

Synthese, katalytische Kreuzkupplungsreaktionen und
Folgechemie neuer σ -Organometallverbindungen und
Oxalamidinatkomplexe des Palladiums und Nickels

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 Diplomchemikerin (Umweltchemie) Katja Lamm
geboren am 20. April 1977 in Berlin

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther
2. Prof. Dr. R. Beckert
3. Prof. Dr. K.-H. Thiele

Tag der öffentlichen Verteidigung: 01.12.2004

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung, seine langjährige und stets gewährte freundliche Unterstützung und Förderung und die damit verbundenen aufschlussreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit stets freundlich unterstützt haben, besonders jedoch:

Frau C. Agthe, für die vertrauensvollen und hilfreichen Gespräche und Diskussionen, die gute Zusammenarbeit, die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, und die Durchführung wichtiger Synthesen und Katalysen,

Frau H. Naumann für die Messung der zahlreichen GC-Proben aus den katalytischen Reaktionen und die Aufnahme der IR-Spektren,

Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen,

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

Frau S. Schönau, Frau M. Heineck und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren und die Durchführung von GC-MS- und GC-IR-Analysen,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau B. Dressler für die Bestimmung der Metallwerte mit ICP-MS.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. L. Böttcher und Dr. M. Stollenz für die hilfreichen „metallorganischen“ Diskussionen und wertvollen Hinweise, bei M. Meier, R. Carl, D. Tietze und J. Schöffel für die durchgeführten Synthesen und Katalysen, bei Dr. S. Rau und Dr. H. Schreer für die allzeit gewährten Anregungen und Hilfestellungen und bei A. Scholz, J. Blumhoff und allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die freundschaftliche und stimulierende Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Der größte Dank gilt André, meiner Familie und meinen Freunden, deren Unterstützung und Zuspruch mir viel bedeuten und die zu meiner Motivation und Inspiration beitragen.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. D. Walther im Zeitraum von Oktober 2001 bis Oktober 2004 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Abkürzungsverzeichnis

A	Ausbeute
acac	Acetylacetonat
APCI	atmospheric pressure chemical ionisation (Ionisierungsmethode MS)
Ar	Aryl
aromat.	aromatisch
as	asymmetrische Schwingung (IR)
ber.	berechnet
^t Bu	tertiär-Butyl
Br ₄ phen	3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin
c	Konzentration
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR); Deformationsschwingung (IR)
D	Donor
Δ	Differenz
dba	Dibenzylidenaceton
diskont.	diskontinuierlich
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMA	Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
dmpe	1,2-(Dimethylphosphino)ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EI	electron impact (Ionisierungsmethode MS)
ESI	electrospray ionisation (Ionisierungsmethode MS)
Et	Ethyl
et al.	et alii
FAB	fast atom bombardment (Ionisierungsmethode MS)
FID	Flammenionisations-Detektor
FT	Fourier-Transformation
γ	out-of-plane Deformationsschwingung (IR)
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ICP	induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen
<i>i</i> -prop	<i>iso</i> -Propyl
IS	interner Standard
J	Kopplungskonstante (NMR)
Kat.	Katalysator
kont.	kontinuierlich
L/L _n	Ligand/-en

Abkürzungsverzeichnis

m	Multiplett (NMR)
M	Metallzentrum; Molarität (Lösungen)
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mes-Mes	2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis (MS)
v	Valenzschwingung (IR)
NHC	N-heterocyclische Carbene
NMP	N-Methylpyrrolidon
o	ortho
OAc	Acetat
oxam	Oxalamidin
p	para
PCy ₃	Tricyclohexylphosphin
Ph	Phenyl
Ph-Ph	Biphenyl
Ph-Mes	2,4,6-Trimethylbiphenyl
quart.	quartär
R	organischer Rest
R ₄ NX	Tetraorganylammoniumhalogenid
RT	Raumtemperatur
rx	reflux; Rückfluss
s	Singulett (NMR)
S	Selektivität
SHOP	Shell Higher Olefin Process
solv	Solvent
sy	symmetrische Schwingung (IR)
T	Temperatur
t	Triplett (NMR); Zeit
Terph.	Terphenyle
THF	Tetrahydrofuran
TMB	1,2,3,5-Tetramethylbenzol
TOF	turnover frequency
Tol	4-Tolyl
Tol-Mes	2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl
Tol-Ph	4-Methylbiphenyl
Tol-Tol	4,4'-Dimethylbiphenyl
TON	turnover number
U	Umsatz
vgl.	vergleiche
X	Halogen

Inhaltsverzeichnis		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe	10
2.1	Synthese und Struktur der Oxalamidinatliganden	10
2.2	Komplexbildung mit Oxalamidinen als Liganden	13
2.2.1	Synthese dinuclearer Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe	16
2.2.2	Struktur der Tetra(aryl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe mit vier identischen Substituenten	17
2.2.3	Struktur der Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten	18
2.3	Katalytische Aktivität der dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe	22
2.3.1	Katalyseergebnisse der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung	25
2.4	Mechanistische Aspekte der katalytischen Aktivität dinuclearer Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe	29
2.4.1	Diskussion der Kreuzkupplungsreaktion unter der Annahme, dass nur <i>ein</i> Metallzentrum katalytisch aktiv ist	30
2.4.2	Diskussion der Kreuzkupplungsreaktion unter der Annahme, dass <i>beide</i> Metallzentren katalytisch aktiv sind	32
2.5	Synthese heterodi- und trinuclearer Oxalamidinatkomplexe mit Nickel(II) und Zink(II)	34
2.5.1	Strukturen der Tetra(organyl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II)-Komplexe	35
2.6	Ein trinuclearer Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex	39
2.6.1	Synthese und Struktur des trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes	40
2.7	Darstellung eines dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-Zink(II)-Komplexes	43
2.7.1	Synthese und Struktur des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes	44
2.8	Katalytische Kreuzkupplung mit heterodi- und trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen	46
2.8.1	Vergleich der Katalyseaktivitäten der Komplexe aus Gruppe <u>1</u>	47
2.8.2	Vergleich der Katalyseaktivitäten der Komplexe aus Gruppe <u>2</u>	51
3.	Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe in C-C-Knüpfungsreaktionen	56
3.1	Synthese und Strukturen der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe	56

3.2	Die katalytische Aktivität der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe in der Sonogashira-Reaktion	59
3.2.1	Der Einfluss von CuI auf die Sonogashira-Kupplung mit dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen	61
3.3	Funktionalisierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin	65
3.3.1	Negishi - Reaktion zur Alkinylierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin	67
3.3.2	3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin	70
3.3.3	3,5,6,8-Tetrakis[tri(<i>iso</i> -propyl)silylethynyl]phenanthrolin	73
4.	Homoleptische Nickel(II)- und Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen	75
4.1	Synthese der Palladium(II)- und Nickel(II)- Komplexe vom Typ $[M_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ und $[M(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$	77
4.1.1	Das Methylpalladat $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$	79
4.1.2	Das Phenylpalladat $[Pd(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$	81
4.2	Katalytisches Potenzial homoleptischer σ -Organometallverbindungen	83
4.3	Katalytische Heck-Reaktion mit den Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen	84
4.3.1	Mechanistische Aspekte der katalytischen Aktivität der σ -Organylpalladate in der Heck-Reaktion	89
4.4	Katalytische Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit homoleptischen Nickel(II)- σ -Organometallverbindungen	92
4.4.1	Ergebnisse der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Komplexen $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ und $[Ni(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$	94
4.4.2	Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Bromtoluol	96
4.4.3	Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Chlortoluol	98
4.4.4	Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Fluortoluol	100
4.5	Mechanistische Aspekte der Kreuzkupplung mit den σ -Organylnickolaten	101
4.5.1	Der Komplex $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ als Präkatalysator	101
4.5.2	Der Komplex $[Ni(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ als Präkatalysator	106
4.6	Katalytische Übertragung von Methylgruppen auf das Grignard-Reagenz mit dem Komplex $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$	109
5.	Palladium(II) - Acetylidverbindungen	113
5.1	Umsetzung von $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen	113
5.2	Umsetzung von $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ mit Phenylacetylen	118
5.2.1	Isolierung des heteroleptischen Komplexes $[Pd(CH_3)(C\equiv CC_6H_5)_3Li_2(THF)_4]$	120
5.2.2	Darstellung des homoleptischen Komplexes $[Pd(C\equiv CC_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$	123
5.3	Vereinfachter Syntheseweg für die Palladium(II)-Alkinylkomplexe	129

5.3.1	Der dinucleare, heteroleptische Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$	132
5.4	Katalytisches Potenzial des Tetraalkinylpalladats $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$	136
5.5	Reaktivitäten der homo- und heteroleptischen Alkinylpalladate	139
5.5.1	Umsetzungen des homoleptischen Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$	140
5.5.2	Synthese und Struktur des Komplexes <i>trans</i> - $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$	144
5.5.3	Synthese und Struktur des Komplexes $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	146
5.6	Resümee	150
6.	Zusammenfassung	151
7.	Experimenteller Teil	158
7.1	Arbeitstechnik	158
7.2	Verwendete Reagenzien	158
7.3	Analysenmethoden	158
7.4	Synthese der Liganden	160
7.4.1	Synthese von Bis(<i>p</i> -tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin H_2D	160
7.4.2	Synthese von Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin H_2E	160
7.5	Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe 1 - 5	161
7.5.1	Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe 1 und 2	161
7.5.2	Synthese von Bis(<i>p</i> -tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] 3	163
7.5.3	Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe 4 und 5	163
7.6	Synthese der heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe 6 und 7	165
7.6.1	Synthese von Bis(<i>p</i> -tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) 6	165
7.6.2	Synthese von Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) 7	166
7.7	Synthese des Nickel(II)-Zink(II)-Dreikernkomplexes 8 Bis[bis(<i>p</i> -tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)]-zink(II)	167
7.8	Synthese des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] 9	167
7.9	Synthese der Tetra(aryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplexe 10 und 11	168
7.10	Negishi-Reaktion zur Synthese der Phenanthrolinderivate 12 - 14	169
7.10.1	Synthese von 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin 12	169

7.10.2	Synthese von 3,5,6,8-Tetrakis[tri(<i>iso</i> -propyl)silylethynyl]phenanthrolin 13	170
7.10.3	Synthese von 3,5,6,8-Tetraethynylphenanthrolin 14	171
7.11	Synthese der Nickel(II)- und Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen vom Typ $[M_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ und $[M(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$	172
7.11.1	Synthese der σ -Methylkomplexe $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ 15 und $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ 16	172
7.11.2	Synthese der σ -Phenylkomplexe $[Ni(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ 17 und $[Pd(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ 18	173
7.12	Katalyseprodukt der Heck-Reaktion: 4-Acetyl-zimtsäure(<i>n</i> -butyl)ester 19	175
7.13	Synthese von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II) 20	175
7.14	Synthese der homo- und heteroleptischen Palladium(II)-Acetylide 21 - 23	176
7.14.1	Tetra(μ - η^2 -phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II) $[Pd(C\equiv C-C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ 21 und die analoge Verbindung $[Pd(C\equiv C-C_6H_5)_4Li_2(DME)_2]$ 21b	176
7.14.2	Methyl-di(μ - η^2 -phenylethynyl)-(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II) $[Pd(CH_3)(C\equiv C-C_6H_5)_3Li_2(THF)_4]$ 22 und Tetra(methyl)-tetra(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-hexakis(tetrahydrofuran)-tetralithium(I)-dipalladium(II) $[Pd_2(CH_3)_4(C\equiv C-C_6H_5)_4Li_4(THF)_6]$ 23	178
7.15	Synthese von <i>trans</i> -Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II) <i>trans</i> - $[Pd(C\equiv C-C_6H_5)_2(PPh_3)_2]$ 24	180
7.16	Synthese von η^2 -Peroxo-bis(triphenylphosphin)palladium(II) $[Pd(\eta^2-O_2)(PPh_3)_2]$ 25	181
7.17	Katalytische Reaktionen	182
7.17.1	Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion	182
7.17.2	Allgemeine Vorschrift zur Sonogashira-Reaktion	182
7.17.3	Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Corriu-Kreuzkupplung	183

Literaturverzeichnis

Anhang

1. Einleitung

Die permanente Forderung nach immer neuen und verbesserten Werkstoffen, Materialien und Wirkstoffen, welche die sich rasant entwickelnden Bedürfnisse unserer hoch technisierten Gesellschaft befriedigen können, stellt für Forschung und Industrie eine immense Herausforderung dar. Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen spielen seit den letzten 50 Jahren in dieser Entwicklung eine herausragende Rolle, da sie den ökonomischen und ökologischen Bedürfnissen nach billigen und toxikologisch unbedenklichen Ausgangsstoffen, hohen Umsätzen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktselektivitäten sowie der Suche nach atomökonomischen, umweltfreundlichen Verfahren durch gezielte Variation des Katalysatorsystems Rechnung tragen können.

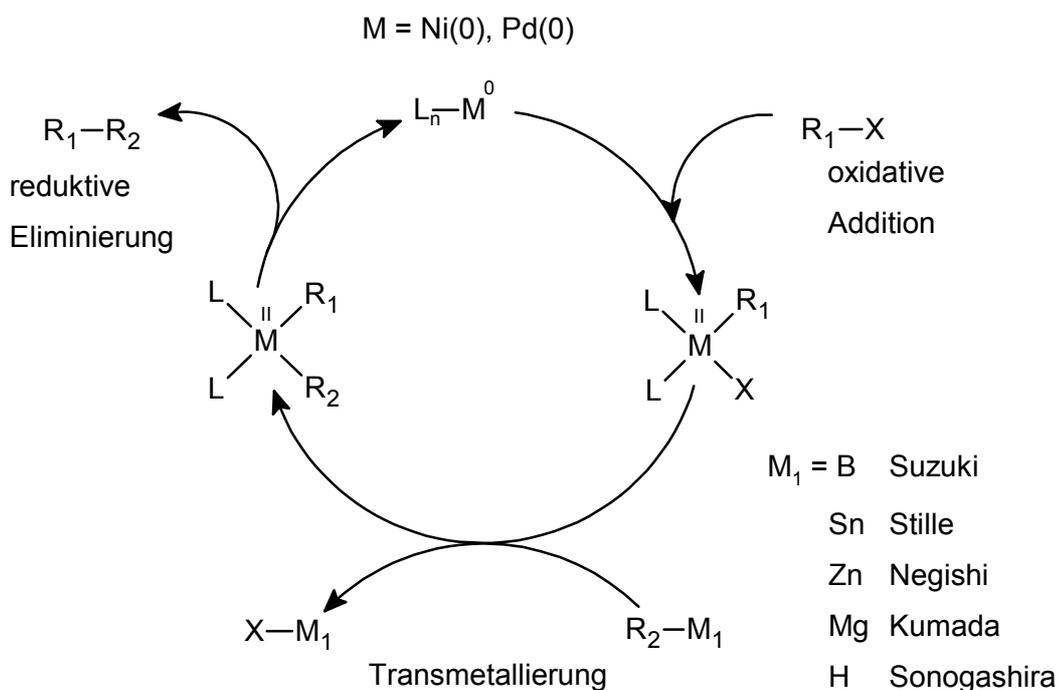
Metallorganische Verbindungen werden seit dem 19. Jahrhundert untersucht, aber erst in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts begann die Entwicklung metallkatalysierter Prozesse durch *Roelen* (Hydroformylierung)^[1] und *Reppé* (Oligomerisierung von Alkinen).^[2,3] Seitdem werden viele dieser Verfahren auch großtechnisch genutzt, z. B. die Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethylen oder Propylen^[4,5], der SHOP-Prozess zur Oligomerisierung von Ethylen^[6,7] sowie asymmetrische Katalysen^[8,9] und Hydrierungen^[10] ungesättigter Verbindungen. Keinesfalls ist das Potenzial dieser industriellen Prozesse bereits ausgeschöpft, Forschung und Entwicklung neuer hochaktiver Katalysatoren, Verfahren und Produkte sind nach wie vor dringende Anliegen. Innovationen dienen milderer Verfahrensbedingungen durch Toleranz anderer Lösungsmittel, Temperaturen und Drücke sowie verbesserten Produkt- und Werkstoffeigenschaften bei niedrigeren Kosten. Hohe Produktselektivitäten, geringe Katalysatorverluste und vor allem die Möglichkeit, ein Katalysatorsystem für eine Vielzahl von Substraten zu nutzen, entscheiden über die Verwendung des Verfahrens in industriellen Prozessen. Mangelnde Robustheit und Langzeitstabilität des Katalysators gegenüber Einflüssen wie hohen Temperaturen, Feuchtigkeit oder Verunreinigungen in den Substraten können die Anwendung der in chemischen Laboratorien entwickelten Katalysatoren im industriellen Maßstab limitieren.

Essenziell für neue Entwicklungen ist ein detailliertes Verständnis aller relevanten chemischen und physikalischen Vorgänge im Katalysemechanismus und des Zusammenwirkens von Struktur und beobachteter Reaktivität eines Katalysators.

Eine entscheidende Rolle im Katalysatorsystem spielen die am Metallzentrum koordinierten Liganden. So eröffnete z. B. bei der Hydrierung von Alkenen der Austausch der Triphenylphosphinliganden am Wilkinson-Katalysator $[(PPh_3)_3RhCl]$ ^[11] gegen chirale Diphosphinliganden wie DIOP^[12], DIPAMP^[13] oder BINAP^[14] die Möglichkeit, prochirale ungesättigte Verbindungen zu chiralen Produkten zu hydrieren. Es entstand ein enormes

ökonomisches Potenzial für die Fertigung von enantiomerenreinen Pharmazeutika, Agrarchemikalien und Geschmacksstoffen.^[8] Neuartige Katalysatorentwicklungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der sterischen und elektronischen Modifizierung der Liganden, da diese die Produktselektivität maßgeblich steuern.

Auch bei den in dieser Arbeit vorrangig untersuchten Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen, deren katalytisches Potenzial in der Vermittlung von C-C-Knüpfungsreaktionen liegt, spielen die verwendeten Liganden eine wichtige Rolle. Katalytische Kreuzkupplungsreaktionen zwischen einem Elektrophil und einem Nucleophil gehören zu den leistungsfähigsten Reaktionen, die organischen Synthesechemikern zur Verfügung stehen. Die Bedeutung dieser Kupplungsreaktionen beruht nicht zuletzt auf ihrer Vielseitigkeit in Bezug auf die Art der verwendbaren Substrate und der hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Als Elektrophile werden meist organische Iodide, Bromide und Triflate eingesetzt. Erst in den letzten Jahren konnten auch technisch leicht zugängliche und billige Chloride eingesetzt werden.^[15] Nur wenige Beispiele existieren zur Verwendung von organischen Fluoriden in katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen.^[16,17] Als Nucleophile eignen sich neben metallorganischen Reagenzien, wie Magnesium-, Zink-, Zinn-, Bor- und Siliziumderivaten, deren Substituenten C(sp³)-, C(sp²)- oder C(sp)-hybridisiert sein können, auch C-H-acide Verbindungen, z. B. terminale Alkine in der Sonogashira-Kupplungsreaktion. Schema 1 stellt den in der Literatur anerkannten Katalysemechanismus der Kreuzkupplungsreaktionen vereinfacht dar.^[15]



Schema 1 Schematische Darstellung des Mechanismus von Kreuzkupplungsreaktionen

Die ebenfalls palladiumkatalysierte Heck-Reaktion zwischen einem Arylhalogenid und einem disubstituierten Olefin verläuft nach einem anderen Mechanismus als dem in Schema 1 dargestellten, und wird in Kapitel 4 ausführlich besprochen.^[18,19] Gemeinsam ist den Vorstellungen zum mechanistischen Ablauf der erwähnten Nickel(II)- und Palladium(II)-katalysierten C-C-Knüpfungsreaktionen der Oxidationsstufenwechsel M(0)/M(II) im Katalysezyklus, der in Schema 1 vereinfacht dargestellt ist.

In einem ersten Schritt wird aus dem eingesetzten Metallkomplex, der das Katalysatormetall sowohl in der Oxidationsstufe +2 als auch 0 enthalten kann, durch Ligandaustauschprozesse und/oder Reduktionsreaktionen die aktive Katalysatorspezies gebildet. In dieser müssen die Liganden zum einen so stark koordiniert sein, dass sie die niedrige Oxidationsstufe des elektronenreichen Nickel(0)- oder Palladium(0)-Zentrums durch π -Rückbindung stabilisieren können. Zum anderen muss die Koordination aber labil genug sein, um freie Koordinationsstellen für die eintretenden Substrate zur Verfügung stellen zu können.

An das Metall(0)-Zentrum addiert im Katalysezyklus das organische Halogenid oxidativ. Es bildet sich ein Organyl-metall(II)-halogenidkomplex mit einer M(II)-C- σ -Bindung aus. Die verwendeten Liganden am Metallzentrum müssen aufgrund ihrer Struktur in der Lage sein, diesen Oxidationsstufenwechsel zu fördern. An die oxidative Addition schließt sich eine Transmetallierung mit dem metallorganischen oder C-H-aciden Reagenz an, bei der das Halogenid gegen einen organischen Rest ausgetauscht wird und sich eine zweite M(II)-C-Bindung ausbildet. Dieser Schritt erfolgt bei Bor-Verbindungen und terminalen Alkinen nur unter Zusatz von Additiven, wie z. B. Basen. Die reduktive Eliminierung des organischen Kupplungsproduktes terminiert einen Katalysezyklus unter Rückbildung der Metall(0)-Spezies.

Diese mechanistischen Vorstellungen zur Katalyse werden durch eine Reihe von Untersuchungen unterlegt, die allerdings nicht alle Reaktionen befriedigend erklären und offen lassen, welche anderen Prozesse im Katalysezyklus ablaufen. Für fast alle Arten von katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen sind also noch viele mechanistische Fragen ungeklärt und Gegenstand aktueller Untersuchungen.^[20-24]

So beruhen z. B. die Vorstellungen zum Mechanismus der katalytischen Sonogashira-Reaktion fast ausschließlich auf Hypothesen^[25] und jüngste Untersuchungen zu kupferfreien Katalysator/Ligand-Systemen dieses Reaktionstyps rücken ganz andere Vorstellungen zum Katalysezyklus ins Blickfeld.^[26-28] Außer Metall(0)-Zentren in neutralen $[M(0)L_n]$ Komplexen, wie in Schema 1, werden auch anionische Komplexe, z. B. $[Pd(0)L_2Cl]^-$ und $[Pd(0)L_2(OAc)]^-$ als katalytisch aktive Spezies in C-C-Knüpfungsreaktionen diskutiert.^[29,30] Auch der Oxidationsstufenwechsel M(0)/M(II) im Katalysezyklus der Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 1) ist oft nur eine nicht bewiesene mechanistische Vorstellung. Es existieren z. B. für die Heck-Reaktion mit Phosphapalladazyklen als Katalysatoren und für die Alkyl-Alkyl-

Kreuzkupplung Hypothesen, welche die katalytische Reaktion unter Beteiligung des Oxidationsstufenwechsels M(II)/M(IV) in Betracht ziehen.^[21,31,32]

Die Optimierung von verwendeten Lösungsmitteln, der Reaktionstemperatur oder der Art und Menge der Additive stellt nur eine Seite der Aktivität von Forschungsgruppen auf dem Gebiet der palladium- oder nickelkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen dar. Neue Ligandsysteme werden erforscht, die einen steuernden oder aktivierenden Einfluss auf die Kupplung bekannter Substratpaare mit höheren Umsatzzahlen und Selektivitäten ausüben. Vor allem aber wird versucht, elektronenreiche und schwer zu aktivierende organische Chloride oder sogar Fluoride für Kupplungsreaktionen zu aktivieren.^[33,34] Deren geringe Reaktivität ist der hohen C-X-Bindungsstärke zuzuschreiben, sodass die oxidative Addition an Metall(0)-Spezies nur unter erheblichem Aufwand an Aktivierungsenergie erfolgt.^[15] Eine weitere Herausforderung stellen Kupplungen zwischen zwei aliphatischen Verbindungen in Gegenwart funktioneller Gruppen dar, da die meisten C-C-Knüpfungsreaktionen nur für sp- oder sp²-hybridisierte Substrate optimiert sind.^[32,35] Nebenreaktionen, wie die β -Hydrideliminierung der im Katalysezyklus intermediär gebildeten σ -Alkyl-Organometallspezies oder die homolytische Spaltung der M-C(sp³)-Bindung können auftreten und den synthetischen Wert der katalytischen Kreuzkupplung einschränken.^[35,36]

Die gebräuchlichsten Liganden in nickel- oder palladiumkatalysierten Reaktionen sind Triarylphosphine, welche auch industriell zum Einsatz kommen. Ein großer Ligandüberschuss und hohe Temperaturen, die für palladiumkatalysierte Reaktionen zur Aktivierung von C-Br- und C-Cl-Bindungen notwendig sind, wirken sich allerdings nachteilig auf die Anwendung der Phosphinliganden aus. Palladiumabscheidungen führen häufig zur Deaktivierung des Katalysators und werden durch einen P-C-Bindungsbruch des Liganden bei hohen Temperaturen hervorgerufen.^[37] Elektronenreiche und voluminöse Trialkylphosphine (z. B. Tricyclohexylphosphin) sind ebenfalls geeignete Liganden für effiziente Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen.^[38,39] Ihre hohen Herstellungskosten verhindern jedoch den Einsatz in industriellen Verfahren. Die von *Herrmann* eingeführten phosphorhaltigen Palladacyclen ermöglichen eine Verringerung der Palladiumkonzentration im Katalysesystem, was zu einer Steigerung der Umsatzzahlen und Umsatzfrequenzen führt (Abbildung 1).^[40,41] Sie zeigen auch bei hohen Temperaturen keine Zersetzungserscheinungen.

In den letzten Jahren gab es neue Ligandentwicklungen, die nicht auf Phosphor basieren. In Abbildung 1 dargestellte N-heterocyclische Carbene (NHC), die in-situ aus dem Imidazoliumsalz hergestellt werden, sind eine der effektivsten Ligandklassen für Kreuzkupplungsreaktionen. Sie verfügen auch bei höheren Temperaturen über Langzeitstabilität, sind leicht zugänglich und müssen nicht im Überschuss eingesetzt werden.^[41,42] Sowohl als Palladium(II)-Komplexe, als auch in Kombination mit Nickelsalzen erweisen sich die NHCs als effektive Katalysatoren für C-C-Knüpfungsreaktionen, wie Suzuki-, Heck-, Sonogashira-

1. Einleitung

und Kumada-Corriu-Kreuzkupplung. Im letztgenannten Reaktionstyp ermöglichen sie sogar die Aktivierung der sonst inerten C-F-Bindung.^[16]

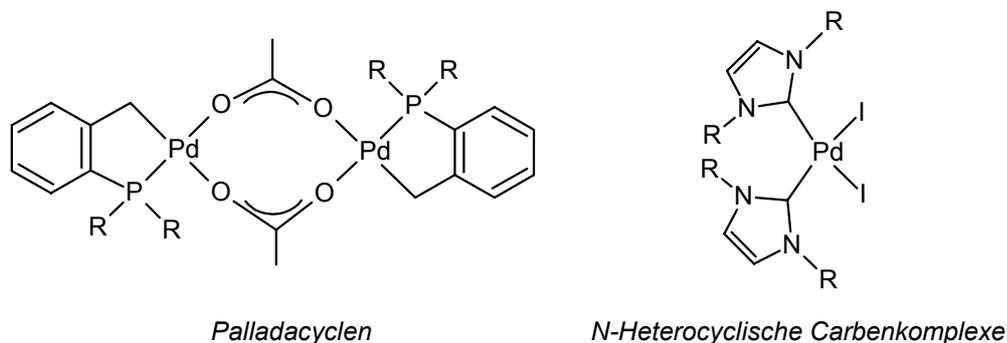


Abbildung 1 Palladiumkatalysatoren: Palladacyclen und N-heterocyclische Carbenkomplexe

In der vorliegenden Arbeit werden Katalysatorsysteme für Kreuzkupplungsreaktionen untersucht, die ebenfalls keine Phosphine, aber auch keine Carbene als Liganden enthalten, sondern Tetra(organyl)oxalamidine als viel versprechende Vertreter stickstoffhaltiger N,N-Chelatliganden. Beispiele für Katalysator/Ligand-Systeme mit chelatbildenden N-Liganden in palladium- und nickelkatalysierten Kreuzkupplungen sind rar, aber nicht unbekannt. Erfolge mit Diiminliganden wurden bisher hauptsächlich in der homogenkatalytischen Polymerisation von Olefinen von *Brookhart* erzielt.^[43] Komplexe des Nickels und Palladiums sind in der Lage, Ethylen und Propylen zu hochmolekularen Polymeren umzusetzen.^[44-46] *Nolan* setzte 1,4-Diazadiene als Steuerliganden in palladiumkatalysierten Suzuki-Kreuzkupplungen ein.^[47]

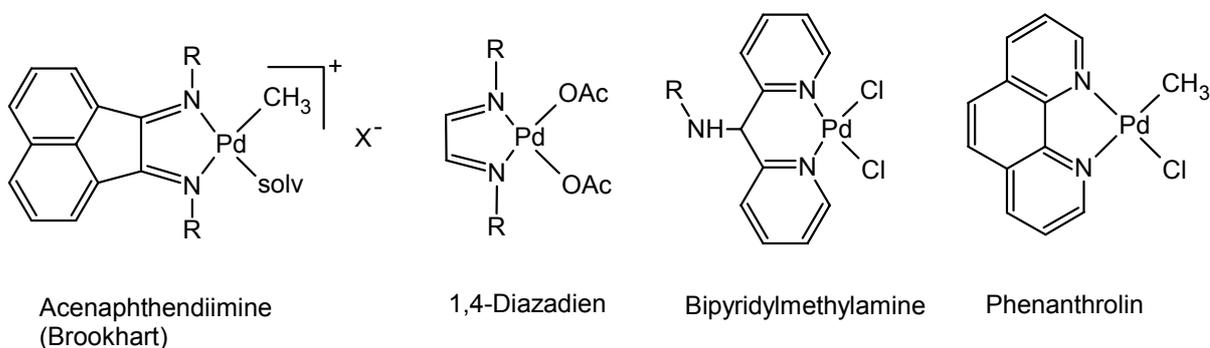


Abbildung 2 Beispiele für katalytisch aktive N,N-Chelatkomplexe des Palladiums

Substituierte Bipyridylmethyamine sind Diimin-Chelatliganden, die als PdCl₂-Komplexe C-C-Kupplungsreaktionen, wie Heck-, Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen katalysieren.^[48] Weiterhin sind substituierte 1,10-Phenanthroline als N,N-Chelatliganden in palladium-katalysierten Oxidations- und Cyclisierungsreaktionen bekannt.^[49,50]

Bei den in Abbildung 2 vorgestellten, katalytisch aktiven Palladium(II)-Komplexen, in denen das Katalysezentrum eine Diimin-Koordinationssphäre besitzt, handelt es sich um mononucleare Komplexe. Im Unterschied dazu bilden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Tetra(organyl)oxalamidine nach zweifacher Deprotonierung dinucleare Oxalamidinatkomplexe aus, deren jeweils zwei Nickel(II)- bzw. Palladium(II)-Zentren potenzielle Träger der katalytischen Aktivität sein können. Durch Delokalisierung der π -Elektronen in den verbrückenden Liganden können beide Metallzentren miteinander in Wechselwirkung stehen und gegebenenfalls elektronisch kommunizieren. Von dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexen des Palladiums und Nickels (Abbildung 3) ist aus den Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bekannt, dass sie in C-C-Knüpfungsreaktionen katalytisch aktiv sind. Für die Nickel(II)-Komplexe wird gute Aktivität in der Ethenpolymerisation und der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung beobachtet.^[51,52] Die Palladium-Analoga sind aktive Präkatalysatoren in der Heck- und der kupferfreien Sonogashira-Kupplung.^[52,53]

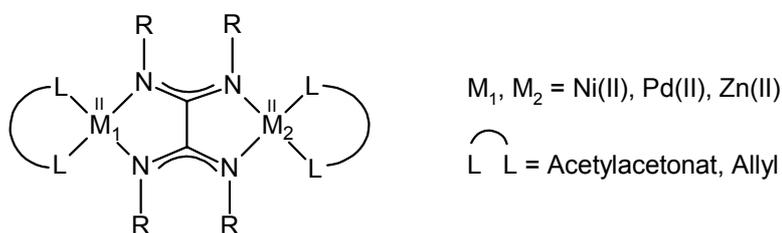


Abbildung 3 Dinucleare Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexe

Zu dinuclearen Komplexen als Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen gibt es sehr wenige Untersuchungen, so dass kaum Vorstellungen über die mechanistischen Abläufe der katalysierten Reaktionen existieren.^[46,54] Der in Schema 1 beschriebene Katalysemechanismus berücksichtigt nur ein Katalysezentrum, da mononucleare Komplexe die häufigsten Präkatalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen stellen.

Der Einsatz von dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexen des Palladiums und Nickels in Kreuzkupplungsreaktionen wirft verschiedene Fragen zum Katalysemechanismus auf. Unbekannt ist, ob die Anwesenheit beider Nickel(II)- oder Palladium(II)-Zentren für die beobachtete katalytische Aktivität dieser Komplexe notwendig ist, ob sie sich gegenseitig beeinflussen oder ob sie unabhängig voneinander agieren. Der Austausch des zweiten Katalysatormetalls in den Oxalamidinatkomplexen in Abbildung 3 gegen ein katalytisch

inaktives Metallzentrum, wie Zink(II), könnte Aufschluss über die im Katalysezyklus ablaufenden Prozesse geben. In den entstehenden heterodinuclearen Oxalamidinat-komplexen könnten die Metallzentren weiterhin über die delokalisierten π -Elektronen des Brückenliganden miteinander in Wechselwirkung treten, aber nur das Nickel(II)- oder Palladium(II)-Zentrum wäre potenziell zu katalytischer Aktivität befähigt. Das katalytisch inerte, redoxstabile Zink(II)-Zentrum könnte aber als steuernder oder stabilisierender Metalloligand fungieren.

Ebenfalls wenig untersucht ist der Einfluss der aromatischen Substituenten im Brückenliganden auf die katalytische Kreuzkupplung mit Oxalamidinatkomplexen. Vergleichende Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von dinuclearen Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen mit unterschiedlich substituierten Oxalamidinat-Brückenliganden könnten steuernde sterische oder elektronische Effekte dieser Ligandklasse offen legen. Bei der Ethenpolymerisation mit Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen wurde von *Döhler* beobachtet, dass die Produktselektivität abhängig vom verwendeten aromatischen Substituenten des Brückenliganden ist. Mesitylsubstituenten führen zur Polymerisation und p-Tolylsubstituenten zur Oligomerisation des Olefins. In Oxalamidinatkomplexen, die sowohl Mesityl- als auch p-Tolylsubstituenten enthalten, findet man bei der Ethenpolymerisation beide Produkte und kann so auf die katalytische Aktivität beider Nickel(II)-Zentren im Komplex schließen.^[51,55]

Bemerkenswert ist außerdem die hohe katalytische Aktivität von dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen in der kupferfreien Sonogashira-Kupplung. Nur wenige Beispiele sind bekannt, in denen die Addition eines Kupfer-Cokatalysators für diese Kreuzkupplungsreaktion nicht notwendig ist oder diese sogar inhibiert.^[26-28]

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Steuerung der katalytischen Aktivität von Übergangsmetallkomplexen in Kreuzkupplungsreaktionen steht die sterische und elektronische Variation der verwendeten Ligandsysteme im Vordergrund. Die klassischen Phosphin-, Carben- oder in dieser Arbeit untersuchten N,N-Chelatliganden sollen z. B. hinsichtlich Langzeitstabilität, erreichbarer Umsätze und Selektivitäten und breiter Anwendbarkeit auf schwer zu kuppelnde oder aktivierende Substrate optimiert werden. Das Verständnis für den Zusammenhang zwischen Ligand- bzw. Komplexstruktur und der beobachteten katalytischen Aktivität ist für diese Aufgabenstellung essenziell.

Ein vollkommen anderes Konzept, das ebenfalls in dieser Arbeit verfolgt wird, besteht in der Untersuchung des katalytischen Potenzials von homoleptischen σ -Organometallkomplexen des Nickels und Palladiums, die nicht die üblichen stabilisierenden Neutraliganden enthalten. Diese Verbindungsklasse weist bereits M-C- σ -Bindungen auf, die bei herkömmlichen Katalysatoren erst im Katalysezyklus durch oxidative Addition und

Transmetallierung der Substrate am Katalysezentrum gebildet werden müssen. Als Modellkomplexe für diese Intermediate könnten die σ -Organometallkomplexe das Studium des in Schema 1 skizzierten Katalysezyklus der Kreuzkupplungsreaktionen ermöglichen.

Die dinuclearen Nickel(II)-Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexe lassen sich mit Lithiumorganyle zu homoleptischen σ -Organometallverbindungen vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ umsetzen.^[56] Erste Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zeigen das hohe katalytische Potenzial dieser Verbindungen in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung.^[57] Diese Aktivität ist unerwartet, da keine zusätzlichen Neutralliganden wie Phosphine, Carbene oder Chelatliganden im Katalysesystem vorhanden sind, welche potenziell die aktive Nickel(0)-Spezies stabilisieren können. Die existierenden Beispiele für solche „ligandfreien“ Katalysatorsysteme sind ökonomisch besonders attraktiv, wenn billige Nickel(II)- oder Palladium(II)-Salze ohne zusätzliche Liganden eingesetzt werden.^[19, 58-63] Die beobachtete katalytische Aktivität der σ -Organometallverbindungen bietet außerdem die Möglichkeit, vertiefende Untersuchungen zum mechanistischen Ablauf der Kreuzkupplungsreaktion durchzuführen.

Vor diesem Hintergrund ergeben sich folgende Aufgabenstellungen, die in der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht werden sollen:

1.) Es sollen dinucleare Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe mit verschiedenen aromatischen Substituenten synthetisiert werden, deren katalytische Aktivitäten in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung getestet werden können. Durch den Vergleich der beobachteten Aktivitäten sollen Rückschlüsse auf den sterischen und elektronischen Einfluss der aromatischen Substituenten gezogen werden.

2.) Die Verwendung homodinuclearer Nickel(II)-Komplexe als Präkatalysatoren wirft Fragen zur katalytischen Aktivität eines oder beider Nickel(II)-Zentren bei der Kreuzkupplungsreaktion und zu einer möglichen gegenseitigen Beeinflussung der Katalysezentren auf. Um diesbezügliche Erkenntnisse zu gewinnen, sollen heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe synthetisiert werden, die ein katalytisch inaktives Zink(II)-Zentrum enthalten. Zur besseren Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivitäten in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit denen der homodinuclearen Nickel(II)-Komplexe muss die Stellung der aromatischen Substituenten in diesen Komplexen eindeutig bestimmt werden.

3.) Die in orientierenden Versuchen beobachtete Aktivität dinuclearer Tetra(aryl)-oxalamidinato-palladium(II)-Komplexe in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion soll

hinsichtlich des Einflusses von Cul als Cokatalysator eingehend untersucht werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der Anwendung der katalytisch aktiven Palladium(II)-Komplexe in Kreuzkupplungsreaktionen deaktivierter Substratpaare.

4.) In Analogie zu den aus dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexen darstellbaren, homoleptischen σ -Organometallverbindungen $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ sollen die bisher unbekanntenen, isostrukturellen Palladiumkomplexe aus den Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen synthetisiert werden. Das Potenzial der σ -Organyl-niccolate und -palladate als Katalysatoren in typischen C-C-Knüpfungsreaktionen soll anschließend eingehend untersucht werden. Besonders bei den Nickel(II)-Komplexen steht die mögliche Aktivierung von C-Cl- und C-F-Bindungen in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung im Vordergrund. Durch die in diesen Komplexen bereits vorhandenen M-C- σ -Bindungen könnten Untersuchungen zur Übertragung der Organyliliganden auf die Substrate Aufschluss über mechanistische Abläufe bei diesen C-C-Knüpfungsreaktionen geben.

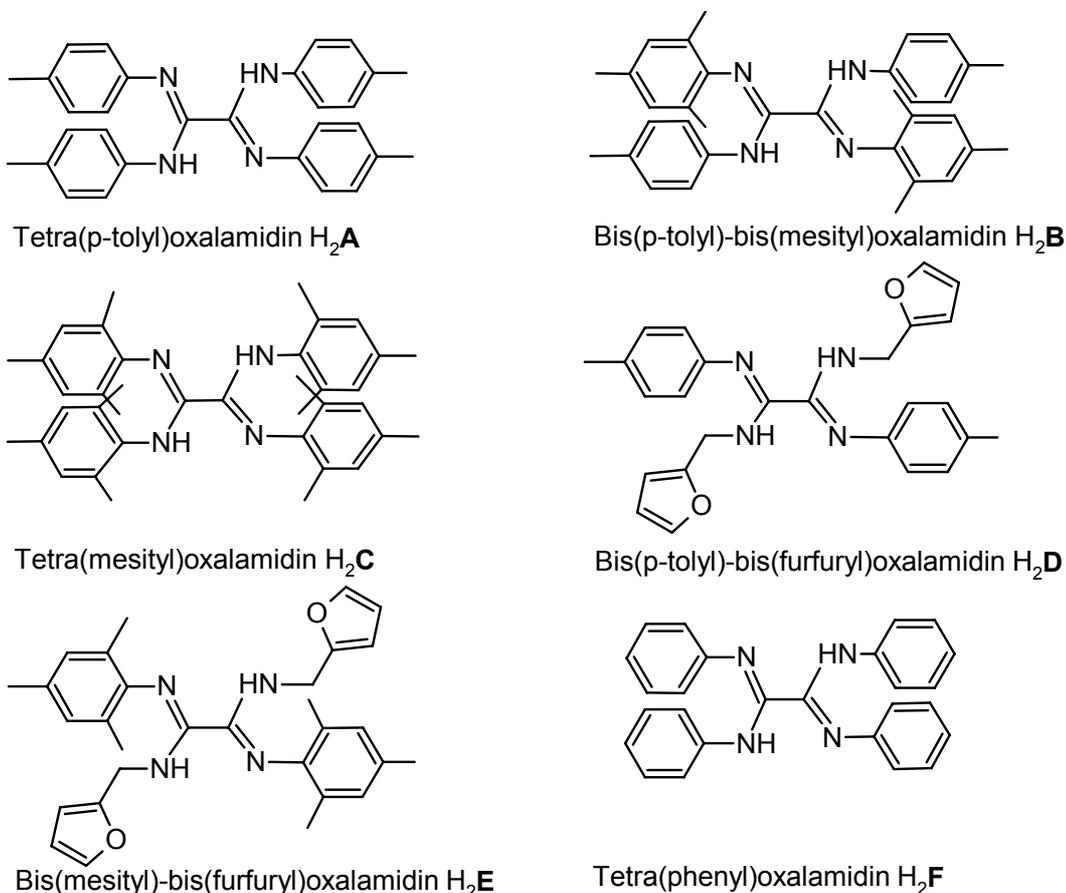
5.) Die bisher wenig untersuchte Folgechemie von σ -Organometallverbindungen des Typs $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ [M = Ni(II), Pd(II)] soll anhand ihrer Umsetzung mit C-H-, N-H- oder O-H-aciden Verbindungen und chelatisierenden Liganden zu neuartigen σ -Organometallverbindungen näher betrachtet werden.

2. Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe

2.1 Synthese und Struktur der Oxalamidinatliganden

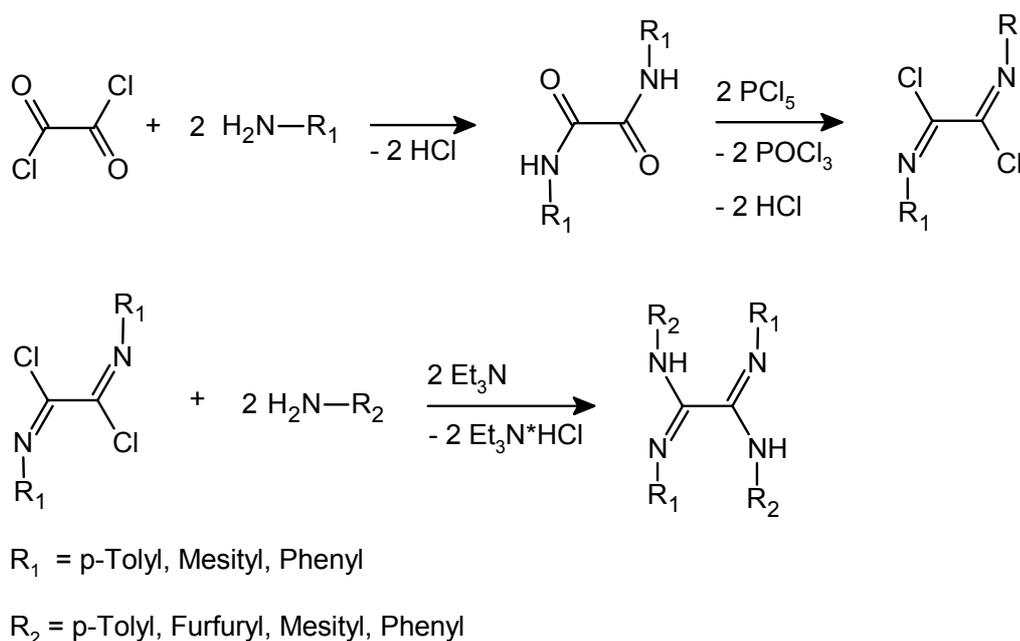
Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Oxalamidine als bifunktionelle N,N-Chelatliganden sind Stickstoff-analoge Derivate der Oxalsäure, die schon seit geraumer Zeit bekannt sind.^[64,65] Im Arbeitskreis um *Beckert* wurden in den vergangenen Jahren Synthesesequenzen entwickelt, die eine große Vielfalt von Oxalamidinderivaten leicht und in großem Maßstab aus den entsprechenden Bis-Imidoylchloriden zugänglich machen.^[66-68] Die organische Folgechemie dieser Synthesebausteine führte zu zahlreichen interessanten Produkten, z. B. Piperazin-Derivaten und Imidazolidinen.^[69-71] Bicyclische Oxalamidine können als Bausteine für hochsubstituierte 2,2'-Bipyridine und Benzolderivate dienen.^[72] Mit Oxalamidinen verwandte Oxalsäurederivate, die sich ebenfalls aus den Bis-Imidoylchloriden darstellen lassen, sind 4*H*-Imidazole und Tetraazafulvalene.^[73-75]

Die in dieser Arbeit verwendeten Oxalamidinderivate H_2A - H_2F unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Substituenten an den Stickstoffatomen und der Anzahl der Donorfunktionen. Sie sind in Abbildung 4 dargestellt.

Abbildung 4 Verwendete Oxalamidin-Ligandsysteme H_2A - H_2F

Die Variation im sterischen und elektronischen Anspruch der verwendeten Oxalamidinatliganden, der durch unterschiedliche Substituenten eingestellt werden kann, sollte die Reaktivität und die Komplexbierungseigenschaften gegenüber verschiedenen Metallfragmenten stark beeinflussen.

Die Oxalamidine H_2A - H_2F sind über die Bis(aryl)imidoylchloride leicht zugänglich.^[66] Deren Herstellung erfolgt ausgehend von Oxalsäuredichlorid durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten des entsprechendenamins zum Oxalsäurediamid und einer anschließenden Chlorierung mit zwei Äquivalenten PCl_5 in Toluol. Durch Umkristallisation in siedendem n-Heptan werden die Bis(aryl)imidoylchloride als gelbe Nadeln in guten Ausbeuten von über 80 % erhalten. Mit primären Aminen, wie z. B. p-Toluidin, Anilin oder Furfurylamin, lassen sich die Bis(aryl)imidoylchloride zu den entsprechenden Tetra(organyl)oxalamidinen H_2A - H_2F umsetzen. Diese Reaktionen verlaufen unter drastischen Bedingungen, wie mehrstündigem Sieden in Toluol unter Zusatz von Triethylamin. Der bekannte Reaktionsweg zur Darstellung der Ligandsysteme ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2 Darstellung der Oxalamidine H_2A - H_2F

Tetra(organyl)oxalamidine sind eine gut untersuchte Ligandklasse und weisen einige Strukturmerkmale auf, die für Komplexbildungsreaktionen von Bedeutung sind. Sie besitzen zwei Amin- und zwei Imin-Funktionen, wobei sich zwischen den Stickstoffatomen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.^[70] Die Koordinationsmöglichkeiten dieser Liganden an Metallkomplexfragmente sind dadurch vielfältig. Bei Oxalamidinen werden zahlreiche

moleküldynamische Vorgänge beobachtet, wie Prototropie, E/Z-Isomerie und eine s-cis- oder s-trans-Orientierung, wie *Beckert et al.* zeigen konnten.^[66] Im Festkörper liegen die Oxalamidine bezüglich der zwei C-N-Doppelbindungen an der zentralen C-C-Einfachbindung häufig in einer s-trans-Konfiguration vor - ein Zustand, der durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen und dem jeweils benachbarten Iminstickstoff stabilisiert wird.^[70] Die s-cis-Konfiguration (Abbildung 5) kann durch eine Drehung um die C-C-Einfachbindung erhalten werden, jedoch ist diese Isomerisierung im freien Tetra(organyl)oxalamidin aufgrund fehlender Stabilisierungsmöglichkeiten durch Wasserstoffbrückenbindungen nicht begünstigt.

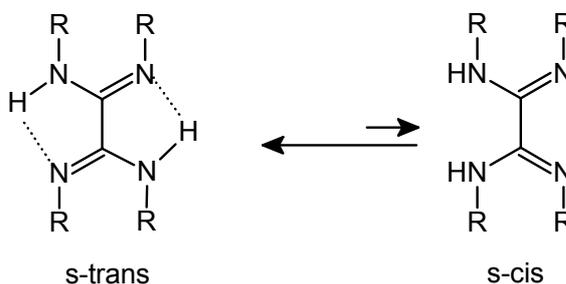


Abbildung 5 s-cis- /s-trans - Isomerisierung bei Oxalamidinen

Bei der Komplexbildung mit Metallkomplexen, wie $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ^[70], $(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2$ ^[76], $(\text{THF})_3\text{VCl}_3$ ^[77] oder $(\text{PPh}_3)_2\text{CuBF}_4$ kann eine solche cisoide Anordnung durchaus auftreten, hierbei koordiniert das Oxalamidin wie ein 1,4-Diaza-1,3-dien.

Eine weitere auftretende Isomerie bei den Oxalamidinen ist die in Abbildung 6 dargestellte E/Z-Isomerie, die die unterschiedliche Stellung der aromatischen Reste an den Stickstoffatomen betrifft.^[66]

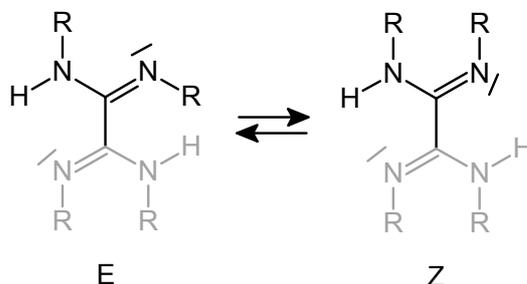


Abbildung 6 E/Z - Isomerie bei Oxalamidinen

Zu den oben vorgestellten Prozessen der bei Oxalamidinen auftretenden Moleküldynamik, kommt bei den in dieser Arbeit verwendeten Liganden eine weitere Möglichkeit der

Isomerisierung hinzu. Durch das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Substituenten R_1 und R_2 in den Oxalamidinen H_2B , H_2D und H_2E kann es durch die bereits beschriebene Prototropie zu tautomeren Umlagerungen in Verbindung mit einer Rotation um die C-C-Achse kommen, die zu unterschiedlichen Konfigurationsisomeren der bevorzugten s-trans-Form führen (Abbildung 7).

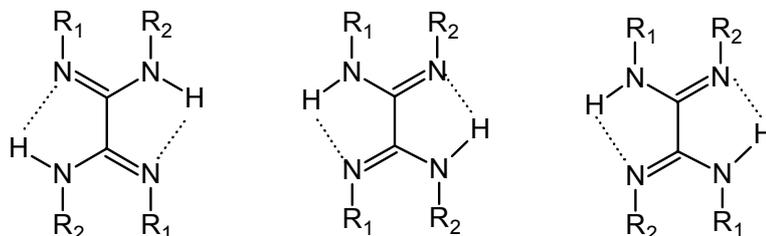


Abbildung 7 Mögliche Isomere unterschiedlich substituerter Oxalamidine

Wegen dieser moleküldynamischen Vorgänge ist es schwierig, bei Oxalamidinen mit paarweise unterschiedlich substituierten aromatischen Resten eindeutige Aussagen zur Struktur, insbesondere zur Lage der Wasserstoffatome zu treffen.

Döhler konnte z. B. diese Art der Isomerisierung anhand des auch in dieser Arbeit verwendeten Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidins H_2B nachweisen, bei dem ein Aminstickstoffatom einen p-Tolyl- und das andere einen Mesitylsubstituenten trägt.^[55] Für gemischt aliphatisch-aromatische Vertreter der Oxalamidinderivate zeigte *Beckert* anhand von Röntgenkristallstrukturanalysen, dass die aliphatisch substituierten Stickstoffatome die Protonen tragen.^[66] Wahrscheinlich führt die höhere Basizität der alkylsubstituierten Stickstoffatome im Vergleich zu arylsubstituierten zur Lokalisierung der Protonen an den diesen zwei aliphatisch substituierten Aminstickstoffatomen. Zur tatsächlichen Struktur der unterschiedlich substituierten Oxalamidine H_2D und H_2E in Lösung, die aliphatische Furfurylsubstituenten enthalten, lassen sich nur Vermutungen anstellen. Wahrscheinlich treten mehrere isomere (tautomere) Formen nebeneinander auf.

2.2 Komplexbildung mit Oxalamidinen als Liganden

Die Komplexbildung mit Oxalamidinen ist auf mehreren Wegen realisierbar. Zum einen sind mononucleare Additionskomplexe bekannt, bei denen das Oxalamidin als 1,4-Diaza-1,3-dien in einer s-cis-Konfiguration das Metallzentrum über die zwei Iminstickstoffatome komplexiert. Diese Koordinationsmöglichkeit ist sowohl in neutralen, als auch in Ionenpaarkomplexen realisiert. Neutrale, mononucleare Oxalamidinkomplexe sind durch Reaktion mit $Mo(CO)_6$, $VCl_3(THF)_3$ und $PdCl_2$ darstellbar.^[70,77] Ionenpaarkomplexe enthalten ein Metallzentrum,

welches an den beiden Iminstickstoffatomen des Oxalamidins koordiniert wird und ein Anion auf der gegenüberliegenden Seite des Oxalamidingerüsts, das von den Protonen der Aminstickstoffatome über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden wird. Beide Arten von mononuclearen Additionskomplexen sind in Abbildung 8 dargestellt.

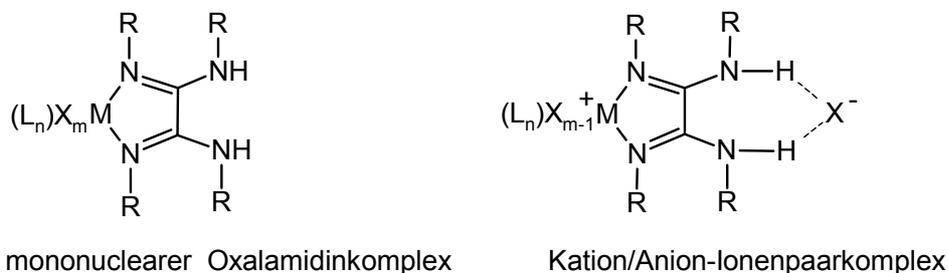


Abbildung 8 Mononucleare Oxalamidin-Additionskomplexe

Einige Metallverbindungen, die mit Oxalamidinen unter Ausbildung von Kation/Anion-Ionenpaaren reagieren, sind FeCl_2 , $\text{Ru}(\text{p-Cymol})\text{Cl}_2$, und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$.^[76,77] Das Oxalamidin als verbrückender Diimin/diamin-Ligand ist in diesen Fällen in der Lage, die M-X Bindung zu spalten, was zur Ausbildung von gekoppelter Kation/Anion-Koordination führt.

In der vorliegenden Arbeit sollen di- und oligonucleare Oxalamidinatkomplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht werden, die durch zweifache Deprotonierung des Oxalamidins und Ligandsubstitution am Metallzentrum entstehen. Abbildung 9 zeigt schematisch die bekannten Koordinationsarten bei di- und oligonuclearen Oxalamidinatkomplexen.

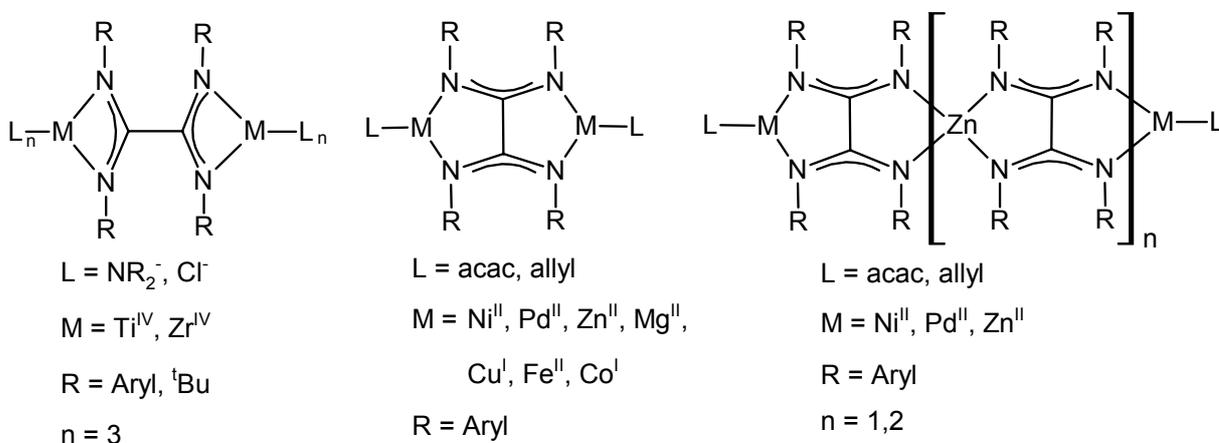


Abbildung 9 Di-, tri-, und oligonucleare Oxalamidinatkomplexe

Homodinucleare Oxalamidinatkomplexe mit einer zweifachen NCCN-Koordinationssphäre unter Ausbildung zweier Chelatfünfringe sind bereits bekannt vom Ni(II), Pd(II), Cu(I), Zn(II), Mg(II), Co(II) und Fe(II).^[51,52,57,78-80] Zirkonium(IV) und Titan(IV) bevorzugen die NCN-Koordinationssphäre des deprotonierten Oxalamidins unter Bildung von Chelatvierringen.^[81] In unserer Arbeitsgruppe wurden erstmals auch kettenförmige tri- und tetranucleare Nickel-Zink- und Palladium-Zink-Oxalamidinatkomplexe hergestellt, in denen Palladium und Nickel als periphere Metallzentren und Zinkatome als innere Metallzentren von verbrückenden, dianionischen Oxalamidinatliganden koordiniert werden.^[52,53,82] Die terminalen Nickel(II)-, Zink(II)- oder Palladium(II)-Metallzentren weisen als zusätzliche, kinetisch stabile Liganden Acetylacetonat (acac) oder η^3 -Allyl auf. Diese verhindern die Bildung von Koordinationspolymeren, wie sie bei Oxalamidinatliganden aufgrund ihrer difunktionellen Struktur aufzutreten vermögen.

Die katalytische Aktivität von di- und oligonuclearen Nickel(II)- und Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen war bereits Gegenstand von experimentellen Untersuchungen.^[51,52,82] In typischen C-C-Knüpfungsreaktionen wie der Heck-Reaktion und der Sonogashira-Reaktion erwiesen sich die di- und trinuclearen Palladiumkomplexe als Katalysatoren hoher Aktivität und Selektivität. Die maximal erreichte Umsatzzahl (TON) für den trinuclearen Bis[tetra(p-tolyl)oxalamidinato-acetylacetonato-palladium(II)]-zink(II)-Komplex in der Kupplung von 4-Bromacetophenon mit Acrylsäure-(n-butyl)ester liegt bei 375 000 mol (Produkt)/mol (Katalysator).^[53] Die analogen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe sind ebenfalls katalytisch aktiv in C-C-Knüpfungsreaktionen.

Döhler untersuchte die dinuclearen Komplexe bei der Polymerisation von Ethylen mit MAO oder Triethylaluminium als Cokatalysator und fand gute Aktivitäten.^[51,55] Aus diesen Untersuchungen konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der sterische Einfluss des Oxalamidinatliganden die Produktverteilung bei der Ethenpolymerisation entscheidend bedingt. Dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe, die vier identische aromatische Substituenten an den Stickstoffdonoratomen tragen, führen in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Aromaten zu unterschiedlichen Produkten. Der Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex liefert Polymere. Die sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten des Oxalamidinat-Brückenliganden im Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex führen dagegen zur Bildung von Ethendimeren und -trimeren. Für den unterschiedlich substituierten Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex wird sowohl die Bildung von Dimeren als auch Polymeren beobachtet, was die katalytische Aktivität beider Nickelzentren im Katalysezyklus des Katalysatorkomplexes nachweist.

Erste orientierende Untersuchungen zeigten darüber hinaus, dass die Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe auch in weiteren C-C-Knüpfungsreaktionen wie z. B. Kreuzkupplungsreaktionen aktiv sind.^[51] Zu den sterischen Einflüssen der unterschiedlichen aromatischen oder aliphatischen Substituenten der verbrückenden dianionischen Oxalamidinatliganden und zu mechanistischen Abläufen bei Verwendung dinuclearer Präkatalysatorkomplexe lassen sich bisher noch keine Aussagen treffen. Daher sollen Untersuchungen durchgeführt werden, die Erkenntnisse zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies und zur Stabilisierung der Oxidationsstufe 0 am Nickelzentrum während des Katalysezyklus liefern, wobei die Frage, ob beide Nickelzentren in Kreuzkupplungsreaktionen katalytisch aktiv sind, von besonderem Interesse ist.

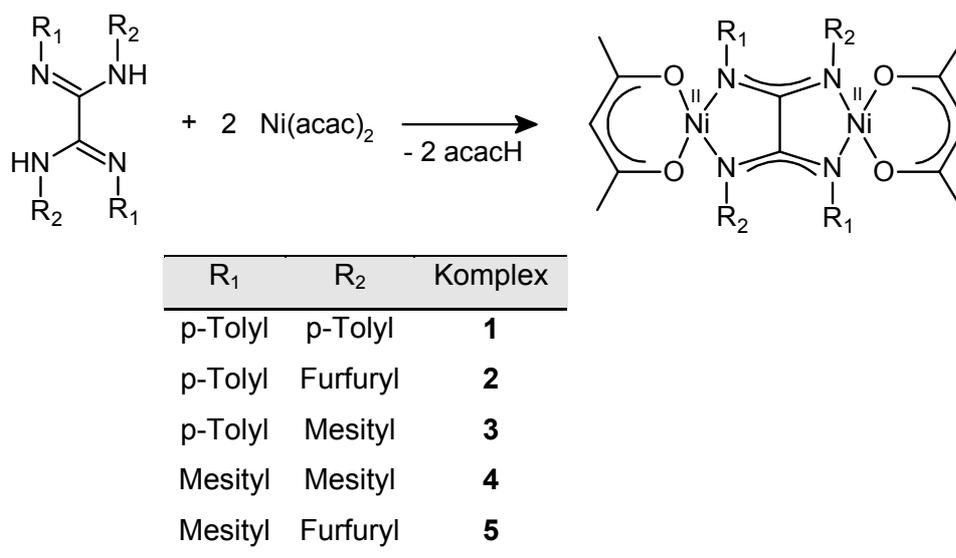
Die Möglichkeit, verschiedene dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe mit variablen Substituenten zu synthetisieren, soll einen tieferen Einblick in die Beeinflussung der Katalyseaktivität durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden fünf Komplexe als Vertreter synthetisiert, die jeweils ein unterschiedlich substituiertes dianionisches Oxalamidinat als verbrückenden Chelatliganden zwischen den zwei Nickelzentren und Acetylacetonat (acac) als terminale Liganden enthalten.

