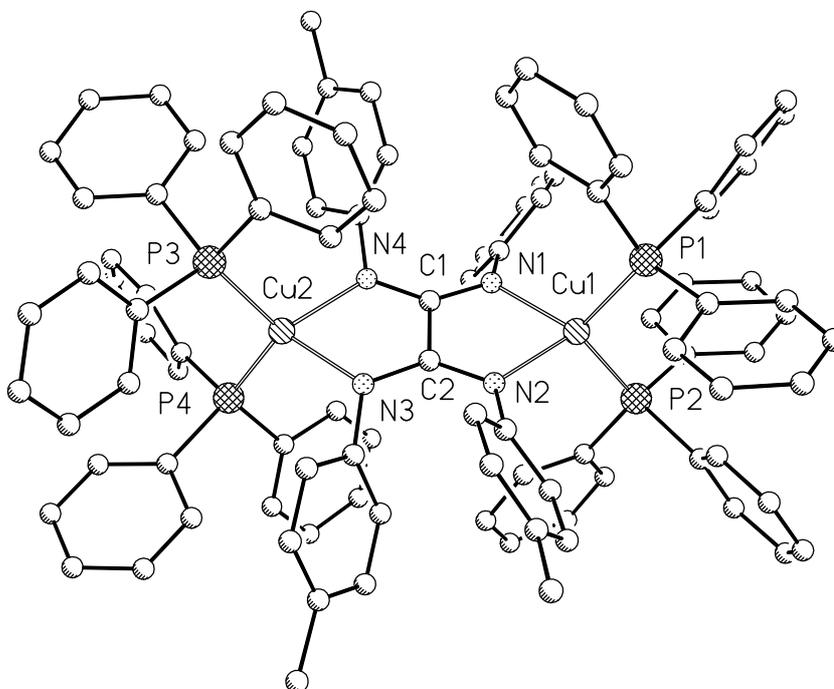


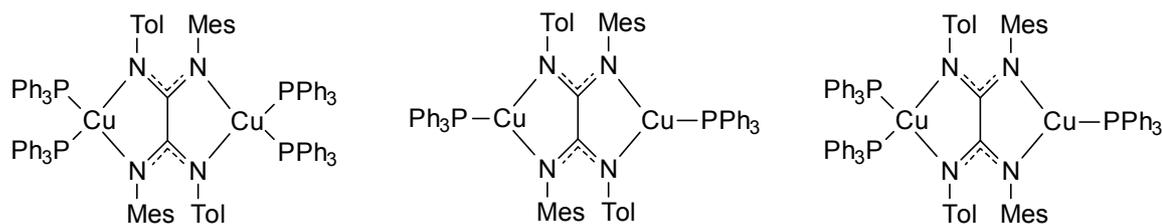
Abbildung 23: Molekülstruktur der Verbindung **22**

Das Oxalamidin liegt - wie erwartet - als dianionischer Brückenligand vor, der zwei tetraedrisch koordinierte Kupfer(I)-Zentren miteinander verknüpft. Die koordinative Umgebung der Metallzentren wird durch jeweils zwei PPh<sub>3</sub>-Liganden vervollständigt. Die Cu-P-Abstände sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, gleiches gilt für die Länge der Cu-N-Bindungen. Diese Äquivalenz der Phosphinliganden bestätigt auch das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, das nur ein breites Signal bei δ= 0,83 ppm zeigt. Die zentrale C1-C2-Achse ist mit einem Abstand von 1,530(8) Å zwischen den beiden Atomen eine typische C-C-Einfachbindung, entsprechend der Ladungsdelokalisierung der π-Elektronen nur über die N-C-N-Bindungen. Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

*Tabelle 14* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **22**

Cu1-N1	2,077(5)	Cu1-N2	2,063(5)	Cu1-P1	2,290(2)
Cu1-P2	2,295(2)	Cu2-N3	2,039(5)	Cu2-N4	2,073(5)
Cu2-P3	2,293(2)	Cu2-P4	2,286(2)	C1-C2	1,530(8)
C1-N1	1,316(7)	C1-N4	1,334(7)	C2-N2	1,336(7)
N2-Cu1-N1	79,4(2)	N2-Cu1-P1	113,63(15)	N2-Cu1-P2	114,15(17)
N1-Cu1-P1	114,38(16)	N3-Cu2-N4	79,4(2)	N3-Cu2-P3	115,50(15)
N3-Cu2-P4	111,23(16)	N4-Cu2-P3	113,55(17)	C1-N1-Cu1	115,7(4)

Anhand der Einkernkomplexe **11** und **12** konnte bereits gezeigt werden, dass die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Oxalamidinliganden zu unterschiedlichen Koordinationspolyedern am Kupferzentrum führt, wenn die angebotenen zusätzlichen Neutralliganden, wie im Fall des Triphenylphosphins, ebenfalls sehr voluminös sind. Eine Voraussage der Struktur des Reaktionsproduktes der Umsetzung des Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidins mit Base und CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist nur eingeschränkt möglich, da drei verschiedene Produkte denkbar sind, wenn man berücksichtigt, dass eine bis(mesityl)-substituierte Ligandsphäre die Koordination nur eines Phosphinliganden zulässt, eine Bis(p-tolyl)-Anordnung dagegen zwei, wie Verbindung **22** ausweist.



Schema 27: Mögliche Reaktionsprodukte des Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidins

Von den drei denkbaren, in Schema 27 dargestellten Reaktionsprodukten weisen zwei eine symmetrische *trans*-Anordnung der N-Substituenten auf. In diesen Fällen kann keine Aussage zur Koordinationsgeometrie der Kupfer(I)-Zentren getroffen werden. Für eine *s-cis*-Stellung im Ligandsystem ist aber eine eindeutige Seitendifferenzierung im Liganden zu erwarten. Dasjenige Kupferatom, welches an den bis(mesityl)-substituierten N,N-Chelat bindet, kann nur noch einen Phosphinliganden koordinieren, das Metall auf der sterisch ungehinderten "Ligandseite" dagegen zwei. Nach Durchführung der Reaktion erhält man eine gelbe mikrokristalline Verbindung, die folgende Eigenschaften aufweist: Im  $^{31}\text{P}$ -NMR erscheinen zwei Signale bei  $\delta = 1,14$  ppm und  $13,20$  ppm als verbreiterte Singulets. Dies deutet auf zwei Phosphoratome in unterschiedlicher chemischer Umgebung hin, wie im Fall einer unsymmetrischen Anordnung zu erwarten ist. Durch Integration der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kommt man zu dem Schluss, dass nur drei Triphenylphosphinliganden pro Molekül enthalten sind. Damit kann die Existenz der Verbindung mit je einem tetraedrisch und einem trigonal-planar koordinierten Kupfer(I)-Zentralmetall als gesichert gelten. Eine Kristallstrukturanalyse untermauert diesen Befund (Abb. 24).

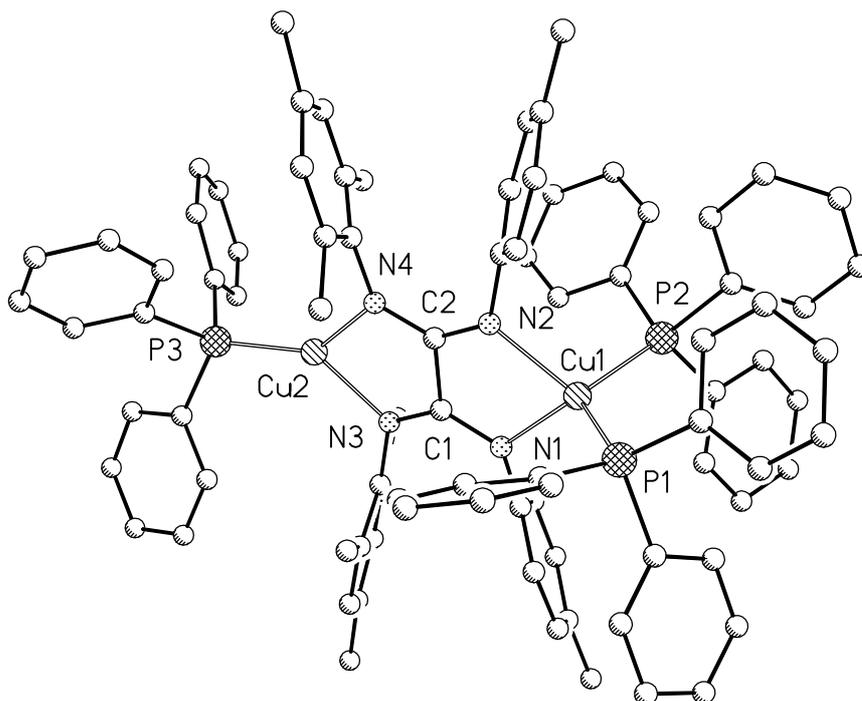


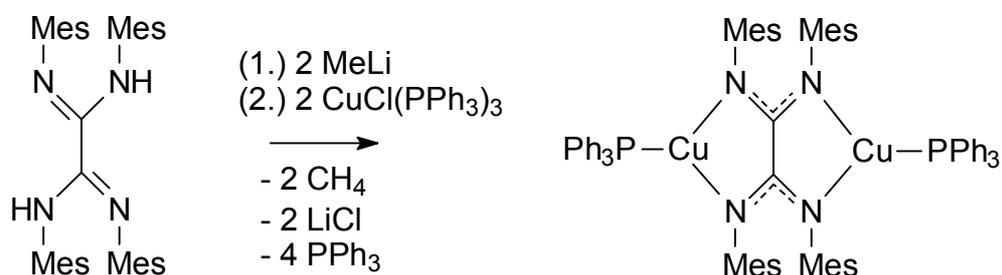
Abbildung 24: Molekülstruktur des Komplexes **23**

Die Abstände und Winkel des tetraedrisch koordinierten Kupfer(I) sind nahezu identisch mit denen in Verbindung **22**, z.B. Cu1-N2 2,065(3) Å in **23** und 2,063(5) Å in der Molekülstruktur von **22**, dies trifft auch für die Cu-P-Abstände und die Tetraederwinkel zu. Das trigonal-planar-kordinierte Metall, das nur 16 Valenzelektronen aufweist, bindet die Liganden in seiner Umgebung stärker an sich, so dass kürzere Bindungslängen auftreten. Die Cu-N-Abstände betragen nur noch 1,962(3) Å (Cu2-N3) und 1,984(3) Å (Cu2-N4), der Abstand Cu2-P3 ist mit 2,1381(11) ebenfalls verkürzt. Die Bisswinkel des Oxalamidinatliganden betragen 79,46° auf der Seite des vierfach koordinierten Kupfers, der N3-Cu2-N4-Winkel dagegen 82,44°. Der verstärkte Elektronenzug des trigonal-planar koordinierten Metallzentrums manifestiert sich auch im schon erwähnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, was zur beobachteten Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz führt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **23**

Cu1-N1	2,053(3)	Cu1-N2	2,065(3)	Cu1-P1	2,2431(10)
Cu1-P2	2,2755(10)	Cu2-N3	1,962(3)	Cu2-N4	1,984(3)
Cu2-P3	2,1381(11)	C1-C2	1,544(5)	C1-N1	1,343(4)
C1-N3	1,313(4)	C2-N2	1,316(4)	C2-N4	1,325(4)
N1-Cu1-N2	79,46(11)	N2-Cu1-P1	119,18(8)	N2-Cu1-P2	105,87(9)
N1-Cu1-P1	116,00(9)	N3-Cu2-N4	82,44(12)	N3-Cu2-P3	137,56(9)
N4-Cu2-P3	139,60(9)	C1-N1-Cu1	115,5(2)	C1-N3-Cu2	115,2(2)

Eine weitere Substitution der noch vorhandenen ortho-H-Atome im Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin durch Methylgruppen im Tetra(mesityl)-oxalamidin sollte - den bisherigen Ergebnissen folgend - zu einem binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinatkomplex führen, in dem beide Metallzentren eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie aufweisen (Schema 28).



Schema 28: Darstellung der Komplexverbindung **24**

Wird die Reaktion nach dem bekannten Syntheschema durchgeführt, kann kurz nach Zusammengabe der Komponenten die Fällung eines leuchtend gelben Niederschlags beobachtet werden, die nach zwei Stunden Rühren nahezu quantitativ ist, obwohl in dem polaren Lösungsmittel THF und in großer Verdünnung gearbeitet wurde. Die extrem schlechte Löslichkeit der Verbindung **24** in organischen Solvenzien führt dazu, dass nur schlecht auswertbare Resonanzspektren erhalten werden konnten. Durch Umkristallisation von 50 mg Substanz in 200 ml siedendem Toluol und langsamem Abkühlen konnten jedoch Einkristalle erhalten werden, das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt Abb. 25.

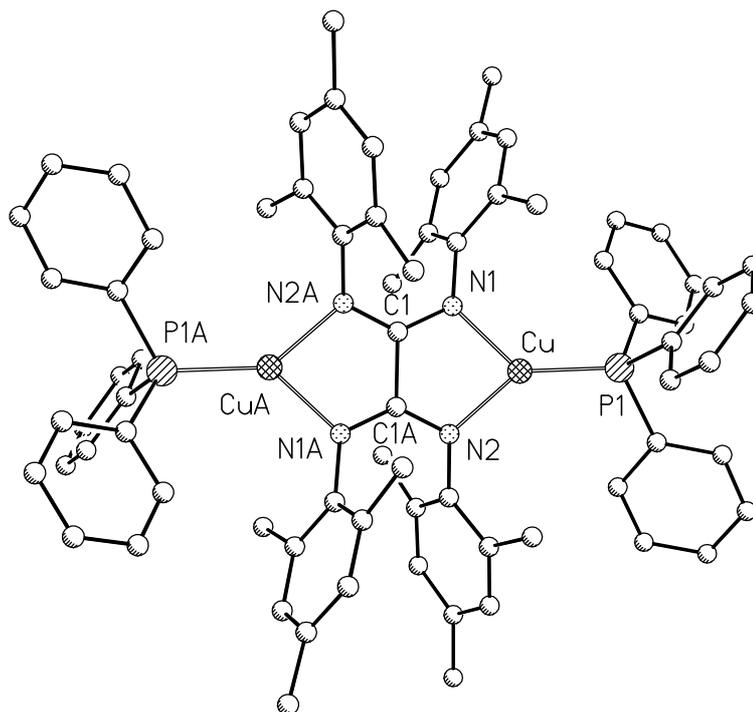


Abbildung 25: Molekülstruktur der Verbindung **24** im Festkörper

Das Molekül zeigt im Festkörper die erwartete Struktur: Zwei Kupfer(I)-Zentren trigonal-planarer Geometrie sind über den dianionischen Oxalamidinatliganden miteinander verknüpft. Die wesentlichen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 angegeben und korrelieren mit den Werten des dreifach-kordinierten Metalls im Komplex **23**.

Tabelle 16 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **24**

Cu-N1	1,981(4)	Cu-N2	1,983(4)	Cu-P1	2,1337(14)
C1-C1A	1,538(9)	C1-N1	1,324(6)	C1-N2A	1,321(6)
N1-Cu-N2	83,67(11)	N2-Cu-P1	140,88(12)	N1-Cu-P1	135,14(13)
N1-C1-C1A	114,3(5)	C1A-N2-Cu	112,7(3)	N1-C1-N2A	130,5(5)
C1-N1-Cu	113,2(3)	N2A-C1-C1A	115,2(5)	C1-N1-C2	123,6(4)

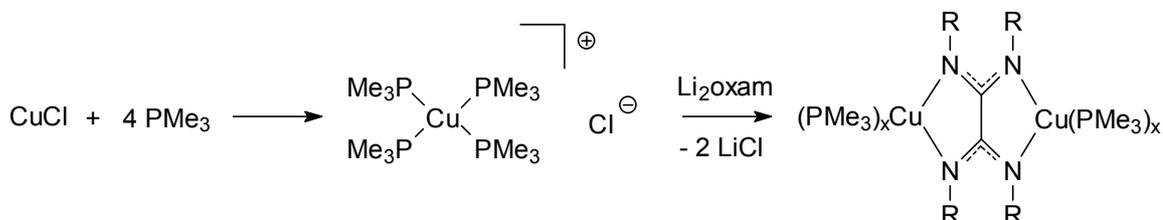
Die gefundene Abhängigkeit der Koordinationszahl der Metallzentren vom sterischen Anspruch des Liganden demonstriert das enorme Potenzial der Liganden vom Oxalamidintyp in der Stabilisierung von Komplexen mit zum Teil ungewöhnlichen

Substitutionsmustern der Komplexfragmente. Betrachtet man die Kupfer(I)-Komplexe **22**, **23** und **24** als Modellverbindungen für einzuführende Metallkomplexfragmente, ist es möglich, Vorhersagen über die Stabilität der neu zu synthetisierenden Verbindungen zu treffen, wenn am Metallzentrum räumlich anspruchsvolle Liganden verbleiben. Es bleibt aber zu klären, welchen Einfluss die Oxalamidinliganden auf die Koordinationsgeometrie von Metallkomplexen haben, wenn statt großer Neutralliganden, wie Triphenylphosphin, sterisch wesentlich anspruchslosere angeboten werden. Daher wurden weiterführende Untersuchungen mit  $\text{PMe}_3$  als zusätzlichem Neutralligand an Stelle von  $\text{PPh}_3$  durchgeführt.

#### 2.4.6. Binucleare Kupfer(I)-oxalamidinatkomplexe mit Trimethylphosphin als zusätzlichem Liganden

Im Gegensatz zum  $\text{PPh}_3$  stellt  $\text{PMe}_3$  einen vollkommen anderen Phosphinligandtyp dar, denn der räumliche Anspruch der Methylgruppen am Phosphor ist wesentlich geringer und - bedingt durch die Alkylsubstitution – ist das P-Atom stärker basisch, hat also einen größeren  $\sigma$ -Donor-Effekt auf ein koordinierendes Zentralatom. Dies zeigt sich schon in den physikalischen Eigenschaften der beiden Phosphine. Triphenylphosphin ist gegenüber Oxidation wesentlich stabiler als Trimethylphosphin, das mit Sauerstoff unter Selbstentzündung reagieren kann.

Zur Darstellung der binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinatkomplexe wurde jeweils das deprotonierte Oxalamidinat mit einem Gemisch aus wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid und einem Überschuss von  $\text{PMe}_3$  umgesetzt. Der Überschuss wurde aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Phosphins gewählt und um keinerlei Zwang auf das System bezüglich der maximalen Anzahl der angebotenen Neutralliganden auszuüben.



Schema 30: Reaktionsverlauf zur Synthese der Kupfer(I)-Komplexe **25-28**

Aus dem polymeren CuCl bildet sich in situ der im Schema 30 gezeigte ionische Komplex, wie durch Kristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte. Dieser reagiert anschließend mit dem lithiierten Liganden. Führt man die Reaktion mit dem Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **2** durch, erhält man eine orange Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung wird ein gelboranges Pulver der Verbindung **25** erhalten. Eine Integration der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt vermuten, dass nur zwei Trimethylphosphinliganden pro Oxalamidinat koordiniert sind. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt nur ein verbreitertes Singulett bei  $-42,85$  ppm. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle konnte die Molekülstruktur im Festkörper ermittelt werden (Abb. 27).

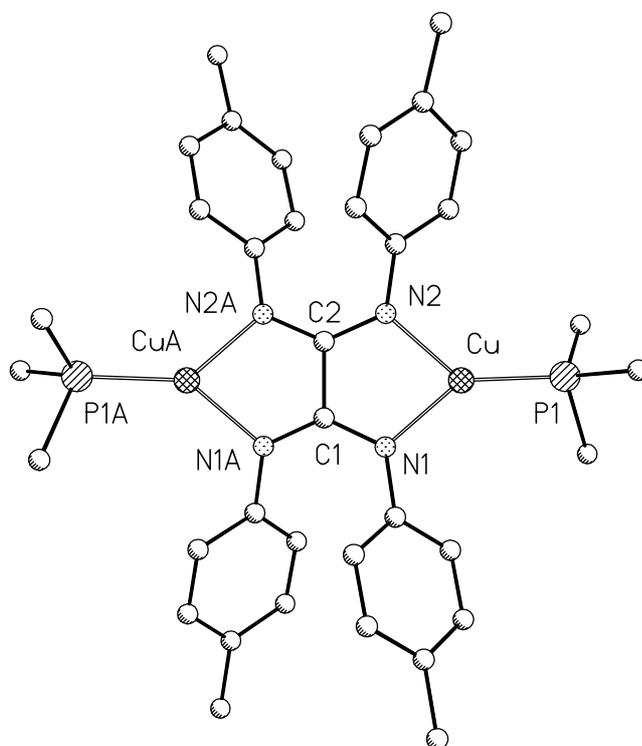


Abbildung 27: Molekülstruktur von **25**

Obwohl mit dem  $\text{PMe}_3$  ein kleiner Ligand im Überschuss zur Verfügung stand, besteht die Koordinationssphäre der beiden Kupferatome nur aus dem N,N'-Chelatring des Tetra(p-tolyl)-oxalamidins und je einem Phosphinliganden. Die Cu-P- und Cu-N-Abstände sind vergleichbar mit denen in der Molekülstruktur des Komplexes **24**, der dieselbe Dreifachkoordination der Metallzentren aufweist. Während in dieser Verbindung die beiden Metallzentren mit den N- bzw. C-Atomen

der zentralen Oxalamidineinheit in einer Ebene liegen, ist dies bei Verbindung **25** nicht der Fall. Betrachtet man diese Ligandenebene von der Seite, sind die koordinierenden Kupfer-Atome nach oben und unten abgewinkelt. Dies korreliert mit den Torsionswinkeln der Arylreste an den Stickstoffatomen, die in **25** mit  $42,8^\circ$  deutlich von den üblicherweise gefundenen Winkeln abweichen. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 17 angegeben.

*Tabelle 17 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **25***

Cu-N1	2,006(3)	Cu-N2	1,999(3)	Cu-P1	2,1488(11)
C1-C12	1,515(7)	C1-N1	1,342(4)	C2-N2	1,337(4)
N1-Cu-N2	82,10(11)	N2-Cu-P1	136,51(10)	N1-Cu-P1	141,07(10)
N1-C1-C2	115,1(2)	C2-N2-Cu	112,8(3)	N1-C1-N1A	129,9(5)
C1-N1-Cu	111,7(3)	N1A-C1-C2	115,1(2)	C1-N1-C3	124,3(3)

Nach diesem etwas überraschenden Befund der Dreifachkoordination der beiden Kupferatome in **25** sollte überprüft werden, ob es möglich ist, eine tetraedrische Koordination der beiden Metallzentren zu erreichen. Dazu wurde eine Probe in THF gelöst, mit einem großen Überschuss an Trimethylphosphin versetzt und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum nur ein scharfes Singulett bei  $\delta = -56,23$  ppm, ein Beweis für den im Rahmen der NMR-Zeitskala schnellen Austausch der Phosphinliganden. Kühlt man die Lösung ab, spaltet dieses Singulett unterhalb von  $-55^\circ\text{C}$  in zwei Signale auf. Ein verbreitertes Signal wird bei  $\delta = -47,80$  ppm und ein scharfes Singulett bei  $\delta = -60,06$  ppm beobachtet. Letzteres kann ungebundenem Phosphin zugeordnet werden, d.h. bei dieser Temperatur sind die Austauschprozesse weitgehend eingefroren. Die Lage des zweiten Signals ist im Vergleich zum Komplex **25** um etwa 5 ppm nach höherem Feld verschoben, ein Indiz für die Vierfachkoordination der beiden Kupferzentren.

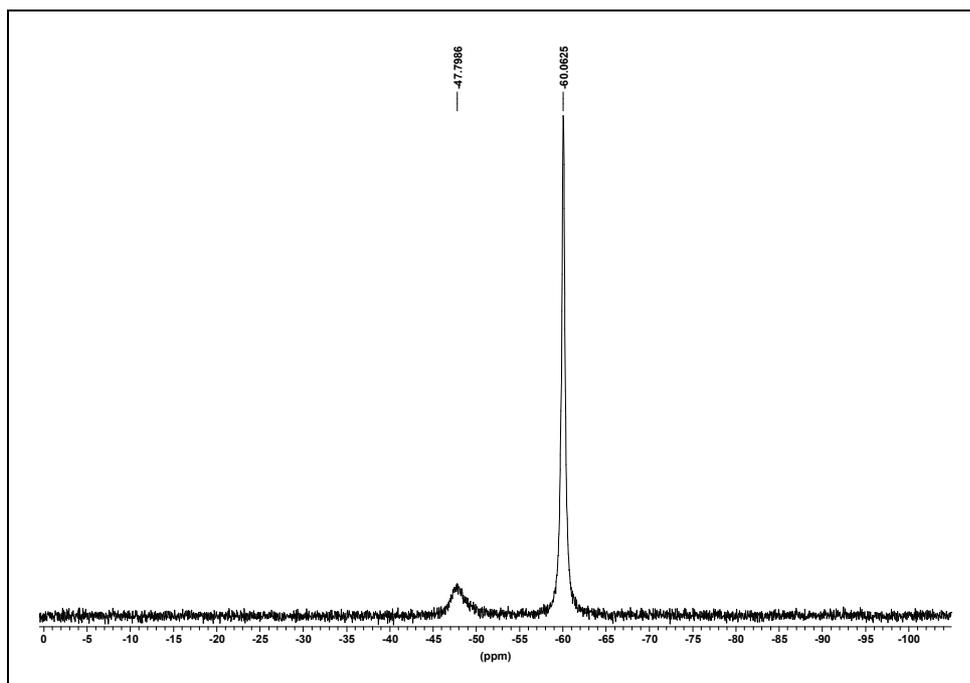


Abbildung 27:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **26** bei  $-60^\circ\text{C}$

Behandelt man die Lösung unter Vermeidung von Vakuum oder höheren Temperaturen, kann die binucleare tetraedrisch koordinierte Komplexverbindung **26** isoliert werden, deren Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass in **26** zwei  $\text{PMe}_3/\text{Cu}$  koordinieren. Die Molekülstruktur von **26** im Festkörper ist in Abb. 28 wiedergegeben.

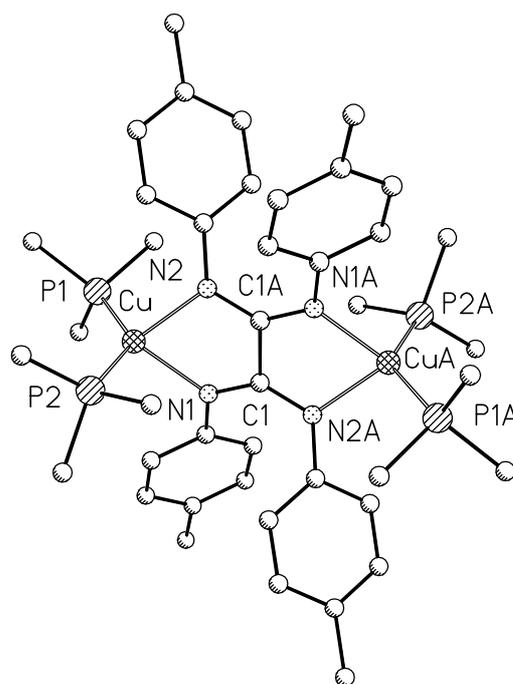


Abbildung 28: Molekülstruktur von **26**

Die Molekülstruktur zeigt die beiden Kupfer(I)-Zentren in der erwarteten verzerrt tetraedrischen Koordination. Die Cu-N- bzw. Cu-P-Abstände (Cu-N1/N2 2,0736(17)/2,0707(17) Å; Cu-P1/2 2,2235(6)/2,2297(6) Å) sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit den Bindungslängen im Komplex **22**, dem PPh<sub>3</sub>-stabilisierten Pendant. Die  $\sigma$ -Donor-Stärke des Liganden zeigt also keinen signifikanten Einfluss auf die Bindungslängen, die nur durch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Koordinationspartner beeinflusst werden. Verbindung **26** ist aber nur in solchen Lösungen stabil, die einen Überschuss an PMe<sub>3</sub> enthalten. Beim Trocknen wird unter Abspaltung je eines Phosphinliganden pro Kupfer die Verbindung **25** zurückerhalten. Bindungslängen und -winkel enthält Tabelle 18.

*Tabelle 18* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **26**

Cu-N1	2,0736(17)	Cu-N2	2,0707(17)	Cu -P1	2,2235(6)
Cu-P2	2,2297(6)	C1-C1A	1,540(4)	C1-N1	1,332(3)
C1-N2A	1,327(3)	P1-C16	1,827(3)	P1-C17	1,814(3)
N2-Cu-N1	79,14(7)	N2-Cu-P1	106,28(5)	N2-Cu1-P2	105,54(5)
N1-Cu-P1	110,86(5)	C1-N1-Cu	112,83(13)	P1-Cu-P2	134,82(2)

Setzt man die Liganden Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** und Tetra(mesityl)-oxalamidin **4** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen um, können auch hier binucleare Kupfer(I)-oxalamidinatkomplexe erhalten werden. Der Komplex **27**, der den unsymmetrisch substituierten Liganden enthält, konnte allerdings nicht in einkristalliner Form erhalten werden. Auf Grund der erhaltenen analytischen Daten, insbesondere dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, lässt sich aber aussagen, dass analog in Verbindung **25** nur je ein Phosphinligand an die Kupfer(I)-Zentren gebunden ist. Ein Vergleich der Integrale zeigt ein Verhältnis von PMe<sub>3</sub> : -CH<sub>3</sub>-Mesityl/Tolyl : -CH<sub>aromat.</sub> ≈ 1,5 : 2 : 1; entsprechend dem berechneten Verhältnis von 18 : 24 : 12.

Über die Konformation der Arylreste im Liganden kann keine exakte Aussage getroffen werden. Da es aber keinen energetischen Grund für eine s-cis-Anordnung gibt, ist die sterisch günstigere s-trans-Form als wahrscheinlich zu betrachten.