2.2.1 **Synthese dinuclearer Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe**

Die Synthese der dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe erfolgt ausgehend von den Oxalamidinen durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Bis(acetylacetonato)nickel(II), wie in Schema 3 dargestellt ist. Die Reaktion der aciden NH-Protonen der Oxalamidine mit einem Acetylacetonatliganden am Nickel liefert problemlos den gewünschten dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex, was mit der Abspaltung von zwei Äquivalenten Acetylaceton einhergeht. Die Reaktion des zweiten Acetylacetonatliganden am Nickel-Kation ist aufgrund von Chelateffekten erschwert, sodass es trotz der difunktionellen Struktur der Oxalamidinate nicht zur Bildung von Koordinationspolymeren zwischen Oxalamidinat und Nickel kommt.

Je nach verwendetem Oxalamidin sind für die Darstellung der Komplexe unterschiedliche Reaktionsbedingungen erforderlich. Tetra(p-tolyl)oxalamidin **H₂A** und Bis(p-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin **H₂D** werden zusammen mit dem Bis(acetylacetonato)nickel(II) in Toluol suspendiert und unter Rückfluss drei Stunden erhitzt. Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **1** fällt aus siedendem Toluol aus, Bis(p-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **2** kristallisiert nach Einengen der Reaktionslösung. Die mesitylsubstituierten Oxalamidine Tetra(mesityl)oxalamidin **H₂C**, Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin **H₂E** und Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidin **H₂B** zeigen eine höhere Reaktivität.

Sie werden mit Bis(acetylacetonato)nickel(II) in THF zur Reaktion gebracht und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bilden sich ebenfalls die roten, dinuclearen Komplexe Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **3**, Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **4** und Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **5** in guten Ausbeuten von 60 - 95 %.



Schema 3 Darstellung der Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **1** - **5**

2.2.2 Struktur der Tetra(aryl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe mit vier identischen Substituenten

Die Oxalamidinate in den Komplexen **1** und **4** enthalten jeweils vier gleiche aromatische Substituenten, es entstehen also Komplexe, die zwei Nickelzentren mit jeweils der gleichen Ligandensphäre enthalten. Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **1** und Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **4** wurden mit Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Durch die vier identischen aromatischen Substituenten an den Stickstoffdonoratomen des dianionischen, verbrückenden Chelatliganden tritt nur ein Konfigurationsisomer auf, was sowohl für den Oxalamidinatbrückenliganden, als auch für die zwei terminalen Acetylacetonatliganden zu einem einfachen Signalsatz im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum führt. Für die aromatischen Protonen der p-Tolylsubstituenten in Komplex **1** erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum deutlich das AA'BB'-Kopplungsmuster. Die Integrale der aromatischen Protonen des Oxalamidinatliganden im Vergleich zu denen der CH- und CH₃-Gruppen des Acetylacetonatliganden ergeben sowohl für Komplex **1** als auch für Komplex **4** ein Verhältnis von

einem Oxalamidinatliganden zu zwei Acetylacetonatliganden. Dieser Befund wird vom Auftreten des Molpeaks $[M^+]$ im EI-Massenspektrum und den Werten der Elementaranalyse gestützt. Die Molekülstruktur des Komplexes **1** im Festkörper wurde bereits an anderer Stelle diskutiert.^[55]

2.2.3 Struktur der Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten

Die Komplexe **2**, **3** und **5** wurden mit unterschiedlich substituierten Oxalamidinen dargestellt. Hier können, wie in Abbildung 10 aufgeführt, zwei isomere Komplexe auftreten. In einem Fall stehen jeweils unterschiedliche Substituenten an den zwei N-Donoratomen die ein Nickelatom koordinieren (R_1 , R_2). Durch diese „*unsymmetrische*“ Anordnung der Substituenten bezüglich einer gedachten Ni-Ni-Verbindungsline, besitzt der Komplex zwei Nickelzentren mit identischer Koordinationssphäre. Im anderen Fall kommt es durch Prozesse der Moleküldynamik (Tautomerie, Drehung um die C-C-Achse) zu einer „*symmetrischen*“ Anordnung der Substituenten an den Stickstoffatomen des Oxalamidinatliganden bezüglich einer gedachten Ni-Ni-Verbindungsline. Ein Nickelzentrum wird von zwei gleichartig substituierten Stickstoffatomen koordiniert (R_1 , R_1), das andere von Stickstoffatomen, die die beiden anderen Substituenten tragen (R_2 , R_2). Dadurch enthält ein solcher Komplex zwei Nickelzentren, die sich in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften unterscheiden. Die Komplexe **2** und **5** enthalten neben den aromatischen noch aliphatische Furfuryl-Substituenten, die sowohl eine höhere Basizität des Stickstoffatoms bewirken als auch eine zusätzliche Donorfunktion enthalten, was sich auf die Komplexbildung mit dem Nickelzentrum auswirken könnte.

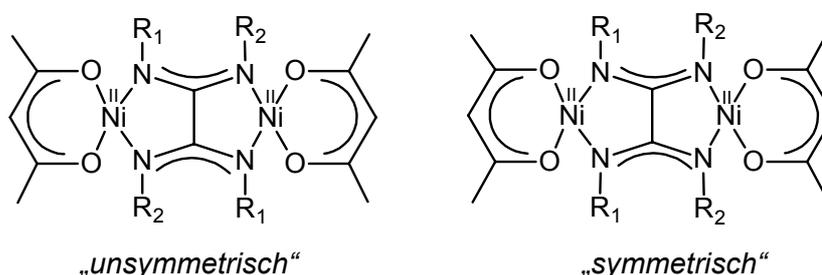


Abbildung 10 Mögliche Isomere der Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **2**, **3** und **5**

Für den Bis(*p*-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **3** findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein einfaches AA'BB'-Kopplungsmuster für die aromatischen Protonen der *p*-Tolylsubstituenten bei δ 6,65 und 6,37 ppm und ein einzelnes Signal für die aromatischen Protonen der Mesitylsubstituenten bei δ 6,16 ppm. Dieser einfache Signalsatz

legt das Vorliegen eines einzigen Isomers in Lösung nahe. Sowohl für die CH-Protonen als auch die Methylgruppen des Acetylacetonatliganden treten jeweils zwei Singulets bei δ 4,93 und 4,91 ppm sowie δ 1,07 und 1,04 ppm auf, was auf zwei unterschiedlich abgeschirmte terminale Liganden deutet. Beide Indizien zusammen lassen die Entstehung des „symmetrischen“ Isomers vermuten (Abbildung 10), bei dem jeweils die beiden p-Tolylsubstituenten in der Koordinationssphäre eines Nickelzentrums liegen und die Mesitylsubstituenten in der des anderen Nickelzentrums, was zu zwei Signalsätzen für die terminalen Liganden und nur einem Signalsatz für den Oxalamidinatliganden führt.

Diese These wird durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse des Komplexes **3** belegt, die ebenfalls das „symmetrische“ Isomer mit zwei unterschiedlichen Nickel(II)-Zentren zeigt.^[55] Die Daten des ¹³C-NMR-Spektrums widerlegen allerdings die Eindeutigkeit der oben diskutierten Befunde. Für alle C-Atome des Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinatliganden im Komplex **3** tritt ein doppelter Signalsatz auf, was auf das Vorliegen zweier Isomere in Lösung hinweist. Für die Kohlenstoffatome des Acetylacetonatliganden werden jeweils drei Signale gefunden: C_{quartär}: δ 185,8; 185,7; 185,5 ppm; CH: δ 100,6; 100,5; 100,2 ppm und CH₃: δ 24,6; 24,4; 24,2 ppm. Zwei dieser Signale entsprechen jeweils den zwei unterschiedlich abgeschirmten terminalen Liganden des „symmetrischen“ Isomers, das dritte Signal muss demzufolge einem weiteren Isomer in Lösung zugeordnet werden, dem „unsymmetrischen“ Isomer. Von Komplex **3** liegen also in Lösung wahrscheinlich zwei Isomere vor, mit insgesamt drei unterschiedlich koordinierten und sich in ihren elektronischen und vor allem sterischen Eigenschaften unterscheidenden Nickel(II)-Zentren. Eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses in Lösung ist nicht möglich, da das ¹H-NMR-Spektrum eine Unterscheidung der zwei Isomere nicht ermöglicht. Weiterführende Untersuchungen zum Auftreten der Isomere wären an dieser Stelle nötig.

Bis(p-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **2** und Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **5** enthalten ebenso wie der oben diskutierte Komplex **3** einen verbrückenden Oxalamidinatliganden mit zwei unterschiedlichen Substituenten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beider Komplexe zeigen für die aromatischen p-Tolyl- und die aliphatischen Furfurylsubstituenten des dianionischen Oxalamidinat-Brückenliganden einen einfachen Signalsatz, was das Vorliegen nur eines Isomers vermuten lässt. Sowohl im ¹H-NMR-Spektrum der Komplexe **2** und **5** als auch im ¹³C-NMR-Spektrum treten die Signale der terminalen Acetylacetonatliganden ebenfalls als einfacher Signalsatz auf. Dies zeigt, dass sich beide terminale Liganden in den Komplexen **2** und **5** jeweils in der gleichen chemischen und elektronischen Umgebung befinden. Für beide Komplexe kann aus diesen Daten geschlossen werden, dass die Nickelzentren im Komplex die gleiche Koordinationssphäre besitzen, dass also das „unsymmetrische“ Isomer vorliegt. Die

Strukturen der Komplexe **2** und **5** unter Berücksichtigung der tatsächlich beobachteten Stellung der Substituenten sind in Abbildung 11 dargestellt.

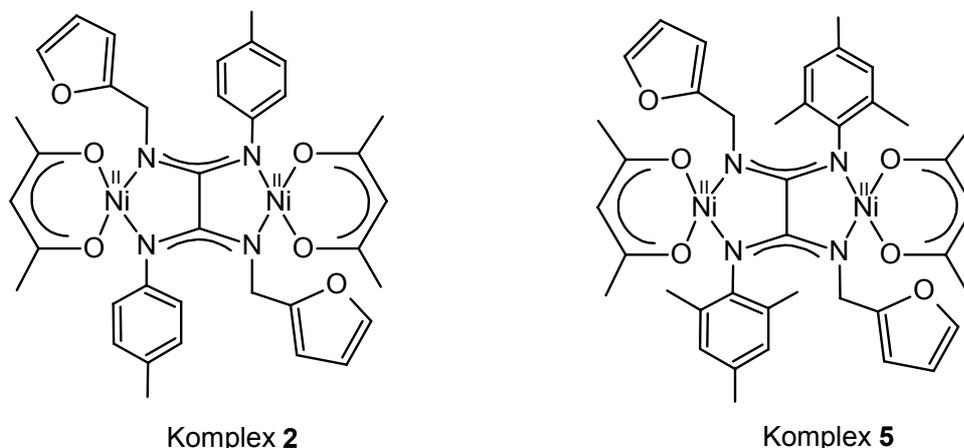


Abbildung 11 Stellung der Substituenten in den Komplexen **2** und **5**

Für Verbindung **2** treten im ^{13}C -NMR-Spektrum in der Nähe der Signale des Acetylacetonatliganden jeweils zwei zusätzliche, sehr kleine und daher kaum auswertbare Signale auf. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das zweite Isomer („symmetrisch“), bei dem die zwei Nickelzentren im Komplex unterschiedlich koordiniert sind, zu einem geringen Prozentsatz ebenfalls gebildet hat.

Von Verbindung **5** konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren. Anhand dieses Oxalamidinatkomplexes sollen stellvertretend für die anderen synthetisierten dinuclearen Nickel(II)-Komplexe **1** - **4** die wesentlichen Strukturmerkmale im Festkörper diskutiert werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **1** und **3** sind bereits bekannt und wurden an anderer Stelle diskutiert.^[55] Die Molekülstruktur von Verbindung **5** ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Oxalamidinat fungiert als dianionischer Brückenligand, der zweizählig an die zwei Nickelatome koordiniert ist. Die zwei Nickel(II)-Zentren sind in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre von jeweils zwei Stickstoffatomen des verbrückenden Oxalamidinatliganden (N1-Ni-N2: $84,19(11)^\circ$) und zwei Sauerstoffatomen des terminalen Acetylacetonatliganden (O2-Ni-O3: $93,70(11)^\circ$) umgeben. Die verbrückende Chelatligandensphäre, bestehend aus den zwei miteinander verbundenen NCN-Einheiten des Oxalamidinatgrundgerüsts, ist planar. Alle C-N-Bindungslängen der CN_2 -Einheiten in der centrosymmetrischen Struktur der Verbindung **5** sind innerhalb der Fehlergrenzen der Messung gleich und betragen $1,316(4) \text{ \AA}$ und $1,322(4) \text{ \AA}$. Sie liegen damit zwischen denen einer C-N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung. Dies deutet auf eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über die zwei CN_2 -Einheiten hin. Der C1-C1A-Bindungsabstand zwischen den CN_2 -Einheiten des Brückenliganden beträgt

1,511(6) Å und weist diese als Einfachbindung aus (Tabelle 1). Sie ist an der Delokalisierung des π -Elektronensystems demzufolge nicht beteiligt. Diese Bindungssituation ist typisch für Komplexverbindungen mit dianionischen Oxalamidinat-Brückenliganden und wurde auch für die Molekülstrukturen der Komplexe **1** und **3** gefunden.

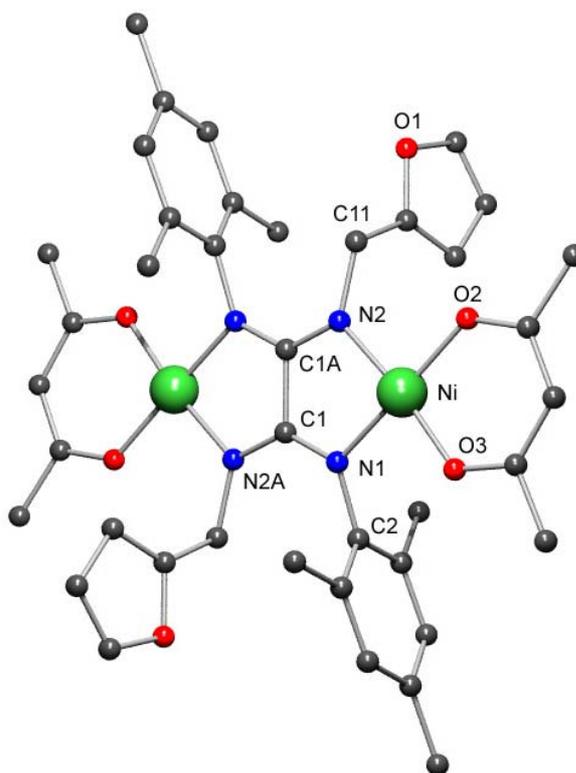


Abbildung 12 Molekülstruktur des Komplexes **5** (Protonen entfernt)

Bindungsabstände [Å]	Bindungsabstände [Å]	Bindungswinkel [°]
C1-C1A 1,511(6)	N1-C2 1,438(4)	N1-Ni-N2 84,19(11)
C1-N1 1,316(4)	N2-C11 1,468(4)	O2-Ni-O3 93,70(11)
C1A-N2 1,322(4)	Ni-O2 1,846(2)	N1-C1-N2A 134,1(3)
	Ni-O3 1,834(2)	

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände des Komplexes **5**

Die Mesityl- und Furfurylsubstituenten an den Stickstoffatomen sind aus der Ebene der zwei CN_2 -Einheiten herausgedreht. Auch dies ist typisch für Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe, unabhängig davon, ob gleiche oder verschiedene Substituenten im Oxalamidinat vorhanden sind. Die Sauerstoffatome der Furfurylsubstituenten sind nicht an einer Koordination der Nickelatome beteiligt. Jeweils ein Mesityl- und ein Furfurylsubstituent befinden sich an den

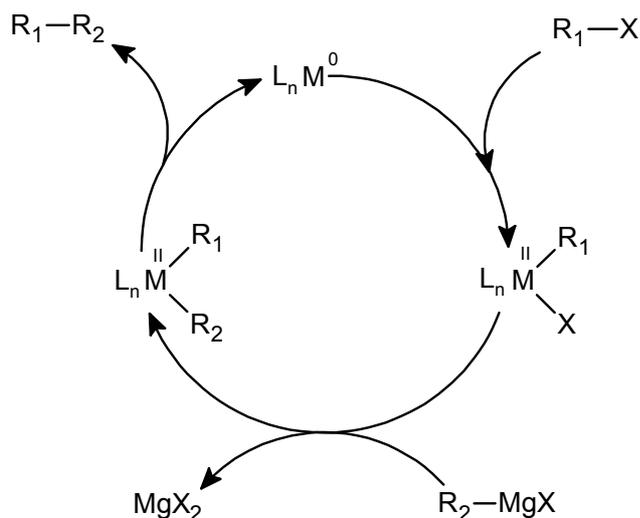
zwei Stickstoffatomen, die ein Nickelzentrum koordinieren. Bezüglich einer gedachten Ni-Ni-Verbindungsline sind die Substituenten demzufolge „*unsymmetrisch*“ angeordnet.

Typische Strukturmerkmale von dinuclearen Nickel(II)-Komplexen, die in den Molekülstrukturen der Verbindungen **1**, **3** und **5** übereinstimmend gefunden wurden und auch für die Komplexe **2** und **4** angenommen werden können, sind:

- die quadratisch-planare Koordinationssphäre an den Nickel(II)-Zentren
- eine N,N- und O,O-Chelatssphäre der Liganden an den Nickel(II)-Zentren
- die Ausbildung eines Chelatfünfrings durch NCCN-Koordination des Oxalamidinatliganden
- eine C-C-Einfachbindung zwischen den verbrückenden CN₂-Einheiten des Liganden
- die vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über die zwei planaren CN₂-Einheiten
- das Herausdrehen der Substituenten am Stickstoff aus der Ebene der CN₂-Einheiten

2.3 Katalytische Aktivität der dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe

Um die katalytische Aktivität der in dieser Arbeit beschriebenen dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe zu untersuchen, wurde als Testreaktion die Kupplung von 4-Bromtoluol als Elektrophil mit Mesitylmagnesiumbromid als Nucleophil bei Raumtemperatur ausgewählt. Der allgemein anerkannte Katalysemechanismus dieser als Kumada-Corriu-Kreuzkupplung bekannten Reaktion ist in Schema 4 in vereinfachter Form noch einmal wiedergegeben.^[83,84]



Schema 4 Vereinfachter Katalysemechanismus der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung

Dabei erfolgt im ersten Schritt die oxidative Addition des organischen Elektrophils an einen koordinativ ungesättigten Metallkomplex. Daran schließt sich die Transmetallierung des Organyl-Grignardreagenzes mit der gebildeten Übergangsmetallspezies unter Ausbildung eines Diorganylnickelderivats und Freisetzung von Magnesiumdihalogenid an. Eine schnelle reduktive Eliminierung unter Knüpfung der C-C-Bindung liefert das gewünschte Produkt und regeneriert die aktive Katalysatorspezies.^[vgl. z. B. 15]

Bei Verwendung von Nickel(II)-Komplexen muss in einer vorgelagerten Reaktion aus dem Nickel(II)-Zentrum die für diesen Reaktionsmechanismus notwendige Nickel(0)-Spezies generiert werden. Es wird angenommen, dass der Nickel(II)-Präkatalysatorkomplex mit zwei Äquivalenten des Grignardreagenzes reagiert und dass eine reduktive Eliminierung aus dem Diorganylnickel(II)-Komplex diese Nickel(0)-Spezies bildet (Schema 5).^[83]



Schema 5 Mögliche Bildung der katalytisch aktiven Nickel(0)-Spezies

Bei Verwendung der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe **1** - **5** in einer Kreuzkupplungsreaktion ist die beobachtete gute katalytische Aktivität dieser Verbindungen allerdings zunächst unerwartet, denn nach dem in der Literatur akzeptierten Mechanismus dieser Reaktion, müsste auch aus den Nickel(II)-Komplexen **1** - **5** eine für den Katalysemechanismus erforderliche Nickel(0)-Spezies gebildet werden. Aufgrund der dianionischen Struktur der verbrückenden Oxalamidinate sind diese sehr schlechte π -Akzeptorliganden, die die Nickel(0)- d^{10} -Spezies nicht stabilisieren.

Eine genauere Betrachtung der elektronischen Struktur der Oxalamidinat-Brückenliganden kann jedoch einen Erklärungsansatz für die guten beobachteten Katalyseaktivitäten geben. In Abbildung 13 sind zu diesem Zweck die möglichen mesomeren Grenzstrukturen (**A**, **A'**, **A''**, **B** und **C**) der dinuclearen Oxalamidinatkomplexe dargestellt.

Die Kristallstrukturanalyse des Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexes **5** zeigt, dass alle C-N-Bindungslängen identisch sind, was auf eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronendichte über die CN_2 -Einheiten des Ligandgerüsts hinweist. Die der Realität am nächsten kommende Strukturformel ist demzufolge **B**. Für die beobachtete hohe Aktivität der Oxalamidinatkomplexe in einem Katalysezyklus der Kreuzkupplung gewinnt die Spezies **C** an Bedeutung, in welcher das Oxalamidinat eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Koordinationssphäre an einem Metallzentrum einnimmt und die zweifach negative Ladung auf das zweite Metall(II)-

Zentrum konzentriert wird. Mit den leeren π^* -Orbitalen der C=N-Doppelbindungen des Liganden kann so z. B. ein elektronenreiches Nickel(0)-Zentrum, das während des Katalysezyklus gebildet wird, durch π -Rückbindung stabilisiert werden. Eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Koordination wurde bei protonierten Oxalamidinliganden an einigen Metallkomplexen bereits beobachtet (Abschnitt 2.2).

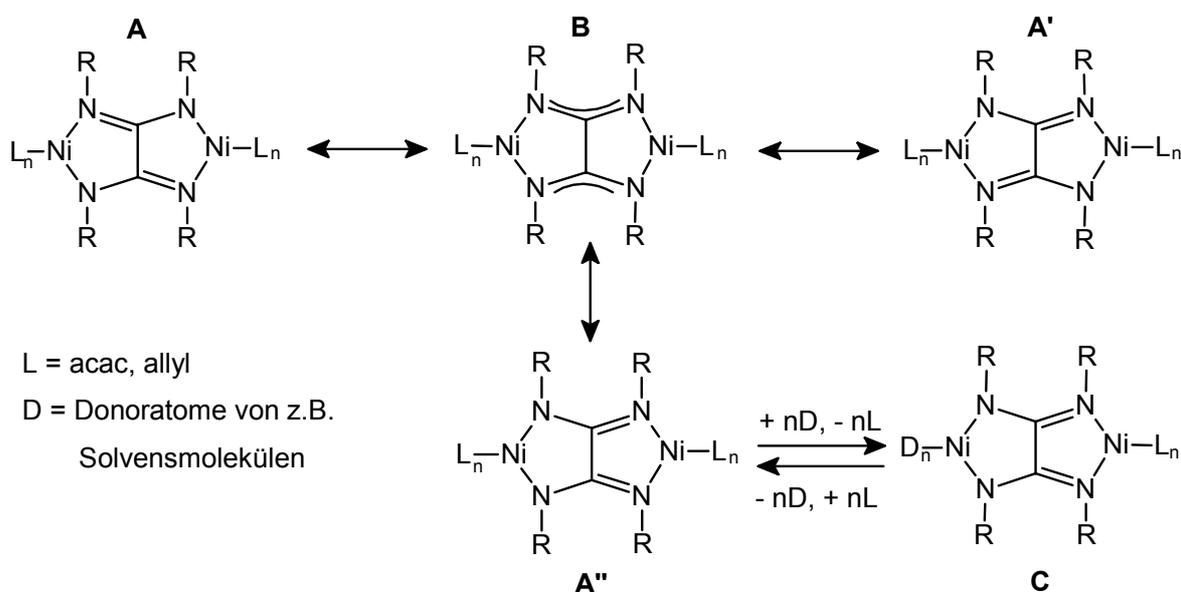
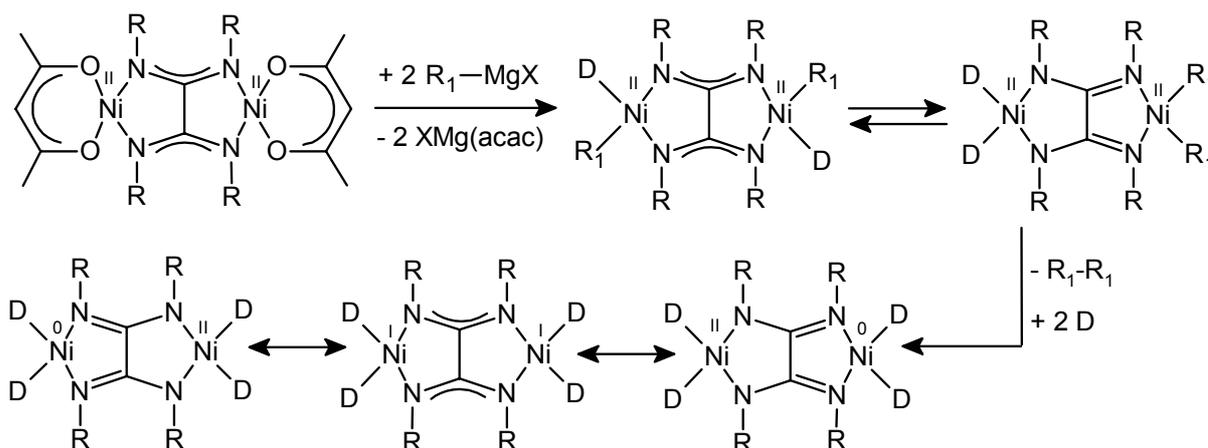


Abbildung 13 Mesomere Grenzstrukturen von Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexen

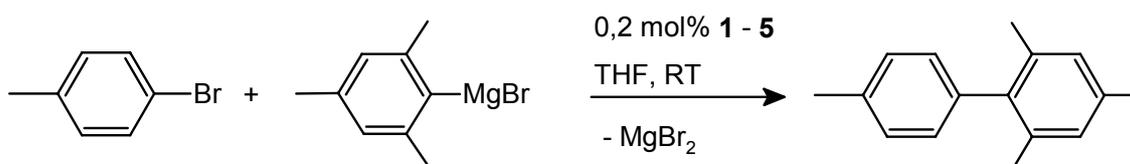
An der Spezies **C** könnte die Bildung der katalytisch aktiven Nickel(0)-Spezies aus einem Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex analog dem Mechanismus ablaufen, der heute als allgemein akzeptiert gilt. Wie Schema 6 zeigt, würde der Komplex mit zwei Äquivalenten Grignard-Reagenz zu einer Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[aryl-nickel(II)]-Spezies reagieren und anschließend durch inter- oder intramolekulare reduktive Eliminierung einen dinuclearen Nickelkomplex generieren, in welchem formal jedes Nickelzentrum die Oxidationsstufe +1 besitzt. Durch die Konjugation der π -Elektronen des Brückenliganden ist die Disproportionierung zu Nickel(II)- und Nickel(0)-Zentren möglich, welche durch die 1,4-Diaza-1,3-dienstruktur des Liganden stabilisiert werden. Die während der Ligandensubstitutionen und Redoxreaktionen im Katalysezyklus auftretenden freien Koordinationsstellen an den Nickelatomen werden durch Donoratome (D) von z. B. Solvensmolekülen belegt. Die guten Katalyseaktivitäten der Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **1 - 5** sind somit durch die strukturellen Voraussetzungen der Oxalamidinat-Brückenliganden erklärbar.



Schema 6 Bildung eines katalytisch aktiven Nickel(0)-Zentrums in einem dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex

2.3.1 Katalyseergebnisse der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung

Als Testreaktion der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung wurde die in Schema 7 dargestellte Kupplung von 4-Bromtoluol mit dem sterisch anspruchsvollen Mesitylmagnesiumbromid zum unsymmetrisch substituierten 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl gewählt. Diese Reaktion wurde mit 0,2 mol% der dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **1** - **5** als Prækatalysatoren bei Raumtemperatur in THF durchgeführt.



Schema 7 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung

Die Ergebnisse dieser katalytischen Reaktionen - Umsätze, Selektivitäten und Umsatzzahlen (TON) - sind Tabelle 2 zu entnehmen. Ganz allgemein ist zu erkennen, dass die dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe als Prækatalysatoren geeignet sind, um Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Bromtoluol zu koppeln. Der einzige inaktive Komplex für diese Kupplungsreaktion ist der Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **4**. Dieser enthält zwei identische Nickel(II)-Zentren, an denen die N-Donoratome des Brückenliganden jeweils sterisch anspruchsvolle, elektronenreiche Mesitylsubstituenten tragen. Innerhalb von 72 Stunden wird kein Umsatz des Halogenarens zum unsymmetrischen Biaryl beobachtet.

Komplex	c(Kat) [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON	TOF [TON / h]
-	-	48	0	0	0	0
1	0,2	5	93	94	437	87
1	0,2	24	98	94	460	19
2	0,2	5	61	100	305	61
2	0,2	48	98	93	456	10
3	0,2	5	41	99	203	40
3	0,2	24	90	95	427	18
4	0,2	72	0	0	0	0
5	0,2	5	25	100	125	25
5	0,2	24	93	94	437	18

Tabelle 2 Kreuzkupplung mit 1 - 5 als Präkatalysator

[3,88 mmol 4-Bromtoluol; 3,9 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 7,75 μ mol **1 - 5**; 6,1 ml THF; T = 20 °C; TON: mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; Selektivität: bezüglich 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl]

Die Komplexe **1 - 3** und **5** zeigen gute katalytische Aktivitäten. Nach spätestens 48 h sind die Substrate nahezu vollständig gekuppelt, wie man anhand der Umsätze (90 - 98 %) und erreichten Umsatzzahlen von über 427 mol (Produkt)/mol (Katalysator) erkennen kann. Die für das 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl erreichten Selektivitäten liegen für alle Katalysatoren über 93 %. Als Nebenprodukte treten nach längeren Reaktionszeiten die Homokupplungsprodukte der Substrate und geringe Mengen an Terphenylen (< 2 %) auf.

Der aktivste Präkatalysator ist der Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **1**, der zwei Nickelzentren in der gleichen Koordinationssphäre enthält, mit sterisch anspruchslosen p-Tolylsubstituenten an den vier N-Donoratomen. Die erreichte Umsatzzahl liegt bei 460 mol (Produkt)/mol (Katalysator). Innerhalb von fünf Stunden wird fast die gesamte Menge der Substrate gekuppelt (93 %), was einer Umsatzfrequenz (TOF) von 87 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹ entspricht.

Je sterisch anspruchsvoller die aromatischen Substituenten in der Koordinationssphäre der Nickel(II)-Zentren werden, umso geringer werden die erreichten Umsatzfrequenzen (TOF). Komplex **2** enthält nur zwei statt vier p-Tolylsubstituenten und zwei Furfurylgruppen und kuppelt in fünf Stunden nur 61 % des 4-Bromtoluols, was sich in der im Vergleich zu Komplex **1** niedrigeren Umsatzfrequenz (TOF) von 61 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹ widerspiegelt. Das verbrückende Oxalamidinat **B**²⁻ in Komplex **3** enthält ebenfalls nur zwei

p-Tolyl- und zwei Mesitylsubstituenten. Dieser höhere sterische Anspruch an den katalytisch aktiven Nickel(II)-Zentren äußert sich ebenfalls in einer geringeren katalytischen Aktivität. Nach fünf Stunden werden nur 41 % der Substrate zum unsymmetrischen Biaryl gekuppelt. Der Komplex mit dem sterisch anspruchsvollsten verbrückenden Liganden ist Verbindung **5** mit Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinat, wenn man vom Komplex **4** absieht, der für das verwendete Substratpaar Mesitylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol katalytisch inaktiv ist. Hier zeigt sich am deutlichsten der negative Effekt sterisch anspruchsvoller Substituenten an den N-Donoratomen des Brückenliganden. In den ersten fünf Stunden werden nur 25 % der Substrate gekuppelt. Die Umsatzfrequenz in diesem Zeitraum liegt bei niedrigen 25 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹. Für diese Verbindung ist auch deutlich eine Induktionsperiode zu erkennen. Während der ersten zwei Stunden werden keine Kupplungsreaktionen beobachtet.

Wie in der Beschreibung der Komplexe **1**, **2**, **4** und **5** diskutiert, enthalten diese getesteten Katalysatoren jeweils zwei Nickel(II)-Zentren, die sich in der gleichen Koordinationssphäre befinden. Eine Ausnahme bildet Komplex **3**, bei dem wahrscheinlich zwei Isomere mit insgesamt drei unterschiedlich koordinierten Nickel(II)-Zentren auftreten. Ursache dafür ist die Stellung der Substituenten an den N-Donoratomen der Oxalamidinat-Brückenliganden. Entscheidend für die beobachtete katalytische Aktivität der dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe ist der sterische Anspruch der Substituenten des Oxalamidinats. Je sterisch anspruchsvoller die Substituenten sind, desto langsamer werden die Substrate miteinander gekuppelt. Der sterische Anspruch steigt vom p-Tolyl- über Furfuryl- zum Mesitylsubstituenten. Die katalytische Aktivität der entsprechenden Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe nimmt demzufolge vom Tetra(p-tolyl)oxalamidinatkomplex zum Tetra(mesityl)oxalamidinatkomplex in der Reihe **1** > **2** > **3** > **5** > **4** ab. Der sterische Einfluss auf die Kupplungsgeschwindigkeit lässt sich anhand des angenommenen Ablaufs der Katalyse gut erklären:

Die Generierung eines katalytisch aktiven Nickel(0)-Zentrums aus einem dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex erfolgt wahrscheinlich durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Mesitylmagnesiumbromid unter Bildung eines Oxalamidinato-bis[mesityl-nickel(II)]-Komplexes, wie Schema 6 zeigt. Die anschließende reduktive Eliminierung würde dann zu einem dinuclearen Komplex führen, dessen zwei Nickelzentren formal die Oxidationsstufe +1 aufweisen. Die Delokalisierung der π -Elektronen des Brückenliganden führt in dieser Nickel(I)-Spezies des dinuclearen Oxalamidinatkomplexes zu mesomeren Grenzstrukturen, in denen sowohl ein Nickel(0)- als auch ein Nickel(II)-Zentrum auftreten. Bereits der erste Schritt, die Ligandsubstitution von Acetylacetonat durch sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppen, könnte bei Nickelzentren, die in ihrer Koordinationssphäre sperrige Mesityl- oder

Furfurylgruppen enthalten, erschwert sein. Dieser Effekt wird beim Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidinatkomplex **5** durch die lange Induktionsperiode von zwei Stunden besonders deutlich. Zum Vergleich werden von den sterisch weniger gehinderten Nickelzentren des Tetra(p-tolyl)oxalamidinatkomplexes **1** bereits nach einer Stunde 34 % der Substrate miteinander gekuppelt. Die Generierung der katalytisch aktiven Nickel(0)-Zentren erfolgt in diesem Komplex also wesentlich schneller.

Im Katalysezyklus erfolgt durch oxidative Addition von 4-Bromtoluol an das katalytisch aktive Nickel(0)-Zentrum und anschließende Transmetallierung mit Mesitylmagnesiumbromid die Bildung einer Diorganynickelverbindung. Auch bei diesen Schritten im Katalysezyklus müssen die vorhandenen, sperrigen Substituenten in der Ligandensphäre der Nickelzentren mit den eintretenden Mesitylgruppen um den begrenzten Raum in der Koordinationssphäre der Nickelatome konkurrieren, was sich auf die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion nachteilig auswirken kann. Für die sterisch stark abgeschirmten Nickelzentren des Tetra(mesityl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexes **4** resultiert daraus eine katalytische Inaktivität des Komplexes bei der Kupplung des sterisch anspruchsvollen Substratpaars Mesitylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol.

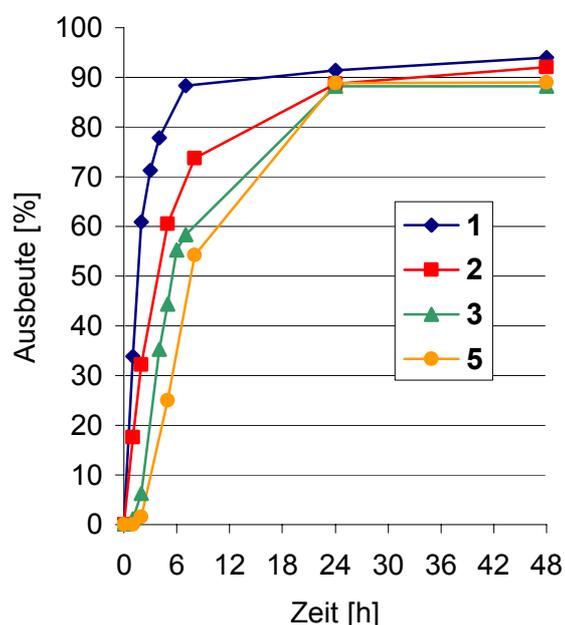


Abbildung 14 Ausbeute-Zeit-Diagramm der Kreuzkupplung mit den Komplexen **1 - 5**

Abbildung 14 zeigt anhand des Ausbeute-Zeit-Diagramms, dass die Kupplungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **1 - 5** variieren. Vergleicht man zum Beispiel die Ausbeuten in den ersten acht Stunden der Kreuzkupplungsreaktion von Komplex **1** mit denen von Komplex **2**, **3** und **5**, so sind die Anstiege der Kurven nicht

identisch. Demzufolge ist die Anzahl der Kupplungen pro Zeiteinheit unterschiedlich. Berechnet man die maximale Umsatzfrequenz im linearen Bereich jeder Kurve ($\text{TOF}_{\text{max}} = (1/n_{\text{Katalysator}}) \cdot (n_{\text{Produkt}}(t_2) - n_{\text{Produkt}}(t_1)) / (t_2 - t_1)$), werden die Unterschiede in den Kupplungsaktivitäten der einzelnen Komplexe deutlich.

Komplex **1** erreicht eine maximale Umsatzfrequenz von $\text{TOF}_{\text{max}} = 94 \text{ mol (Produkt)} \cdot \text{mol (Katalysator)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, die Komplexe **2** und **3** liegen mit Werten von $\text{TOF}_{\text{max}} = 80$ bzw. $61 \text{ mol (Produkt)} \cdot \text{mol (Katalysator)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich darunter und der Komplex **5** weist die kleinste maximale Umsatzfrequenz mit $\text{TOF}_{\text{max}} = 49 \text{ mol (Produkt)} \cdot \text{mol (Katalysator)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ auf. Die Nickelzentren des Tetra(mesityl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexes **4** dagegen sind sterisch blockiert und können diese Kreuzkupplungsreaktion nicht katalysieren.

Somit korreliert die beobachtete Reihenfolge der Kupplungsgeschwindigkeiten der Komplexe **1 - 5** mit dem sterischen Anspruch der verbrückenden Oxalamidinatliganden.

2.4 Mechanistische Aspekte der katalytischen Aktivität dinuclearer Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe

Die trotz der schlechten π -Akzeptorfähigkeit der dianionischen Oxalamidinat-Brückenliganden beobachtete hohe Aktivität der dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung wirft Fragen zum Mechanismus der C-C-Bindungsknüpfungsreaktion auf. Bisher ist zu dinuclearen Metallkomplexen als Katalysatoren wenig bekannt.^[46, 54] Die Oxalamidinate könnten aufgrund der vollständigen Delokalisierung der π -Elektronen über die CN_2 -Einheiten eine elektronische Kommunikation der beiden koordinierten Metallzentren ermöglichen und wie bereits diskutiert (Abschnitt 2.3; Schema 6), kann ein Metall(0)-Zentrum im Katalysezyklus durchaus stabilisiert werden, wenn eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Struktur des Liganden angenommen wird. Bisher war es jedoch nicht möglich, stabile Nickel(0)-Komplexe mit Oxalamidinatliganden zu isolieren. Außerdem ist noch ungeklärt, ob Nickelzentren mit sterisch sehr aufwändigen Substituenten in ihrer Ligandensphäre in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung generell katalytisch inaktiv sind. Inaktivität wurde bisher für den Komplex **4** mit Mesitylsubstituenten und für dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe, die sterisch noch aufwändigere Substituenten mit zusätzlichen N-Donorfunktionen in chelatbildenden Seitenketten tragen (z. B. Bis(mesityl)-bis(2-pyridylethyl)oxalamidinat), beobachtet.^[57,79] Klärung bedarf außerdem die Frage, ob bei der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen nur *ein* Metallzentrum für die katalytische Aktivität verantwortlich ist, oder ob die Anwesenheit *beider* Metallatome für die Vermittlung der C-C-Bindungs-

knüpfungen notwendig ist. Diese Fragestellungen sollen im folgenden Abschnitt näher untersucht werden.

2.4.1 Diskussion der Kreuzkupplungsreaktion unter der Annahme, dass nur ein Metallzentrum katalytisch aktiv ist

Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, dass es möglich ist, verschiedene dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe darzustellen, in denen die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden durch Variation der Substituenten von aromatischen bis hin zu aliphatischen mit zusätzlichen Donorfunktionen verändert werden können. Die Komplexe sind strukturell gut charakterisierbar und eine elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren ist durch die delokalisierten π -Elektronen gewährleistet.

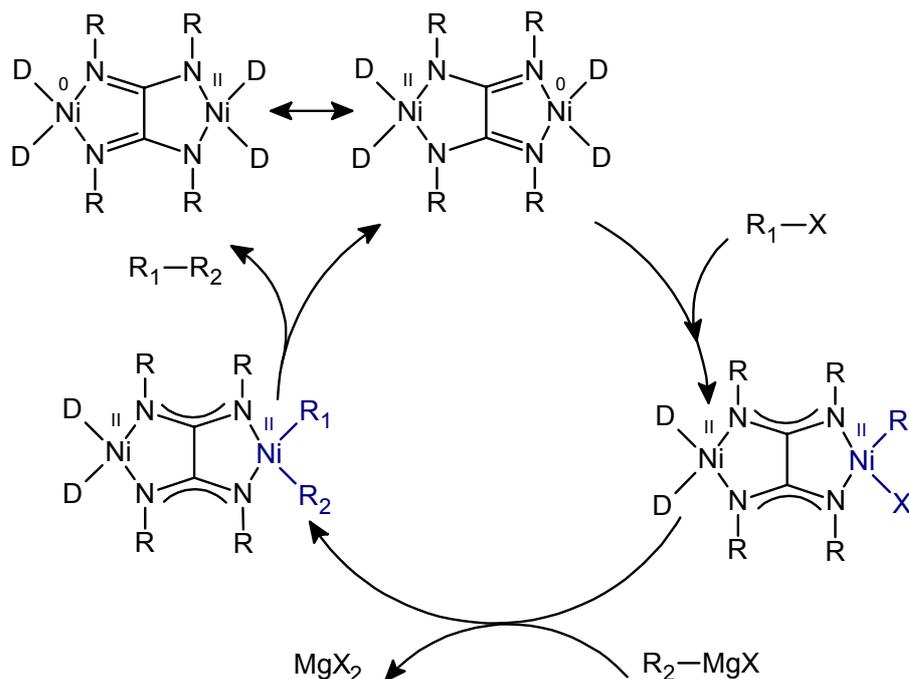
Stollenz untersuchte bereits das elektrochemische Verhalten von dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen, unter anderem von der homodinuclearen Nickel(II)-Verbindung **5** und dem heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **7** (Abschnitt 2.5), die den gleichen Oxalamidinat-Brückenliganden E^{2-} enthalten.^[57] Die Reduktion der zwei Nickel(II)-Zentren im Komplex **5** erfolgt dabei in zwei Einelektronenschritten zu zwei Nickel(I)-Zentren, wobei die Potenzialstufendifferenz der beiden Reduktionen rund 500 mV beträgt, ein Wert, der die elektronische „Kommunikation“ der zwei Metallzentren belegt.

Diese Reduktion verläuft bei hohen Potenzialänderungsgeschwindigkeiten jedoch nicht reversibel. Andere metallorganische homodinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe zeigen auch zwei (reversible) Einelektronenschritte bei der elektrochemischen Reduktion, deren Potenzialstufendifferenz ebenfalls immer deutlich über dem statistischen Wert von 35,6 mV liegt, der sich ergäbe, wenn die Reduktion der zwei Metall(II)-Zentren ohne Wechselwirkung der Metalle erfolgen würde.^[85] Der heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex **7** dagegen, der nur ein Nickel(II)-Zentrum neben einem redoxstabilen Zink(II)-Zentrum enthält, weist erwartungsgemäß nur eine reversible Reduktion im ungefähren Potenzialbereich der ersten Einelektronenübertragung des Komplexes **5** auf.

Stollenz konnte somit feststellen, dass sich bei der elektrochemischen Reduktion der Oxalamidinatkomplexe beide Metallzentren gegenseitig beeinflussen und demzufolge miteinander elektronisch „kommunizieren“. Wird ein Nickel(II)-Zentrum reduziert, verändert dies das zweite Metallzentrum durch die ligandvermittelte Konjugation elektronisch derart, dass dieses erst bei etwas niedrigerem Potenzial auf die Oxidationsstufe +1 reduziert wird.

Dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe besitzen somit exzellente Voraussetzungen, um den Katalysemechanismus dinuclearer Komplexe in der Kreuzkupplung im Hinblick auf die gegenseitige Beeinflussung der zwei potenziell katalytisch aktiven Nickelzentren zu untersuchen.

Für den Fall, dass in den dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen nur *ein* Nickelzentrum Träger der katalytischen Aktivität ist, würde die oxidative Addition des Arylhalogenids R-X an ein Metall(0)-Zentrum im Komplex erfolgen, welches über die 1,4-Diaza-1,3-dien-Struktur des Oxalamidinatliganden stabilisiert wird. Alle weiteren Schritte im Katalysezyklus, wie Transmetallierung, reduktive Eliminierung des Produkts und erneute Bildung des Nickel(0)-Zentrums würden ebenfalls an nur einem Metallzentrum erfolgen, wie in Schema 8 gezeigt ist.



Schema 8 Hypothetischer Katalysezyklus der Kreuzkupplung unter Einbeziehung eines Nickelzentrums

Das zweite Nickelzentrum im dinuclearen Komplex wäre durch die Oxidationsstufe +2 eine stark elektronenziehende Gruppe in Nachbarschaft zum Katalysezentrum, würde aber selbst keine katalytische Aktivität aufweisen. Es müsste demzufolge leicht durch ein katalytisch inaktives Metallzentrum, wie zum Beispiel Zink(II) ersetzt werden können, ohne dass die katalytische Aktivität des Komplexes ausgeschaltet wird.

Durch die freie Verschiebbarkeit der π -Elektronen über die CN_2 -Einheiten des Brückenliganden, kann nach Beendigung eines Katalysezyklus des dinuclearen Nickelkomplexes im nächsten Zyklus durchaus das andere Metallzentrum Träger der katalytischen Aktivität sein und die notwendigen Redox- und Ligandaustauschreaktionen durchlaufen, um das entsprechende Biaryl zu bilden.

Ob ein einmal gebildetes Nickel(0)-Zentrum in einem dinuclearen Oxalamidinatkomplex während der katalytischen Reaktion immer das Katalysezentrum bleibt oder sich die zwei Nickelzentren in ihrer Aktivität abwechseln, ist schwierig festzustellen. Unterschiede ließen sich in dinuclearen Komplexen feststellen, in denen die zwei Nickelzentren unterschiedliche Koordinationssphären besitzen und sich dieser Unterschied auf die Produktselektivität auswirken würde. Im Fall der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung gibt es, anders als bei Polymerisationsreaktionen, jedoch kaum Möglichkeiten die Produktselektivität zu beeinflussen. Außer dem eigentlichen Kupplungsprodukt treten lediglich Homokupplungen der Substrate sowie die Bildung von Terphenylen auf, deren Entstehung radikalischen Prozessen angelastet wird.^[86]

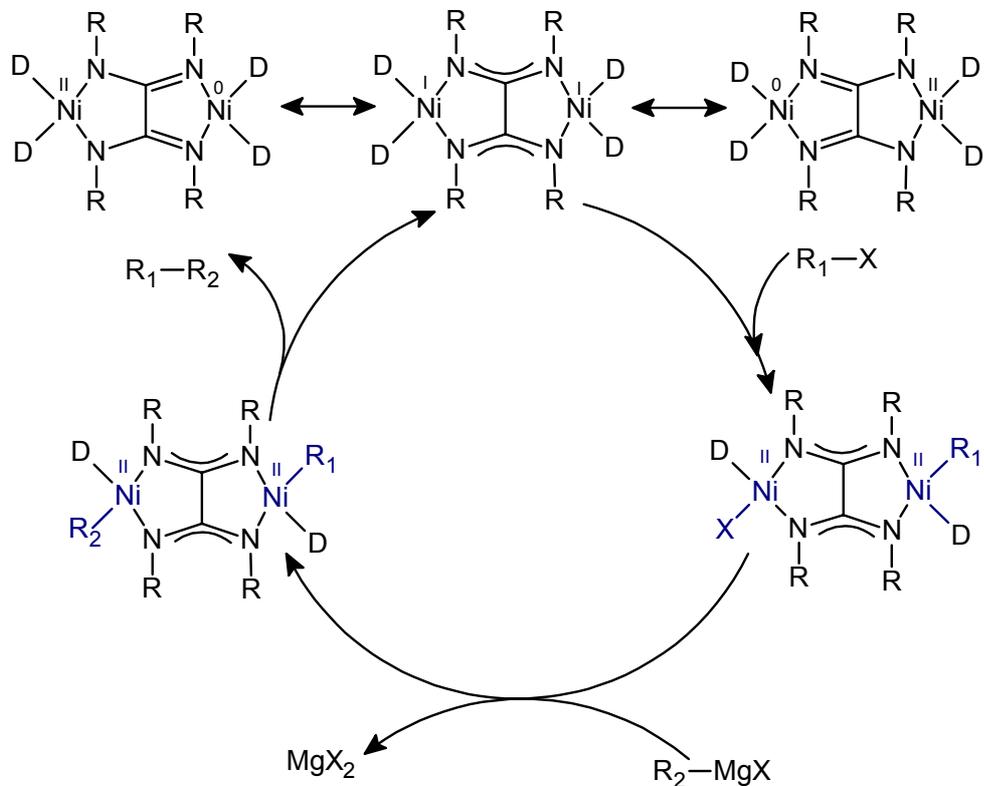
Eine Differenzierung der zwei katalytisch aktiven Metallzentren könnte sterisch erfolgen, indem die Substituenten des Oxalamidinats die einzelnen Katalyseschritte an einem Metallzentrum entweder zulassen, oder die Nickelzentren so abgeschirmt sind, dass eine Kupplung nicht oder nur langsam stattfinden kann. Diese Art der Selektivität würde nicht in verschiedenen Produktspektren, sondern in unterschiedlichen Kupplungsgeschwindigkeiten resultieren. Allerdings zeigen die Strukturen der dinuclearen Nickel(II)-Komplexe **2** und **5** mit unterschiedlich substituierten Oxalamidinatliganden, dass immer die „*unsymmetrischen*“ Isomere auftreten, bei denen beide Nickelzentren die gleiche Koordinationssphäre besitzen. Nur im Fall des Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexes **3** tritt zu einem unbekanntem Prozentsatz das „*symmetrische*“ Isomer auf, bei dem die zwei Mesitylsubstituenten an einem Nickelatom und die zwei p-Tolylsubstituenten am anderen lokalisiert sind. Die Frage nach einer Seitendifferenzierung in der Kreuzkupplung durch unterschiedlich koordinierte Nickelzentren kann anhand der dinuclearen Komplexe **1** - **5** somit nicht beantwortet werden. Dazu müsste die katalytische Kupplungsgeschwindigkeit des reinen „*symmetrischen*“ Isomers von Komplex **3** mit der von zwei Verbindungen verglichen werden, die jeweils eins der beiden unterschiedlich koordinierten Nickelzentren des Komplexes **3** enthalten.

Untersuchen lässt sich dagegen die Frage, ob *ein* Nickelzentrum für die katalytische Aktivität der Oxalamidinatkomplexe ausreicht oder ob zwingend *zwei* vorhanden sein müssen.

2.4.2 Diskussion der Kreuzkupplungsreaktion unter der Annahme, dass beide Metallzentren katalytisch aktiv sind

Sollte das Vorhandensein von *zwei* redoxaktiven Katalysezentren für die beobachtete katalytische Aktivität der dinuclearen Oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe in der Kreuzkupplung zwingend notwendig sein, müsste beim Austausch des zweiten Nickel(II)-Zentrums

gegen ein katalytisch inaktives Metallzentrum, wie z. B. Zink(II), ein vollständiger Rückgang der Katalyseaktivität beobachtet werden.



Schema 9 Hypothetischer Katalysezyklus der Kreuzkupplung unter Einbeziehung beider Nickelzentren

Dieser Fall würde z. B. eintreten, wenn die oxidative Addition eines Moleküls Arylhalogenid an einem Katalysatormolekül mit zwei Nickelzentren in der formalen Oxidationsstufe +1 so erfolgt, dass ein Nickelzentrum den organischen Rest trägt und das andere das Halogen. Transmetallierung und reduktive Eliminierung über den verbrückenden Liganden hinweg oder durch intermolekulare Reaktionen würden ebenfalls unter Einbeziehung beider Nickelzentren stattfinden, wie Schema 9 zeigt.

Somit stellen sich zum Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion mit dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen als Präkatalysatoren folgende Fragen:

- Ist *ein* Nickelzentrum für die katalytische Aktivität ausreichend oder sind *beide* für den Katalysezyklus notwendig?
- Sind sterisch stark durch die Oxalamidinat-substituenten abgeschirmte Nickelzentren, wie in Komplex **4** generell katalytisch inaktiv oder lassen sich kleinere Substrate in einer katalytischen Reaktion aktivieren?

2.5 Synthese heterodi- und trinuclearer Oxalamidinatkomplexe mit Nickel(II) und Zink(II)

Um Einblick in den Katalysemechanismus dinuclearer Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe zu erhalten, müssen dinucleare Komplexe synthetisiert werden, bei denen ein Nickel(II)-Zentrum durch ein katalytisch inaktives Zink(II)-Zentrum ersetzt ist. Dazu wird ein Äquivalent des unterschiedlich substituierten Oxalamidins gelöst und mit einem Äquivalent Diethylzink unter Ethaneliminierung umgesetzt. Bei Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidin (H_2B) erfolgt die intermediäre Erzeugung eines mononuclearen Ethyl-oxalamidinato-zink(II)-Komplexes bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol. Verwendet man Bis(mesityl)-bis(fururyl)oxalamidin (H_2E), wird in siedendem THF der analoge Zinkkomplex mit einem monoanionischen Oxalamidinatliganden generiert. Die Reaktionsbedingungen müssen sehr sorgfältig für jedes Oxalamidin eingestellt werden, da die sehr reaktive Zink-Ethyl-Bindung leicht zur Abspaltung des zweiten Äquivalents Ethan führen kann, wobei Zink(II)-Oxalamidinat-Koordinationspolymere gebildet werden. Um das zu vermeiden, werden unterschiedlich substituierten Oxalamidine eingesetzt, die zur Seitendifferenzierung befähigt sind (Abbildung 15).

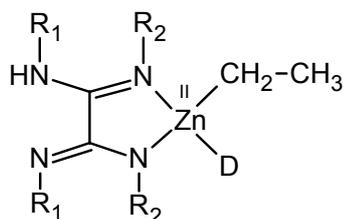
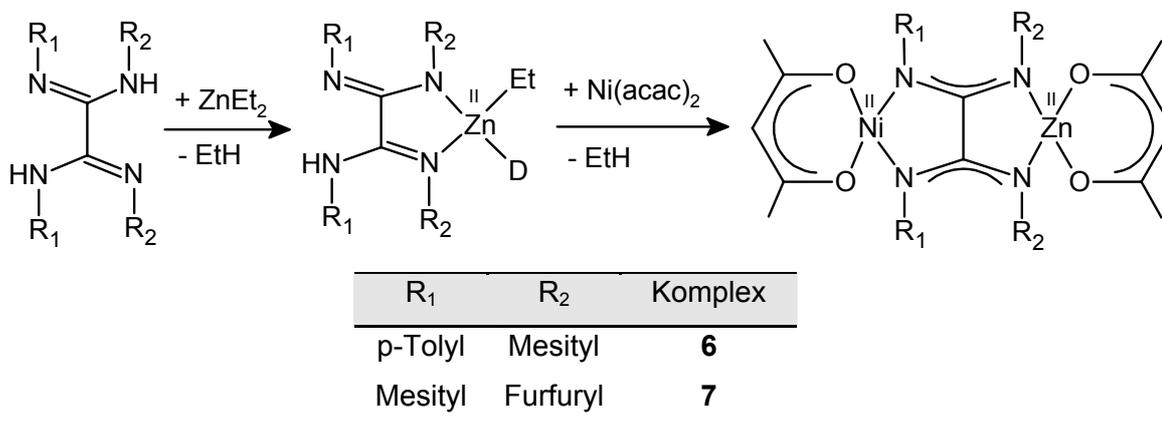


Abbildung 15 Seitendifferenzierung mit einem unterschiedlich substituierten Oxalamidinat im intermediären Zink(II)-Komplex

Durch die zwei unterschiedlichen Substituenten im Oxalamidin und Drehung um die C-C-Achse treten zwei unterschiedlich reaktive Seiten auf. Setzt sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Oxalamidin mit einem Äquivalent Diethylzink zum Ethyl-oxalamidinato-zink(II)-Komplex um, so befinden sich zwei gleiche Substituenten an den Stickstoffdonoratomen der koordinierenden Seite des monoanionischen Oxalamidinats und die zwei anderen Substituenten an der zinkfernen, nicht koordinierenden Seite. Diese wiederum reagiert aufgrund sterischer Unterschiede unter den gegebenen Bedingungen nicht mit einem weiteren Äquivalent Diethylzink, sodass Nickel als zweites Metallzentrum in den Komplex eingeführt werden kann.

Wie Schema 10 zeigt, erfolgt dies, indem der intermediär gebildete Zink(II)-Komplex mit einem Äquivalent Bis(acetylacetonato)nickel(II) zur Reaktion gebracht wird. Ein Acetyl-

acetonatligand deprotoniert den Aminstickstoff des monoanionischen Oxalamidinats unter Bildung eines Oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(ethyl)zink(II)-Komplexes und Freisetzung von Acetylaceton. Letzteres reagiert anschließend mit dem Ethylliganden am Zink zu Ethan und dem heterodinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II)-Komplex **6** oder **7**.



Schema 10 Darstellung der heterodinuclearen Oxalamidinato-nickel(II)-zink(II)-Komplexe **6** und **7**

Die heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexe **6** und **7** müssen sorgfältig gereinigt und umkristallisiert werden, da das Rohprodukt meist mit den entsprechenden dinuclearen Oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexen **3** bzw. **5** verunreinigt ist. Für vergleichende katalytische Untersuchungen muss der heterodinucleare Oxalamidinato-nickel(II)-zink(II)-Komplex jedoch absolut frei von anderen katalytisch aktiven Spezies sein.

2.5.1 Strukturen der Tetra(organyl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II)-Komplexe

Die Komplexe Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) **6** und das analoge Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) **7** wurden mit Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert.

Die Molpeaks [M⁺] der Komplexe **6** und **7** sowie die Abwesenheit der Molpeaks der entsprechenden dinuclearen Nickel(II)-Komplexe in den APCI-Massenspektren deuten auf das Vorliegen der heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexe hin.

Für den verbrückenden Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)oxalamidinatliganden (**B**²⁻) im Komplex **6** findet man im Protonenresonanzspektrum einen einfachen Signalsatz - ein AA'BB'-Kopplungsmuster für die aromatischen Protonen der p-Tolylsubstituenten und ein Singulett

für die aromatischen Protonen der Mesitylsubstituenten. Ebenso treten drei einfache Singulett für die CH₃-Gruppen der aromatischen p-Tolyl- und Mesitylsubstituenten auf, was nahe legt, dass nur ein Isomer in Lösung vorliegt.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinatliganden (**E**²⁻) im Komplex **7** zeigt ebenfalls einen einfachen Signalsatz - drei Signale für die Protonen des Furans bei δ 7,04; 5,98 und 5,77 ppm, ein Singulett für die aromatischen Protonen der Mesitylsubstituenten bei δ 6,60 ppm und einfache Singulett für die CH₂- und CH₃-Gruppen.

Das anhand der Integrale der Protonen ermittelte Verhältnis von Oxalamidinat-Brückenliganden zu Acetylacetonatliganden beträgt in beiden Komplexen 1:2 - ein Beweis für die Existenz der dinuclearen Verbindungen. Die Signale für die Protonen der Acetylacetonatliganden treten im ¹H-NMR-Spektrum doppelt auf, wie aufgrund der Koordination an zwei unterschiedlichen Metallzentren erwartet werden kann. Da auch in den ¹³C-NMR-Spektren nur ein einfacher Signalsatz für den Oxalamidinat-Brückenliganden und ein doppelter für die zwei unterschiedlichen Acetylacetonatliganden vorhanden sind, kann eindeutig auf das Vorliegen eines einzigen Isomers in Lösung geschlossen werden. Ebenso kann angenommen werden, dass es sich dabei um das Isomer handelt, bei dem zwei gleiche Substituenten an den N-Donoratomen eines Metallzentrums lokalisiert sind. Befänden sich jeweils zwei verschiedene Substituenten in der Koordinationssphäre am Nickel und am Zink, sollte in den NMR-Spektren ein doppelter Signalsatz für diese Substituenten auftreten. Ob sich aber nun die jeweils vorhandenen zwei Mesitylsubstituenten in der Koordinationssphäre des Nickel(II)-Zentrums befinden, oder in der des Zink(II)-Ions, kann anhand der NMR-Spektren nicht zweifelsfrei geklärt werden. Diese Zuordnung kann jedoch durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen erfolgen, die aus n-Heptan gewonnen werden konnten.

Die Molekülstruktur des Komplexes **6** ist in Abbildung 16 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass das Isomer vorliegt, bei dem die zwei Mesitylsubstituenten des Oxalamidinat-Brückenliganden eine Position in der Koordinationssphäre am Zink einnehmen und die zwei p-Tolylsubstituenten in der Nähe des Nickels lokalisiert sind.

Die ermittelte Molekülstruktur der Verbindung **7** im Festkörper ist in Abbildung 17 dargestellt. Anders als für Komplex **6** sind die Mesitylsubstituenten an den Stickstoffatomen lokalisiert, die das Nickelzentrum koordinieren und die zwei Furfurylsubstituenten befinden sich in der Koordinationssphäre des Zink(II)-Ions.

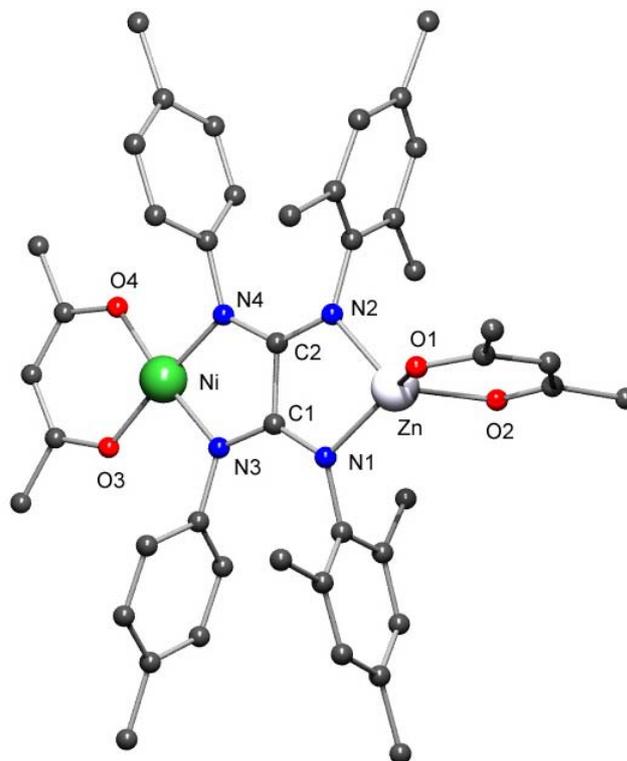


Abbildung 16 Molekülstruktur des dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexes **6** (Protonen entfernt)

In den beiden Komplexen **6** und **7** werden die Zink(II)-Zentren tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen der Oxalamidinatliganden (Komplex **6**: N1-Zn-N2: 84,24(16)°; Komplex **7**: N3-Zn-N4: 83,84(12)°) und zwei Sauerstoffatomen der Acetylacetonatliganden (Komplex **6**: O1-Zn-O2: 96,37(14)°; Komplex **7**: O5-Zn-O6: 95,85(11)°) koordiniert. Die Nickel(II)-Zentren sind quadratisch-planar von zwei Stickstoffatomen der Oxalamidinatliganden und dem Acetylacetonatliganden koordiniert (Komplex **6**: N3-Ni-N4: 83,50(16)°; O3-Ni-O4: 94,15(15)°; Komplex **7**: N1-Ni-N2: 83,88(12)°; O3-Ni-O4: 94,35(11)°).

Der dianionische Oxalamidinatligand verbrückt in beiden Verbindungen die beiden Metallzentren über zwei planare CN₂-Einheiten. Die C-N-Bindungslängen weisen innerhalb der Fehlergrenze der Messung keine Unterschiede untereinander auf und liegen zwischen denen von C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindungen. Im Komplex **6** beträgt die durchschnittliche C-N-Bindungslänge des Brückenliganden 1,315(6) Å, im Komplex **7** 1,325(5) Å. Dies weist in Analogie zu den dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen **1** - **5** auf eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über die CN₂-Einheiten hin. Ebenfalls sind in beiden Komplexen die C-C-Bindungen mit Längen von 1,504(6) Å (Komplex **6**) und 1,529(5) Å (Komplex **7**) Einfachbindungen und an der Delokalisierung folglich nicht beteiligt.

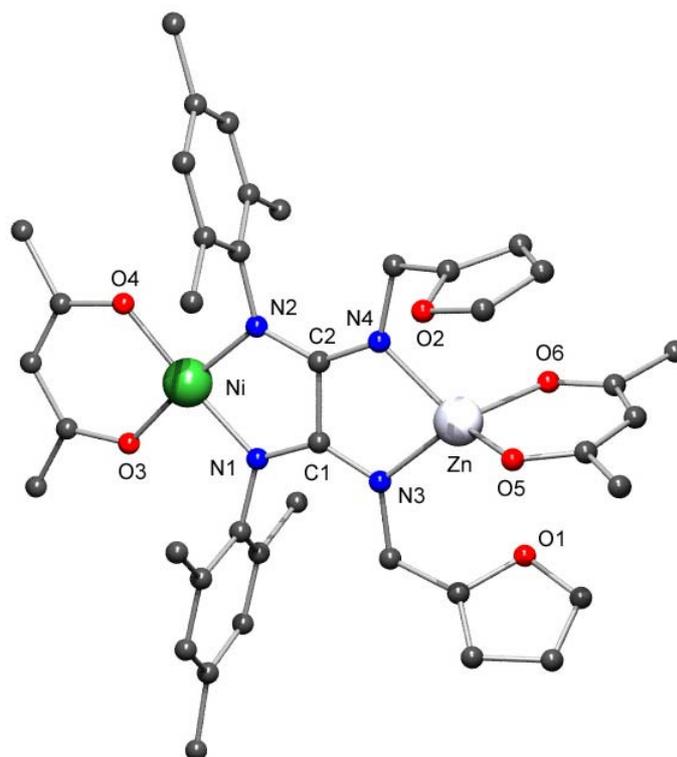


Abbildung 17 Molekülstruktur des dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexes 7 (Protonen entfernt)

Die Substituenten an den Stickstoffatomen sind aus der Ebene der verbrückenden NCN-Einheiten herausgedreht, was typisch für dinucleare Oxalamidinatkomplexe ist. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel beider Komplexe sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Komplex 6		Komplex 7	
Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
C1-C2	1,504(6)	O1-Zn-O2	96,37(14)
N1-C1	1,307(6)	C1-C2	1,529(5)
N2-C2	1,323(6)	N1-C1	1,325(5)
N3-C1	1,315(6)	N2-C2	1,332(4)
N4-C2	1,316(6)	N3-C1	1,328(4)
N1-Zn	1,963(4)	N4-C2	1,313(5)
N2-Zn	1,967(4)	N3-Zn	1,982(3)
N3-Ni	1,868(4)	N4-Zn	1,985(3)
N4-Ni	1,866(4)	N1-Ni	1,881(3)
		N2-Ni	1,881(3)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände der Komplexe 6 und 7

Da die NMR-Spektren die Existenz eines einzigen Isomers für die Komplexe **6** und **7** in Lösung belegen und die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, wo sich die Substituenten in den Komplexen befinden, konnten also zwei Verbindungen synthetisiert werden, die *ein* katalytisch aktives Nickelzentrum in einer genau bekannten Koordinationssphäre enthalten. Das Nickel(II)-Ion in Komplex **6** befindet sich in einer quadratisch-planaren Koordinationssphäre aus zwei mit p-Tolylgruppen substituierten Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen eines Acetylacetonatliganden. Das Katalysezentrum im Komplex **7** wird quadratisch-planar von zwei Stickstoffatomen mit Mesitylsubstituenten und ebenfalls zwei Sauerstoffatomen eines Acetylacetonatliganden koordiniert. Die Nickel(II)-Zentren sind mit einem zweiten, katalytisch inaktiven Zink(II)-Zentrum über den dianionischen Oxalamidinatliganden verbunden, dessen π -Elektronen über die verbrückenden, planaren CN_2 -Einheiten vollständig delokalisiert sind. Die beiden Komplexe bieten somit alle Voraussetzungen, um ihre katalytische Aktivität in der Kreuzkupplungsreaktion mit der von dinuclearen Oxalamidinatkomplexen zu vergleichen, die *zwei* katalytisch aktive Nickelzentren in genau der gleichen Koordinationssphäre besitzen.

Dass sich die im Festkörper gefundenen Isomere der beiden dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe **6** und **7** nicht in Lösung umwandeln, zeigen NMR-Untersuchungen. Das Auftreten weiterer, möglicherweise katalytisch aktiverer Isomere, mit einer anderen als der oben diskutierten Koordinationssphäre der Nickelzentren und die Bildung dinuclearer Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe durch Umlagerungen können ebenfalls ausgeschlossen werden. Auch nach längerer Zeit in einer THF-Lösung werden keine Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden, die anderen als den eingesetzten Isomeren der Komplexe **6** und **7** entsprechen.

2.6 Ein trinuclearer Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex

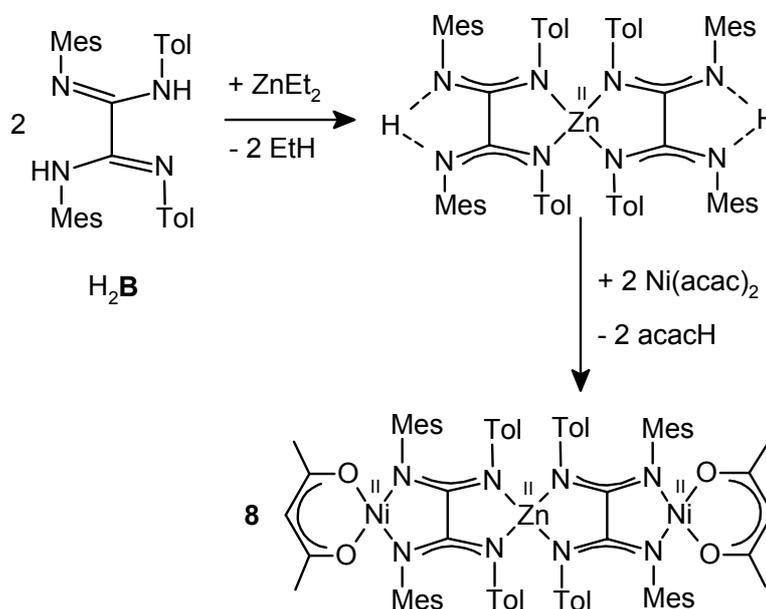
Neben dinuclearen Oxalamidinatkomplexen können Verbindungen synthetisiert werden, die mehr als zwei Metallzentren enthalten. Sie besitzen eine lineare Struktur, bei der die Oxalamidinatliganden die Metallzentren kettenförmig verbrücken.^[51,52] Da dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung katalytisch aktiv sind und sich die Frage nach dem Katalysemechanismus dieser Komplexe stellt, ist ein Vergleich mit Oxalamidinatkomplexen von Interesse, bei denen die katalytisch aktiven Nickel(II)-Zentren durch innere, katalytisch inaktive Metallzentren separiert sind.

Trinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe enthalten zwei periphere Nickelzentren mit terminalen Acetylacetonatliganden, die durch zwei Oxalamidinatliganden mit einem im Inneren des linearen Komplexes befindlichen, katalytisch inaktiven Zink(II)-Ion verbrückt werden. Die größere Entfernung der Katalysezentren in trinuclearen Komplexen könnte

durch erschwerte elektronische „Kommunikation“ über die delokalisierten π -Elektronen der Oxalamidinat-Brückenliganden und einer schwächeren gegenseitigen Beeinflussung durchaus zu veränderter katalytischer Aktivität führen. Ebenso sollte das von Zink(II)-Ionen zu erwartende tetraedrische Koordinationspolyeder sterische Veränderungen in den Oxalamidinatkomplexen hervorrufen, die sich auf die Katalyseaktivität der zwei Nickelzentren auswirken können.

2.6.1 Synthese und Struktur des trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes

Die Synthese eines Oxalamidinat-Dreikernkomplexes ist in Schema 11 dargestellt. Sie erfolgt ausgehend von zwei Äquivalenten des unterschiedlich substituierten Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidins H_2B , das zur Seitendifferenzierung befähigt ist, wie schon die Synthese des entsprechenden dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexes **6** zeigte. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der zwei Seiten des Oxalamidins, ermöglichen die gezielte Umsetzung des Liganden in zwei Schritten, ohne dass unerwünschte Koordinationspolymere gebildet werden.



Schema 11 Darstellung des trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **8**

Im ersten Reaktionsschritt werden zwei Äquivalente des Oxalamidins mit einem Äquivalent Diethylzink bei Raumtemperatur in THF umgesetzt. Dabei werden zwei Äquivalente Ethan eliminiert und ein Bis[bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato]-Zink(II)-Komplex gebildet, der zwei monoanionische Oxalamidinatliganden enthält. Im gleich anschließenden zweiten

Schritt wird dieser intermediäre Zinkkomplex mit zwei Äquivalenten Bis(acetylacetonato)-nickel(II) zur Reaktion gebracht und längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich der gewünschte trinucleare Bis[bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)]-zink(II)-Komplex **8** unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Acetylaceton.

Verbindung **8** wurde vollständig durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sehr einfache Signalmuster, was auf eine symmetrische Struktur des Komplexes schließen lässt. Der Vergleich der Integrale der aromatischen Protonen der Oxalamidinate mit den Protonen der Acetylacetonatliganden ergibt ein Ligandverhältnis von 2:2, was zusammen mit dem Molpeak $[\text{MH}^+]$ bei m/z 1382 das Vorliegen des Dreikernkomplexes **8** bestätigt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt ein einfacher Signalsatz für die beiden verbrückenden Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinatliganden auf. Man erkennt das AA'BB'-Kopplungsmuster der Protonen der p-Tolylsubstituenten, welches von dem Singulett der Protonen der Mesitylsubstituenten überlagert wird. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird für die Kohlenstoffatome der aromatischen Substituenten ebenfalls ein einzelner Signalsatz detektiert. Daraus kann geschlossen werden, dass ein einziges Isomer entstanden ist, bei dem sich alle p-Tolyl- und alle Mesitylsubstituenten in der gleichen chemischen Umgebung befinden. Alle gleichartigen aromatischen Substituenten befinden sich somit an den Stickstoffatomen, die das gleiche Metall koordinieren. Für die zwei terminalen Acetylacetonatliganden tritt sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein einzelner Signalsatz auf, wodurch ebenfalls eine symmetrische Struktur für den Dreikernkomplex **8** angenommen werden kann.

Aus Toluol/n-Hexan wurden Einkristalle gewonnen, von denen eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Diese gibt Aufschluss darüber, dass die Mesitylsubstituenten nicht analog zum dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **6** in der Ligandensphäre des Zinkzentrums lokalisiert sind, sondern, wie bei dem tetranuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex von *Döhler*, an den Stickstoffatomen in der Ligandensphäre des Nickels.^[51] Die Molekülstruktur von Komplex **8** ist in Abbildung 18 dargestellt.

Die zwei verbrückenden, dianionischen Oxalamidinatliganden der Verbindung **8** koordinieren jeweils ein Nickel(II)-Zentrum und ein Zink(II)-Zentrum. Die zwei äußeren Nickel(II)-Ionen sind quadratisch-planar von einem Brückenliganden und einem terminalen Acetylacetonatliganden umgeben, mit O-Ni-O-Bindungswinkeln von $93,8(2)^\circ$ und $94,0(2)^\circ$. Das innere Zinkzentrum wird von vier Stickstoffatomen der zwei Oxalamidinatliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die N-Ni-N Bindungswinkel ($83,9(2)^\circ$ und $84,0(2)^\circ$) sind genauso groß wie die N-Zn-N-Bindungswinkel ($83,3(2)^\circ$ und $84,0(2)^\circ$).

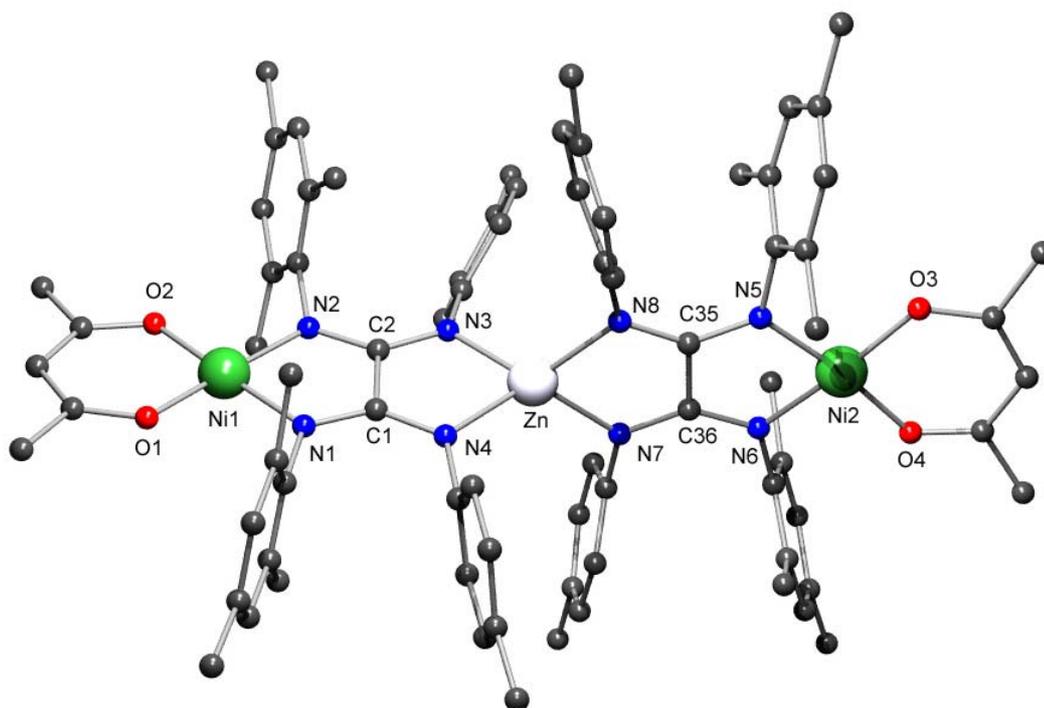


Abbildung 18 Molekülstruktur des trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplexes **8** (Protonen entfernt)

Die Verbrückung von je zwei Metallatomen in dem linearen Komplex erfolgt wieder über zwei planare CN_2 -Einheiten der Oxalamidinate. Die C-N-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 1,299(7) Å und 1,325(7) Å wie bei den dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen zwischen denen von C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindungen, wobei alle C-N-Bindungen innerhalb der Fehlergrenze der Messung gleich lang sind. Dies bedeutet, dass die π -Elektronen vollständig über die CN_2 -Einheiten delokalisiert sind. Wie bei den bisher diskutierten dinuclearen Komplexen **5** - **7**, sind die C-C-Bindungen zwischen den CN_2 -Einheiten Einfachbindungen, mit Bindungslängen von 1,531(9) Å und 1,525(8) Å. Auch im Dreikernkomplex sind die aromatischen Substituenten aus der Ebene der verbrückenden CN_2 -Einheiten herausgedreht.

Die zwei planaren Oxalamidinat-Brückenliganden im Komplex **8** sind aufgrund der tetraedrischen Koordinationssphäre der vier Stickstoffatome am Zink um ca. 90° gegeneinander verdreht. Dadurch liegen die zwei Nickelzentren nicht wie bei den dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen **1** - **5** in einer Ebene.

In Tabelle 4 sind wichtige Bindungslängen und -winkel der Verbindung **8** aufgeführt.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
C1-C2 1,531(9)	Ni1-N1 1,890(6)	Zn-N3 1,988(5)	N3-Zn-N4 83,3(2)
C35-C36 1,525(8)	Ni1-N2 1,890(5)	Zn-N4 2,003(5)	N7-Zn-N8 84,0(2)
N1-C1 1,316(7)	Ni2-N5 1,892(5)	Zn-N7 1,988(4)	N1-Ni1-N2 83,9(2)
N2-C2 1,306(8)	Ni2-N6 1,886(5)	Zn-N8 1,986(5)	N6-Ni2-N5 84,0(2)
N3-C2 1,325(7)	N5-C35 1,307(7)	N7-C36 1,325(7)	O1-Ni1-O2 93,8(2)
N4-C1 1,299(7)	N6-C36 1,320(7)	N8-C35 1,316(7)	O3-Ni2-O4 94,0(2)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **8**

Der Grund für die in Abbildung 18 gezeigte Anordnung der aromatischen Substituenten der Brückenliganden im Komplex **8** ergibt sich aus plausiblen sterischen Betrachtungen. Das mittlere Zink-Atom koordiniert die vier Stickstoffatome mit den schlankeren p-Tolylsubstituenten und für die voluminösen Mesitylgruppen bleibt an der Peripherie ausreichend Platz. Im Unterschied zum trinuclearen Komplex **8** wird das Zink(II)-Ion bei den dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen **6** und **7** nur von einem Oxalamidinat- und einem Acetylacetonatliganden tetraedrisch koordiniert, sodass die zwei aromatischen Substituenten an den Stickstoffdonoratomen mehr Platz zur Verfügung haben. Daher sind im dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **6**, der den gleichen Brückenliganden **B**²⁻ enthält, die zwei Mesitylsubstituenten am Zinkzentrum lokalisiert.

Diese sterischen Unterschiede zu den Zweikernkomplexen und die größere Entfernung der beiden Katalysezentren könnten sich durchaus auf die katalytische Aktivität des Komplexes **8** auswirken. In Analogie zu den dinuclearen Komplexen sind aber auch im trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex die π -Elektronen vollständig über die CN₂-Einheiten delokalisiert und die beiden Katalysezentren haben die gleiche quadratisch-planare Koordinationssphäre, so dass ein Vergleich der Katalyseaktivitäten möglich ist.

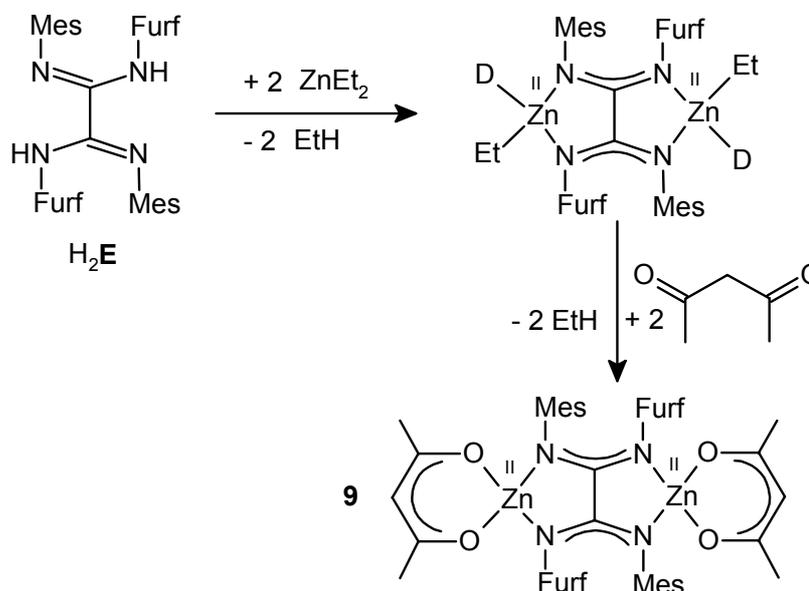
2.7 Darstellung eines dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinato-Zink(II)-Komplexes

Um die katalytische Aktivität dinuclearer Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe mit der von heterodi- und trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen vergleichen und Fragen zum Katalysemechanismus beantworten zu können, muss die katalytische Inaktivität von Zink(II)-Oxalamidinatverbindungen in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung bewiesen werden. Zu diesem Zweck wurde ein dinuclearer Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonatozink(II)]-Komplex synthetisiert und auf seine katalytische Aktivität in der C-C-Knüpfungs-

reaktion getestet. Es wurde ein Oxalamidin ausgewählt, von dem homodinucleare Nickel(II)- und heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe bekannt sind, um die katalytischen Aktivitäten optimal miteinander vergleichen zu können. Es handelt sich dabei um das Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin H_2E .

2.7.1 Synthese und Struktur des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes

Die Darstellung des Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)]-Komplexes **9** erfolgt wie in Schema 12 dargestellt ist, ausgehend von einem Äquivalent des Oxalamidins H_2E durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Diethylzink in THF. Bei Erwärmung der Reaktionsmischung im Wasserbad kann die Eliminierung von Ethan beobachtet werden.



Schema 12 Darstellung des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **9**

Intermediär entsteht ein Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[ethyl-zink(II)]-Komplex, der bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Acetylaceton zur Reaktion gebracht wird, wobei sich der dinucleare Komplex **9** unter Abspaltung zweier weiterer Äquivalente Ethan bildet. Nach dem Einengen der Reaktionslösung kann der gewünschte dinucleare Zink(II)-Oxalamidinatkomplex bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert werden.

Der Komplex **9** wurde mit Elementaranalyse, Massenspektrometrie, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, und IR-Spektroskopie charakterisiert. Der Molpeak $[\text{MH}^+]$ im APCI Massenspektrum bei m/z 809 und die Elementaranalyse bestätigen das Vorliegen der dinuclearen Zink(II)-Verbindung.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum tritt sowohl für den Oxalamidinatliganden als auch für die beiden Acetylacetonatliganden nur ein einfacher Signalsatz auf. Das beweist das Vorliegen eines einzigen Isomers in Lösung und zeigt, dass in diesem Isomer beide Acetylacetonatliganden chemisch äquivalent sind. Es stehen somit je ein Mesityl- und ein Furfurylsubstituent an den zwei N-Donoratomen des Oxalamidinats, die ein Zink(II)-Ion koordinieren. Beide Zink(II)-Zentren besitzen somit die gleiche Koordinationssphäre und sind chemisch und elektronisch äquivalent.

Es war möglich, aus n-Hexan Einkristalle zu isolieren, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren und das Vorliegen des oben beschriebenen Isomers bestätigen. Die Molekülstruktur der centrosymmetrischen Verbindung **9** ist in Abbildung 19 dargestellt.

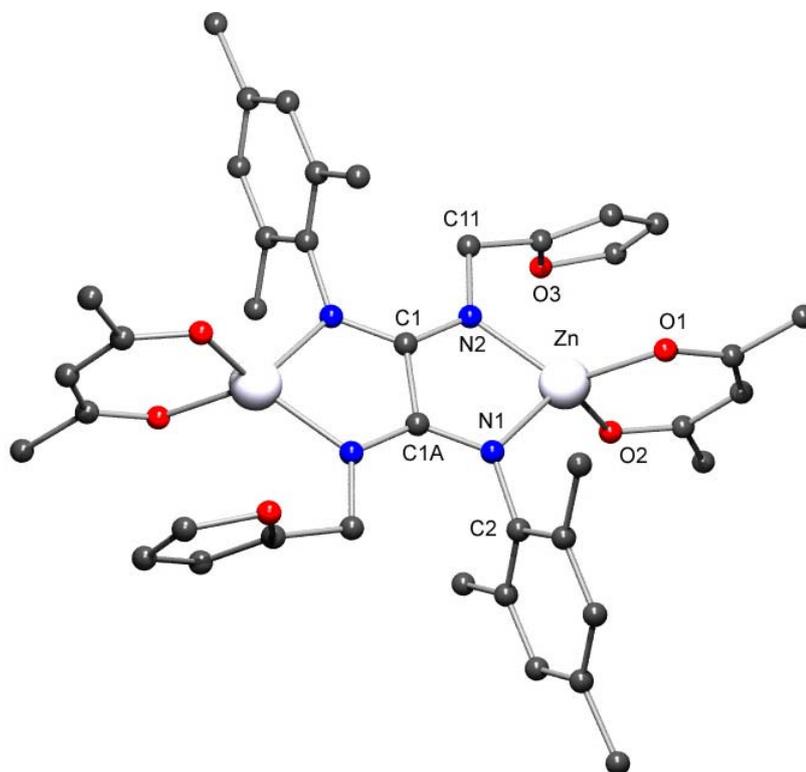


Abbildung 19 Molekülstruktur des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **9** (Protonen entfernt)

Der Komplex **9** besitzt die typischen Strukturmerkmale der bereits diskutierten di- und trinuclearen Oxalamidinatkomplexe. Die zwei Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen der Acetylacetonatliganden und zwei Stickstoffatomen des Oxalamidinat-Brückenliganden umgeben. Der Bisswinkel des Acetylacetonats O1-Zn-O2 ist mit $96,14(10)^\circ$ größer als der N1-Zn-N2-Winkel des Oxalamidinat-Chelatliganden mit $84,04(11)^\circ$. Die O-Zn-N-Bindungswinkel liegen zwischen $115,71(12)^\circ$ und $124,64(13)^\circ$, das tetraedrische Koordinationpolyeder ist somit verzerrt.

Die Zinkatome werden von zwei planaren CN₂-Einheiten des Oxalamidinato verbrückt, die durch eine Einfachbindung (Bindungslänge C1-C1A 1,557(7) Å) miteinander verbunden sind. Wie in allen bisher diskutierten Oxalamidinatkomplexen sind die C-N-Bindungslängen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung gleich (C1-N2: 1,316(4) Å und C1A-N1: 1,332(4) Å) und besitzen partiellen Doppelbindungscharakter, was bedeutet, dass die π-Elektronen vollständig über die CN₂-Einheiten delokalisiert sind. Die aromatischen Reste sind aus der Ebene der planaren CN₂-Einheiten des Brückenliganden herausgedreht. Der große Zn-O3-Abstand von 3,742 Å indiziert, dass die Sauerstoffatome der Furfurylsubstituenten an der Koordination der Zinkatome nicht beteiligt sind. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]	Bindungswinkel [°]
C1-C1A 1,557(7)	Zn-O1 1,939(3)	O1-Zn-O2 96,14(10)	N1-Zn-N2 84,04(11)
N1-C1A 1,332(4)	Zn-O2 1,943(2)	O1-Zn-N2 120,56(12)	O2-Zn-N2 124,64(13)
N2-C1 1,316(4)	Zn-N1 1,984(3)	O1-Zn-N1 115,71(12)	O2-Zn-N1 117,60(11)
	Zn-N2 1,967(3)		

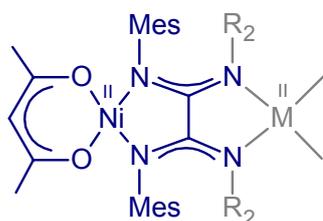
Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **9**

2.8 Katalytische Kreuzkupplung mit heterodi- und trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen

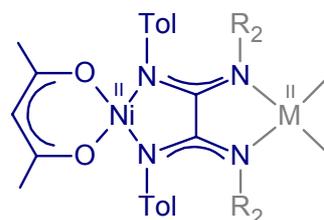
Um zu untersuchen, ob die katalytische Aktivität der dinuclearen Tetra(organyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe **1 - 5** auf der Aktivität *eines* Nickelzentrums im Katalysatormolekül beruht oder ob *zwei* katalytisch aktive Nickelzentren notwendig sind, damit die Kreuzkupplung zwischen einem Arylhalogenid und einer Grignard-Verbindung stattfinden kann, soll der Vergleich der Katalyseaktivitäten mit denen der dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe **6** und **7** erfolgen, die nur ein Katalysezentrum enthalten. Wichtig ist, dass die katalytischen Reaktionen unter den gleichen Bedingungen stattfinden und dass sich die involvierten Nickelzentren in genau der gleichen chemischen und elektronischen Umgebung befinden. Dabei sind erreichte Umsätze und Selektivitäten hauptsächlich für vergleichende mechanistische Betrachtungen der einzelnen Komplexe interessant. Es geht erst in zweiter Linie um die generelle Leistungsstärke der Katalysatoren, die hinter den höchsten erreichten Werten in der Literatur zurückbleibt.^[86,87] Anhand der gefundenen und oben diskutierten Strukturen der Komplexe **1 - 8** lassen sich die

Katalyseaktivitäten der folgenden, in Abbildung 20 dargestellten, zwei Gruppen von Oxalamidinatkomplexen miteinander vergleichen:

- **Gruppe 1:** Die Nickel(II)-Zentren sind quadratisch-planar von zwei Sauerstoffatomen eines Acetylacetonatliganden und zwei Stickstoffatomen eines dianionischen Oxalamidinatliganden koordiniert, wobei die letztgenannten Mesitylsubstituenten tragen. Die π -Elektronen sind vollständig über die planaren CN_2 -Einheiten des Brückenliganden delokalisiert. Zu dieser Gruppe gehören die dinuclearen Komplexe Tetra(mesityl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **4**, Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) **7** und der trinucleare, zwei gleiche Nickelzentren enthaltende Bis[bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)]-zink(II)-Komplex **8**.
- **Gruppe 2:** Die Nickel(II)-Zentren befinden sich in der gleichen Koordinationssphäre wie bei Gruppe 1, mit dem Unterschied, dass die Substituenten an den Stickstoffatomen p-Tolylgruppen sind. Zu dieser Gruppe gehören die dinuclearen Komplexe Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **1** und Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) **6**.



Gruppe 1



Gruppe 2

R ₂	M	Anzahl Ni-Zentren	Komplex
Mesityl	Ni	2	4
Furfuryl	Zn	1	7
p-Tolyl	Zn	2	8

R ₂	M	Anzahl Ni-Zentren	Komplex
p-Tolyl	Ni	2	1
Mesityl	Zn	1	6

Abbildung 20 Schematische Darstellung der Gruppen 1 und 2

2.8.1 Vergleich der Katalyseaktivitäten der Komplexe aus Gruppe 1

Die Komplexe der Gruppe 1, deren katalytisch aktive Nickelzentren in ihrer Ligandensphäre Stickstoffdonoratome mit Mesitylsubstituenten tragen und deren katalytische Aktivitäten verglichen werden sollen, sind schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

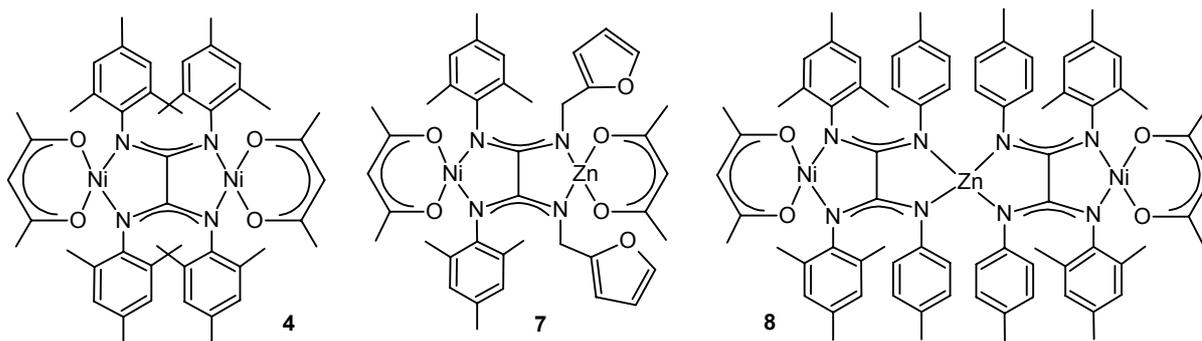
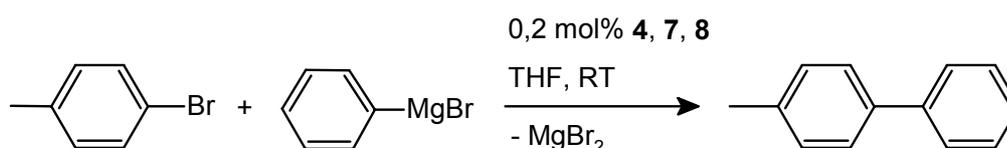


Abbildung 21 Strukturen der di- und trinuclearen Oxalamidinatkomplexe **4**, **7** und **8**

Der Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **4** der Gruppe **1** war als Präkatalysator bei der Kreuzkupplungsreaktion zwischen 4-Bromtoluol und Mesitylmagnesiumbromid inaktiv. Um zu testen, ob die sterisch stark durch die Mesitylsubstituenten abgeschirmten Nickelzentren dieses Komplexes in der Kreuzkupplungsreaktion generell katalytisch inaktiv sind, wurde ein sterisch weniger anspruchsvolles Substratpaar gewählt: 4-Bromtoluol und Phenylmagnesiumbromid. Dabei wurde eine Kupplung zum unsymmetrisch substituierten 4-Methylbiphenyl beobachtet. Innerhalb von 24 Stunden werden 91 % des eingesetzten 4-Bromtoluols umgesetzt. Es entsteht ein Gemisch aus 58 % des unsymmetrisch substituierten Biphenyls und Homokupplungsprodukten beider Substrate. Damit wurde ein geeignetes Substratpaar gefunden, mit dem die katalytischen Aktivitäten der Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe der Gruppe **1** untersucht werden können. Die Kreuzkupplungsreaktion ist in Schema 13 dargestellt.



Schema 13 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Verbindungen **4**, **7**, **8** der Gruppe **1**

Für alle drei Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **4**, **7** und **8** wird unabhängig von der Anzahl der Nickel(II)-Zentren im Komplex katalytische Aktivität bei der Kupplung des Substratpaares aus Schema 13 beobachtet. Innerhalb von 24 Stunden werden mit allen Katalysatorkomplexen rund 60 % des 4-Bromtoluols zum unsymmetrisch substituierten 4-Methylbiphenyl („Tol-Ph“) als Hauptprodukt umgesetzt. Als Nebenprodukt entstehen nach längeren Reaktionszeiten ca. 16 % des Homokupplungsproduktes 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“). Ebenfalls beobachtet wird von Anfang an die Bildung von Biphenyl („Ph-Ph“) aus dem Grignard-

Reagenz. Die Ergebnisse der Kreuzkupplungsreaktionen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Komplex	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON „Tol-Ph“	TOF „Tol-Ph“	TON „Tol-Tol“	TON „Ph-Ph“
4	3	30	100	150	50	0	53
4	24	91	64	291	12	82	109
7	3	72	79	284	95	38	94
7	24	92	66	303	12,5	78,5	101
8	3	46	100	230	77	0	66
8	24	96	68	326	13,5	77	105
9	48	0	0	0	0	0	0

Tabelle 6 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Verbindungen der Gruppe 1: **4**, **7**, **8**
 [Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; Selektivität: bezüglich 4-Methylbiphenyl;
 TON: mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF: TON/h; „Tol-Ph“ = 4-Methylbiphenyl;
 „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „Ph-Ph“ = Biphenyl; 3,88 mmol 4-Bromtoluol;
 3,9 mmol Phenylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 7,75 μ mol **4**, **7** oder **8**
 (0,2 mol%); 6,1 ml THF; 0,7 g n-Decan als interner Standard; T = 20 °C;]

Der zu Vergleichszwecken synthetisierte dinucleare Zink(II)-Oxalamidinatkomplex **9** ist vollständig katalytisch inaktiv. In 48 Stunden wird keine Kupplung der Substrate beobachtet. Aus diesen Ergebnissen lassen sich bereits zwei wichtige Aussagen zum Mechanismus treffen.

1. Für die katalytische Aktivität der di- und trinuclearen Oxalamidinatkomplexe ist es ausreichend, wenn *ein* katalytisch aktives Metall-Zentrum im Komplex gebunden ist, das zweite Katalysemetall ist nicht zwingend notwendig. Im Mechanismus der Kreuzkupplungsreaktion erfolgen oxidative Addition des Halogenarens, Transmetallierung und reduktive Eliminierung an einem Nickelzentrum, wie die katalytische Aktivität des dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes **7** beweist.
2. Nickelzentren mit sterisch anspruchsvollen Mesitylsubstituenten an den Stickstoffdonor-Atomen in ihrer Ligandensphäre sind nicht generell katalytisch inaktiv in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung. Sterisch weniger anspruchsvolle Substratpaare werden durchaus im Sinne einer C-C-Bindungsknüpfung zur Reaktion gebracht.

Das Ausbeute-Zeit-Diagramm in Abbildung 22 stellt für die drei Komplexe aus Gruppe 1 die zeitabhängige Entwicklung der Ausbeute bei der katalytischen Reaktion graphisch dar.

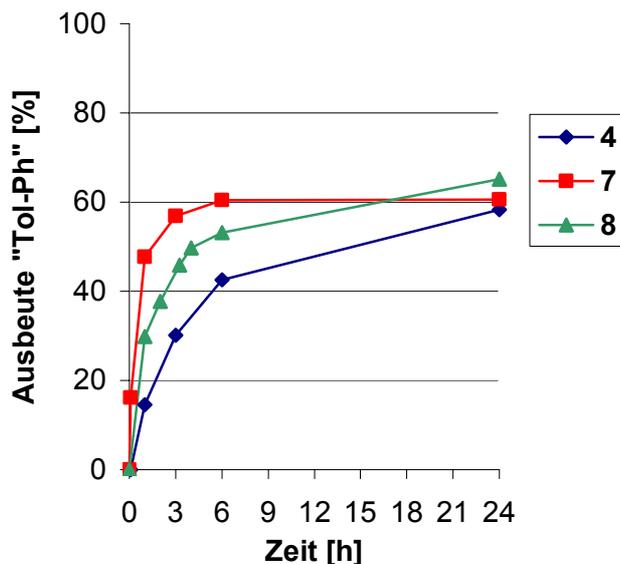


Abbildung 22 Ausbeute-Zeit-Diagramm der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Komplexen **4**, **7** und **8**

Alle drei Komplexe haben gleichartig koordinierte Nickelzentren und erreichen nach 24 Stunden sehr ähnliche Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten. Entgegen den Erwartungen kuppelt der heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex **7** ($\text{TOF} = 95 \text{ mol (4-Methylbiphenyl)} \cdot \text{mol (Katalysator)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), der nur ein Nickelzentrum enthält, die Substrate mit einer höheren Geschwindigkeit in den ersten drei Stunden der Katalyse als die Komplexe **4** und **8** ($\text{TOF} = 50$ bzw. $77 \text{ mol (4-Methylbiphenyl)} \cdot \text{mol (Katalysator)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), die jeweils zwei Nickelzentren enthalten (Ausbeute-Zeit-Diagramm in Abbildung 22).

Eine mögliche Erklärung leitet sich aus sterischen Überlegungen ab. In der Ligandensphäre der katalytisch aktiven Nickelatome der drei Komplexe **4**, **7** und **8** befinden sich sperrige Mesitylsubstituenten, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der katalytischen Reaktion - der oxidativen Addition des 4-Bromtoluols - dem auftretenden sterischen Druck durch den eintretenden *p*-Tollylliganden ausweichen müssen. Dies sollte zu sterischen Veränderungen am Liganden führen, denen jeder der drei Komplexe unterschiedlich gut begegnen kann.

Im aktivsten Komplex mit der höchsten Umsatzfrequenz in dieser Kupplungsreaktion, dem heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **7**, befinden sich im Liganden neben den sperrigen Mesitylsubstituenten flexible Furfurylgruppen, die eine schlanke, aliphatische Methylenbrücke zwischen dem Stickstoffatom und dem Furanylrest enthalten. Außerdem ist das zweite Metallzentrum in diesem Komplex ein Zink(II)-Zentrum, das eine tetraedrische Koordinationssphäre besitzt, wie anhand der Molekülstruktur in Abbildung 17 gezeigt werden konnte. Im Vergleich mit den Komplexen **4** und **8** stellen diese beiden Faktoren aus

sterischer Sicht den eintretenden Substraten am katalytisch aktiven Nickelzentrum und den ausweichenden Mesitylsubstituenten den größten Raum zur Verfügung.

Im trinuclearen Komplex **8** z. B. befindet sich ebenfalls ein tetraedrisch koordiniertes Zink(II)-Zentrum in Nachbarschaft zum Katalysezentrum, allerdings befinden sich neben den sperrigen Mesitylsubstituenten im Brückenliganden aromatische p-Tolylgruppen, die nicht so flexibel auf sterische Veränderungen reagieren können wie die Furfurylsubstituenten im Komplex **7**. Demzufolge ist die Kupplungsgeschwindigkeit mit Komplex **8** etwas geringer als bei Verwendung des heterodinuclearen Komplexes **7** als Präkatalysator.

Am unflexibelsten kann offenbar der Komplex **4** auf die sterischen Veränderungen während des Durchlaufens aller Schritte des Katalysezyklus reagieren: Nicht nur weil sich neben den sperrigen Mesitylsubstituenten in der Ligandensphäre des Katalysezentrums, die dem sterischen Druck eintretender Substrate ausweichen müssen, weitere Mesitylsubstituenten befinden, sondern auch weil das zweite Nickel(II)-Zentrum in Nachbarschaft zum Katalysezentrum eine quadratisch-planare Koordinationssphäre besitzt, so dass alle vier Mesitylsubstituenten in der gleichen Ebene liegen. Dem zu erwartenden sterischen Druck bei der oxidativen Addition des Arylhalogenids kann dieser Komplex durch Verdrehungen im Liganden nur schwer begegnen. Dies führt zu einer langsameren Kupplungsgeschwindigkeit des Komplexes **4** im Vergleich zu den anderen beiden Komplexen der Gruppe 1 und ist vermutlich auch die Ursache der katalytischen Inaktivität dieses Komplexes bei der Kupplung des sperrigen Substratpaares Mesitylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol.

Der Vergleich der Katalyseaktivitäten der Komplexe **4**, **7** und **8** mit den katalytisch aktiven Nickelzentren der Gruppe 1 führt zu der Erkenntnis, dass die sterischen Eigenschaften der Substituenten im Oxalamidinat-Brückenliganden und das Koordinationspolyeder des zweiten Metallzentrums entscheidenden Einfluss auf die Kupplungsgeschwindigkeit haben.

2.8.2 Vergleich der Katalyseaktivitäten der Komplexe aus Gruppe 2

Die beiden Komplexe **1** und **6**, deren Nickelzentren von Oxalamidinatliganden mit Stickstoffdonoratomen koordiniert sind, die p-Tolylsubstituenten tragen und deren katalytische Aktivitäten verglichen werden sollen, sind in Abbildung 23 dargestellt.

Der Komplex Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **1** zeigt die höchste katalytische Aktivität der getesteten dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe bei der Kreuzkupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol, wie unter 2.3 diskutiert wird. Als Konsequenz wurde das gleiche Substratpaar gewählt, um die katalytische Aktivität mit dem heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex **6** zu vergleichen, der nur ein Nickelatom enthält, welches die gleiche Koordinationssphäre besitzt, wie die zwei Nickelzentren aus Komplex **1**.

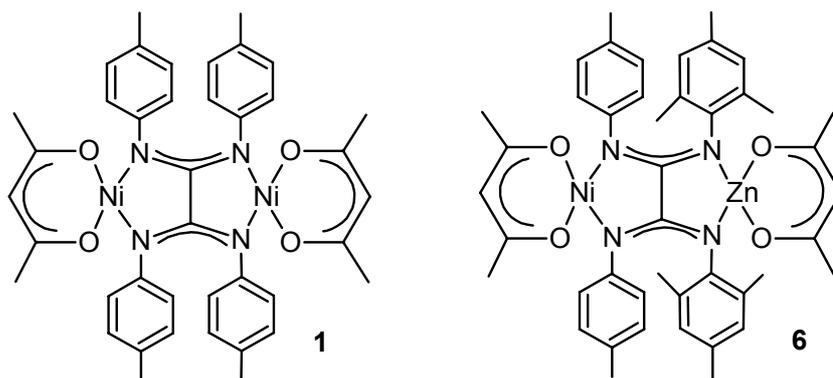


Abbildung 23 Strukturen der dinuclearen Komplexe **1** und **6** der Gruppe 2

Zusätzlich wurde das für Gruppe 1 benutzte Substratpaar 4-Bromtoluol und Phenylmagnesiumbromid für vergleichende Untersuchungen herangezogen. Die Umsätze, Ausbeuten und Umsatzfrequenzen beider Kreuzkupplungsreaktionen mit den zwei Präkatalysatorkomplexen der Gruppe 2 sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

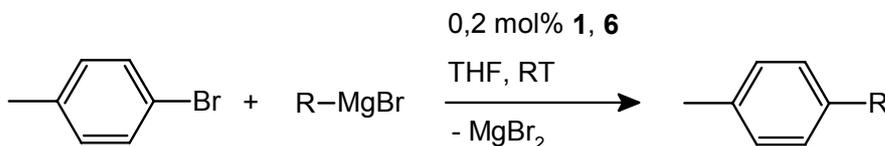
Zum Mechanismus der Kreuzkupplung mit dinuclearen Oxalamidinatkomplexen kann man den Ergebnissen in Tabelle 7 entnehmen, dass *ein* Nickelzentrum für die katalytische Aktivität ausreicht, da auch der heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **6** katalytisch aktiv ist. Oxidative Addition und alle weiteren Schritte erfolgen an einem Katalysezentrum, das andere ist nicht zwingend für die Katalyse notwendig.

Anders als für die Nickelzentren mit Mesitylsubstituenten in der Ligandensphäre des Katalysezentrums (Gruppe 1) zeigt bei den Komplexen der Gruppe 2, mit p-Tolylsubstituenten in der Ligandensphäre, der dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex **1** im Vergleich zum Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **6** für beide Substratpaare höhere Umsatzfrequenzen (TOF), wie Tabelle 7 entnommen werden kann. Vermutlich sind, wie schon für Gruppe 1, sterische Ursachen für die höhere katalytische Aktivität des dinuclearen Nickel(II)-Komplexes **1** verantwortlich.

Im Komplex **1** befinden sich nämlich in der Nähe beider Nickelzentren schlanke p-Tolylsubstituenten, die bei sterischen Veränderungen, die auf die aromatischen Substituenten bei der oxidativen Addition des Substrats und den weiteren Schritten im Katalysezyklus wirken, ausweichen können.

Im Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplex **6** dagegen stellt zwar die tetraedrische Koordinationssphäre des Zink(II)-Zentrums in Nachbarschaft zum Katalysezentrum den Substituenten des Brückenliganden mehr Platz zur Verfügung, aber die sperrigen, voluminösen Mesitylsubstituenten in der Ligandensphäre dieses Metallzentrums wirken sich offenbar negativ auf die beobachtete Kupplungsgeschwindigkeit der Substrate aus. Sie

erlauben wahrscheinlich den p-Tolylsubstituenten in der Nähe des Katalysezentrums kein so günstiges Ausweichen bei der oxidativen Addition des Substrates wie die p-Tolylsubstituenten im Komplex **1**.



Komplex	R (R-MgBr)	Zeit [h]	U [%]	S [%]	TON „Tol-R“	TOF „Tol-R“	TON „Tol-Tol“	TON „R-R“	TON „Terph.“
1	Mesityl	3	75	95	356	119	0	6	10
1	Mesityl	24	98	94	460	19	5	6	18
6	Mesityl	3	15	100	75	25	0	0	0
6	Mesityl	48	94	95	446	9	4	7	11
9	Mesityl	48	0	0	0	0	0	0	0
1	Phenyl	1	63	80	252	252	28	85,5	7
1	Phenyl	24	93	65	302	12,5	78	107	7
6	Phenyl	1	51	87	222	222	16,5	69,5	0
6	Phenyl	3	69	81	280	93	32,5	94	0
6	Phenyl	24	92	71	326	13,5	67	104	0

Tabelle 7 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Verbindungen der Gruppe **2**: **1** und **6**

[U = Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; S = Selektivität: bezüglich Kreuzkupplungsprodukt „Tol-R“; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; „Tol-R“ = 2,4,4'-Tetramethylbiphenyl für R = Mesityl bzw. 4-Methylbiphenyl für R = Phenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „R-R“ = 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl für R = Mesityl bzw. Biphenyl für R = Phenyl; „Terph.“ = Terphenyle;

Ansatz: 3,88 mmol 4-Bromtoluol; 3,9 mmol Arylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 7,75 μ mol **1** oder **6** (0,2 mol%); 6,1 ml THF; 0,7 g n-Decan als interner Standard; T = 20 °C]

Der sterische Einfluss der aromatischen Substituenten des Oxalamidinat-Brückenliganden überwiegt anhand dieser Ergebnisse offenbar den Einfluss des Koordinationspolyeders des dem Katalysezentrum benachbarten Metallzentrums. Dieser Effekt ist bei der Kupplung des sterisch anspruchsvolleren Substratpaars Mesitylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol [TOF(3h, **1**): 119 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹; TOF(3h, **6**): 25 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹] erwartungsgemäß deutlicher anhand der Umsatzfrequenzen (TOF) sichtbar als bei der Kupplung des kleineren Substratpaars Phenylmagnesiumbromid/

4-Bromtoluol [TOF(1h, **1**): 252 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹; TOF(1h, **6**): 222 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹], bei dem die Stickstoffsubstituenten den eintretenden Substraten nicht so stark ausweichen müssen.

Die katalytische Aktivität der dinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe **6** und **7** ist bei der Kreuzkupplung des sterisch einfachen Substratpaars Phenylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol fast identisch, obwohl die Koordinationsphäre der katalytisch aktiven Nickelzentren sie verschiedenen Gruppen zuordnet - Gruppe 1 mit Mesitylsubstituenten für Komplex **7** und Gruppe 2 mit p-Tolylsubstituenten für Komplex **6**. Beide erreichen nach drei Stunden einen Umsatz von 69 % (**6**) bzw. 72 % (**7**) bei einer Selektivität von rund 80 %. Dies entspricht Umsatzfrequenzen von TOF: 93 (**6**) bzw. 95 (**7**) mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹. Nach 24 Stunden erreichen beide Komplexe einen Umsatz von 92 % (Tabellen 6 und 7).

Die sterischen Eigenheiten der beiden Komplexe ermöglichen offenbar diese Ähnlichkeit in den Umsatzfrequenzen der katalytischen Reaktionen trotz der unterschiedlichen Struktur. Der heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Komplex **7** enthält in der Nähe der Katalysezentren sperrige Mesitylsubstituenten, die den eintretenden Substraten geringeren Raum für die Reaktion zur Verfügung stellen als die schlankeren p-Tolylsubstituenten des Komplexes **6**. Allerdings befinden sich am benachbarten, tetraedrisch koordinierten Zink(II)-Zentrum des Komplexes **7** die sehr flexiblen Furfurylsubstituenten, die über eine schlanke Methylenbrücke am Stickstoffatom binden und den Mesitylgruppen das bestmögliche Ausweichen ermöglichen. Im Gegensatz dazu sind neben den schlanken p-Tolylsubstituenten des Katalysezentrums von Komplex **6** sperrige und voluminöse aromatische Mesitylsubstituenten in der Koordinationssphäre des katalytisch inaktiven Zink(II)-Zentrums angeordnet, die das Ausweichen der p-Tolylgruppen während der einzelnen Katalyseschritte sterisch behindern und erschweren. In der Summe addieren sich diese positiven und negativen Effekte in beiden Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen **6** und **7** so, dass sehr ähnliche katalytische Eigenschaften resultieren.

Natürlich wäre neben dem sterischen Einfluss der verschiedenen Oxalamidinatliganden und dem Koordinationspolyeder des Zweitmetallzentrums als Ursache für die Unterschiede der katalytischen Aktivitäten der Nickelzentren in Oxalamidinatkomplexen auch ein elektronischer Einfluss denkbar. Das Zink(II)-Zentrum in den di- und trinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexen ist nicht nur katalytisch inaktiv, sondern auch redoxstabil. Ein benachbartes Nickelzentrum dagegen ist potenziell redoxaktiv. Würde dieser elektronische Einfluss den sterischen überwiegen, müsste man bei den Vertretern der Gruppe 1 und 2 jeweils den gleichen Einfluss auf die Katalyseaktivität beim Austausch des

zweiten Nickel(II)-Zentrums gegen ein Zink(II)-Zentrum beobachten. Wie oben diskutiert, ist der Einfluss aber gegensätzlich. Bei den Nickelzentren mit Mesitylsubstituenten in der Koordinationssphäre (Gruppe 1) sind Komplexe mit einem Nickel(II)- und einem Zink(II)-Zentrum katalytisch aktiver als solche mit zwei Nickelzentren. Bei den Komplexen der Gruppe 2 ist das Gegenteil festzustellen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der sterische Einfluss der Substituenten am Oxalamidinat den elektronischen der Zink(II)-Zentren eindeutig überwiegt.

Zusammenfassend lässt sich bemerken, dass die dinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinatonickel(II)-Komplexe **1** - **5** in der Kreuzkupplung katalytisch aktiv sind. Dabei beruht die katalytische Aktivität der dinuclearen Verbindungen nur auf einem Nickel(II)-Zentrum, das andere ist nicht zwingend notwendig, da auch die heterodinuclearen Tetra(organyl)oxalamidinatonickel(II)-zink(II)-Komplexe **6** und **7** katalytisch aktiv sind, die nur ein Nickel(II)-Zentrum enthalten. Sterisch gehinderte Nickelzentren, wie im Tetra(mesityl)oxalamidinatkomplex **4** sind ebenfalls katalytisch aktiv, wenn das Substratpaar sterisch nicht anspruchsvoll ist.

Die Substituenten im Oxalamidinat-Brückenliganden bedingen je nach sterischem Anspruch maßgeblich die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion. Bei sperrigen, raumfüllenden Mesitylsubstituenten in der Koordinationssphäre der katalytisch aktiven Nickelzentren wirken sich benachbarte sperrige Substituenten zusammen mit einem quadratisch-planar koordinierten Metallzentrum, wie in Komplex **4**, negativ auf die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion aus. Am günstigsten können die Mesitylsubstituenten den eintretenden Substraten ausweichen, wenn sich neben dem Katalysezentrum ein tetraedrisch koordiniertes Zink(II)-Zentrum und flexible Furfurylsubstituenten mit N-CH₂-Brücke, wie in Komplex **7**, befinden. Schlanke p-Tolylsubstituenten in der Koordinationssphäre der Katalysezentren zusammen mit flexiblen p-Tolylsubstituenten in der Koordinationssphäre des zweiten Metallzentrums stellen die katalytisch aktivste Variante dinuclearer Oxalamidinatkomplexe dar. Dabei überwiegt der sterische Einfluss der enthaltenen aromatischen Substituenten den Effekt, den ein tetraedrisch koordiniertes zweites Metallzentrum auf die Geschwindigkeit der katalytischen Kupplungsreaktion haben könnte, wie der Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Komplexe **1** und **6** zeigt.

3. **Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe in C-C-Knüpfungsreaktionen**

Die analogen dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe zu den in Kapitel 2 diskutierten Nickel(II)-Komplexen sind durch Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe bekannt und einige zeigen hervorragende katalytische Eigenschaften in C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen, wie der Heck-Kupplung und der kupferfreien Sonogashira-Reaktion, die in meiner Diplomarbeit untersucht wurden.^[52,53,82] Die Verwendung dieser Palladiumkomplexe in katalytischen Reaktionen ist aus mehreren Gründen attraktiv. Zum einen sind sie leicht zugänglich und pro Komplexmolekül sind zwei katalytisch aktive Metallzentren enthalten, die ähnlich den Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen beide Träger der katalytischen Aktivität sein können. Die Palladium(II)-Ionen sind über die dianionischen Oxalamidinatliganden verbrückt, deren Substituenten sterischen und elektronischen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Komplexe haben können. Die delokalisierten π -Elektronen des Brückenliganden ermöglichen eine elektronische Kommunikation zwischen den zwei Metallzentren.

Bisher sind (außer $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, das mit Phosphinen als Katalysator eingesetzt wird und dabei in-situ wahrscheinlich monomere Palladiumkomplexe bildet)^[26] keine di- oder oligonuclearen Komplexe bekannt, die die Sonogashira-Reaktion katalysieren. Lediglich die Hydroarylierung von Alkinen mit dinuclearen Palladiumkomplexen in einer P,N-Chelatssphäre wurde untersucht.^[54] Beispiele für die Verwendung von N,N-Chelatliganden in dieser C-C-Knüpfungsreaktion sind ebenfalls rar.^[48,88] Die beobachteten guten katalytischen Eigenschaften dinuclearer Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen waren Anlass, den Einfluss von Kupfer(I)iodid als weit verbreiteten Cokatalysator in diese Reaktion genauer zu untersuchen und die Komplexe als Präkatalysatoren auf schwieriger zu kuppelnde Substrate anzuwenden.

3.1 **Synthese und Strukturen der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe**

Die Synthese dinuclearer Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe erfolgt analog der Darstellung von dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen und ist für das Tetra(p-tolyl)oxalamidin $\text{H}_2\mathbf{A}$ zur Darstellung des Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplexes **10** bereits beschrieben.^[52] Die Darstellung des Tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplexes **11** erfolgt analog der allgemeinen Syntheseroute in Schema 14. Das entsprechende Oxalamidin $\text{H}_2\mathbf{A}$ oder $\text{H}_2\mathbf{F}$ wird zusammen mit zwei Äquivalenten Bis(acetylacetonato)palladium(II) in Toluol drei Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Die Phenylsubstituenten des Oxalamidinatliganden sind um ca. 56° aus der Ebene der verbrückenden Einheit herausgedreht.

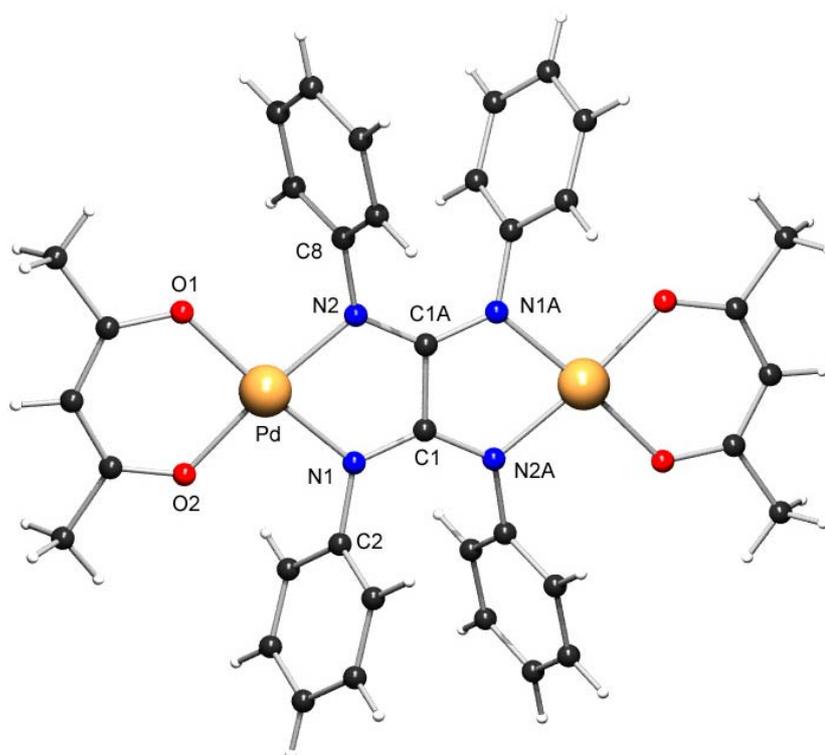


Abbildung 24 Molekülstruktur des dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes **11**

Die wichtigsten Bindungswinkel und Bindungsabstände sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
N1-C1 1,325(3)	O1-Pd 1,9953(16)	O1-Pd-O2 91,54(7)
N2-C1A 1,330(3)	O2-Pd 2,0066(15)	N1-Pd-N2 80,82(7)
C1-C1A 1,510(4)	N1-Pd 2,0117(18)	N1-C1-N2A 131,19(19)
	N2-Pd 2,0091(18)	

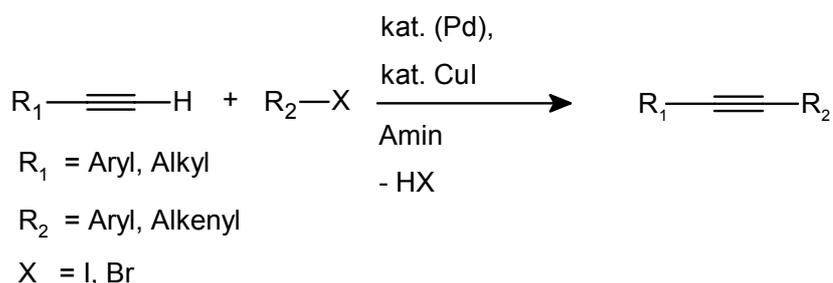
Tabelle 8 Bindungswinkel und Bindungslängen des Palladium(II)-Komplexes **11**

Im Vergleich zur Molekülstruktur des Komplexes **10** gibt es nur geringe Unterschiede in den Bindungswinkeln und Bindungslängen.^[52] Die Pd-N-Bindungslängen sind praktisch identisch mit durchschnittlich jeweils 2,0105 Å. Die Pd-O-Bindungen unterscheiden sich leicht mit 2,001(16) Å für Komplex **11** und 2,013(3) Å für Komplex **10** und die C-C-Einfachbindungen zwischen den verbrückenden CN₂-Einheiten liegen in der gleichen Größenordnung (1,510(4) Å für **11** und 1,519(9) Å für **10**). Die C-N-Bindungen zeigen in beiden Komplexen partiellen Doppelbindungscharakter mit Bindungslängen von durchschnittlich 1,328(3) Å in

Komplex **11** und 1,335(6) Å in Komplex **10**. Die O-Pd-O- und N-Pd-N-Bindungswinkel sind in beiden Komplexen sehr ähnlich (O-Pd-O: 91,90(13)° für **10** und 91,54(7)° für **11**; N-Pd-N: 80,69(15)° für **10** und 80,82(7)° für **11**). Die Drehung der aromatischen Substituenten aus der verbrückenden CN₂-Ebene beträgt 56° für Komplex **11** und 60° für Komplex **10**.

3.2 Die katalytische Aktivität der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe in der Sonogashira-Reaktion

Die palladiumkatalysierte C-C-Kupplung eines terminalen Alkins mit einem Arylhalogenid ist weit verbreitet in der organischen Synthese zur Darstellung substituierter oder konjugierter Alkine.^[25,89,90] Anwendungen finden diese Verbindungen als Feinchemikalien, organische Leiter, Flüssigkristalle, nichtlineare optische Substanzen und als Ausgangsstoffe für den Aufbau von Kohlenstoffnanoröhren. Deshalb wird diese katalytische Reaktion intensiv erforscht.^[91-100] Das Katalysatorsystem besteht meist aus katalytischen Mengen einer Palladiumspezies und Kupfer(I)iodid in einem Amin als Base und Lösungsmittel. Die typische Sonogashira-Reaktion ist in Schema 15 dargestellt.