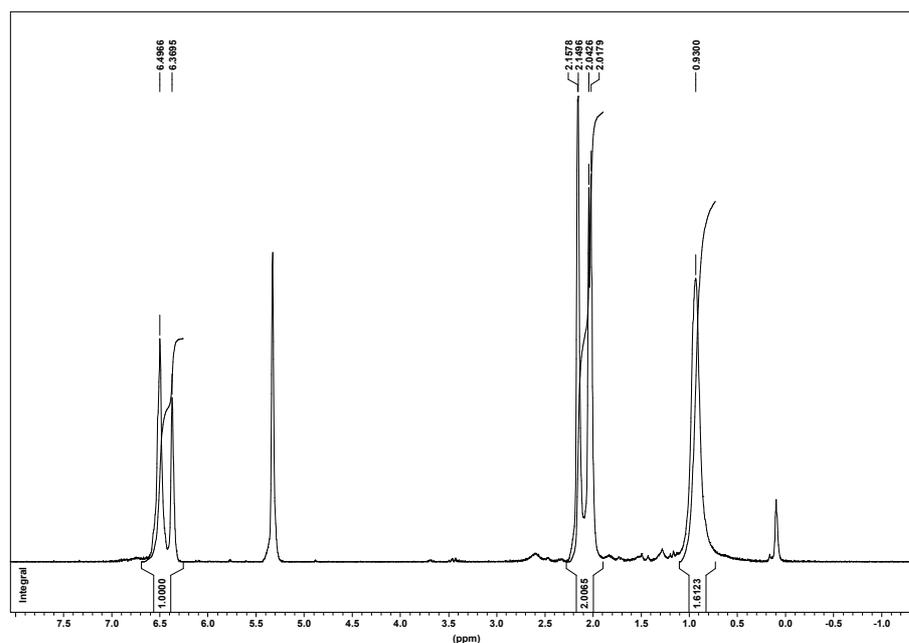


Abbildung 29:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **27**

Bei der Reaktion mit dem Tetra(mesityl)-oxalamidinat-dianion verläuft die Reaktion ähnlich der Synthese der Verbindung **23**. Auch hier wird ein schwerlöslicher gelber Niederschlag erhalten. Die Molekülstruktur von **28** im Festkörper als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse liefert eine Bestätigung der bisherigen Betrachtungen und ist in Abb. 30 dargestellt, Tabelle 19 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **28**

Cu-N1	2,008(3)	Cu-N2	1,972(3)	Cu-P1	2,1380(12)
C1-C1A	1,543(7)	C1-N1	1,334(5)	C1A-N2	1,312(5)
N1-Cu-N2	83,00(12)	N2-Cu-P1	147,69(10)	N1-Cu-P1	129,30(9)
N1-C1-C1A	113,7(4)	C1A-N2-Cu	114,0(2)	N1-C1-N2A	131,1(3)
C1-N1-Cu	112,8(2)	N2A-C1-C1A	115,2(4)	C1-N1-C2	123,0(3)

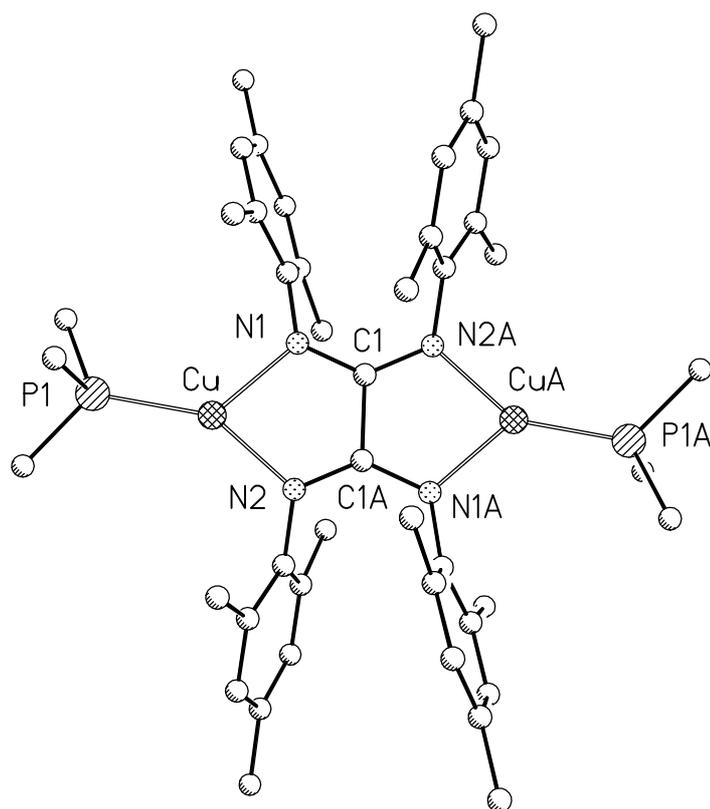
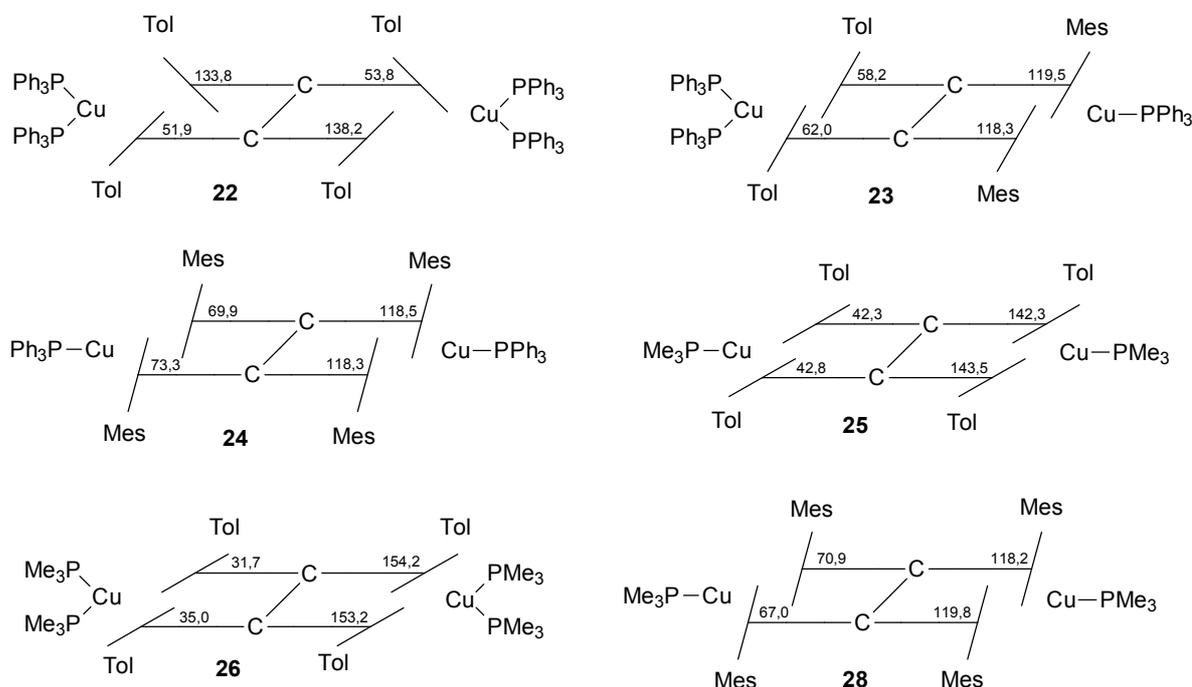


Abbildung 30: Molekülstruktur des Komplexes **28**

Die Untersuchungen zu den phosphinstabilisierten binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinatkomplexen zeigen, dass mehrere Faktoren für die Koordinationsgeometrie des entstehenden Komplexes verantwortlich sind. Für sterisch anspruchsvolle Reste am Metall kann die Substitution des einzuführenden Oxalamidinliganden gravierenden Einfluss auf den Koordinationspolyeder haben, während im Fall der Trimethylphosphin-Verbindungen die elektronischen Einflüsse überwiegen. Hier zeigt sich unter "Normalbedingungen" die Dreifachkoordination der Kupfer(I)-Zentren am stabilsten. Diese Aussage kann jedoch nur als grobe Vereinfachung betrachtet werden. Wie kompliziert sich die Zusammenhänge zwischen sterischen und elektronischen Einflüssen gestalten, versucht das folgende Kapitel zu beschreiben. Vom präparativen Standpunkt aus gesehen, steht mit den Kupfer-Komplexen **22-28** nun eine Reihe interessanter Startverbindungen zum Aufbau oligonuclearer bimetallischer Verbindungen zur Verfügung, wenn es gelingt, die Phosphinliganden durch Brückenliganden oder mononucleare Komplexe solcher Liganden zu substituieren.

### 2.4.7. Vergleichende Strukturbetrachtungen zu den binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinat-Komplexen

Mit den röntgenkristallographisch charakterisierten Verbindungen **22-26** und **28** ist man nun in der Lage, Aussagen zum Zusammenhang zwischen sterischen Faktoren und der Molekülstruktur im Festkörper zu treffen. Betrachtet man die Molekülstrukturen der Verbindungen, findet man unabhängig von den unterschiedlichen Koordinationszahlen und damit -geometrien an den Metallzentren deutliche Hinweise, die die Auswirkungen sterischer Einflüsse sichtbar machen. Im Fall der oben beschriebenen Komplexe des Kupfer(I) wirkt sich dies auf das Oxalamidinat-Ligandgerüst aus. In Abhängigkeit vom räumlichen Anspruch der Moleküle lassen sich zwei Effekte diskutieren: Zum Einen die unterschiedliche Stellung der Arylsubstituenten in einem Molekül zueinander, zum Anderen die unterschiedlichen Torsionswinkel der Aromatenebene zum im wesentlichen planaren Oxalamidinat-Grundgerüst  $N_2C_2N_2$  des Liganden. Schema 31 gibt einen stark vereinfachten Überblick über die Verhältnisse am Oxalamidinatgerüst:



Schema 31: Schematische Projektion der Stellung der N-Arylgruppen in den Verbindungen **22-26** und **28** gegenüber der zentralen Ligandenebene

Betrachtet man zunächst die Anordnung der Aromaten zueinander, lassen sich zwei Klassen von Molekülen erkennen. Mit Ausnahme der Verbindung **22** stehen die Ringebenen im wesentlichen parallel zueinander. In **22** sind die Substituenten jeweils einer N-C-N-Einheit parallel zueinander angeordnet. Betrachtet man die Koordinationsumgebung der Kupfer(I)-Zentren als zwei Molekülhälften, stehen die aromatischen Ringe also auf Lücke. Dies könnte als Folge der Koordination von zwei sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphinliganden zu sehen sein, die keine parallele Stellung der Arylgruppen ermöglicht.

Bei einem Vergleich der Winkel, den die Ringebene der aromatischen Substituenten zur zentralen Ligandebene einnimmt - definiert durch die mittlere C-C-Achse und die vier umgebenden Stickstoff-Atome - stellt man fest, dass in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Moleküls deutliche Unterschiede auftreten. Von der C-C-Achse ausgehend werden Torsionswinkel von etwa  $70^\circ$  in den Komplexen **24** und **28** bis zu kleinen Diederwinkeln von  $30-40^\circ$  in der Verbindung **26** beobachtet. Aus rein sterischer Sicht sollte dieser Winkel zwischen den beiden Ebenen mit Werten um  $90^\circ$  den geringsten sterischen Druck im Molekül hervorrufen. Dies bestätigen die gefundenen Torsionswinkel in den beiden Komplexen **24** und **28**. In beiden Verbindungen werden die Kupfer(I)-Zentren vom sterisch anspruchsvollsten Liganden, dem Tetra(mesityl)-oxalamidinat, verbrückt. Bedingt durch den räumlichen Anspruch der Methylgruppen am Mesitylrest ist eine Drehung der Aromatenebene in Richtung des Ligandgerüsts nur sehr eingeschränkt möglich - unabhängig vom koordinierenden  $\text{Cu}(\text{PR}_3)_x$  Fragment. Als Folge dessen treten hier Torsionswinkel größer  $60^\circ$  auf, die eine Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Ligandgerüsts ausschließen. Dass die Größe der Substituenten an den Stickstoffatomen des Oxalamidinats den dominierenden Einfluss ausüben, spiegeln auch die Verhältnisse im bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-substituierten Komplex **23** wieder, der ebenfalls große Torsionswinkel aufweist.

In den Verbindungen **22** und **26** liegt ebenfalls eine Verbrückung der beiden Metallzentren über den gleichen dianionischen Liganden, das Tetra(p-tolyl)-oxalamidinat, vor. Der geringere sterische Anspruch der p-Tolylsubstituenten ermöglicht hier eine Verkleinerung der Torsionswinkel zwischen den aromatischen Ringen und dem Oxalamidinatgrundgerüst. Als limitierender Faktor spielt hier das koordinierende Metallfragment eine entscheidende Rolle. Die räumlich anspruchsvolleren Triphenylphosphin-Liganden lassen nur Torsionswinkel um  $45^\circ$

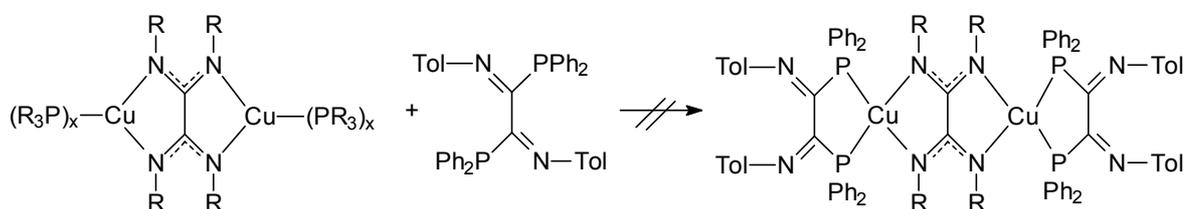
zu, so dass also keine oder nur eine geringe Überlappung der  $\pi$ -Systeme möglich ist. In **26** werden kleinere Winkel bis  $31,7^\circ$  erreicht, da das  $(\text{PMe})_2\text{Cu}$ -Fragment einen kleineren Torsionswinkel zwischen den p-Tolyl-Gruppen und der Brückenligandenebene zulässt. Daher kann durch Konjugation der  $\pi$ -Elektronen ein Energiegewinn des Gesamtsystems resultieren. Deutlich wird dies auch bei einem Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen den Verbindungen **25** und **28**. In beiden Systemen koordiniert das gleiche  $(\text{PMe}_3)\text{Cu}$ -Fragment an den Brückenliganden, in **25** das Tetra(p-tolyl)-oxalamidinat und in **28** das sterisch anspruchsvollere Tetra(mesityl)-oxalamidinat. Das hat wiederum stark voneinander abweichende Torsionswinkel zur Folge. In **28** stellen sich - wie oben erläutert - große Diederwinkel ein, die keine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale zulassen, während in **25** ähnlich wie für **26** beschrieben kleine Winkel beobachtet werden. Dies äußert sich auch in einer Verkürzung der Bindungslängen zwischen dem Stickstoff-Atom und dem ipso-C-Atom des Aromaten. In Verbindung **28** beispielsweise betragen die C-N-Bindungslängen  $1,423(5) \text{ \AA}$  und  $1,436(5) \text{ \AA}$ , während in **25** diese Abstände nur noch  $1,414(5) \text{ \AA}$  und  $1,401(5) \text{ \AA}$  betragen. Die kürzesten Bindungslängen werden erwartungsgemäß in den Komplexen mit den kleinsten Torsionswinkeln gefunden (in Verbindung **26** mit  $1,400(3) \text{ \AA}$  und  $1,407(3) \text{ \AA}$ ), so dass man im Rahmen der Messgenauigkeit von signifikanten Unterschieden für einzelne Bindungsabstände sprechen kann.

Solche kurzen N-C-Abstände, wie sie in den Komplexen **25** und **26** auftreten, konnten bislang noch nicht in binuclearen Oxalamidinatkomplexen beobachtet werden, von denen aber auch keine solche kleinen Torsionswinkel der aromatischen Reste aufweisen. Ein weiteres Indiz für eine zusätzliche Stabilisierung durch Konjugation der  $\pi$ -Elektronen findet sich in der Koordination der Kupfer(I)-Zentren in **25** und **26**. In den Molekülstrukturen findet man, dass das Zentralmetall aus der zentralen Ligandenebene nach oben bzw. unten abgewinkelt ist. In diesen Komplexen werden Torsionswinkel von  $17,6^\circ$  (**26**) und  $14,4^\circ$  (**25**) des Kupfers gefunden. Das sind deutlich größere Winkel, als dies in den anderen strukturell charakterisierten binuclearen Oxalamidinat-Verbindungen der Fall ist. Dies korreliert mit den obigen Aussagen, denn das "Eindreuen" der Arylgruppenebenen in die Ebene des zentralen Ligandengerüsts erfordert aus sterischen Gründen, dass das Metallzentrum aus dieser Ebene gedrängt werden muss.

Obwohl eine solche Diskussion der Molekülstrukturen auf Festkörper beschränkt ist, zeigt sich jedoch, wie sensibel solche komplexen chemischen Strukturen auf kleinste Veränderungen reagieren, seien es sterische oder elektronische. Diese Effekte sind infolge fehlender Daten und der hohen Komplexität solcher Systeme bisher praktisch noch nicht systematisch untersucht worden.

#### 2.4.8. Folgechemie der binuclearen Kupfer(I)-oxalamidinatkomplexe

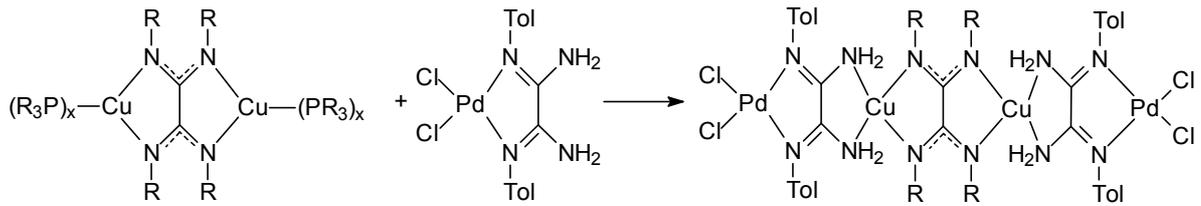
In ersten Untersuchungen sollten die Phosphinliganden an den beiden Kupferzentren gegen den N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienliganden **6** substituiert werden (Schema 32).



Schema 32: Substitution der Phosphinliganden durch Ligand **6**

Bei den Syntheseversuchen zeigt sich aber, dass der Energiegewinn durch den Chelateffekt nicht ausreicht, um die Neutralliganden auszutauschen. Selbst die trimethylphosphin-stabilisierten Komplexe reagieren nicht, auch wenn unter vermindertem Druck und erhöhter Temperatur gearbeitet wird. Für die Verbindungen, die das Tetra(mesityl)-oxalamidinat als zentralen Brückenliganden enthalten, ist die Reaktion sterisch gehindert. Einzig für das Bis[bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)]-tetra(p-tolyl)-oxalamidinat **22** wird bei Zugabe der gelben Lösung von **6** zu der ebenfalls gelb gefärbten Lösung des Komplexes ein Farbumschlag nach rot beobachtet. Beim Aufarbeiten werden beide Ausgangskomponenten aber unverändert zurückgewonnen. Vermutlich liegt in Lösung ein Komplexgleichgewicht vor, das aber weit auf der Seite der Ausgangssubstanzen liegt.

Mit Verbindung **14** stand ein weiterer aussichtsreicher Kandidat für eine Ligandenaustauschreaktion zur Verfügung, hier sollte eine Substitution direkt zu einem bimetalischen tetranuclearen Komplex führen.



Schema 33: Möglicher Syntheseweg einer tetranuclearen Oxalamidinatverbindung

Auch bei dieser Reaktion zeigte sich die enorme Stabilität der binuclearen Kupfer(I)-Komplexe, denn es gelang trotz verschiedener Manipulationen nicht, das gewünschte Produkt zu erhalten. Nur bei der Umsetzung der Palladium-Verbindung **14** mit dem Bis(triphenylphosphin-kupfer(I))-tetra(mesityl)-oxalamidinat **24** konnte überhaupt eine Reaktion beobachtet werden. Suspendiert man die beiden schwerlöslichen Substanzen in THF und erhitzt am Rückfluss, bildet sich eine klare gelbe Reaktionslösung, aus der eine kristalline Verbindung gewonnen werden kann, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurde. Das Ergebnis ist in Abb. 31 dargestellt.

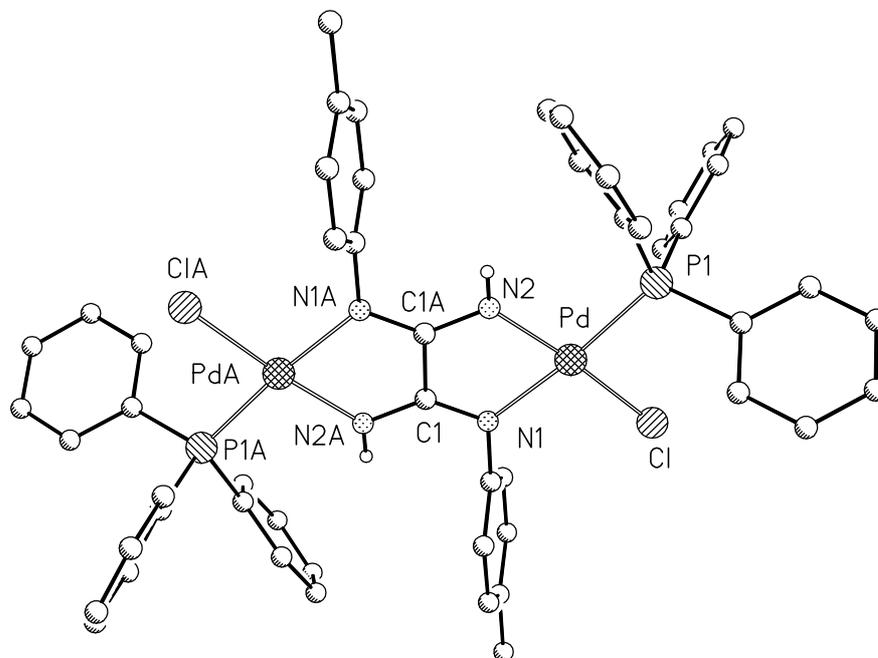


Abbildung 31: Molekülstruktur der Verbindung **29**

Aus den beiden Komponenten, dem binuclearen Kupfer-oxalamidinatkomplex und dem Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-palladium(II)-chlorid, hat sich unter den Reaktionsbedingungen ein neuer binuclearer Palladiumkomplex gebildet. Der vormals in der protonierten s-cis-Form vorliegende Ligand fungiert jetzt als dianionischer Brückenligand und die Reste an den N-Atomen sind trans-ständig. Je ein Triphenylphosphinligand ergänzt die quadratisch-planare Koordinationssphäre der Palladium(II)-zentren. Die Bindungsabstände und -winkel zeigen keine Besonderheiten im Vergleich zu anderen binuclearen Verbindungen und sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

*Tabelle 20* Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **29**

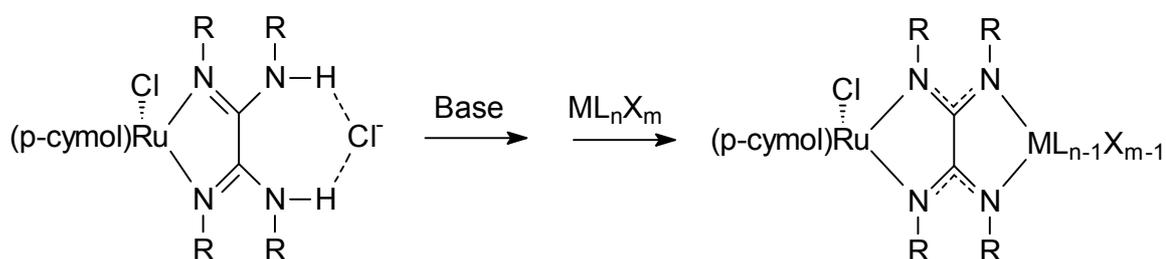
Pd-N1	2,072(3)	Pd-N2	2,001(4)	Pd-P1	2,2427(11)
Pd-Cl	2,2927(11)	C1-C1A	1,505(8)	C1-N1	1,321(5)
C1-N2A	1,324(5)	N1-C2	1,432(5)	P1-C9	1,822(4)
N1-Pd-N2	80,19(14)	N2-Pd-P1	94,98(11)	N1-Pd-P1	174,82(9)
N1-Pd-Cl	94,46(10)	N2-Pd-Cl	174,58(11)	P1-Pd-Cl	90,34(4)
N1-C1-N2A	129,9(4)	N1-C1-C1A	114,4(4)	C1-N1-Pd	113,4(3)

Die Bildung dieses Komplexes verläuft vermutlich über mehrere Teilschritte, von denen eine Umprotonierung der beiden Oxalamidinliganden die zentrale Rolle spielt. Dass dies tatsächlich geschieht, zeigt sich beim weiteren Aufarbeiten der Reaktionsmischung, aus der neben einem unlöslichen Niederschlag auch das Tetra(mesityl)-oxalamidin **4** in seiner protonierten Form erhalten wird. Da das erhaltene Produkt keine Zielverbindung dieser Arbeit war und durch einfache Deprotonierung des Liganden **5** und Reaktion mit PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wahrscheinlich leichter zugänglich ist, wurde von weiteren Untersuchungen der Reaktion abgesehen. Dieses Ergebnis demonstriert aber die Vielfalt der möglichen Reaktionen, zu denen die Oxalamidinat-Komplexe befähigt sind. Für definierte Umsetzungen müssen strikte Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine Reaktion in nur einer Richtung zulassen.

2.4.9. Verhalten der Kupfer(I)-verbindungen in der katalytischen Oxidation von  $PPh_3$   
 Aufgrund der hohen Sauerstoffsensibilität aller hier beschriebenen binuclearen Kupferkomplexe wurde untersucht, ob diese als katalytische Überträger von Sauerstoff auf geeignete Substrate in Frage kommen. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Verbindung **22** in THF gelöst, mit einem 50fachen Überschuss an Triphenylphosphin versetzt und durch die Lösung über mehrere Stunden trockene Luft geleitet. Nach insgesamt 12 h Reaktionszeit wurde eine Probe entnommen, hydrolysiert und nach Extraktion mit  $CHCl_3$  gaschromatographisch vermessen. Es konnte kein Oxidationsprodukt des Triphenylphosphins nachgewiesen werden.

## 2.5. Tetranucleare Systeme mit Tetra(aryl)-oxalamidinen

Da über die dargestellten binuclearen Verbindungen kein Zugang zu mehrkernigen Systemen möglich war, sollte eine andere Synthesestrategie untersucht werden. Diese baut auf den mononuclearen Komplexen auf, die bereits in Kapitel 2.2. beschrieben wurden. Bei der Betrachtung der einkernigen (p-Cymol)-ruthenium(II)-Komplexe besteht die Möglichkeit, an der "anion-geschützten" Diaminseite des Liganden noch weitere Metallfragmente zu koordinieren. Eine große Rolle kann dabei dem "Schutzgruppeneffekt" der wasserstoffbrückengebundenen Anionen zukommen, die unter Umständen eine Abstufung der Reaktivität zulassen. Bedingung dafür ist eine leichte Abspaltbarkeit der Protonen an den Stickstoffatomen, verbunden mit dem Verlust des Anions. Eine mögliche allgemeine Synthesesequenz zeigt Schema 34.

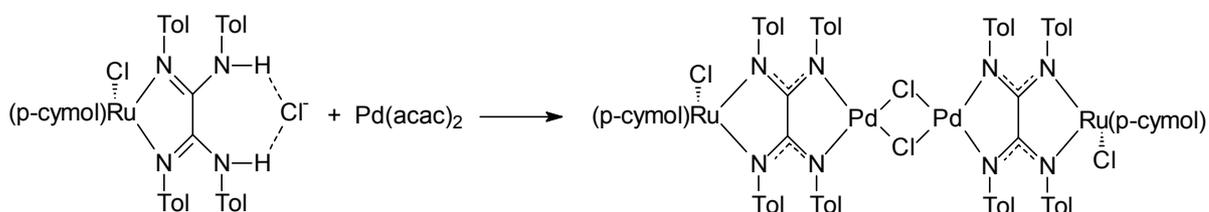


Schema 34: Synthesepanung einer heterobimetallischen Oxalamidinatverbindung

An die Synthese einer solchen heterobimetallischen binuclearen Verbindung könnte sich eine Verknüpfung zweier dieser Moleküle über ein dianionisches Oxalamidinat anschließen.

Verwendet man Metallprecursoren wie  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  oder  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  kann auf den Zusatz einer Base verzichtet werden, da der Acetylacetonat-Ligand als solche wirken kann. Ob dabei beide Acetylacetonat-Anionen reagieren können, ist allerdings fraglich, denn in den bisher durchgeführten Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe konnte noch kein solcher Fall nachgewiesen werden. Reagiert dagegen nur ein Chelatligand, muss ein Proton an den Stickstoffatomen verbleiben, so dass eine Koordinationsform resultieren könnte, die bisher ebenfalls noch nicht beobachtet wurde.

Setzt man den (p-Cymol)-ruthenium(II)-Komplex des Tetra(p-tolyl)-oxalamidins **7** mit Palladium-bis(acetylacetonat) in siedendem Toluol um, erhält man in einer glatten Reaktion die tetranucleare Verbindung **30** in guten Ausbeuten.



*Schema 35: Darstellung der tetranuclearen Ru/Pd-Verbindung **30***

Im ESI-Massenspektrum der roten mikrokristallinen Verbindung tritt ein Peak bei  $m/z = 1679$  auf, der der berechneten Molekülmasse nach Abspaltung eines Chloroliganden zugeordnet werden kann. Im  $^1\text{H-NMR}$  findet man die erwarteten Signale des Oxalamidinliganden und des koordinierten Aromaten in den Verhältnissen der Integrale, die einer 1:1 Zusammensetzung entsprechen. Für die hohe Symmetrie des Moleküls spricht das Auftreten nur eines Signalsatzes. Endgültig geklärt werden konnte die Molekülstruktur der Verbindung durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle, die durch Umkristallisation aus Toluol erhalten wurden.

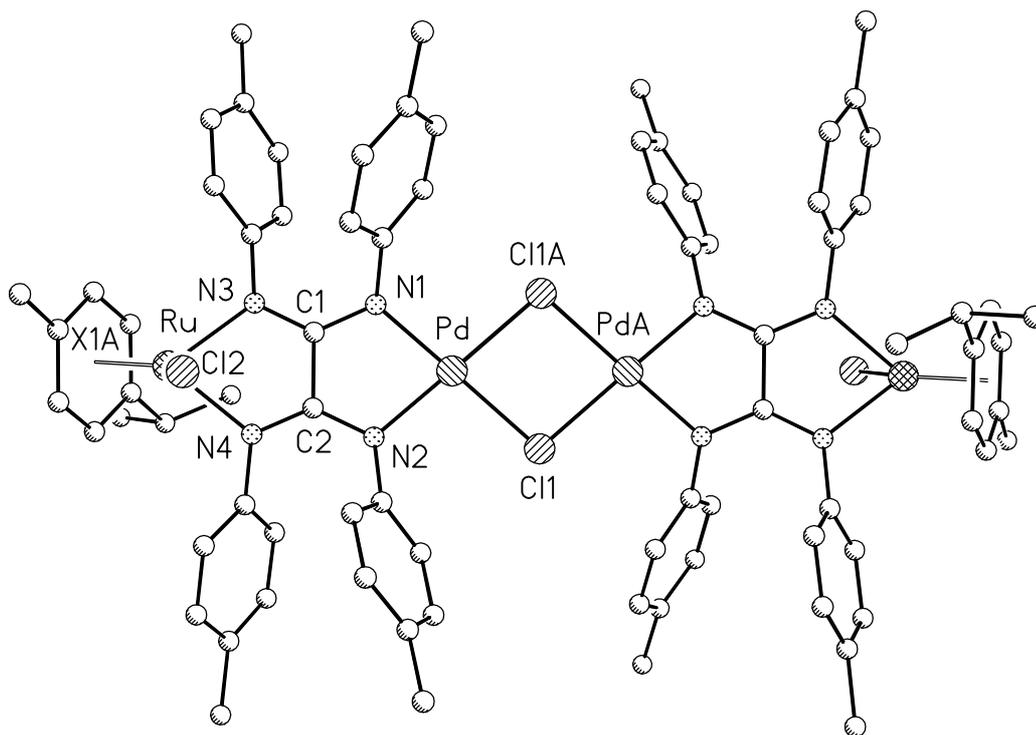


Abbildung 32: Molekülstruktur der Verbindung **30**

Der gebildete tetranucleare Komplex besteht aus je zwei (p-cymol)RuCl-Einheiten außen und einem Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Vierring im inneren der Verbindung, die über je zwei anionische Oxalamidinatliganden miteinander verknüpft sind. Die Metallatome und die zentralen C-N-Einheiten der Liganden liegen nahezu in einer Ebene. Bezogen auf die weiteren Substituenten an den Rutheniumzentren liegt eine trans-Anordnung vor.

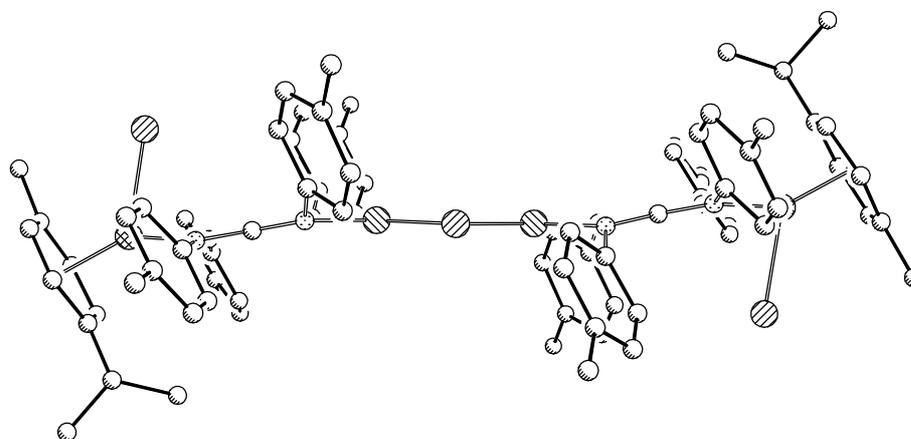


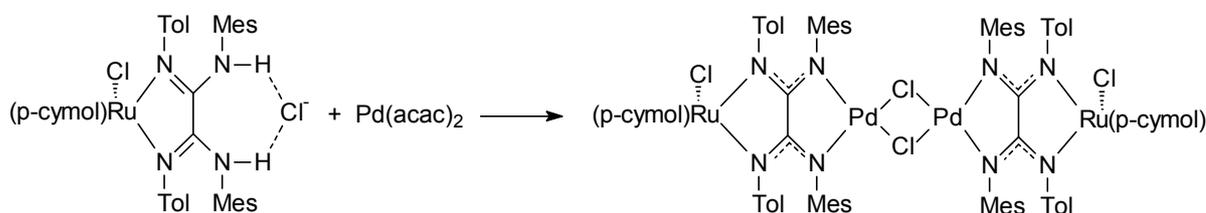
Abbildung 33: Molekülstruktur von **30** mit Blick auf die zentrale Komplexebene

Die Bindungsabstände in der koordinativen Umgebung der Rutheniumzentren unterscheiden sich interessanterweise nicht signifikant von denen, die in den mononuclearen zwitterionischen Verbindungen **7**, **9** und **10** vorliegen. Die wichtigsten Bindungsabstände sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **30**

Pd-N1	1,989(4)	Pd-N2	2,011(3)	Pd-Cl1	2,3329(11)
Pd-Cl1A	2,3410(10)	Ru-N3	2,082(3)	Ru-N4	2,104(3)
Ru-Cl2	2,4311(11)	C1-C2	1,495(5)	C1-N1	1,342(5)
C1-N3	1,312(5)	C2-N2	1,332(5)	C2-N4	1,318(5)
N1-Pd-N2	81,71(14)	N2-Pd-Cl1	97,70(10)	N1-Pd-Cl1	179,37(10)
Cl1-Pd-Cl1A	82,99(4)	N3-Ru-N4	76,75(13)	N3-Ru-Cl2	86,79(10)
N4-Ru-Cl2	83,81(10)	N1-C1-C2	114,7(3)	N4-C2-C1	114,2(3)

Eine analoge Reaktion wird beobachtet, wenn der mononucleare Rutheniumkomplex **8** mit Bis(acetylacetonato)-palladium(II) umgesetzt wird.