Schema 15 *Sonogashira-Reaktion*

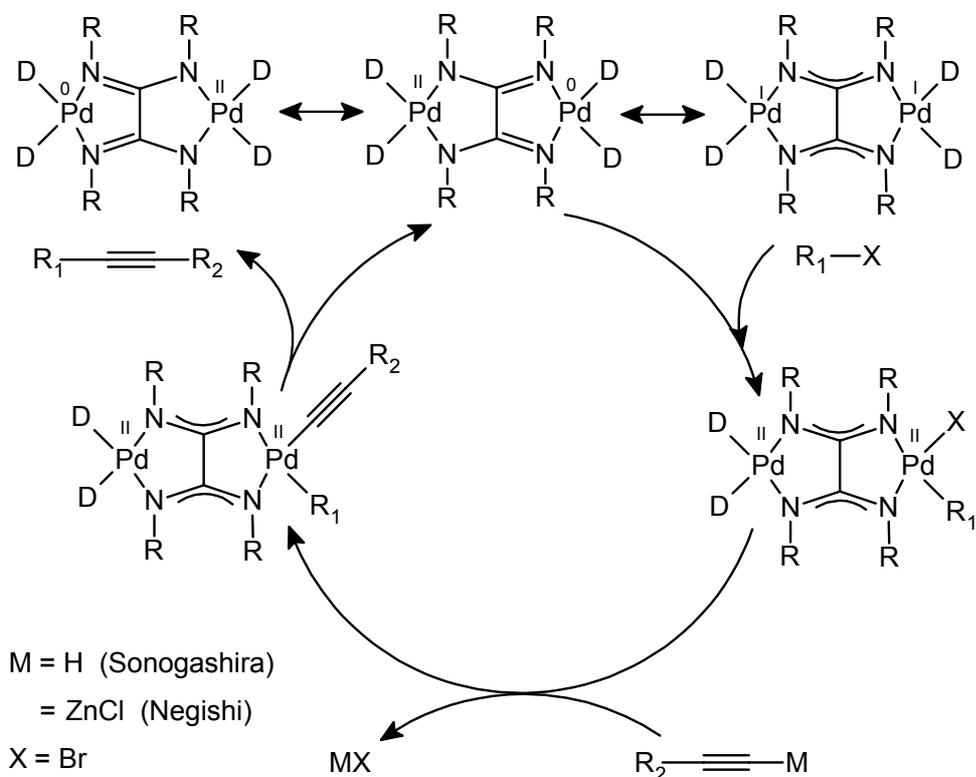
Es wird angenommen, dass die Alkinylierungen im Katalysezyklus, wie die Bildung der katalytisch aktiven Palladium(0)-Spezies aus einem PdX₂-Präkatalysator und die Transmetallierung des intermediären R₂-Palladium(II)halogenid-Komplexes kupferkatalysiert über eine Kupfer(I)-Alkin-Spezies ablaufen.^[25] Aus diesem Grund enthält ein typisches Sonogashira-Katalysatorsystem Kupfer(I)iodid als Cokatalysator.^[101,102] Es muss allerdings ausdrücklich festgestellt werden, dass es zum Ablauf dieser katalytischen Umsetzung bislang zu wenige mechanistische Untersuchungen gibt, die den postulierten Katalysezyklus experimentell eindeutig belegen könnten.

Die dinuclearen Palladium(II)-Komplexe **10** und **11** unterscheiden sich von den herkömmlich benutzten Katalysatorsystemen in der Sonogashira-C-C-Knüpfungsreaktion. Diese bestehen

meist aus Komplexen mit einem Palladiumzentrum und Phosphinliganden, wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[48,103-105] oder Palladiumkomplexen mit heterocyclischen Carbenliganden.^[106,107] Bei den dinuclearen Oxalamidinatkomplexen, die zwei Katalysezentren enthalten, können beide Metallzentren Träger der katalytischen Aktivität sein.

Wendet man den allgemein akzeptierten Katalysezyklus der Sonogashira-Kreuzkupplung zwischen terminalen Alkinen und Arylhalogeniden auf die dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe ohne Verwendung von Kupfer(I)iodid als Cokatalysator an, könnte er den in Schema 16 vereinfacht abgebildeten Verlauf haben. Die mit ihr eng verwandte, Zink-assistierte Negishi-Reaktion ist ebenfalls dargestellt.

Die Bildung der katalytisch aktiven Palladium(0)-Spezies würde analog der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen durch Substitution der zwei terminalen Liganden mit zwei Äquivalenten des Alkins und anschließender reduktiver Eliminierung eines Dialkins erfolgen. Der so generierte dinucleare Palladium(I)-Oxalamidinatkomplex könnte nach Disproportionierung in ein Palladium(0)- und ein Palladium(II)-Zentrum das Arylhalogenid oxidativ unter Bildung eines Arylpalladium(II)halogenidkomplexes addieren. Transmetallierung und Bildung der Diorganypalladium(II)-Spezies sowie anschließende reduktive Eliminierung würden zur katalytischen Kupplung des Produktes führen.



Schema 16 *Katalysezyklus der Kreuzkupplung terminaler Alkine mit Arylhalogeniden unter Verwendung dinuclearer Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe 10, 11*

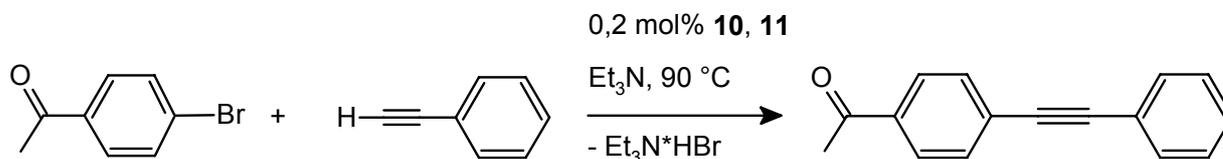
Dass die verbrückenden, dianionischen Oxalamidinatliganden als schlechte π -Akzeptoren den für den Katalysezyklus erforderlichen Oxidationsstufenwechsel Pd(II)/Pd(0) stabilisieren können, wurde bereits für die dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe in Abschnitt 2.3 diskutiert und kann auf die Palladium-Analoga direkt übertragen werden. Wieder kann der Ligand eine 1,4-Diaza-1,3-dien-Struktur einnehmen, um das im Katalysezyklus gebildete Palladium(0)-Zentrum zu stabilisieren. Beide Palladiumzentren sind potenzielle Träger der katalytischen Aktivität und es besteht, wie bei den Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen, die Möglichkeit, dass die zwei Metalle abwechselnd katalytisch aktiv sind. Hohe Kupplungsgeschwindigkeiten sind zu erwarten, da die Oxalamidinate sterisch wenig anspruchsvolle *p*-Tolyl- (Komplex **10**) bzw. Phenylsubstituenten (Komplex **11**) enthalten, die auf den sterischen Druck beim Eintreten der Substrate flexibel reagieren können.

Um den ursprünglichen Syntheseweg zu verbessern und offensichtliche Nachteile der Sonogashira-Reaktion zu eliminieren, werden vielfach Versuche durchgeführt, um z. B. die Katalysatorkonzentration und die Menge der Liganden zu verringern, die Reaktions-temperatur herabzusetzen und die unerwünschten Alkindimere als Nebenprodukte zu vermeiden.^[26,108] Der Einsatz von Palladacyclen als Katalysatoren erhöht die erreichten Umsätze (TON) erheblich.^[24,109-111] Vor allem kupferfreie Katalysatorsysteme werden intensiv untersucht.^[28,106,112-116] *Herrmann* et al. beschrieben die kupferfreie Kupplung eines terminalen Alkins und eines Arylhalogenids sogar bei Raumtemperatur mit einem Pd₂(dba)₃/P(^tBu)₃-System in Triethylamin.^[26] Neuere Untersuchungen von *Buchwald* zeigen, dass der Zusatz von Kupfer(I)iodid die hohe katalytische Aktivität eines [PdCl₂(CH₃CN)₂]-Katalysatorsystems mit einem sterisch aufwändigen, elektronenreichen Diphenylphosphin als Ligand sogar inhibiert und keine Kupplung zwischen 4-Methoxychlorbenzol und einem terminalen Alkin stattfindet.^[27] Bei orientierenden Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** wurde festgestellt, dass diese ebenfalls ohne Kupfer(I)iodid als Cokatalysator die Kupplung von Phenylacetylen mit 4-Bromacetophenon katalysieren.^[53] Diese Beobachtung war der Anlass, die katalytische Aktivität der beiden Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** im Hinblick auf den Einfluss von Kupfer(I)iodid als Cokatalysator genauer zu untersuchen.

3.2.1 Der Einfluss von CuI auf die Sonogashira-Kupplung mit dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen

Anlehnend an die bereits erfolgten Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe wird das Substratpaar Phenylacetylen und

4-Bromacetophenon gewählt, um den Einfluss von Kupfer(I)iodid als Cokatalysator in der Kupplung zum 4-Acetyltolan zu quantifizieren (Schema 17).^[53]



Schema 17 Sonogashira-Reaktion mit den Komplexen **10** und **11**

Die Reaktionen finden in Triethylamin als Base und Lösungsmittel bei 90 °C statt und es werden 0,2 mol% der Komplexe **10** oder **11** als Katalysator eingesetzt. Die langen Reaktionszeiten von 48 Stunden wurden in einer Dauerversuchsapparatur realisiert. Im Unterschied dazu erfolgte die Reaktionsführung bei den bereits vorliegenden Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe zur katalytischen Aktivität der dinuclearen Palladium(II)-Komplexe ohne CuI als Additiv in Intervallen, mit nächtlichen Unterbrechungen der Wärmezufuhr nach jeweils sieben Stunden Reaktionszeit. Sowohl die Umsätze bei kontinuierlicher (kontin.) Reaktion als auch die der diskontinuierlichen (diskontin.) Reaktionsführung sind in Tabelle 9 aufgeführt und der Einfluss dieses Reaktionsparameters ist deutlich erkennbar.

Komplex	Reaktionsführung	CuI [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	TON	Di-/Trimere [%]
-	diskontin.	-	36	0	0	0	0
10 ^[53]	diskontin.	-	36	48	47	235	k. A.
11 ^[53]	diskontin.	-	36	98	98	490	k. A.
10	kontin.	-	48	97	97	485	15
10	kontin.	0,4	48	2	2	10	10
10	kontin.	0,1	48	80	80	400	8
11	kontin.	-	48	91	91	455	15
11	kontin.	0,4	48	2	2	10	10
11	kontin.	0,1	48	73	73	365	9

Tabelle 9 Sonogashira-Reaktion mit den Komplexen **10** und **11**

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Ausbeute: bezüglich 4-Acetyltolan; TON = mol (4-Acetyltolan)/mol (Katalysator); Di-/Trimere: abgeschätzte Menge an Phenylacetylen, die zu Homokupplungsprodukten umgesetzt wurde; 5,0 mmol 4-Bromacetophenon; 6,0 mmol Phenylacetylen; 0,01 mmol **10** oder **11** (0,2 mol%); 15 ml Triethylamin; 0,5 g Diethylenglycol-di(n-butyl)ether (IS); T = 90 °C]

Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung ist ein deutlicher Unterschied zwischen der katalytischen Aktivität des Tetra(p-tolyl)oxalamidinatkomplexes **10** und der des Tetra(phenyl)oxalamidinatkomplexes **11** erkennbar. Nach 36 Stunden Reaktionszeit sind mit Komplex **10** 47 % des 4-Bromacetophenons zum disubstituierten Alkin gekuppelt worden, mit Komplex **11** hingegen fast quantitativ 98 %. Die Selektivitäten sind für beide Katalysatoren sehr hoch. Die Ursache dieser gravierenden Aktivitätsdifferenz ist in der Langzeitstabilität beider Komplexe zu suchen. Während der diskontinuierlichen Reaktionsführung, bei der sich die Präkatalysatoren **10** und **11** bis zu sechs Tage in der Katalyselösung befinden, um Reaktionszeiten von 36 Stunden zu erreichen, wird für den Tetra(p-tolyl)oxalamidinatkomplex **10** die Bildung von schwarzem Palladium beobachtet. Dies erfolgt vermutlich durch die Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies in Lösung aufgrund der geringen Stabilisierungsfähigkeit des Oxalamidinatliganden. Wahrscheinlich kann der Oxalamidinat-Brückenligand A^{2-} in Komplex **10** durch schlechtere π -Akzeptorfähigkeit die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies nicht so lange stabilisieren, wie der Tetra(phenyl)oxalamidinatligand F^{2-} in Komplex **11**, bei dem kein schwarzer Niederschlag ausfällt. Während der wiederkehrenden langen Reaktionspausen, in denen durch die niedrige Temperatur keine katalytischen Reaktionen am aktiven Palladium(0)-Zentrum stattfinden, zersetzt sich wahrscheinlich der Palladium(0)-Katalysatorkomplex. Dies resultiert in einer geringeren Umsatzzahl für den dinuclearen Palladium(II)-Komplex **10**.

Geht man zu einer kontinuierlichen Reaktionsführung bei 90 °C über, bei der die Katalyseaktivität der Komplexe nicht durch lange Pausen unterbrochen wird und die katalytisch aktiven Spezies der Präkatalysatorkomplexe **10** und **11** nicht längere Zeit inaktiv in Lösung verharren müssen, verschwinden die großen Unterschiede der Umsatzzahlen beider Komplexe. Tabelle 9 ist zu entnehmen, dass nach 48 Stunden der dinucleare Tetra(p-tolyl)oxalamidinatkomplex **10** einen fast quantitativen Umsatz von 97 % erreicht und der analoge Tetra(phenyl)oxalamidinatkomplex **11** einen Umsatz von 91 % bei Selektivitäten von über 99 %. Beide Komplexe kuppeln 4-Bromacetophenon mit Phenylacetylen also mit einer ähnlichen Geschwindigkeit und Selektivität. Die angegebenen guten Selektivitäten beziehen sich auf das zum 4-Acetyltolan umgesetzte 4-Bromacetophenon, da das Alkin im Überschuss eingesetzt wird (5,0 mmol 4-Bromacetophenon/6,0 mmol Phenylacetylen). Als Nebenprodukte treten Dimere und Trimere des Phenylacetylens auf, deren Gesamtmenge etwa dem Anteil des überschüssigen Phenylacetylens (1,0 mmol) entspricht.

Setzt man dem katalytischen System Kupfer(I)iodid als Cokatalysator im Verhältnis Palladiumkomplex/CuI = 1/2 zu, wie es für die meisten in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme notwendig ist, tritt überraschend eine fast vollständige Inhibierung der katalytischen Aktivität der Komplexe **10** und **11** auf. Tabelle 9 zeigt den Rückgang von über

90 % Umsatz auf 2 %. Die Unterdrückung der katalytischen Aktivität wird von einem schwarzen Niederschlag in der Katalyselösung begleitet. Es wäre denkbar, dass die Bildung von schwarzem, katalytisch inaktivem Palladium, die offenbar durch das zugesetzte Kupfer(I)iodid verursacht wird, aus der Verdrängung der katalytisch aktiven Palladiumzentren aus der N,N-Chelatssphäre des Oxalamidinats in der Katalyselösung resultiert. Der Transfer der Liganden auf die Kupfer(I)-Zentren wäre eine mögliche Ursache des Deaktivierungsprozesses. Kupfer(I)-Oxalamidinatkomplexe sind bekannt, können allerdings nicht durch direkte Umsetzung von dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen mit CuI dargestellt werden.^[77,117]

GC- und GC-MS-Untersuchungen zeigen, dass in der durch Kupfer(I) inhibierten Reaktion weder das 4-Bromacetophenon noch das Phenylacetylen in größerem Umfang zur Reaktion gebracht werden. Sie liegen nach 48 Stunden in nahezu unveränderter Menge vor. Lediglich 5-10 % des Alkins werden durch Homokupplungsreaktionen zum Dimer umgesetzt und nur 2 % des Arylhalogenids reagieren zum eigentlichen Kupplungsprodukt.

Buchwald vermutete als Ursache für die von ihm beobachtete Unterdrückung der Sonogashira-Kupplungsreaktion durch Addition von Kupfer(I)iodid eine Oligomerisierung des Alkins.^[27] Eine langsame Zugabe des Alkins zur Katalyselösung führt in der von ihm beschriebenen Reaktion mit einem $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Katalysatorsystem zur Verhinderung der Oligomerisierung und zur Kupplung der zwei Substrate. Bei Verwendung der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** als Katalysatoren kann diese Oligomerisierung des Alkins nicht in größerem Umfang beobachtet werden. Werden Palladium-Carbenkomplexe als Katalysatoren in der Sonogashira-Reaktion verwendet, führt der Zusatz von zwei Äquivalenten CuI ebenfalls zu fast vollständiger Deaktivierung des Katalysators.^[106]

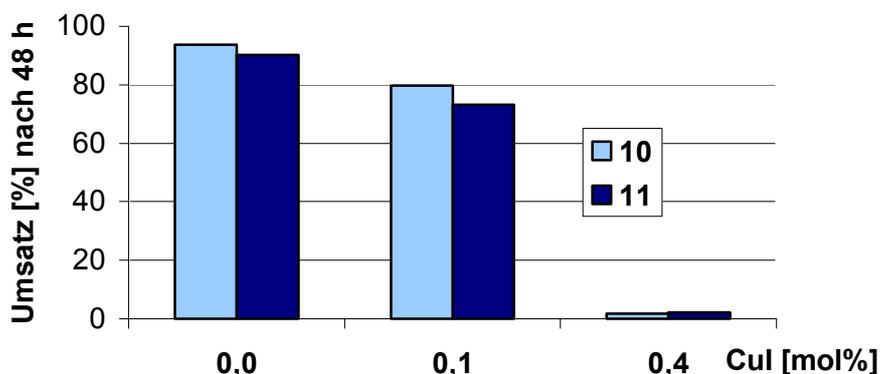


Abbildung 25 Einfluss von CuI auf die Umsätze der Sonogashira Reaktion mit Komplex **10** und **11**

Bei Verringerung der Kupfer(I)-Konzentration (Palladiumkomplex/CuI: 2/1) wird im katalytischen System der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** die Kupplungsreaktion nicht mehr nahezu vollständig unterdrückt, aber die hohen Umsätze der kupferfreien Reaktion werden nicht erreicht. Bei einer Stoffmengenkonzentration von 0,1 mol% CuI erreichen die Komplexe **10** und **11** nach 48 Stunden Umsätze von 80 bzw. 73 %. Abbildung 25 stellt den Einfluss des Additivs CuI auf die Sonogashira-Kupplung von 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen mit den dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen anschaulich dar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zugabe von Kupfer(I)iodid zum Katalysesystem die katalytische Aktivität der dinuclearen Tetra(aryl)oxalamidinatkomplexe **10** und **11** inhibiert. Das Ausmaß der Inhibierung ist abhängig von der Konzentration des zugegebenen Kupferiodids. Beim Molmengenverhältnis Pd/Cu: 1/1 ist fast vollständige katalytische Inaktivität des Katalysesystems zu beobachten, einschließlich der Inaktivität bei der Alkinoligomerisierung. Kleinere Mengen Kupfer(I)iodid lassen eine katalytische Kreuzkupplung noch zu. Am aktivsten sind die Palladiumkomplexe in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion. Es lässt sich anhand der experimentellen Beobachtungen die Hypothese aufstellen, dass sich im Katalysezyklus die Palladiumspezies unter dem Einfluss von Kupfer(I)iodid zersetzt und inaktives Palladium gebildet wird.

Für das Substratpaar Phenylacetylen/4-Bromacetophenon wird in der Literatur eine Umsatzzahl von TON 200 mol (Produkt)/mol (Pd) mit einem kupferfreien Pd₂(dba)₃/P(*t*-Bu)₃ - Katalysatorsystem bei Raumtemperatur in 20 Stunden erreicht ^[26], eine Umsatzzahl von 73 mol (Produkt)/mol (Pd) mit PdCl₂(PPh₃)₂ bei 70 °C in 30 Minuten ^[114] und eine Umsatzzahl von 540 mol (Produkt)/mol (Katalysator) mit einem Palladiumkomplex mit heterocyclischem Carbenliganden bei 90 °C in 48 Stunden ohne Kupferiodid als Cokatalysator. ^[106] Unter Zusatz von 2 mol% Kupferiodid wird in 24 Stunden bei 80 °C in DMF eine Umsatzzahl von TON 100 mol (Produkt)/mol (Katalysator) erreicht, unter Verwendung eines Palladiumkomplexes mit heterocyclischem Carbenliganden. ^[107] Die mit den Präkatalysatorkomplexen **10** und **11** erreichten Umsatzzahlen von 450 bis 490 mol (Produkt)/mol (Katalysator) liegen demnach in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur erreichten für kupferfreie Katalysatorsysteme.

3.3 Funktionalisierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin

Nur wenige Beispiele für Komplexe mit N,N-Chelatliganden sind bekannt, die Kreuzkupplungsreaktionen, wie z. B. die kupferfreie Sonogashira-Reaktion katalysieren. Kürzlich wurden sehr robuste PdCl₂-Komplexe mit 2,2-Bipyridylmethylaminen als zweizähligen

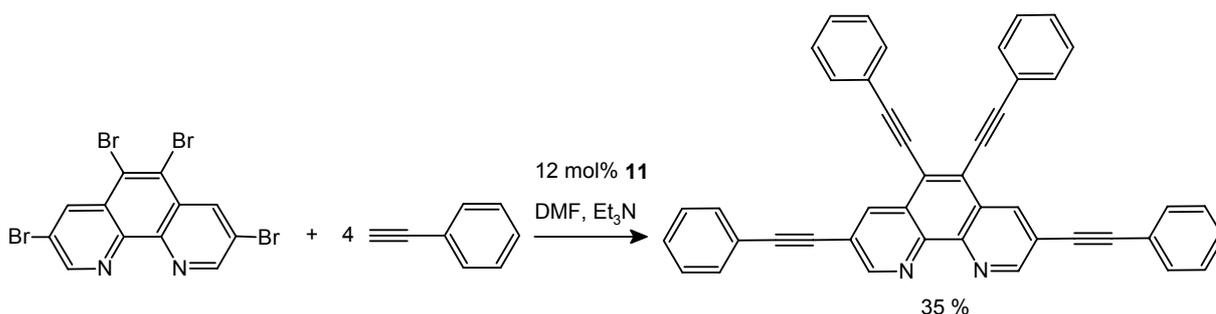
Chelatliganden (siehe auch Abbildung 2) beschrieben, die im wässrigen Milieu und an Luft verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen katalysieren und in der kupfer- und aminfreien Sonogashira-Reaktion aktiv sind.^[48] Bis(pyrimidyl)-basierte N,N-Chelatliganden, die mit PdCl₂ mononucleare Additionskomplexe bilden, sind ebenfalls in der Lage, Kreuzkupplungsreaktionen zu katalysieren. Die an eine polymere Festphase immobilisierte Variante dieser Komplexe katalysiert neben Heck-, Suzuki- und Aminierungsreaktionen auch die kupferfreie Sonogashira-Reaktion.^[88]

Die dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** sind als N,N-Chelatkomplexe ebenfalls in der Lage, die katalytische Sonogashira-Reaktion ohne CuI als Cokatalysator zu vermitteln. Darüber hinaus sind sie einfach zu synthetisieren und stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Die verglichen mit Werten aus der Literatur sehr guten Umsatzzahlen, Selektivitäten und Reaktionsbedingungen der Komplexe in der Sonogashira-Kupplung führten zu der Überlegung, die Palladiumverbindungen **10** und **11** als Katalysatoren für ein anspruchsvolleres Substratpaar einzusetzen.

Als terminales Alkin wurde wieder Phenylacetylen verwendet, als Halogenaren 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin (Br₄phen). Das vierfach substituierte Phenanthrolin ist ein leicht zugänglicher Ligand für die Synthese von Ruthenium-Polypyridylkomplexen.^[118,119] Die Einführung von alkylierten funktionellen Gruppen in die 3-, 5-, 6- und 8-Position des Phenanthrolins würde zum einen die Koordinationssphäre der Phenanthrolin-Einheit nicht versperren und zum anderen das π -Elektronensystem enorm vergrößern. Dieser Effekt ist bereits bei Alkinylierungen des Phenanthrolins in 3,8-Position für die Fluoreszenz im sichtbaren Bereich von Bedeutung. Je nach Art des Substituenten resultieren unterschiedliche Emissionswellenlängen der entstehenden Chromophore, die durch exogene Additive, wie Protonen oder Metallionen weiter moduliert werden können.^[120,121] Auch Ruthenium(II)-Komplexe mit Phenanthrolinliganden die in 5,6-Position durch ein ausgedehntes π -System derivatisiert sind, stellen guten Elektronenakzeptorkomplexe dar.^[119] Aus diesem Grund wäre es sehr erstrebenswert, alle vier Bromfunktionen des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins zu alkinylieren.

Das Br₄phen ist sehr schwer löslich in gängigen Lösungsmitteln und daher schlecht für C-C-Knüpfungsreaktionen zu aktivieren. Zusätzlich stellt es einen potenziellen N,N-Chelatliganden für die Katalysezentren der meist Palladium oder Kupfer enthaltenden katalytischen Systeme dar. Es wird vermutet, dass diese Koordinationsfähigkeit ähnlich gearteter Substrate die Aktivität der Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen herabsetzt. Im Allgemeinen sind die Derivatisierungen von Phenanthrolin-Substraten durch geringe Ausbeuten^[122,123], hohe Katalysatorkonzentrationen^[124-126] und extreme Reaktionsbedingungen gekennzeichnet.^[121,127,128]

Schema 18 zeigt, dass für die katalytische Umsetzung des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins mit Phenylacetylen zum 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin unter Verwendung des dinuclearen Palladium(II)-Komplexes **11** in einer Mischung aus DMF als Lösungsmittel und Triethylamin als Base (8ml/4ml) bei 120 °C gearbeitet wird. Die Katalysatorkonzentration wird aufgrund des anspruchsvollen Substrats auf 12 mol% erhöht, 3 mol% für jede Bromfunktion. Nach 47 Stunden Reaktionszeit wird eine Mischung erhalten, die außer dem vierfach bromierten Ausgangsstoff und dem erwünschten, vierfach alkylierten Phenanthrolin auch mono-, di- und trialkylierte Spezies enthält (Tabellen 10 und 29).



Schema 18 Sonogashira-Kupplung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Komplex **11**

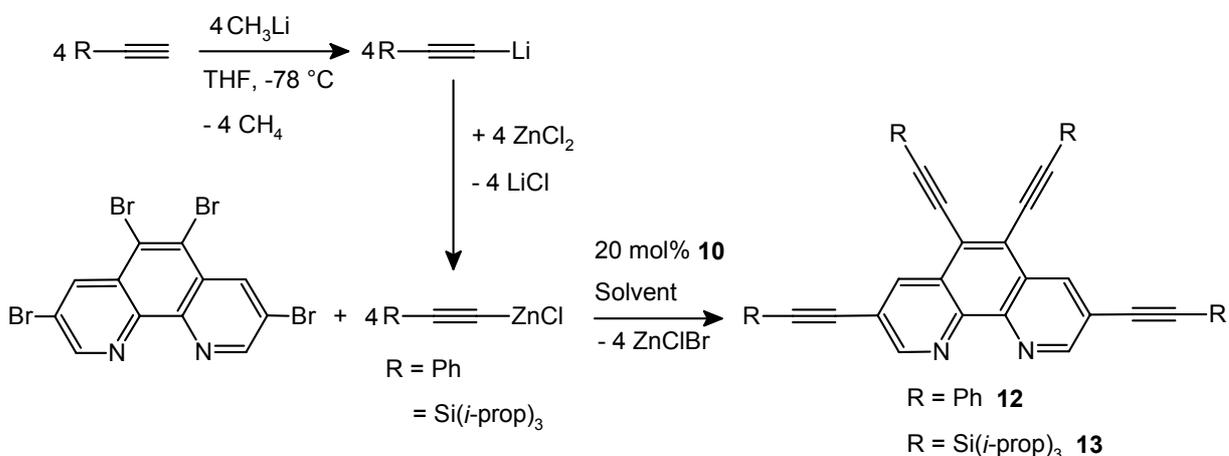
Die einzelnen Produkte wurden nicht aus der Mischung isoliert, um die genauen Ausbeuten zu bestimmen. Anhand von NMR- und Massenspektrometrie kann der Anteil der zwei Hauptprodukte abgeschätzt werden zu 45 % di- und 35 % tetraalkyliertem Phenanthrolin. Insgesamt wurden ca. 66 % der C-Br-Bindungen umgesetzt. Die hierbei festgestellte mangelnde Selektivität der Sonogashira-Reaktion war Anlass, eine andere C-C-Knüpfungsreaktion zur vollständigen Alkinylierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin anzuwenden.

3.3.1 Negishi - Reaktion zur Alkinylierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin

Eine weitere palladiumkatalysierte Reaktion zur Kupplung von terminalen Alkinen mit Arylhalogeniden ist die Negishi-Reaktion. Die Alkinylierung erfolgt dabei über Alkinylzink-Verbindungen.^[129,130] Diese sind leicht zugänglich, indem das terminale Alkin mit einer starken Base, z. B. Methyllithium, deprotoniert wird und anschließend der Kationenaustausch mit ZnCl₂ stattfindet.^[131] Die Lösung des resultierenden, in-situ dargestellten Alkinylzinkchlorids ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich während längeren Lagerzeiten. Als Palladium-Präkatalysatoren werden am häufigsten PdCl₂(PPh₃)₂ und Pd(PPh₃)₄ verwendet,^[131-133] außerdem kuppeln der kommerziell erhältliche Katalysator Pd(P^tBu)₃₂ und Pd₂(dba)₃ mit elektronenreichen Trialkylphosphinliganden ebenfalls Arylzink-Reagenzien mit organischen Halogeniden.^[134,135] Anspruchsvolle Substrate erfordern aber oft besondere

Katalysatoren.^[134] Bei der Negishi-Kupplung zwischen 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin und Phenylethynylzinkchlorid könnte der Vorteil der dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe gegenüber den herkömmlichen, einkernigen Palladium-Phosphinkatalysatoren die N,N-Chelatsphäre des Liganden sein, in der sich die zwei Palladium(II)-Zentren in den Komplexen **10** und **11** befinden. Es sollte für das Phenanthrolinderivat schwierig sein, als konkurrierender N,N-Chelatligand die katalytisch aktiven Palladium(0)-Zentren aus der bestehenden Koordinationssphäre des Oxalamidinatliganden zu verdrängen. Ebenso unwahrscheinlich ist es, dass das substituierte Phenanthrolin die zwei nach der Bildung des Palladium(0)-Zentrums frei werdenden Koordinationsstellen des Acetylacetonatliganden einnimmt und dadurch den Katalysator deaktiviert. Die raumfüllenden, aromatischen Substituenten des Oxalamidinats, die quadratisch-planare Koordinationssphäre der Palladiumatome und die bereits vorhandene N,N-Chelatsphäre behindern diese Koordination und eine Deaktivierung des Katalysators ist daher nicht zu erwarten. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass das Phenanthrolin die im Katalysezyklus involvierten Zinkatome komplexiert. Die Auswirkungen auf den Verlauf der Katalyse sind daher nicht eindeutig vorhersagbar.

Der allgemein anerkannte Mechanismus der Negishi-Reaktion ist schematisch bereits in Schema 16 dargestellt worden und ähnelt dem der Sonogashira-Kupplung. Die Reaktionsgleichung der Negishi-Kupplung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Alkinylzinkchloriden ist in Schema 19 dargestellt. Die Umsetzung wurde in Zusammenarbeit mit S. Rau aus unserem Institut durchgeführt. Die katalytische Reaktion erfolgt mit 20 mol% Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplex **10** als Katalysator, da er eine höhere Löslichkeit aufweist als der Tetra(phenyl)oxalamidinatkomplex **11**.



Schema 19 Negishi-Kupplung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit den terminalen Alkinen Phenylacetylen und Tri(*iso*-propyl)silylacetylen

Der notwendige Überschuss Alkinylzinkchlorid wird unter einer Argonatmosphäre in-situ synthetisiert. Dazu wird das entsprechende terminale Alkin (Phenylacetylen für Verbindung **12**; Tri(*iso*-propyl)silylacetylen für Verbindung **13**) in THF bei -78 °C mit Methyllithium lithiiert und bei Raumtemperatur mit einer Zink(II)dichlorid-Lösung unter Abspaltung von Lithiumchlorid zum Alkinylzinkchlorid umgesetzt.

Katalysator	Reaktions- typ	R (HC≡C-R)	c(Kat.) [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	TON
11	Sonogashira ^a	Phenyl	12	47	66	35	22
11 / ZnCl ₂	Sonogashira ^a	Phenyl	12	47	72	40	24
10	Negishi ^b	Phenyl	20	7	>99	>99	20
Pd(PPh ₃) ₄	Negishi ^b	Phenyl	20	7	47	5	9
10	Negishi ^c	Si(<i>i</i> -prop) ₃	20	4	>99	>99	20
Pd(PPh ₃) ₄	Negishi ^c	Si(<i>i</i> -prop) ₃	20	4	>99	>99	20

Tabelle 10 *Alkinylierung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Sonogashira- und Negishi-Kupplung*

[Umsatz: Menge umgesetzte C-Br-Bindungen; Ausbeute: bezüglich 3,5,6,8,-Tetraalkinylphenanthrolin; TON: mol (umgesetzte C-Br-Bindungen)/mol (Katalysator);

^a) 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,4 mmol Phenylacetylen; 8 ml DMF; 4 ml Et₃N; T = 120 °C; 0,048 mmol Katalysator; 0,4 mmol ZnCl₂*2THF; ^b) 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,8 mmol Phenylethinylzinkchlorid; 7 ml THF; 8 ml NMP; T = 150 °C; 0,08 mmol Katalysator; ^c) 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,0 mmol Tri(*iso*-propyl)silylethinylzinkchlorid; 5 ml THF; 6 ml Toluol; T = 90 °C; 0,08 mmol Katalysator]

Um das 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Phenylethinylzinkchlorid zum 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin **12** zu kuppeln, wird die Reaktion bei 150 °C in einer Mischung aus THF und NMP (N-Methylpyrrolidon) mit sieben Äquivalenten Alkin pro Äquivalent 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin durchgeführt. Die Suspension wird sieben Stunden erhitzt, bis eine klare, schwarze Lösung entsteht. Nach Hydrolyse mit wässriger Salzsäure kann aus der organischen Phase das gewünschte Phenanthrolinderivat abgetrennt werden.

¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie des Rohprodukts zeigen, dass die Reaktion unter diesen Bedingungen quantitativ zum vierfach alkinylierten Phenanthrolinderivat **12** erfolgt. Die aromatischen Protonen des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins bei einer chemischen Verschiebung von δ 9,16 und 8,90 ppm im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes in CDCl₃ treten nicht mehr auf. Stattdessen sind zwei neue Signale bei δ 9,02 und 8,92 ppm zu beobachten, die dem Phenanthrolin-Grundkörper des 3,5,6,8-Tetra(phenyl-

ethinyl)phenanthrolins **12** zugeordnet werden können. Bei dieser äußerst selektiven Reaktion entstehen keine teilweise alkylierten Spezies (Tabelle 10).

Tabelle 10 zeigt, dass unter den gleichen Bedingungen mit 20 mol% Pd(PPh₃)₄ als Katalysator eine Mischung aus zwei-, drei- und vierfach substituierten Phenylethinylphenanthrolinspezies entsteht. Die Selektivität des Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes **10** wird mit diesem herkömmlichen Katalysator nicht erreicht.

Der stark löslichkeitsvermittelnde Einfluss der Tri(*iso*-propyl)silylgruppen ermöglicht die Negishi-Kupplung zum 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethinyl]phenanthrolin **13** bei mildereren Bedingungen, als für das Phenylacetylen. Fünf Äquivalente des Alkylzinkchlorids sind ausreichend, um mit einem Äquivalent 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin und 20 mol% Komplex **10** als Präkatalysator in einer Mischung aus THF/Toluol (5 ml/6 ml) innerhalb von vier Stunden selektiv 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethinyl]phenanthrolin **13** entstehen zu lassen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird die Reaktionslösung mit wässriger Salzsäure hydrolysiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Es entsteht ausschließlich das 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethinyl]phenanthrolin **13**, wie die Massenspektren und das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts verdeutlichen.

3.3.2 3,5,6,8-Tetra(phenylethinyl)phenanthrolin

Aus dem Rohprodukt der Negishi-Reaktion zur Darstellung der Verbindung **12** konnten nach Hydrolyse, Extraktion mit Methylenchlorid und Waschen mit Toluol Einkristalle isoliert werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt nicht das organische 3,5,6,8-Tetra(phenylethinyl)phenanthrolin **12**, sondern den ZnCl₂-Komplex dieser Verbindung. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt. Der Komplex wird während der Katalyse gebildet und ist so stabil, dass er die Aufarbeitung mit wässriger Säure übersteht.

In diesem ZnCl₂-Phenanthrolin-Komplex ist das Zink(II)-Ion tetraedrisch von zwei Chlorid-Ionen und den zwei Stickstoffatomen des Phenanthrolinderivats umgeben. Der N1A-ZnA-N2A-Winkel des chelatisierenden Liganden beträgt 79,97(15)°. Der Phenanthrolin-Grundkörper ist vollständig planar und die Phenylethinylsubstituenten in 5,6-Position liegen gleichfalls in der Phenanthrolinebene. Die Drehung dieser Phenylgruppen aus der Phenanthrolinebene beträgt nur 3,5° bzw. 2,2°. Dies ermöglicht eine vollständige Delokalisierung der π-Elektronen über diese Molekülteile. Die zwei Alkylsubstituenten in 3,8-Position des Phenanthrolins sind durch den großen verfügbaren Raum aus der Ebene des Phenanthrolins herausgedreht und dadurch schwächer an der Delokalisierung des π-Elektronensystems beteiligt. Die Drehung dieser Phenylreste beträgt 15,7° bzw. 32,9° bezüglich der Phenanthrolinebene.

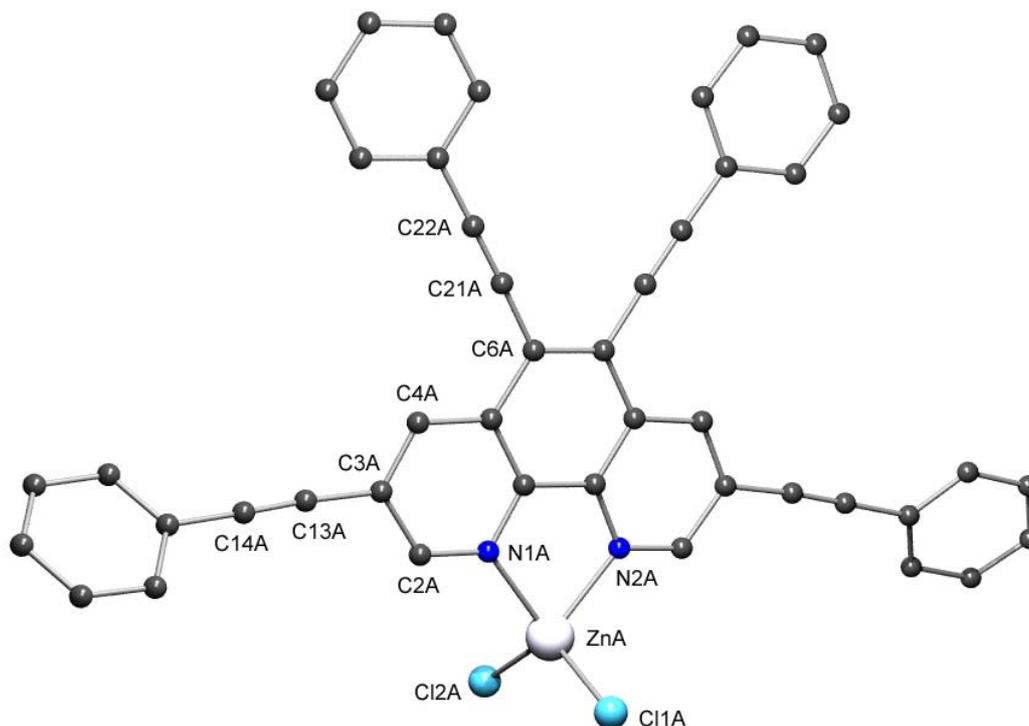


Abbildung 26 Molekülstruktur des ZnCl_2 -Komplexes mit 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)-phenanthrolin **12** (Protonen entfernt)

Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen des Zink(II)chlorid-Komplexes der Verbindung **12** sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
N1A-ZnA 2,082(4)	C13A-C14A 1,192(8)	Cl1A-ZnA-Cl2A 119,81(6)
N2A-ZnA 2,096(4)	C21A-C22A 1,208(6)	N1A-ZnA-N2A 79,97(15)
Cl1A-ZnA 2,1896(15)	Cl2A-ZnA 2,2047(15)	C4A-C3A-C13A 123,3(4)

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände des ZnCl_2 -Komplexes mit 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin **12**

Das Micro-ESI-Massenspektrum des Rohproduktes zeigt einen Basispeak bei m/z 1261, der einem Zn(II)Cl -Fragment mit zwei vierfach alkylierten Phenanthrolinliganden entspricht $[\text{ZnCl}(\mathbf{12})_2]^+$. Nach der Aufarbeitung der Katalyselösung ist demzufolge ein unbestimmter Anteil des 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolins als Zink(II)chlorid-Komplex gebunden. Wie bereits vermutet, ist das Phenanthrolinsubstrat während der Negishi-Reaktion in der Lage, Zinkchlorid aus der Katalyselösung zu komplexieren. Der gebildete Komplex ist sehr

stabil und das vierfach substituierte Phenanthrolin deaktiviert den Palladiumkatalysator nicht, so dass unter Verwendung des Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes **10** eine selektive Kupplung des Phenanthrolins mit dem Alkin möglich ist.

Das rein organische, zinkchloridfreie 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin **12** sollte nach Aufarbeitung mit wässriger EDTA-Lösung erhalten werden können. Die erhaltenen Einkristalle des ZnCl_2 -Komplexes der Verbindung **12** wurden außer mit Massenspektrometrie noch mit $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die aromatischen Protonen des Phenanthrolin-Grundgerüsts zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ 8,79 und 8,75 ppm. Die Summe dieser Integrale verhält sich zu den Integralen der aromatischen Protonen der Phenylgruppen wie 4:20 und beweist die vierfache Substitution des Phenanthrolins mit Phenylethynylresten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **12** findet man die Signalsätze für zwei chemisch unterschiedliche Phenylethynylgruppen und sechs Signale für das Phenanthrolin-Grundgerüst. Daraus folgt, dass Verbindung **12** eine Spiegelebene enthält und die Phenylethynylreste in 3,8-Position und die in 5,6-Position jeweils chemisch äquivalent sind. Die Valenzschwingung der unterschiedlich substituierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zeigt eine charakteristische Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2210 cm^{-1} .

Um den Effekt der Zink(II)dichlorid-Koordination des Phenanthrolins auf das Verhalten des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins als Substrat in der Sonogashira-Reaktion einschätzen zu können, wurde diese kupferfreie Kupplungsreaktion unter Zusatz eines Äquivalents $\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{THF}$ wiederholt. Das Ergebnis ist in ebenfalls in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Reaktion des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins mit Phenylacetylen wird durch den Zusatz von Zink(II)dichlorid unter den Bedingungen der Sonogashira-Reaktion nicht selektiver. Wie bei der zinkfreien Katalyse entsteht in 47 Stunden Reaktionszeit eine Mischung aus partiell alkinylierten Produkten und dem vierfach alkinylierten Phenanthrolin. Die Selektivität liegt wieder nur knapp über 50 % und erreicht nicht die hohen Werte der Negishi-Kupplung. Die mögliche Koordination des Zinkchlorids durch das Phenanthrolin-substrat wirkt sich also weder auf die Geschwindigkeit noch die Selektivität der katalytischen Reaktion positiv aus. In der Literatur ist im Gegensatz dazu das Beispiel eines PCP-Palladium-Pinzettenkomplexes beschrieben, bei dem katalytische Mengen ZnCl_2 und Base als Additive einen positiven Effekt auf die Kupplung von Phenylacetylen und Arylchloriden haben.^[136]

3.3.3 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethynyl]phenanthrolin

Nach der katalytischen Reaktion des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins mit Tri(*iso*-propyl)silylethynylzinkchlorid (Schema 19) fehlen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Rohproduktes der Verbindung **13** die Signale der aromatischen Protonen des 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolins bei δ 9,16 und 8,90 ppm. Stattdessen zeigen zwei einzelne neue Signale bei einer chemischen Verschiebung von δ 9,11 und 8,85 ppm die selektive Kupplung des Phenanthrolins zu einem einzigen Produkt an. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes, liegt das vierfach alkinylierte Phenanthrolin **13** im Unterschied zum 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin **12** nicht als Zink(II)dichlorid-Komplex, sondern als organisches Produkt vor. Neben der Elementaranalyse der Verbindung **13** wird diese Tatsache durch das Micro-ESI-Massenspektrum bestätigt. Dieses enthält den Basispeak bei m/z 901, was dem Molpeak [M^+] des zinkchloridfreien 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethynyl]phenanthrolins entspricht. Peaks, die Zink-Fragmenten entsprechen, werden nicht detektiert.

Die charakteristische Bande der Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erscheint im IR-Spektrum bei ν : 2153 cm^{-1} . Das Integral der aromatischen Protonen des Phenanthrolin-Grundgerüsts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verhält sich zum Integral der Alkylgruppen der Tri(*iso*-propyl)silylethynylsubstituenten wie 4:84 und bestätigt die vierfache Substitution des Phenanthrolins. Für die CH- und CH_3 -Gruppen der Tri(*iso*-propyl)silylgruppen erscheinen zwei breite Signalgruppen bei δ 1,28 - 1,15 ppm. 2-D-NMR-Untersuchungen legen nahe, dass eine Gruppe jeweils die Signale der CH- und CH_3 -Gruppen eines Tri(*iso*-propyl)silylsubstituenten enthält. Das Auftreten zweier Signalgruppen für die Tri(*iso*-propyl)silylethynylgruppen der Verbindung **13** zeigt damit, dass jeweils zwei der vier Substituenten im Phenanthrolinderivat chemisch identisch sind. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Äquivalenz der zwei Tri(*iso*-propyl)silylethynylsubstituenten in 3,8- und 5,6-Position durch das Auftreten von jeweils nur zwei Signalen für CH_3 - und CH-Gruppen. Die Verbindung **13** enthält somit, wie das 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin **12**, eine Spiegelebene im Molekül.

Die geringe Aktivität von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Präkatalysator bei der Negishi-Kupplung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Phenylacetylen wird für das Substratpaar 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin/Tri(*iso*-propyl)silylacetylen nicht beobachtet. In diesem Fall vermittelt der herkömmliche Palladium(0)-Phosphinkomplex die Kupplung unter den gleichen Bedingungen ebenso effizient und selektiv wie der Tetra(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplex **10** (Tabelle 10).

Die Darstellung eines 3,5,6,8-Tetra(tri(*iso*-propyl)silylethynyl)phenanthrolins **13** durch selektive Negishi-Kupplung unter milden Bedingungen ermöglicht anschließend die Synthese eines 3,5,6,8-Tetra(ethynyl)phenanthrolins **14** mit vier terminalen C-H-Funktionen durch Abspaltung der Silylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Die Verbindung **14** wurde mit Massenspektrometrie sowie NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Die terminalen C-H-Funktionen sollten weiteren Umsetzungen mit z. B. Arylhalogeniden durch Sonogashira- oder Negishi-Kupplungen zugänglich sein und könnten so das π -Elektronensystem des substituierten Phenanthrolins noch vergrößern.

Die Alkine als definierte, starre Platzhalter (spacer) könnten dann den Aufbau von Oligometallkomplexen ermöglichen, die über die π^* -Orbitale einen Informationsfluss zwischen den Metallzentren ermöglichen. Alkine haben als Brücken zwischen Metallzentren gezeigt, dass sie effektiv den lichtinduzierten Elektronen- und Energietransfer in Oligometallkomplexen fördern.^[137-139] Da Polypyridyl-ruthenium(II)-Komplexe des Phenanthrolins bekannt sind und von diesen Komplexen exzellente photochemische Eigenschaften zu erwarten sind, sollten z. B. Phenanthrolin-Rutheniumkomplexe mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem interessante Ausgangsverbindungen für Oligometallkomplexe mit photochemisch induzierbaren Energie- und Elektronentransferprozessen sein.^[118,121,140]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe **10** und **11** hervorragende katalytische Eigenschaften in der Sonogashira- und Negishi-Reaktion besitzen. Die kupferfreie Sonogashira-Reaktion zwischen Phenylacetylen und 4-Bromacetophenon erfolgt mit diesen Komplexen selektiv und mit sehr guten Umsatzzahlen. Der Zusatz von Kupfer(I) zum Katalysesystem ist für die erfolgreiche Kupplungsreaktion nicht notwendig. Im Gegenteil, die Addition von Kupfer(I) inhibiert die Sonogashira-Reaktion, wenn die im Verhältnis zum dinuclearen Palladium(II)-Komplex doppelte Stoffmenge zugesetzt wird. Bei Verringerung der Stoffmengenkonzentration an Kupfer(I) erfolgt nur eine partielle Deaktivierung des Katalysators im Katalysesystem und die Kupplungsreaktion findet mit geringerer Aktivität statt.

Das schwer aktivierbare 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin wird in der Sonogashira-Reaktion von dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen zwar nur unselektiv mit Phenylacetylen gekuppelt, unter den Bedingungen der Negishi-Reaktion erfolgt aber die hoch selektive und schnelle Alkinylierung der vier Bromfunktionen des Phenanthrolinderivats. Damit kann das konjugierte π -Elektronensystem dieser Verbindung erheblich vergrößert werden und weitere Umsetzungen der Alkinfunktionen oder Komplexbildungsreaktionen dieses Liganden sind vorstellbar.

4. Homoleptische Nickel(II)- und Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen

Dinucleare Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe sind aktive und selektive Präkatalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen, wie in Kapitel 2 gezeigt wurde. Sie eignen sich ebenfalls als exzellente Ausgangsverbindungen für die Darstellung von homoleptischen σ -Organometallverbindungen vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_n]$ ($n = 2,4$) und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$.^[56,57] Analoge Methyl- und Phenyl- σ -Organometallverbindungen des Palladiums sind dagegen bisher nicht bekannt. Ob sie - ausgehend von oligonuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexen - zugänglich sind und welche Eigenschaften diese Verbindungen haben, ist Gegenstand dieses Kapitels.

Zahlreiche stabile, homoleptische Übergangsmetall-Methylkomplexe vom Typ $[\text{M}(\text{CH}_3)_6]$ sind bekannt für d-elektronenarme Metalle in hohen Oxidationsstufen, z. B. die nicht-oktaedrischen, trigonal prismatischen Komplexe $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$, $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$, $[\text{Mo}(\text{CH}_3)_6]$, $[(\text{solv})_3\text{Li}]^+[\text{Nb}(\text{CH}_3)_6]^-$ und $[(\text{solv})_3\text{Li}]^+[\text{Ta}(\text{CH}_3)_6]^-$.^[141-143] Ähnliche Phenylkomplexe vom Typ $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$, wie $[(\text{THF})_4\text{Li}]^+[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]^-$ sind ebenfalls beschrieben.^[144]

Die Organylanionen sind starke σ -Donorliganden, die besonders gut hohe Oxidationsstufen an Übergangsmetallzentren stabilisieren. Methyl- oder Phenylkomplexe dieses Typs mit elektronenreichen Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen von $<+2$ sind hingegen recht instabil, da diese π -Akzeptorliganden bevorzugen, die zur π -Rückbindung vom Metallzentrum in die π^* -Orbitale der Liganden befähigt sind. Stabile, homoleptische σ -Organylkomplexe d-elektronenreicher Metallzentren werden nur erhalten, wenn die Elektronendichte durch zusätzliche koordinative Wechselwirkungen der σ -Organylgruppen im Sinne von Mehrzentrenbindungen erniedrigt wird. Für die σ -Methylkomplexe elektronenreicher Übergangsmetalle führt dieses Prinzip zu einer dimeren Struktur vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{solv})_n]$, bei der die koordinierten Lithiumionen über die Methylgruppen mit den Zentralatomen in einer Mehrzentrenbindung wechselwirken.^[vgl. z. B. 56,145]

Die ersten Methylkomplexe dieser Art wurden von *Kurras* und *Otto* synthetisiert mit Chrom(II) als Übergangsmetallzentrum.^[145] Für die dimere Verbindung $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ wurde ein sehr kurzer Cr-Cr-Abstand in der Röntgenkristallstrukturanalyse gefunden, der auf eine Cr-Cr-Vierfachbindung hinweist.^[146] Neuere Untersuchungen zeigen, dass der kurze Metall-Metall-Abstand nicht die Ursache für die Ausbildung des Dimers ist, sondern dass Li-H agostische Wechselwirkungen der Methylgruppen die Stabilität dieser Struktur und die Nähe der zwei Chrom(II)-Zentren bewirken.^[147]

Taube synthetisierte erstmals das entsprechende homoleptische Methylniccolat(II) und postulierte die monomere Struktur $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_4\text{Li}_2(\text{THF})_2]$.^[148] Das Vorliegen einer dimeren

Struktur $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ wurde von unserer Arbeitsgruppe und zeitgleich von der Gruppe um *Ihara* beschrieben.^[56,149] Der relativ große Ni-Ni-Abstand bestätigt die Annahme, dass die vorhandenen Li-H agostischen Wechselwirkungen die dimere Struktur des Tetralithium-octamethyldiniccolats stabilisieren. Hinweise auf einen strukturverwandten Palladium(II)-Komplex existierten bisher nur anhand von NMR-Untersuchungen in Lösung, wobei eine monomere Struktur $\text{Li}_2[\text{Pd}(\text{CH}_3)_4]$ vermutet wurde.^[150]

Die Molekülstrukturanalysen der entsprechenden „at-Komplexe“ des Molybdäns, Platins und Rheniums $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{solv})_4]$ (M = Mo(II), Pt(II), Re(III)) zeigen ebenfalls Dimerstrukturen und CH_3 -Li-Wechselwirkungen.^[151-153] Für den Platinkomplex sowie die analoge Chromverbindung wurde beobachtet, dass der Austausch der Solvensmoleküle gegen chelatisierende Liganden wie TMEDA die Dimerbildung verhindert. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Blockierung einer Koordinationsstelle am Lithium, wodurch die agostische Wechselwirkung mit den Protonen der Methylgruppen als stabilisierender Effekt der Dimerisierung unterbunden wird.^[147,152] Ein monomerer Eisenkomplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CH}_3)_4\text{Li}_2(\text{solv})_2]$ wurde anhand von Elementaranalysen und Spektroskopiedaten bereits 1973 diskutiert und hat sich als stöchiometrisches Methylierungsreagenz halogenierter Substrate bewährt.^[154-156] Für Mangan(II) wurde ein monomerer Komplex $[\text{Mn}(\text{CH}_3)_4\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]$ isoliert und strukturell aufgeklärt, der ebenfalls Potenzial als Methylierungsreagenz aufweist.^[157]

Homoleptische Phenylkomplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle bilden monomere Strukturen des Typs $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{solv})_n]$. Auch in diesem Fall werden die Lithiumionen von den C-Haftatomen der Phenylanionen in einer Mehrzentrenbindung koordiniert. Die Dilithium-tetraphenylmetallate $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ (M = Cr(II), Ni(II), Fe(II), Co(II)) wurden von *Gambarotta* (Cr) und *Taube* (Ni, Fe, Co) synthetisiert und charakterisiert.^[148,158,159] Für Chrom(II) und Nickel(II) wurden die monomeren Molekülstrukturen der σ -Phenylkomplexe mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bewiesen.^[78] Der „at-Komplex“ $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ zersetzt sich unter Abspaltung von zwei Phenylradikalen zu einer dimeren Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_4]$.^[160] Entsprechende „at-Komplexe“ des Mangans existieren ebenfalls, weisen aber eine abweichende Zusammensetzung und Struktur auf. In dem dinuclearen, homoleptischen σ -Phenylkomplex $[\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{solv})_4]$ werden die zwei Mangan(II)-Zentren über zwei Phenylanionen verbrückt. Ein monomerer Komplex mit der Struktur $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Li}(\text{THF})_4]$ wurde ebenfalls isoliert.^[161]

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung homoleptischer Methyl- und Phenylkomplexe vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ mit Palladium(II) als Zentralmetall ist bisher nicht gelungen und daher von besonderem Interesse. Wenig ist außerdem bekannt über die katalytischen Potenziale der entsprechenden Methyl- und Phenylkomplexe,

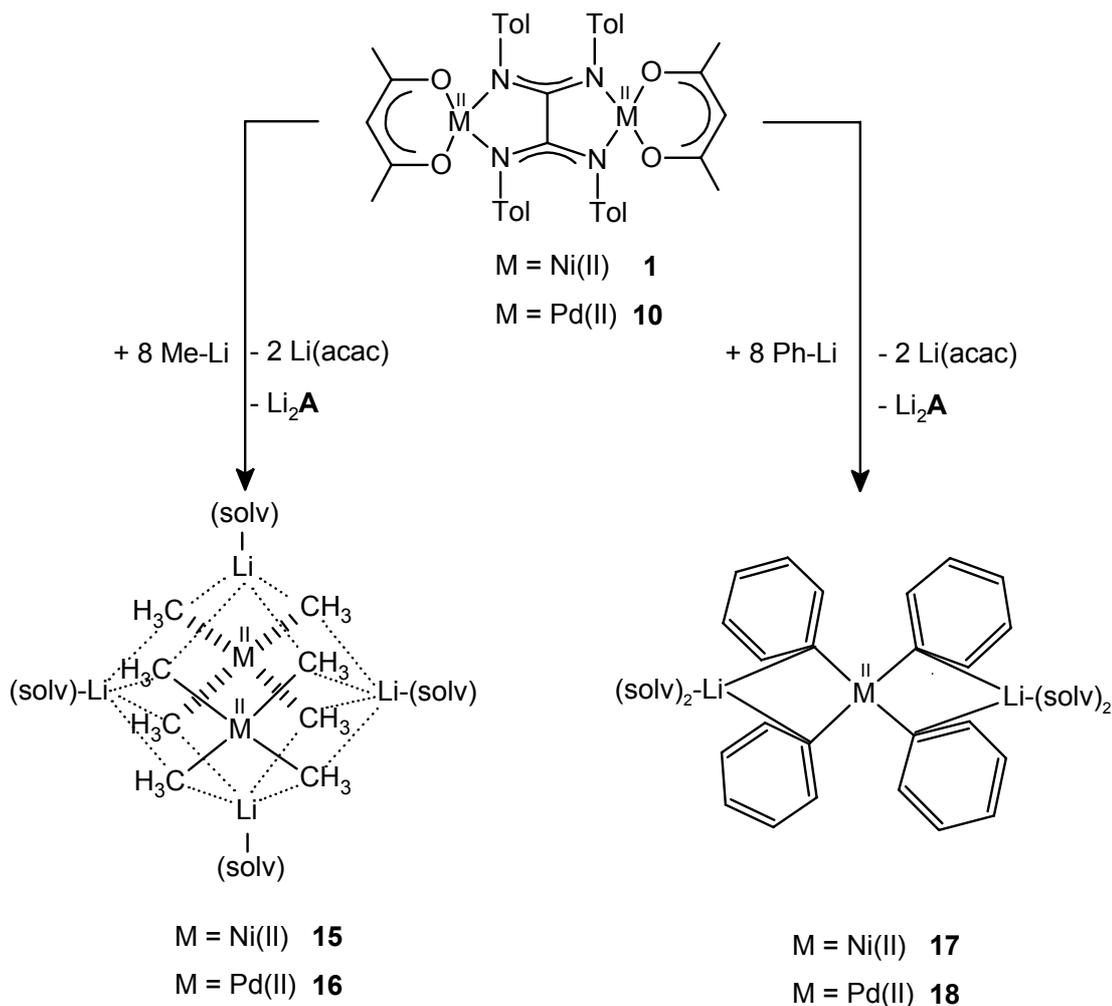
die Nickel(II) oder Palladium(II) als potenzielle Katalysemetalle enthalten. Die hoch reaktiven M(II)-C- σ -Bindungen der Organyl-anionen sollten durch hohe kinetische Labilität eine hohe katalytische Aktivität der Komplexe erwarten lassen. Die reaktiven σ -Organometallverbindungen könnten außerdem interessante Ausgangsstoffe für die Synthese weiterer Organometallverbindungen sein.

4.1 Synthese der Palladium(II)- und Nickel(II)- Komplexe vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$

Die Synthese der homoleptischen σ -Organyl-niccolate mit anionischen Methyl- und Phenyl-liganden vom Typ $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ erfolgte erstmals durch *Taube*.^[148] Er betonte, dass die Wahl eines geeigneten Nickel(II)-Chelatkomplexes als Ausgangsverbindung von wesentlicher Bedeutung für den Erfolg oder Misserfolg der Synthese ist. Mit $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$ konnte er nur 2 % der gewünschten σ -Organometallverbindung isolieren. Eine ausreichende komplexchemische Stabilisierung der reaktiven Nickel-Kohlenstoff-Bindung in allen Zwischenstufen der Organylierung muss durch den richtigen Chelatliganden gewährleistet werden. Die kürzlich von unserer Arbeitsgruppe beschriebene Synthese der Organyl-niccolate erfolgt ausgehend von dinuclearen Nickel(II)-Komplexen mit chelatisierenden N,N',N''-Oxalamidinatbrückenliganden (z. B. N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-1,2-bis(mesitylimino)-1,2-diaminat).^[56,57] Diese enthalten eine zusätzliche N-Donorfunktion in einer Seitenkette und besetzen somit an jedem Nickelzentrum drei statt der für Oxalamidinatliganden typischen zwei Koordinationsstellen. Diese Liganden stabilisieren offenbar sehr gut die Nickel-Kohlenstoff-Bindungen in den Zwischenstufen der Organylierung des Nickel(II)-Zentrums. Die Ausbeuten liegen bei 60 % für das Tetralithium-octamethyldiniccolat bzw. 22 % für das Dilithium-tetraphenylniccolat.

Die N,N',N''-Oxalamidinatliganden sind in ihrer Synthese schwerer zugänglich als das in Abschnitt 2.1 beschriebene Tetra(p-tolyl)oxalamidin $\text{H}_2\mathbf{A}$. Aus diesem Grund wird als Ausgangsverbindung für die Synthese der σ -Organyl-niccolate in dieser Arbeit der dinucleare Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **1** verwendet, der hervorragende Ausbeuten von 60-70 % für den Komplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und etwa 55 % für $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** liefert. Die ausgezeichnete Eignung dieses Oxalamidinatkomplexes zur Darstellung von σ -Organyl-niccolaten war Veranlassung, die bisher unbekanntem σ -Organyl-palladate auf die gleiche Weise aus dem analogen Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplex **10** darzustellen. Das Prinzip dieser Synthesen wird in Schema 20 gezeigt. Die dinuclearen Nickel(II)- oder Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe werden mit acht Äquivalenten der entsprechenden Lithiumorganylverbindung bei -78 °C in THF umgesetzt - Methyllithium zur Darstellung der Tetralithium-octamethyl-

dimetallate $[M_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ und Phenyllithium zur Darstellung der Dilithium-tetraphenylmetallate $[M(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$. Aus den Suspensionen der Oxalamidinatkomplexe entstehen während der Reaktion nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur klare gelbe Lösungen, die die gewünschten σ -Organylmetallate als THF-Komplexe neben zwei Äquivalenten Lithiumacetylacetonat und einem Äquivalent Dilithium-tetra(p-tolyl)oxalamidinat (Li_2A) enthalten. Nach dem Einengen der Lösungen kann in der Kälte ($-25\text{ }^\circ\text{C}$) der jeweilige Methyl- oder Phenylkomplex auskristallisiert werden.



Schema 20 Darstellung der homoleptischen Methyl- und Phenylkomplexe **15** - **18**

Die Nickel(II)-Komplexe **15** und **17** sind von gelber Farbe, die analogen Palladium(II)-Komplexe **16** und **18** dagegen sind farblos. Die Ausbeuten dieser Synthese sind für die bisher unbekanntten Palladium(II)-Verbindungen mit 60 % für $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** und 50 % für $[Pd(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ **18** sehr gut. Limitierend wirkt sich das entstehende Dilithiumsalz des Tetra(p-tolyl)oxalamidins (Li_2A) auf die Ausbeute aus. Es kristallisiert ebenfalls aus konzentrierten THF-Lösungen in der Kälte aus, wodurch die Reaktionslösungen zur

Ausbeuteerhöhung nicht beliebig lange eingengt werden können. Außerdem sind die entstehenden, homoleptischen Nickel(II)- und Palladium(II)- σ -Organylmetallate extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und daher nur unter streng inerten Bedingungen handhabbar. Es empfiehlt sich, die Komplexe bis zur Verwendung in der Reaktionslösung aufzubewahren und sie erst dann zu isolieren, mit trockenem Pentan zu waschen und vorsichtig im Feinvakuum zu trocknen. Das pyrophore Verhalten der reaktiven Nickel(II)- und Palladium(II)-Methylkomplexe **15** und **16** erschwert eine umfassende Analytik dieser Verbindungen, weshalb auf die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren verzichtet werden musste.