Schema 36: Reaktion der Verbindung **8** mit  $Pd(acac)_2$

Diese Reaktion war von vornherein nicht zu erwarten, weil der sterische Anspruch der Mesitylreste an den Stickstoffdonoratomen des Liganden der Bildung des inneren Palladacyclus entgegen wirken könnte. Dass der Oxalamidinligand noch immer in der ursprünglichen s-cis-Form vorliegt, konnte durch Kristallstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 34).

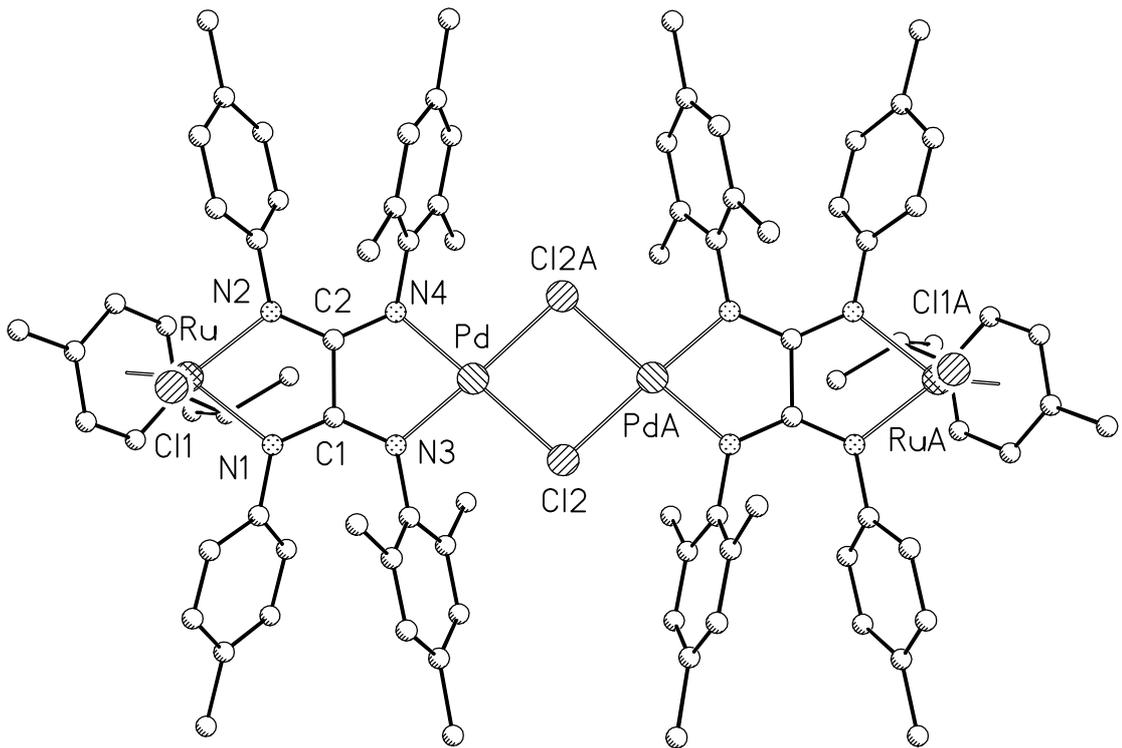


Abbildung 34: Molekülstruktur der Verbindung **31**

Diese s-cis-Anordnung im Oxalamidatliganden bewirkt die räumliche Nähe von vier Mesitylgruppen zum inneren Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Fragment, die einen hohen sterischen Druck auf die den Vierring ausüben. Dies äußert sich in einer Abweichung von der Planarität, die in der Molekülstruktur der Verbindung **30** gefunden wurde. Die beiden Chloroliganden an den Palladiumzentren stehen leicht aus dieser Ebene, so dass eine gewinkelte Anordnung der beiden "Hälften" des Moleküls beobachtet wird.

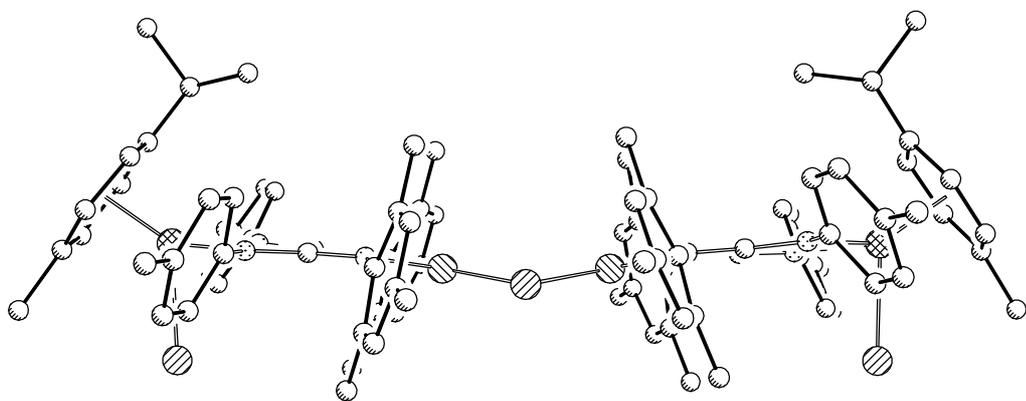


Abbildung 35: Molekülstruktur der Verbindung **31** (Seitenansicht)

Ein weiterer Unterschied zum Komplex **30** besteht darin, dass die Chlorid- bzw. p-Cymol-Substituenten an den beiden Ruthenium-Atomen cis-ständig zueinander sind. Vermutlich entstehen im Reaktionsverlauf aber beide Konformere, da in einem anderen Kristallisationsansatz die trans-Form durch Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der verschiedenen Proben zeigen keine Unterschiede zwischen der cis- und der trans-Verbindung. Da die Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse durch Umkristallisation aus siedendem Toluol erhalten wurden, kann die gefundene Isomerie auch durch ein kurzzeitiges Aufbrechen der Chloro-Brücken und Rotation zustande kommen. Unterstützt wird dies durch den Befund, dass in **30** bei verschiedenen Kristallisationsansätzen nur das trans-Produkt nachgewiesen werden konnte, d.h. das Produkt, in dem der Chloroligand am Ru2 tranständig zum Chloroligand am Ru1 angeordnet ist. Hier steht der Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Vierring nicht unter einer so großen Ringspannung wie in **31**. Die Bindungslängen und -winkel zeigen erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede im Vergleich mit Verbindung **30**.

*Tabelle 22 Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) von **31***

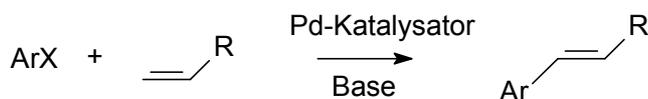
Pd-N3	2,002(4)	Pd-N4	1,991(4)	Pd-Cl2	2,3477(12)
Pd-Cl2A	2,3494(12)	Ru-N1	2,104(4)	Ru-N2	2,079(4)
Ru-Cl1	2,4340(14)	C1-C2	1,508(6)	C1-N1	1,329(6)
C1-N3	1,320(6)	C2-N2	1,326(6)	C2-N4	1,320(6)
N3-Pd-N4	80,88(16)	N3-Pd-Cl2	98,15(12)	N4-Pd-Cl2	178,01(13)
Cl2-Pd-Cl2A	83,91(4)	N1-Ru-N2	77,05(15)	N1-Ru-Cl1	86,08(12)
N2-Ru-Cl1	86,23(12)	N1-C1-C2	114,5(4)	N4-C2-C1	114,3(4)

Die beiden tetranuclearen Verbindungen **30** und **31** stellen in mehrerer Hinsicht hochinteressante Verbindungen dar. Durch Spaltung der Chloro-Brücken - im einfachsten Fall durch Lösungsmittelmoleküle - steht eine koordinativ ungesättigte Palladium(II)-spezies zur Verfügung, die als aktives Zentrum in katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen wirken könnte. Ferner ist eine große Palette von Folgereaktionen denkbar, z.B. die Umsetzung mit lithiiertem Oxalamidinat zur Verlängerung der Kette um eine Ligandeneinheit oder die Substitution des koordinierten Aromaten am Rutheniumzentrum. Wie erste orientierende Untersuchungen jedoch

zeigten, ist eine derartige Folgechemie mit enormen Schwierigkeiten verbunden. So gelang es nicht, ein deprotoniertes Oxalamidinat zwischen die beiden Palladiumzentren einzuschieben. Dies erscheint im Kontext der bereits vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit aus sterischen Gründen nicht möglich. Hier müssten Metallfragmente koordiniert werden, die tetraedrische oder oktaedrische Koordinationspolyeder bevorzugen. Auch eine Verdrängung der p-Cymol-Einheit durch andere Liganden gelingt nicht im Gegensatz zu Arbeiten von *Grubbs* et al., die solche Austauschreaktionen mit Carbovorstufen am [(p-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durchführen konnten.<sup>[76]</sup> Trotz der bisher nicht gelungenen Umsetzungen besitzen die bimetalischen Komplexverbindungen der Oxalamidinate ein enormes Potenzial in weiterführenden Synthesen, das noch ausgelotet werden muß.

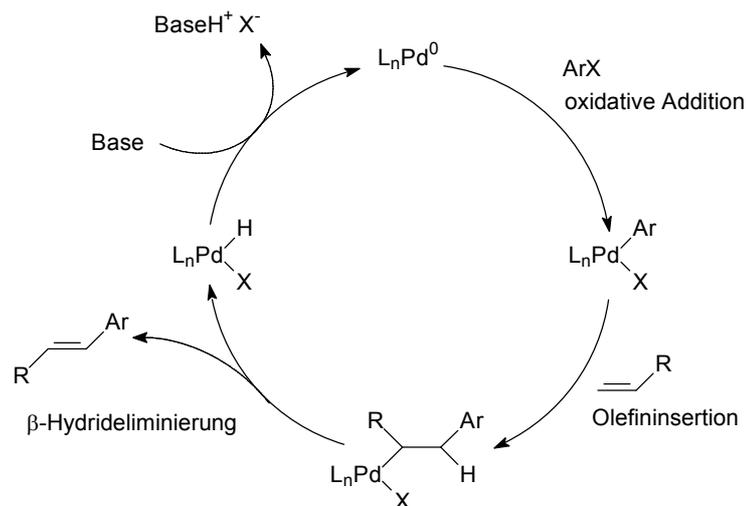
## 2.6. Heck-Kupplungs-Reaktionen

Palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen zählen heute zu den leistungsfähigsten und vielseitigsten Reaktionen in der organischen Synthesechemie. Dies beruht einerseits auf der großen Toleranz der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen, zum Anderen wurden in den vergangenen Jahren leistungsfähigere Additive und Reagenzien entwickelt, dies ermöglicht den Einsatz dieser Kupplungsverfahren in der Synthese hochkomplexer Moleküle.<sup>[77]</sup> Die Heck-Reaktion stellt eine solche effiziente Synthesemethode für die Kupplung von Aryl- und Vinylhalogeniden an Olefine dar (Schema 37).



*Schema 37: Allgemeine Reaktionsgleichung der Heck-Kupplung von Arylhalogeniden mit Olefinen*

Die Heck-Kupplung unterscheidet sich mechanistisch von den anderen Kupplungsmethoden, wie z.B. Grignard(-Kumada)-Kreuzkupplung, Stille- oder Suzuki-Kupplung. Eine Gemeinsamkeit besteht nur im ersten Schritt, der oxidativen Addition des Arylhalogenids an das Palladium(0)-Zentrum (Schema 38).



Schema 38: Mechanismus der Heck-Kupplung von Arylhalogeniden

Bei mechanistischer Betrachtung der anderen Kupplungsreaktionen schließt sich an die oxidative Addition eine Transmetallierungsreaktion an, die Art des alkylierenden Agens unterscheidet diese Reaktionen voneinander. In der Heck-Reaktion erfolgt hingegen eine Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die nachfolgende  $\beta$ -Hydrideliminierung liefert das gewünschte Kupplungsprodukt. Durch die zugesetzte Base wird die Pd(0)-Spezies regeneriert und der Katalysezyklus geschlossen.

Bis vor Kurzem galten nur organische Bromide, Iodide und Triflate als brauchbare Substrate für diese C-C-Knüpfungsreaktionen. Die in vielerlei Hinsicht interessanteren Chloride reagierten unter den Reaktionsbedingungen im Allgemeinen nicht. Der Grund hierfür ist in der Stärke der Kohlenstoff-Chlor-Bindung zu suchen. So beträgt die Bindungsdissoziationsenergie für C-Cl in Ph-Cl= 96 kcal/mol<sup>-1</sup>, für die anderen Halogenaryle deutlich weniger.<sup>[78]</sup> Dies erschwert die oxidative Addition an ein Metallzentrum, welche wiederum den entscheidenden ersten Reaktionsschritt in den Katalysezyklen darstellt. In den letzten Jahren wurde dieses Forschungsgebiet intensiv bearbeitet und beträchtliche Fortschritte in der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme auf der Basis von Palladium erzielt, die es erlauben, unterschiedliche Arylchloride als Substrate in Kreuzkupplungs- und Heck-Reaktionen einzusetzen. Diese intensive andauernde Forschungsarbeit spiegelt sich in der enormen Zahl von über **700** Publikationen wieder, die allein in den letzten beiden Jahren zu diesem Thema erschienen sind.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind eine Einstufung und vergleichende Betrachtungen der besten bisher veröffentlichten Katalysatorsysteme in Bezug auf ihre katalytische Aktivität von Interesse.

Die erste erschienene Arbeit, die sich mit einer Maximierung der Katalysatoraktivität beschäftigt, wurde 1983 von *Spencer et al.* vorgestellt.<sup>[79,80]</sup> Er erzielte mit dem System Pd(OAc)<sub>2</sub>/4 P(o-Tol)<sub>3</sub> bei der Kupplung von p-Brom-benzaldehyd mit Acrylnitril Umsatzzahlen (turnover number TON) bis zu 79000. Bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden entspricht dies einer Umsatzfrequenz (turnover frequency TOF) von 3300 h<sup>-1</sup>. Bei dem Versuch, p-Chlor-benzaldehyd unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu kuppeln, wurde nur geringe Aktivität des verwendeten Präkatalysators festgestellt (TON= 34).

Einen Meilenstein in der Entwicklung neuer Katalysatorgenerationen für die effiziente katalytische Heck-Kupplung setzten *Herrmann* und Mitarbeiter 1995.<sup>[81]</sup> Sie stellten einen luft- und feuchtigkeitsbeständigen Palladacyclus vor, der bei einer geringen Katalysatorbeladung von 10<sup>-4</sup> mol% die Substrate p-Brom-acetophenon und Acrylsäure-n-butylester mit TON von 144000 (16 h) kuppelte, bei längeren Reaktionszeiten konnten Umsatzzahlen bis 256000 erreicht werden. Die Reaktionstemperatur lag mit 100°C schon deutlich unter den bis dahin gebräuchlichen Temperaturen (130-150°C).

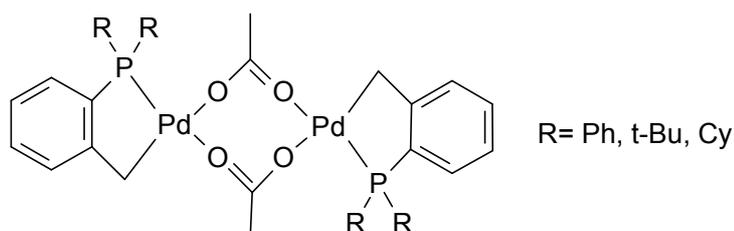


Abbildung 36.: Palladacyclus nach *Herrmann et al.*

Durch die Verwendung eines Additivs - Tetra-n-butyl-ammoniumbromid TBAB - und Temperaturerhöhung auf 130°C konnte die Umsatzzahl auf 10<sup>6</sup> gesteigert werden und es gelang erstmals die Kupplung von p-Chlor-acetophenon mit einer beachtlichen TON von 40000. Dabei lag die Reaktionszeit allerdings bei 72 h (TOF= 550 h<sup>-1</sup>).

Einen ähnlichen Palladacyclus, der sich aber von Tri(aryl)-phosphit ableitet, publizierten *Scully et al.* 1998.<sup>[82]</sup> Hier gelang die katalytische Kupplung von p-Bromacetophenon mit Styrol in bis zu 58 % Ausbeute. Auf Grund der geringen Katalysatorbeladung entspricht dies einer Umsatzzahl von 5 750 000 (TOF= 83000 h<sup>-1</sup>). Im Gegensatz zu den *Herrmann'schen* Systemen war kein Zusatz von TBAB notwendig, allerdings musste die hohe Reaktionstemperatur von 160 °C gewählt werden.

Dass auch einfachere Palladiumkomponenten in der Heck-Kupplung hochaktive Katalysatoren darstellen können, zeigte *Reetz et al.* 1998 mit der Kupplung von Bromarylen und Olefinen, katalysiert durch PdCl<sub>2</sub>(Ph-CN)<sub>2</sub> unter Zugabe von 20 Äquivalenten N,N-Dimethylglycin. Dabei wurden TON von bis zu 106700 erreicht.<sup>[83]</sup> Drei Jahre zuvor hatten *Herrmann* und Mitarbeiter einen weiteren interessanten Ligandtyp publiziert<sup>[84]</sup>, der ähnliche Umsatzzahlen wie das Katalysesystem von *Reetz* erreicht. Die N-heterocyclischen Carbene, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, stellen seitdem eine vieluntersuchte Ligandklasse in katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen dar und gehören bis heute - in Verbindung mit Palladium - zu den aktivsten Katalysatorsystemen in diesen Reaktionen.<sup>[85-89]</sup>

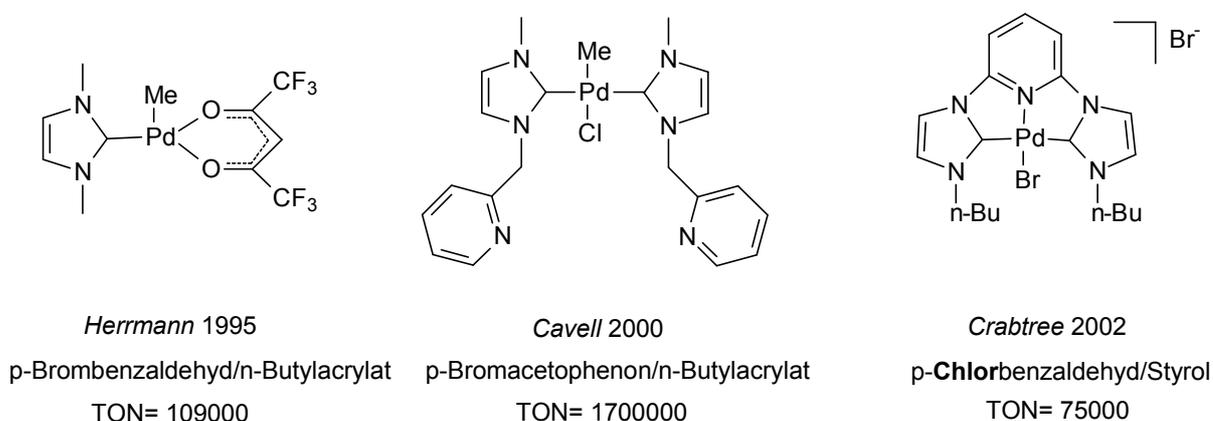


Abbildung 37: Präkatalysatoren mit N-heterocyclischen Carbenen

Besonders hervorzuheben ist eine kürzlich von *Crabtree* publizierte Arbeit, die einen Palladium(II)-Katalysator beschreibt, der die höchste bis heute beschriebene Katalyseaktivität in der Heck-Kupplung von Chloraromaten aufweist. Allerdings müssen dazu drastische Reaktionsbedingungen gewählt werden, um die in der

Abbildung 37 wiedergegebene Umsatzzahl zu erreichen (DMA am Rückfluß, 22 h). Die Gesamtausbeute der Reaktion lag dabei bei nur 14 %.<sup>[89]</sup>

Ein interessanter Ansatz wurde von *Doucet* und *Santelli* et al. verfolgt. Sie nutzten eine Mischung von  $[(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$  und einem vierzähligen Phosphinliganden zur Kupplung von bromierten Heteroaromaten mit Acrylsäurebutylester (Abb. 38). Die maximal erreichte TON lag bei 960000 für die Verknüpfung von 3-Bromchinolin mit dem Olefinprecursor.<sup>[90]</sup>

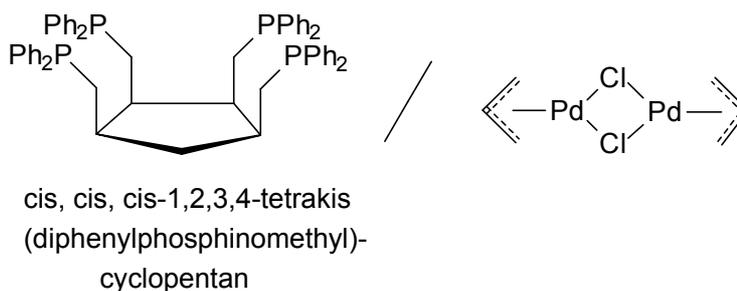


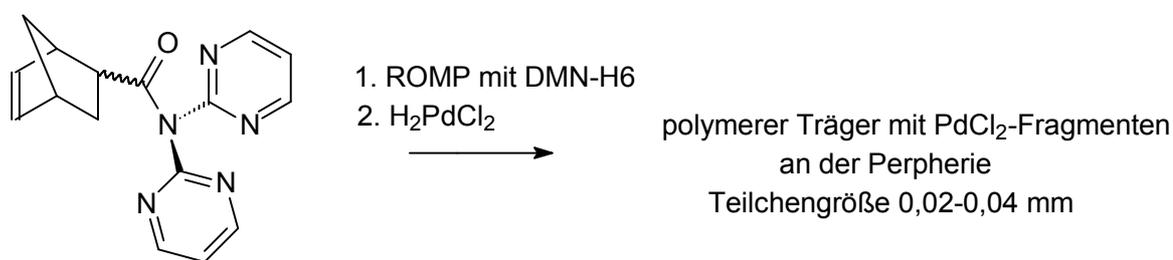
Abbildung 38: Katalysatorsystem von *Doucet* und *Santelli* 2002

Im Hinblick auf industrielle Anwendbarkeit der Katalysatorsysteme in der Heck-Reaktion spielt der Übergang von homogenen zu heterogenen Katalysatoren eine zunehmende Rolle. Durch Immobilisierung von Pd-haltigen Komponenten auf polymeren Trägern gelingt es, auch für die Heck-Reaktion aktive Präkatalysatoren herzustellen, die nach Ablauf der Reaktion durch einfache Filtration leicht von der Reaktionsmischung abzutrennen sind. Einen weiteren Vorteil stellt die Wiederverwendbarkeit solcher immobilisierter Systeme dar. Eine herausragende Arbeit wurde von *Choudary* et al. 2002 vorgestellt.<sup>[91]</sup> Ihnen gelang es - durch einfachen Ionenaustausch - Tetra(chloro)-palladat(II)-Anionen auf einem Träger zu binden, der aus einem Mg/Al-Hydroxid besteht (Zusammensetzung:  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{Cl})_x \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ). Eine anschließende Reduktion des Pd(II) zum Pd(0) mit Hydrazinhydrat lieferte einen Katalysator, der gute Aktivitäten in C-C-Knüpfungsreaktionen, unter anderem auch der Heck-Kupplung, aufweist. Mit diesem System können sowohl elektronenarme, aktivierte Chloraromaten, als auch elektronenreiche, schwerer zu kuppelnde Chlorarene in Ausbeuten um 90 % gekuppelt werden. Die Umsatzzahlen sind aufgrund der hohen Katalysatorbeladung von 3 mol% nicht mit denen homogener Systeme vergleichbar.

Große Beachtung verdient die untersuchte Aktivierung der Katalyse durch Mikrowellenstrahlung. Während für die Kupplung von p-Chloranisol mit n-Butyl-

acrylat unter thermischen Bedingungen eine Reaktionszeit von 40 h für eine Ausbeute von 86 % notwendig war, konnte eine vergleichbare Ausbeute innerhalb **einer** Stunde im Mikrowellenreaktor erreicht werden. Als Lösungsmittel bei allen Katalyseuntersuchungen wurde  $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$  als ionische Flüssigkeit verwendet.

Ein anderer Weg der Immobilisierung wurde von *Buchmeiser* und *Kempe* untersucht.<sup>[92]</sup> Sie substituierten an einem N-Acetyl-bis(pyrimid-2-yl)amid - einem Liganden der in Verbindung mit einem  $\text{PdCl}_2$ -Fragment einen aktiven Heck-Kupplungs-Katalysator darstellt - die Acetylfunktion durch eine 5-Carboxy-norborn-2-en-Einheit. Durch Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) konnte ein Träger erhalten werden, der in einfacher Weise mit dem aktiven Metallzentrum beladbar ist.



*Schema 39: Synthese eines heterogenen Katalysatorsystems nach Buchmeiser  
(DMN-H6= 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4,5,8-exo-endo-dimethanonaphthalin)*

Mit diesem Katalysator konnten in der Kupplung von p-Chlor-acetophenon mit Styrol Umsatzzahlen bis zu 10800 erreicht werden.

Diese kurze Übersicht demonstriert, dass sowohl für bromierte, als auch für iodierte Aromaten bereits hochaktive homogene Katalysatoren entwickelt wurden. In den wenigsten Fällen jedoch, sind bisher zufriedenstellende TON für Chloraromaten beschrieben worden. Die breiteste Anwendbarkeit bezüglich der Substrate zeigen neben homogenen Systemen wie  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (*Fu*) auch heterogene Katalysatoren, die durch definierte Immobilisierung von Pd-Fragmenten auf geeigneten Trägermaterialien hergestellt wurden.

### 2.6.1. Katalyseergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit war es deshalb von Interesse, die tetranuclearen Komplexe **30** und **31** auf ihre katalytische Aktivität in der Heck-Kupplung zu testen. Zu einer ersten Aktivitätseinschätzung wurde mit dem Substratpaar p-Bromacetophenon/Acrylsäure-n-butylester gearbeitet, das in der Literatur, besonders von den Gruppen um *Herrmann* und *Beller*, als Standard verwendet wird. Für beide Verbindungen konnten gute Umsatzzahlen erreicht werden, dies gilt auch für die erreichten Selektivitäten und Geschwindigkeiten (siehe Tabelle 23).

Katalysator	Kat.-konzentration in mol%	Reaktionszeit	Umsatz (TON)	Selektivität (trans-Produkt)
<b>30</b>	$2 \cdot 10^{-2}$	80 min	96 % (4800)	99 %
<b>30</b>	$1 \cdot 10^{-3}$	5,5 h	58,5 % (58500)	98 %
<b>31</b>	$1 \cdot 10^{-3}$	5,5 h	85,2 % (85200)	94 %

*Tabelle 23: Heck-Kupplung mit **30** und **31** als Präkatalysatoren; (Substrate: p-Bromacetophenon, Acrylsäure-n-butylester, Base: Na(ac), Temp.: 120°C, Lösungsmittel: DMA)*

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Komplexe **30** und **31** aktive Präkatalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen wie der Heck-Kupplung sind. Einen Einfluss der sterischen Umgebung der Palladiumzentren auf die Aktivität der Verbindungen lässt sich mit diesen Messwerten noch nicht nachweisen. Verbindung **31** liefert in der selben Reaktionszeit eine höhere Umsatzzahl als **30**, um aber definierte Aussagen treffen zu können, wäre es notwendig, mehrere solcher tetranuclearen Komplexe herzustellen, die bezüglich des Substitutionsgrades der Arylreste an den Stickstoffatomen eine homologe Reihe mit zunehmendem sterischen Anspruch bilden und diese unter exakt gleichen Bedingungen auf ihre katalytische Aktivität zu testen. Dies war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Dagegen war von Interesse, ob die Verbindungen **30** und **31** in der Lage sind, die schwerer zu aktivierenden Chloraromaten mit geeigneten Olefinen zu kuppeln. Dazu wurde das System p-Chlorbenzaldehyd/Styrol verwendet. p-Chlorbenzaldehyd als elektronenarmer Aromat ist in Bezug auf eine oxidative Addition als aktiviertes

System zu betrachten. Wie Tabelle 24 zu entnehmen, koppeln beide Verbindungen die Substrate mit recht guten TON, die Gesamtausbeute der katalytischen Reaktionen ist jedoch noch recht unbefriedigend. Als Reaktionsbedingungen wurden die gleichen Parameter verwendet, die in der Arbeitsgruppe um *Crabtree* zum Erreichen der hohen Umsatzzahlen Verwendung fanden. Lediglich die Reaktionstemperatur bei den von mir durchgeführten Katalysen war mit 140°C deutlich niedriger als in der zitierten Arbeit.<sup>[89]</sup>

Katalysator	Kat.-konzentration in mol%	Reaktionszeit	Umsatz (TON)	Selektivität (trans-Produkt)
<b>30</b>	$1 \cdot 10^{-3}$	5 h	14,6 % (14600)	99 %
<b>31</b>	$1 \cdot 10^{-3}$	5 h	11,5 % (11500)	96 %

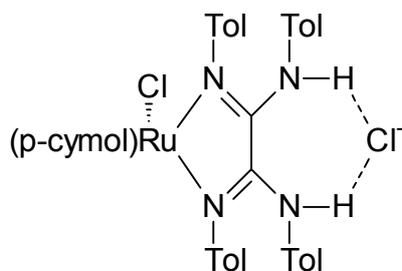
*Tabelle 24: Heck-Kupplung mit 30 und 31 als Präkatalysatoren; (Substrate: p-Chlorbenzaldehyd, Styrol, Base: Na(ac), Additiv: 20 mol% n-Bu<sub>4</sub>NBr, Temp.: 140°C, Lösungsmittel: DMA)*

Wie diese Untersuchungen zeigen, stellen die tetranuclearen bimetallischen Verbindungen **30** und **31** potenziell interessante Präkatalysatoren für die Heck-Reaktion mit Arylchloriden dar. Die TON liegen mit Werten um 10000 im Vergleich mit den oben beschriebenen besten bisher publizierten Systemen nur wenig von deren Aktivitäten entfernt. Dies ist um so beachtlicher, da bei den katalytischen Reaktionen mit den dargestellten Komplexen **30** und **31** keine Optimierung der Katalyseparameter durchgeführt wurde, so dass eine Erhöhung der TON bei Veränderung des Katalysator-Substrat-Verhältnisses als wahrscheinlich zu betrachten ist. Im Vergleich mit den Systemen von *Crabtree* zeigen die Verbindungen ein ähnliches Verhalten. Beide Arten von Katalysatoren liefern sehr gute Umsatzzahlen, die Gesamtausbeute der Reaktionen ist jedoch sehr niedrig. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei den von mir verwendeten Verbindungen erhöht den Umsatz der Reaktion nur noch unwesentlich, die Selektivität der Katalyse nimmt durch vermehrte Bildung von mehrfacharylierten Produkten ab. Durch gezielte Optimierung der Katalyseparameter (Lösungsmittel, Base, Additiv, Temperatur) kann die Effizienz der Systeme sicher gesteigert und vielleicht auf nichtaktivierte Aromaten wie p-Chlortoluol ausgedehnt werden.