Die Nickel(II)- und Palladium(II)-Verbindungen **15** - **18** wurden mit NMR-Spektroskopie und Metallwerten charakterisiert. Die Analytik der bereits bekannten Nickel(II)-Methyl- und Nickel(II)-Phenylverbindungen **15** und **17** wurde bereits an anderer Stelle erläutert.^[56,57]

4.1.1 Das Methylpalladat [Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄]

Der Palladium(II)-Methylkomplex [Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **16** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ bei Raumtemperatur ein einzelnes Singulett bei δ -0,11 ppm neben den Signalen der koordinierten THF-Moleküle bei δ 1,30 und 3,72 ppm. Dies deutet auf die chemische Äquivalenz aller koordinierten Methylgruppen hin. Die Integrale der Protonen ergeben ein Verhältnis von Methylgruppen zu THF-Molekülen von 4:2. Auf vier koordinierte Methylgruppen pro Palladiumzentrum entfallen also zwei Lösungsmittelmoleküle. Die symmetrische Struktur des Methylkomplexes **16** wird anhand des ¹³C-NMR-Spektrums bestätigt. Wieder tritt nur ein einzelnes Signal für die Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von δ -7,6 ppm auf. Im ⁷Li-NMR-Spektrum findet man ein Signal bei δ 9,3 ppm, ebenfalls ein Hinweis auf die symmetrische Struktur der Verbindung. Einkristalle des Palladiumkomplexes **16** wurden aus THF bei 4 °C erhalten, sodass die Molekülstruktur dieser Verbindung mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Die hochsymmetrische Dimerstruktur des Komplexes **16** im Festkörper ist in Abbildung 27 dargestellt. Sie ähnelt sehr der Struktur des entsprechenden Nickel(II)-Methylkomplexes **15**.^[56]

Jedes Palladium(II)-Zentrum des Komplexes **16** ist quadratisch-planar von vier Methylgruppen umgeben. Die acht Methylgruppen des Dimers bilden die Ecken eines Würfels, wobei sich die Palladium(II)-Ionen flächenzentriert auf zwei gegenüberliegenden Seiten der Würfelgeometrie befinden. Der Pd-Pd-Abstand ist sehr groß (3,279(2) Å) und deutet auf das Fehlen einer Metall-Metall-Bindung zwischen den zwei Metallzentren hin. Oberhalb der Flächenzentren der übrigen vier Seiten des Würfels befinden sich die Lithium(I)-Ionen. Jedes Lithium-Ion koordiniert ein THF-Molekül und wechselwirkt mit den Kohlenstoffatomen von vier Methylgruppen unter Ausbildung von Pd-CH₃-Li Bindungen. Die C-Li-Bindungsabstände

haben eine durchschnittliche Länge von 2,431 Å und liegen damit im typischen Bereich dieser Bindungen. Die Pd-CH₃ Bindungen weisen Längen von 2,120(3) Å bis 2,143(3) Å auf und sind damit etwas länger als entsprechende Bindungen in vergleichbaren, quadratisch-planaren Palladium(II)-Dimethylkomplexen, die zusätzliche P,P-, P,N- oder N,N-Chelatliganden enthalten. Deren Pd-CH₃ Bindungsabstände liegen zwischen 2,016 Å und 2,097 Å.^[z. B. 162-165] Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **16** sind in Tabelle 12 aufgeführt.

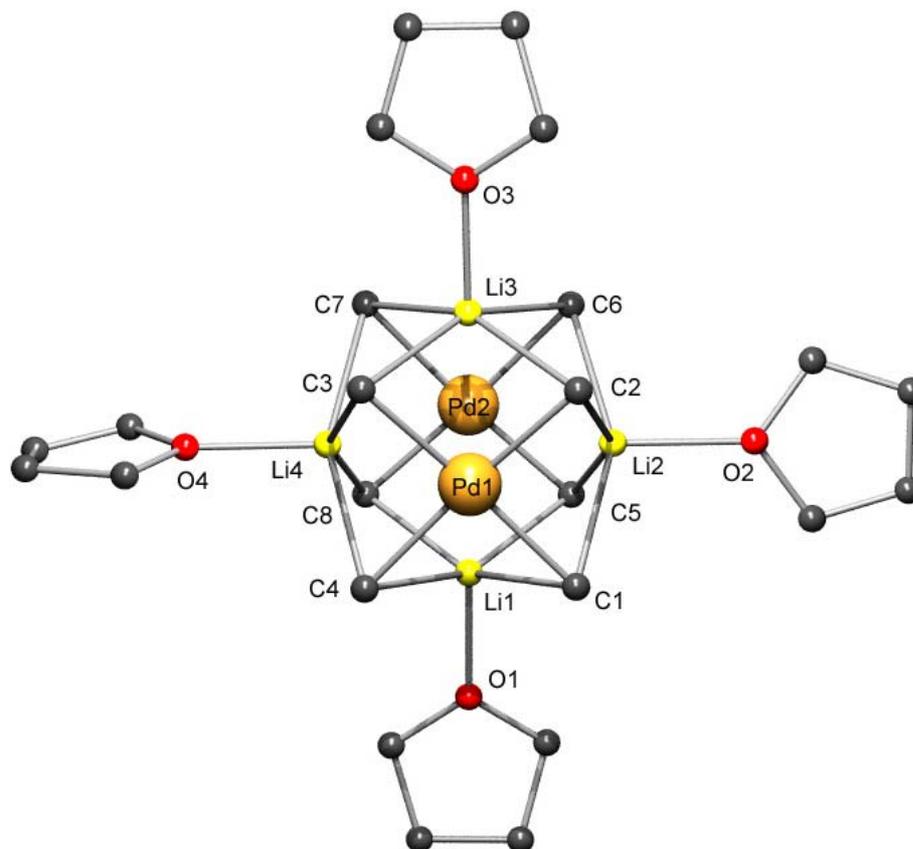


Abbildung 27 Molekülstruktur von $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** (Protonen entfernt)

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
Pd1-C1 2,142(3)	Pd2-C5 2,137(3)	Li1-O1 2,036(6)	C1-Pd1-C2 89,7(1)
Pd1-C2 2,134(3)	Pd2-C6 2,126(3)	Li2-O2 2,006(6)	C1-Pd1-C3 169,4(1)
Pd1-C3 2,120(3)	Pd2-C7 2,143(3)	Li3-O3 2,032(6)	C1-Pd1-C4 90,5(1)
Pd1-C4 2,139(3)	Pd2-C8 2,137(3)	Li4-O4 2,000(6)	C5-Pd2-C6 88,8(1)
Li1-C 2,419(6) - 2,441(6)	Li2-C 2,396(7) - 2,444(7)		C5-Pd2-C7 169,5(1)
Li3-C 2,428(7) - 2,447(7)	Li4-C 2,407(7) - 2,464(7)		C5-Pd2-C8 89,6(1)

Tabelle 12 Bindungslängen und Bindungswinkel von $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16**

Die Struktur des dimeren Palladium(II)-Methylkomplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** ist denen der analogen Cr(II)-, Mo(II)-, Pt(II)- und Ni(II)-Verbindungen sehr ähnlich.^[56,146,151,152] Der einzige signifikante Unterschied besteht im Abstand der zwei Metallzentren voneinander. Der große Abstand der zwei Palladium(II)-Zentren von 3,279(2) Å wird auch in den Strukturen der Komplexe der zwei anderen Elemente der Nickeltriade gefunden - 3,142(1) Å für die analoge Nickel(II)-Verbindung und 3,372(2) Å für Platin(II).^[56,152] Für die Chrom(II)- und Molybdän(II)-Methylverbindungen ist der Metall-Metall-Abstand dagegen sehr klein (Cr-Cr: 1,980 (2) Å^[146] und Mo-Mo: 2,148 (2) Å^[151]). Die in den Röntgenstrukturanalysen der Cr(II)- und Ni(II)-Komplexe gefundenen Li-H-agostischen Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Methylgruppen und den Lithium-Ionen sind vermutlich die Ursache für die Ausbildung dimerer Strukturen vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und bewirken die Nähe der zwei Metallzentren.^[56,147] Für den Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** kann durch die strukturellen Analogien zum Nickel(II)-Methylkomplex **15** das gleiche Stabilisierungsprinzip des Dimers durch Li-H(Me)-Bindungen angenommen werden, obwohl die genaue Position der Wasserstoffatome bei der vorliegenden Güte der Kristallstrukturanalyse ($R_{1\text{obs}} = 0,0350$) nicht exakt bestimmt werden konnte.

4.1.2 Das Phenylpalladat $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$

Der Palladium(II)-Phenylkomplex $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 zwei Singulets für die CH_2 -Gruppen der koordinierten THF-Moleküle bei einer chemischen Verschiebung von δ 1,38 und 3,51 ppm. Die Signale der Phenylgruppen werden vom Lösungsmittelsignal überlagert, wodurch eine Integration unmöglich wird. Das Protonenresonanzspektrum der Verbindung **18** in THF-d_8 zeigt deutlich die Signale für die aromatischen Protonen der Phenylgruppen - ein Dublett bei δ 7,64 ppm und zwei Triplets bei δ 6,70 und 6,57 ppm. Die Integrale dieser Signale verhalten sich wie 2:2:1, entsprechen also eindeutig den Protonen der Phenylgruppen. Eine Bestimmung des Verhältnisses von koordinierten Phenylgruppen zu Lösungsmittelmolekülen ist durch die Überlagerung mit den Signalen der beiden verwendeten, deuterierten Lösungsmittel nicht möglich. In anderen Lösungsmitteln ist diese Verbindung entweder unlöslich oder sie löst sich unter Zersetzung. Eine symmetrische Struktur des Phenylpalladats **18** wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt. Es zeigt vier Signale für die Kohlenstoffatome der koordinierten Phenylgruppen, die demzufolge alle chemisch äquivalent sind und zwei Signale für die koordinierten THF-Moleküle bei einer chemischen Verschiebung von δ 25,9 und 68,0 ppm. Das ^7Li -NMR-Spektrum dieses hochsymmetrischen Komplexes weist nur ein Signal bei δ 7,1 ppm auf. Die Koordination von vier THF-Molekülen im monomeren Komplex **18** wird durch die Bestimmung des Palladium- und Lithium-Gehalts mittels ICP-MS und durch die

Röntgenkristallstrukturanalyse eines Einkristalls dieser Verbindung bestätigt. Die dafür notwendigen Kristalle wurden aus THF bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert. Die Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** ist in Abbildung 28 dargestellt.

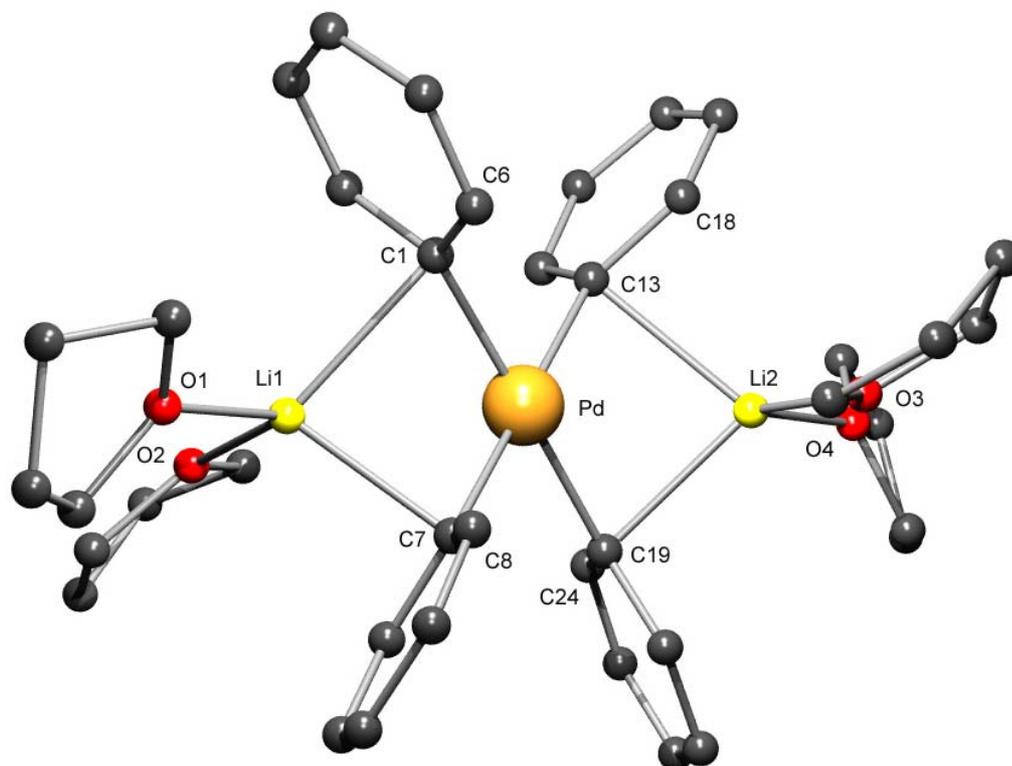


Abbildung 28 Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** (Protonen entfernt)

Das Palladium(II)-Zentrum ist von vier σ -gebundenen Phenylgruppen quadratisch-planar umgeben. Zwei Lithium-Ionen werden zusätzlich auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Pd-C₄-Quadrates von den ipso-Kohlenstoffatomen der Phenylringe unter Ausbildung von jeweils zwei Li-C-Pd Brücken koordiniert. Zusätzlich koordiniert jedes Lithium-Ion zwei THF-Moleküle und besitzt dadurch eine verzerrt tetraedrische Ligandensphäre. Die Pd-C-Bindungslängen liegen zwischen 2,090(5) Å und 2,102(5) Å, ein Bereich, der auch für die Pd-C-Bindungen des Methylkomplexes **16** gefunden wurde. Die Li-C-Bindungsabstände unterscheiden sich voneinander. Jedes Lithium-Ion ist an eine der zwei koordinierenden Phenylgruppen signifikant näher gebunden als an die andere. Für Li1 findet man Bindungsabstände von Li1-C1: 2,348(10) Å und Li1-C7: 2,275(9) Å und für Li2 Bindungslängen von Li2-C13: 2,368(9) Å und Li2-C19: 2,258(9) Å. Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie die Li-C-Abstände des Methylpalladats **16**, sind aber im Durchschnitt etwas kürzer. Die Stabilisierung der Molekülstruktur erfolgt demzufolge bei Verbindung **18** nicht über Li-H-agostische Wechselwirkungen, sondern über die Ausbildung der Li-C_{ipso}-Bindungen, die mit Werten zwischen 2,258(9) Å und 2,368(9) Å sehr kurz sind und auf teilweise kovalenten

Bindungscharakter schließen lassen.^[vgl. 158,160] Der C-Pd-C-Winkel an der Seite des Pd-C₄-Quadrats, an welcher ein Lithium-Ion koordiniert, ist mit 95° etwas größer als der C-Pd-C-Winkel an der Seite ohne zusätzliches Metall-Ion (85°). Die Phenylgruppen sind aus der Pd-C₄-Koordinationssebene um fast 90° herausgedreht und ordnen sich so an, dass sie das benachbarte Lithium-Ion „sandwichartig“ überdachen. Diese Anordnung kann sowohl sterische Ursachen haben, als auch auf partiellen Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der aromatischen Phenylringe und den Lithium-Kationen beruhen. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass der Bindungsabstand der Lithium-Ionen zu einem *ortho*-Kohlenstoffatom der Phenylringe mit Werten zwischen 2,530(10) Å und 2,662(10) Å ungewöhnlich kurz ist. Für die analoge Cr(II)-Verbindung [Cr(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] wird eine solche π -Wechselwirkung zwischen Li(I) und Phenylring als Ursache für die Verhinderung einer Dimerisierung diskutiert, da in diesem Fall keine freien Koordinationsstellen am Lithium für Li-H-agostische Wechselwirkungen vorhanden sind.^[158] Die Molekülstruktur der analogen Nickel(II)-Verbindung [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **17** stimmt mit der hier diskutierten für Palladium(II) in allen wesentlichen Merkmalen überein.^[57] Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
Pd-C1 2,095(5)	Li1-C1 2,348(10)	Li1-C6 2,530(10)	C1-Pd-C7 95,38(17)
Pd-C7 2,102(5)	Li1-C7 2,275(9)	Li2-C18 2,634(10)	C1-Pd-C13 84,51(17)
Pd-C13 2,090(5)	Li2-C13 2,368(9)	Li2-C24 2,662(10)	C13-Pd-C19 94,66(17)
Pd-C19 2,091(5)	Li2-C19 2,258(9)	Li2-O3 1,975(9)	C7-Pd-C19 85,47(17)
Li1-O1 1,928(9)	Li1-O2 1,930(9)	Li2-O4 1,960(9)	C1-Li1-C7 84,30(3)

Tabelle 13 Bindungswinkel und -abstände von [Pd(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **18**

4.2 Katalytisches Potenzial homoleptischer σ -Organometallverbindungen

Für viele katalytische C-C-Knüpfungsreaktionen mit Palladium- oder Nickel-Präkatalysatoren enthält der allgemein akzeptierte Katalysemechanismus die Redoxschritte M(II)/M(0) und M(0)/M(II). Um diesen Oxidationsstufenwechsel zu stabilisieren, sind zusätzliche, neutrale π -Akzeptorliganden notwendig, welche die niedrigen Oxidationsstufen der katalytisch aktiven Metallzentren stabilisieren. Phosphine, Imidazoliumsalze und verschiedene P,P-, N,P- oder N,N-Chelatliganden eignen sich als π -Akzeptorliganden für katalytische Reaktionen mit Nickel- oder Palladiumkatalysatoren. Homoleptische σ -Organometallverbindungen vom Typ [M₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] und [Pd(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] als Präkatalysatoren verfügen nicht über zusätzliche π -Akzeptorliganden zur Stabilisierung von niedrigen Oxidationsstufen. Trotzdem

gibt es Beispiele, in denen Komplexe dieses Typs katalytische Aktivität zeigen. Der Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** ist katalytisch aktiv bei der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit modifiziertem MAO (Methylalumoxan) als Cokatalysator.^[149] Eisen(II)alkyle aus FeCl_3 und $\text{CH}_3\text{-MgBr}$ katalysieren die Überführung von Acylchloriden in Ketone.^[156] In der Butadienpolymerisation sind die σ -Organometallverbindungen $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ und $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ aktive Katalysatoren.^[166] Die katalytische Aktivität der homoleptischen Methyl- und Phenylpalladate **16** und **18** war bisher nicht Gegenstand von Untersuchungen.

4.3 Katalytische Heck-Reaktion mit den Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen

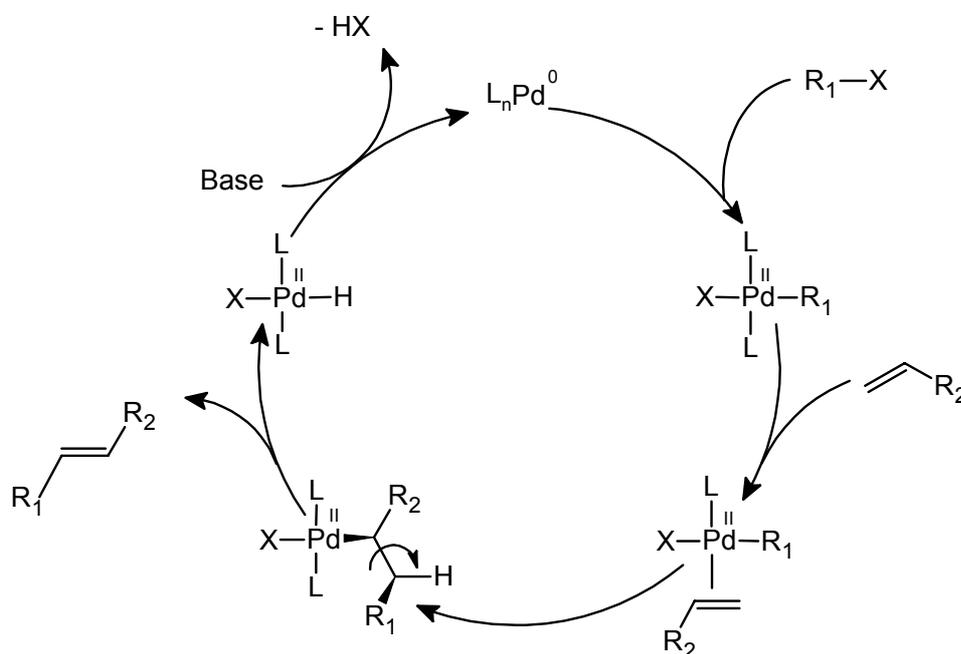
Die ausschließlich unter inerten Bedingungen handhabbaren σ -Methyl- und σ -Phenylpalladate **16** und **18** sollten aufgrund der kinetisch instabilen Pd(II)-C-Bindung hoch reaktiv sein. In der Literatur wird übereinstimmend beschrieben, dass die Stabilität von Organopalladiumverbindungen in der Reihe Methyl < Phenyl < Phenylethynyl zunimmt. Besonders bei den Pd(II)- CH_3 -Bindungen der Verbindung **16** stehen keine unbesetzten π^* -Orbitale des Organyliganden zur Verfügung, die zur Rückbindung aus den elektronenreichen d-Orbitalen des Palladium(II)- d^8 -Metallzentrums befähigt wären und diese Bindungen stabilisieren könnten.^[167] Im Fall der Palladium(II)-Phenylbindung der Verbindung **18** besteht die Möglichkeit der Rotation um die Pd-C-Achse, so dass die π^* -Orbitale des Aromaten partiell mit den d_{xz} , d_{xy} oder d_{yz} -Orbitalen des Metallzentrums überlappen könnten und mit der Pd-C-Bindungsenergie auch die Stabilität der Komplexe etwas erhöht wird.^[168] Die σ -Organylpalladate **16** und **18** sollten somit durch die labilen Pd-C-Bindungen hohe Reaktivitäten erwarten lassen, auch in katalytischen Reaktionen. Andererseits stehen keine Liganden zur Verfügung, die zur Stabilisierung des Oxidationsstufenwechsels Pd(II)/Pd(0) im Katalysezyklus durch π -Rückbindung befähigt sind, so dass die hohe Reaktivität zur Zersetzung der Komplexe in der Katalyse führen könnte.

Eine typische palladiumkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktion ist die regio- und stereoselektive Kupplung zwischen Arylhalogeniden und monosubstituierten Olefinen, die Heck-Reaktion.^[15,19] Unterschiedliche Palladiumkomplexe finden als Katalysatoren Anwendung, die verschiedenste Steuerliganden enthalten. Typische Katalysatoren sind $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und Palladium(II)-Salze, z. B. Palladiumacetat mit Phosphin-Additiven und $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.^[18] Diese unterliegen bei höheren Temperaturen, die für katalytische Reaktionen mit Chloraromaten und elektronenreichen Substraten erforderlich sind, einem für den Katalysator deaktivierenden P-C-Bindungsbruch und ihre Anwendung ist daher limitiert.^[37]

Stabile Präkatalysatoren mit heterocyclischen Carbenen als Liganden^[42,106,169,170] und Palladacyclen mit C-P-Koordination^[40,171,172] steigern die erreichten Umsatzzahlen in der Heck-Reaktion enorm. Außerdem existieren effiziente Katalysatorsysteme für diese C-C-Knüpfungsreaktion basierend auf Phosphoniumsalzen^[173], Phosphiten^[174], Pd₂(dba)₃ mit Phosphinliganden^[175,176] und P,P-, N,P- und N,N-Chelatliganden.^[48,177-179]

Beispiele, in denen keine typischen π -Akzeptorliganden im Katalysesystem vorhanden sind, sind rar. So ist nur ein Beispiel zur „ligandfreien“ homogenkatalytischen Heck-Reaktion zwischen den leicht zu kuppelnden Substraten Styren und Brombenzol mit Pd(OAc)₂ ohne zusätzliche Liganden beschrieben.^[63] In diesem System ist möglicherweise die katalytische Aktivität auf die Bildung von Palladium-Nanopartikeln zurückzuführen, die sich während der „ligandfreien“ Heck-Reaktion in phosphinfreien Palladium(II)-Salz-Systemen bilden.^[58,59]

Es wird allgemein angenommen, dass sich im ersten Schritt des Katalysezyklus der Heck-Reaktion das Arylhalogenid oxidativ an ein zuvor aus dem Präkatalysator gebildetes Palladium(0)-Zentrum addiert.^[18,19] Dieser erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse wird in ähnlicher Form auch bei den Kreuzkupplungsreaktionen der Kapitel 2 und 3 durchlaufen.



Schema 21 Vereinfachter Mechanismus der Heck-Reaktion

Die Koordination des Alkens erfolgt an den gebildeten σ -Aryl-palladium(II)halogenidkomplex und durch die cis-Anordnung der beiden Liganden schließt sich die Insertion des Alkens in die σ -Arylbindung über einen Vierzentren-Übergangszustand an. Dabei bildet sich ein

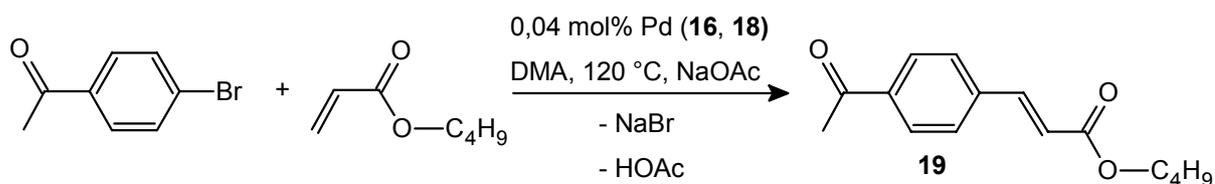
σ -Alkylpalladium(II)-Komplex, der über eine innere Rotation die syn-Stellung des β -Wasserstoffatoms zum Palladiumzentrum herbeiführt. Nach β -Hydrideliminierung und Abspaltung des Kupplungsproduktes wird durch die Base unter Abspaltung von HX der Katalysator regeneriert. Dieser Mechanismus ist vereinfacht in Schema 21 dargestellt.^[18]

Als schwach koordinierende Donorliganden L fungieren die eingesetzten Phosphine, Carbene oder Lösungsmittelmoleküle, damit freie Koordinationsstellen am Palladiumzentrum für die einzelnen Schritte des Katalysezyklus leicht verfügbar sind.

Da bisher nicht genügend experimentelle Daten zur Absicherung der Vorstellungen zum Katalysezyklus der Heck-Reaktion vorhanden sind, gibt es auch Katalysator/Ligand-Systeme, für die andere Mechanismen, wie z. B. ein Oxidationsstufenwechsel Pd(II)/Pd(IV) diskutiert wird.^[63] So wurde für die Palladacyclen als Katalysatoren eine katalytisch aktive Palladium(II)-Spezies diskutiert^[24,31], die das Arylhalogenid oxidativ addiert, jedoch haben experimentelle Untersuchungen letztendlich gezeigt, dass dieser Katalysezyklus nicht wahrscheinlich ist.^[24,180] Außerdem gibt es neuere Vorstellungen zum Mechanismus der Heck-Reaktion, die anionische Palladium(0)-Komplexe als katalytisch aktive Spezies im Katalysezyklus favorisieren, z. B. $[\text{Pd}(0)\text{L}_2\text{X}^-]$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{AcO}^-$).^[29,30,59] Diese Überlegungen sind im Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendeten „anionischen“ Palladate von besonderem Interesse.

Um die katalytische Aktivität der σ -Organylpalladate **16** und **18** in der Heck-Reaktion zu testen, wurden als gut zu kuppelnde Substrate das elektronenarme 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)ester ausgewählt. Die Ausbeute an Kupplungsprodukt (E)-4-Acetylzimtsäure-(n-butyl)ester **19** wurde mittels GC- und GC-MS bestimmt.

Die katalytische Reaktion findet in Dimethylacetamid (DMA) als Lösungsmittel bei 120 °C statt. Die verwendete Katalysatorkonzentration liegt bei 0,02 mol% für den dimeren Methylkomplex **16** und 0,04 mol% für das monomere Phenylpalladat **18**. Somit ist bei beiden Präkatalysatorkomplexen die gleiche Konzentration an potenziell katalytisch aktiven Palladiumzentren in der Katalyselösung vorhanden, was eine bessere Vergleichbarkeit ermöglicht. Die geringen Mengen der hochreaktiven Organylpalladate **16** und **18** werden mittels einer Stammlösung in THF zum Katalysesystem gegeben. Aufgrund der geringen Stabilitäten der Methyl- und Phenylkomplexe **16** und **18** fällt aus den Katalysatorstammlösungen bereits nach kurzer Zeit schwarzes Palladium als Zeichen der Zersetzung der Komplexe aus. Zur Stabilisierung der Lösungen über mehrere Tage wird deswegen eine geringe Menge Methyllithium zugesetzt. Dieses ist in der Heck-Reaktion katalytisch inaktiv und stört somit die Ergebnisse nicht. Die Reaktionsgleichung der Heck-Reaktion ist in Schema 22 dargestellt.



Schema 22 Heck-Reaktion katalysiert durch die Komplexe **16** und **18**

Die Ergebnisse der Heck-Reaktion mit den homoleptischen σ -Organylkomplexen **16** und **18** als Präkatalysatoren sind in Tabelle 14 aufgelistet. Beide Komplexe sind hochreaktive Katalysatoren, welche die zwei Substrate in Anwesenheit von Natriumacetat als Base selektiv zum (E)-4-Acetylzimtsäure-(n-butyl)ester kuppeln. Keine zusätzlichen Liganden oder Additive wie R_4NX sind notwendig, um die vollständige Kupplung der Substrate in einem kurzen Zeitraum zu katalysieren.

Komplex	Temp. [°C]	c(Kat.) [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON	TOF
16	120	0,02	0,17	65	99	3210	19250
16	120	0,02	0,33	95	99	4700	14100
16	120	0,02	1,0	>99	99	4900	4900
16	100	0,02	1,5	90	98	4400	2940
16	120	0,0002	15,0	87	100	435000	29000
18	120	0,04	0,17	42	93	975	5850
18	120	0,04	0,33	67	93	1550	4670
18	120	0,04	1,0	97	92	2230	2230

Tabelle 14 Heck-Reaktion mit den Komplexen **16** und **18**

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Selektivität: bezüglich (E)-4-Acetylzimtsäure-(n-butyl)ester; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; 6,25 mmol 4-Bromacetophenon; 6,75 mmol Acrylsäure-(n-butyl)ester; 7,0 mmol Natriumacetat; 10 ml DMA; 0,5 g Diethylenglycol-di(n-butyl)ether (IS); 1,25 μ mol **16** oder 2,5 μ mol **18**]

Das Hauptprodukt der Katalyse ist das E-Isomer des arylierten Olefins und nicht das Z- oder geminale Isomer. Dies wurde gesichert, indem ein Katalyseansatz nach der Reaktion mit halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit Methylenchlorid extrahiert wurde. Mittels Vakuumdestillation bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar kann der (E)-4-Acetylzimtsäure-(n-butyl)ester **19** als farbloses Öl isoliert und mit Massenspektrometrie sowie NMR- und IR-Spektroskopie

eindeutig charakterisiert werden. Typisch für das E-Isomer eines disubstituierten Olefins sind im Protonenresonanzspektrum die vicinalen Kopplungen der zwei trans-ständigen Protonen an der Doppelbindung. Für diese beiden Protonen werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Dubletts bei chemischen Verschiebungen von δ 7,61 und 6,45 ppm beobachtet, welche Kopplungskonstanten von $^3J_{AC} = 16,0$ Hz aufweisen. Das liegt in der Größenordnung der Kopplungskonstanten von trans-ständigen Protonen in Alkenen (cis: $^3J_{AB} = 10,0$ Hz). Im IR-Spektrum wird eine charakteristische Absorptionsbande für die Deformationsschwingung von C=C-Doppelbindungen mit zwei trans-ständigen Protonen in Estern bei 975 cm^{-1} gefunden. Die Entstehung des E-Isomers des Zimtsäureesters bei der Heck-Reaktion ist somit hinreichend bewiesen.

Tabelle 14 zeigt die hohe katalytische Aktivität der Verbindungen **16** und **18** in der Heck-Reaktion. Interessant ist, dass keine Induktionsperiode beobachtet wird. Innerhalb von 10 min werden durch 0,02 mol% des Methylkomplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** bereits 65 % der eingesetzten Substrate gekuppelt. Das entspricht einer hohen Umsatzfrequenz (TOF) von fast $20\,000\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Verringert man die Katalysatorkonzentration um das 100-fache auf 0,0002 mol% **16**, zeigt sich die hohe katalytische Aktivität des Komplexes anhand der in 15 Stunden Reaktionszeit erreichten Umsatzfrequenz von TOF $29\,000\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$, die einer Umsatzzahl (TON) von mehr als $400\,000\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}$ entspricht. Die bisher höchste beobachtete Umsatzzahl für das Substratpaar 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)ester wurde mit einem heterocyclischen Palladium(II)-Carbenkomplex erreicht und liegt bei $947\,000\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}$.^[106]

Verringert man die Reaktionstemperatur auf $100\text{ }^\circ\text{C}$, bleibt der Präkatalysator **16** trotzdem hoch aktiv. Es kommt nicht zu einer signifikanten Verringerung der Aktivität. Innerhalb von 90 min werden 90 % der Substrate mit einer Frequenz von $2940\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$ umgesetzt. Bei Raumtemperatur ist der Komplex **16** allerdings inaktiv bei der katalytischen Heck-Reaktion.

Der Phenylkomplex $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** zeigt eine etwas geringere Aktivität in der Heck-Reaktion als der Methylkomplex **16**. In den ersten 10 min der Katalyse wird eine Umsatzzahl von TON $975\text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}$ erreicht, die mehr als dreimal kleiner ist als die des Methylkomplexes **16**. Die hohen Selektivitäten von über 98 %, die mit dem Methylkomplex erreicht werden, findet man für den Phenylkomplex **18** nicht. Hier liegt die Selektivität nur bei 92 %, da bei Nebenreaktionen Zweifacharylierungsprodukte entstehen.

Beide Verbindungen zeigen also sehr gute bis gute Aktivitäten als Katalysatoren in der Heck-Reaktion. Die Entstehung von Palladium Schwarz wird für die homoleptischen σ -Organyl-Palladium(II)-Komplexe **16** und **18** während der Heck-Reaktion nicht beobachtet. Da für die

Stammlösung der Komplexe **16** und **18** in THF eine derartige Zersetzungsreaktion festgestellt wurde, kann vermutet werden, dass es zu Umwandlungen der Präkatalysator-komplexe in der Katalyselösung kommt. Die dabei gebildeten, katalytisch aktiven Palladium-Spezies werden nach Beendigung der Katalyse nicht zersetzt, sondern bleiben katalytisch aktiv. Gibt man nach über einer Stunde Reaktionszeit, in der die gesamte ursprüngliche Menge der Substrate gekuppelt wurde, erneut 3,5 mmol 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)ester zum Katalysesystem, können weitere Kupplungsreaktionen beobachtet werden. Die in Tabelle 14 aufgeführten Umsatzzahlen (TON) entsprechen somit nicht den maximal erreichbaren und können noch erhöht werden. Chloraromaten werden mit beiden Komplexen in der Heck-Reaktion nicht aktiviert.

4.3.1 Mechanistische Aspekte der katalytischen Aktivität der σ -Organylpalladate in der Heck-Reaktion

Die hohe Aktivität der homoleptischen Methyl- und Phenylpalladate **16** und **18** in der Heck-Reaktion sind bemerkenswert, da keine aktivierenden und stabilisierenden, zur π -Rückbindung befähigten Liganden im Katalysesystem involviert sind. Wie in diesem Fall die Stabilisierung des Oxidationsstufenwechsels Pd(0)/Pd(II) im Katalysezyklus erfolgt, ist dabei offen. Auch über die genaue Struktur der katalytisch aktiven Spezies, die sich aus den homoleptischen Palladium(II)- σ -Organylkomplexen **16** und **18** bilden, können nur Vermutungen angestellt werden. Aufgrund der geringen Katalysatorkonzentration werden keine Produkte gefunden, die Methyl- bzw. Phenylgruppen aus den Präkatalysatoren enthalten und so Rückschlüsse auf den Ablauf der Katalyse geben könnten. Das Fehlen einer Induktionsperiode zeigt, dass die katalytisch aktiven Spezies aus den Komplexen **16** und **18** sehr schnell gebildet werden.

In der Literatur wird dem Acetat-Anion eine entscheidende Rolle in der Katalyse zugesprochen. Bei den in der Heck-Reaktion aktiven, langzeitstabilen Palladacyclen, die aus Palladium(II)acetat und Tris(o-tolyl)phosphin gebildet werden, kommt es bereits zu Beginn der Katalyse zu einem Acetat/Halogenid-Austausch mit dem Halogenid des Substrats.^[40] Untersuchungen des „in-situ“ Katalysatorsystems Palladium(II)acetat/PPh₃ geben Hinweise auf einen anionischen [Pd(0)(PPh₃)₂(OAc⁻)] Komplex als katalytisch aktive Spezies.^[30] Eine weitere Schlüsselrolle in diesem Katalysesystem spielt eine [ArPd(II)(OAc)(PPh₃)₂]-Spezies, bei der das ursprünglich oxidativ addierte Halogen (X) aus dem Arylhalogenid (ArX) in die Lösung abdissoziiert. NMR-Untersuchungen und DFT-Berechnungen demonstrieren, dass die vorgeschlagene, trikoordinierte, anionische Palladium(0)-Spezies [Pd(0)L₂X]⁻ in der Heck-Reaktion durchaus die aktive Spezies sein kann, obwohl die Bindungsenergie zwischen Palladium und dem anionischen Liganden nicht sehr stark ist.^[29]

Nicht unerwähnt sollte bleiben, dass auch Palladium(II)acetat in Abwesenheit von Phosphinliganden ein effizienter Katalysator in der Heck-Reaktion ist, obwohl P-Liganden Palladium stabilisieren und die katalytische Aktivität beeinflussen. 4-Bromacetophenon wird mit Styrol zum 4-Acetylstilben unter Verwendung von reinem Palladium(II)acetat mit einer Umsatzzahl von 560 000 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹ gekuppelt.^[171] Die Kupplung von Styrol mit verschiedenen anderen Arylbromiden erfolgt mit Palladium(II)acetat und Kaliumphosphat als Base mit Umsatzzahlen > 1000 mol (Produkt)*mol (Katalysator)⁻¹.^[63] In diesen phosphinfreien Katalysatorsystemen werden Palladium-Nanoteilchen, die bei einer Palladiumkonzentration zwischen 0,01-0,1 mol% in-situ erzeugt werden und mit Transmissionselektronenmikroskopen nachgewiesen werden können, für die katalytische Aktivität verantwortlich gemacht.^[58] Aus diesen kolloidalen Reservoiren, die durch Lösungsmittelmoleküle oder NaBr stabilisiert werden, könnten dann einzelne Palladium(0)-Teilchen herausgelöst werden und oxidativ das eingesetzte Arylhalogenid addieren, wobei zweifach negativ geladene [Aryl-Pd(II)X₃]²⁻-Spezies entstehen könnten.^[59] Solche komplexen Prozesse, die unter Beteiligung kolloidaler Palladium-Cluster verlaufen, verwischen die Grenze zwischen homogener und heterogener Katalyse.^[181,182]

Da im oben untersuchten Katalysesystem der Heck-Reaktion mit den σ -Organylkomplexen **16** und **18** keine Phosphine oder ähnliche Liganden vorhanden sind und die Pd-C-Bindungen sehr reaktiv sind, könnte mit dem im Überschuss zugegebenen Natriumacetat eine katalytisch aktive Spezies entstehen, die der aus Palladium(II)acetat gebildeten ähnelt. Da aber der Methylkomplex **16** eine höhere Umsatzfrequenz und Selektivität in der Katalyse hervorruft als der Phenylkomplex **18** und die beobachteten Umsatzzahlen höher sind als für reines Palladium(II)acetat, müssen die Methyl- und Phenylliganden noch eine entscheidende Rolle bei Bildung der katalytisch aktiven Spezies spielen. Schema 23 verdeutlicht drei mögliche Bildungswege katalytisch aktiver Spezies aus den Präkatalysatorkomplexen **16** und **18**.

Die Bildung einer katalytisch aktiven Palladium(0)-Spezies aus den Palladium(II)- σ -Organylkomplexen **16** und **18** könnte erfolgen, indem im Katalysesystem die kinetische Instabilität der Pd-C-Bindungen zur Abspaltung von zwei Äquivalenten R-Li (R = Me, Ph) aus den Palladaten führt. Die freien Koordinationsstellen der entstehenden, koordinativ ungesättigten R₂Pd(II)-Spezies könnten durch Substanzen im Katalysesystem besetzt werden, die sowohl σ,π -Donor- als auch π -Akzeptoreigenschaften besitzen, z. B. das Olefin, Dimethylacetamid (DMA) oder Natriumacetat. Anschließend wäre eine Insertion des Alkens in eine der verbleibenden Pd-C-Bindungen denkbar, wie sie auch zur Bildung der aktiven Palladium(0)-Spezies bei [(CH₃)PdCl(carben)₂]-Komplexen diskutiert wird.^[169] Die nach einer β -Hydrideliminierung des Alkens entstehende Palladiumspezies wäre ein R-PdL₂-H-Komplex, der nach reduktiver Eliminierung ein fast „nacktes“ Palladium(0)-Zentrum bilden

Unabhängig von den Hypothesen über die tatsächlich vorliegende Katalysatorspezies bei der Heck-Reaktion sind sowohl das homoleptische Tetralithium-octamethylpalladat **16** als auch das Dilithium-tetraphenylpalladat **18** hoch aktive und selektive Präkatalysatoren. Sie kuppeln die Substrate mit einer hohen Umsatzfrequenz, ohne dass eine Induktionsperiode zu beobachten ist. Die katalytisch aktive Spezies ist langzeitstabil und der Zusatz von π -Akzeptorliganden ist für die hohen, erreichten Umsatzzahlen nicht notwendig.

4.4 Katalytische Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit homoleptischen Nickel(II)- σ -Organometallverbindungen

Die katalytische Kumada-Corriu-Kreuzkupplung war bereits Gegenstand der Untersuchungen zum katalytischen Potenzial der Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe **1** - **5** in Kapitel 2. Es stellte sich heraus, dass die dinuclearen Nickel(II)-Komplexe aktive und selektive Katalysatoren in dieser C-C-Knüpfungsreaktion sind und dass der sterische Anspruch der aromatischen Substituenten des chelatisierenden Oxalamidinat-Brückenliganden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion hat.

Der dinucleare Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **1** ist der Ausgangsstoff zur Darstellung der homoleptischen σ -Organyl-nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17**. Diese, zu den homoleptischen Methyl- und Phenylpalladaten **16** und **18** analogen Nickelverbindungen, könnten daher ebenfalls katalytisch aktiv in einer C-C-Knüpfungsreaktion sein. In ersten Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe hat der Methylkomplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** eine hohe katalytische Aktivität bei der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen 4-Bromtoluol und Mesitylmagnesiumbromid gezeigt, so dass angenommen werden kann, dass vielleicht auch die Aktivierung von Chlor- oder Fluoraromaten mit diesem Komplex möglich wäre.^[57] Die katalytische Aktivität des Phenylkomplexes $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** wurde noch nicht untersucht. Vergleichende Untersuchungen zum Methylkomplex **15** erscheinen daher nicht nur notwendig, sondern insbesondere unter mechanistischen Aspekten interessant.

Die Kumada-Corriu-Kreuzkupplung wurde ursprünglich für die selektive und katalytische Kreuzkupplung zwischen einem Aryl- oder Vinylhalogenid und einem Grignardreagenz beschrieben.^[83,84] Einschränkungen bestehen hinsichtlich der hohen Polarität der Arylmagnesiumverbindungen, die einige funktionelle Gruppen nicht tolerieren. Gegenwärtig stellt die Alkyl-Alkyl-Kupplung zwischen zwei sp^3 -Zentren die größte Herausforderung der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung dar.^[36] Der allgemein anerkannte Katalysezyklus dieser C-C-Knüpfungsreaktion wurde bereits in Kapitel 2 in Schema 4 dargestellt. Er beinhaltet die Bildung einer katalytisch aktiven Nickel(0)-Spezies, die nach oxidativer Addition des

Arylhalogenids eine Transmetallierung mit dem aromatischen Grignard-Substrat eingeht und nach der reduktiven Eliminierung des Biaryls vom Bis(aryl)-nickel(II)-Komplex zurückgebildet wird.^[83] Gebräuchliche Katalysatoren für diese Reaktion basieren hauptsächlich auf Nickel-Komplexen. Nickel(II)-Phosphinkatalysatoren wie $(\text{dppf})_2\text{NiCl}_2$ und $(\text{dmpe})_2\text{NiCl}_2$ finden genauso Anwendung wie $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PCy}_3$.^[35,83,183] Eine Steigerung der Umsätze erfolgt, wenn NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$ oder $\text{Ni}(\text{COD})_2$ statt mit Phosphinliganden mit 1,3-Butadienen als Liganden eingesetzt werden.^[184] Einige Palladiumkomplexe als Katalysatoren der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung sind ebenfalls bekannt, z. B. Palladacyclen und N-heterocyclische Carbenkomplexe,^[41] Systeme basierend auf $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{Imidazoliumsalz}$ ^[185] oder Palladium(II)acetat mit Tricyclohexylphosphin.^[186,187] Die beobachtete Aktivität bleibt aber hinter denen der Nickelkatalysatoren zurück, außerdem benötigen sie meist hohe Temperaturen, die Selektivitätsprobleme zur Folge haben. Die homoleptischen Methyl- und Phenylpalladate $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** und $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** sind in der Kreuzkupplungsreaktion zwischen Arylhalogeniden und aromatischen Grignard-Reagenzien jedoch inaktiv.

Wie schon bei der Heck-Reaktion mit den σ -Organylpalladaten **16** und **18** tritt auch bei der Kreuzkupplung mit den σ -Organylnickolaten $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** das Phänomen auf, dass keine zusätzlichen π -Akzeptorliganden vorhanden sind, die das im Katalysezyklus gebildete Nickel(0)-Zentrum stabilisieren könnten. Ähnliche Katalysatorsysteme, bei denen zusätzliche stabilisierende oder selektivitätssteuernde Neutralliganden wie Phosphine, Carbene oder 1,3-Butadiene fehlen, sind bisher kaum untersucht.^[60,188-190] Ein Beispiel, bei dem keine zusätzlichen, steuernden Liganden erforderlich sind, ist die Kumada-Corriu-Kreuzkupplung von Arylchloriden und -tosylaten mit billigen und leicht zugänglichen Eisen(II)-Salzen als Katalysatoren.^[188] Die aktive Katalysatorspezies ist ein dianionisches Fe^{2-} -Zentrum, das einen $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$ -Komplex mit dem Grignard-Substrat bildet und im Katalysezyklus die Oxidationsstufen $\text{Fe}(-2)/\text{Fe}(0)$ durchläuft. Für eine andere nickelkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktion, die 1,4-Polymerisation von Butadien, werden homoleptische, kationische Polybutadienyl(butadien)nickel(II)-Spezies als aktive Katalysatoren diskutiert, die ohne Beteiligung zusätzlicher Liganden nur durch das organische Substrat selbst stabilisiert werden.^[60,189] Ein weiteres aktuelles Beispiel ist die nickelkatalysierte Dreikomponentenkupplung von Dimethylzink, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen, die mit Bis(acetylacetonato)nickel(II) als Katalysator erfolgt. Als aktive Katalysatorspezies wird hierfür ebenfalls ein mit Substraten stabilisiertes Nickel(0)-Zentrum postuliert.^[190]

Ein von *Herrmann* verwendetes Katalysatorsystem, bestehend aus Bis(acetylacetonato)nickel(II) und Imidazoliumsalzen, kuppelt bei Raumtemperatur nicht nur Arylchloride mit

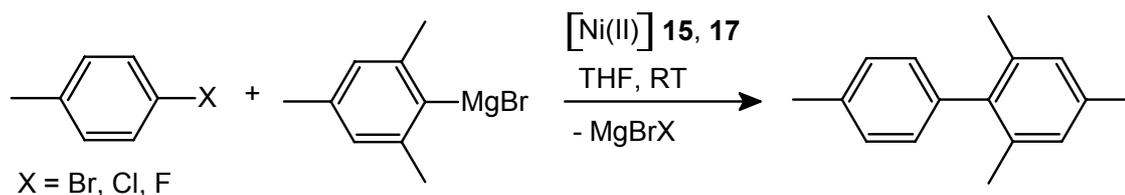
Grignard-Verbindungen in hohen Ausbeuten und sehr guten Selektivitäten, sondern aktiviert darüber hinaus auch die bisher inerten Arylfluoride für diese Kreuzkupplungsreaktion.^[16,86]

Mit dem Katalysatorsystem NiCl₂/1,3-Butadien gelang später auch die Kupplung von Arylfluoriden mit Aryl- oder Alkyl-Grignard-Reagenzien bei Raumtemperatur.^[17]

Die in unserer Arbeitsgruppe bereits beobachtete hohe katalytische Aktivität des Methyl-niccolats [Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **15** in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen dem sterisch anspruchsvollen Mesitylmagnesiumbromid und dem elektronenreichen und daher unreaktiveren Brom- bzw. Chlortoluol scheint die Möglichkeit der Aktivierung von Fluortoluol mit diesem Präkatalysatorkomplex in erreichbare Nähe zu rücken.^[57] Um die unreaktiven C-F-Bindungen aktivieren zu können, ist ein elektronenreiches Metallzentrum notwendig.^[191,192] Ein niedervalentes Nickel(0)-Zentrum mit σ -Donorliganden, wie Phosphenen oder Carbenen besitzt diese Eigenschaft und aktiviert zumindest stöchiometrisch C-F-Bindungen.^[193,194] Die Methyl- und Phenylliganden der Nickel(II)-Komplexe **15** und **17** sind sogar noch stärkere σ -Donorliganden, können aber vermutlich durch die hohe Reaktivität der Ni-C- σ -Bindungen das katalytisch aktive Nickelzentrum schlecht stabilisieren.

4.4.1 Ergebnisse der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Komplexen [Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] und [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄]

In Anlehnung an die bereits erfolgten Untersuchungen wurden für die Testreaktion der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Präkatalysatoren [Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **15** und [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **17** das sterisch anspruchsvolle Mesitylmagnesiumbromid und p-Tolylhalogenid als Substrate ausgewählt. Diese Reaktion ist in Schema 24 dargestellt.



Schema 24 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Nickel(II)-Komplexen **15** und **17**

Das bisher einzige Beispiel der Aktivierung von C-F-Bindungen und gleichzeitig der aktivste Katalysator der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Arylmagnesiumbromid ist das Katalysatorsystem Ni(acac)₂/Imidazoliumsalz von *Herrmann*.^[16] Um die Aktivitäten der hier verwendeten homoleptischen mono- und dinuclearen σ -Organylniccolate **15** und **17** mit denen der bisher aktivsten Nickelkatalysatoren dieser Reaktion vergleichen zu können, wurde die Katalysatorkonzentration für die Kupplungen der p-Tolylbromide, -chloride

und -fluoride entsprechend angepasst. Dadurch ergibt sich für die Kupplungsreaktion des 4-Chlortoluols eine Präkatalysatorkonzentration von 3 mol% [Ni] und für die Aktivierung des 4-Fluortoluols eine Konzentration von 5 mol% [Ni].

Die Produkte der Kreuzkupplungsreaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid und p-Tolylhalogenid sind in Abbildung 29 dargestellt.

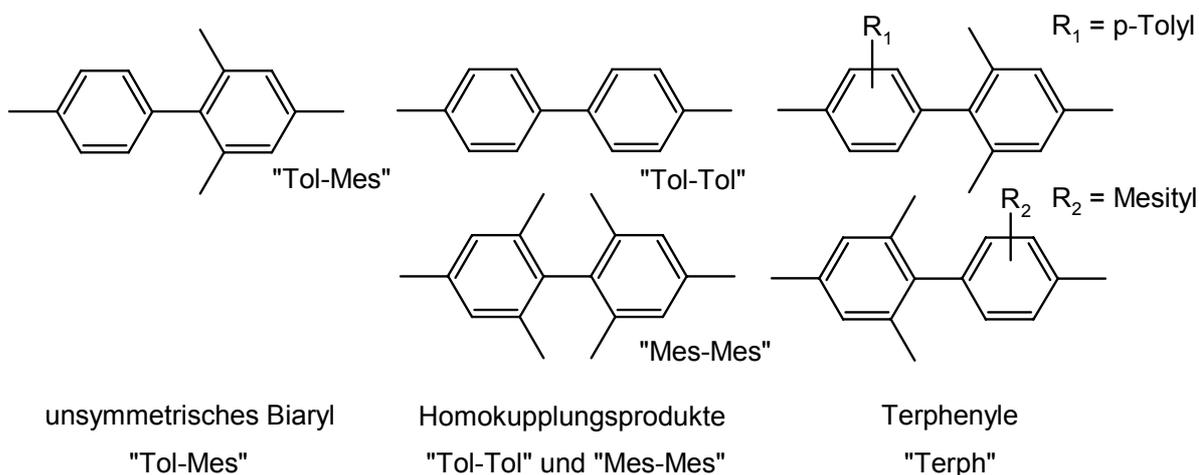


Abbildung 29 Produkte der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit den Komplexen **15** und **17**

Neben 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl („Tol-Mes“) als gewünschtem Kreuzkupplungsprodukt können mögliche Nebenprodukte durch Homokupplungsreaktionen der Substrate entstehen. Dies sind: 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) und 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl („Mes-Mes“) sowie Terphenyle („Terph“), die aus radikalischen Prozessen resultieren.

Die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen mit den Komplexen **15** und **17** sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Werte der Umsätze und Ausbeuten der vom Methylkomplex **15** katalysierten Reaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol wurden der Dissertationsschrift von *Stollenz* (FSU Jena, 2003) entnommen und für Vergleichszwecke in die Tabelle aufgenommen.^[57]

Es kann festgestellt werden, dass nicht nur der Nickel(II)-Methylkomplex **15**, sondern auch der Nickel(II)-Phenylkomplex **17** sowohl Bromtoluol als auch Chlortoluol für die Kreuzkupplung aktivieren. Eine Induktionsperiode in dieser katalytischen Reaktion wird für beide Komplexe nicht beobachtet. Für die Kupplung des Arylchlorids sind jedoch längere Reaktionszeiten bei höheren Katalysatorkonzentrationen notwendig. Bemerkenswert ist, dass die stabile C-F-Bindung des 4-Fluortoluols durch den Komplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** für die Kreuzkupplungsreaktion aktiviert wird. Die beobachteten Selektivitäten mit den Präkatalysatoren **15** und **17** sind für das 4-Chlortoluol und 4-Fluortoluol geringer als die Selektivitäten des Nickel(II)/Imidazoliumsalz-Systems von *Herrmann*.^[86]

Komplex	c(Kat.) [mol%]	X	t [h]	T [°C]	U [%]	S [%]	TON „Tol-Mes“	TON „Tol-Tol“	TON „Terph“	TON „Mes-Mes“
15 ^[57]	0,2	Br	4	20	93	91	425	10	12,5	6
15 „in-situ“	0,2	Br	24	20	98	93	456	6	13	5
17	0,2	Br	24	20	93	94	437	11	4	0
1	0,2	Cl	24	20	32	63	101	13	21	20
15	1,5	Cl	24	20	96	48	31	12	5,5	5
17	2,0	Cl	24	20	99	56	28	5,5	6	3,5
15	2,5	F	26,5	20	88	38	13,5	8,5	3	2
15	2,5	F	26,5	0	95	58	22	7	1	1
15	2,5	F	26,5	-25	54	51	11	4,5	0,5	0

Tabelle 15 Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid und *p*-Tolylhalogenid mit den Komplexen **15** und **17**

[U = Umsatz: Menge umgesetztes *p*-Tolylhalogenid; S = Selektivität: bezüglich 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); „Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „Terph“ = Terphenyle; „Mes-Mes“ 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl;

1,0 Äquivalente *p*-Tolylhalogenid (Halogen X = Br, Cl, F); 1,0 Äquivalente Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); THF; 0,7 g *n*-Decan (IS)]

4.4.2 Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Bromtoluol

Tabelle 15 zeigt, dass die Kupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol am schnellsten mit Komplex **15** als Präkatalysator erfolgt. Bei einer Konzentration von 0,2 mol% des entsprechenden homoleptischen Methylniccolats $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** sind bereits nach vier Stunden 85 % der Substrate zum unsymmetrisch substituierten 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl gekuppelt worden. Die Selektivität liegt bei 91 %. Als Nebenprodukte treten sowohl die Homokupplungsprodukte „Tol-Tol“ und „Mes-Mes“ als auch Terphenyle auf. Verwendet man das Tetraphenylniccolat **17** als Präkatalysator erfolgt die Kupplung des 4-Bromtoluols langsamer, jedoch wird mit einer höheren Selektivität von 94 % nach 24 Stunden Reaktionszeit ebenfalls fast vollständiger Umsatz der Substrate beobachtet. Durch die mononucleare Struktur des Phenylkomplexes $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** ist die Konzentration an potenziell katalytisch aktiven Nickelzentren nur halb so groß wie bei Verwendung des dinuclearen Methylkomplexes **15**. Dies könnte eine mögliche Ursache der festgestellten geringeren Kupplungsgeschwindigkeit sein, was den direkten Vergleich erschwert.

Die Darstellung von $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** erfolgt ausgehend vom dinuclearen Oxalamidinatkomplex **1** durch Umsetzung mit acht Äquivalenten Methyllithium. Verwendet man die dabei entstehende, klare gelbe Lösung mit dem Komplex **15** „in-situ“ als Katalysatorlösung, ohne den σ -Organylkomplex zu isolieren, wird ebenfalls hohe katalytische Aktivität bei guter Selektivität beobachtet. Der zeitabhängige Verlauf der Ausbeuteentwicklung der drei Katalysatorsysteme **15**, **17** und **15** „in-situ“ ist graphisch in Abbildung 30 dargestellt. Zum Vergleich enthält dieses Diagramm den Graphen der Ausbeuteentwicklung für den dinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex **1** als Katalysator, der sowohl der Ausgangsstoff für die drei hier untersuchten Präkatalysatoren als auch der katalytisch aktivste der in Kapitel 2 untersuchten Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexe **1** - **5** ist.

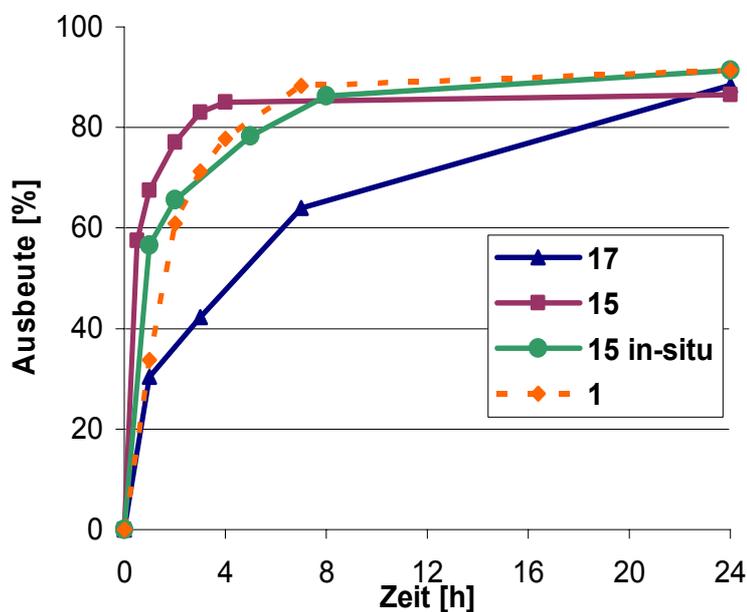


Abbildung 30 Ausbeute-Zeit-Diagramm der Kupplung von Mesitylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol mit den Komplexen **15**, **17**, **15** „in-situ“ und **1**

Die unterschiedlichen Kupplungsgeschwindigkeiten der drei σ -Organylkomplexe **15**, **17** und **15** „in-situ“ erkennt man besonders deutlich in den ersten Stunden der Kreuzkupplungsreaktion, wie den Graphen in Abbildung 30 und den Umsatzzahlen nach einer Stunde Reaktionszeit aus Tabelle 16 zu entnehmen ist.

Der „in-situ“ eingesetzte Katalysator **15** [TON: 282 mol (Produkt)/mol (Katalysator)] erreicht in der ersten Stunde der Katalyse zwar nicht ganz die hohe Umsatzzahl des isolierten Komplexes **15** [TON: 336 mol (Produkt)/mol (Katalysator)], er ist aber deutlich aktiver als der dinucleare Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex **1** [TON: 170 mol (Produkt)/mol (Katalysator)]. Daraus kann geschlossen werden, dass die aus der Lösung des mit acht Äquivalenten

Methylolithium umgesetzten Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexes **1** erzeugte aktive Katalysatorspezies dem aktiven Katalysator des Methylniccolats **15** ähnlicher ist, als dem des Nickel(II)-Oxalamidinat **1**. Die katalytische Aktivität des einfach zu synthetisierenden und gut handhabbaren Oxalamidinatkomplexes **1** kann also stark erhöht werden, wenn vor der katalytischen Reaktion eine Umsetzung mit Methylolithium erfolgt, wobei die Isolierung des entstehenden, pyrophoren, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexes **15** zum Erreichen hoher Umsatzzahlen nicht notwendig ist. Das in der „in-situ“ Lösung des Komplexes **15** noch vorhandene Dilithiumoxalamidinat, welches mit in die Katalyselösung gelangt, hat kaum Einfluss auf die katalytische Aktivität des Systems. Obwohl ein stabilisierender Einfluss des N,N-Chelatliganden im Katalysezyklus vorstellbar wäre, führt die Anwesenheit dieses Liganden nur zur leichten Verringerung der katalytischen Aktivität bei der Kreuzkupplung. Mit anderen Worten, die Nickel(II)-Komplexe mit σ -gebundenen Organylliganden sind katalytisch aktiver in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung als der Nickel(II)-Oxalamidinatkomplex **1**.

Komplex	Zeit [h]	TON [mol (Produkt)/mol (Kat.)]
15	1	336
17	1	150
15 „in-situ“	1	282
1	1	170

Tabelle 16 Umsatzzahlen der Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Bromtoluol nach einer Stunde Reaktionszeit

Die in Tabelle 15 angegebenen Umsatzzahlen (TON) sind nicht die maximal erreichbaren unter optimierten Reaktionsbedingungen. Die aktive Katalysatorspezies ist nach vollständiger Kupplung der Substrate weiterhin katalytisch aktiv. Wird nach dem kompletten Umsatz der ursprünglichen Substratmenge weiteres Substrat zur Katalyselösung gegeben, erfolgt erneut die Kupplung der Reaktionspartner. So kann z. B. die in Tabelle 15 angegebene Umsatzzahl für den Methylkomplex **15** (TON 425 mol (2,4,4'-Tetramethylbiphenyl)/mol (Katalysator)) durch weitere Substratzugabe auf 690 mol (Produkt)/mol (Katalysator) erhöht werden.

4.4.3 Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Chlortoluol

Tabelle 15 ist zu entnehmen, dass die Katalysatorkonzentration für die schwieriger zu aktivierende C-Cl-Bindung auf 1,5 mol% für den dinuclearen Komplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und auf 2,0 mol% für den mononuclearen Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** erhöht wurde.

Innerhalb von 24 h wird mit beiden Komplexen ein vollständiger Umsatz des eingesetzten 4-Chlortoluols erreicht. Der Ausgangskomplex **1** zur Darstellung der σ -Organylniccolate **15** und **17** kann 4-Chlortoluol ebenfalls für die Kreuzkupplung aktivieren.

Die Selektivitäten dieser Reaktion sind weniger gut. Sie liegen bei knapp 50 % für Komplex **15** und bei 56 % für den Phenylkomplex **17**. Einen hohen Anteil nehmen die Produkte der Homokupplungsreaktionen ein. Mit dem Methylkomplex **15** werden 18 % 4,4'-Dimethylbiphenyl „Tol-Tol“ und 8 % Terphenyle gebildet. Die Ausbeuten des Homokupplungsproduktes „Tol-Tol“ (11 %) sind für den Phenylkomplex **17** etwas geringer, dafür steigt die Menge der gebildeten Terphenyle (12 %) gegenüber Komplex **15** an.

Die Kupplungsgeschwindigkeit ist für beide Systeme ähnlich. Wie das Ausbeute-Zeit-Diagramm in Abbildung 31 zeigt, sind mit beiden Präkatalysatorkomplexen nach 10 Minuten bereits über 20 % des unsymmetrisch substituierten 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyls entstanden. Nach vier Stunden werden Umsätze an 4-Chlortoluol von über 70 % erreicht.