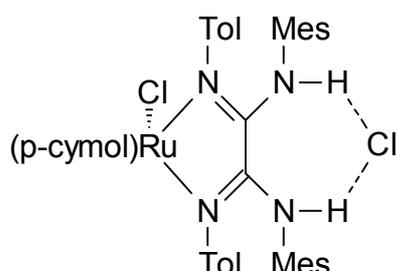
### 3. Zusammenfassung

Vier Vertreter der Tetra(aryl)-oxalamidine, sowie zwei verwandte Ligandgerüste mit modifizierten Donorsätzen wurden auf ihre Komplexbildungsfähigkeit gegenüber folgenden Komplexverbindungen untersucht: (p-Cymol)RuCl<sub>2</sub>, CuCl(PR<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, NiBr<sub>2</sub>(THF)<sub>1,67</sub>, NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(Me)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Pd(acac)<sub>2</sub>. Das Anliegen dieser Arbeit lag auf einer systematischen Einordnung der Liganden hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Komplexe mit einem, zwei oder mehreren Metallfragmenten zu bilden. Diese Eigenschaften sollen zum gezielten Aufbau heterobimetallischer bi- oder oligonuclearer Verbindungen genutzt werden, in welchen redoxaktive (Steuer)metalle mit in C-C-Knüpfungsreaktionen katalytisch aktiven Metallzentren verknüpft sind. Folgende Ergebnisse wurden im Einzelnen erzielt:

1. Durch Koordination der 1,2-Diimin-Einheit der Oxalamidine an das (p-Cymol)Ru(Cl)-Fragment konnten Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden, in denen der Ligand neben dem kationischen Metallzentrum auch ein Anion über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesem und den Protonen der NH-Funktionen koordiniert. Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **7** und **8** wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Beide Verbindungen weisen starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Gruppen und dem Anion auf. In **8** kann eine sterische Differenzierung im Liganden beobachtet werden, hier bilden die Stickstoffatome die Koordinationssphäre des Rutheniums, die mit den räumlich kleineren Substituenten behaftet sind.

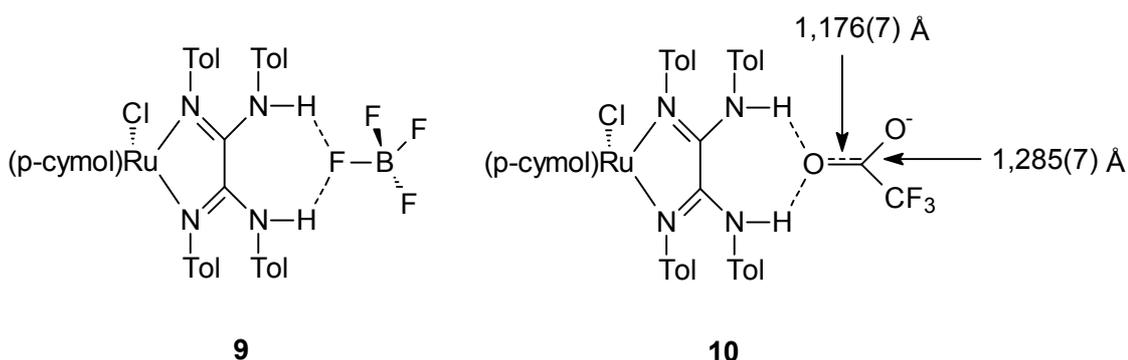


**7**

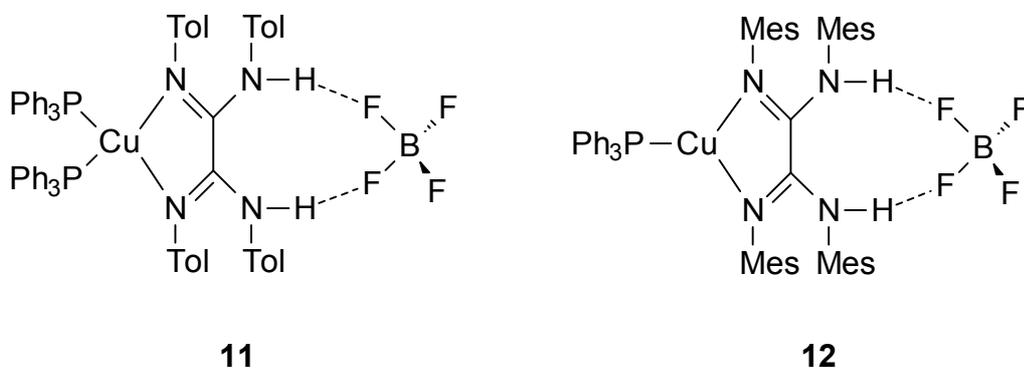


**8**

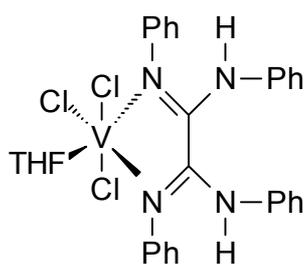
2. Durch Anionenaustausch der Chlorid-Ionen gegen Tetrafluorborat (in **9**) und Trifluoracetat (**10**) konnte gezeigt werden, dass diese Kation/Anion-Komplexierung ein verallgemeinbares Prinzip darstellt. Beide Gegenionen bilden im Festkörper supramolekulare Aggregate mit den Oxalamidinliganden. Interessanterweise wird bei der Bindung des Carboxylats keine Wechselwirkung zu beiden O-Atomen des  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ -Anions gefunden. Hier bildet nur der Carbonyl-Sauerstoff die Wasserstoffbrücke aus, wie ein Vergleich der Bindungslängen zeigt.



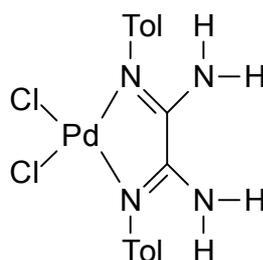
3. Analoge zwitterionische Verbindungen lassen sich auch mit anderen Metallfragmenten, z.B. des Kupfer(I) darstellen, in denen  $\text{BF}_4^-$  das wasserstoffbrückengebundene Anion darstellt. Anders als in Verbindung **9** wird hier im Festkörper eine Bindung zwischen den NH-Gruppen und zwei Fluoratomen gefunden. Anionenaustausch führt zu einer Zersetzung der Komplexe. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs des Oxalamidins durch Einführung von ortho-Methylgruppen kann das Kupfer(I) in Verbindung **12** nur noch von 3 Donoratomen koordiniert werden.



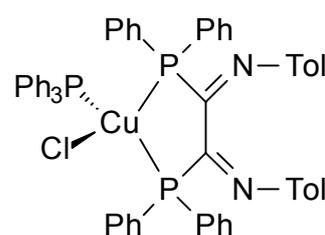
4. Durch Wahl geeigneter Metallprecursoren können auch mononucleare Oxalamidinkomplexe dargestellt werden, die keine weiteren Wechselwirkungen aufweisen. Ziel war es, Metalloliganden zu synthetisieren, um diese als definierte Bausteine zum Aufbau heterobimetallischer Verbindungen einzusetzen. Als interessante Startverbindungen kommen neben den bereits beschriebenen Komplexen **7-12** auch die Derivate **13**, **14**, und **15** in Betracht, die synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.



**13**

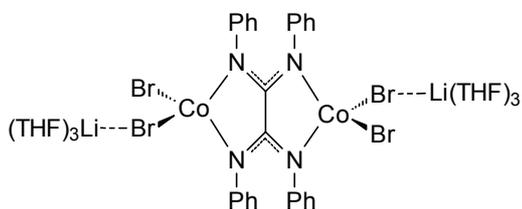


**14**

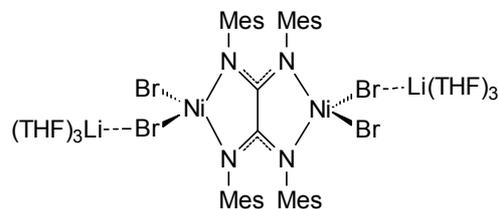


**15**

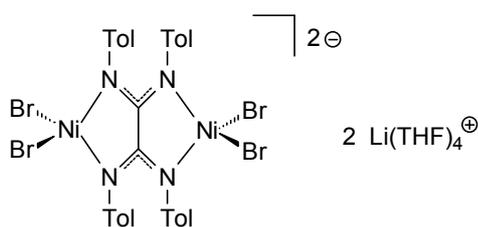
5. Durch Deprotonierung der Oxalamidine mit Basen wie n-Butyl- oder Methylolithium und anschließender Umsetzung mit  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  oder  $\text{CoBr}_2(\text{THF})_2$  lassen sich binucleare Oxalamidinato-at-Komplexe dieser Metalle herstellen. Der Ladungsausgleich in diesen Verbindungen erfolgt über je zwei Lithium-Kationen, die durch THF stabilisiert sind. Dieser hohe THF-Gehalt hat zur Folge, dass die Verbindungen nur schwer in freier Form isolierbar sind. Sie zersetzen sich beim Trocknen. Aus den THF-haltigen Mutterlaugen konnten die Komplexe **16**, **17** und **18** kristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.



**16**

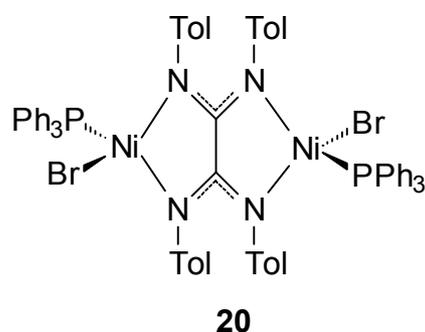
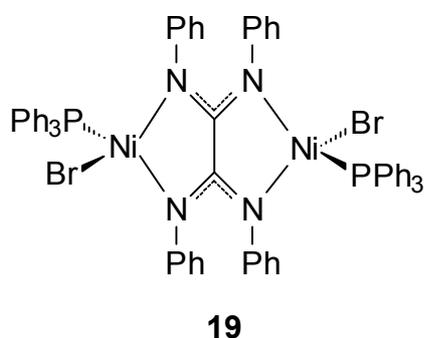


**17**

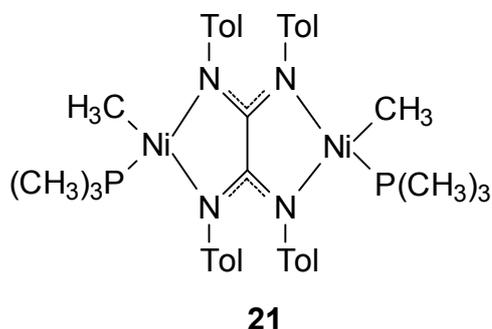


**18**

6. Die Reaktionsfolge Deprotonierung des Oxalamidins und Umsetzung mit einem Metallprecursor stellt einen allgemeinen Syntheseweg zu stabilen binuclearen Oxalamidinatkomplexen dar, wenn Metallverbindungen eingesetzt werden, die außer den Halogensubstituenten noch zusätzliche stabilisierende Liganden, wie z.B. Phosphine tragen. So konnten durch Reaktion mit  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  und lithiierten Oxalamidinatliganden die Komplexe **19** und **20** dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen Verbindungen sind paramagnetisch. Bei  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen werden Spektren erhalten, die ungewöhnliche chemische Verschiebungen aufweisen.

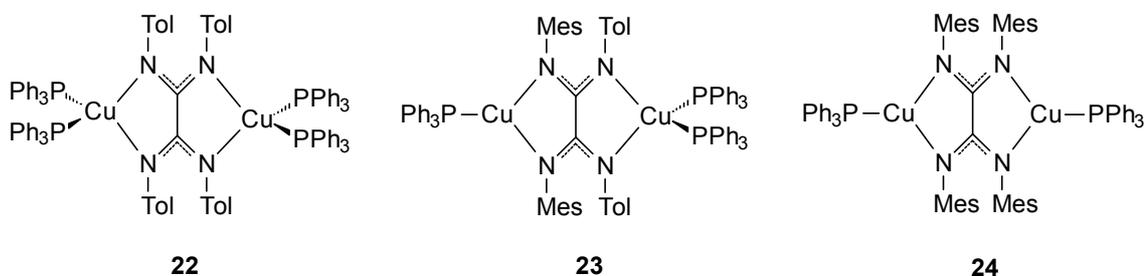


Auf dem gleichen Weg lässt sich auch das metallorganische Derivat **21** darstellen, das zwei  $\sigma$ -gebundene Methylgruppen enthält. Im Gegensatz zu **19** und **20** befindet sich das Nickel(II) in quadratisch-planarer Koordinationsumgebung und die einzähligen Liganden am Metall sind cis-ständig zueinander angeordnet.

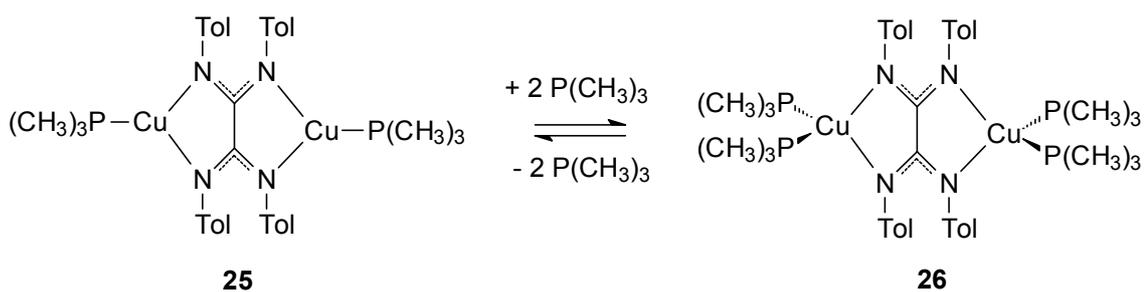


7. Mit den Liganden Tetra(p-tolyl)-, Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)- und Tetra(mesityl)-oxalamidin und  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  lässt sich durch Reaktion nach vorheriger Deprotonierung eine Art homologe Reihe von binuclearen Kupfer(I)-verbindungen darstellen, in der die Koordinationszahl der Metallzentren von [4+4] über [4+3] zu

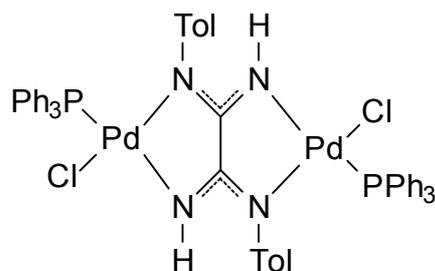
[3+3] abnimmt. In Verbindung **23** zeigt der Ligand mit unterschiedlichen Arylsubstituenten eine Differenzierung in zwei Koordinationssphären unterschiedlichen sterischen Anspruchs, was zu zwei Kupfer(I)-Zentren ungleicher Koordinationszahl in einem Molekül führt.



Für stärkere  $\sigma$ -Donor-Liganden, wie Trimethylphosphin, spielen sterische Effekte nur eine untergeordnete Rolle. Hier dominiert der elektronische Einfluss. Mit den gleichen Oxalamidinatlignanden wie in den Komplexen **22-24** koordiniert, wurden mit  $\text{PMe}_3$  unter normalen Reaktionsbedingungen jeweils nur dreifach koordinierte Kupfer(I)-Zentren gefunden, wie Röntgenkristallstrukturanalysen ausweisen. Durch geeignete Manipulationen gelang es auch, den Komplex **26** darzustellen, in welchem die beiden Metalle von je zwei Phosphinliganden koordiniert sind. Die Verbindung **26** zeichnet sich durch extrem labile Bindung zweier  $\text{PMe}_3$ -Liganden aus.

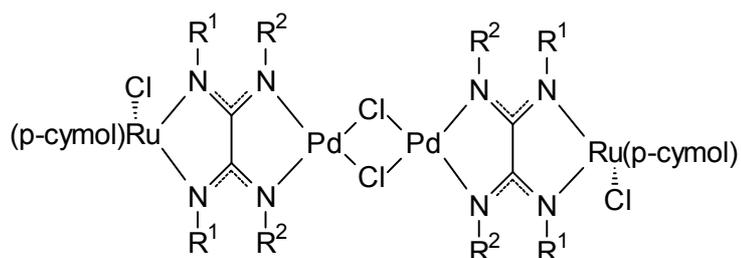


8. Die  $\text{PPh}_3$ -substituierten Kupfer(I)-Komplexe erweisen sich gegenüber Ligandaustauschreaktionen als überraschend stabil. Die Reaktion des Metalloliganden **14** mit der Verbindung **24** liefert aber ein Produkt als Ergebnis einer unerwarteten Umlagerungsreaktion. Der binucleare Palladiumkomplex **29** konnte isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden.



**29**

9. Bei der Umsetzung der (p-Cymol)Ru-tetra(aryl)-oxalamidin-chlorid-Verbindungen **7** und **8** mit Bis(acetylacetonato)-palladium(II) können die tetranuclearen bimetalischen Ru/Pd-Komplexe **30** und **31** in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper konnten durch Röntgenkristallstrukturanalysen gesichert werden.



**30:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = p-Tolyl

**31:** R<sup>1</sup> = p-Tolyl; R<sup>2</sup> = Mesityl

10. Die binuclearen Ni(II)-Komplexe **19**, **20** und **21** wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Kumada-Kreuzkupplung getestet. Alle drei Verbindungen zeigen relativ gute Aktivität. Interessanterweise sind die Präkatalysatoren **19** und **20** aktiver als der metallorganische Komplex **21**. Bei einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:500 liefern **19** und **20** in 48 h einen nahezu vollständigen Umsatz bei selektiver Bildung des Kupplungsproduktes. Die Katalysatorkonzentration kann herabgesetzt werden, wenn längere Reaktionszeiten in Kauf genommen werden.

11. Die tetranuclearen bimetalischen Komplexe **30** und **31** erwiesen sich aktive Präkatalysatoren in der Heck-Kupplung von p-Bromacetophenon mit Acrylsäure-n-butylester. So konnten ohne Optimierung der Katalyseparameter Umsatzzahlen von 80000 erreicht werden, bei hoher Selektivität zu Gunsten des trans-Produktes. Auch für das Substratpaar p-Chlorbenzaldehyd/Styrol konnten beachtliche TON von bis zu 16000 erreicht werden, die nur wenig hinter den besten, bis heute

publizierten Systemen zurückstehen. Eine Optimierung wurde bisher nicht vorgenommen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Arbeitstechnik

Alle Arbeiten, soweit nicht anders vermerkt, wurden mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas durchgeführt.<sup>[95]</sup> THF, Ether und alle Kohlenwasserstoffe wurden ketylgetrocknet und destilliert, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> wurden von CaH<sub>2</sub> abdestilliert, die anderen Lösungsmittel über Molsieb A4 getrocknet und ebenfalls frisch destilliert.

### 4.2. Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Fluka, Merck, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Metallausgangskomponenten CuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[96]</sup>, NiBr<sub>2</sub>(THF)<sub>1,67</sub>, CuCl (wasserfrei), Pd(acac)<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(ACN)<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub><sup>[90]</sup> und (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Me)Cl<sup>[64,65]</sup> wurden entsprechend den Literaturvorschriften dargestellt und charakterisiert.

### 4.3. Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma BRUKER AC 200 (<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: 81 MHz) und AC 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100 MHz) vermessen. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die angegebenen chemischen Verschiebungen immer auf die Frequenzen des AC 200 und der Messung bei Raumtemperatur.

Die Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem PERKIN-ELMER-System 2000 FT-IR. Alle Proben wurden als Nujolverreibung gemessen.

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden mit einem Gerät des Typs Kappa CCD der Firma NONIUS bzw. mit dem ENRAF NONIUS CAD 4 aufgenommen.

Die Elementarzusammensetzungen wurden mit dem Gerät LECO CHNS-932 bestimmt. Die Halogengehaltsbestimmung erfolgte mittels argentometrischer Titration mit M/50 AgNO<sub>3</sub>-Lösung. Metallwerte wurden soweit erfolgt nach Aufschluss der Substanzen und anschließender komplexometrischer Titration bestimmt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK durchgeführt, als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet.

#### **4.4. Synthese der Liganden**

##### 4.4.1. Synthese der Oxalsäureamide

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1:

Das entsprechende Amin wird in Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit dem Oxalylchlorid versetzt, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildet und HCl-Gas entweicht (Abzug!). Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 1-2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, um das restliche HCl-Gas zu vertreiben, anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, mit reichlich Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Für alle hier beschriebenen Oxalsäureamide werden Ausbeuten um die 90 % erhalten.

N,N'-Bis(phenyl)-Oxalsäureamid C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (242,3)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm)= 7,15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,3 Hz, 2 H, p-H-Phenyl), 7,37 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,8 Hz, 4 H, m-H-Phenyl), 7,85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,8 Hz, 4 H, o-H-Phenyl), 10,83 (s, 2 H, -NH)

N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalsäureamid C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (268,3)

C: 72,48 (ber. 71,60) H: 6,33 (6,01) N: 10,44 (10,58) %.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,27 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl) 7,16; 7,72 ( $2d_{AA'BB'}$ ,  $^3J_{H-H}$ = 8,4 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl), 10,72 (s, 2 H, -NH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,4 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 120,3; 129,0 (-CH-Tolyl), 133,6; 135,1 ( $C_{\text{quart.}}$ -Tolyl), 158,4 (C=O)

N,N'-Bis(mesityl)oxalsäureamid C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (324,4)

C: 74,15 (ber. 74,04) H: 7,46 (7,93) N: 8,64 (8,70) %

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,11-2,23 (m, 18 H, -CH<sub>3</sub>) 6,60 (s, 2 H, -CH-Mesityl), 6,91 (s, 2H, -CH-Mesityl), 10,15 (s, 2 H, -NH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 17,8; 20,4 (-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128,2 (-CH-Mesityl), 131,5-134,6 ( $C_{\text{quart.}}$ -Mesityl), 158,9 (-C=O)

#### 4.4.2. Synthese der Oxalylimidoylchloride

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2:

Das Oxalsäureamid wird zusammen mit 2 Äquivalenten  $\text{PCl}_5$  (10 % Überschuss) in 200 ml trockenem Toluol suspendiert und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis eine klare, gelbe Lösung entstanden ist und kein HCl-Gas mehr entweicht. Nachdem noch eine weitere Stunde erhitzt wurde, wird das entstandene Toluol/ $\text{POCl}_3$ -Gemisch abdestilliert und der gelbe Rückstand mit n-Heptan extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisiert das Produkt beim Abkühlen in Form großer gelber Nadeln.

N,N'-Bis(phenyl)oxalylimidoylchlorid C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (277,2)

Ausbeuten: 70-80 %. C: 60,78 (ber. 60,67) H: 3,15 (3,64) N: 10,23 (10,11) %.

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 7,10 (m, 4 H, o-H-Phenyl), 7,26 (m, 2 H, p-H-Phenyl), 7,44 (m, 4 H, m-H-Phenyl)

N,N'-Bis(p-tolyl)oxalylimidoylchlorid C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (305,2)

Ausbeuten: 80-90 %. C: 58,67 (ber. 62,97) H: 4,58 (4,62) N: 8,49 (9,18) Cl: 21,85 (23,23) %.

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm)= 2,38 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl) 7,06; 7,24 ( $2d_{AA'BB'}$ ,  $^3J_{H-H}$ = 8,2 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 21,1 (- $\text{CH}_3$ -Tolyl), 120,9; 129,5 (-CH-Tolyl), 136,8; 143,1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Tolyl)

N,N'-Bis(mesityl)oxalylimidoylchlorid  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (361,3)

Ausbeute: 75 %. C: 62,60 (ber. 66,48) H: 6,45 (6,14) N: 7,48 (7,75) Cl: 15,62 (19,62) %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,10 (s, 12 H, o- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2,30 (s, 6 H, p- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 6,92 (s, 4 H, -CH-Mesityl)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 17,6; 19,2; 20,8 (- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 128,7; 129,9 (-CH-Mesityl), 125,3; 126,0; 132,0; 134,7; 138,4; 138,8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

#### 4.4.3. Darstellung der Oxalamidine 1-4

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3:

Das Oxalylimidoylchlorid wird in 200 ml Toluol gelöst und mit 2 Äquivalenten Amin und 2,2 Äquivalenten Triethylamin 2-4 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen  $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$  abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingeeengt und über Nacht bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der gebildete, meist gelb gefärbte, Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem n-Heptan gewaschen und anschließend mit n-Heptan am Rückfluss extrahiert. Das aus der Extraktionslösung ausgefallene Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

#### Synthese von Tetra(phenyl)-oxalamidin 1

Die Reaktion von 20,5 g (0,074 mol) N,N'-Bis(phenyl)-oxalylimidoylchlorid mit 13,79 g (0,148 mol) Anilin und 16,48 g (0,163 mol)  $\text{NEt}_3$  nach AAV3 liefert das Produkt in Form eines gelben Pulvers. Ausbeute: 26 g (95 %).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (390,5) C: 79,82 (ber. 79,97) H: 6,03 (5,68) N 14,06 (14,35) %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 6,48 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 4 H, -CH-Phenyl), 6,84-7,11 (m, 8 H, -CH-Phenyl), 7,26 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$  Hz, 4 H, -CH-Phenyl) 7,79 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$  Hz, 4 H, o-H-Phenyl), 9,79 (s, 2 H, -NH)

$^{13}\text{C}$ -NMR (PENDANT, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 119,3; 121,5 (o-CH-Phenyl), 122,1 (p-CH-Phenyl), 127,9; 128,4 (m-CH-Phenyl), 140,3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Phenyl), 147,6 (ipso-C-imin), 148,8 (C-Brücke)

MS (CI):  $m/z$ = 391  $[\text{M}+1]^+$  (100 %)

### Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **2**

2,25 g (7,4 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalylimidoylchlorid werden mit 1,58 g (14,8 mmol) p-Toluidin und 1,49 g (14,8 mmol) Triethylammin nach AAV 3 umgesetzt. Nach der Extraktion erhält man das Produkt in Form schwach gelb gefärbter Blättchen. Ausbeute: 2,05 g (62,1 %).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4$  (446,6). C: 80,16 (ber. 80,68) H: 6,54 (6,77) N: 12,33 (12,55) %.

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,18; 2,22 (2s, 6 H jedes,  $-\text{CH}_3$ -Tolyl) 6,42; 6,86 ( $2d_{\text{AA}'\text{BB}'}$ ,  $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,8 Hz, 4 H jedes,  $-\text{CH}$ -Tolyl), 7,04; 7,66 ( $2d_{\text{AA}'\text{BB}'}$ ,  $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,9 Hz, 4 H jedes,  $-\text{CH}$ -Tolyl), 9,58 (s, 2 H, NH)

$^{13}\text{C}$ -NMR (PENDANT, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,4 ( $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 119,3; 121,4; 128,3; 128,7 ( $-\text{CH}$ -Tolyl), 130,4; 130,6 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ - $\text{CH}_3$ ), 137,9 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ -NH), 146,5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ =N), 147,8 (C-Brücke)

MS (EI):  $m/z$ = 446  $[\text{M}]^+$  (100 %)

IR:  $3270\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ),  $1639\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ )

### Synthese von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3**

Die Reaktion von 29,85 g (0,098 mol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalylimidoylchlorid mit 70 g (0,52 mol) Mesidin und 40 g (0,4 mol)  $\text{NEt}_3$  benötigt aufgrund des sterischen Anspruchs desamins eine wesentlich längere Reaktionszeit von ca. 8 h, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ausbeute: 40 g (81 %).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4$  (502,7). C: 81,23 (ber. 81,23) H: 7,71 (7,62) N 11,07 (11,15) %.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,07-2,43 (m, 24 H,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 6,51-6,80 (m, 12 H,  $-\text{CH}$ -Mesityl), 8,98 (breit, 2 H, NH)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 18,5; 20,5; 20,6 ( $-\text{CH}_3$ ), 121,7; 122,1; 127,7; 129,0 ( $-\text{CH}$ ), 132,3; 132,8; 133,5; 143,2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 143,6 (C-Brücke)

MS (EI):  $m/z$ = 502  $[\text{M}]^+$  (100 %), 487  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$

IR:  $3284, 3244\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ),  $1639\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ )

#### Darstellung von Tetra(mesityl)-oxalamidin **4**

In Abwandlung der AAV3 wurde in Xylol als Lösungsmittel und mit großem Überschuss an Triethylamin gearbeitet, um die Bildung des Oxalamidin-hydrochlorids zu verhindern. Ein Ansatz von 30 g (0,08 mol) N,N'-Bis(mesityl)-oxalylimidoylchlorid mit 67,5 g (0,5 mol) Mesidin und 101 g (1 mol) NEt<sub>3</sub> lieferte das Produkt als weißes Pulver. Ausbeute: 21,3 g (45,8 %).

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub> (558,8) C: 79,35 (ber. 81,67) H: 8,78 (8,30) N: 9,77 (10,03) %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 2,08; 2,13 (2s, 36 H, -CH<sub>3</sub>-Mesityl), 6,58 (s, 8 H, -CH-Mesityl)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 18,7; 20,6 (-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128,1 (-CH-Mesityl), 147,1 (C<sub>quart.</sub>)

MS (CI): m/z= 559 [M]<sup>+</sup> (100 %)

IR: 3327 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NH</sub>), 1634 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=N</sub>)

#### 4.4.4. Darstellung des Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidins **5**

100 ml THF wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden etwa 100 ml Ammoniak zukondensiert, anschließend wurden 7,96 g (0,026 mol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalylimidoylchlorid, gelöst in 100 ml THF, im Verlauf von 2 h zugetropft, so dass die Temperatur - 50 °C nicht überschritt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten, anschließend unter Rühren über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich das überschüssige Ammoniak-Gas verflüchtigte. Der ausgefallene weiße Niederschlag von NH<sub>4</sub>Cl wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und erneut filtriert. Einengen und versetzen mit n-Heptan lieferte die erste Fraktion des Produktes als farblose Nadeln. Eine zweite Fraktion konnte gewonnen werden, indem die gesammelten Rückstände mit Methylenchlorid extrahiert wurden. Ausbeute: 4,6 g (65 %).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (266,4) C: 71,90 (ber. 72,15) H: 6,75 (6,81) N: 20,87 (21,04) %.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 2,38 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 6,07 (breit, 4 H, -NH<sub>2</sub>), 6,87; 7,09 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,1 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,8 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 122,0; 130,3 (-CH-Tolyl), 132,3 (C<sub>quart.</sub>-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 148,2 (ipso-C-imin), 150,5 (C-Brücke)  
MS (EI): m/z (%)= 266 [M]<sup>+</sup> (100), 251 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (16), 133 [M/2]<sup>+</sup> (57)  
IR: 3425/3301 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1633 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{C=N}}$ )

#### 4.4.5. Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **6**

Die Darstellung von **6** wurde nach einer Vorschrift von *Liesicke*<sup>[47]</sup> durchgeführt, die leicht modifiziert wurde. Dazu wurden 2,12 g (6,7 mmol) NaPPh<sub>2</sub>(dx) in THF (60 ml) und 1,0 g (3,3 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalylimidoylchlorid ebenfalls in THF (80 ml) gelöst und beide Lösungen auf -78 °C gekühlt. Die Natriumphosphid-Lösung wurde mittels einer Kanüle zu der Imidoylchloridlösung zugegeben. Die entstandene braune Reaktionslösung wurde unter Rühren über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die klare gelbe Lösung wurde am nächsten Tag zur Trockne eingeeengt, der resultierende hellgelbe Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Zur Abtrennung des ausgefallenen NaCl wurde über eine mit Kieselgur belegte Fritte filtriert, das Filtrat auf 20 ml eingeeengt und mit 30 ml Diethylether versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde über Nacht bei -25 °C aufbewahrt, der gebildete Niederschlag filtriert, zwei mal mit je 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **6** wurde als hellgelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 1,25 g (66 %).

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (604,7) C: 79,16 (ber. 79,45) H: 5,71 (5,67) N: 4,56 (4,63) %.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 1,98 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 6,08; 6,57 (2d<sub>AA'BB'</sub>,  $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,0 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl), 7,10-7,28 (m, 20 H, -CH-Phenyl)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,7 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 120,0; 128,1; 129,0; 130,0; 135,5 (-CH<sub>aromat.</sub>), 135,3; 136,3; 136,7 (-C<sub>quart.</sub>), 148,5 (C-Brücke)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 4,62 (s, -PPh<sub>2</sub>)

MS (DEI): m/z= 604 [M]<sup>+</sup> (3 %), 302 [M/2]<sup>+</sup> (100 %)

#### 4.5. Darstellung der mononuclearen Metallkomplexe mit den Liganden 1-6

##### 4.5.1. Darstellung von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-chlorid **7**

0,89 g (1,46 mmol) [(p-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurden in 30 ml Toluol suspendiert und mit einer Lösung von 1,30 g (2,92 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **2** in Toluol (30 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h am Rückfluss erhitzt, beim Abkühlen schieden sich orangerote Kristalle aus der Lösung ab, die abfiltriert, mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Durch Umkristallisation aus siedendem Toluol konnte die Substanz in einkristalliner Form erhalten werden. Ausbeute: 1,75 g (79 %).

C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ru (752,8) C: 63,52 (ber. 63,82) H: 6,23 (5,89) N: 7,05 (7,44) Cl: 9,24 (9,42) %.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 1,15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 2,09; 2,18 (2s, 6 H jedes, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 2,27 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 2,50 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 7,0 Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 4,57; 4,62 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,2 Hz, 2 H jedes, -CH-Cymol), 6,64; 6,76 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,3 Hz, 6 H jedes, -CH-Tolyl), 7,02; 7,60 (breit, 2 H jedes, -CH-Tolyl), 12,83 (s, 2 H, -NH).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 15,5 (-CH<sub>3</sub>-Cymol), 20,9 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 22,6 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 31,0 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 84,8; 86,5 (CH-Cymol), 102,0; 104,3 (C<sub>quart.</sub>-Cymol), 123,9; 126,2; 128,6; 129,3 (-CH-Tolyl), 124,7; 126,3 (-C-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 138,3 (NH-C-Tolyl), 148,8 (=N-C-Tolyl), 155,6 (C-Brücke).

MS (ESI in THF): m/z (%)= 716 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>, 680 (20) [M-2Cl]<sup>+</sup>.

IR: 3237; 3185; 3126 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NH</sub>)

##### 4.5.2. Darstellung von (p-Cymol)Ru(Cl)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-chlorid **8**

Die Darstellung erfolgte analog Verbindung **7**. Bei der Reaktion von 0,43 g (0,70 mmol) [(p-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit 0,71 g (1,40 mmol) Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** in Toluol und anschließender Konzentration der Mutterlauge auf 20 ml wurde **8** als orangefarbenes Pulver erhalten. Ausbeute: 0,86 g (76 %).

C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ru (808,9) C: 65,39 (ber. 65,33) H: 6,58 (6,48) N: 7,18 (6,93) %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm)= 1,19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymene), 2,10; 2,15 (2s, 18 H, -CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2,20 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 2,39 (s, 6

H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl) 2,65 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,9 Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 4,21; 4,35 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,2 Hz, 2 H jedes, -CH-Cymol), 6,43; 6,53 (2s, 2 H jedes, -CH-Mesityl), 6,78; 6,82 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,3 Hz, 6 H, -CH-Tolyl), 7,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,1 Hz, 2 H, -CH-Tolyl), 11,41 (s, 2 H, -NH).

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm)= 19,0 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 19,5 (-CH<sub>3</sub>-Cymol), 19,6; 20,8 (-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 22,6 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 30,9 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 84,9; 85,1 (CH-Cymol), 100,6; 105,1 (C<sub>quart.</sub>-Cymol), 121,4; 123,8; 128,5 (-CH-Tolyl), 128,7; 129,1 (-CH-Mesityl), 131,6; 134,4; 136,0; 136,3 (C<sub>quart.</sub>) 137,1 (NH-C-Mesityl), 148,1 (=N-C-Tolyl), 154,0 (C-Brücke).

MS (ESI in THF): m/z (%)= 773 [M-Cl]<sup>+</sup> (100), 738 [M-2Cl]<sup>+</sup> (62)

IR: 3231; 3177 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NH</sub>)

#### 4.5.3. Synthese von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-tetrafluoroborat **9**

300 mg (0,40 mmol) der Verbindung **7** wurden in 20 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge (44 mg) NaBF<sub>4</sub> versetzt. Die Mischung wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und auf 5 ml eingeeengt. Nach Stehenlassen bei -25 °C kristallisierten orange Nadeln, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 255 mg (80 %).

C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub>BclRu (804,2) C: 58,63 (ber. 59,74) H: 5,43 (5,52) N: 6,53 (6,97) %.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 1,15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 2,10 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 2,19 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 2,63 (m, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 6,8 Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 4,63 (s, 4 H, -CH-Cymol), 6,69; 6,84; 6,96; 7,17; 7,50 (vier breite Signale, ein s, 16H insgesamt, -CH-Tolyl), 9,05 (s<sub>breit</sub>, 2 H, -NH).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 15,9 (-CH<sub>3</sub>-Cymol), 20,7 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 22,5 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 31,7 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 84,7; 87,3 (CH-Cymol), 102,0; 104,3 (C<sub>quart.</sub>-Cymol), 123,7; 128,8 (-CH-Tolyl), 134,2 (-C-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 136,5 (NH-C-Tolyl), 149,7 (=N-C-Tolyl), 156,7 (C-Brücke).

#### 4.5.4. Synthese von (p-Cymol)Ru(Cl)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-trifluoracetat **10**

250 mg (0,33 mmol) von **7** und die äquimolaren Menge Ag(OOCCF<sub>3</sub>) wurden vorgelegt und mit 20 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, anschließend vom ausgefallenen AgCl abfiltriert und zur Trockne eingeeengt.

Der orange Niederschlag wurde mit 5 ml heißem Toluol aufgenommen, nach dem Abkühlen wurden orange Kristalle erhalten. Ausbeute: 260 mg (95 %).

$C_{42}H_{44}N_4F_3O_2ClRu$  (830,4) C: 60,01 (ber. 60,75) H: 5,13 (5,33) N: 6,44 (6,75) %.

$^1H$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 1,15 (d,  $^3J_{H-H}$ = 6,9 Hz, 6 H, -CH(CH $_3$ ) $_2$ -Cymol), 2,10 (s, 12 H, -CH $_3$ -Tolyl), 2,18 (s, 3 H, -CH $_3$ -Cymol), 2,51 (m,  $^3J_{H-H}$ = 6,8 Hz, 1H, -CH(CH $_3$ ) $_2$ -Cymol), 4,58; 4,64 (2 $d_{AA'BB'}$ ,  $^3J_{H-H}$ = 4,3 Hz, 2 H jedes, -CH-Cymol), 6,43; 6,53 (2s, 2 H jedes, -CH-Tolyl) 6,67; 6,87; 7,56 (m, 16 H insgesamt, -CH-Tolyl), 11-12 (sehr breit, 2 H, -NH).

$^{13}C$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 18,9 (-CH $_3$ -Cymol), 20,7 (-CH $_3$ -Tolyl), 22,5 (-CH(CH $_3$ ) $_2$ -Cymol), 31,7 (-CH(CH $_3$ ) $_2$ -Cymol), 84,7; 87,3 (CH-Cymol), 102,0; 104,3 ( $C_{quart.}$ -Cymol), 123,7; 128,8 (-CH-Tolyl), 134,1 (-C-CH $_3$ -Tolyl), 135,4 (CF $_3$ COO) 136,5 (NH-C-Tolyl), 149,7 (=N-C-Tolyl), 156,7 (C-Brücke).

#### 4.5.5. Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-tetrafluoroborat **11**

0,34 g (1,1 mmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat wurden in 20 ml Toluol suspendiert und mit einer Lösung von 0,49 g (1,1 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin in 40 ml Toluol versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlug sofort nach rot um. Nach einstündigem Rühren wurden 0,58 g (2,2 mmol) Triphenylphosphin gelöst in 20 ml Toluol zugetropft und die Mischung für 2 h am Rückfluss erhitzt. Die erhaltene klare orange Lösung wurde über Nacht bei  $-25$  °C aufbewahrt, der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Ausbeute: 0,79 g (64%).

$C_{66}H_{60}N_4F_4P_2BCu$  (1121,5) C: 71,42 (ber. 70,68), H: 5,64 (5,39) N: 4,90 (5,00) %.

$^1H$ -NMR (CD $_2$ Cl $_2$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 2,18 (s, 6 H, -CH $_3$ -Tolyl), 2,26 (s, 6 H, -CH $_3$ -Tolyl), 6,07; 6,84 (2  $d_{AA'BB'}$ ,  $^3J_{H-H}$ = 8,2 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl), 6,66 (d,  $^3J_{H-H}$ = 8,3 Hz, 4 H, -CH-Tolyl), 6,85 (m, 16 H, -CH-Tolyl/Phenyl), 7,20 (t,  $^3J_{H-H}$ = 7,8 Hz, 18 H, -CH-Phenyl), 7,40 (t,  $^3J_{H-H}$ = 7,5 Hz, 6 H, p-CH-Phenyl)

$^{13}C$ -NMR (CD $_2$ Cl $_2$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 20,8; 20,9 (2 s, -CH $_3$ -Tolyl), 121,3; 123,0; 125,6; 129,1; 129,3 ; 129,5; 130,4; 133,8 (-CH $_{aromat.}$ ), 128,5; 132,5; 135,0; 143,3 ( $C_{quart.}$ ), 149,8 (C-Brücke).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CD $_2$ Cl $_2$ ):  $\delta$ (ppm)= 1,43 ( $s_{breit}$ )

MS (ESI in THF):  $m/z$  (%) = 1017  $[M-BF_4-CH_3]^+$  (5), 773  $[M-BF_4-C_{18}H_{15}P]^+$  (5), 447  $[M-C_{36}H_{30}P_2Cu-BF_4+H]^+$  (100)

IR: 3385; 3291 (v-NH)

#### 4.5.6. Synthese von Tetra(mesityl)-oxalamidin-triphenylphosphin-kupfer(I)-tetrafluoroborat **12**

0,80 g (2,61 mmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat wurden zusammen mit 1,46 g (2,61 mmol) Tetra(mesityl)-oxalamidin in 40 ml Toluol vorgelegt und 20 min gerührt, bis die Kupferkomponente fast vollständig in Lösung gegangen war. Zu der klaren roten Lösung wurden 0,69 g (2,61 mmol) Triphenylphosphin in 30 ml Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung für 4 h am Rückfluss erhitzt. Die sich bildende klare gelbbraune Lösung wurde auf 20 ml eingeeengt, tropfenweise mit n-Hexan bis zur beginnenden Kristallisation versetzt und über Nacht bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der abgeschiedene gelbe kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zwei Mal mit je 20 ml n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus wenig Toluol erhalten werden. Ausbeute: 2,36 g (93 %).

$C_{56}H_{61}N_4F_4BPCu$  (971,5) C: 69,47 (ber. 69,24) H: 6,55 (6,33) N: 6,08 (5,77) %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2,07-2,19 (m, 36 H,  $-CH_3$ -Mesityl), 6,66 ( $S_{\text{breit}}$ , 8 H,  $-CH$ -Mesityl), 6,85 (m,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 6 H,  $-CH$ -Phenyl), 7,15 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 6 H,  $-CH$ -Phenyl), 7,35 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz, 3 H, p- $-CH$ -Phenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 18,5; 20,6 ( $-CH_3$ -Mesityl), 128,9; 129,0; 130,8; 133,0; 133,1 ( $-CH$ -Mesityl/Phenyl), 128,4; 130,0; 130,4; 135,0 ( $-C_{\text{quart.}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 15,2 ( $PPh_3$ )

MS (ESI in THF):  $m/z$  (%) = 883  $[M-BF_4]^+$  (100), 621  $[M-BF_4-PPh_3]^+$  (8)

IR: 3353; 3296 (v-NH)

#### 4.5.7. Synthese von Tetra(phenyl)-oxalamidin-trichloro-vanadium(III)-tetrahydrofuran **13**

1,55 g (4,15 mmol)  $VCl_3(THF)_3$  wurden in 20 ml THF vorgelegt und mit einer Lösung von 1,62 g (4,15 mmol) Tetra(phenyl)-oxalamidin **1** in 20 ml THF versetzt. Nach einer Stunde Rühren hatte sich eine klare tiefrote Lösung gebildet, die anschließend mit 80

ml Diethylether versetzt wurde. Der ausgefallene mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle konnten aus der Mutterlauge in der Kälte (-25°C) erhalten werden. Ausbeute: 2,20 g (86%).

$C_{30}H_{30}N_4Cl_3OV$  (619,9) C: 56,64 (ber. 58,13) H: 4,97 (4,88) N: 8,47 (9,04) %.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 548 (1)  $[M-C_4H_8O]^+$ , 296 (57)  $[M-C_{10}H_{13}Cl_3OV]^+$

IR: 3274; 3154 ( $\nu_{NH}$ ), 1636 ( $\nu_{C=N}$ )

#### 4.5.8. Darstellung von Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-dichloro-palladium(II) **14**

0,86 g (3,23 mmol) Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **5** wurden in 50 ml THF gelöst und zu einer Suspension von 0,84 g (3,23 mmol)  $PdCl_2(ACN)_2$  in 50 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene orange Niederschlag abfiltriert, mit 50 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein hell oranges Pulver erhalten, das aus heißem DMF umkristallisiert wurde. Ausbeute: 1,06 g (85 %).

$C_{16}H_{18}N_4Cl_2Pd$  (443,7) C: 43,18 (ber. 43,31) H: 4,22 (4,19) N: 12,20 (12,63) Cl: 15,90 (15,98) %.

$^1H$ -NMR (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  (ppm) = 2,29 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 7,02; 7,16 (2d<sub>AA'BB'</sub>,  $^3J_{H,H}$  = 8,2 Hz, 8 H, -CH-Tolyl), 7,38 (breit, 4 H, -NH<sub>2</sub>)

$^{13}C$ -NMR (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  (ppm) = 20,9 (-CH<sub>3</sub>), 125,2; 130,0 (-CH-Tolyl), 132,7 (C<sub>quart.</sub>-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 141,8 (=N-C<sub>quart.</sub>-Tolyl), 160,1 (C-Brücke)

MS (FAB in dmba):  $m/z$  (%) = 407  $[M-Cl]^+$  (6), 372  $[M-2Cl]^+$  (13)

#### 4.5.9. Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien-triphenylphosphin-kupfer(I)-chlorid **15**

Zu einer Lösung von 369 mg (0,6 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **6** in 60 ml THF wurden 539 mg (0,6 mmol)  $CuCl(PPh_3)_3$ , gelöst in 40 ml THF, unter Rühren zugegeben, wobei sofort ein Farbumschlag nach tiefrot beobachtet werden konnte. Die klare Lösung wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, auf 10 ml eingeeengt und tropfenweise mit 30 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene rote mikrokristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden

aus der Mutterlauge durch Stehenlassen bei -25 °C erhalten. Ausbeute: 413 mg (70 %).

$C_{58}H_{49}N_2P_3ClCu$  (966,0) C: 72,14 (ber. 72,12) H: 5,26 (5,11) N: 2,70 (2,90) Cl: 3,67 (3,67) %.

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,16 (s, 6 H,  $-CH_3$ -Tolyl), 5,58 (m, 4 H,  $-CH$ -Tolyl), 6,57 (m, 4 H,  $-CH$ -Tolyl), 7,17-7,40 (m, 35 H,  $-CH$ -Phenyl)

$^{13}C$ -NMR( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,7 ( $-CH_3$ -Tolyl), 119,0; 119,9; 129,9; 129,7; 131,6; 134,9 ( $-CH_{aromat.}$ ), 135,7; 136,7; 137,5; 148,8 ( $C_{quart.}$ )

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  (ppm)= -5 - +5 ppm (breit,  $-PPh_3$ )

#### 4.6. Binucleare Oxalamidinato-at-Komplexe

##### 4.6.1. Synthese von Di[tris(tetrahydrofuran)-lithium]-tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[(dibromo)-cobaltat(II)] **16**

141 mg (0,36 mmol) Tetra(phenyl)-oxalamidin wurden in 15 ml THF gelöst, bei  $-78^\circ C$  wurden 2 Äquivalente Methyllithiumlösung zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde die klare gelbe Lösung mittels Kanüle zu einer Lösung von 228 mg (0,72 mmol)  $CoBr_2(THF)_{1,33}$  in 20 ml THF getropft, wobei ein Farbumschlag nach tiefgrün beobachtet werden konnte. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, nach Stehenlassen bei  $-25^\circ C$  über zwei Tage hatte sich ein grüner mikrokristalliner Niederschlag gebildet, der abfiltriert und vorsichtig im Vakuum getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge konnten nach weiterer Aufbewahrung bei  $-25^\circ C$  Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 320 mg (64%).

$C_{54}H_{76}N_4O_7Br_4Li_2Co_2$  (1336,4) C: 46,97 (ber. 48,24) H: 5,40 (5,70) N: 4,18 (4,17) Br: 27,69 (23,77) %.

##### 4.6.2. Darstellung der Cobalt-analogen Nickel-Komplexe **17** und **18**

Die Synthese der Verbindungen wird analog unter 4.6.1. beschrieben durchgeführt. Aus der Mutterlauge können ebenfalls Einkristalle erhalten werden. Die Nickelverbindungen sind jedoch nur in THF-haltigen Lösungen stabil und zersetzen

sich sofort bei Solvenzwchsel oder Versuch der Trocknung unter Abspaltung von THF und vermutlich LiBr. Deshalb war es nicht möglich, außer den beschriebenen Strukturmotiven, weitere analytische Daten zu erhalten.

#### **4.7. Darstellung von binuclearen neutralen Oxalamidinatkomplexen mit Nickel(II)**

AAV4: Synthese von Triphenylphosphin-stabilisierten binuclearen Ni(II)-Komplexen

Eine Lösung des Oxalamidins in THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 2 Äquivalenten Methyllithiumlösung versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen, anschließend wird die klare, meist gelb gefärbte Lösung zu der entsprechenden Menge  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  in THF hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wird der ausgefallene braune mikrokristalline Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Reinigung kann durch Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Zugabe von Pentan bis zur beginnenden Kristallisation erfolgen. Nach Stehen bei  $-25^{\circ}\text{C}$  werden braune paramagnetische Kristalle erhalten.

##### 4.7.1. Synthese von Tetra(phenyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin-nickel(II)-bromid) **19**

Die Umsetzung von 0,37 g (0,96 mmol) Tetra(phenyl)-oxalamidin mit Methyllithium und nachfolgend 1,42 g (1,91 mmol)  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_3$  nach AAV4 liefert die Verbindung **19** als braunen feinkristallinen Niederschlag. Ausbeute: 0,96 g (76%).

$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Br}_2\text{P}_2\text{Ni}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (1334,5) C: 62,83 (ber. 63,00) H: 5,01 (4,99) N: 4,12 (4,20) Br: 12,35 (11,97) Ni: 9,73 (9,85) %.

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -25...-23,5 (breit, 8 H, -CH-Phenyl), -13 (breit, 4 H, -CH-Phenyl), -4,5 ( $s_{\text{breit}}$ , 18 H, -CH- $\text{PPh}_3$ ), 13,5 ( $s_{\text{breit}}$ , 12 H, -CH- $\text{PPh}_3$ ), 22...24 (breit, 8 H, -CH-Phenyl)

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 666  $[\text{M}-2\text{PPh}_3]^+$  (35), 526  $[\text{M}-2\text{PPh}_3-\text{NiBr}]^+$  (30)

#### 4.7.2. Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin-nickel(II)-bromid) **20**

0,37 g (0,96 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin wurden nach Deprotonierung mit Methyllithium mit 1,42 g (1,92 mmol) NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach AAV4 zur Reaktion gebracht. Die oben beschriebene Aufarbeitung des Ansatzes lieferte ein braunes Pulver, das aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0,75 g (63 %).

C<sub>66</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> (1246,4) C: 63,56 (ber. 63,60) H: 4,73 (4,69) N: 4,33 (4,50) Br: 14,37 (12,82) Ni: 10,19 (9,42) %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= -24,8 (s<sub>breit</sub>, 4 H, -CH-Tolyl), -14,0 (breit, 4 H, -CH-Tolyl), -4,0 (s, 18 H, -CH-PPh<sub>3</sub>), 14,5 (s, 12 H, -CH-PPh<sub>3</sub>), 22,0 (s, 4 H, -CH-Tolyl), 24,0 (s, 4 H, -CH-Tolyl), 35,5 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl)

MS (FAB): m/z (%)= 984 [M-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (0,01), 720 [M-2PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (0,04)

#### 4.7.3. Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[trimethylphosphin-methylnickel(II)] **21**

Analog AAV4 wurden 0,89 g (2,0 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin, gelöst in 40 ml THF, mit Methyllithium deprotoniert. Die entstandene Lösung wurde bei -78 °C zu einer Lösung von 1,04 g (4,0 mmol) (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Me)Cl in 50 ml THF hinzugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die klare rote Lösung zur Trockne eingedunstet und der orange Rückstand nach Trocknen im Vakuum mit 30 ml Toluol aufgenommen. Die leicht trübe orangerote Lösung wurde filtriert und bei -25°C aufbewahrt. Es wurden orange Kristalle erhalten. Ausbeute: 0,70 g (47 %).

C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> (744,2) C: 58,41 (ber. 61,33) H: 6,54 (7,04) N: 7,23 (7,53) %.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= -1,45 (s, 6 H, Ni-CH<sub>3</sub>), 0,56 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>= 8,7 Hz, 18 H, -P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,08 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 6,46; 6,52 (2d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,0 Hz, 8 H jedes, -CH-Tolyl)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= -6,0 (s, Ni-CH<sub>3</sub>), 14,2 (d, J<sub>C-P</sub>= 25 Hz, -P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20,8 (s, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 124,8; 126,7 (C<sub>quart.</sub>-Tolyl), 127,7; 128,5 (-CH-Tolyl), 130,1 (C-Brücke)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= -13,26

MS (EI): m/z (%)= 668 [M-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 653 [M-P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (7), 590 [M-Ni(CH<sub>3</sub>)P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (64)

#### 4.8. Darstellung von $PPh_3$ -stabilisierten Oxalamidinat-Kupfer(I)-Komplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der  $[(PPh_3)_x-Cu(I)]_2$ -oxalamidinat-Komplexe AAV5:

Eine Lösung des Oxalamidins in THF wird bei  $-78^\circ C$  mit 2 Äquivalenten Methyllithiumlösung tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, dann wird sie zu einer Lösung von  $CuCl(PPh_3)_3$  in THF hinzugetropft, wobei sich tiefgelb gefärbte Lösungen bilden. Es wird über Nacht bei RT gerührt, anschließend kann entsprechend der Löslichkeit des entstandenen Komplexes aufgearbeitet werden.

##### 4.8.1. Synthese von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)] 22

Die Umsetzung von 0,50 g (1,12 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin mit 1,98 g (2,24 mmol)  $CuCl(PPh_3)_3$  nach AAV5 lieferte eine klare gelbe Lösung, die mittels Kälte destillation auf etwa 20 ml eingeeengt wurde. Zur Vervollständigung der Fällung wurde über Nacht bei  $-25^\circ C$  aufbewahrt, der erhaltene gelbe mikrokristalline Niederschlag abfiltriert, zwei Mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Gewinnung von Einkristallen wurde aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 1,70 g (94%).

$C_{102}H_{88}N_4P_4Cu_2 \cdot 1,5$  Diethylether (1620,8); C 74,50 (ber. 74,89) H 6,05 (5,99) N 3,14 (3,23) %.

$^1H$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 1,97 (s, 12 H, Tol- $CH_3$ ), 6,19 (s, 16 H, -CH-Tolyl), 7,0 – 7,3 (m, 60 H, -CH- $PPh_3$ )

$^{13}C$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 21,2 (s, - $CH_3$ -Tolyl), 124,7 (s, -CH-Tolyl), 128,2 – 129,9 (m, - $C_{aromat}$ ), 134,7 (d,  $^1J_{C-P}$  = 16,5 Hz, -C-Phenyl- $PPh_3$ ), 150,6 (s,  $C_{arom.}$ -N), 160,9 (s, C-Brücke)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,83 ( $S_{breit}$ )

MS (EI): m/z (%) = 445  $[M-C_{72}H_{60}P_4Cu_2]^+$  (28), 262  $[PPh_3]^+$  (100)

#### 4.8.2. Synthese von Triphenylphosphin-kupfer(I)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I) **23**

Analog der Verbindung **22** wurden 0,84 g (1,67 mmol) Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin nach Deprotonierung mit Methyllithium mit 2,96 g  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  in THF umgesetzt. Die gebildete klare gelbe Lösung wurde auf 20 ml eingeeengt und mit 20 ml Diethylether versetzt. Der über Nacht bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus heißem Toluol erhalten. Ausbeute: 2,0 g (85 %).

$\text{C}_{88}\text{H}_{81}\text{N}_4\text{P}_3\text{Cu}_2$  \* Diethylether (1414,7) C: 73,50 (ber. 74,22) H: 5,93 (6,16) N: 3,71 (3,76) %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,01; 2,06 (s, 24 H,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl/Tolyl), 6,00; 6,13 ( $2d_{\text{AA}'\text{BB}'}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$  Hz, 8 H,  $-\text{CH}$ -Tolyl), 6,26 (s, 4 H,  $-\text{CH}$ -Mesityl), 7,0-7,3 (m, 45 H,  $-\text{CH-PPH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 19,9 (s,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 20,7 (s,  $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 123,5 (s,  $-\text{CH}$ -Tolyl), 126,6-129,9 ( $-\text{C}_{\text{aromat.}}$ ), 134,5 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 15,8$  Hz,  $-\text{C-Phenyl-PPH}_3$ ), 149,4 (s,  $-\text{C}_{\text{arom.-N}}$ ), 158,7 (C-Brücke)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 1,14 ( $s_{\text{breit}}$ ,  $-\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$ ), 13,20 ( $s_{\text{breit}}$ ,  $-\text{Cu-PPH}_3$ )

MS (EI):  $m/z$  (%)= 1151 [ $\text{M-C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ ] $^+$ , 825 [ $\text{M-C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Cu}$ ] $^+$ , 563 [ $\text{M-C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Cu}$ ] $^+$  (1), 262 [ $\text{PPH}_3$ ] $^+$  (100)

#### 4.8.3. Synthese von Bis[(triphenylphosphin)-kupfer(I)]-tetra(mesityl)-oxalamidinat **24**

Die Reaktion von 0,56 g (1,0 mmol) Tetra(mesityl)-oxalamidin mit 1,76 g (2,0 mmol) der Kupferausgangsverbindung nach AAV5 lieferte nach beendeter Zugabe des lithiierten Liganden einen hellgelben Niederschlag, dessen Fällung durch Rühren über Nacht vervollständigt wurde. Nach der Filtration wurde das erhaltene Pulver mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Auflösen von 50 mg des Produktes in 200 ml siedendem Toluol und Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden Einkristalle erhalten. Ausbeute: 1,12 g (97%).

$\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}_2$  (1208,5) C: 73,37 (ber. 73,55) H: 6,32 (6,17) N: 4,53 (4,64) %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 2,00-2,11 (m, 36 H,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 6,56 (s, 8 H,  $-\text{CH}$ -Mesityl), 7,1-7,4 (m, 30 H,  $-\text{CH-PPH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm)= -0,79 (breit)

MS (EI): m/z (%)= 667 [M-C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (27), 619 [M-C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>Cu] (13), 603 [M-C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>Cu-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (37), 325 [Cu(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (100)

#### 4.9. Synthese von Trimethylphosphin-stabilisierten Kupfer(I)-oxalamidinat-komplexen

##### 4.9.1. Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] **25**

0,22 g (2,26 mmol) wasserfreies Kupfer(I)-chlorid wurden in THF (40 ml) suspendiert und mit 0,7 ml Trimethylphosphin versetzt, worauf sich eine klare farblose Lösung bildete. Zum Deprotonieren des Liganden wurden 0,50 g (1,13 mmol) Tetra(p-tolyl)-oxalamidin in 40 ml THF gelöst und bei -78 °C mit 2 Äquivalenten Methyllithium versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde diese Lösung zu der oben beschriebenen Kupfer(I)-chlorid/Trimethylphosphin-Mischung hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag nach orange beobachtet werden konnte. Nachdem über Nacht unter Rühren auf RT erwärmt wurde, wurde die Lösung zur Trockne eingedunstet, der gelb-orange Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgur klar filtriert. Das Filtrat wurde erneut bis auf 10 ml eingedunstet und mit 10 ml Diethylether versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei -25 °C wurde eine gelbe feinkristalline Verbindung erhalten, die isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0,72 g (88 %).

C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> (723,8) C: 56,51 (ber. 59,74) H: 6,38 (6,41) N: 6,89 (7,74) %.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 1,15 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub>= 6,7 Hz, 18 H, -P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,03 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 6,51 (s, 16 H, -CH-Tolyl)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= 16,6 (m, -P-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20,7 (s, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 123,4; 127,7 (s, -CH-Tolyl), 129,3 (C<sub>quart.</sub>-CH<sub>3</sub>), 150,2 (C<sub>quart.</sub>-N), 160,9 (C-Brücke)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm)= -42,85 (breit)

##### 4.9.2. Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(trimethylphosphin)-kupfer(I)] **26**

Eine Probe der Verbindung **25** wurde in wenig THF gelöst und mit einem Überschuss an Trimethylphosphin versetzt. Die resultierende orangerote Lösung wurde

anschließend bis zur beginnenden Kristallisation tropfenweise mit Diethylether versetzt. Ein Teil der Lösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen, aus der Hauptfraktion hatten sich nach mehrtägigem Stehen bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  orange Kristalle abgeschieden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Beim Versuch der Isolierung der Kristalle musste festgestellt werden, dass beim Trocknen, auch unter schonenden Bedingungen, eine Abspaltung von Trimethylphosphin einsetzte, die zu Komplex **25** führte.

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 0,95 (breit,  $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,00 (s, 12 H,  $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 6,53/6,61 ( $2d_{\text{AA}'\text{BB}'}$ ,  $^3J_{\text{H-H}}= 8,3\text{ Hz}$ , 8 H jedes,  $-\text{CH}$ -Tolyl)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ ): [RT]  $\delta$  (ppm)= -56,23 (breit), [ $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ]  $\delta$  (ppm)= -47,79 ( $S_{\text{breit}}$ , koordiniertes  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), -60,06 ( $S_{\text{breit}}$ , ungebundenes  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ )

#### 4.9.3. Darstellung von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] **27**

Analog der Synthese von **25** wurden 0,60 g (1,19 mmol) Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin mit Methyllithium deprotoniert und bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Mischung von 0,24 g (2,38 mmol)  $\text{CuCl}$  und 0,6 ml  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  umgesetzt. Die klare gelbe Lösung wurde über Nacht gerührt, das Lösungsmittel THF abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid aufgenommen. Filtration über Kieselgur, erneutes Einengen auf 10 ml und Versetzen mit 10 ml Diethylether lieferte ein gelbes Pulver, das abfiltriert, mit 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Ausbeute: 0,85 g (91 %).

$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}_2$  (779,9): C. 58,73 (ber. 61,60) H: 6,94 (6,98) N: 6,94 (7,18) %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm)= 0,93 ( $S_{\text{breit}}$ , 18 H,  $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,02; 2,04 (2s, 12 H,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl), 2,15 (s, 12 H, p- $\text{CH}_3$ -Tolyl/Mesityl), 6,37 (s, 4 H,  $-\text{CH}$ -Mesityl), 6,50 ( $S_{\text{breit}}$ , 8 H,  $-\text{CH}$ -Tolyl)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm)= 16,8 (m,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 19,8; 20,6 ( $-\text{CH}_3$ -Tolyl/Mesityl), 122,8; 127,3; 128,3; 129,4 ( $-\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ), 127,2; 130,3; 148,1; 149,2; 159,5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (ppm)= -40,28 ( $S_{\text{breit}}$ )

#### 4.9.4. Darstellung von Tetra(mesityl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)] **28**

Es wurden 1,21 g (2,16 mmol) Tetra(mesityl)-oxalamidin nach Deprotonierung mit dem Gemisch aus 0,43 g (4,32 mmol) Kupfer(I)-chlorid und 0,9 ml Trimethylphosphin bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h unter Rühren fiel ein gelbes Pulver aus, die Fällung wurde durch Abreagieren über Nacht vervollständigt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus siedendem Toluol konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Ausbeute: 1,75 g (97 %).