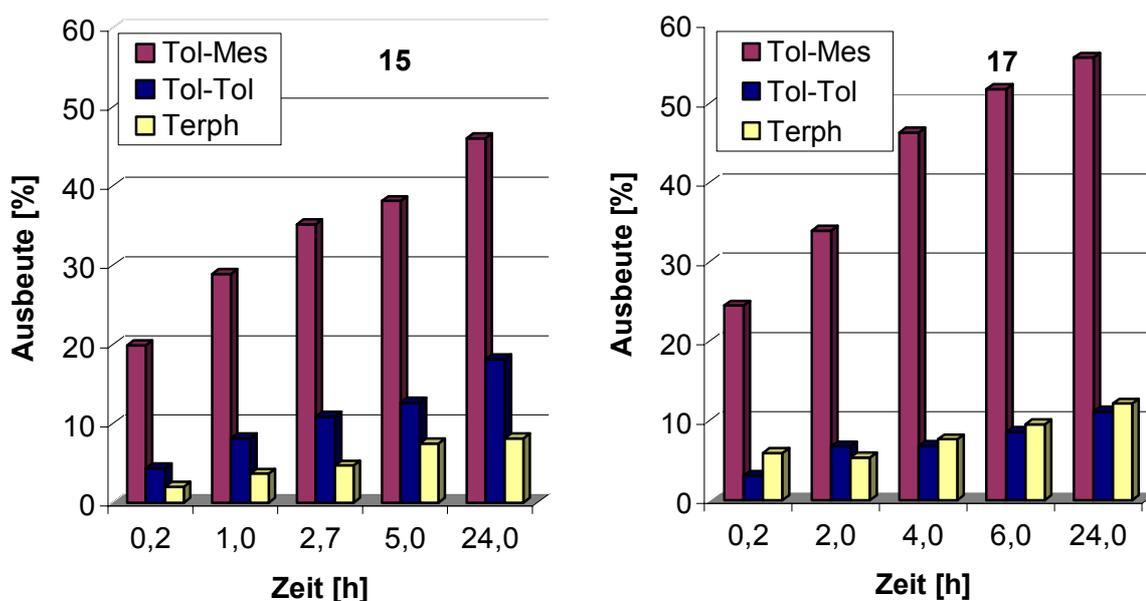


Abbildung 31 Ausbeute-Zeit-Diagramme der Kupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Chlortoluol mit den Komplexen **15** und **17**

[„Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl, „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl, „Terph“ = Terphenyle]

Die mit einem Ni(acac)₂/Imidazoliumsalz-Katalysatorsystem erreichten Umsätze sind ähnlich, jedoch liegen die Selektivitäten für das Substratpaar Mesitylmagnesiumbromid/4-Chlortoluol bei über 95 % und sind damit signifikant höher.^[86]

4.4.4 Kreuzkupplung von Mesitylmagnesiumbromid mit 4-Fluortoluol

Die sehr stabile C-F-Bindung von 4-Fluortoluol kann mit dem Methylkomplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** als Katalysator in der Kreuzkupplungsreaktion aktiviert werden. Die durchgeführten Umsetzungen mit 2,5 mol% des Präkatalysators sind in Tabelle 15 aufgeführt. Erfolgt die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Mesitylmagnesiumbromids mit dem 4-Fluortoluol bei Raumtemperatur, wird in 26,5 Stunden ein Umsatz von 88 % des 4-Fluortoluols beobachtet. Die Selektivität dieser Reaktion ist jedoch gering und liegt bei 40 %. Es entstehen Homokupplungsprodukte in erheblichen Mengen und auch Terphenyle werden gebildet, was auf radikalische Mechanismen schließen lässt. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur drängt diese Nebenreaktionen zugunsten der Kreuzkupplung zurück. Das Diagramm in Abbildung 32 zeigt die temperaturabhängige Produktverteilung von 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl („Tol-Mes“), 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) und der Terphenyle („Terph“) bei der Kreuzkupplung zwischen dem fluorierten Arylhalogenid und Mesitylmagnesiumbromid mit 2,5 mol% Komplex **15** nach 26,5 h.

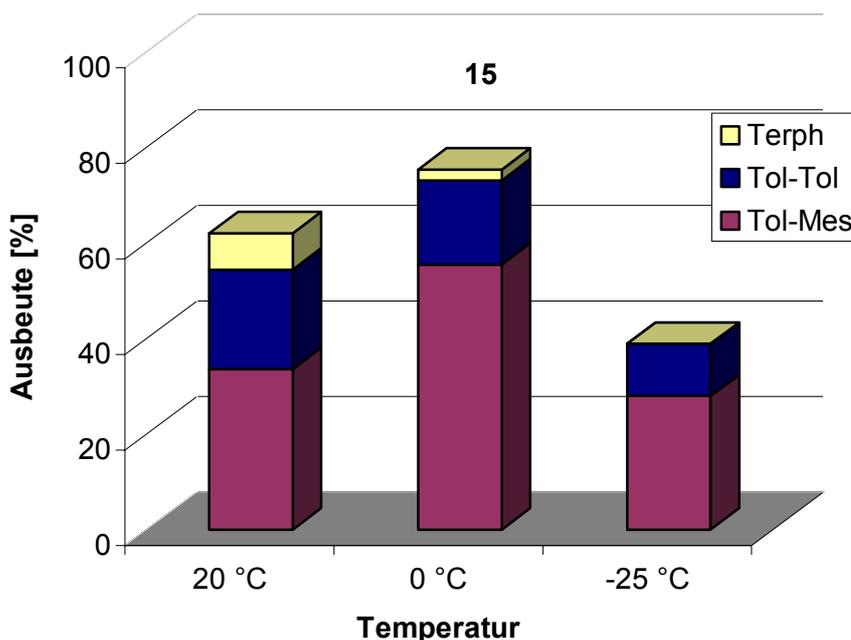


Abbildung 32 Produktverteilung bei der Kreuzkupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Fluortoluol mit Komplex **15**

[„Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl, „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl, „Terph“ = Terphenyle]

Bei 0 °C beträgt die Selektivität der Katalyse 58 % und es werden kaum noch Terphenyle beobachtet. Die Ausbeute an 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl beträgt 55 %. Dieser Wert ähnelt

dem des bisher einzigen bekannten Katalysatorsystems, welches in der Lage ist, C-F-Bindungen zu aktivieren. Für das Ni(acac)₂/Imidazoliumsalz-Katalysatorsystem (5 mol% [Ni]) wird eine Ausbeute von 65 % nach 18 h Reaktionszeit für dieses Substratpaar angegeben.^[16] Wird die Temperatur auf -25 °C erniedrigt, werden zwar ebenfalls die unerwünschten Nebenreaktionen zurückgedrängt, aber die Ausbeute an Kreuzkupplungsprodukt wird durch die temperaturbedingte langsame Reaktionsgeschwindigkeit mit 28 % nach 26,5 Stunden ebenfalls erniedrigt.

4.5 Mechanistische Aspekte der Kreuzkupplung mit den σ -Organyniccolaten

Die beobachtete katalytische Aktivität der σ -Organyniccolate **15** und **17** ist bemerkenswert, da sie im Gegensatz zu typischen Katalysatorsystemen der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung keine zusätzlichen Neutralliganden enthalten, wie N-heterozyklische Carbene oder Phosphine. Diesen werden die Eigenschaften zugesprochen, die eventuell im Katalysezyklus gebildeten Nickel(0)-Spezies zu stabilisieren oder für die Langzeitstabilität der Katalysatoren verantwortlich zu sein. Für das Substratpaar Mesitylmagnesiumbromid/4-Bromtoluol wurde gezeigt, dass zusätzliche N,N-Chelatliganden keinen vorteilhaften aktivierenden oder stabilisierenden Einfluss auf die Katalyseaktivität der hier verwendeten Nickel(II)- σ -Organynikkomplexe ausüben. Die Verbindung **15** ist sogar eindeutig aktiver in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung als z. B. der dinucleare Nickel(II)-N,N-Chelatkomplex **1**. Ein tieferer Einblick in die Prozesse, die während der Katalyse mit den homoleptischen σ -Organyniccolaten **15** und **17** ablaufen, wäre für die Erklärung der hohen katalytischen Aktivität dieser ungewöhnlichen Präkatalysatorkomplexe sehr interessant. Die relativ langsame Kupplungsreaktion des Grignard-Reagenzes mit 4-Chlortoluol und die dabei verwendbaren hohen Katalysatorkonzentrationen an [Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **15** und [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **17** sollten es ermöglichen, durch zeitabhängige Messungen möglichst viele Produkte, die während der Katalyse entstehen, zu analysieren und damit Aussagen über die primären Schritte der Kreuzkupplung mit diesen Katalysatoren treffen zu können.

4.5.1 Der Komplex [Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] als Präkatalysator

Wenn man die bei der Reaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Chlortoluol am Methylkomplex **15** (1,5 mol%) entstehenden Produkte mittels GC und GC-MS in bestimmten Zeitintervallen analysiert, fällt die Bildung von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“) auf. Neben dem offenkundigen Transfer der Methylgruppen des Katalysatorkomplexes **15** zum Grignard-Substrat erfolgen weitere Reaktionen: die eigentliche Kreuzkupplungsreaktion zum

Produkt 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl „Tol-Mes“ und die Bildung der Homokupplungsprodukte 4,4'-Dimethylbiphenyl „Tol-Tol“ und 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl „Mes-Mes“. In geringen Mengen werden Terphenyle „Terph“ gebildet, ein Hinweis auf radikalische Prozesse in der Katalyselösung. Tabelle 17 enthält die Umsatzzahlen dieser Reaktionen nach definierten Zeitintervallen.

t [min]	Umsatz [%]	TON „Tol-Mes“	TON „Tol-Tol“	TON „Mes-Mes“	TON „Terph“	TON „TMB“	Methyl- gruppen [%]
10	32	13	3	2	1,5	4,8	60
30	45	17	4,5	3	2,5	5,4	68
90	56	20	6	3	3	6,2	78
210	69	24	7,5	3	4	6,4	80
390	81	27,5	9,5	3,5	4,5	6,4	80
1440	96	31	12	5	5,5	6,4	80

Tabelle 17 Produktverteilung der Reaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Chlortoluol mit 1,5 mol% **15**

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Chlortoluol; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); Methylgruppen: Menge der mit Substraten gekuppelten Methylgruppen von **15**; „Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „Mes-Mes“ = 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl; „Terph“ = Terphenyle; 11,3 mmol 4-Chlortoluol; 11,4 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 17,9 ml THF; 1,9 g n-Decan (IS); 0,17 mmol **15**; T = 20 °C]

Deutlich ist in Tabelle 17 zu erkennen, dass die Kupplung der Methylgruppen des Katalysatorkomplexes mit dem Grignard-Reagenz stoppt, nachdem ca. 80 % der Methylgruppen transferiert wurden. Das entspricht etwa drei von vier Methylgruppen, die an ein Nickelzentrum in Komplex **15** koordiniert sind. Nach ca. 90 Minuten Reaktionszeit ist diese Übertragung beendet und der Katalysator bleibt weiterhin aktiv. Es kommt nach wie vor zu Kreuzkupplungsreaktionen sowie Homokupplungen der Substrate. Eine Methylgruppe pro Nickelzentrum könnte demzufolge noch in der aktiven Katalysatorspezies enthalten sein, denn sie wird nicht auf eines der Substrate übertragen. Die vielleicht erwartete Kupplung der Methylgruppen mit dem p-Tolyhalogenid zum p-Xylol wird nur in der Größenordnung von < 1 % beobachtet.

Verfolgt man die ersten Minuten dieser Reaktion noch genauer und verringert man dabei die Kupplungsgeschwindigkeit durch Erniedrigung der Temperatur auf -20 °C, so erkennt man, dass von Anfang an sowohl die Übertragung der Methylgruppen auf das Grignard-Reagenz als auch die Kreuzkupplungsreaktion zum 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl gleichzeitig statt-

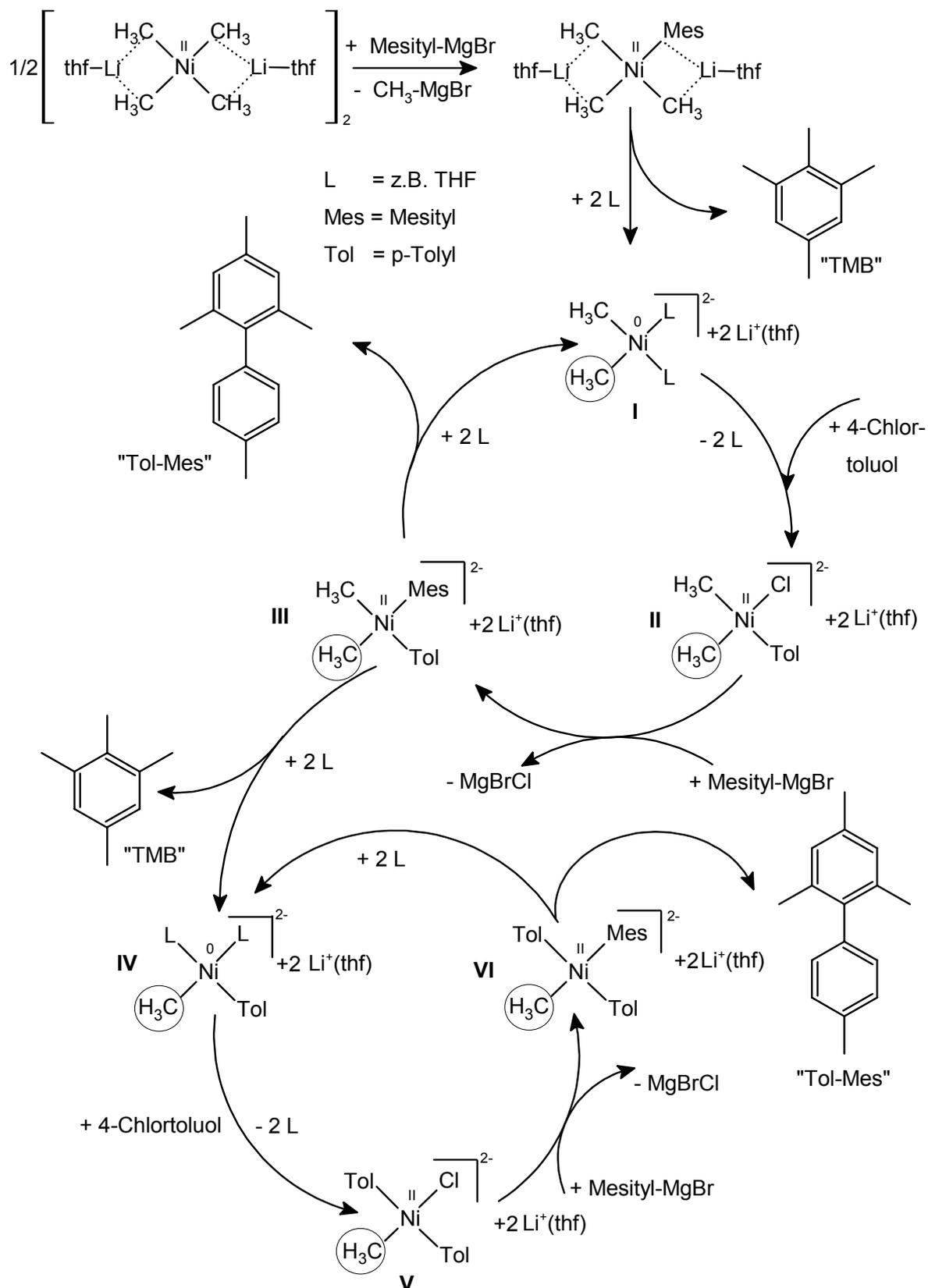
finden (Tabelle 31, Anhang). Erst nachdem etwa zwei Methylgruppen pro Nickelzentrum auf das Grignard-Substrat übertragen wurden (50 %), kommt es zu Homokupplungen des 4-Chlortoluols und damit zur Bildung von 4,4'-Dimethylbiphenyl.

Stöchiometrische Experimente zeigen, dass die Kupplungsreaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid (8 Äquivalente) und den Methylgruppen des Katalysators $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** (1 Äquivalent) bei 20 °C eine sehr schnelle Reaktion ist. Bereits nach 30 min findet man 28 % 1,2,3,5-Tetramethylbenzol im Reaktionsansatz, das bedeutet, dass etwa ein Methylgruppen pro Nickelzentrum mit dem Grignard-Reagenz gekuppelt wurde. Auch nach längeren Reaktionszeiten werden dann keine weiteren Methylgruppen übertragen.

Führt man das gleiche stöchiometrische Experiment des Komplexes **15** (1 Äquivalent) mit 4-Chlortoluol (8 Äquivalente) durch, erkennt man, dass die Kupplung der Methylgruppen zum p-Xylol eine sehr langsame und untergeordnete Reaktion ist, in der nach zwei Stunden bei 20 °C keine Kupplungsprodukte detektiert werden können. Erst bei längeren Reaktionszeiten von 24 Stunden findet man einen Umsatz von 39 % des eingesetzten Arylhalogenids - 20 % werden zum Homokupplungsprodukt 4,4'-Dimethylbiphenyl umgesetzt und 19 % werden mit den Methylgruppen des Komplexes **15** zum p-Xylol gekuppelt.

Die schnelle Reaktion der Methylgruppen des Komplexes **15** mit dem Mesitylmagnesiumbromid, muss demzufolge einer der ersten Schritte im Katalysezyklus sein und zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies führen. Vorstellbar wäre eine Transmetallierung des Methylgruppen des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** mit dem Mesitylmagnesiumbromid unter Abspaltung von Methylmagnesiumbromid. Betrachtet man in Schema 25 eine monomere Einheit des dinuclearen Präkatalysators **15**, so befänden sich an einem Nickelzentrum anschließend drei Methylgruppen und ein Mesitylgruppen. Eine reduktive Eliminierung würde zur Bildung von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“) führen, dessen Entstehung tatsächlich in den ersten Minuten der Katalyse beobachtet wird (Tabellen 17 und 31), und auch zu einer Nickel(0)-Spezies (**I**), an die das 4-Chlortoluol oxidativ addieren könnte. Nachfolgende Transmetallierungsschritte mit dem Grignard-Reagenz würden dann zu einer Nickel(II)-Spezies (**III**) führen, die je nach sterischem Druck sowohl das Kreuzkupplungsprodukt 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl („Tol-Mes“) als auch 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“) durch reduktive Eliminierung bilden könnte.

Je nachdem, welches Produkt gebildet würde, entstanden unterschiedlich substituierte Nickel(0)-Spezies $[\text{L}_2\text{Ni}(0)\text{R}_1\text{R}_2]^2[\text{Li}^+(\text{THF})]_2$ ($\text{L} = \text{THF}$; $\text{R}_{1,2} = \text{CH}_3, \text{p-Tolyl, Mesityl}$) in Lösung (**I** oder **IV**).



Schema 25 Vorgeschlagerener Ablauf der Kreuzkupplung mit Komplex 15

Die entstehenden, unterschiedlich substituierten Nickel(0)-Spezies $[L_2Ni(0)R_1R_2]^{2-}[Li^+(THF)]_2$ (L = THF; $R_{1,2}$ = CH₃, p-Tolyl, Mesityl) könnten dann erneut die Schritte:

1. oxidative Addition von 4-Chlortoluol,
2. Transmetallierung mit Mesityl- oder Methylmagnesiumbromid und
3. reduktive Eliminierung eines C-C-verknüpften Diorganyls und Rückbildung eines Nickel(0)-Zentrums durchlaufen.

Diese drei Prozesse könnten je nach Abfolge und je nach Art des eliminierten Diorganyls zu sich ständig reproduzierenden, unterschiedlich koordinierten, katalytisch aktiven, dianionischen Nickel(0)-Spezies führen, die die allgemeine Zusammensetzung $[L_2Ni(0)R_1R_2]^{2-}[Li^+(THF)]_2$ (mit L = THF und $R_{1,2}$ = CH₃, Mesityl, p-Tolyl) besitzen.

Die Art des von einer Nickelspezies eliminierten Diorganyls könnte von den sterischen Eigenschaften des betrachteten Nickel(II)-Zentrums abhängig sein, wobei die vier koordinierten Liganden vermutlich einen dirigierenden Einfluss auf die reduktive Eliminierung des Kreuzkupplungsproduktes ausüben.

Die Bildung der Homokupplungsprodukte 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) und 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl („Mes-Mes“) wäre ausgehend von den vorgeschlagenen Nickelspezies ebenso möglich, wie die in Schema 25 exemplarisch dargestellte, katalytische Formierung der Kreuzkupplungsprodukte 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl („Tol-Mes“) und 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“). Die Bildung dieser vier Produkte wird in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit Komplex **15** als Präkatalysator tatsächlich beobachtet.

Das Mesitylmagnesiumbromid könnte durch Transmetallierung ständig die Entstehung von Dimesitylnickel(II)-Spezies verursachen und auch das Vorhandensein von zwei p-Tolyl-Liganden an einem Nickel(II)-Zentrum ist theoretisch möglich, wie das Intermediat **VI** im vorgeschlagenen Katalysemechanismus in Schema 25 zeigt, wodurch die Bildung der Homokupplungsprodukte erklärt werden könnte.

Das möglicherweise im ersten Katalyseschritt gebildete Methylmagnesiumbromid sollte die nucleophile Methylgruppe während der Katalyse durch Transmetallierung wieder auf das Nickel(II)-Zentrum übertragen können. Im nachfolgenden Abschnitt 4.6 wird gezeigt, dass Methylgruppen durchaus auf die Nickelzentren übertragen und anschließend katalytisch gekuppelt werden können.

Die experimentellen Untersuchungen zur Kupplung der Methylgruppen des Komplexes **15** haben in Tabelle 17 gezeigt, dass nur etwa drei der vier Methyl-Liganden (80 %) eines Nickelzentrums während der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung auf das Grignard-Substrat übertragen werden. Anhand des vorgeschlagenen Ablaufs der Katalyse in Schema 25 ist der Verbleib eines schlanken, σ -gebundenen Methyl-Liganden, aus sterischen oder elektronischen Gründen in der katalytisch aktiven Spezies durchaus vorstellbar.

Die Formulierung einer dianionischen Nickel(0)-Spezies in einem Katalysezyklus ist sehr ungewöhnlich, jedoch werden z. B. für Palladiumkatalysatoren wie Pd(OAc)₂/PPh₃, Palladacyclen und Palladium-Kolloide ebenfalls anionische Palladium(0)-Spezies als aktive Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen diskutiert (siehe 4.3.1).^[29,30,41,59] Elektronenreiche Nickel(0)-Zentren sind aus Stabilisierungsgründen eher bestrebt, π -Rückbindungen mit π -Akzeptorliganden einzugehen, die in diesem Katalysesystem nicht vorhanden sind. Die notwendigen unbesetzten π^* -Orbitale sind nur in den aromatischen Mesityl und p-Tolylgruppen vorhanden, die während der Katalyse an das Nickelzentrum gelangen. Ihr stabilisierender Einfluss sollte aber gering sein. Möglicherweise könnten die vorhandenen Kationen Li⁺ oder BrMg⁺ einen stabilisierenden Einfluss haben, indem sie, analog zu den in den Molekülstrukturen der Komplexe **15** und **17** gefundenen Wechselwirkungen, Koordinationen mit den organischen Liganden des vorgeschlagenen, katalytisch aktiven Komplexes [L₂Ni(0)R₁R₂]²⁻ (R_{1,2} = CH₃, p-Tolyl, Mesityl) eingehen und so die Elektronendichte am Nickel(0)-Zentrum verringern.

4.5.2 Der Komplex [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] als Präkatalysator

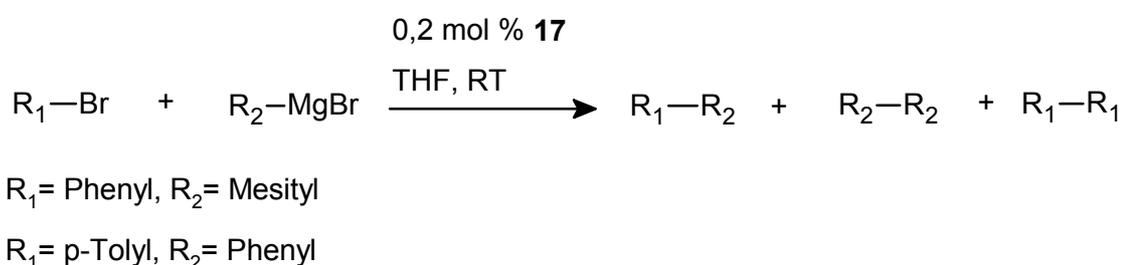
Betrachtet man die Kreuzkupplung zwischen 4-Chlortoluol und Mesitylmagnesiumbromid mit dem Phenylkomplex [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **17** als Präkatalysator (2,0 mol%) genauer, fällt auf, dass neben den Homokupplungsprodukten 4,4'-Dimethylbiphenyl, 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl und den Terphenylen noch Produkte entstehen, welche die Phenylgruppen des Katalysatorkomplexes enthalten. Dabei handelt es sich um das Homokupplungsprodukt Biphenyl und das Kupplungsprodukt mit dem Arylhalogenid 4-Methylbiphenyl. Im Gegensatz zum Methylkomplex **15** werden die Liganden des Präkatalysatorkomplexes **17** also nicht auf die Grignard-Komponente des Katalysesystems übertragen.

Insgesamt können nur 77 % der ursprünglich vorhandenen Phenylliganden diesen zwei Kupplungsprodukten genau zugeordnet werden, 31 % kuppeln mit dem 4-Chlortoluol und 46 % gehen während der Katalyse oder bei der Hydrolyse eine Homokupplung ein. Der Verbleib der restlichen Phenylgruppen kann anhand von GC- und GC-MS-Analytik nicht aufgeklärt werden. Die Entstehung von Benzol nach der Hydrolyse einer möglicherweise in der Katalyselösung vorhandenen Nickel-Phenyl-Spezies konnte durch Dotierungsversuche mit Benzol allerdings eindeutig ausgeschlossen werden. Dass diese Spezies hydrolysestabil ist, wird wiederum durch die Analyse der Hydrolyseprodukte des Komplexes [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **17** widerlegt, bei der 93 % der Phenylgruppen in Form von Benzol (33 %) und Biphenyl (60 %) detektierbar sind. Somit wird vermutet, dass die fehlenden 23 % der Phenylliganden ebenfalls auf die Substrate übertragen werden und sich mehrere kleine Mengen an Kupplungsprodukten, wie z. B. Terphenyle oder Kupplungsprodukte mit dem

Grignard-Substrat bilden, die mit der angewendeten GC-Methode nicht analysiert und quantifiziert werden können.

Der mechanistische Ablauf der katalytischen Kreuzkupplung mit Komplex **17** muss sich von dem des Methylkomplexes **15** unterscheiden, da die organischen Liganden in unterschiedlicher Art und Weise mit den Substraten reagieren. Eine reduktive Eliminierung von zwei σ -gebundenen Liganden könnte in einem ersten Schritt der Katalyse ein dianionisches Nickel(0)-Zentrum $[\text{L}_2\text{Ni}(0)\text{R}_1\text{R}_2]^{2-}[\text{Li}^+(\text{THF})]_2$ ($\text{R}_{1,2} = \text{Phenyl, Mesityl}$) generieren. Anschließend würde durch oxidative Addition von Arylhalogenid und Transmetallierungen mit dem Grignard-Reagenz der Katalysezyklus analog zu dem des Methylkomplexes **15** durchlaufen werden (Schema 25). Reduktive Eliminierungen könnten zu allen beobachteten, unterschiedlich substituierten Biphenylen führen.

Die Beobachtung, dass die Phenylliganden des Präkatalysators **17** während der Katalyse auf die Substrate übertragen werden, sollte bei Gleichartigkeit von Ligand und Substrat eine gezielte Überführung der Liganden in das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt und hohe Selektivitäten ermöglichen. Für Substrate, die Phenylgruppen enthalten, wie z.B. Phenylmagnesiumbromid oder Brombenzol stellt das Tetraphenylniccolat(II) **17** also ein mögliches Intermediat aus dem Katalysezyklus dar, bei dem die Phenylliganden gleichzeitig auch zu kuppelndes Substrat sind. Dadurch, dass im Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** die aromatischen Liganden am Nickel bereits eine σ -Bindung eingehen, ist für die katalytische C-C-Knüpfung bereits im Präkatalysator die Spezies enthalten, die bei herkömmlichen Katalysatorsystemen wie $(\text{dmpe})\text{NiCl}_2$ oder $\text{Ni}(\text{acac})_2$ erst im Katalysezyklus gebildet werden muss. Die katalytische Reaktion könnte somit ohne Induktionsperiode verlaufen. Wie Tabelle 18 zeigt, können phenylhaltige Substrate problemlos mit Komplex **17** als Katalysator in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden. Schema 26 zeigt die verwendeten Substratpaare.



Schema 26 Kreuzkupplung mit Komplex **17** und phenylgruppenhaltigen Substraten

Verwendet man das Substratpaar Brombenzol und Mesitylmagnesiumbromid, also die Phenylgruppen im Arylhalogenid, so werden mit dem Komplex **17** sehr hohe Selektivitäten von 91 % bei einem Umsatz von 95 % erreicht. Die Phenylliganden des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** können in das Produkt 2,4,6-Trimethylbiphenyl integriert werden. Homokupplungen beider Substrate treten auf, sind aber von untergeordneter Bedeutung.

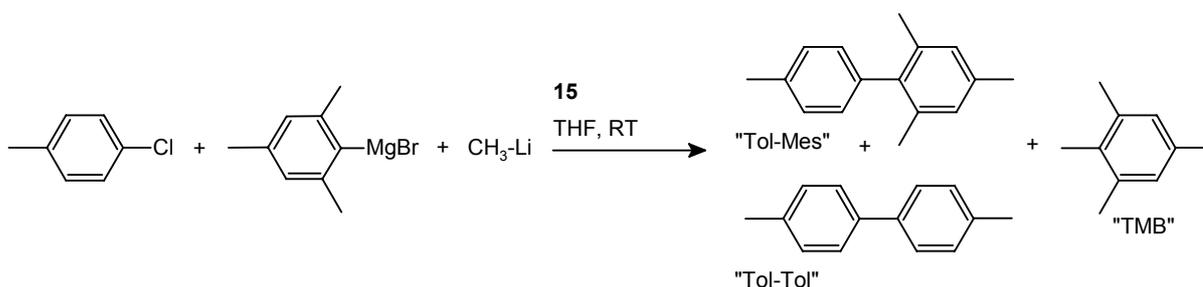
Die Kreuzkupplungsreaktion mit dem Substratpaar 4-Bromtoluol/Phenylmagnesiumbromid dagegen ist nicht sehr selektiv. Hier befinden sich die Phenylgruppen im Grignard-Reagenz. In 48 Stunden werden nur 51 % des 4-Bromtoluols zum 4-Methylbiphenyl gekuppelt. Der Anteil der Homokupplungsprodukte beider Substrate ist sehr hoch, wie man an den Umsatzzahlen (TON) für $\text{R}_1\text{-R}_1$ und $\text{R}_2\text{-R}_2$ in Tabelle 18 erkennen kann. Auch hier ist dennoch anzunehmen, dass sich die ursprünglichen Liganden des Phenylkomplexes **17** in den Produkten wieder finden.

R_1 ($\text{R}_1\text{-Br}$)	R_2 ($\text{R}_2\text{-MgBr}$)	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON „ $\text{R}_1\text{-R}_2$ “	TON „ $\text{R}_1\text{-R}_1$ “	TON „Terph“	TON „ $\text{R}_2\text{-R}_2$ “
Phenyl	Mesityl	1	34	100	170	0	0	0
Phenyl	Mesityl	3	54	96	260	5	0	0
Phenyl	Mesityl	24	95	91	432	7	20	5
p-Tolyl	Phenyl	1	44	88	194	13	0	87
p-Tolyl	Phenyl	2,5	57	82	234	25,5	0	116
p-Tolyl	Phenyl	48	82	62	254	78	0	123

Tabelle 18 Kreuzkupplung mit Komplex **17** - Phenylgruppen als Substrate und Liganden
 [Umsatz: Menge umgesetztes Arylbromid; Selektivität: bezüglich Kreuzkupplungsprodukt $\text{R}_1\text{-R}_2$; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); „ $\text{R}_1\text{-R}_2$ “ = Kreuzkupplungsprodukt; „ $\text{R}_1\text{-R}_1$ “ und „ $\text{R}_2\text{-R}_2$ “ = Homokupplungsprodukte; „Terph“ = Terphenyle; 1,0 Äquivalente $\text{R}_1\text{-Br}$ (R_1 = Phenyl, p-Tolyl); 1,0 Äquivalente $\text{R}_2\text{-MgBr}$ (R_2 = Mesityl, Phenyl) als 1,0 M Lösung in THF; THF, n-Decan (IS); 0,2 mol% Komplex **17**; T = 20 °C]

4.6 Katalytische Übertragung von Methylgruppen auf das Grignard-Reagenz mit dem Komplex $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$

Die unerwartete Übertragung der Methylgruppen des Katalysatorkomplexes **15** auf die Grignard-Komponente des Katalysesystems führt zu der Überlegung, zusätzliche Äquivalente an Methylgruppen zum 1,2,3,5-Tetramethylbenzol zu kuppeln. Zu diesem Zweck wird zum Katalyseansatz, bestehend aus jeweils einem Äquivalent Mesitylmagnesiumbromid und 4-Chlortoluol ein Äquivalent Methyllithium gegeben. Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse dieser Dreikomponenten-Kreuzkupplung.



Katalysator	c(Kat.) [mol%]	t [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%] „Tol-Mes“	Ausbeute [%] „Tol-Tol“	Ausbeute [%] „TMB“
-	-	48	0	0	0	0
15	1,2	0,2	97	9	44	55
15	0,2	0,2	30	2	14	18
15	0,2	2	60	5	27,5	33
15	0,2	48	98	7	45	51

Tabelle 19 Dreikomponenten-Kreuzkupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid, 4-Chlortoluol und Methyllithium mit Komplex **15**

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Chlortoluol; Ausbeute: Menge Produkt; „Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „TMB“ = 1,2,3,5-Tetramethylbenzol;

1,0 Äquivalente Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M in THF); 1,0 Äquivalente 4-Chlortoluol; 1,0 Äquivalente Methyllithium (1,6 M in Diethylether); THF; n-Decan (IS); 0,2 bzw. 1,2 mol% Komplex **15**]

Demnach ist es mit Komplex **15** als Katalysator möglich, das zusätzliche Äquivalent an Methylgruppen katalytisch auf die Grignard-Komponente zu übertragen. Verwendet man 1,2 mol% des Komplexes **15** als Präkatalysator, werden innerhalb von 10 min 97 % des 4-Chlortoluols gekuppelt. Das dabei entstehende Produktverhältnis unterscheidet sich

allerdings deutlich von dem des Substratpaares 4-Chlortoluol/Mesitylmagnesiumbromid. Die eigentliche Kreuzkupplungsreaktion wird sehr stark zurückgedrängt und es entstehen nur 9 % des unsymmetrisch substituierten 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyls („Tol-Mes“). Stattdessen sind die dominierenden Reaktionen die Homokupplung von 88 % des 4-Chlortoluols zum 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) (Ausbeute: 44 %) und die Kupplung der Methylgruppen mit dem Grignard-Reagenz zu 55 % 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“). Auch bei einer niedrigeren Katalysatorkonzentration von 0,2 mol% **15** und dem Zusatz von einem Äquivalent Methyllithium nimmt die Katalyse mit einer geringeren Kupplungsgeschwindigkeit diesen Verlauf. Tabelle 19 zeigt, dass als Hauptprodukte etwa äquimolare Mengen 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) und 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“) entstehen. Dabei können bis zu 30-mal mehr Methylgruppen übertragen werden, als ursprünglich im Katalysatorkomplex **15** gebunden sind.

Die Unterschiede im Produktverhältnis zwischen der Dreikomponenten-Kreuzkupplung mit einem zusätzlichen Äquivalent Methyllithium und der klassischen Kreuzkupplungsreaktion zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Chlortoluol mit 1,2 mol% Komplex **15** sind in Abbildung 33 graphisch dargestellt.

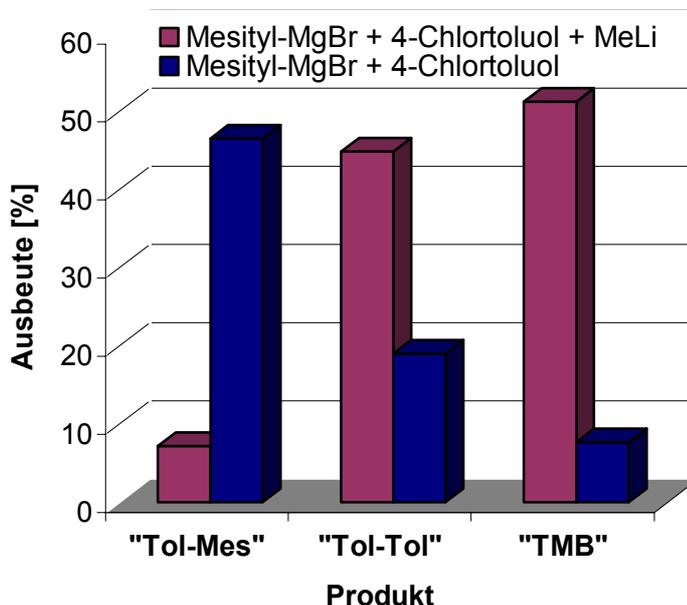


Abbildung 33 Vergleich der Produktverhältnisse zwischen klassischer Kreuzkupplung und Dreikomponenten-Kreuzkupplung mit 1,2 mol% Komplex **15**

[„Tol-Mes“: 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl, „Tol-Tol“: 4,4'-Dimethylbiphenyl, „TMB“: 1,2,3,5-Tetramethylbenzol]

Zusätzliche Experimente zeigen, dass die zwei Kupplungsreaktionen zur Bildung des Homokupplungsproduktes „Tol-Tol“ und des Tetramethylbenzols „TMB“ im Katalyseverlauf miteinander verbunden sind. Setzt man nur die zwei metallorganischen Komponenten

Methylolithium und Mesitylmagnesiumbromid mit 1,5 mol% Komplex **15** um, wird keine nennenswerte Bildung des 1,2,3,5-Tetramethylbenzols beobachtet (Tabelle 34, Anhang). Zwischen 4-Chlortoluol und Methylolithium dagegen kommt es außerhalb des Katalysesystems sowohl mit als auch ohne Katalysator zu einer schnellen Bildung von p-Xylol, welches bei der katalytischen Dreikomponentenkupplung nicht entsteht.

Das zusätzliche Äquivalent Methylolithium führt offenbar zu einem anderen Verlauf der Katalyse. So wäre eine Konkurrenz zwischen dem stark nucleophilen Methylolithium und dem Mesitylmagnesiumbromid um die Transmetallierung der Nickel(II)-Cl-Bindung im vorgeschlagenen Katalysemechanismus in Schema 25 denkbar, die ständig zur Erneuerung der Methylgruppen des Komplexes **15** führen könnte. Zwei mögliche Spezies, die im Katalyseverlauf abwechselnd entstehen könnten und für deren Bildung Prozesse wie oxidative Addition des 4-Chlortoluols und Transmetallierung mit den zwei metallorganischen Verbindungen Methylolithium und Mesitylmagnesiumbromid verantwortlich wären, sind in Abbildung 34 dargestellt.

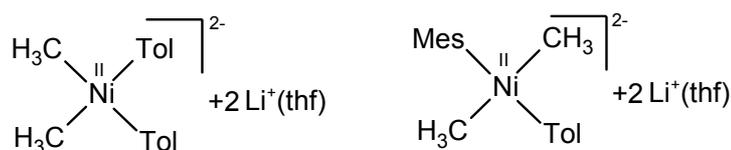


Abbildung 34 Mögliche Nickel(II)-Intermediate in der Dreikomponenten-Kreuzkupplung mit Komplex **15**

Aus diesen intermediären Nickel(II)-Spezies könnten durch reduktive Eliminierung sowohl das Homokupplungsprodukt 4,4'-Dimethylbiphenyl („Tol-Tol“) als auch 1,2,3,5-Tetramethylbenzol („TMB“) - die Hauptprodukte der Dreikomponenten-Kreuzkupplung - entstehen.

Zusammenfassend lässt sich besonders die hohe Aktivität der homoleptischen Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** als Katalysatoren in der Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und aromatischen Grignard-Reagenzien hervorheben. Sie können sowohl C-Br- als auch C-Cl- Bindungen für diese C-C-Knüpfungsreaktion aktivieren und der Nickel(II)-Methylkomplex **15** ermöglicht darüber hinaus sogar den seltenen Einsatz von fluorierten Substraten in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung. Die Produktselektivitäten sind für die eingesetzten Arylbromide sehr hoch. Bei Verwendung von Arylchloriden oder -fluoriden treten in größerem Maße Homokupplungen und die Bildung von Terphenylen auf. Das Vorliegen von σ -gebundenen Organylliganden in den homoleptischen Komplexen **15** und **17** ermöglicht Einblicke in die mechanistischen Abläufe dieser „ligandfreien“ Kreuz-

kupplungsreaktion, bei der zusätzliche stabilisierende oder aktivierende Neutralliganden fehlen. So werden z. B. die Organylliganden der Katalysatorkomplexe **15** und **17** im Sinne von Kreuzkupplungsreaktionen auf die Substrate übertragen. 1,2,3,5-Tetramethylbenzol bildet sich während der Katalyse durch Übertragung von 80 % der Methylgruppen des Komplexes **15** auf das Grignard-Reagenz. Die Phenylliganden des Komplexes **17** reagieren dagegen sowohl mit dem Arylhalogenid als auch in einer Homokupplungsreaktion zum Biphenyl.

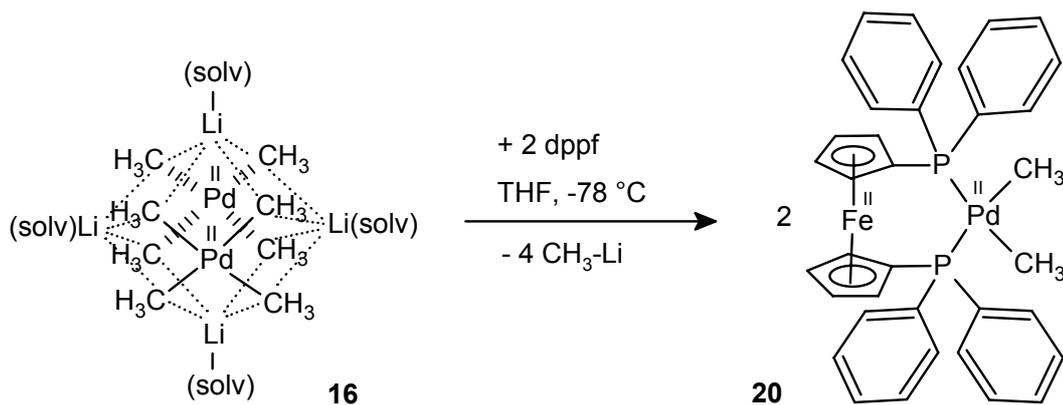
Damit können aus den Liganden der Präkatalysatorkomplexe **15** und **17** Substrate werden, die in die erwünschten Produkte integrierbar sind. Durch den Zusatz von Methylolithium zur Katalyselösung werden die Methylgruppen des Komplexes **15** ständig erneuert und ihre Übertragung auf Mesitylmagnesiumbromid lässt 1,2,3,5-Tetramethylbenzol katalytisch entstehen. Die Phenylliganden des Komplexes **17** können ebenfalls nicht nur Liganden sondern gleichzeitig ^{Substrat} im Katalysezyklus sein, wenn eines der verwendeten Substrate Phenylgruppen enthält. In diesen Fällen entspricht der Präkatalysatorkomplex bereits einem im Katalysezyklus auftretenden Intermediat der Kreuzkupplungsreaktion.

5. Palladium(II) - Acetylidverbindungen

Die homoleptischen Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** und $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** waren bis jetzt unbekannt. Ihr katalytisches Potenzial wurde im vorangegangenen Kapitel 4 untersucht und es konnte festgestellt werden, dass sie exzellente Präkatalysatoren für die Heck-Reaktion zwischen Arylbromiden und Acrylsäure-(n-butyl)ester darstellen. Ihre hohe Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit wird ihre Anwendung als Katalysatoren aufgrund der diffizilen Handhabbarkeit jedoch erschweren. Die sehr reaktiven Pd(II)-C-Bindungen der beiden σ -Organypalladate sollten diese Verbindungen jedoch zu geeigneten Ausgangsstoffen für neue Organometallverbindungen werden lassen. Über die Reaktivitäten dieser homoleptischen Verbindungen ist noch wenig bekannt. Zum einen sind Umsetzungen mit C-H-, N-H- oder O-H-aciden Verbindungen von Interesse, die zum gezielten Austausch der Methyl- oder Phenylliganden und zur Bildung neuartiger Palladiumverbindungen mit σ -gebundenen Liganden führen können. Zum anderen sollten stöchiometrische Umsetzungen mit N,N- oder P,P-Chelatliganden unter Verdrängung von zwei Organylliganden zu Palladium(II)-Komplexen mit zwei cis-ständigen Methyl- bzw. Phenylliganden führen. Diese sollten stabiler und besser handhabbar als die homoleptischen Palladium(II)-Komplexe **16** und **18** sein und könnten als Katalysatoren in C-C-Knüpfungsreaktionen die im Komplex bereits vorhandenen Pd-C-Bindungen effizient für die Katalyse nutzen. Inwieweit die σ -Organypalladate **16** und **18** solchen Umsetzungen zugänglich sind, ist noch ungeklärt. Erschwerend kommt hinzu, dass die beiden Komplexe bei Raumtemperatur in Lösung instabil sind und sich allmählich unter Abscheidung von schwarzem Palladium zersetzen.

5.1 Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen

In einer ersten Reaktion wird der dinucleare Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit zwei Äquivalenten des P,P-Chelatliganden 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) umgesetzt. Es ist zu erwarten, dass jeweils ein Äquivalent des dppf-Liganden an einem Palladium(II)-Zentrum koordiniert und dies zur Abspaltung von vier Äquivalenten Methyllithium aus dem dimeren Komplex **16** führt. Durch die chelatisierende Ligandensphäre des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens am Palladium(II)-Zentrum ergibt sich für die verbleibenden zwei Methylgruppen eine cis-Anordnung. Die Reaktionsgleichung zur Darstellung des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II)-Komplexes **20** ist in Schema 27 dargestellt.



Schema 27 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20**

Um die Zersetzung des homoleptischen σ -Organylpalladats **16** vor einer möglichen Reaktion mit dem Phosphin zu verhindern, wird die Reaktion bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Palladium(II)-Komplex wird auch nicht in THF gelöst, sondern als Feststoff auf die nötige Temperatur gekühlt und sofort mit der klaren, orangefarbenen Lösung von zwei Äquivalenten des Phosphinliganden versetzt. Es entsteht allmählich eine klare, goldgelbe Lösung, die auf Raumtemperatur erwärmt wird. Nach Filtration über trockenes Kieselgur wird diese mit einer Kälte destillation zur Trockne eingengt. Der dunkelgelbe Rückstand kann mit wenig Toluol aufgenommen werden und durch Überschichten mit n-Hexan kristallisiert das Produkt in großen orange-braunen Kristallen. Diese können mit Elementaranalyse, Massenspektrometrie, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 0,07 ppm, welches den Methylgruppen zugeordnet werden kann. Für die Protonen der Phenylgruppen des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens treten ein Triplett bei δ 7,70 ppm und ein Multipllett bei δ 7,39-7,31 ppm auf. Das Integral des Signals der Methyl-Protonen zu den Integralen der Signale der Phenyl-Protonen verhält sich wie 6 : 20, also müssen sich an einem Palladium(II)-Zentrum neben einem dppf-Liganden noch zwei Methylgruppen befinden. Die Integrale der Signale der Cyclopentadienylringe des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens im Protonenresonanzspektrum bei chemischen Verschiebungen von δ 4,25 und 4,09 ppm bestätigen dieses Verhältnis. Das bedeutet, die Reaktion des Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit dppf führt an jedem Palladium(II)-Zentrum zur Abspaltung von zwei Äquivalenten Methyllithium und zur Koordination des dppf-Chelatliganden. Durch das Auftreten eines Singulett für die zwei Methylgruppen am Palladiumzentrum kann auf deren chemische Äquivalenz und damit auch auf eine symmetrische Struktur für das entstehende Produkt 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II) **20** geschlossen werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **20** tritt sowohl für die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten als auch die der Cyclopentadienylringe ein einfacher Signalsatz auf, der die chemische Äquivalenz der vier Phenylsubstituenten und die der zwei Cyclopentadienylringe im Komplex **20** belegt. Ebenso wird das Vorliegen eines einzigen Isomers in Lösung damit bewiesen. Es treten ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen auf, die zu Multiplett-Signalen für die direkt an die Phosphoratome gebunden quartären Kohlenstoffatome der aromatischen Liganden führen. Die Signale der ortho- und meta-Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten und die C-Atome der Cyclopentadienylsubstituenten erscheinen durch diese Kopplungen als Triplets. Das Signal der Methylgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Dublett von Dubletts. Beide Phosphoratome koppeln demzufolge unterschiedlich stark mit einer Methylgruppe, ein Umstand, der vermutlich durch die cis-Anordnung der Methylgruppen hervorgerufen wird. Die Kopplung eines Phosphoratoms erfolgt linear über das Palladium(II)-Zentrum hinweg, das andere koppelt über die gewinkelte P-Pd-C-Bindung. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein einzelnes Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 24,4 ppm auf.

Die von den erhaltenen Einkristallen des Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20** angefertigte Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt die vorgeschlagene Struktur der monomeren Verbindung. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 dargestellt.

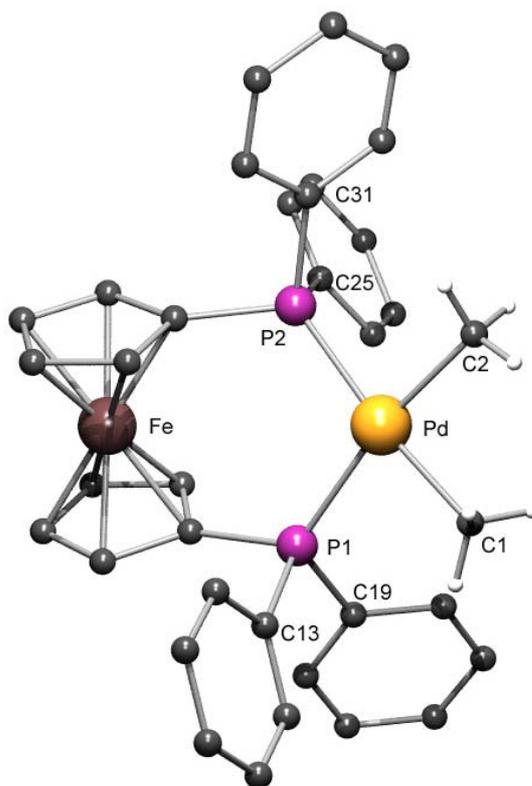


Abbildung 35

Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20** (Protonen teilweise entfernt)

Die dimere Struktur des Ausgangskomplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** wird durch die Eliminierung von Methyllithium aufgebrochen und es entsteht der monomere Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20**. Das Palladium(II)-Zentrum ist verzerrt quadratisch-planar von zwei Methylgruppen und zwei Phosphor-Atomen koordiniert. Der P1-Pd-P2 Winkel beträgt $100,929(18)^\circ$, der C1-Pd-C2 Winkel der zwei cis-ständigen Methylgruppen ist mit $82,51(11)^\circ$ wesentlich kleiner. Die Pd-CH₃-Bindungslängen betragen $2,091(2)$ Å und $2,096(2)$ Å und sind damit signifikant kürzer als die Pd-CH₃-Bindungslängen der Ausgangsverbindung $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16**, die zwischen $2,120(3)$ Å und $2,143(3)$ Å liegen. Letztere sind durch die zusätzliche Koordination von Lithium(I)-Ionen aufgeweitet. Die Pd-CH₃-Bindungslängen in vergleichbaren Dimethylpalladium(II)-Komplexen mit P,P-Chelatliganden liegen zwischen $2,072$ und $2,097$ Å.^[165,195,196] Die hier gefundenen Bindungslängen sind also konsistent mit diesen Werten. Die Pd-P-Bindungsabstände betragen $2,3325(5)$ Å und $2,3362(5)$ Å und liegen damit im typischen Bereich dieser Bindungen. Die P-C-Bindungen haben Längen zwischen $1,808(2)$ Å und $1,838(2)$ Å. Ähnliche Werte werden auch für die P-C-Bindungslängen anderer substituierter 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladiumkomplexe beobachtet.^[197,198]

Die zwei zueinander parallelen Cyclopentadienylringe befinden sich in einer für diesen Liganden typischen „staggered“ Konformation.^[198-200] Die Ringebenen stehen nicht senkrecht zur PdC₂P₂-Ebene, sondern kippen durch die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre am Phosphoratom in Richtung der Palladiumebene. Dadurch enthält dieser Komplex keine durch das Palladium(II)- und Eisen(II)-Zentrum verlaufende Spiegelebene. In einem vergleichbaren Palladium(II)-Komplex, der einen in 2-Position substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden und eine Methylgruppe am Palladiumzentrum enthält, beträgt der P1-Pd-P2-Bißwinkel $97,99(3)^\circ$ und die Pd-CH₃-Bindungslänge $2,089(3)$ Å.^[198] Diese Werte sind der Dimethylpalladium(II)-Verbindung **20** sehr ähnlich. Einige ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]	Bindungswinkel [°]
Pd-C1 2,091(2)	Pd-C2 2,096(2)	P1-Pd-P2 100,93(2)	C1-Pd-C2 82,51(11)
Pd-P1 2,3362(5)	Pd-P2 2,3325(5)	C3-P1-C19 99,97(9)	C3-P1-Pd 116,06(7)
P1-C3 1,808(2)	P2-C8 1,824(2)	C13-P1-C19 101,87(9)	C13-P1-Pd 114,38(7)
P1-C13 1,829(2)	P2-C25 1,829(2)	C3-P1-C13 105,13(9)	C19-P1-Pd 117,34(6)
P1-C19 1,838(2)	P2-C31 1,832(2)	C8-P2-C31 99,54(9)	C8-P2-Pd 122,99(7)
Fe-C 2,026(2) - 2,057(2)		C8-P2-C25 100,53(10)	C25-P2-Pd 111,03(7)

Tabelle 20 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20**

Die Molekülstruktur eines Palladium(II)-Komplexes mit einem 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden und zwei Methylgruppen, wie Komplex **20**, ist bisher nicht bekannt. Beschrieben wurden jedoch entsprechende Dimethylkomplexe des Platins(II), deren Molekülstrukturen mit Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnten.^[201] Die Synthese eines Dimethylpalladium(II)-Komplexes mit einem in 2-Position substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden wurde ebenfalls beschrieben und der Komplex anhand spektroskopischer Methoden charakterisiert.^[201]

Bi- oder multifunktionelle Ferrocene werden erfolgreich als Liganden für homogene Katalysatoren angewendet. Besonderes Interesse gilt enantiomerenreinen Formen der in 2-Position substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden, die in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen asymmetrische Reaktionen, wie die Kreuzkupplung oder Hydrierung und Hydrosilylierung von Olefinen und Ketonen steuern.^[198,202] Bei Palladium(II)-Komplexen mit substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden sind die zwei anderen Liganden am quadratisch-planar koordinierten Palladium(II)-Zentrum oft Chloro- oder Allylliganden, aber auch olefinische Ester und Alkoxy-carbonylkomplexe sind bekannt.^[198,203] Monomethylpalladium(II)-Komplexe mit P,P-Chelatliganden wurden bereits erfolgreich in der Ethenpolymerisation eingesetzt.^[204] Durch den möglichen Einsatz in C-C-Knüpfungsreaktionen, wie Kreuzkupplungen, Polymerisationen oder Copolymerisationen, sind Komplexe, die bereits die für den Katalysezyklus relevanten Pd-C- σ -Bindungen enthalten, wie der Komplex **20** und die in Kapitel 4 diskutierten homoleptischen Palladium(II)- und Nickel(II)- σ -Organylkomplexe **15** - **18**, von besonderem Interesse. Der Komplex **20** könnte somit Modellkomplex für ein mögliches Intermediat eines P,P-koordinierten Palladium(II)-Zentrums in einer C-C-Knüpfungsreaktion sein.^[203,205]

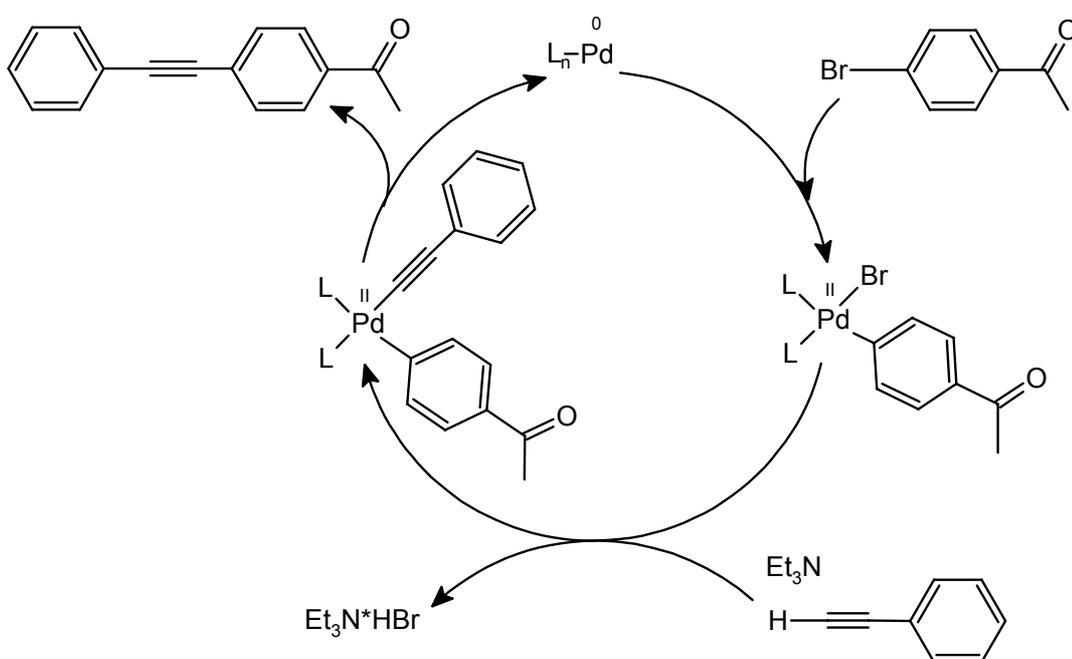
Die Bildung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20** zeigt exemplarisch, dass die homoleptischen σ -Organylkomplexe vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ mit $\text{M} = \text{Pd}(\text{II})$ unter Abspaltung von Methylolithium mit P,P-Chelatliganden reagieren können und auf diesem Wege Dimethylpalladium(II)-Komplexe darstellbar sind. Da andere Synthesewege zur Darstellung von Übergangsmetall-dimethylkomplexen mit verschiedenen Chelatliganden existieren, deren Ausgangsstoffe, wie z.B. $[\text{Pd}(\text{II})(\text{CH}_3)_2(\text{tmeda})]$ ^[195], einfacher zugänglich und handhabbar sind als die hoch reaktiven σ -Organylmethylate **15** - **18**, wurde die Umsetzung mit Chelatliganden an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

5.2 Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ mit Phenylacetylen

Dem möglichen Potenzial des Palladium(II)-Methylkomplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** als Katalysator in der Sonogashira-Reaktion zwischen Phenylacetylen und 4-Bromacetophenon steht die hohe Empfindlichkeit dieses Komplexes entgegen, die bei den drastischen Reaktionsbedingungen dieser C-C-Knüpfungsreaktion zur Zersetzung führen sollte. Ungeachtet dessen wurden dazu einige Untersuchungen durchgeführt.

Wie schon für die Tetra(aryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplexe **10** und **11** in Kapitel 3 beschrieben wurde, erfolgt die Reaktion der zwei Substrate mit 0,2 mol% des Katalysators bei 90 °C in Triethylamin als Base und Lösungsmittel. Für die zwei Oxalamidinatkomplexe wurde beobachtet, dass der allgemein übliche Zusatz von Kupfer(I)-iodid zum Katalysesystem die katalytische Aktivität der Komplexe **10** und **11** durch deren Zersetzung inhibiert. Ohne den Zusatz einer Kupfer(I)-Spezies zeigen die Oxalamidinatkomplexe jedoch hohe katalytische Aktivitäten in der Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen.

Da der Palladium(II)-Methylkomplex **16** aus dem Oxalamidinatkomplex **10** dargestellt wird, wäre auch die katalytische Aktivität des σ -Organylpalladats nicht unwahrscheinlich. Begünstigend kommt hinzu, dass der Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** bereits Pd-C-Bindungen enthält, deren Bildung für den in Schema 28 dargestellten, allgemein anerkannten Katalysezyklus der Sonogashira-Kupplung unerlässlich ist.^[25]

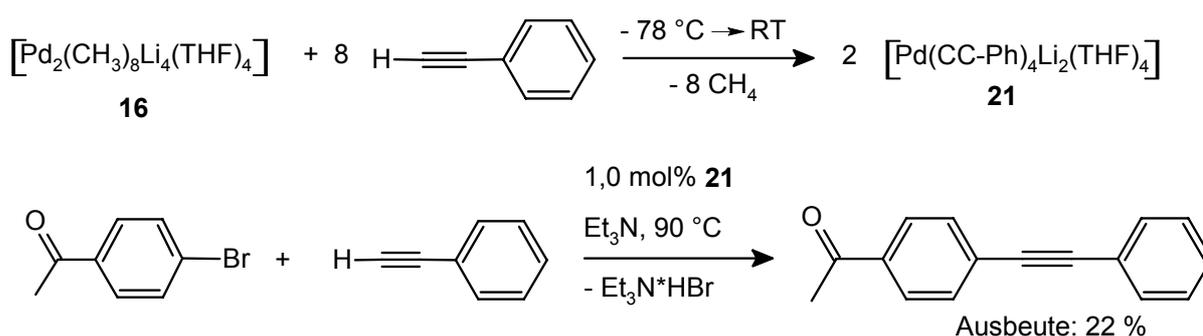


Schema 28 Möglicher Mechanismus der kupferfreien Sonogashira-Reaktion zwischen Phenylacetylen und 4-Bromacetophenon

Ein Vorschlag für die kupferfreie Variante des in der Literatur diskutierten, aber experimentell noch nicht gesicherten Mechanismus der Sonogashira-Kupplungsreaktion, ist noch einmal vereinfacht in Schema 28 dargestellt.^[15,20] Die oxidative Addition des 4-Bromacetophenons an ein Palladium(0)-Zentrum und die anschließende basenassistierte Substitution der Arylpalladium(II)bromid-Spezies durch Phenylacetylen führen in diesem Katalysezyklus zur Ausbildung von zwei Pd(II)-C-Bindungen.

Die hohe kinetische Labilität der Palladium(II)-Methylbindungen im Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** sollte im Katalysesystem der Sonogashira-Reaktion zum Austausch der Methylgruppen gegen Substratmoleküle führen. Denkbar wäre die schnelle Substitution der Methylgruppen durch das C-H-acide Phenylacetylen unter Freisetzung von Methan. Eine bereits vorhandene Pd(II)-C(sp³)- σ -Bindung im Komplex **16** würde somit während der Katalyse durch eine Pd(II)-C(sp)- σ -Bindung ersetzt werden.

Um zu verhindern, dass bei Verwendung von $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** als Präkatalysator in der kupferfreien Sonogashira-Reaktion die Base Triethylamin zur Zersetzung des Komplexes führt, wird der Komplex vor der Katalyse mit acht Äquivalenten Phenylacetylen in THF umgesetzt. Dabei wird erwartet, dass sich der für das Katalysesystem der Sonogashira-Reaktion vermutete Ligandaustausch der Methylgruppen durch Phenylacetylen bereits vollzieht, wobei ein Palladium(II)-Acetylidkomplex entstehen sollte. Die Palladium(II)-Acetylidbindungen sind, wie in Schema 28 gezeigt wird, wichtige Intermediate im möglichen Katalysezyklus der Sonogashira-Reaktion. Die Umsetzung und die nachfolgende katalytische Reaktion sind in Schema 29 dargestellt.



Schema 29 Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit Phenylacetylen und anschließende kupferfreie Sonogashira-Kupplung

Die bei der Umsetzung von 0,025 mmol $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit acht Äquivalenten Phenylacetylen entstehende Verbindung könnte in Analogie zum Dilithium-tetraphenyl-

palladat $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** ein monomerer Palladium(II)-Acetylidkomplex mit der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ (**21**) sein. Da mit Phenylethynylliganden keine Möglichkeit zur Ausbildung von Li-H-agostischen Wechselwirkungen besteht, sollte die Bildung eines Dimers verhindert werden.

Die Umsetzung erfolgt in THF (5 ml) und wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Gasentwicklung als Zeichen der Methan-Freisetzung kann während der Erwärmung auf Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Die entstehende gelb-braune THF-Lösung der Palladium(II)-Acetylidverbindung wird zum $90\text{ }^\circ\text{C}$ warmen Katalyseansatz in Triethylamin als Base und Lösungsmittel (15 ml) gegeben, der nun 1,0 mol% Palladiumverbindung enthält. Mit GC-Analytik wird die Kupplung zwischen Phenylacetylen und 4-Bromacetophenon mit nächtlichen Unterbrechungen der Katalyse 46 h lang verfolgt. Dabei kann lange Zeit keine Kupplung der beiden Substrate beobachtet werden. Erst nach 34 Stunden Reaktionszeit werden 12 % 4-Acetyltolan detektiert. Diese Ausbeute erhöht sich auch nach 48 Stunden nur auf 14 %, da Zweifachalkinylierungen stattfinden. Als Nebenreaktionen treten Di-, Tri- und Oligomerisierungen der gesamten, restlichen Menge des Phenylacetyls (ca. 75 %) auf.

Ein Palladium(II)-Acetylidkomplex unbekannter Struktur, der aus dem Methylpalladat $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** in-situ erzeugt wurde, ist für die Sonogashira-Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen also kein geeigneter Katalysator, wie man am geringen Umsatz erkennen kann. Da der Palladium(II)-Methylkomplex **16** in der Heck-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)ester hoch aktiv ist, wie die Ergebnisse in Kapitel 4 zeigen, ist die katalytische Trägheit in dieser recht ähnlichen C-C-Knüpfungsreaktion um so erstaunlicher. Die bevorzugte Reaktion dieses Katalysatorsystems scheint die Di- und Trimerisierung des Alkin-Substrates zu sein, obwohl keine Kupfer(I)-Spezies im Katalysesystem vorhanden sind, die Homokupplungen von Alkinen verursachen könnten.^[108,206]

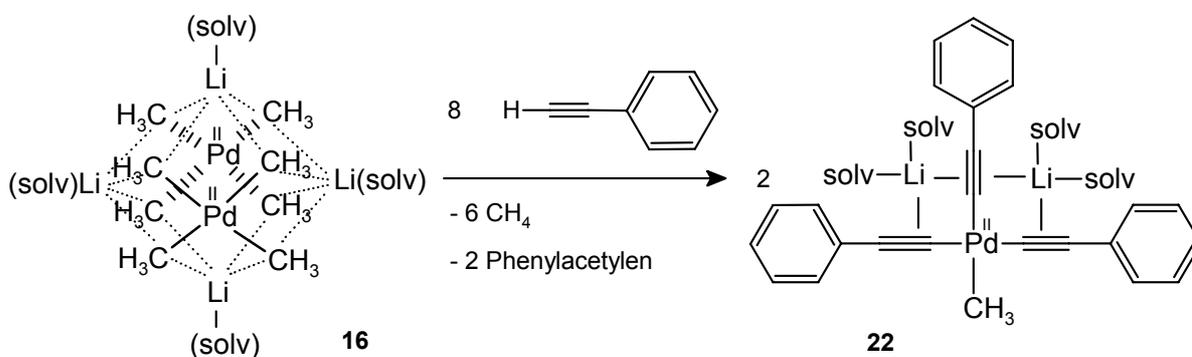
5.2.1 Isolierung des heteroleptischen Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$

Aufgrund dieses ungewöhnlichen Befunds und um die geringe Aktivität des aus dem Methylpalladat $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** entstehenden Palladium(II)-Acetylidkomplexes in der Sonogashira-Reaktion näher zu untersuchen, ist es erforderlich, den entstehenden Komplex im präparativen Maßstab zu isolieren und seine Struktur aufzuklären.

Zu diesem Zweck wird die nach der stöchiometrischen Umsetzung von **16** mit Phenylacetylen (1:8) entstehende, klare braune THF-Lösung eingeengt und der Rückstand mit Toluol aufgenommen. In der braunen Lösung bleibt ein weißer Niederschlag zurück, der abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und getrocknet wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung in THF- d_8 zeigt im Aromatenbereich ein

Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7,30 ppm, zwei Multipletts bei δ 7,22-7,16 ppm und δ 7,13-7,06 ppm und ein Triplett bei δ 6,97 ppm - eindeutig Signale, die den Phenylgruppen des Phenylacetylen zuzuordnen sind. Überraschend tritt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 0,23 ppm auf, also im Bereich der chemischen Verschiebung von Alkylgruppen. Dieses kann nur verbliebenen Methylgruppen am Palladium(II)-Zentrum zugeordnet werden. Das Integral der Signale der aromatischen Protonen der Phenylethynyl-Liganden zu dem der aliphatischen Protonen verhält sich wie 15:3. Somit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass nicht alle vier Methylgruppen eines Palladium(II)-Zentrums der Verbindung $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** durch Phenylacetylen ersetzt worden sind, sondern dass noch eine Methylgruppe am Palladium(II)-Ion verblieben ist. Nimmt man das Protonenresonanzspektrum der isolierten Verbindung in C_6D_6 auf, sind deutlich die Signale koordinierter THF-Moleküle zu sehen, deren Integral das Verhältnis von einer Methylgruppe zu vier THF-Molekülen ergibt. Im ^7Li -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei δ 8,3 ppm.

Die nach der Umsetzung von **16** mit acht Äquivalenten Phenylacetylen isolierte Verbindung kann also nicht das in Schema 29 vorgeschlagene Tetra(phenylethynyl)palladat **21** sein, sondern ist vielmehr ein Palladium(II)-Komplex mit einem Methylgruppen und drei Phenylethynylliganden, der die Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** hat. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Schema 30 dargestellt.



Schema 30 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** aus dem Methylkomplex **16**

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist konsistent mit der Vermutung über die Zusammensetzung der isolierten Verbindung. Ein Signal im Alkylbereich bei δ -10,2 ppm kann der Methylgruppe zugeordnet werden und es treten zwei Signalsätze für zwei chemisch unterschiedliche Phenylethynylliganden auf. Den quartären Alkin-Kohlenstoffatomen können die vier Signale

bei chemischen Verschiebungen von δ 126,3; 121,3; 114,3 und 109,8 ppm zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum der Verbindung **22** tritt die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung bei 2083 cm^{-1} auf und es gibt Banden bei 1485 cm^{-1} und 912 cm^{-1} , welche den Deformationsschwingungen der Methylgruppe zugeordnet werden können. Das EI-Massenspektrum zeigt einen für Alkine typischen $[M-1]^+$ -Peak bei m/z 115, der dem Kupplungsprodukt zwischen Phenylethynyl- und Methyliganden ($C_6H_5-C\equiv C-CH_3$) entspricht. Ebenso wird ein $[M]^+$ -Peak des Phenylethynyl-Dimers bei m/z 202 beobachtet sowie der $[M]^+$ -Peak des Cyclotrimerisierungsproduktes dreier Phenylethynylliganden bei m/z 306. Daraus lässt sich auf die Anwesenheit von mindestens einer Methylgruppe und mehreren Phenylethynylliganden im Komplex schließen.

Aus einer THF/Toluol-Mischung konnten Einkristalle der Verbindung **22** isoliert werden, so dass die Molekülstruktur im Festkörper mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Das erhaltene Strukturmotiv des Komplexes $[Pd(CH_3)(C\equiv CC_6H_5)_3Li_2(THF)_4]$ **22** ist in Abbildung 36 dargestellt.

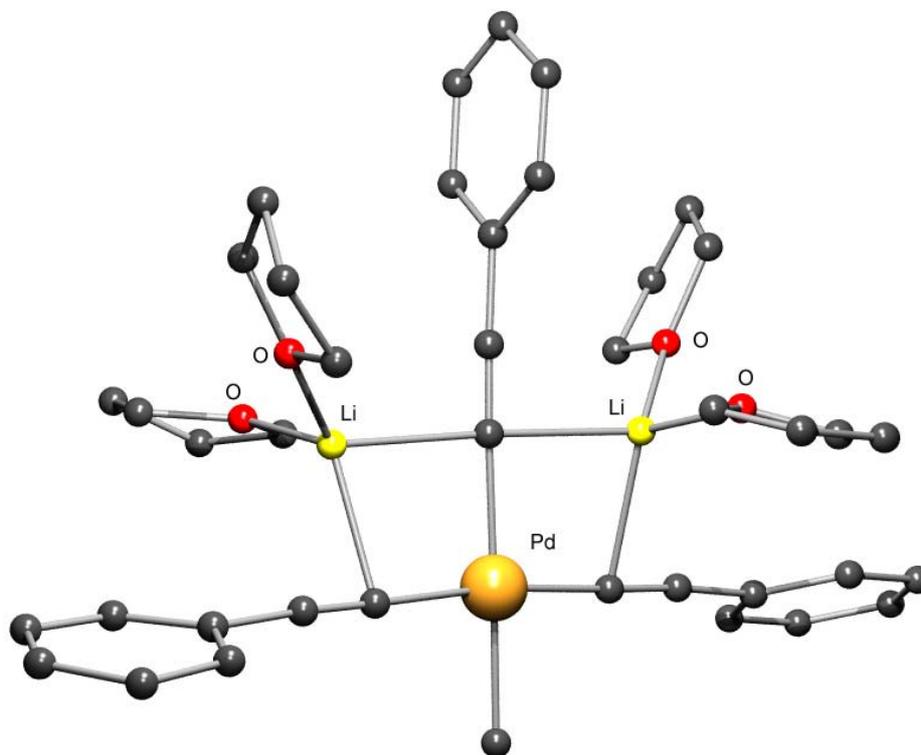


Abbildung 36 Strukturmotiv der Verbindung $[Pd(CH_3)(C\equiv CC_6H_5)_3Li_2(THF)_4]$ **22**

Bei der Umsetzung von $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** mit acht Äquivalenten Phenylacetylen entsteht also der monomere Komplex $[Pd(CH_3)(C\equiv CC_6H_5)_3Li_2(THF)_4]$ **22**. Trotz des stöchio-

metrischen Ansatzes (Ausgangskomplex **16**/Phenylacetylen = 1/8) erfolgt nicht der Austausch aller Methylgruppen am Palladium(II)-Zentrum, sondern eine Methylgruppe verbleibt am Zentralatom und bildet zusammen mit drei Phenylethynylliganden eine quadratisch-planare Koordinationssphäre am Palladium(II)-Zentrum aus. Die zwei Lithium-Ionen werden von zwei Alkynylliganden und zwei THF-Molekülen tetraedrisch koordiniert und verbrücken jeweils zwei Phenylethynylliganden miteinander. Der der Methylgruppe gegenüber liegende Alkynylligand koordiniert zwei Lithium-Ionen und das Palladium(II)-Zentrum. Die Methylgruppe dagegen koordiniert kein Lithium-Ion, da die $C \equiv C$ -Dreifachbindungen stärkere Bindungspartner für die Lithium-Ionen darstellen als die Methylgruppen, die möglicherweise Li-H-agostische Wechselwirkungen eingehen könnten. Die Ebenen der Phenylringe stehen annähernd senkrecht zu der PdC_4 -Koordinationsebene.

Mit dieser Struktur erklärt sich auch das Auftreten von zwei Signalsätzen im ^{13}C -NMR-Spektrum für zwei chemisch unterschiedliche Phenylethynylliganden. Die der Methylgruppe benachbarten Alkynylliganden sind in ihrer chemischen und elektronischen Umgebung gleich. Der Phenylethynylligand gegenüber der Methylgruppe unterscheidet sich jedoch von diesen beiden, indem er z. B. zwei Lithium(I)-Ionen koordiniert und verursacht dadurch Signale bei anderen chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Zusammenfassend soll noch einmal verdeutlicht werden, dass acht Äquivalente Phenylacetylen nicht ausreichen, um durch Freisetzung von Methan die acht Methylgruppen der Verbindung $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** zu verdrängen. Eine Methylgruppe ist offenbar sehr fest an das Palladium(II)-Zentrum gebunden und schwer zu substituieren. An dieser Stelle soll an die Kumada-Corriu-Kreuzkupplung mit dem zum Komplex **16** analogen Nickel(II)-Methylkomplex $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **15** erinnert werden, bei der nur 80 % der Methylgruppen des Komplexes mit Substraten gekuppelt werden und vermutlich eine Methylgruppe am katalytisch aktiven Nickelzentrum verbleibt. Parallelen zur Entstehung des Palladium(II)-Komplexes **22** sind durchaus zu erkennen.

5.2.2 Darstellung des homoleptischen Komplexes $[Pd(C \equiv CC_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$

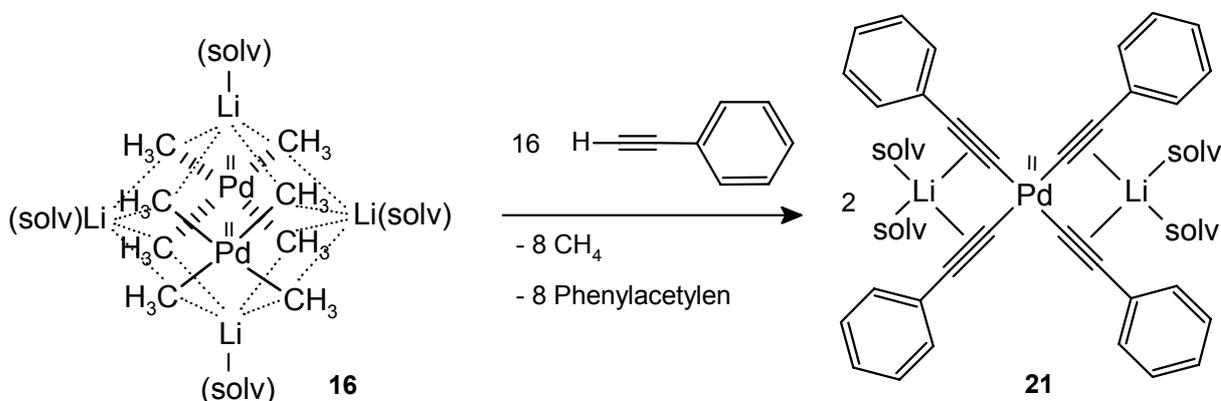
Gibt man zum Palladium(II)-Methylkomplex $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** einen Überschuss von 16 Äquivalenten Phenylacetylen bei $-78^\circ C$ und lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen, so fällt bereits beim Einengen der dunkelbraunen THF-Lösung ein weißer Niederschlag aus. Die 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindung sowie die Elementaranalyse zeigen, dass es sich dabei um das Dilithium-tetra(phenylethynyl)palladat $[Pd(C \equiv CC_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ **21** handelt. Durch einen großen Überschuss an Phenylacetylen ist es also möglich, die vierte Methylgruppe vom Palladium(II)-Zentrum zu verdrängen.

Für die katalytische Sonogashira-Reaktion zwischen Phenylacetylen und 4-Bromacetophenon bedeutet dies, dass zwar bei der stöchiometrischen Reaktion des Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit acht Äquivalenten Phenylacetylen vor der Katalyse der Palladium(II)-Monomethylkomplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** entstanden ist, aber der Palladium(II)-Tetra(phenylethynyl)komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** hat sich spätestens in dem Moment gebildet, als die Lösung des Katalysators zur Lösung der Substrate gegeben wurde, die den 100-fachen Überschuss Phenylacetylen enthält.

Von den Tetraorganopalladaten $[\text{Li}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{C-R})_4]$ (R: *tert*-butyl) ist bekannt, dass die reduktive Eliminierung von zwei Alkynylliganden als $\text{R-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{-C-R}$ stark inhibiert ist.^[207] *Negishi* betrachtet deshalb die Anwesenheit von stark nucleophilen Lithiumalkynylen bei palladiumkatalysierten Alkynylierungen sogar als Katalysatorgift, da die stabilen Dilithium-tetraalkynylpalladate unter Verdrängung neutraler Phosphinliganden bevorzugt gebildet werden.^[208] Ohne die reduktive Eliminierung von zwei Alkynylliganden entsteht aber das für katalytische C-C-Knüpfungen notwendige Palladium(0)-Zentrum nicht und diese Verbindungen sollten daher schlechte Katalysatoren für C-C-Kupplungsreaktionen sein.

Die beobachtete geringe katalytische Aktivität des aus dem Komplex **16** in-situ gebildeten Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** in der Sonogashira-Reaktion lässt sich jedoch nicht ausschließlich auf diesen Effekt zurückführen, da die Bildung von Dimeren und Trimeren des Phenylacetylen durchaus beobachtet wird und reduktive Eliminierungen dabei eine Rolle spielen könnten.

Das Tetra(phenylethynyl)palladat **21**, welches gemäß Schema 31 entsteht, ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und muss daher unter streng inerten Bedingungen gehandhabt werden.



Schema 31 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** aus dem Methylpalladat **16**

Mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, NMR- und IR-Spektroskopie wurde die Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **21** in THF- d_8 treten keine Signale im Alkylbereich auf. Neben den Signalen des Lösungsmittels können die Signale der Protonen der koordinierten THF-Moleküle bei chemischen Verschiebungen von δ 3,62 und 1,77 ppm separiert und integriert werden. Das Verhältnis von Phenylethynylliganden zu THF-Molekülen beträgt anhand der Integrale der Protonensignale 4:4. Somit sind vier Phenylethynylliganden pro Palladium(II)-Zentrum und vier THF-Moleküle an zwei Lithium(I)-Ionen koordiniert.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Pd}(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** zeigt im Aromatenbereich vier Signale und zwei Signale für die Alkin-Kohlenstoffatome bei δ 112,6 und 109,0 ppm. Dieser einzelne Signalsatz für die Phenylethynylliganden bedeutet, dass die vier Liganden chemisch äquivalent sind und der Komplex **21** eine symmetrische Struktur in Lösung besitzt. Im ^7Li -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei δ 8,0 ppm beobachtet.

Im EI-Massenspektrum können, wie schon für den Palladium(II)-Monomethylkomplex **22** Kupplungsprodukte der Liganden beobachtet werden. Der Basispeak entspricht mit m/z 202 dem Dimer 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin. Die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindung liegt im IR-Spektrum bei 2085 cm^{-1} .

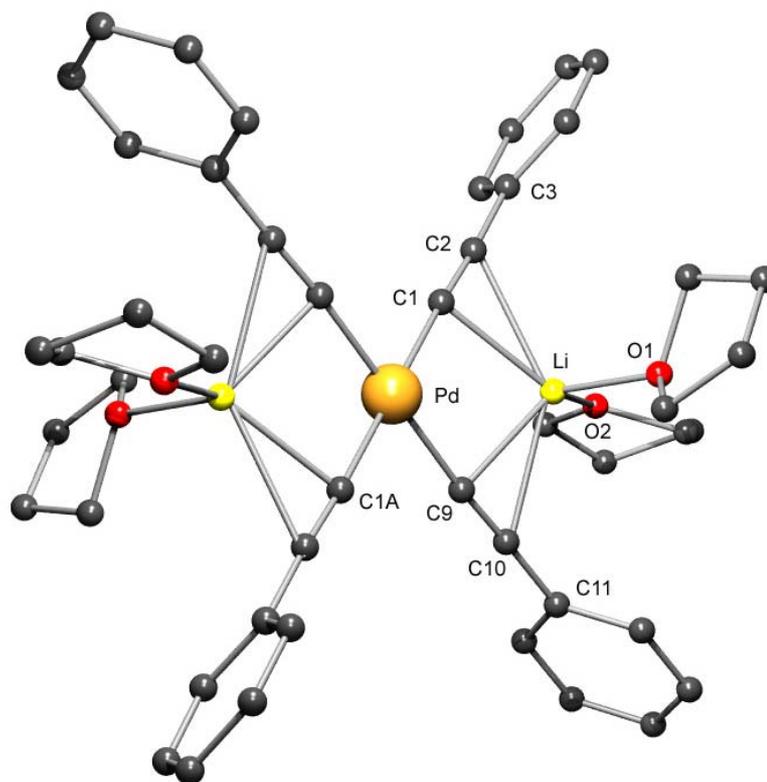


Abbildung 37 Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** (Protonen entfernt)

Die Struktur der Verbindung **21** im Festkörper wurde mit den aus THF bei 4 °C erhaltenen Einkristallen anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt und ist in Abbildung 37 dargestellt

Das Palladium(II)-Zentrum ist quadratisch-planar von vier σ -gebundenen Carbanionen der Phenylethynylliganden umgeben. Der C1-Pd-C9-Winkel beträgt $90,70(8)^\circ$ und der C9-Pd-C1A-Winkel $89,30(8)^\circ$. Die Phenylringe der vier Phenylethynylliganden drehen sich aus der Ebene der PdC₄-Einheit heraus. An zwei gegenüberliegenden Seiten des PdC₄-Quadrates werden zwei Lithium(I)-Ionen über die C \equiv C-Dreifachbindungen der Alkynylliganden unter Ausbildung von Li-(C \equiv C)-Pd-Brücken koordiniert. Die C \equiv C-Dreifachbindungen sind durch die zusätzliche Koordination der Lithium-Ionen aufgeweitet und haben Längen von C1-C2: 1,212(3) Å und C9-C10: 1,211(3) Å. Die Lithium-Ionen weisen eine tetraedrische Koordinationssphäre bestehend aus zwei Alkynylliganden und zwei THF-Molekülen auf.

Die Pd-C(sp)-Bindungslängen des Komplexes **21** betragen 2,013(2) Å bzw. 2,006(2) Å. Sie sind damit signifikant kürzer als die Pd-C(sp³)-Bindungslängen des Methylpalladats **16** (Pd-C: 2,120(3) Å - 2,143(3) Å) und die Pd-C(sp²)-Bindungslängen des Phenylpalladats **18** (Pd-C: 2,090(5) Å - 2,102(5) Å). In den letzteren beiden Komplexen sind die Pd-C-Bindungen durch die Koordination der Lithium(I)-Ionen über die Pd-C-Li-Brücken etwas aufgeweitet. Im Fall des Alkynylkomplexes **21** sind die Lithium-Ionen nicht ausschließlich über das am Palladium(II)-Zentrum koordinierte, σ -gebundene C-Atom koordiniert, sondern über beide Kohlenstoffatome der C \equiv C-Dreifachbindung der Phenylethynylliganden, so dass diese Bindung aufgeweitet ist.

Der typische Unterschied in den Pd-C-Bindungslängen zwischen Alkynyl- und Alkyl-Komplexen in strukturell vergleichbaren Komplexpaaren wie [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** und [Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **16** müsste $\Delta d(\text{M-C}) \cong 0,08$ Å betragen, wenn die unterschiedlichen Einfachbindungs-Kovalenzradien von sp- und sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen [$r(\text{C}_{\text{sp}}) = 0,69$ Å; $r(\text{C}_{\text{sp}^3}) = 0,77$ Å] berücksichtigt werden.^[209] Wird dieser Betrag überschritten, wie für die Tetraorganopalladate **16** und **21** mit $\Delta d(\text{Pd-C}) \cong 0,12$ Å, so könnte ein möglicher M-C- π -Bindungsanteil im Palladium(II)-Alkynylkomplex [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** dessen Pd-CCPh Bindungslänge verkürzen. Die im Kapitel 3 diskutierte Aufweitung der Pd-CH₃-Bindungslänge im Komplex [Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **16** durch die koordinierten Lithiumatome kann aber ebenfalls eine Ursache für den großen Unterschied der Pd-C-Bindungslängen zwischen Alkyl- und Alkynylpalladat sein.

Die Li-C-Bindungsabstände belegen eine π -Bindung der Lithium-Ionen mit den C \equiv C-Bindungen der Phenylethynylliganden. Die Li-C-Bindungslängen zu den direkt an das Palladium(II)-Ion gebundenen Carbanionen betragen Li-C1: 2,252(4) Å und Li-C9: 2,238(4) Å. Die Bindungslängen der Lithium-Ionen zu den phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen der

C \equiv C-Dreifachbindung sind nur um ca. 0,2 Å länger und betragen Li-C2: 2,468(4) Å und Li-C10: 2,410(4) Å. Sie liegen damit auch im bindenden Bereich von Li-C-Bindungen und die Li-Alkin-Bindung besitzt damit zumindest partiellen π -Bindungscharakter. Zum Vergleich können die bindenden Li-C-Abstände des Methylpalladats **16** mit Werten zwischen 2,396(7) Å und 2,444(7) Å und des Phenylpalladats **18** mit Werten zwischen 2,258(9) Å und 2,368(9) Å herangezogen werden.

In vergleichbaren Komplexen mit Lithium(I)-Alkin-Koordinationen liegen die Unterschiede bei den relevanten Bindungslängen der Lithium-Ionen zu den zwei Alkin-Kohlenstoffatomen in einem ähnlichen Bereich wie für den Komplex **21**. Eindeutigen π -Bindungscharakter haben z. B. die Li-(C \equiv C)-Koordinationen in einem alkynylsubstituierten Molybdän-Komplex mit Li-C-Bindungslängen von Li-C1: 2,260(13) Å und Li-C2: 2,354(13) Å.^[210] In dem Zirkonium(IV)-Komplex [Zr(C \equiv C-R)₅(THF)Li(THF)₂] werden auch Li-(C \equiv C)-Bindungslängen von Li-C1: 2,329(14) Å und Li-C2: 2,871(15) Å als π -Bindung betrachtet.^[211] Mit diesen Beispielen lässt sich für den Komplex [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** und in Analogie dazu auch für den Komplex **22** der π -Bindungscharakter der Lithium-Alkin-Koordination bestätigen.

Kristallisiert man den Komplex **21** nicht in THF, sondern in Dimethoxyethan (DME) aus, dann werden die Lithium(I)-Ionen statt von zwei THF-Molekülen von einem Molekül DME über dessen zwei Sauerstoffatome chelatisierend koordiniert. Die Zusammensetzung des Komplexes ist für diesen Fall [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(DME)₂] **21 b**. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** und der isostrukturellen Verbindung [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(DME)₂] **21 b** sind in Tabelle 21 aufgelistet.

[Pd(C \equiv CC ₆ H ₅) ₄ Li ₂ (THF) ₄] 21				[Pd(C \equiv CC ₆ H ₅) ₄ Li ₂ (DME) ₂] 21 b			
Pd-C1	2,013(2)	Li-C1	2,252(4)	Pd-C1	2,005(4)	Li-C1	2,228(8)
Pd-C9	2,006(2)	Li-C2	2,468(4)	Pd-C9	2,009(4)	Li-C2	2,413(8)
C1-C2	1,212(3)	Li-C9	2,238(4)	C1-C2	1,218(5)	Li-C9	2,202(8)
C9-C10	1,211(3)	Li-C10	2,410(4)	C9-C10	1,203(5)	Li-C10	2,357(8)
Li-O1	1,941(4)	Li-O2	1,937(4)	Li-O1	1,946(7)	Li-O2	1,985(7)
C1-Pd-C9	90,70(8)	C9-Pd-C1A	89,30(8)	C1-Pd-C9	91,16(16)	C9-Pd-C1A	88,8 (2)
O1-Li-O2	105,91(18)	C1-Li-C9	79,12(14)	O1-Li-O2	85,1(2)	C1-Li-C9	79,12(14)

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände der Komplexe [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** und [Pd(C \equiv CC₆H₅)₄Li₂(DME)₂] **21 b**

Da die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur der Verbindung **21 b** bis auf die an den Lithium(I)-Ionen koordinierten Lösungsmittelmoleküle isostrukturell zur Verbindung **21** ist, braucht diese nicht näher erläutert zu werden. Der einzige signifikante Unterschied besteht im O1-Li-O2 Bindungswinkel, der im Fall des chelatisierenden Dimethoxyethans im Komplex **21 b** nur 85,1(2)° beträgt, wogegen er im Komplex **21** mit zwei THF-Molekülen annähernd den Wert des Tetraederwinkels erreicht (105,91(18)°).

Die bisher einzige Publikation, in der ein homoleptisches Dilithium-tetraalkinylpalladat erwähnt ist, enthält lediglich die NMR-Daten des Komplexes $[\text{Li}_2\text{Pd}(\text{II})(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]$.^[207] Die Molekülstruktur eines Tetraalkinylpalladats, wie z. B. $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21**, war bisher nicht bekannt und die strukturellen Besonderheiten sowie die Pd-C-, Li-C- und C≡C-Bindungslängen konnten daher nicht mit denen anderer Alkinylmetallate verglichen werden.^[209]

Allgemein sind die homoleptischen Palladium(II)-Alkinylkomplexe die am wenigsten untersuchten der Nickeltriade.^[207,212,213] Sie sind extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und bei Raumtemperatur wird selbst unter inerten Bedingungen die Zersetzung der Komplexe beobachtet, was im Fall des Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** die Einwaage der Substanz für die Elementaranalyse verhinderte.

Nast beschrieb zuerst homoleptische Nickel(II)-Alkinylkomplexe des Typs $\text{M}_2[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{C-R})_4]$ mit $\text{M} = \text{K}(\text{I})$ und $(\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$.^[214,215] Die analogen Dilithium-tetraalkinylniccolate $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{II})(\text{C}\equiv\text{C-R})_4]$ sind ebenfalls darstellbar.^[148] Er versuchte auch die Darstellung der komplexen, homoleptischen Palladiumacetylide in Analogie zu den bekannten Nickelacetylidien, hatte aber nur mäßigem Erfolg.^[213] Mittlerweile wurden aber homoleptische Dikalium-tetraalkinylpalladate, wie z. B. $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{II})(\text{DPPN})_4]$ (DPPN = 2,2-diphenyl-4-pentinnitril) und $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{II})(p-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, synthetisiert und NMR- und IR-spektroskopisch analysiert.^[212,216] Ein Palladium(II)-Komplex mit Phenylethynylliganden ohne zusätzlich koordinierte Alkalimetalle, wie Lithium(I) oder Kalium(I), wird bei der Hydrierung von Phenylacetylen mit $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ postuliert und soll die Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)_2(\text{HC}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)_2]$ haben.^[217]

Im Gegensatz zu den Palladium(II)-Komplexen wurden die Platin(II)-Alkinylkomplexe $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{II})(\text{C}\equiv\text{C-R})_4]$ am intensivsten untersucht und zeigen die höchste thermische Beständigkeit von den Übergangsmetall-Alkinylkomplexen der Nickeltriade.^[218,219]

5.3 Vereinfachter Syntheseweg für die Palladium(II)-Alkinylkomplexe

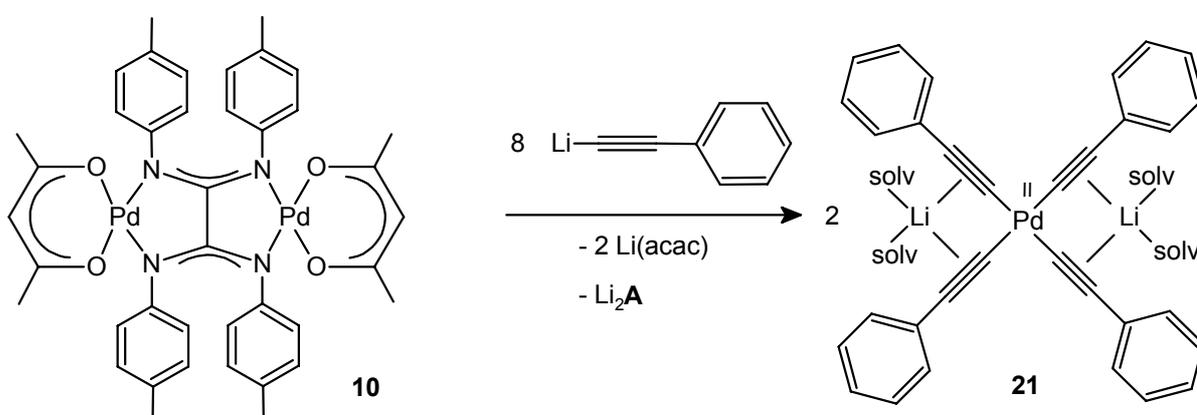
Der bisher beschriebene Syntheseweg zur Darstellung des Dilithium-tetraalkynylpalladats $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** und auch des Dilithium-(methyl)tri(phenylethynyl)-palladium(II)-Komplexes **22** liefert nur geringe Ausbeuten, obwohl die Umsetzung des Methylpalladats $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit Phenylacetylen unter Freisetzung von Methan fast quantitativ erfolgt. Der limitierende Faktor ist dabei die hohe Empfindlichkeit des Palladium(II)-Methylkomplexes **16** gegenüber Luft und Feuchtigkeit, die dessen Handhabbarkeit, Isolierung, Trocknung und Einwaage sehr erschweren. Auch die unsichere Stöchiometrie bei der Umsetzung des Methylkomplexes **16**, die mit einem großen Überschuss Phenylacetylen den Palladium(II)-Tetraalkynylkomplex **21** und bei acht Äquivalenten Alkin den gemischt koordinierten Komplex **22** liefert, birgt das Risiko der Bildung von Produktgemischen und vermindert die Ausbeute.

Es muss erwähnt werden, dass die Reaktionslösungen zur Darstellung der Alkinylkomplexe aus dem Methylkomplex **16** meist dunkelbraun gefärbt sind, ein Hinweis auf Zersetzungserscheinungen in Lösung. Schon bei der Darstellung der Methyl- und Phenylpalladate **16** und **18** (Kapitel 4) ist die Anwesenheit von stabilisierenden Liganden für die Ausbildung der Pd-C- σ -Bindungen in allen Zwischenstufen der Organylierung von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Synthese und die Höhe der Ausbeute an Organopalladaten. Das Fehlen solcher stabilisierender Liganden bei der Synthese aus dem Methylpalladat **16** verringert offenbar die Ausbeuten der Komplexe $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** durch Zersetzung instabiler Palladium(II)-Organyl-Intermediate beim Austausch der Methylgruppen gegen Phenylethynylliganden.

Um die Verbindungen **21** und **22** trotzdem in größeren Mengen herstellen und isolieren zu können, bedarf es eines besseren Synthesewegs, bei dem die Intermediate bei der Bildung der Palladium-Alkynyl-Bindungen ausreichend stabilisiert werden. Da sich die Palladium(II)-Tetra(aryl)oxalamidinatkomplexe **10** und **11** bereits als geeignete Ausgangskomplexe zur Darstellung der Palladium(II)-Komplexe $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** und $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** erwiesen haben, liegt die Vermutung nahe, dass sich auch die Alkinylkomplexe **21** und **22** durch Verwendung von Phenylethynyllithium aus den Oxalamidinatkomplexen darstellen lassen.

Zur Darstellung des Tetra(phenylethynyl)palladats $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** wird der Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] Komplex **10** mit acht Äquivalenten Phenylethynyllithium umgesetzt (Schema 32). Vorher erfolgt die Lithiierung des Phenylacetylen durch Umsetzung mit Methylolithium in THF. Dabei wird die Freisetzung von Methan beobachtet und die entstehende Lösung des Phenylethynyllithiums ist rot gefärbt. Die

Lösung des Lithiumorganyls wird sofort weiterverwendet und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur orangefarbenen Suspension des Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes **10** in THF gegeben. Nach der langsamen Erwärmung auf Raumtemperatur entsteht eine klare gelbe Lösung, die den Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** zusammen mit zwei Äquivalenten Lithiumacetylacetonat und einem Äquivalent Dilithium-tetra(p-tolyl)oxalamidinat ($\text{Li}_2\mathbf{A}$) enthält. Nach Einengen der THF-Lösung kristallisiert in der Kälte der Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** in Form feiner weißer Nadeln aus und kann mit einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Anschließend kann aus dem Filtrat noch das Dilithium-tetra(p-tolyl)oxalamidinat ($\text{Li}_2\mathbf{A}$) in Form hellgelber Nadeln kristallisiert werden.

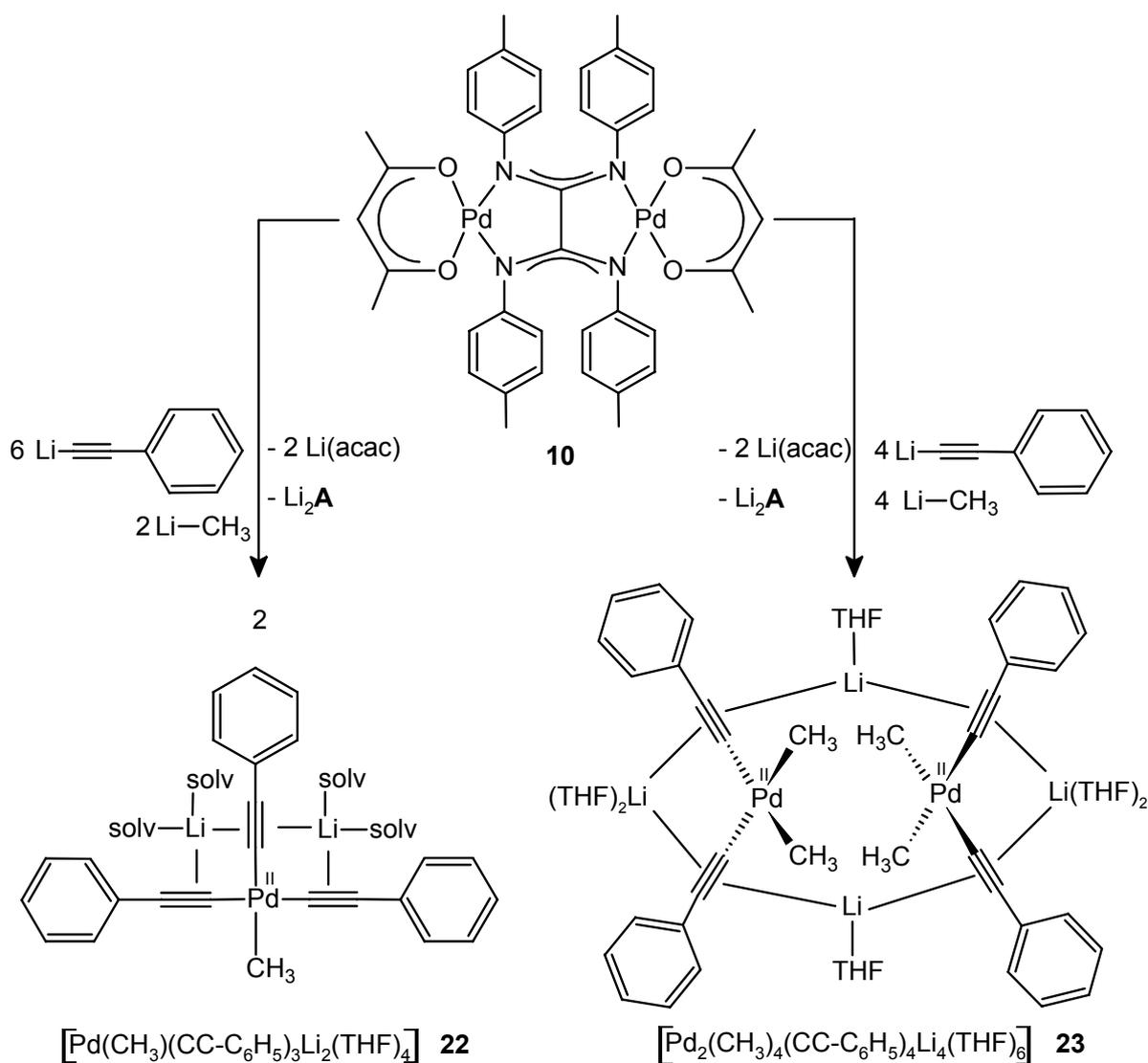


Schema 32 Darstellung von $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** aus dem Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex **10**

Dass es sich bei den isolierten weißen Nadeln um den Dilithium-tetra(phenylethynyl)-palladium(II)-Komplex **21** handelt, kann mit ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Die hohe erzielte Ausbeute an Alkynylpalladat **21** und die klaren, gelben Lösungen, aus denen der Komplex isoliert wurde, zeigen, dass der gewählte Syntheseweg ausgehend vom dinuclearen Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex **10** hervorragend geeignet ist, die Alkynylkomplexe darzustellen. Offenbar stabilisiert der chelatisierende Oxalamidinatligand \mathbf{A}^{2-} die einzelnen Schritte der vierfachen Alkinylierung der Palladium(II)-Zentren hervorragend, wie er auch die Organilyerung mit Methyl- oder Phenylliganden (Palladium(II)-Komplexe **16** und **18**) ermöglicht.

Ausgehend vom Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplex **10** sollte es nun möglich sein, in Analogie zur Darstellung der homoleptischen Palladium(II)- σ -Organylkomplexe $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16**, $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** und $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** auch heteroleptische Palladium(II)- σ -Organylkomplexe darzustellen, welche zwei verschiedene

Arten von σ -gebundenen Organylliganden enthalten. Dazu wird eine Mischung der entsprechenden Lithiumorganyle zur Suspension des Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplexes **10** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Dieses Syntheseprinzip kann als optimierter Syntheseweg zur Darstellung des bereits diskutierten Palladium(II)-Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** verwendet werden und ist in Schema 33 dargestellt. Der Erfolg der Synthesestrategie manifestiert sich in der Isolierung des Komplexes **22** in 70 % Ausbeute. Die Reaktionslösung, bestehend aus sechs Äquivalenten Phenylethynyllithium, zwei Äquivalenten Methyllithium und einem Äquivalent Oxalamidinatkomplex **10** ist bis zur Isolierung des Produktes **22** klar und zeigt keinerlei Anzeichen von Zersetzungserscheinungen der Palladium(II)-Spezies.



Schema 33 Darstellung der heteroleptischen σ -Organylpalladate

$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** und $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$ **23**

Mit dieser Synthesestrategie ist es nun auch möglich, weitere heteroleptische σ -Organypalladate durch gezielte Zugabe der entsprechenden Äquivalente an Lithiumorganyl darzustellen. Die Reaktion einer 1:1-Mischung von Phenylethynyllithium und Methyllithium mit dem Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplex **10** führt zu einem dinuclearen Komplex, dessen Palladium(II)-Zentren jeweils von zwei Methyl- und zwei Phenylethynylliganden koordiniert werden (Schema 33). Die Summenformel dieses mit 60 % Ausbeute aus einer Diethyletherlösung isolierten, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Tetra(methyl)-tetra(phenylethynyl)dipalladats **23** ist $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$.

Durch die in diesem Abschnitt beschriebene Synthesemethode ist die Darstellung homoleptischer (**21**) und heteroleptischer σ -Alkynylpalladate (**22** und **23**) aus dem Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplex **10** durch stöchiometrische Umsetzungen mit den entsprechenden Lithiumorganylen mit hohen Ausbeuten möglich. Die Reaktionslösungen zeigen keine Zersetzungserscheinungen und die weißen Produkte können in kristalliner Form isoliert werden.

5.3.1 Der dinucleare, heteroleptische Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$

Die Darstellung des heteroleptischen Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$ **23** durch Umsetzung des Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes **10** mit vier Äquivalenten Phenylethynyllithium und vier Äquivalenten Methyllithium liefert den dinuclearen Komplex als weißen mikrokristallinen Feststoff. Das ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8 zeigt im Aromatenbereich die Signale der Protonen der Phenylethynylliganden bei chemischen Verschiebungen von δ 7,20; 7,10 und 6,99 ppm. Die Protonen der Methylgruppen geben ein Singulett bei δ -0,38 ppm. Das Verhältnis Methylgruppen zu Phenylethynylliganden lässt sich anhand der Integrale der Signale im Protonenresonanzspektrum zu 2:2 bestimmen. Ein Palladium(II)-Zentrum wird sowohl von zwei Alkynyl- als auch zwei Alkylgruppen koordiniert. Man erkennt geringfügig separierte Signale neben den Signalen des deuterierten Lösungsmittels, die den Protonen koordinierter THF-Moleküle entsprechen. Die Anzahl der koordinierten Solvensmoleküle lässt sich auf Grund der Überlappung mit den Lösungsmittelsignalen jedoch nicht bestimmen. In anderen deuterierten Lösungsmitteln, wie C_6D_6 , ist der Komplex **23** nur unter Zersetzung löslich. Das ^7Li -Resonanzspektrum zeigt ein einzelnes Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 8,1 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **23** tritt ein einzelner Signalsatz für die Phenylethynylliganden auf, der die chemische Äquivalenz der koordinierten Alkynylliganden belegt. Für die zwei ebenfalls chemisch äquivalenten Methylgruppen findet man ein einzelnes Signal bei δ -5,5 ppm. Die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der Dreifach-

bindung im IR-Spektrum liegt bei 2075 cm^{-1} . Im EI-Massenspektrum des Komplexes **23** treten ähnliche Peaks von Kupplungsprodukten zwischen Methyl- und Phenylethynylliganden auf, wie im EI-Massenspektrum des Methyl-tri(phenylethynyl)palladats **22**. Der Basispeak bei $m/z\ 115$ ist dem $[M-1]^+$ -Peak des Kupplungsproduktes Methyl-phenylacetylen zuzuordnen. Mit geringeren Intensitäten treten auch die Peaks der dimeren und trimeren Kupplungsprodukte der Phenylethynylliganden bei $m/z\ 202$ und $m/z\ 306$ auf. Eine Elementaranalyse zur Bestimmung der Anzahl koordinierter Lösungsmittelmoleküle im Komplex **23** war aufgrund der Zersetzung der Substanz während der Einwaage unter Inertbedingungen nicht möglich.

Aus einer THF/DME-Mischung konnten Einkristalle des Komplexes **23** isoliert werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die dadurch erhaltene Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_2(\text{DME})_2]$ **23** ist in zwei Ansichten in Abbildung 38 dargestellt und gibt Aufschluss über die im Festkörper koordinierte Anzahl an Lösungsmittelmolekülen. Man erkennt, dass es sich um einen dimeren Palladium(II)-Komplex handelt, was mit den spektroskopischen Analysemethoden nicht erkannt wird.

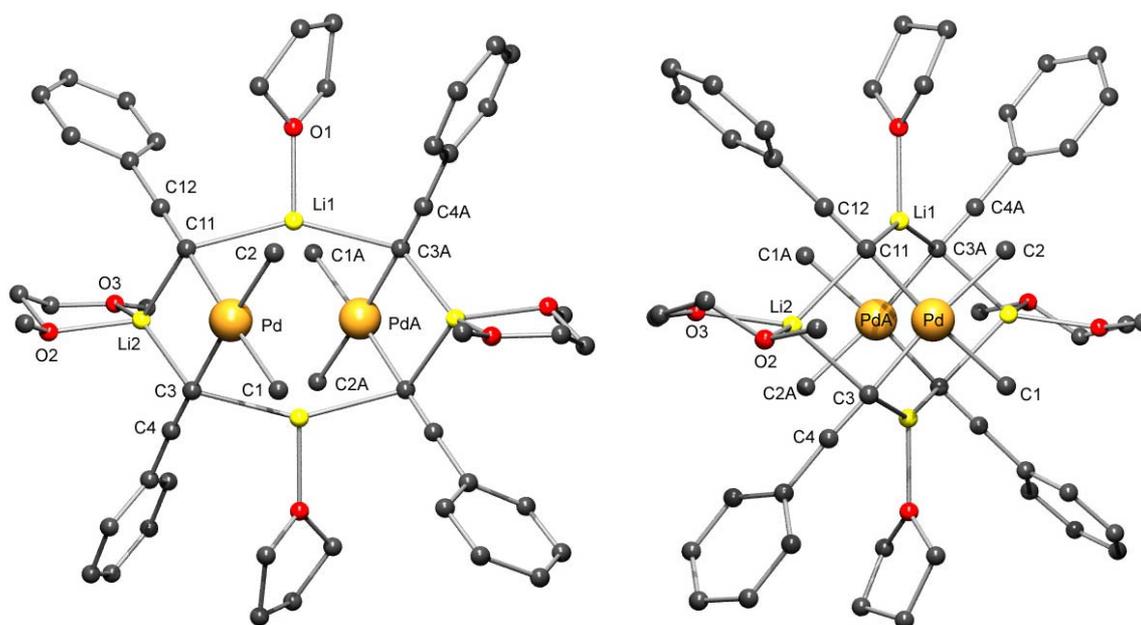


Abbildung 38 Molekülstruktur von $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_2(\text{DME})_2]$ **23** (Protonen entfernt)

Die zwei Palladium(II)-Zentren sind jeweils quadratisch-planar von zwei Methyl- und zwei Phenylethynylliganden koordiniert. Dabei befinden sich zwei gleiche Liganden immer in cis-Anordnung zueinander. Die zwei Phenylethynylliganden jedes Palladium(II)-Zentrums koordinieren je zwei Lithium(I)-Ionen pinzettenartig über die $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindungen unter

Ausbildung von Pd-(C≡C)-Li-Brücken. Die zwei monomeren, quadratisch-planaren PdC₄-Einheiten ordnen sich um 180° gedreht parallel zueinander an. Gleiche Liganden der zwei PdC₄-Monomere liegen durch diese Drehung auf gegenüberliegenden Seiten des Komplexes. Die Methylgruppen der einen Palladium(II)-Koordinationskugel liegen über den Phenylethynylgruppen der zweiten PdC₄-Einheit. Die beiden Monomere werden über zwei Lithium(I)-Ionen verbrückt, welche von jeweils zwei Phenylethynylgruppen koordiniert werden, die sich an zwei verschiedenen Palladium(II)-Zentren befinden. Die Phenylgruppen sind aus der PdC₄-Koordinationskugel um annähernd 90° herausgedreht.

Die Pd-CH₃-Bindungslängen Pd-C1: 2,084(5) Å und Pd-C2: 2,094(6) Å sind kürzer als die Pd-CH₃-Bindungen im Methylpalladat [Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] **16** (Pd-C: 2,120(3) - 2,143(3) Å) und liegen im gleichen Bereich wie die Pd-CH₃-Bindungsabstände im Komplex [Pd(CH₃)₂(dppf)] **20** (Pd-C: 2,091(2) Å und 2,096(2) Å). Eine Aufweitung der Pd-CH₃-Bindungslängen im Komplex **23** durch eine mögliche zusätzliche Koordination der Li-Ionen erfolgt somit nicht. Der Bindungswinkel der cis-ständigen Methylgruppen ist mit C1-Pd-C2: 84,8(2)° dem im Palladium(II)-Dimethylkomplex **20** ebenfalls ähnlich.

Die Pd-C-Bindungslängen zu den Phenylethynylgruppen betragen 2,041(6) Å (Pd-C3) und 2,039(5) Å (Pd-C11). Diese Bindungen sind - wahrscheinlich durch die Koordination von jeweils zwei Lithium-Ionen pro Alkynylgruppe - signifikant länger als im Tetra(phenylethynyl)palladat [Pd(C≡CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** (Pd-C: 2,006(2) Å und 2,013(2) Å). Die Bindungslängen der C≡C-Dreifachbindungen liegen mit C3-C4: 1,219(8) Å und C11-C12: 1,228(8) Å im gleichen Bereich wie im Komplex **21**, da sie ebenfalls durch die Koordination der Lithium(I)-Ionen aufgeweitet sind. Der Bindungswinkel der zwei Alkynylgruppen zueinander ist mit C3-Pd-C11: 94,7(2)° etwas größer als der der Methylgruppen.

Die Lithium-Ionen zwischen den zwei Phenylethynylgruppen eines Palladium(II)-Zentrums werden wie im Tetra(phenylethynyl)palladat **21** von deren C≡C-Dreifachbindungen und zwei Sauerstoffatomen eines chelatisierenden Lösungsmittelmoleküls DME verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Li-C-Abstände weisen in Analogie zum Tetra(phenylethynyl)palladat **21** darauf hin, dass beide Kohlenstoffatome der Dreifachbindung eine bindende Wechselwirkung mit den Lithiumatomen eingehen. Die Bindungen zwischen den am Palladium(II)-Zentrum koordinierten C(sp)-Zentren und Li(I) betragen 2,172(11) Å (Li2-C3) und 2,204(12) Å (Li2-C11). Die Li-C-Bindungen mit den phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen der C≡C-Dreifachbindung sind signifikant länger: Li2-C4: 2,474(11) Å und Li2-C12: 2,505(12) Å, liegen aber noch im bindenden Bereich.

Die Koordination eines chelatisierenden DME-Moleküls am Lithiumatom über die zwei Sauerstoffatome legt nahe, dass die Kristallisation des Komplexes **23** aus Tetrahydrofuran zur Koordination von zwei Molekülen THF an dieser Stelle führen müsste und damit zur Zusammensetzung [Pd₂(CH₃)₄(C≡CC₆H₅)₄Li₄(THF)₆]. Dieses Prinzip wurde auch für die zwei

isostrukturellen Komplexe $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** und $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{DME})_2]$ **21 b** beobachtet.

Die zwei Lithium(I)-Ionen, welche die zwei monomeren Einheiten verbrücken, werden von zwei Phenylethynylliganden über die anionischen Acetylidhaftatome und einem Sauerstoffatom eines THF-Moleküls trigonal koordiniert. Die Li-CH₃-Abstände dieser verbrückenden Lithium-Ionen zu zwei Methylgruppen haben Werte von 2,683(11) Å (Li1-C2) und 2,558(10) Å (Li1-C1A) und gehen damit keine oder nur eine sehr schwache Li-H-agostische Wechselwirkung mit den Methylgruppen ein. Zum Vergleich haben die Li-CH₃-Bindungen im Methylpalladat $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** Längen zwischen 2,396(7) Å und 2,444(7) Å. Die verbrückenden Lithium-Ionen gehen im Unterschied zu den Lithium-Ionen in den monomeren Einheiten offenbar auch mit den C≡C-Dreifachbindungen der Alkynylliganden nur eine schwache π-Bindung ein. Da in **23** der Bindungsabstand der verbrückenden Lithium(I)-Ionen zu den anionischen Acetylidhaftatomen der Alkynylliganden zwischen 2,330(10) Å und 2,319(10) Å liegt und der Abstand der Lithium-Ionen zu den phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen aber deutlich länger ist (2,842(10) Å und 2,768(10) Å), sind diese Lithium(I)-Ionen viel stärker über die direkt am Palladium(II)-Zentrum koordinierten Kohlenstoffatome der Phenylethynylliganden gebunden. Diese Pd-C-Li-Brücken im Komplex **23** sind vermutlich auch die Ursache für die im Vergleich zu **21** signifikant längeren Pd-C-Bindungen der Alkynylliganden.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des dimeren Palladium(II)-Komplexes $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_2(\text{DME})_2]$ **23** sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Pd-C1	2,084(5)	Li1-C11	2,330(10)	C1-Pd-C2	84,8(2)
Pd-C2	2,094(6)	Li1-C12	2,842(10)	C3-Pd-C11	94,7(2)
Pd-C3	2,041(6)	Li1-C3A	2,319(10)	O2-Li2-O3	82,4(4)
Pd-C11	2,039(5)	Li1-C4A	2,768(10)	C11-Li2-C3	86,6(4)
Li1-C2	2,683(11)	Li2-C3	2,172(11)	C11-Li1-C3A	150,7(5)
Li1-C1A	2,558(10)	Li2-C4	2,474(11)	O1-Li1-C11	104,2(4)
Li1-O1	1,978(10)	Li2-C11	2,204(12)	O1-Li1-C3A	104,9(4)
Li2-O2	1,984(10)	Li2-C12	2,505(12)	O2-Li2-C3	140,7(6)
C3-C4	1,219(8)	C11-C12	1,228(8)	O2-Li2-C11	123,7(5)

Tabelle 22 *Bindungswinkel und Bindungslängen im Komplex*
 $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_2(\text{DME})_2]$ **23**

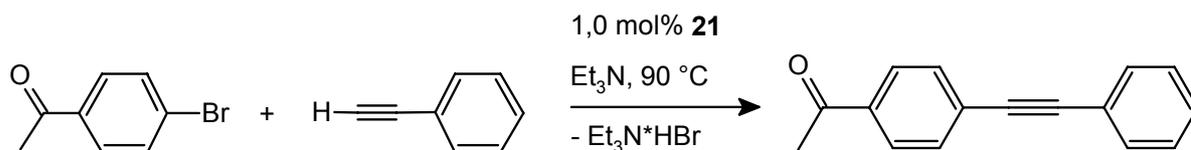
5.4 Katalytisches Potenzial des Tetraalkinylpalladats

Der Trialkinylkomplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** wurde in-situ aus dem Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** hergestellt und auf sein Potenzial als Katalysator in der Sonogashira-Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen getestet. Dabei wird durch den Überschuss an Phenylacetylen in der Katalyselösung mit hoher Wahrscheinlichkeit der Methyligand gegen Phenylacetylen ausgetauscht und es bildet sich der Tetraalkinylkomplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** (Abschnitt 5.2.2), der sich als schlechter Katalysator für diese C-C-Knüpfungsreaktion erwiesen hat. Dies ist unerwartet, da der Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** bereits die für die Kupplungsreaktion der Substrate notwendige Palladium(II)-Alkin- σ -Bindung enthält.

Um die geringe katalytische Aktivität des Tetraalkinylpalladats **21** auf den Komplex selbst zurückführen zu können und nicht auf Einflüsse der in-situ-Lösung, wird in einer weiteren Untersuchung der nun in größeren Mengen darstellbare Komplex **21** direkt als Präkatalysator in der Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen eingesetzt. Dies erfolgt vergleichend sowohl mit als auch ohne Zusatz von Kupfer(I)iodid zum Katalysesystem. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt.

Ähnlich wie für den in-situ dargestellten Komplex **21** wird auch bei direkter Einwaage des Tetra(phenylethynyl)palladats schlechte katalytische Aktivität bei der Sonogashira-Kupplung beobachtet, obwohl im Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** bereits Pd-C \equiv CR-Bindungen vorhanden sind und nicht erst aus der Präkatalysatorspezies gebildet werden müssen. In 30 Stunden Reaktionszeit werden nur 19 % des 4-Bromacetophenons zum 4-Acetyltolan umgesetzt. Wird Kupferiodid zum Katalysesystem zugesetzt, geht der Umsatz sogar auf 6 % zurück. Als Nebenprodukte werden bei der kupferfreien Sonogashira-Kupplung größere Mengen Di- und Trimere des Phenylacetylens gebildet, wobei fast die gesamte Menge des eingesetzten Alkins verbraucht wird. Lassen katalytische Umsetzungen des Phenylacetylens am Palladiumzentrum diese Homokupplungsprodukte entstehen, wäre damit der Komplex **21** zwar katalytisch aktiv, bildet aber unerwünschte Produkte. Die Bildung der Di- und Trimere des Phenylacetylens ist bei Verwendung von Kupfer(I)iodid im Katalysesystem ebenfalls stark verringert.

Die Selektivität des in-situ-Systems aus dem Komplex **16** ist niedriger, da zusätzlich Zweifachalkinylierungen des 4-Bromacetophenons beobachtet werden.



Katalysator	c(Kat.) [mol%]	CuI [mol%]	t [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	TON	Di-/Trimere [%]
16^a	0,5	-	46	22	14	28	75
21	1,0	-	30	19	19	19	82
21	1,0	2,0	30	6	6	6	21

Tabelle 23 Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen mit Komplex **21** als Katalysator

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Ausbeute: Menge 4-Acetyltolan; TON = mol (4-Acetyltolan)/mol (Katalysator); Di-/Trimere: abgeschätzte Menge an Phenylacetylen (%), die zu Homokupplungsprodukten umgesetzt wurde;

^a) Umsetzung von 0,025 mmol **16** mit 8 Äquivalenten Phenylacetylen in 5 ml THF vor der Katalyse;

5,0 mmol 4-Bromacetophenon; 6,0 mmol Phenylacetylen; 15 ml Triethylamin; 0,05 mmol **21** in 5 ml THF; 0,6 g Diethylglycol-di(n-butyl)ether (IS); 0,1 mmol CuI; T = 90 °C; Unterbrechung der Reaktion nach 7 h, 14 h, 21 h, 28 h; 35 h; 42 h]

Ganz allgemein ist der Palladium(II)-Tetraalkinylkomplex **21** durch die geringen Umsätze und den hohen Anteil an Di- und Trimerisierungsprodukten nicht als Katalysator für die Sonogashira-Reaktion geeignet. Der zu seiner Darstellung verwendete Komplex Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10** ist wesentlich aktiver und zeigt in 48 Stunden Reaktionszeit unter den gleichen Bedingungen eine Umsatzzahl von TON: 485 mol (Produkt)/mol (Katalysator) (Kapitel 3 und Tabelle 28). Die Pd-C-Bindungen für die katalytische C-C-Knüpfung müssen zwar bei diesem Komplex erst gebildet werden, der doppelte N,N-Chelatligand scheint aber die katalytisch aktive Palladium-Spezies besser zu stabilisieren und für die Kupplungsreaktion zu aktivieren, als es für den Acetylidkomplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** möglich ist.

Die für die Sonogashira-Reaktion beobachtete geringe katalytische Aktivität des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** wird in anderen C-C-Knüpfungsreaktionen nicht beobachtet. Verwendet man 20 mol% des Tetraalkinylkomplexes **21** als Präkatalysator in der Negishi-Kupplung von fünf Äquivalenten Tri(iso-propyl)silylethynylzink(II)chlorid mit einem Äquivalent 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin in einer Mischung aus THF/Toluol (5 ml/5 ml) (Schema 19, Kapitel 3), so erfolgt die quantitative und selektive Substitution der vier Bromfunktionen am

1,10-Phenanthrolin innerhalb von vier Stunden durch Erhitzen am Rückfluss (siehe Tabelle 29, Anhang). Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie kann die selektive Umsetzung des Substrats nachgewiesen werden. Bei dieser, der Sonogashira-Reaktion sehr ähnlichen C-C-Kupplungsreaktion, erweist sich der Komplex **21** als geeigneter Präkatalysator, welcher im Katalysesystem offenbar eine hoch aktive Palladium-Spezies entstehen lässt. Der Oxalamidinatkomplex **10** und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ sind für die Kreuzkupplungsreaktion dieser Substrate ähnlich aktive und selektive Präkatalysatoren (Kapitel 3).

In der katalytischen Heck-Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(n-butyl)-ester in DMA ist der Palladium(II)-Tetraalkynylkomplex **21** ebenfalls sehr aktiv (Schema 22, Kapitel 4). Das Produkt (E)-4-Acetylzimtsäure(n-butyl)ester wird mit 0,02 mol% des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** als Präkatalysator innerhalb von zwei Stunden bei 120 °C zu 82 % gebildet. Die Selektivität dieser Reaktion liegt bei 95 % (Tabelle 27, Anhang). Nebenprodukte, wie andere Isomere des Zimtsäureesters, entstehen in der Größenordnung von < 2 %. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse ist sehr hoch, da innerhalb von 30 min bereits 55 % des eingesetzten Arylhalogenids umgesetzt werden, was einer Umsatzfrequenz von $\text{TOF } 5200 \text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$ entspricht. Schwierigkeiten, aus dem Präkatalysatorkomplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** eine für diesen Reaktionstyp aktive Katalysatorspezies zu bilden, bestehen offenbar nicht. Im Vergleich mit dem Palladium(II)-Methylkomplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** ist dieser jedoch aktiver. Er erreicht in den ersten 20 min der Heck-Reaktion mit der gleichen Katalysatorkonzentration und den gleichen Substraten eine Umsatzfrequenz von $\text{TOF } 14100 \text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$ und die maximal erreichbare Umsatzfrequenz liegt sogar bei $\text{TOF } 29000 \text{ mol (Produkt)*mol (Katalysator)}^{-1}\text{h}^{-1}$ (Tabelle 14, Kapitel 4 und Tabelle 27, Anhang).

Abschließend kann bemerkt werden, dass die schlechte katalytische Aktivität des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** in der Sonogashira-Kupplung vielschichtige Ursachen zu haben scheint. Die von *Negishi* beobachtete Inhibierung der reduktiven Eliminierung von Tetraorganopalladaten^[207] ist als Ursache für die geringen Umsatzzahlen in der Sonogashira-Reaktion unwahrscheinlich, da die Bildung von größeren Mengen an Homokupplungsprodukten (Di-, Tri- und Oligomere) des Alkins beobachtet wird und der Komplex in verwandten C-C-Knüpfungsreaktionen (Negishi-, Heck-Reaktion) katalytisch hoch aktiv ist.