$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cu}_2$  (836,0) C: 61,61 (ber. 63,21) H: 7,21 (7,48) N: 6,88 (6,70) %.

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,53 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 5,1$  Hz, 18 H,  $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,07; 2,10 (2s, 36 H,  $-\text{CH}_3$ -Mesityl).

Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung in den meisten organischen Lösungsmitteln gelang es nicht, interpretierbare  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zu erhalten.

MS (EI):  $m/z$  (%) = 834  $[\text{M}]^+$  (100), 743  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_9\text{P}-\text{CH}_3]^+$  (10), 667  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{18}\text{P}_2-\text{CH}_3]^+$  (13), 558  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{18}\text{P}_2\text{Cu}_2]^+$  (4)

#### 4.10. Darstellung des Bis(p-tolyl)-oxalamidinato-triphenylphosphin-palladium(II)-chlorids **29**

0,44 g (0,36 mmol) des Bis[(triphenylphosphin)-kupfer(I)]-tetra(mesityl)-oxalamidins **24** wurden zusammen mit 0,28 g (0,72 mmol) des Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidindichloro-palladium(II) **14** vorgelegt und mit 50 ml THF 2 h am Rückfluss erhitzt. Aus der anfänglichen Suspension bildete sich dabei eine klare, gelbe Lösung. Nach dem Abkühlen wurde von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert, aus dem Filtrat fielen bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 0,14 g (37 %).

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{THF}$  (1072,7) C: 58,80 (ber. 58,76) H: 4,82 (4,75) N: 4,80 (4,89) Cl: 6,17 (6,19) %.

$^1\text{H-NMR}$  (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  (ppm) = 2,33 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ -Tolyl), 2,92 ( $s_{\text{breit}}$ , 2 H,  $-\text{NH}$ ), 6,68; 7,00 (2  $d_{\text{AA'BB'}}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$  Hz, 4 H jedes,  $-\text{CH}$ -Tolyl), 7,42-7,68 (m, 30 H,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  (ppm)= 20,8 (-CH<sub>3</sub>-Tolyl), 124-135 (C<sub>aromat.</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  (ppm)= 30,53 (s, PPh<sub>3</sub>)

MS (EI): m/z (%)= 558 [M-C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup> (0,1), 262 [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100)

#### 4.11. Darstellung der tetranuclearen bimetallichen Ru/Pd-Oxalamidinatkomplexe

##### 4.11.1. Vierkernkomplex mit Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **30**

0,51 g (0,79 mmol) der Verbindung **7** wurden mit 0,24 g (0,79 mmol) Bis(acetylacetonato)-palladium(II) in 60 ml Toluol am Rückfluss erhitzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit hatte sich eine klare tiefrote Lösung gebildet, die mittels Kälteedestillation auf 10 ml eingengt und anschließend mit 40 ml n-Hexan versetzt wurde. Der ausgefallene rote Niederschlag wurde abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt mit Diethylether extrahiert. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus siedendem Toluol erhalten werden. Ausbeute: 0,54 g (79%).

C<sub>80</sub>H<sub>84</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (1714,4) C: 55,63 (ber. 56,04) H: 5,49 (4,94) N: 5,90 (6,53) Cl: 8,25 (8,27) %.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 1,12 (d,  $^3J_{\text{H-H}}= 6,9$  Hz, 12 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 2,00; 2,09 (2s, 12 H jedes, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 2,13 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 2,41 (m,  $^3J_{\text{H-H}}= 7,0$  Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 4,08; 4,22 (2 d<sub>AA'BB'</sub>,  $^3J_{\text{H-H}}= 6,0$  Hz, 4 H jedes, -CH-Cymol), 6,46; 6,50 (2 d<sub>AA'BB'</sub>,  $^3J_{\text{H-H}}= 8,0$  Hz, 8 H jedes, -CH-Tolyl), 6,66; 7,23 (2 d<sub>AA'BB'</sub>,  $^3J_{\text{H-H}}= 8,0$  Hz, 8 H jedes, -CH-Tolyl).

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm)= 19,0 (s, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 21,0 (2 s, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 22,7 (s, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 31,4 (s, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 82,7; 85,5 (-CH-Cymol), 100,2; 101,6 (C<sub>quart.</sub>-Cymol), 125,9; 127,5; 127,7; 128,8 (-CH-Tolyl), 132,9; 144,7; 151,1 (C<sub>quart.</sub>), 167,8 (C-Brücke)

MS (ESI in Toluol/Methanol): m/z (%)= 1708 [M-Cl+CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup> (8), 1679 [M-Cl]<sup>+</sup> (77), 854 [M-C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>ClPdRu+CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup> (100)

#### 4.11.2. Ru/Pd-Vierkernkomplex mit Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **31**

In 20 ml Toluol wurden 0,44 g (0,54 mmol) des mononuclearen Rutheniumkomplexes **8** gelöst und zu einer Suspension von 0,17 g (0,54 mmol) Pd(acac)<sub>2</sub> in 20 ml Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h am Rückfluss erhitzt. Die entstandene klare rote Lösung wurde auf 5 ml eingeeengt und mit 10 ml Hexan versetzt. Es wurde ein rotes Pulver erhalten, das aus wenig heißem Toluol umkristallisiert wurde. Ausbeute: 0,32 g (65%)

C<sub>88</sub>H<sub>100</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (1826,6) C: 57,58 (ber. 57,86) H: 5,66 (5,52) N: 6,38 (6,13) %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ (ppm)= 1,17 (m, 12 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 1,85 (s, 12 H, p-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2,00 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 2,07 (s, 12 H, -CH<sub>3</sub>-Tolyl), 2,12; 2,16 (2 s, 12 H jedes, -CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2,51 (m, 2 H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 3,84; 4,12 (2 d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 5,8 Hz, 4 H jedes, -CH-Cymol), 6,02-6,15 (4 Signale, 8 H, -CH-Mesityl), 6,44 (s, 8 H, -CH-Tolyl), 6,60; 7,31 (2 d<sub>AA'BB'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>= 8,0 Hz, 4 H jedes, -CH-Tolyl).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-d<sub>8</sub>, 400 MHz): δ (ppm)= 19,3 (s, -CH<sub>3</sub>-Cymol), 19,6 (p-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 20,8; 21,5 (2 s, -CH<sub>3</sub>-Tolyl/Mesityl), 22,8 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 30,8 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Cymol), 81,4; 85,7 (-CH-Cymol), 99,9; 100,6 (C<sub>quart.</sub>-Cymol), 123,7; 124,5; 125,6; 127,8; 128,5 (-CH<sub>aromat.</sub>), 129,3; 132,7; 133,7; 134,4; 149,1 (C<sub>quart.</sub>), 164,3 (C-Brücke)  
MS (ESI in Toluol): m/z (%)= 1790 [M-Cl]<sup>+</sup> (27), 773 [M-C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>Ru]<sup>+</sup> (100).

### 4.12. Katalytische Reaktionen

#### 4.12.1. Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Kreuzkupplung

7,75 μmol des Präkatalysators werden vorgelegt und mit einer Lösung von 0,66 g (3,86 mmol) p-Bromtoluol in 6,1 ml THF versetzt. Unter Rühren werden 3,9 ml einer 1,0 M Lösung von Mesitylmagnesiumbromid in THF hinzugegeben (entspricht einem Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:500) und die Reaktionsmischung 49-96 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden 0,9 ml n-Decan (Standard) zugegeben und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Die organischen Produkte werden mit 10 ml Toluol extrahiert, eine Probe über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und gaschromatographisch vermessen.

#### 4.12.2. Allgemeine Vorschrift zur Heck-Kupplung von p-Bromacetophenon mit Acrylsäure-n-butylester

1,22 g (6,25 mmol) p-Bromacetophenon und 0,57 g (7 mmol) Natriumacetat werden in 10 ml DMA vorgelegt. Zu dieser Suspension werden 0,5 ml GC-Standard (Diethylenglycol-di-n-butylether) und 0,96 ml (6,75 mmol) Acrylsäure-n-butylester zugetropft, anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 120°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur werden 1,25 µmol des Präkatalysators in einem geeigneten Lösungsmittel zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren bei 120°C gehalten, zur Probennahme werden 0,5 ml mittels Spritze abgenommen, mit verdünnter HCl hydrolysiert, mit 1 ml Methylenchlorid oder Chloroform extrahiert und nach Trocknung über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaSO<sub>4</sub> gaschromatographisch vermessen.

#### 4.12.3. Heck-Kupplung von p-Chlorbenzaldehyd mit Styrol

Die Vorgehensweise erfolgt analog unter 4.12.2. beschrieben, als Substrate werden 0,88 g (6,25 mmol) p-Chlorbenzaldehyd und 0,70 g (6,75 mmol) Styrol eingesetzt. Um Zersetzung des Katalysators zu vermeiden, werden außerdem 0,40 g (1,25 mmol) Tetra-n-butyl-ammoniumbromid als Hilfsreagenz zugegeben. Die Reaktionstemperatur liegt bei 140°C.

## Literaturverzeichnis

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541
- [2] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975
- [3] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 493
- [4] T. Aranti, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1839  
T. Aranti in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 3, Springer, Berlin **1999**, S. 1451
- [5] William S. Knowles "Nobel-Vortrag", *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096-2107
- [6] Ryoji Noyori "Nobel-Vortrag", *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108-23
- [7] K. Barry Sharpless "Nobel-Vortrag", *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2126-35
- [8] K. Fagnou, M. Lauters, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 26-49
- [9] P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287
- [10] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147  
A. Suzuki in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 187
- [11] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8151
- [12] V. V. Grushin, H. Alper in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1999**, 203
- [13] W. A. Herrmann in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compound. A Comprehensive Handbook*, Vol. 1, VCH, Weinheim, **1996**, 722
- [14] J. M. Lovell, J. A. Joule, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 1209
- [15] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350
- [16] S. Haber in *Aqueous Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, **1998**, Kap. 6.10.2.3
- [17] D. Goubet, P. Meric, J.-R. Dormoy, P. Moreau, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4516
- [18] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342 dort zit. Lit.
- [19] A. C. Hillier, G. A. Grassa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 69
- [20] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6989
- [21] H. Weissman, D. Milstein, *Chem. Comm.* **1999**, 1901
- [22] M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein, *Chem. Comm.* **1999**, 357
- [23] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1137

- [24] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (46), 11664
- [25] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (20), 4764
- [26] J. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (1), 267
- [27] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **1998**, 849
- [28] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049
- [29] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143
- [30] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448
- [31] D. Lindauer, J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Liebigs Annalen* **1995**, *1*, 199
- [32] D. Lindauer, R. Becker, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. für Prakt. Chem.* **1995**, *337* (2), 143
- [33] D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döring, H. Görls, *J. für Prakt. Chem.* **1995**, *337* (6), 508
- [34] J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *J. für Prakt. Chem.* **1996**, *338* (5), 430
- [35] J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *Tetrahedr. Lett.* **1998**, *39* (10), 1135
- [36] J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (2), 365
- [37] R. Beckert, M. Döring, H. Görls, F. Knoch, E. Uhlig, J. Wuckelt, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337* (1), 38
- [38] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, *128* (4), 405
- [39] P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (12), 3603
- [40] T. Döhler, *Dissertation* **2000**, FSU Jena
- [41] T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Comm.* **2000**, *11*, 945
- [42] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *8*, 2049
- [43] N. Theyssen, *Diplomarbeit* **2000**, FSU Jena
- [44] K. Lamm, *Diplomarbeit* **2001**, FSU Jena

- [45] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2650
- [46] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 2111
- [47] S. Liesicke, *Dissertation* **2002**, FSU Jena
- [48] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc. (Dalton Trans.)* **1974**, (2), 233
- [49] D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1995**, *14*, 2066
- [50] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *11*, 2800
- [51] M. Ruben, *Dissertation* **1999**, FSU Jena
- [52] B.-H. Ye, F. Xue, G.-Q. Xue, L.-N. Ji, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1999**, 1785
- [53] D. Boinnard, P. Cassoux, V. Petrouleas, J.-M. Savariault, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4114
- [54] S. Fortin, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 105
- [55] J. Rall, A. F. Stange, K. Hübler, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110* (19), 2827
- [56] S. De Souza Lemos, K. E. Bessler, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 30
- [57] S. De Souza Lemos, K. E. Bessler, E. Schulz Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 701
- [58] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 1055
- [59] D. Walther, S. Liesicke, L. Böttcher, R. Fischer, H. Görls, G. Vaughan, *Inorg. Chem.* **2003**, im Druck
- [60] R. Knake, *Diplomarbeit* **1999**, FSU Jena
- [61] D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1560
- [62] M. Stollenz, *eingereichte Dissertation* **2002**, FSU Jena
- [63] C. Rode, *Dissertation* **2002**, FSU Jena
- [64] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2628
- [65] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1433
- [66] H.-F. Klein, T. Wiemer, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 35
- [67] K. Juan, W. J. Scott, *Tetrahedr. Lett.* **1991**, *32*, 189
- [68] A. Devasadayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952

- [69] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bullett. Chem. Soc. Jap.* **1976**, *49*, 1958
- [70] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158
- [71] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889
- [72] V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112* (9), 1672
- [73] A. C. Frisch, N. Shaikh, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114* (21), 4218
- [74] K. Yuan, W. Scott, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6188
- [75] K. Lamm, *laufende Dissertation*, FSU Jena
- [76] J. Louie, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2001**, *113* (1), 253
- [77] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**, Kap. 31
- [78] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047
- [79] A. J. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 101
- [80] A. J. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 115
- [81] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844
- [82] D. A. Albisson, R. B. Bedford, P. N. Scully, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9793
- [83] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492
- [84] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371
- [85] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602
- [86] D. S. G. McGuinness, J. Melinda, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165
- [87] D. S. G. McGuinness, J. Melinda, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596
- [88] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741
- [89] J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 700
- [90] F. Berthiol, M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5625

- [91] B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127
- [92] M. R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 39
- [93] W. A. Herrmann, V. P. W. Bohm, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 141
- [94] V. P. W. Bohm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1017
- [95] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorg. Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**
- [96] F. H. Jardine, L. Rule, A. G. Vohra, *J. Chem. Soc. Section A*, **1970**, *2*, 238

# Anhang

## Verzeichnis der Verbindungen

- 1 Tetra(phenyl)-oxalamidin
- 2 Tetra(p-tolyl)-oxalamidin
- 3 Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin
- 4 Tetra(mesityl)-oxalamidin
- 5 Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin
- 6 N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien
- 7 (p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-chlorid
- 8 (p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-chlorid
- 9 (p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-tetrafluoroborat
- 10 (p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-tetra(p-tolyl)-oxalamidin-trifluoacetat
- 11 Tetra(p-tolyl)-oxalamidin-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-tetrafluoroborat
- 12 Tetra(mesityl)-oxalamidin-triphenylphosphin-kupfer(I)-tetrafluoroborat
- 13 Tetra(phenyl)-oxalamidin-trichloro-vanadium(III)-tetrahydrofuran
- 14 Bis(amino)-bis(p-tolyl)-oxalamidin-dichloro-palladium(II)
- 15 N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien-triphenylphosphin-kupfer(I)-chlorid
- 16 Di[tris(tetrahydrofuran)-lithium]-tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[(dibromo)-cobaltat(II)]
- 17 Di[tris(tetrahydrofuran)-lithium]-tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[(dibromo)-nickelat(II)]
- 18 Di[tetra(tetrahydrofuran)-lithium]-tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[(dibromo)-nickelat(II)]
- 19 Tetra(phenyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin-nickel(II)-bromid)
- 20 Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin-nickel(II)-bromid)
- 21 Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[trimethylphosphin-methyl-nickel(II)]
- 22 Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)]
- 23 Triphenylphosphin-kupfer(I)-bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)
- 24 Bis[(triphenylphosphin)-kupfer(I)]-tetra(mesityl)-oxalamidinat
- 25 Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)]
- 26 Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(trimethylphosphin)-kupfer(I)]
- 27 Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)]

- 28** Tetra(mesityl)-oxalamidinato-bis[(trimethylphosphin)-kupfer(I)]
- 29** Bis(p-tolyl)-oxalamidinato-triphenylphosphin-palladium(II)-chlorid
- 30** Di[(p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-tetra-(p-tolyl)-oxalamidinato-palladium-chlorid]
- 31** Di[(p-Cymol)-chloro-ruthenium(II)-bis(p-tolyl)-bis(mesityl)-oxalamidinato-palladium-chlorid]

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 7-10

Verbindung	7	8	9	10
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ru	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ru	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> BClF <sub>4</sub> Ru	C <sub>42</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Ru
Molekulargewicht (ber.)	844,90	808,87	804,12	830,33
a (Å)	12,0053(3)	30,9494(5)	11,0377(2)	10,9028(8)
b (Å)	18,2083(4)	15,7941(3)	18,0910(3)	13,4278(8)
c (Å)	17,2697(5)	18,2841(4)	19,2852(4)	13,5573(9)
α (°)	90,00	90,00	90,00	92,835(5)
β (°)	95,763(2)	116,6020(10)	90,00	93,959(4)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	93,280(4)
V (Å <sup>3</sup> )	3756,01(14)	7991,4(3)	3850,93(12)	1974,0(2)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	4	8	4	2
Dichte (ber.) (g·cm <sup>-3</sup> )	1,331	1,345	1,387	1,397
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1
Kristallfarbe	orange	orange	orange	orange
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5,92	5,62	5,29	5,19
min.-max. Transmission	0,9431-0,9486	0,9460-0,9671	0,9490-0,9843	0,9499-0,9745
gemessene Reflexe	15215	16174	8625	13866
unabhängige Reflexe	8535 (R <sub>int</sub> = 0,0367)	9113 (R <sub>int</sub> = 0,0387)	8625 (R <sub>int</sub> = 0,0000)	8921 (R <sub>int</sub> = 0,0428)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	7120	6886	8018	6350
verf./fixe Parameter	427/0	468/0	466/0	486/0
GOOF	1,085	1,034	1,036	1,037
R <sub>1</sub> <sub>obs.</sub>	0,0547	0,0454	0,0321	0,0593
wR <sub>2</sub> <sub>obs.</sub>	0,1423	0,1123	0,0797	0,1288
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	1,219/-1,074	0,894/-1,035	0,484/-0,501	0,634/-0,701

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **11-14**

Verbindung	<b>11</b> <sup>1</sup>	<b>12</b> <sup>2</sup>	<b>13</b> <sup>3</sup>	<b>14</b> <sup>4</sup>
Summenformel	C <sub>87</sub> H <sub>84</sub> N <sub>4</sub> F <sub>4</sub> P <sub>2</sub> BCu	C <sub>60</sub> H <sub>77</sub> N <sub>4</sub> F <sub>4</sub> BPCu	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3,5</sub> Cl <sub>3</sub> V	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Molekulargewicht (ber.)	1397,87	1155,68	800,13	662,93
a (Å)	17,0308(2)	13,76420(10)	9,6698(2)	12,4337(7)
b (Å)	23,4548(3)	28,0376(3)	16,6258(4)	9,7477(6)
c (Å)	19,5295(2)	16,3185(2)	27,0797(7)	13,9729(6)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	104,9860(10)	90,2710(10)	96,904(1)	115,638(3)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	7535,81(15)	6297,49(11)	4321,9(8)	1526,8(1)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	4	4	4	2
Dichte (ber.) (g*cm <sup>-3</sup> )	1,232	1,219	1,230	1,442
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub>
Kristallfarbe	farblos	gelb	rot	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	3,9	4,28	4,55	8,2
min.-max. Transmission	0,9695-0,9846	0,9625-0,9789	0,8756-0,9065	0,9080-0,9373
gemessene Reflexe	29845	24823	15637	5925
unabhängige Reflexe	17147 (R <sub>int</sub> =0,0483)	14260 (R <sub>int</sub> =0,0359)	9670 (R <sub>int</sub> =0,0539)	5925(R <sub>int</sub> = 0,0000)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	11298	10139	6451	4467
verf./fixe Parameter	863/0	738/0	470/0	314/1
GOOF	1,024	1,007	1,059	1,038
R <sub>1</sub> <sub>obs.</sub>	0,0682	0,0535	0,0896	0,0590
wR <sub>2</sub> <sub>obs.</sub>	0,1634	0,1275	0,1968	0,1577
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	1,238/-0,736	0,511/-0,372	1,824/-0,367	1,979/-0,611

<sup>1</sup> kristallisiert mit drei Molekülen Toluol

<sup>2</sup> kristallisiert mit zwei Molekülen Toluol

<sup>3</sup> kristallisiert mit 2,5 Molekülen THF

<sup>4</sup> kristallisiert mit drei Molekülen N,N-Dimethylformamid

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **15** und **19-21**

Verbindung	<b>15</b> <sup>1</sup>	<b>19</b> <sup>2</sup>	<b>20</b> <sup>3</sup>	<b>21</b> <sup>4</sup>
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>65</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClCu	C <sub>64</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	1110,10	1360,09	1416,20	836,33
a (Å)	22,3892(4)	11,1250(6)	9,3578(5)	9,984(2)
b (Å)	19,2933(4)	12,3465(8)	13,0322(8)	11,400(2)
c (Å)	26,6209(5)	12,7643(8)	13,8778(9)	11,760(2)
α (°)	90,00	112,948(3)	104,861(3)	67,72(3)
β (°)	90,00	105,170(3)	97,732(3)	68,47(3)
γ (°)	90,00	99,330(3)	95,547(3)	73,15(3)
V (Å <sup>3</sup> )	11499,2(4)	1487,8(2)	1605,7(2)	1134,4(4)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	8	1	1	1
Dichte (ber.) (g*cm <sup>-3</sup> )	1,282	1,518	1,465	1,224
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	Pbca	P-1	P-1	P-1
Kristallfarbe	rot	braun	braun	orange
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5,56	22,53	20,91	9,34
min.-max. Transmission	0,9363-0,9465	0,530-0,653	0,319-0,363	0,8499-0,8804
gemessene Reflexe	24530	12982	16716	7524
unabhängige Reflexe	13087 (R <sub>int</sub> =0,0450)	6650 (R <sub>int</sub> =0,0691)	7286 (R <sub>int</sub> =0,0710)	7524(R <sub>int</sub> = 0,0000)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	7232	4509	5084	6458
verf./fixe Parameter	676/0	352/0	370/0	432/3
GOOF	0,880	1,089	1,100	1,140
R <sub>1</sub> <sub>obs.</sub>	0,0440	0,0970	0,0931	0,1125
wR <sub>2</sub> <sub>obs.</sub>	0,1057	0,1096	0,1125	0,2058
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0,742/-0,493	0,736/-0,645	0,644/-0,501	1,198/-0,720

<sup>1</sup> kristallisiert mit drei Molekülen Toluol

<sup>2</sup> kristallisiert mit zwei Molekülen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>3</sup> kristallisiert mit zwei Molekülen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>4</sup> kristallisiert mit einem Molekül Toluol

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **22-25**

Verbindung	<b>22</b> <sup>1</sup>	<b>23</b> <sup>2</sup>	<b>24</b>	<b>25</b>
Summenformel	C <sub>105</sub> H <sub>94</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>89</sub> N <sub>4</sub> P <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>74</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>53</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	1873,09	1486,66	1208,39	814,91
a (Å)	15,4567(8)	13,0192(5)	8,655(1)	10,5108(5)
b (Å)	16,696(1)	17,7470(7)	13,524(2)	22,9474(5)
c (Å)	22,827(2)	20,0998(7)	14,583(2)	17,4801(7)
α (°)	72,04(3)	109,159(2)	108,134(9)	90,00
β (°)	82,575(5)	107,331(2)	105,40(1)	90,00
γ (°)	62,606(5)	96,236(2)	91,090(10)	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	4975,1(6)	4076,5(3)	1554,3(4)	4216,1(3)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	2	2	1	4
Dichte (ber.) (g*cm <sup>-3</sup> )	1,250	1,211	1,291	1,284
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1	C222 <sub>1</sub>
Kristallfarbe	gelb	gelb	gelb	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5,47	6,29	7,82	11,18
min.-max. Transmission	0,8985-0,9373	0,9398-0,9514	0,9120-0,9259	0,8775-0,9159
gemessene Reflexe	29427	27531	8897	8418
unabhängige Reflexe	17592 (R <sub>int</sub> =0,1201)	17964 (R <sub>int</sub> =0,0613)	5617 (R <sub>int</sub> =0,0656)	4813 (R <sub>int</sub> = 0,0343)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	6419	11085	3807	3406
verf./fixe Parameter	1084/0	914/0	370/0	215/0
GOOF	0,838	0,980	1,021	0,958
R <sub>1</sub> <sub>obs.</sub>	0,0688	0,0665	0,0688	0,0496
wR <sub>2</sub> <sub>obs.</sub>	0,1672	0,1916	0,1705	0,1213
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0,673/-0,512	1,048/-0,569	0,800/-0,714	0,905/-0,564

<sup>1</sup> kristallisiert mit drei Molekülen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>2</sup> kristallisiert mit zwei Molekülen THF

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **26** und **28-30**

Verbindung	<b>26</b>	<b>28</b>	<b>29<sup>1</sup></b>	<b>30<sup>2</sup></b>
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>64</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub>	C <sub>74</sub> H <sub>84</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>116</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	875,93	836,00	1439,10	2082,83
a (Å)	10,7106(5)	9,8852(9)	9,8181(4)	13,6852(4)
b (Å)	11,1044(5)	10,4113(7)	12,3237(5)	18,2930(7)
c (Å)	11,6730(4)	12,466(1)	15,1640(7)	19,9623(7)
α (°)	110,323(3)	97,34(6)	108,873(2)	90,00
β (°)	112,193(3)	109,857(5)	101,713(3)	101,706(2)
γ (°)	98,988(2)	112,927(5)	91,354(3)	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	1137,49(8)	1060,1(1)	1692,07(2)	4893,5(3)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	1	1	2	2
Dichte (ber.) (g*cm <sup>-3</sup> )	1,279	1,310	1,412	1,414
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallfarbe	gelborange	gelb	farblos	dunkelrot
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	11,08	11,13	7,1	8,25
min.-max. Transmission	0,8785-0,8973	0,8780-0,8968	0,9389-0,9587	0,9221-0,9522
gemessene Reflexe	8307	7272	16793	14535
unabhängige Reflexe	5033 (R <sub>int</sub> =0,0232)	4703 (R <sub>int</sub> =0,0822)	7605 (R <sub>int</sub> =0,0796)	9942 (R <sub>int</sub> = 0,0289)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	4205	3036	6246	8442
verf./fixe Parameter	235/0	235/0	328/0	559/0
GOOF	1,026	0,986	1,021	1,099
R <sub>1</sub> <sub>obs.</sub>	0,0346	0,0639	0,0594	0,0488
wR <sub>2</sub> <sub>obs.</sub>	0,0877	0,1586	0,1679	0,1203
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0,376/-0,412	0,863/-0,537	1,569/-1,067	1,328/-0,865

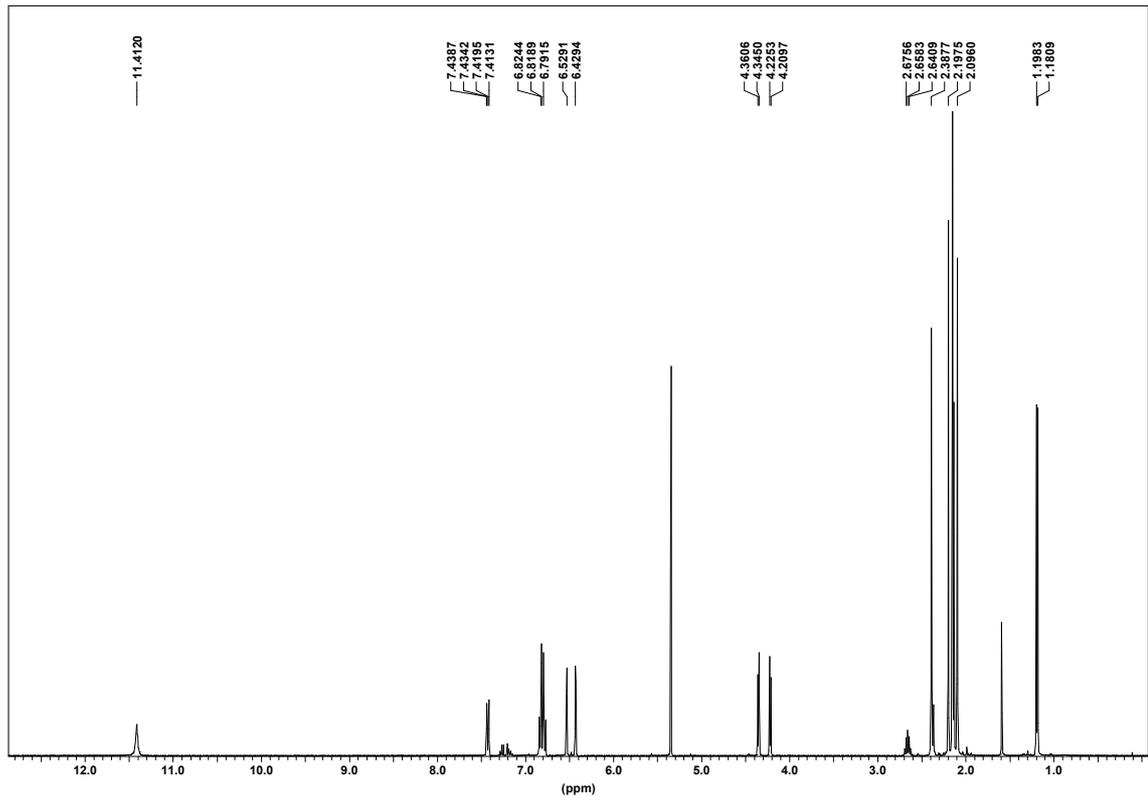
<sup>1</sup> kristallisiert mit vier Molekülen THF

<sup>2</sup> kristallisiert mit vier Molekülen Toluol

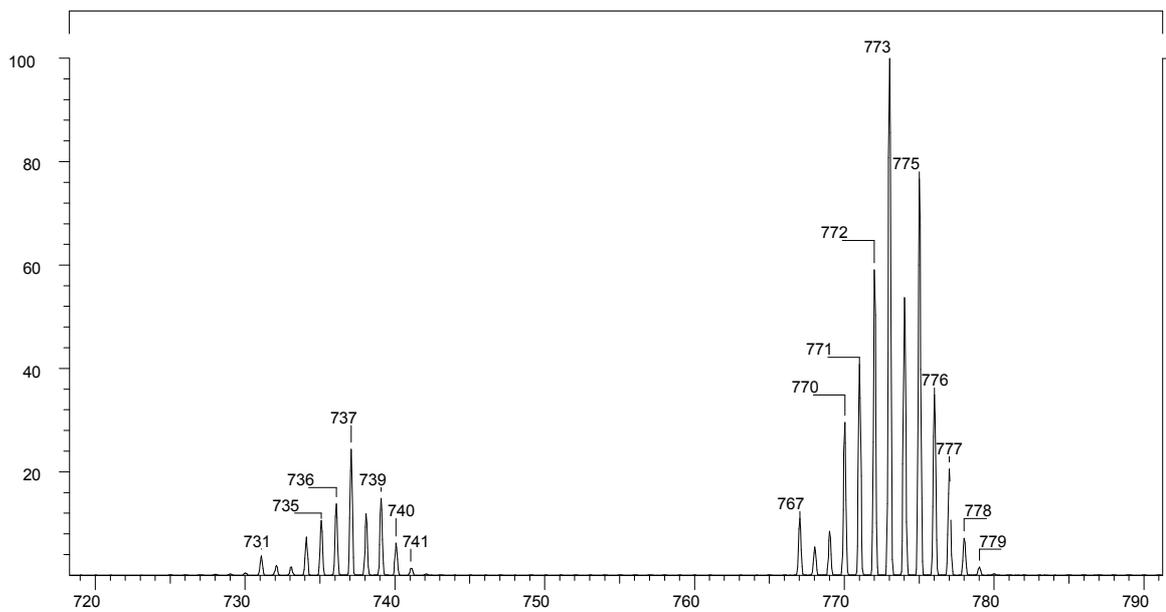
## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindung **31**

Verbindung	<b>31</b> <sup>1</sup>
Summenformel	C <sub>109</sub> H <sub>124</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	2102,90
a (Å)	25,1218(3)
b (Å)	20,0534(3)
c (Å)	21,3154(5)
α (°)	90,00
β (°)	90,00
γ (°)	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	10738,2(3)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g·cm <sup>-3</sup> )	1,301
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	7,52
min.-max. Transmission	0,9423-0,9562
gemessene Reflexe	20545
unabhängige Reflexe	11934 (R <sub>int</sub> =0,0477)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	7741
verf./fixe Parameter	517/0
GOOF	1,037
R <sub>1obs.</sub>	0,0586
wR <sub>2obs.</sub>	0,1434
Restelektronendichte (max/min) (eÅ <sup>-3</sup> )	1,210/-0,611

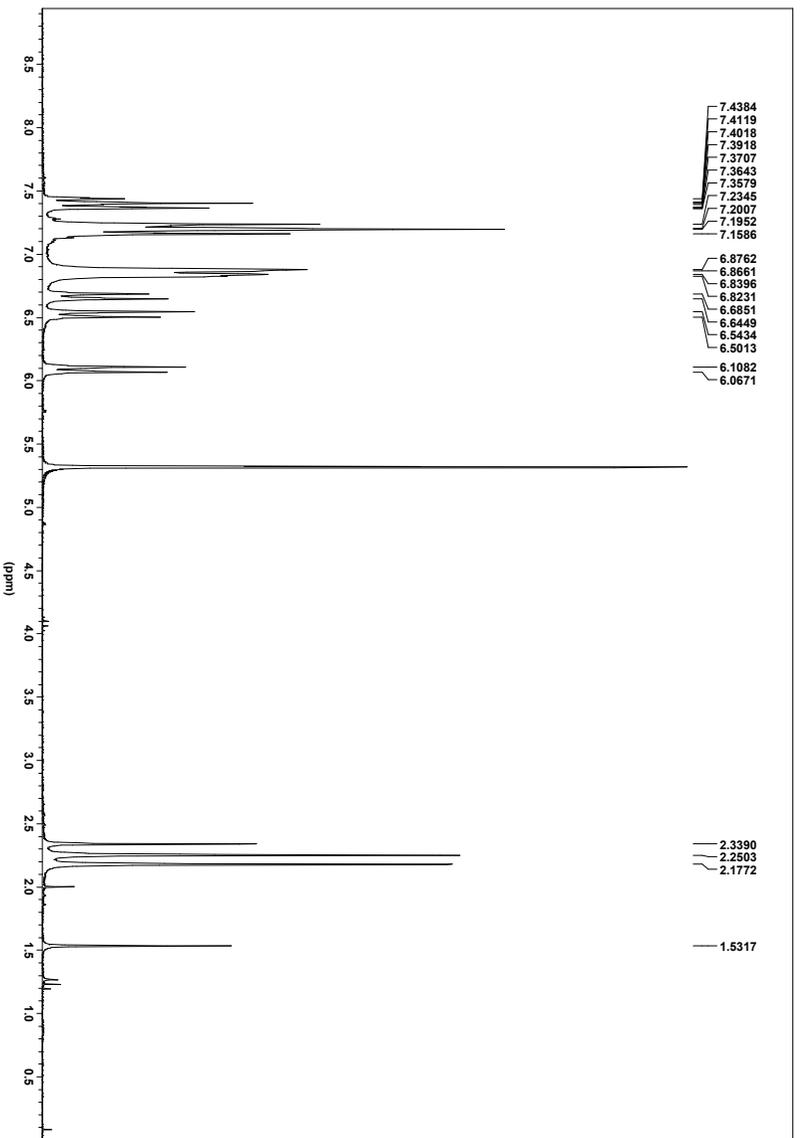
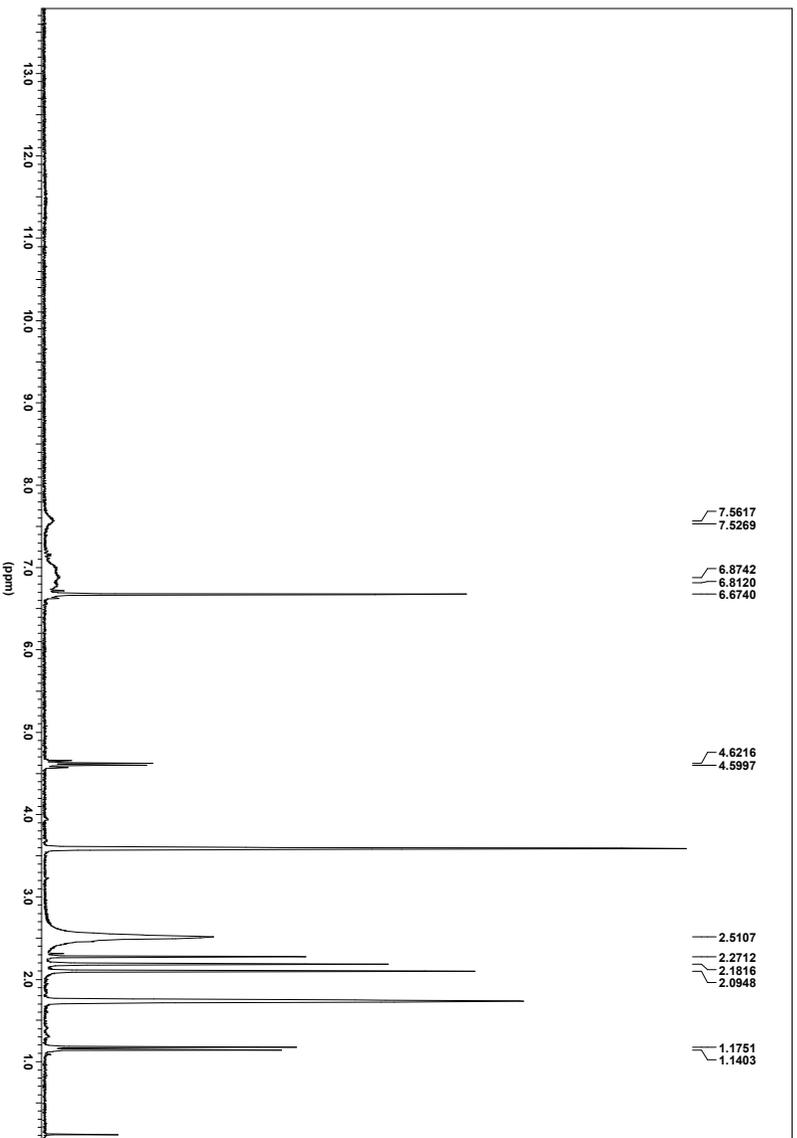
<sup>1</sup> kristallisiert mit drei Molekülen Toluol

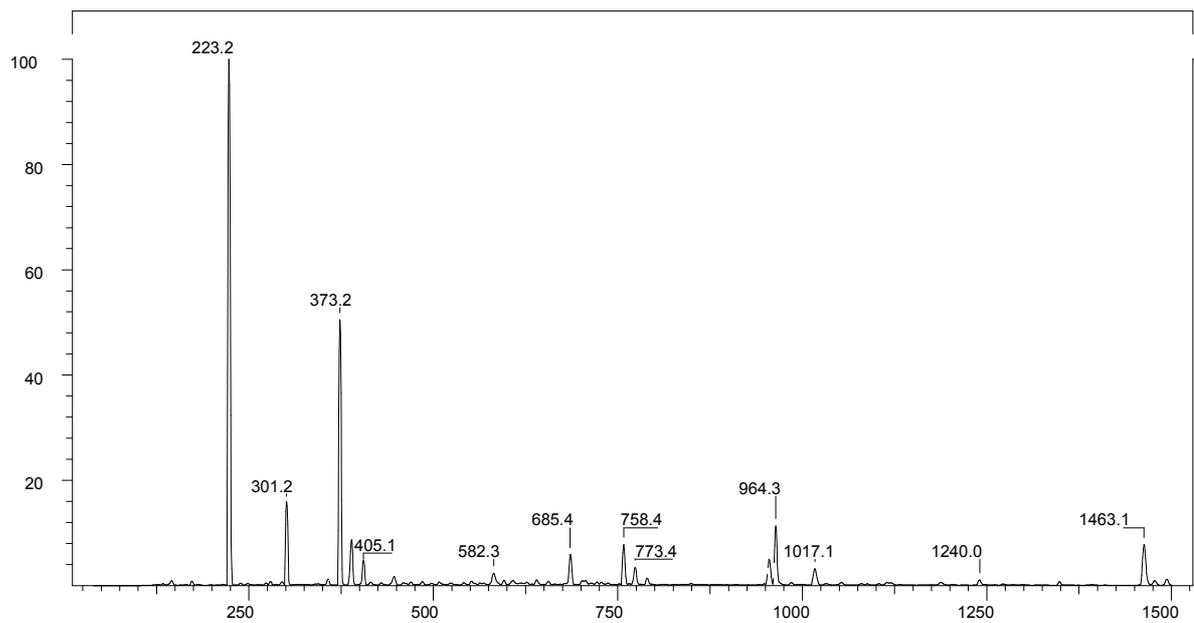


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (400 MHz, RT)

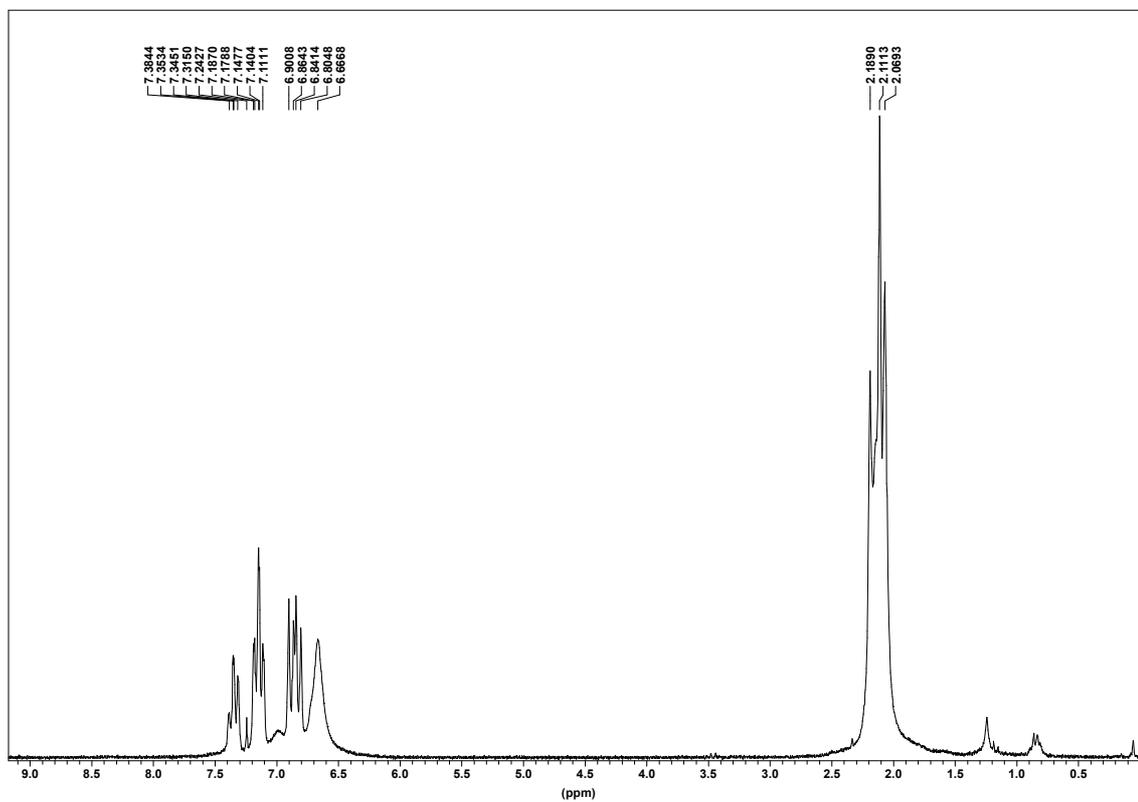


ESI-Massenspektrum von **8**

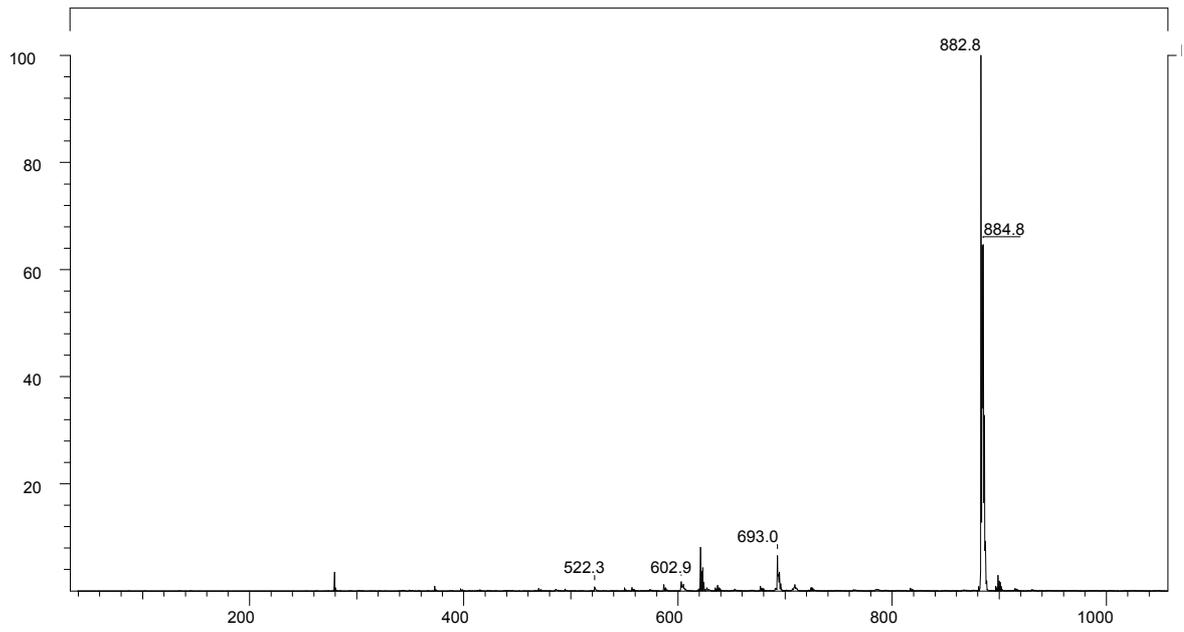




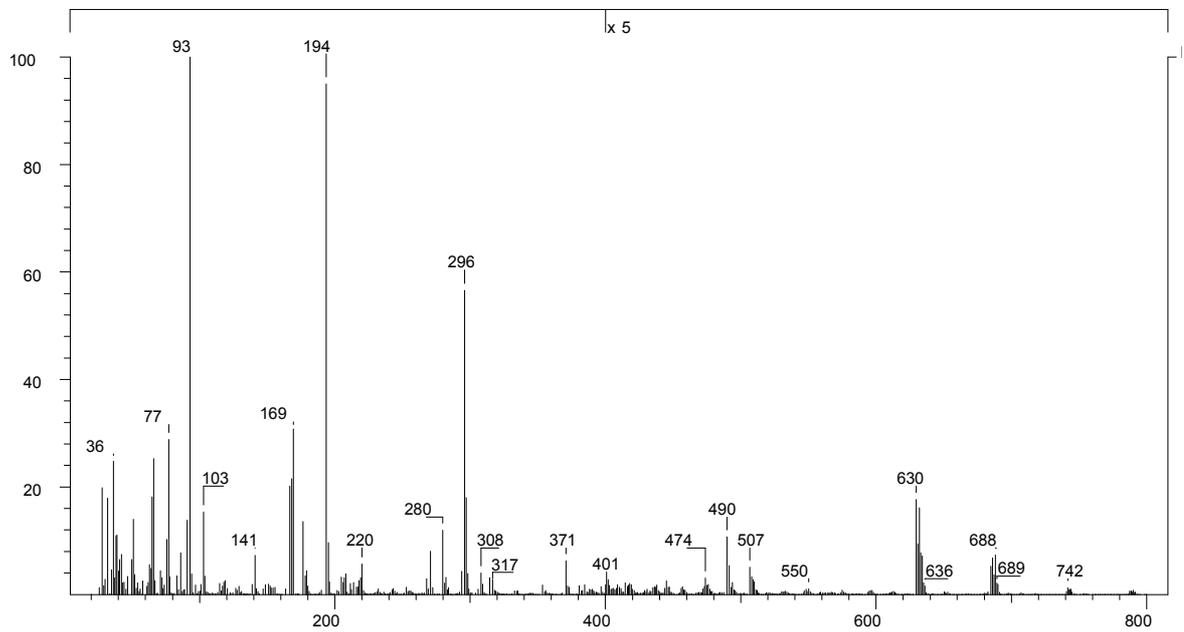
*ESI-Massenspektrum von 11*



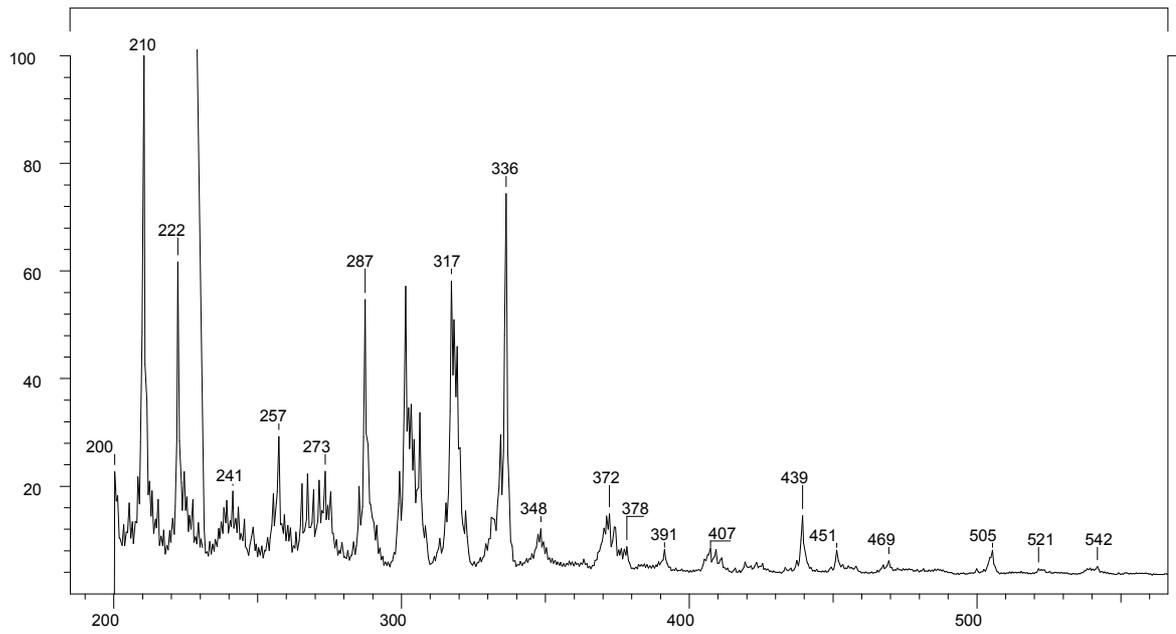
*<sup>1</sup>H-NMR von 12 in CDCl<sub>3</sub> (200 MHz, RT)*



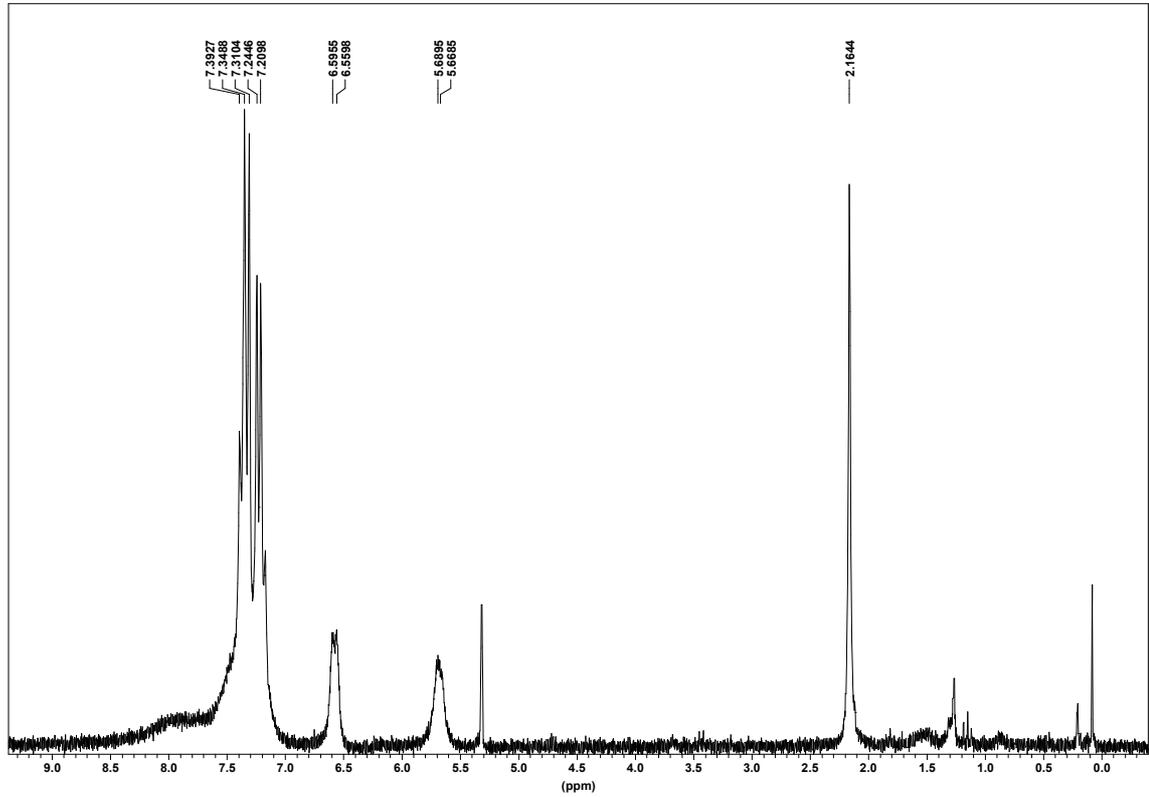
*ESI-Massenspektrum der Verbindung 12*



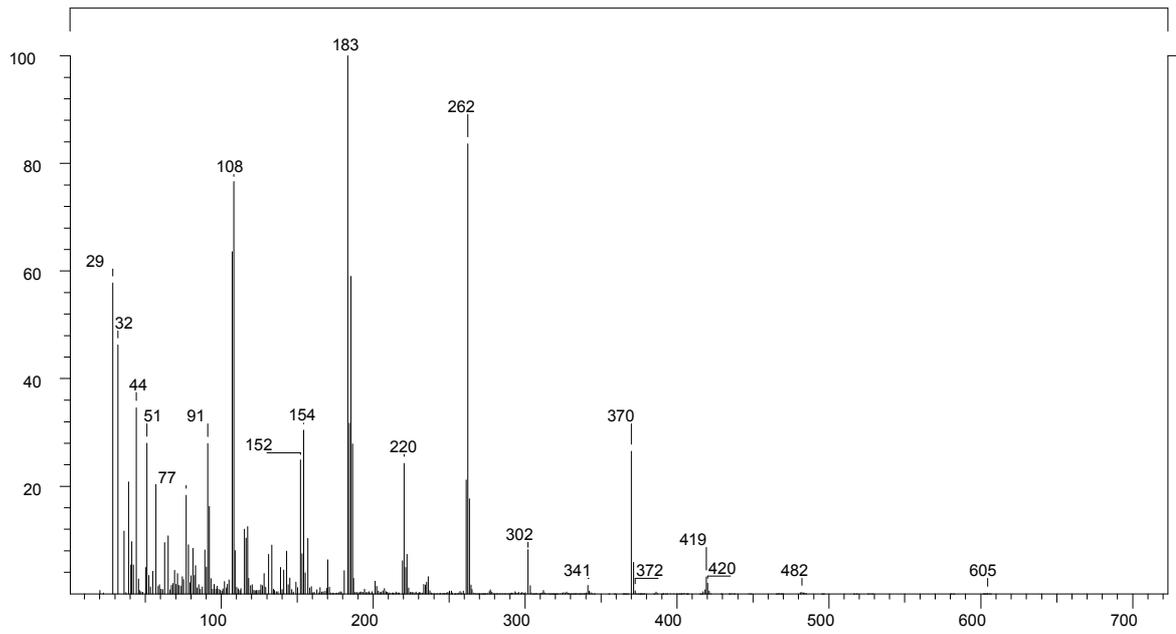
*EI-Massenspektrum der Verbindung 13*



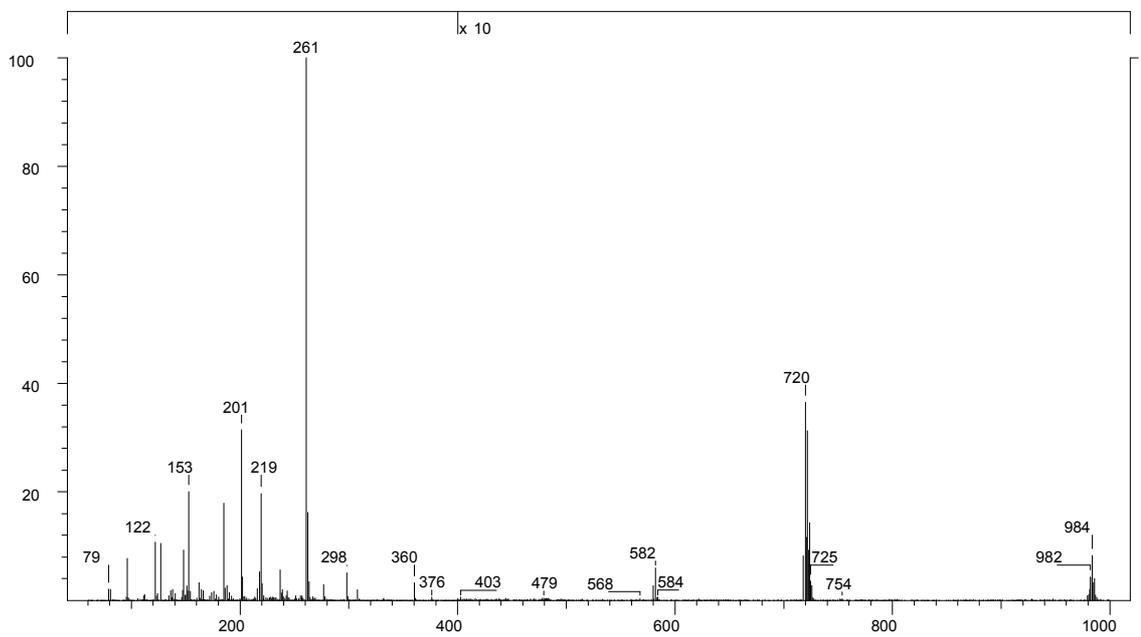
Massenspektrum der Verbindung **14** (FAB mit dmbs)



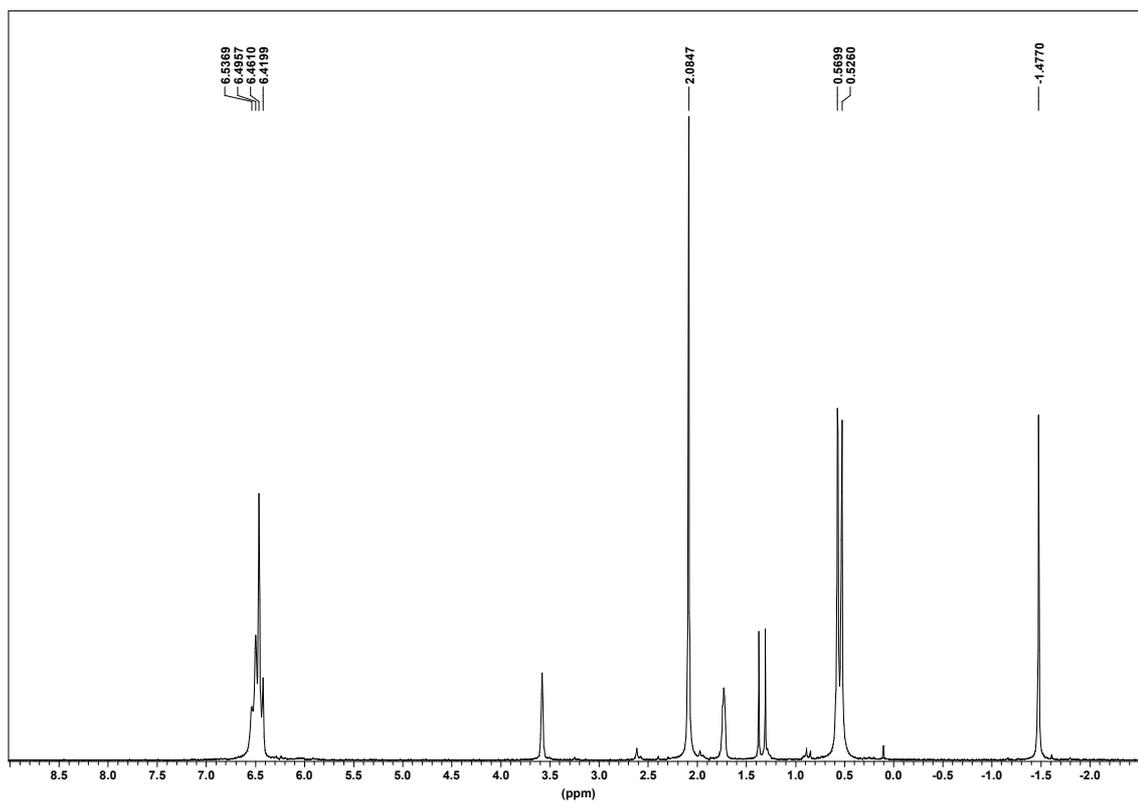
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (200 MHz, RT)



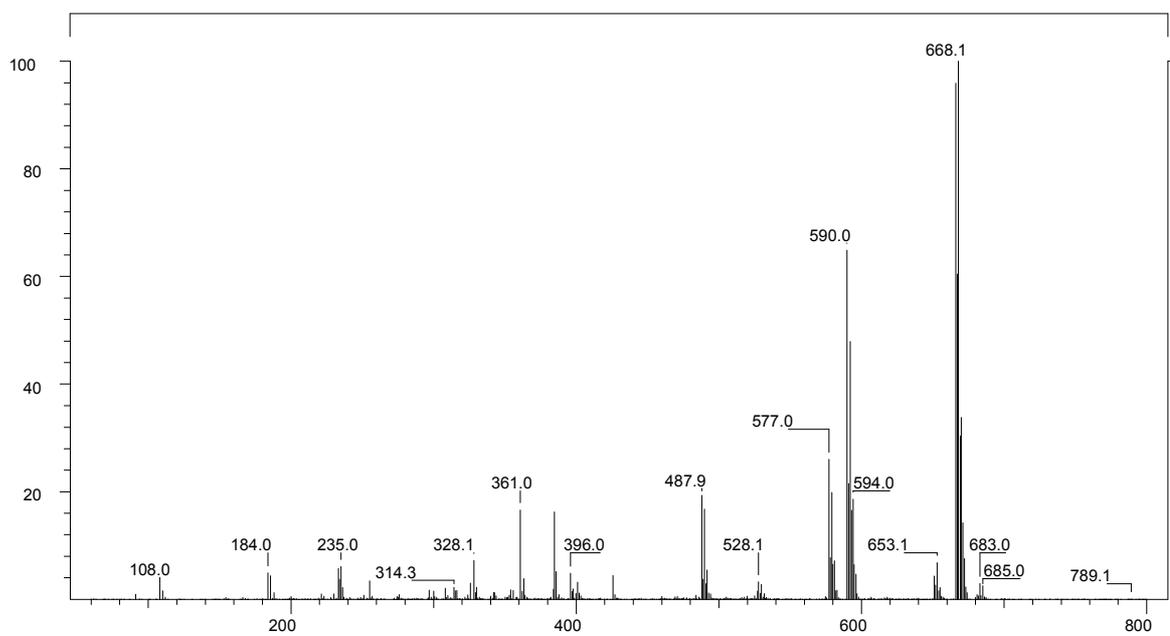
*EI-Massenspektrum von 15*



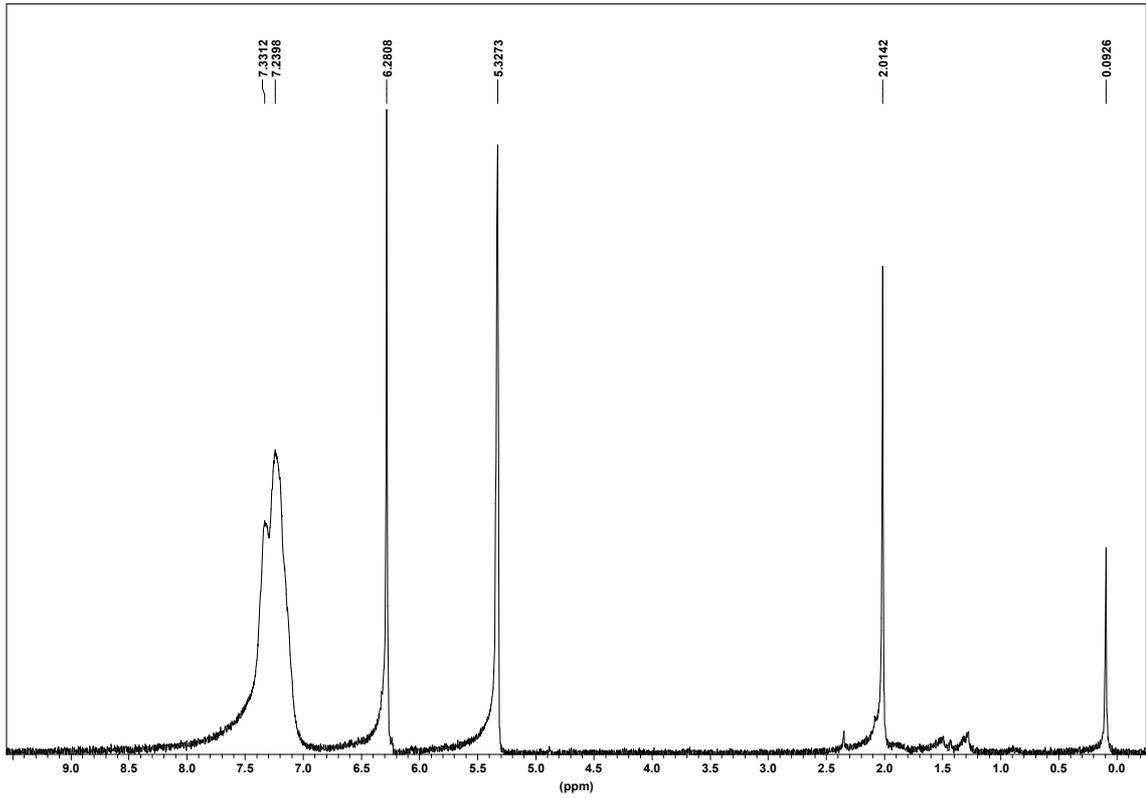
*EI-Massenspektrum der Verbindung 20*



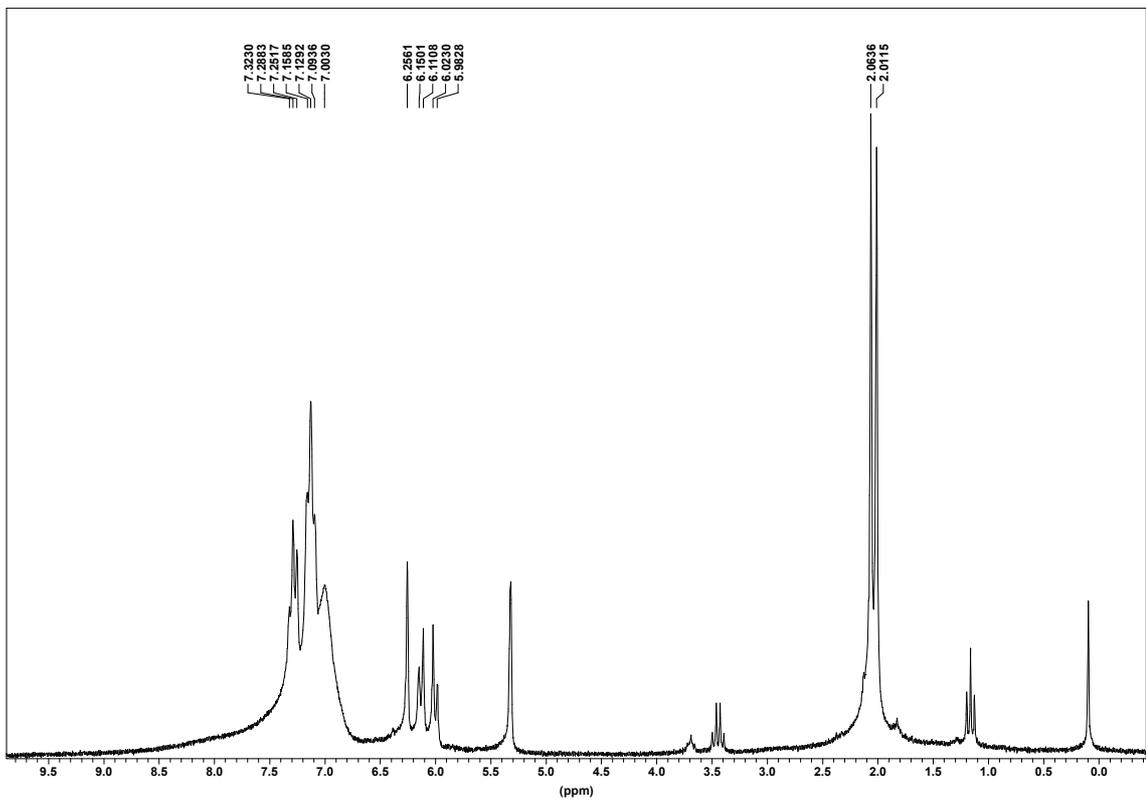
*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Komplexverbindung **21** in THF-d<sub>8</sub> (200 MHz; RT)*



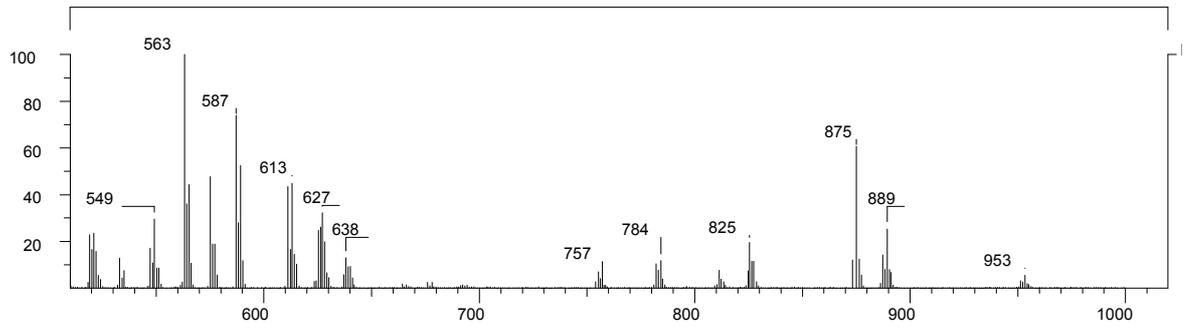
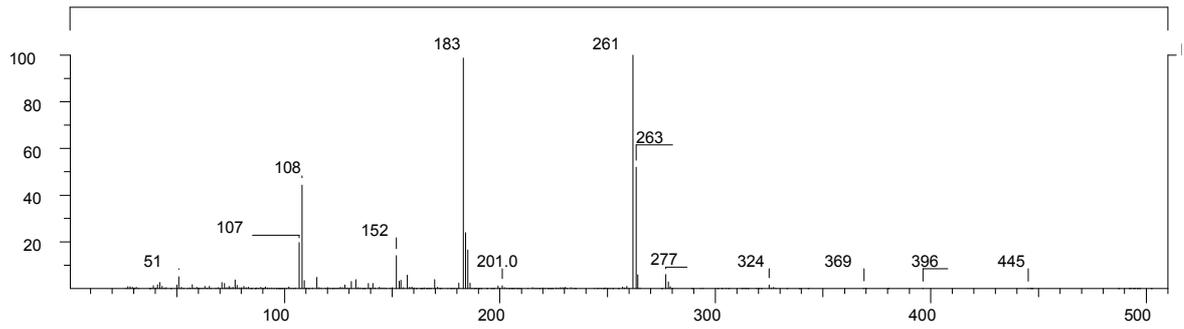
*CI-Massenspektrum von **21***



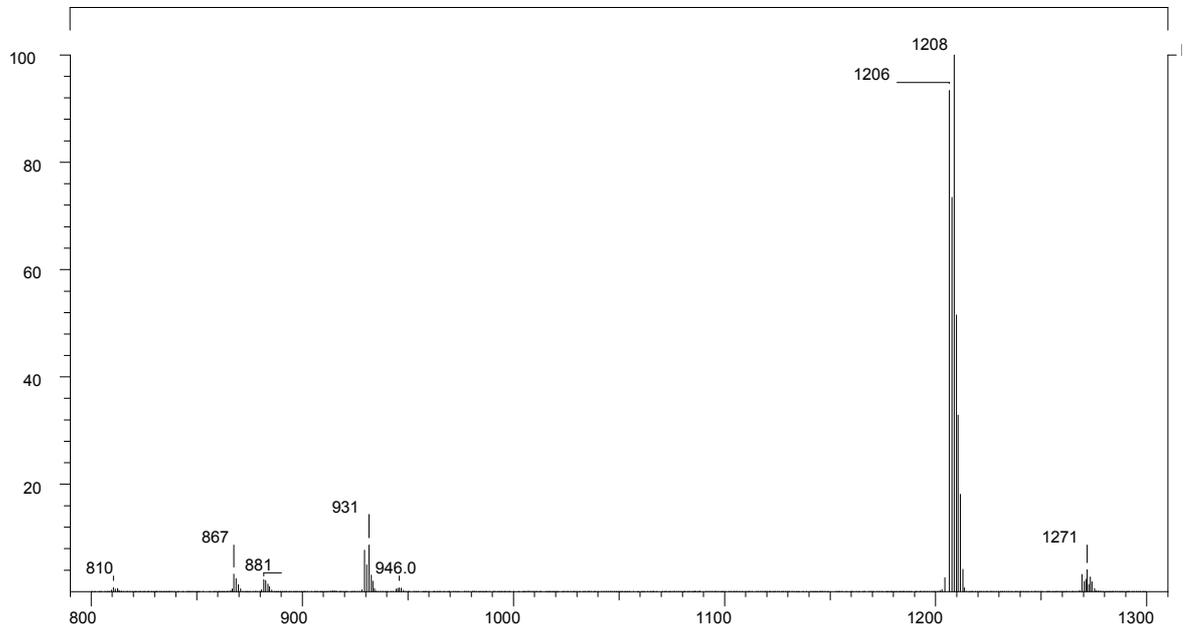
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **22** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 MHz, RT)



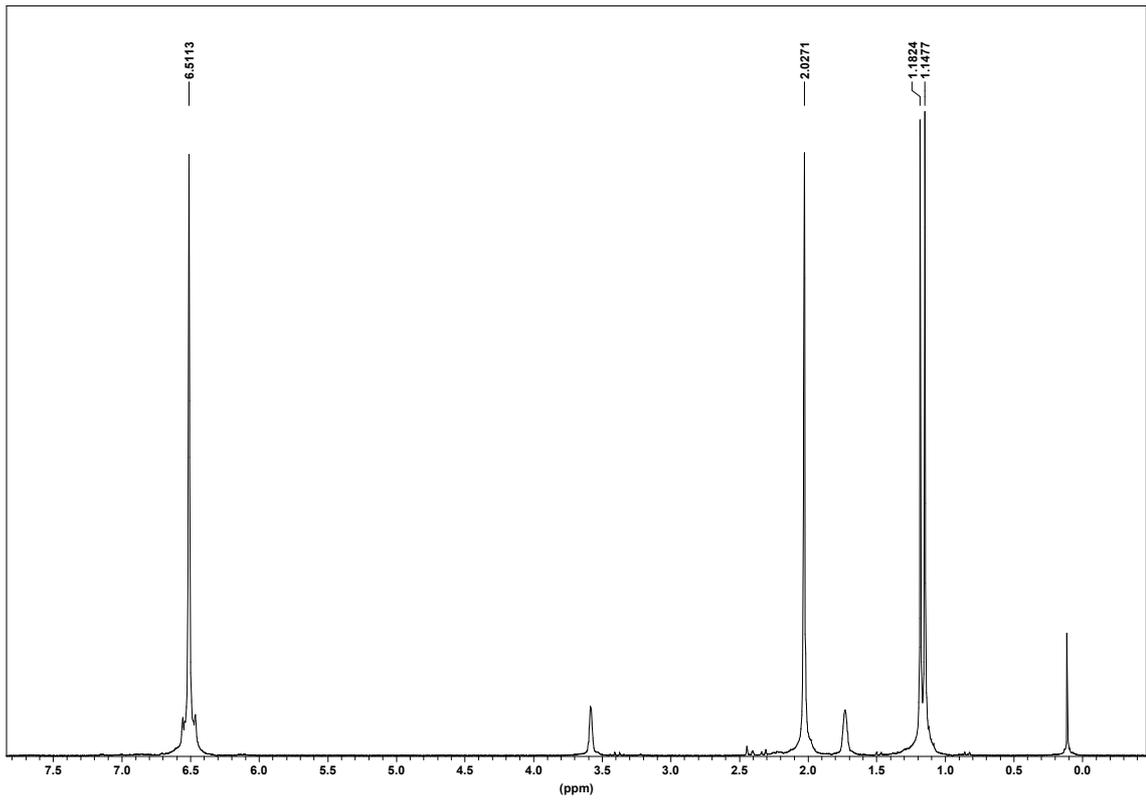
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **23** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 MHz, RT)



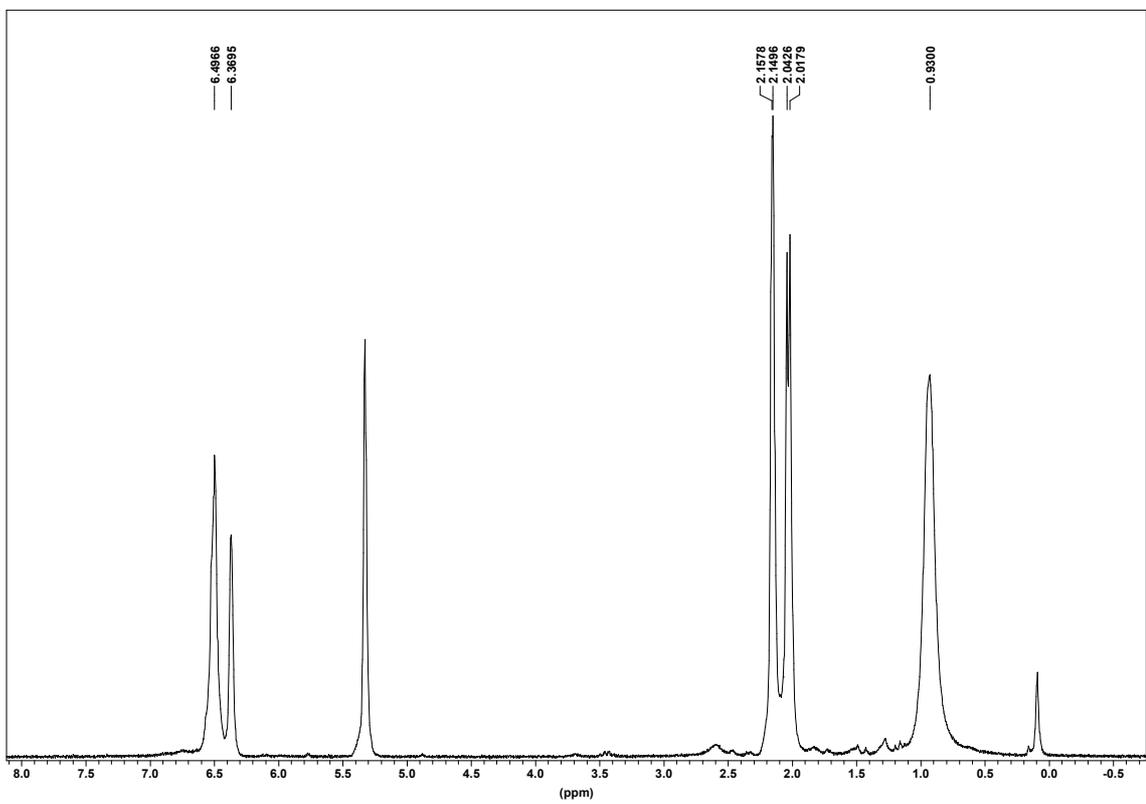
*El-Massenspektrum von 23*



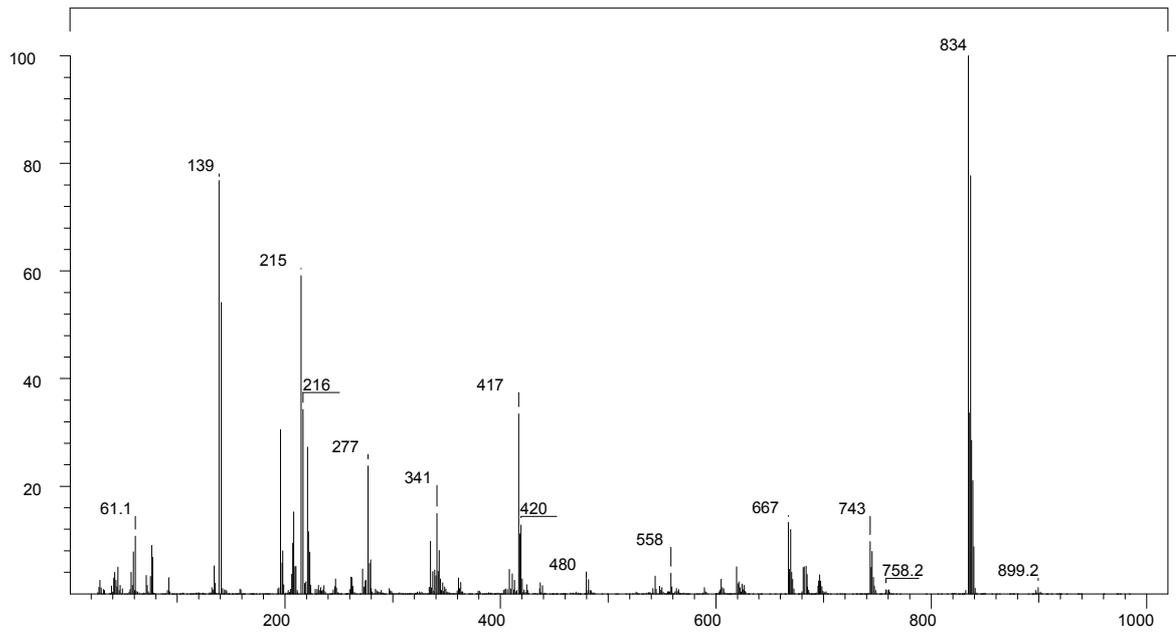
*El-Massenspektrum (Ausschnitt) der Verbindung 24*



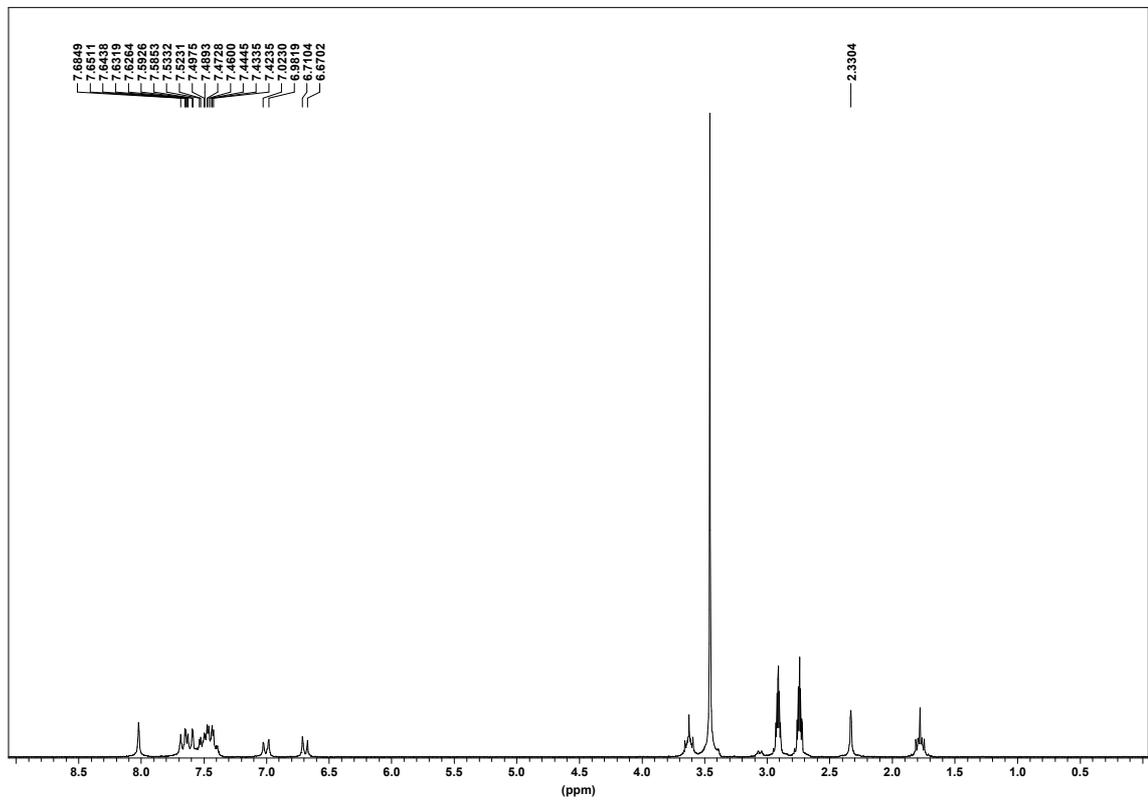
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **25** ( $\text{THF-d}_8$ ; 200 MHz, RT)



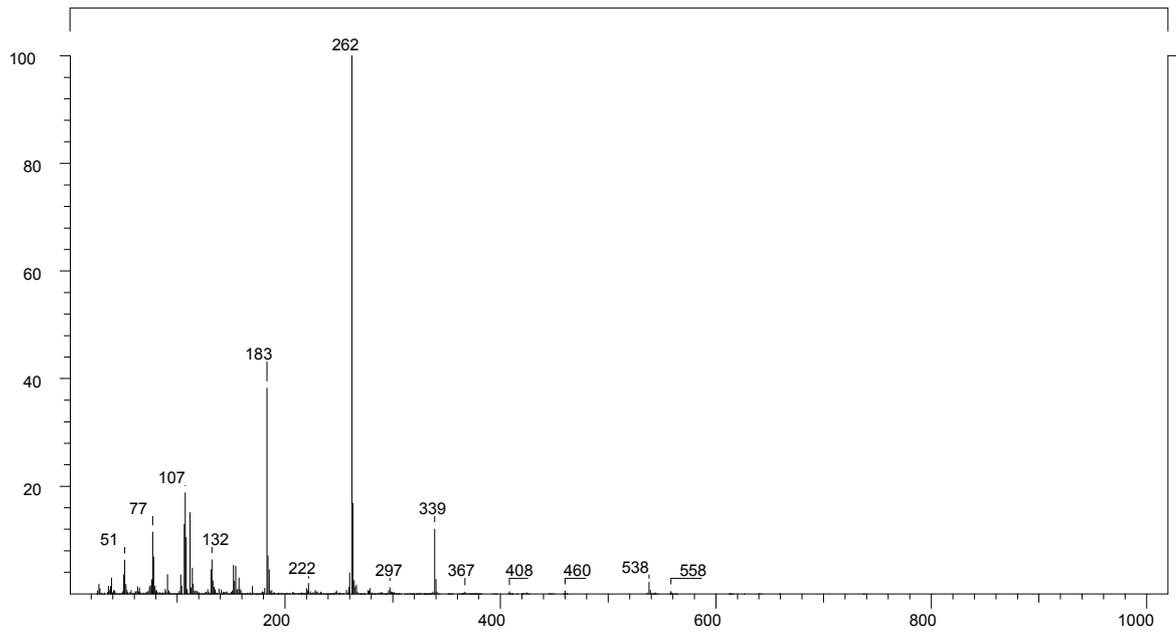
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **27** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (200 MHz, RT)



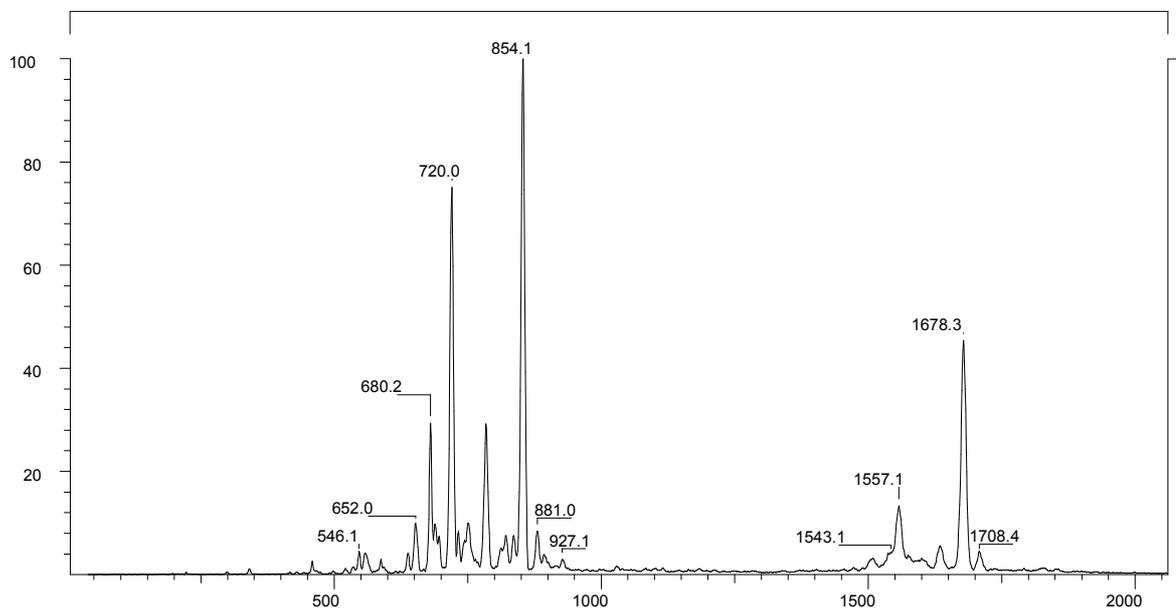
*EI-Massenspektrum der Verbindung 28*



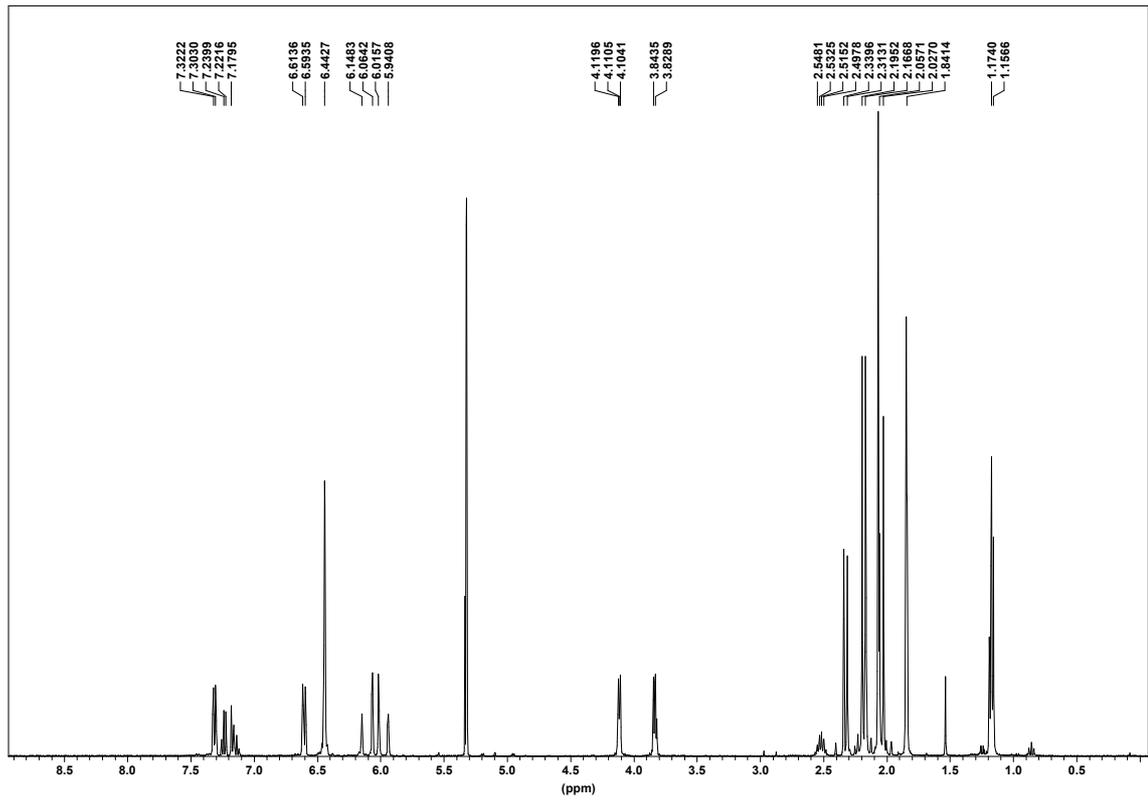
*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 29 in DMF-d<sub>7</sub> (200 MHz, RT)*



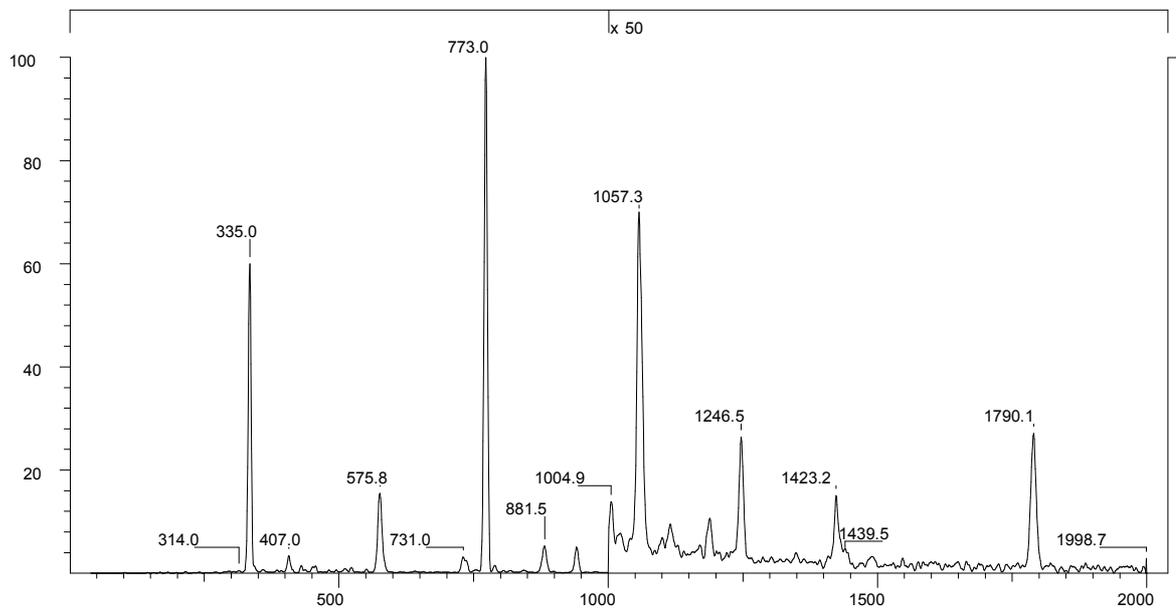
*EI-Massenspektrum von 29*



*ESI-Massenspektrum der Vierkernverbindung 30*



*$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **31** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$*



*ESI-Massenspektrum der Verbindung **31***

## Lebenslauf

Name		Lars Böttcher
Geburtstag		10. Mai 1975
Geburtsort		Gera
Staatsangehörigkeit		deutsch
Familienstand		ledig
Schulbildung	9/81-9/89	Polytechnische Oberschule in Gera
	9/89-7/93	Gymnasium in Gera
Wehrdienst	10/94-9/95	Grundwehrdienst
Studium	10/93-7/99	Studium Chemie (Diplom) an der FSU Jena
Dissertation	seit 9/99	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der FSU Jena

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 04. 02. 2003

Lars Böttcher