5.5 Reaktivitäten der homo- und heteroleptischen Alkinylpalladate

Bedeutung erlangen heteroleptische Alkinylkomplexe mit Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II) hauptsächlich als starre σ -Alkinylpolymerstäbe, die in Abbildung 39 dargestellt sind. Die Kombination von hochpolarisierbaren Übergangsmetalleinheiten und π -Konjugation entlang der Hauptkette bedingt einzigartige Produkteigenschaften wie nichtlineare optische Suszeptibilitäten oder flüssigkristallines und elektrooptisches Verhalten.^[220] Ermöglicht wird die Darstellung dieser Übergangsmetall- σ -Alkinylkomplexe durch die von *Hagihara* entwickelte Methode einer Cu(I)-katalysierten Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden in einem Amin oder die Cu(I)-katalysierte Homokupplung von terminalen Alkinen.^[221]

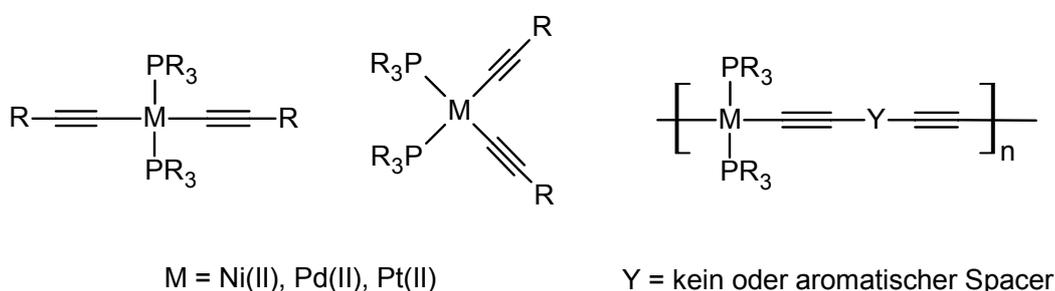


Abbildung 39 Übergangsmetall-Alkinylkomplexe der Nickeltriade

Für heteroleptische Alkinylkomplexe, die ausschließlich M-C-Bindungen enthalten, sind aufgrund der hohen Empfindlichkeit und schwierigen Handhabbarkeit kaum Anwendungen bekannt. Eine mögliche Bedeutung erlangen sie als Modellkomplexe für die im Katalysezyklus von C-C-Kupplungsreaktionen auftretenden Intermediate.

Ein weiterer Ansatzpunkt für die Bedeutung der heteroleptischen Palladium(II)-Komplexe $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** und $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$ **23** ergibt sich durch die zwei verschiedenen Arten von Organylliganden, die an einem Palladium(II)-Zentrum gebunden sind. Die Methyliganden sollten andere Reaktivitäten aufweisen als die Phenylethynylliganden. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben wird, lassen sich die Methyliganden im Methylpalladat $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** unter Freisetzung von Methan durch die C-H-acide Verbindung Phenylacetylen verdrängen. Da die Alkinylpalladate **22** und **23** noch Methylgruppen enthalten, könnte deren gezielte Umsetzung mit weiteren C-H, N-H oder O-H aciden Verbindungen zu anderen heteroleptischen Palladium(II)-Komplexen führen.

Erste orientierende Untersuchungen mit Substraten wie Acetylen, Pyrrol, 1,3,5-Tri(ethynyl)benzen oder Tetrafluorterephthalsäure führen zu der Erkenntnis, dass die Alkinylpalladate **22** und **23** genau wie die homoleptischen Methyl- und Phenylpalladate **16** und **18** in THF-

Lösungen bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Es wird eine relativ schnelle Zersetzung und die Bildung von braunen Niederschlägen und farbintensiven braunen Lösungen beobachtet und Reaktionsprodukte können nicht isoliert werden. Bei niedrigerer Reaktionstemperatur erfolgt keine Reaktion mit den angebotenen Substraten, da die Methylgruppe im Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** schwierig zu substituieren ist. Dies wurde bei der Umsetzung des Methylpalladats $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** mit acht Äquivalenten Phenylacetylen bereits deutlich, welche nur zur Substitution von drei der vier Methylgruppen an einem Palladium(II)-Zentrum und zur Bildung des Methyl-tri(phenylethynyl)palladium(II)-Komplexes **22** führte.

Bei der Umsetzung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** mit dem P,P-Chelatliganden 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) wird zwar keine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet, dafür bleibt die gelbe Reaktionslösung klar und zeigt keine Zersetzungserscheinung des Palladium(II)-Komplexes. Der Palladium(II)-Komplex **22** kann aus der Reaktionslösung zurück gewonnen werden. Der Zusatz eines Phosphins zur Reaktionslösung der Palladium(II)-Phenylethynylkomplexe **21** - **23** stabilisiert demzufolge diese Lösungen, ohne dass das Phosphin mit den Palladium(II)-Komplexen zu reagieren scheint. Unter Zusatz von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin können also die Umsetzungen der Palladium(II)-Methylkomplexe **22** und **23** mit den N-H-, C-H- oder O-H-aciden Verbindungen bei Raumtemperatur wiederholt werden, ohne dass sich die Komplexe in Lösung zersetzen. Definierte Reaktionsprodukte, bei denen die Methylgruppen gezielt gegen andere Liganden substituiert worden sind, konnten allerdings nicht isoliert werden.

5.5.1 Umsetzungen des homoleptischen Komplexes $[\text{Pd}(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$

Eine weitere Möglichkeit, Alkynylpalladate zur Darstellung anderer σ -Organypalladate einzusetzen, ergibt sich aus den vielfältigen Modi, mit denen Alkynylliganden Metalle koordinieren können. So sind Alkynylliganden in der Lage, ein oder mehrere Metall-Ionen sowohl durch σ - als auch durch π -Bindungen zu koordinieren. Drei mögliche Koordinationsarten in Metall-Alkynylkomplexen (i-iii), sind zusammen mit je einem Beispiel exemplarisch in Abbildung 40 dargestellt.^[209,220,222-225]

In den Komplexen $[\text{Pd}(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21**, $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** und $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_8]$ **23** erfolgt die Koordination des Palladium(II)-Zentrums durch Pd-C- σ -Bindungen der Phenylethynylliganden und die Lithium(I)-Ionen werden über die C \equiv C-Dreifachbindungen mittels π -Bindung koordiniert. Die Komplexe entsprechen somit dem Typ **iii** der in Abbildung 40 dargestellten Koordinationstypen. Von diesem Komplexotyp gibt es verschiedene Beispiele, die meist Platin(II) oder Titan(III)/(IV) als Zentralmetalle M

enthalten.^[226-230] Die π -gebundenen Metallkomplexfragmente $M'L$ variieren von $Pd(0)-PPh_3$ über $Ni(0)-CO$, bis hin zu $Cu(I)-Br$ und $Pd(II)-(\eta^3-C_3H_5)$.^[224,225,229,231]

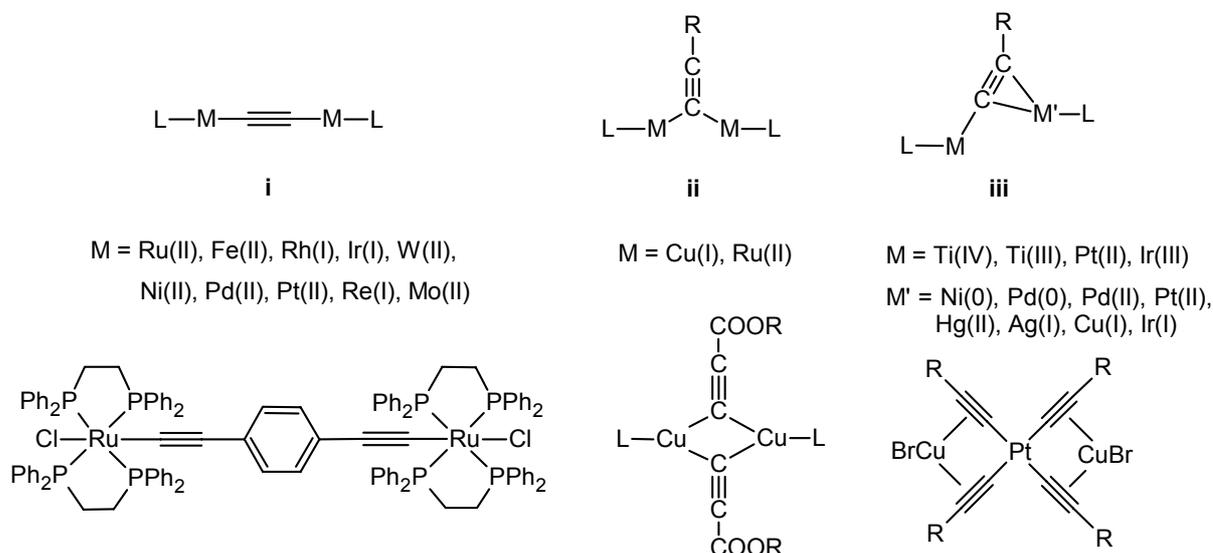


Abbildung 40 Koordinationsmöglichkeiten verbrückender Alkinylliganden

Der Austausch der pinzettenartig gebundenen Lithium(I)-Ionen im Alkynylkomplex **21** gegen andere Metallkomplexfragmente oder die zusätzliche Koordination von Metallen zwischen den $C \equiv C$ -Dreifachbindungen der Phenylethynylliganden wie in Abbildung 41 dargestellt, könnte durchaus zu katalytisch interessanten heterobimetallischen Komplexen führen.

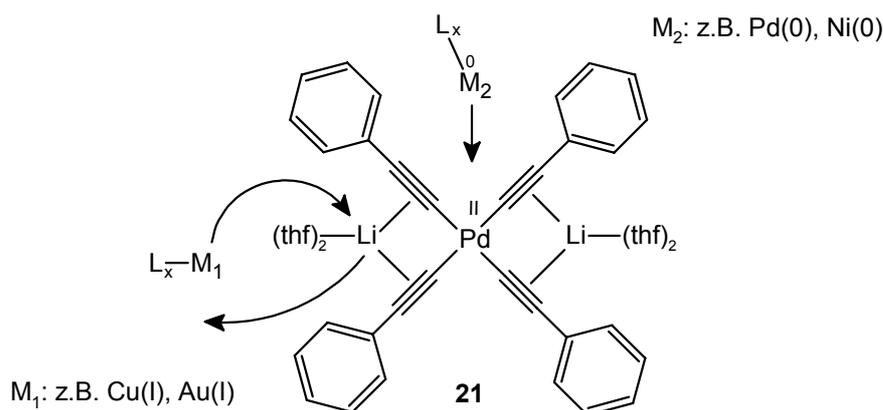
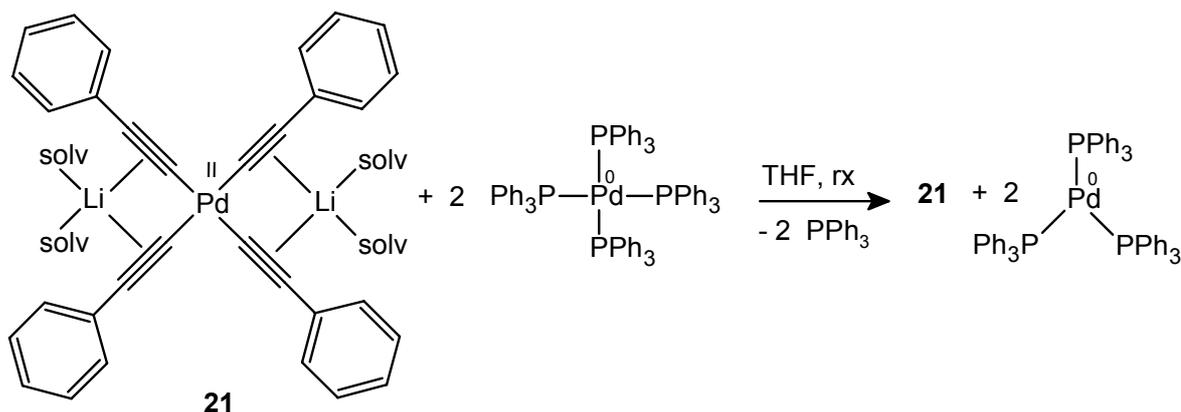


Abbildung 41 Reaktionsmöglichkeiten am Komplex $[Pd(C \equiv CC_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ **21**

Die Reaktion des Tetraalkynylkomplexes $[Pd(C \equiv CC_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$ **21** mit zwei Äquivalenten Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) $Pd(PPh_3)_4$ in THF, welches nach Abspaltung von Triphenylphosphin eventuell die Koordinationssphäre zwischen zwei Phenylethynylliganden

besetzen könnte, führt auch nach einstündigem Erhitzen zum Siedepunkt überraschenderweise zu keiner Umsetzung des Tetra(phenylethynyl)palladats **21** (Schema 34). Erwartungsgemäß wird vom Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in Lösung ein Phosphinligand abgespalten und nach Einengen der Reaktionslösung kann der gelbe Tris(triphenylphosphin)palladium(0)-Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ isoliert werden. Dieser wurde mit Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert.



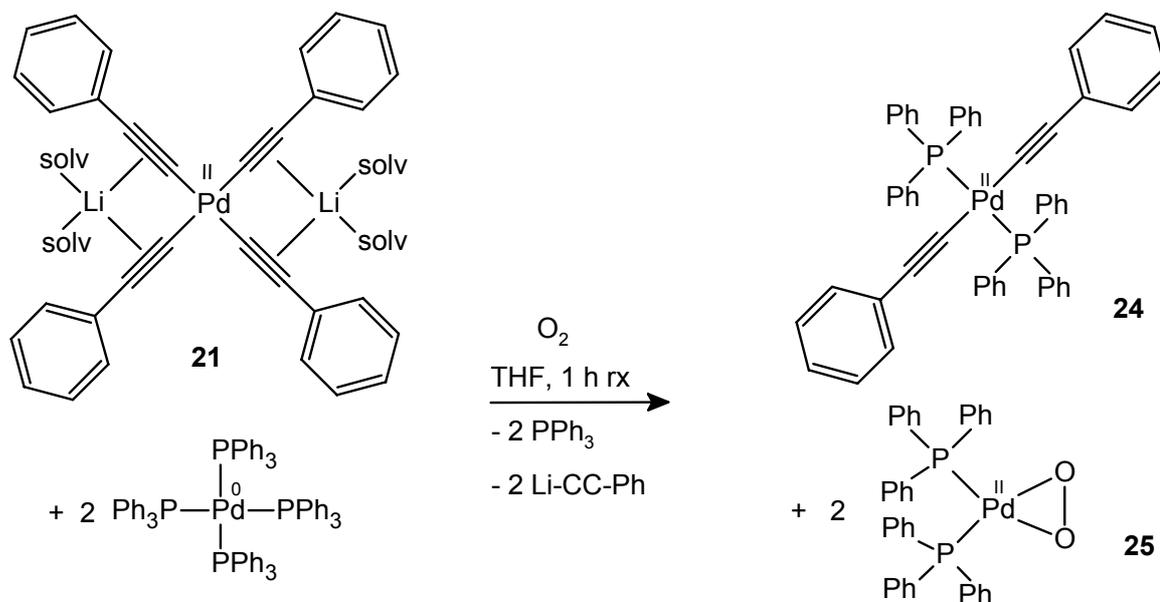
Schema 34 Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Durch die Freisetzung von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin wird die Lösung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** stabilisiert und zeigt keine Zersetzungsercheinungen. Der Tetraalkynylkomplex **21** kann nach Abtrennung des Palladium(0)-Komplexes $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ zurück gewonnen und eindeutig charakterisiert werden. Die zwei freigesetzten Äquivalente Triphenylphosphin reagieren nicht mit dem Komplex **21**.

Gibt man jedoch zu einer solchen Reaktionsmischung in THF, bestehend aus zwei Äquivalenten $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21**, mittels einer Spritze Luft zu, kann man bei 4 °C grüne Kristalle isolieren, die dem η^2 -Peroxopalladium(II)-Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{II})(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25** entsprechen. Durch Kristallisation bei -25 °C kann ein zweites Reaktionsprodukt, der *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex **24**, in farblosen Quadern isoliert werden. Das Reaktionsschema 35 zeigt die erfolgten Umsetzungen.

In der Reaktionslösung dissoziiert offenbar zuerst ein Phosphinligand vom Palladium(0)-Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ab und die anschließende Zuführung von molekularem Sauerstoff zum entstehenden Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ führt zur Oxidation der Palladium(0)-Zentren unter Freisetzung von einem weiteren Äquivalent Triphenylphosphin. Es entsteht der η^2 -Peroxopalladium(II)-Komplex $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25**, wie es zuerst von *Wilke* für eine benzolische

Lösung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ beschrieben wurde.^[232] In der Reaktionslösung befinden sich anschließend vier Äquivalente Triphenylphosphin pro Äquivalent $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** und dieser Überschuss führt dazu, dass zwei Phenylethynylliganden an jedem Palladium(II)-Zentrum gegen Triphenylphosphinliganden ausgetauscht werden. Dadurch wird der Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ **24** gebildet.



Schema 35 Reaktion von $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und O_2 zu den Komplexen $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ **24** und $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25**

Offenbar führt nur ein Überschuss an Phosphinen zur Verdrängung der σ -gebundenen Alkynylliganden des Komplexes **21**, da die stöchiometrische Umsetzung mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin (Schema 34) oder einem Äquivalent des P,P-Chelatliganden 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen selbst beim Erhitzen diesen Ligandaustausch nicht hervorruft. Diese Beobachtungen können verifiziert werden, indem der Alkynylkomplex **21** mit drei Äquivalenten Triphenylphosphin in einer THF-Lösung eine Stunde zum Sieden erhitzt wird. Nach Abkühlen und Einengen der Reaktionslösung kann ebenfalls der Komplex **24** bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in farblosen Quadern kristallisiert, isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Ein weiteres Beispiel ist die Umsetzung des Palladium(II)-Alkynylkomplexes **21** mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin-gold(I)chlorid $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ unter Zusatz von weiteren zwei Äquivalenten Phosphin zur Stabilisierung der Lösung von $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21**. Das eigentliche Ziel bestand im Austausch der über die Alkynylliganden π -gebundenen Lithium(I)-Ionen gegen Gold(I)-Ionen. Diese Reaktion erfolgt nicht, stattdessen führt der in Lösung vorhandene vierfache Überschuss an Triphenylphosphin zur Bildung des Komplexes **24**.

Die beiden Reaktionsprodukte *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24** und [Pd(η²-O₂)(PPh₃)₂] **25** wurden bereits in der Literatur erwähnt und ihre spektroskopischen Daten beschrieben, die Molekülstrukturen im Festkörper waren bis jetzt allerdings nicht bekannt.^[233-236] Von beiden Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und die Molekülstrukturen bestimmt werden.

5.5.2 Synthese und Struktur des Komplexes *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂]

Quadratisch-planare Palladium(II)-Bis(alkinyl)komplexe können sowohl in der *trans*-Konfiguration als auch in der *cis*-Konfiguration auftreten. Der hier isolierte und kristallisierte *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex **24** wurde erstmals 1971 von *Sonogashira* und *Hagihara* erwähnt und die Stabilität der M-C≡CR-Bindung mittels IR-Spektroskopie untersucht.^[235] Die entsprechenden *cis*-Bis(phenylethynyl)-bis(phosphin)-palladium(II)-Komplexe wurden z.B. von *Nast* beschrieben und reagieren mit überschüssigem Kaliumphenylacetylid zu den homoleptischen Tetraalkinylpalladaten K₂[Pd(C≡C-R)₄].^[237,238] Das entspricht einer Rückreaktion zu der hier erfolgten Umsetzung des Tetraalkinylpalladats [Pd(C≡CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** mit überschüssigem Triphenylphosphin zum Bis(phosphin)-komplex [Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24**. Die NMR-, IR- und UV-VIS-Spektren des Komplexes **24** werden ausführlich von *D'Amato* diskutiert und brauchen nicht näher erläutert zu werden.^[236] Sie sind im Experimentellen Teil in Kapitel 7 aufgeführt.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden bei -25 °C aus THF gewonnen. In Abbildung 42 ist die Molekülstruktur des centrosymmetrischen Komplexes *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24** dargestellt.

Das Palladium(II)-Zentrum ist quadratisch-planar von zwei σ-gebundenen Phenylethynylliganden und zwei Triphenylphosphinliganden koordiniert. Die beiden Alkinylliganden nehmen eine *trans*-Konfiguration mit einem C1-Pd-C1A-Winkel von 180,00(9)° ein. Die Pd-C-Bindungslänge der Phenylethynylliganden beträgt 2,092(3) Å. Sie ist damit signifikant länger als im Ausgangskomplex **21**, in welchem der Pd-C-Abstand 2,006(2) Å bzw. 2,013(2) Å beträgt. Sie ist auch signifikant länger als im heteroleptischen Komplex [Pd₂(CH₃)₄(C≡CC₆H₅)₄Li₄(THF)₂(DME)₂] **23** mit Pd-(C≡CR)-Bindungslängen von 2,039(5) Å und 2,041(6) Å. Die Ursache für die Aufweitung der Pd-C(sp)-Bindung im Komplex **24** könnte in der sterisch bedingten Abstoßung der Phenylethynylliganden mit den raumfüllenden Triphenylphosphinliganden am Palladium(II)-Zentrum liegen.

Die Pd-P-Bindungen liegen mit einer Länge von 2,3264(6) Å im typischen Bereich dieser Bindungen. Die Phenylringe der Phenylethynylliganden befinden sich in der PdC₂P₂-Ebene.

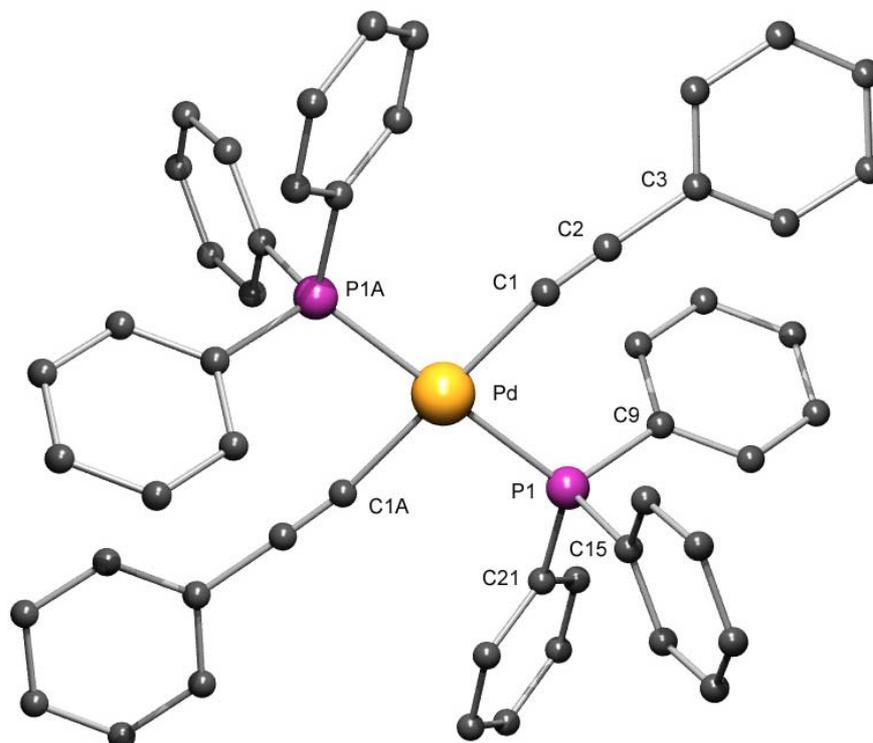


Abbildung 42 Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24** (Protonen entfernt)

Die C≡C-Dreifachbindung der Alkinylliganden ist mit einer Länge von 1,062(4) Å (C1-C2) wesentlich kürzer als in den Alkynylpalladaten [Pd₂(CH₃)₄(C≡CC₆H₅)₄Li₄(THF)₂(DME)₂] **23** (d(C≡C): 1,219(8) Å und 1,228(8) Å) und [Pd(C≡CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** (d(C≡C): 1,211(3) Å und 1,212(3) Å)]. Dies ist auf die im Komplex **24** nicht vorhandene π-Koordination von Lithium(I)-Ionen über die C≡C-Dreifachbindungen zurückzuführen, welche in den zwei Komplexen **21** und **23** zur signifikanten Aufweitung dieser Bindungen führt.

Die Bindung der Phenylethynylliganden an das Palladium(II)-Zentrum im Komplex *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24** erfolgt nicht ganz linear. Sie sind am σ-gebundenen Acetylid-Anion C1 um 12,8° zu einer Seite hin abgewinkelt, wie man am Winkel C2-C1-Pd: 167,2(3)° erkennen kann. Ausgewählte Bindungswinkel und -abstände sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]	Bindungswinkel [°]
Pd-C1 2,092(3)	P1-C9 1,825(3)	C1-Pd-C1A 180,00(9)	C2-C1-Pd 167,2(3)
Pd-P1 2,3264(6)	P1-C15 1,821(3)	C1-Pd-P1 92,02(7)	C9-P1-C15 104,52(12)
C1-C2 1,062(4)	P1-C21 1,827(3)	P1-Pd-C1A 87,98(7)	C15-P1-Pd 114,90(9)

Tabelle 24 Bindungslängen und -winkel von *trans*-[Pd(C≡CC₆H₅)₂(PPh₃)₂] **24**

Untersucht werden die sehr stabilen symmetrischen und unsymmetrischen Bis(alkinyl)-bis(phosphin)palladium(II)-Komplexe, wie bereits erwähnt, hinsichtlich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften und dem Einfluss elektronenziehender und elektronenschiebender Substituenten am Alkinyliganden auf diese Eigenschaften.^[236] Polymere Palladium(II)- und Platin(II)-Acetylide zeigen ebenfalls interessante nichtlineare optische Eigenschaften wegen der hohen π -Elektronendelokalisierung, die durch die $d\pi$ - $p\pi^*$ -Wechselwirkungen der Metallzentren mit der konjugierten $C\equiv C$ -Alkinpolymerkette noch verstärkt wird.^[239] Bis(alkinyl)palladium(II)-Komplexe wie der Komplex $[Pd(C\equiv CC_6H_5)_2(PPh_3)_2]$ **24** sind außerdem aktive Katalysatoren in der Polymerisation von Methylmethacrylat, wobei vermutlich die Polymerisation durch die Insertion eines Monomers in die Palladium-Alkinylbindung initiiert wird.^[240,241] Alkine, z. B. Diethynylbenzol oder Alkine mit polaren Gruppen, wie z. B. Propargylalkohol, können mit Bis(alkinyl)palladium(II)-Komplexen als Katalysatoren ebenfalls polymerisiert werden.^[242,243]

5.5.3 Synthese und Struktur des Komplexes $[Pd(\eta^2-O_2)(PPh_3)_2]$

Der η^2 -Peroxo-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex **25** wurde mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie mit Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltener Einkristalle eindeutig charakterisiert. Dieser Komplex wurde erstmals 1967 von *Wilke* erwähnt, der seine Bildung nach Sauerstoffeinwirkung auf eine benzolische Lösung von $Pd(PPh_3)_4$ beobachtete.^[232] Die Daten des IR-Spektrums, der Elementaranalyse und der Photochemie dieses Komplexes wurden später von *Wilkinson* und *Zink* publiziert.^[233,234,244] Der grüne Palladium(II)-Komplex **25** ist stabil bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$, zersetzt sich aber im Festkörper bei Raumtemperatur nach einigen Tagen.

Im 1H -NMR-Spektrum des Komplexes **25** in THF- d_8 erscheinen nur zwei Signale im Aromatenbereich, die anhand der chemischen Verschiebungen von δ 7,35-7,26 ppm und 7,16 ppm eindeutig den Phenylgruppen der Phosphinliganden zugeordnet werden können. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum treten nur Signale im Bereich der chemischen Verschiebungen von aromatischen Kohlenstoffatomen auf. Zwei Signale bei δ 135,6 und 134,6 ppm können dem quartären ipso-Kohlenstoffatom der Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Für die anderen drei Kohlenstoffatome der chemisch äquivalenten Phenylgruppen erscheint jeweils ein Dublett mit typischen Kopplungskonstanten für ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen zwischen $J = 2,5$ und 12 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein einziges Signal bei δ 25,2 ppm auf.

Die Massenspektrometrie ist für die Analytik des Komplexes **25** nicht sehr aussagekräftig, da der beobachtete Massepeak im FAB-Massenspektrum bei m/z 646 zwar dem $[M^+-O]$ -Peak des Komplexes **25** zugeordnet werden kann, eine Oxidation der Phosphoratome im $[Pd(PPh_3)_2]$ -Komplexfragment ist aber unter den Bedingungen im Massenspektrometer nicht

auszuschließen. Den Hinweis auf einen Peroxoliganden liefert das IR-Spektrum durch eine charakteristische Absorptionsbande für die O-O-Valenzschwingung bei $\nu = 882 \text{ cm}^{-1}$. Der Stickstoffwert der Elementaranalyse von **25** beträgt 0,00 %, was ausschließt, dass gegebenenfalls N_2 koordiniert, das bei der Synthese von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ entstanden sein könnte, da dabei Hydrazin als Reduktionsmittel verwendet wurde. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen mit den theoretisch berechneten Werten für einen Palladium(II)-Peroxokomplex gut überein. Die Zusammensetzung $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ des Komplexes **25** ist somit eindeutig gesichert und über die Bindungslängen und Bindungswinkel im Festkörper des Komplexes kann die mit Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur Auskunft geben, die in Abbildung 43 dargestellt ist.

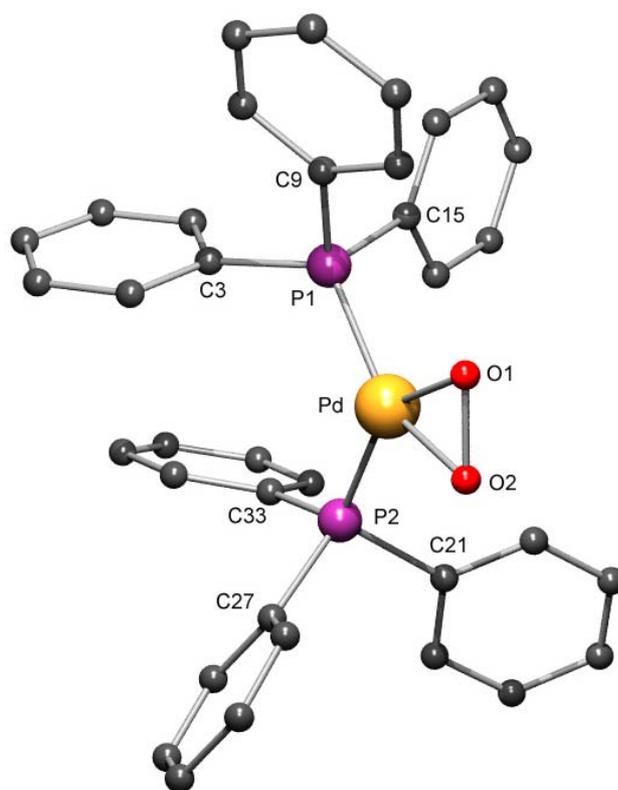


Abbildung 43 Molekülstruktur von $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25** (Protonen entfernt)

Das Palladium(II)-Zentrum des Komplexes $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25** ist verzerrt quadratisch-planar von den zwei Sauerstoffatomen der η^2 -gebundenen Peroxoeinheit und zwei Phosphoratomen der beiden Triphenylphosphinliganden umgeben. Der O1-Pd-O2-Bindungswinkel ist bedingt durch die Länge der O-O-Bindung mit $41,73(8)^\circ$ sehr spitz. Daher sind die drei anderen Bindungswinkel der planaren Koordinationssphäre am Palladium(II)-Zentrum O1-Pd-P1, P1-Pd-P2 und P2-Pd-O2 alle größer als 105° .

Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von drei Phenylsubstituenten und dem koordinativ gebundenen Palladium(II)-Zentrum umgeben. Die Pd-P-Bindungen haben Längen von 2,2809(6) Å (Pd-P1) und 2,2871(6) Å (Pd-P2) und sind signifikant kürzer als im Palladium(II)-Bis(phosphin)komplex **24** (Pd-P1: 2,3264(6) Å). Die Pd-O-Bindungslängen betragen 2,006(2) Å (Pd-O1) und 2,011(2) Å (Pd-O2). Die O1-O2-Bindung hat eine Länge von 1,431(3) Å.

DFT-Berechnungen der ML_2O_2 Bindungsstärke für die Übergangsmetall-Komplexe der Nickeltriade (M = Ni, Pd, Pt) zeigen, dass die Pd-O₂-Bindung die schwächste ist und dass die O-O-Bindung im Phosphinkomplex im Vergleich zur O-O-Bindung im freien Sauerstoffmolekül ($d(O-O) = 1,233$ Å) auf Werte von $d(O-O) = 1,420$ Å aufgeweitet sein muss.^[245,246]

Diese Abschätzung stimmt ziemlich genau mit den tatsächlich beobachteten Werten überein. Tabelle 25 enthält die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel des Komplexes $[Pd(\eta^2-O_2)(PPh_3)_2]$ **25**.

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]	Bindungswinkel [°]
Pd-O1 2,006(2)	Pd-P1 2,2809(6)	O1-Pd-O2 41,73(8)	C3-P1-Pd 109,52(9)
Pd-O2 2,011(2)	Pd-P2 2,2871(6)	O1-Pd-P1 107,76(6)	C9-P1-Pd 113,51(8)
O1-O2 1,431(3)		O2-Pd-P2 105,08(6)	C3-P1-P15 102,16(11)
P-C 1,818(2) - 1,837(3)		P1-Pd-P2 105,41(2)	C3-P1-P9 104,74(11)

Tabelle 25 Bindungswinkel und -längen von $[Pd(\eta^2-O_2)(PPh_3)_2]$ **25**

Es sind nur drei weitere η^2 -Peroxo-Palladiumkomplexe $[Pd(\eta^2-O_2)L_x]$ in der Literatur aufgeführt und strukturell charakterisiert worden. Der erste Palladium(II)- η^2 -Peroxo-Komplex $[Pd(O_2)(Ph(t^tBu)_2P)_2]$ wurde bereits 1977 von *Otsuka* erwähnt und die Molekülstruktur im Festkörper später beschrieben.^[247,248] Er enthält neben der η^2 -Peroxo-Einheit ähnlich wie der Komplex **25** zwei Phosphine (Di(*tert*-butyl)phenylphosphin) als Liganden. Die Pd-O-Bindungslängen betragen 2,05(1) Å und die O-O-Bindungslänge wird mit 1,37(2) Å angegeben. In einer späteren Arbeit wurde dieser Wert leicht korrigiert zu $d(O-O) = 1,412(4)$ Å.^[49] Diese Bindungsabstände sind denen des Komplexes $[Pd(\eta^2-O_2)(PPh_3)_2]$ **25** sehr ähnlich.

Ebenfalls sehr gute Übereinstimmung der O-O- und Pd-O-Bindungslängen mit dem Komplex **25** findet man für einen Palladium(II)-Peroxo-Komplex mit einem P,P-Chelatliganden $[Pd(\eta^2-O_2)(d^tbp_x)]$ ($d^tbp_x = 1,2-(CH_2PBU^t_2)_2C_6H_4$). Die Pd-O-Bindungen haben Längen von 2,0130(16) Å und 2,0187(16) Å und der O-O-Abstand beträgt 1,443(3) Å.^[249]

In einem Palladium(II)-Peroxo-Komplex $[Pd(\eta^2-O_2)(bc)]$, der den N,N-Chelatliganden 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (bc) enthält, beträgt der O-O-Abstand 1,411(18) Å.^[49] Die Pd-O-Bindungsabstände sind signifikant kürzer als in den Palladium(II)-Phosphin-

komplexen. Sie haben Längen von 1,944(12) Å bzw. 1,954(11) Å. Tabelle 26 enthält vergleichend die O-O- und Pd-O-Bindungsabstände der vier bekannten Palladium(II)- η^2 -Peroxo-komplexe.

[Pd(η^2 -O ₂)(PPh ₃) ₂] 25	[Pd(η^2 -O ₂)(Ph(^t Bu) ₂ P) ₂] P	[Pd(η^2 -O ₂)(d ^t bpx)] ^a P,P	[Pd(η^2 -O ₂)(bc)] ^b N,N
O1-O2 1,431(3) Å	O1-O2 1,412(4) Å	O1-O2 1,443(3) Å	O1-O2 1,411(18) Å
Pd-O1 2,006(2) Å	Pd-O1 2,008(2) Å	Pd-O1 2,0130(16) Å	Pd-O1 1,944(12) Å
Pd-O2 2,011(2) Å	Pd-O2 2,019(3) Å	Pd-O2 2,0187(16) Å	Pd-O2 1,954(11) Å

Tabelle 26 Vergleich der O-O- und Pd-O-Bindungsabstände der bekannten Palladium(II)- η^2 -Peroxo-komplexe mit Komplex **25**

[^a d^tbpx = 1,2-(CH₂PBu^t)₂C₆H₄], ^b bc = 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin]

Einige Oxidationsreaktionen, wie z. B. der Wacker-Prozess, die Oxidation von Alkenen mit Sauerstoff zu Aldehyden, erfolgen palladiumkatalysiert. Allerdings ist in diesem Fall Kupfer(II) das Oxidationsmittel für die im Katalysezyklus enthaltene Palladium(0)-Spezies und das entstehende Kupfer(I)-Zentrum wird dann durch Sauerstoff oxidiert.

Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Palladium(II)- η^2 -Peroxo-komplexen eröffnet auch die Möglichkeit, das Prinzip der direkten Oxidation eines Palladium(0)-Zentrums zum Palladium(II)-Zentrum durch molekularen Sauerstoff zu studieren. Im Fall der hier vorgestellten Reaktion zur Synthese des Komplexes [Pd(η^2 -O₂)(PPh₃)₂] **25** addiert ein in der Reaktionslösung vorhandenes Palladium(0)-Zentrum (Pd(PPh₃)₃; Schema 35) unter Abspaltung eines Triphenylphosphinliganden und Ausbildung einer intermediären [Pd(PPh₃)₂]-d¹⁴-Spezies ein Sauerstoffmolekül oxidativ. Diese Reaktion konnte von *Urata* direkt nachgewiesen werden, nachdem der Reaktionsmechanismus bereits von *Zink* vorgeschlagen wurde.^[234,244] Um die Triebkraft der Reaktion zwischen Singulett-d¹⁰-Palladium(0) und molekularem Triplett-Sauerstoff aufzuklären, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

In den vergangenen Jahren wurden selektive, aerobe Oxidationsreaktionen von Alkoholen und Alkenen untersucht, die durch Palladium(II)-Spezies vermittelt werden, welche aus der direkten Reaktion des reduzierten Palladiumkatalysators mit Disauerstoff entstehen.^[250] Bei diesen Palladiumoxidasekatalysen wurde festgestellt, dass Cokatalysatoren für die Oxidation des Palladium(0)-Zentrums durch molekularen Sauerstoff nicht notwendig sind. Entscheidend für das Gelingen der Oxidationsreaktionen ist die aerobe Reoxidation des [Pd(0)L_n]-Katalysators, die mit der Bildung von unreaktivem [Pd(0)]_m konkurriert.

Es gibt bereits Untersuchungen zur Reaktivität des Komplexes $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25**, z.B. zur erfolgreichen Fixierung von CO_2 , zur Oxidation von koordinierten Phosphinen und zum Mechanismus der katalytischen und stöchiometrischen Oxidation von Dienen, Benzaldehyd und Catechol.^[232,233,251-255] Der nur mäßige Erfolg der katalytischen Sauerstoffübertragungen liegt in der Eigenschaft dieses Komplexes begründet, in Lösung mit der Zeit den koordinierten Sauerstoff auf die Phosphine zu übertragen, wobei sich Phosphinoxide OPPh_3 bilden und der Komplex zersetzt wird.^[232]

Mit dem Palladium(II)- η^2 -Peroxo-phenanthrolinkomplex dagegen, lässt sich z.B. durch Umsetzung mit Essigsäure katalytisch Wasserstoffperoxid darstellen.^[49,250]

5.6 Resümee

Ausgehend vom Palladium(II)-Methylkomplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** lassen sich durch Umsetzung mit einem P,P-Chelatliganden unter Eliminierung von Methyllithium der Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20** und durch Umsetzung mit einer C-H-aciden Verbindung unter Freisetzung von Methan der heteroleptische Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** und das homoleptische Tetraalkynylpalladat $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** synthetisieren.

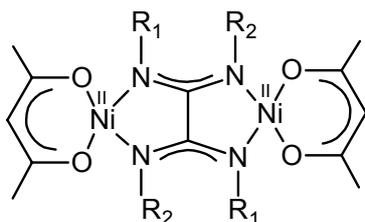
Die komplexen Alkynylpalladate **21** und **22** können in höheren Ausbeuten und besserer Reinheit aus dem Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplex **10** durch direkte Umsetzung mit der entsprechenden Mischung der Organyl-Lithium-Verbindungen dargestellt und isoliert werden. Auf diesem Wege ist es auch möglich, den dinuclearen Alkyl-Alkynyl-Palladium(II)-Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$ **23** darzustellen und strukturell zu charakterisieren.

Weitere Umsetzungen der Alkynylkomplexe **21** – **23** werden durch deren Instabilität in Lösung erschwert. Die Stabilität der Reaktionslösungen wird nur durch den Zusatz von zwei Äquivalenten Phosphin pro Palladium(II)-Zentrum erreicht. Bei der Reaktion des Komplexes $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** mit zwei Äquivalenten $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird keine Reaktion beobachtet, auch nicht mit den in Lösung freigesetzten Äquivalenten Triphenylphosphin. Erst der Zusatz von Luft zur Reaktionsmischung führt zur oxidativen Addition von molekularem Sauerstoff an das Palladium(0)-Zentrum unter Bildung des Palladium(II)- η^2 -Peroxo-komplexes $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25**. Mit den dabei freiwerdenden, überschüssigen vier Äquivalenten Triphenylphosphin reagiert der Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** zum *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ **24**. Die bei diesen Umsetzungen erhaltenen Reaktionsprodukte **24** und **25** konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals strukturell charakterisiert werden.

6. Zusammenfassung

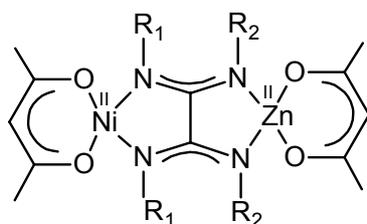
Di- und trinucleare Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexe von Nickel(II) und Palladium(II) wurden synthetisiert, strukturell charakterisiert und ihre katalytischen Eigenschaften in verschiedenen C-C-Knüpfungsreaktionen untersucht. Gegenstand der Untersuchungen war dabei der sterische und elektronische Einfluss von unterschiedlich substituierten Oxalamidinatliganden auf die katalytische Aktivität. Die hohen beobachteten Aktivitäten der dinuclearen Nickel(II)-Komplexe in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung warfen die Frage nach der katalytischen Aktivität eines oder beider Metallzentren im Katalysezyklus auf, zu deren Beurteilung auch die Synthese von heterodinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen mit einem katalytisch inaktiven Zink(II)-Zentrum erfolgte. Deren katalytische Aktivitäten in der Kreuzkupplungsreaktion wurden mit denen von homodinuclearen Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen verglichen. Andere katalytische Reaktionen, wie die kupferfreie Sonogashira-Reaktion der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe, wurden ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen. Die aus Tetra(organyl)oxalamidinatkomplexen darstellbaren, homoleptischen σ -Organometallverbindungen wurden auf ihr Potenzial zur Aktivierung von C-Br, C-Cl und C-F-Bindungen in katalytischen C-C-Kreuzkupplungsreaktionen eingehend untersucht und detaillierte Aussagen zu ihrer Reaktivität getroffen. Folgende Ergebnisse wurden im Einzelnen erzielt:

- Die Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe **1** - **5** mit verschiedenen aromatischen und aliphatischen Substituenten wurden synthetisiert und die Stellung der Substituenten in den erstmals dargestellten Komplexen **2** und **5** bestimmt. In diesen Komplexen tritt das Isomer in Lösung auf, in dem beide Nickelzentren die gleiche Koordinationssphäre besitzen. Der Komplex **5** konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht und die Struktur im Festkörper bestimmt werden. Komplex **3** bildet zwei Isomere in Lösung, eines in dem beide Nickelzentren gleich koordiniert sind und eines, in dem sich die zwei Nickel(II)-Zentren anhand der benachbarten Substituenten unterscheiden.



R ₁	R ₂	Komplex
p-Tolyl	p-Tolyl	1
p-Tolyl	Furfuryl	2
p-Tolyl	Mesityl	3
Mesityl	Mesityl	4
Mesityl	Furfuryl	5

2. Die katalytische Aktivität der Tetra(organyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplexe **1** - **5** wurde in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen Mesitylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol getestet. Die beobachteten Aktivitäten und Umsätze stehen in direktem Zusammenhang mit dem sterischen Anspruch der aromatischen und aliphatischen Substituenten des Oxalamidinat-Brückenliganden. In der Reihenfolge p-Tolyl < Furfuryl < Mesityl steigt der sterische Anspruch der Oxalamidinatliganden und die beobachtete Katalyseaktivität der dinuclearen Nickel(II)-Komplexe nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Dieses Prinzip führt zu zwei Extremen für die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe. Der Tetra(mesityl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplex **4** ist bei der Kupplung des sterisch anspruchsvollen Substratpaars katalytisch inaktiv, während der Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-nickel(II)-Komplex **1** ein katalytisch hoch aktiver und selektiver Präkatalysator ist, der eine Umsatzzahl von TON 460 mol (Produkt)/mol (Katalysator) erreicht.
3. Um Fragen zum Katalysemechanismus dinuclearer Nickel(II)-Komplexe beantworten zu können, wurden zwei heterodinucleare Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe synthetisiert, die Zink als katalytisch inaktives Metallzentrum enthalten. Die Molekülstrukturen der beiden Komplexe **6** und **7** im Festkörper wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt und zeigen, dass zwei gleiche Substituenten des Oxalamidinat-Brückenliganden in der Ligandensphäre desselben Metallzentrums stehen. Diese Anordnung bleibt auch in Lösung erhalten.

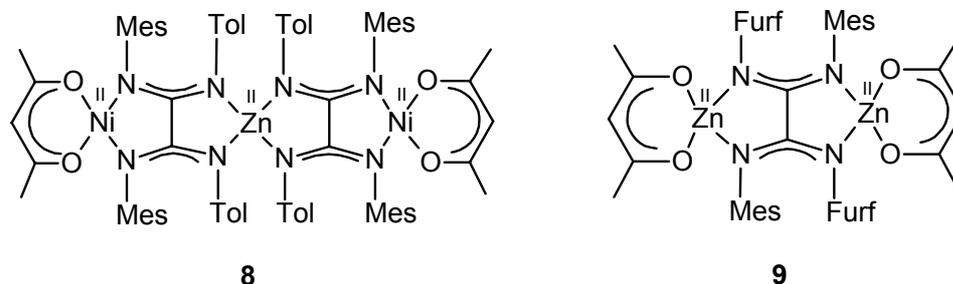


R ₁	R ₂	Komplex
p-Tolyl	Mesityl	6
Mesityl	Furfuryl	7

4. Ein trinuclearer Oxalamidinatkomplex **8** mit zwei peripheren Nickel(II)-Zentren und einem inneren Zink(II)-Zentrum konnte mit Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinat als Brückenliganden synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Mesitylsubstituenten befinden sich in der quadratisch-planaren Koordinationssphäre der Nickel(II)-Zentren, die p-Tolylsubstituenten koordinieren das Zink(II)-Zentrum. Der Komplex **8** bietet die Möglichkeit, den Einfluss separierter, katalytisch aktiver Nickel(II)-Zentren auf die Katalyseaktivität der Oxalamidinatkomplexe zu untersuchen.

Die Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines homodinuclearen Zink(II)-Komplexes Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **9** gelang

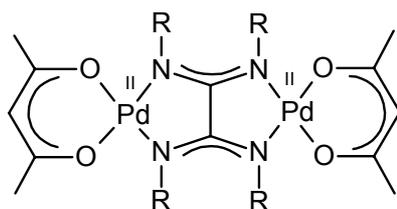
ebenfalls und dient dem Beweis der katalytischen Inaktivität von Zink(II)-Zentren in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung.



5. Die beobachtete katalytische Aktivität der heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinatkomplexe **6** und **7** in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen Phenylmagnesiumbromid und 4-Bromtoluol zeigt, dass die Anwesenheit *eines* Nickel(II)-Zentrums für die hohe Katalyseaktivität der dinuclearen Oxalamidinatkomplexe ausreicht und die einzelnen Schritte im Katalysemechanismus nicht an das zweite vorhandene Metallzentrum gekoppelt sind. Nickel(II)-Zentren, die sterisch stark von den Substituenten des Oxalamidinatliganden abgeschirmt sind, wie im Tetra(mesityl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplex **4**, sind nicht generell katalytisch inaktiv, sondern können zumindest weniger anspruchsvolle Substratpaare kuppeln.

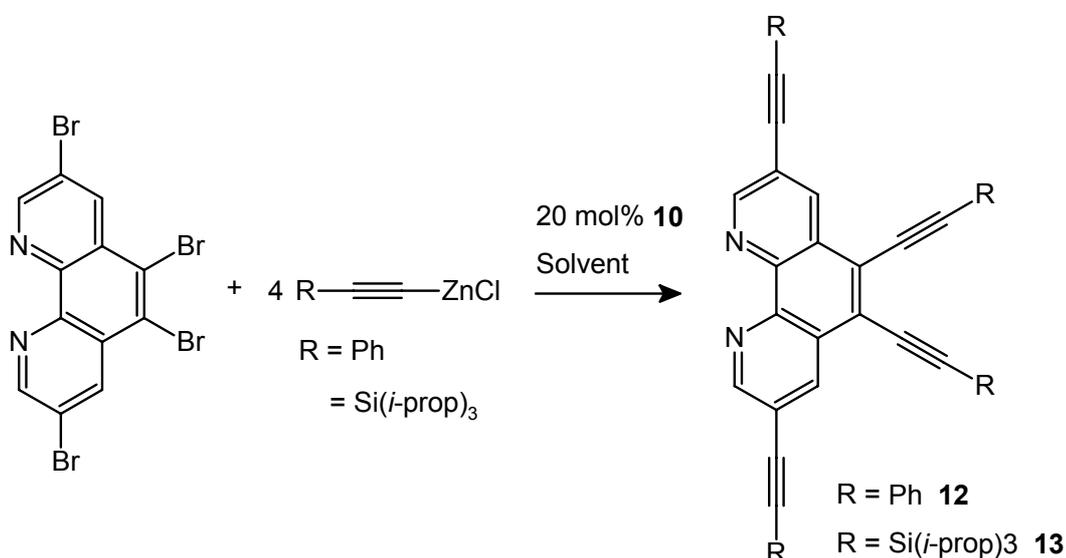
In den Komplexen **4**, **7** und **8**, deren katalytisch aktive Nickel(II)-Zentren sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppen in der Ligandensphäre aufweisen, wirken sich benachbarte schlanke Substituenten im Oxalamidinatliganden und eine tetraedrische Koordinationssphäre des benachbarten Metallzentrums begünstigend auf die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion aus. Der Vergleich der Kupplungsgeschwindigkeiten eines homo- (**1**) und eines heterodinuclearen (**6**) Komplexes mit flexiblen *p*-Tolylsubstituenten in der Koordinationssphäre der katalytisch aktiven Nickelzentren zeigt, dass sich die sterischen Eigenschaften der Substituenten im Oxalamidinat stärker auf die Geschwindigkeit der Katalyse auswirken als das Koordinationspolyeder des dem Katalysezentrum benachbarten Metallzentrums. Aus diesem Grund ist der homodinucleare Tetra(*p*-tolyl)oxalamidinato-nickel(II)-Komplex **1** der in der Kreuzkupplungsreaktion katalytisch aktivste der in dieser Arbeit getesteten Oxalamidinatkomplexe.

6. Die zu den Nickel(II)-Oxalamidinatkomplexen analogen Tetra(aryl)oxalamidinato-palladium(II)-Komplexe **10** und **11** wurden synthetisiert und strukturell charakterisiert.

R = p-Tolyl **10**R = Phenyl **11**

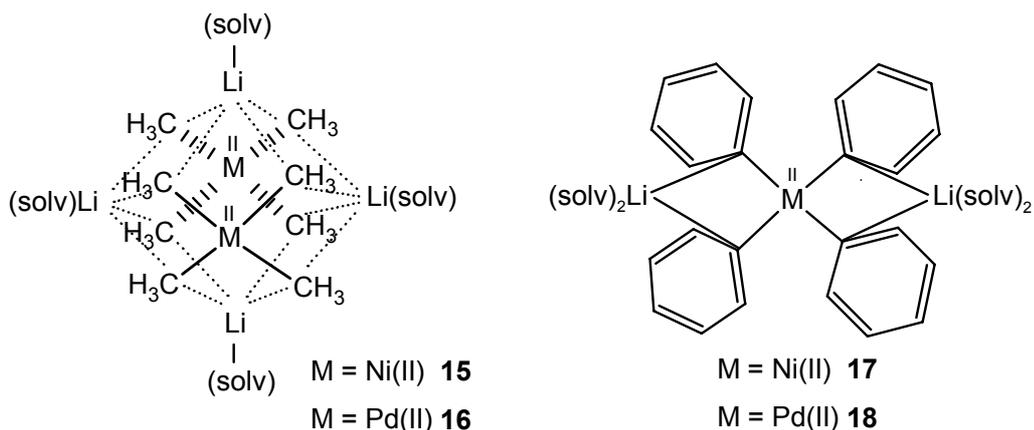
Beide Palladium(II)-Komplexe sind hoch aktive und selektive Katalysatoren in der kupferfreien Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen in Triethylamin und erreichen Umsatzzahlen (TON) über 450 mol (Produkt)/mol (Katalysator). Der Zusatz von Kupfer(I)iodid zum Katalysesystem im Verhältnis Pd/Cu = 1/1 führt überraschenderweise zur vollständigen Inhibierung der katalytischen Aktivität der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexe.

7. Der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex **10** ist ein geeigneter Präkatalysator für die selektive Negishi-Kupplung von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin mit Phenylacetylen oder Tri(*iso*-propyl)silylacetylen, da sich die Palladium(II)-Zentren bereits in einer N,N-Chelat-sphäre befinden und nicht durch Koordination des 1,10-Phenanthrolins deaktiviert werden können.



In der Reaktionslösung zur Synthese der Verbindung 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)-phenanthrolin **12** bildet sich ein Phenanthrolin-zink(II)dichlorid-Komplex aus, der nach der hydrolytischen Aufarbeitung isoliert und dessen Molekülstruktur im Festkörper mit Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte.

8. Die homoleptischen σ -Organylkomplexe vom Typ $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ und $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ wurden für $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Pd}(\text{II})$ ausgehend von den Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato- $\text{M}(\text{II})$]-Komplexen **1** und **10** in guten Ausbeuten dargestellt. Das Methyl- und das Phenylpalladat **16** und **18** waren bisher nicht bekannt. Ihre Molekülstruktur im Festkörper konnte erstmals röntgenstrukturanalytisch untersucht und mit anderen Übergangsmetallkomplexen dieses Typs verglichen werden.



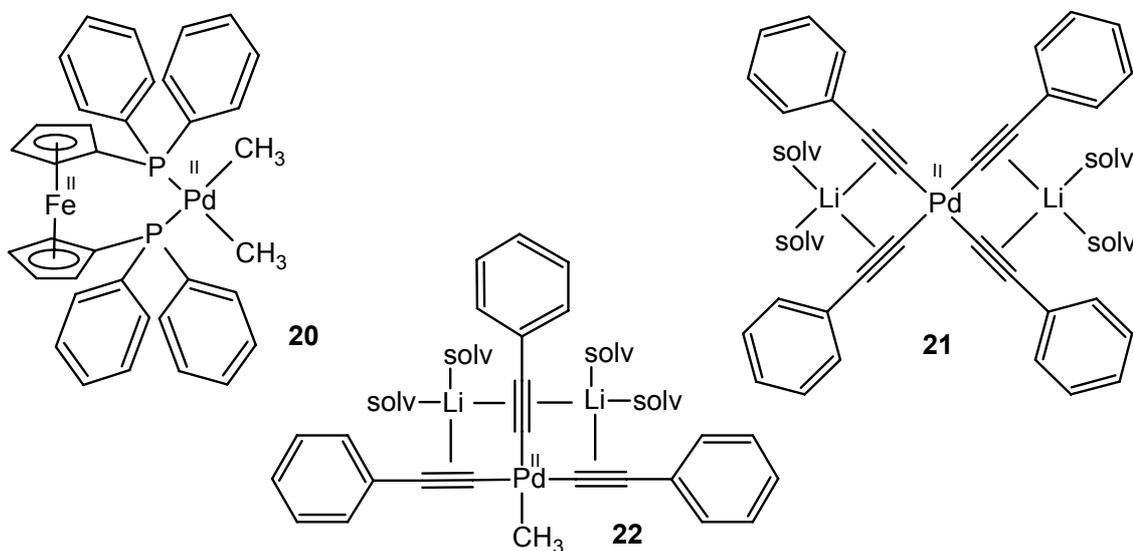
9. In der katalytischen Heck-Reaktion sind sowohl der Methylkomplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** als auch das Phenylpalladat $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **18** hoch aktive, selektive und langzeitstabile Katalysatoren, obwohl keine klassischen, stabilisierenden Neutralliganden wie Phosphine oder Carbene im Katalysesystem vorhanden sind. Die maximal erreichbare Umsatzfrequenz (TOF) mit dem Methylpalladat **16** beträgt für das Substratpaar 4-Bromacetophenon und Acrylsäure-(*n*-butyl)ester 29 000 mol (Produkt)* mol (Katalysator)⁻¹*h⁻¹.

Die Nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **15** und $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** aktivieren C-Br- und C-Cl-Bindungen in der Kumada-Corriu-Kreuzkupplung zwischen 4-Halogen-toluol und Mesitylmagnesiumbromid und der Methylkomplex **15** ermöglicht sogar die Kupplung von fluorierten Substraten. Die Selektivitäten sind für die Arylbromide sehr hoch, bei Verwendung von Arylchloriden oder -fluoriden treten in größerem Maß Homokupplungen und die Bildung von Terphenylen auf.

Die organischen Liganden der Katalysatorkomplexe **15** und **17** werden während der Katalysen im Sinne von Kreuzkupplungsreaktionen auf die Substrate übertragen. 80 % der Methylgruppen des Komplexes **15** werden mit dem Grignard-Reagenz unter Bildung von 1,2,3,5-Tetramethylbenzol gekuppelt. Eine katalytische Übertragung weiterer Äquivalente Methylgruppen kann durch Zusatz von Methylolithium zum Katalysesystem

erreicht werden, wobei die eigentliche Kreuzkupplungsreaktion zurückgedrängt wird und zu gleichen Anteilen 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und 4,4'-Dimethylbiphenyl gebildet werden. Die Phenylliganden des Komplexes $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **17** reagieren während der Katalyse sowohl mit dem Arylhalogenid als auch in einer Homokupplungsreaktion zum Biphenyl.

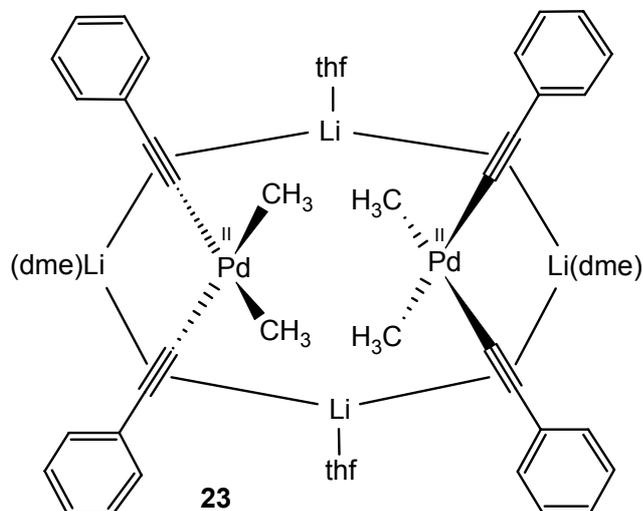
10. Der dinucleare Komplex $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$ **16** kann sowohl unter Abspaltung von Methyllithium, als auch unter Freisetzung von Methan zur Reaktion gebracht werden. Mit dem P,P-Chelatliganden 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen bildet sich unter Abspaltung von Methyllithium der Komplex 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{dppf})]$ **20**. Die Reaktion mit acht Äquivalenten der C-H-aciden Verbindung Phenylacetylen führt unter Freisetzung von Methan zum Austausch von sechs Methyl- gegen Phenylethynylliganden und zur Bildung des monomeren Komplexes $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22**. Ein großer Überschuss an Phenylacetylen ermöglicht die Substitution aller Methylgruppen von **16** und der homoleptische Palladium(II)-Komplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** kann isoliert und strukturell charakterisiert werden.



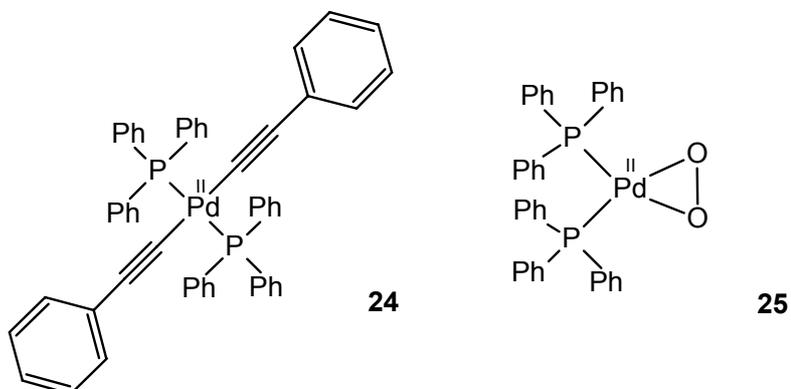
11. Die Palladiumacetylide $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **22** lassen sich in größeren Mengen und mit höheren Ausbeuten aus dem Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-palladium(II)-Komplex **10** durch Reaktion mit einer Mischung der entsprechenden Organyl-Lithium-Verbindungen darstellen.

Eine 1:1 Mischung aus Methyllithium und Phenylethynyllithium führt darüber hinaus zur Bildung des dinuclearen, heteroleptischen Alkynyl-alkylpalladium(II)-Komplexes

$[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_2(\text{DME})_2]$ **23**. Die dimere Struktur wird durch Lithium-Alkin-Brücken stabilisiert.



12. Der homoleptische Palladium(II)-Alkynylkomplex $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$ **21** reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nur unter Zusatz von Luft, wobei molekularer Sauerstoff den Palladium(0)-Komplex zum η^2 -Peroxo-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex $[\text{Pd}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ **25** oxidiert, dessen Festkörperstruktur erstmals röntgenstrukturanalytisch bestimmt werden konnte. Die bei dieser Reaktion freigesetzten Äquivalente Triphenylphosphin verursachen die Abspaltung von Phenylethynyllithium aus dem Komplex **21** und die Bildung des Komplexes *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$ **24**.



7. Experimenteller Teil

7.1 Arbeitstechnik

Die meisten der untersuchten Substanzen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deren Präparation und Analyse wurden, soweit nicht anders vermerkt, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas durchgeführt.^[256] Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe sowie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan und Toluol wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Triethylamin wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Diethylenglycol-di(n-butyl)ether wurden über Molsieb A4 getrocknet und im Vakuum frisch destilliert. Acrylsäure-(n-butyl)ester wurde über Molsieb A4 getrocknet und lichtgeschützt aufbewahrt

7.2 Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe und die metallorganischen Reagenzien Methylithium (1,6 M in Diethylether), Phenyllithium (1,8 M in Cyclohexan/Diethylether 70:30), Diethylzink (1,1 M in Toluol), Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M in THF) und Phenylmagnesiumbromid (1,0 M in THF) wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Merck, Fluka, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

N,N'-Bis(p-tolyl)oxalimidoylchlorid, N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid und die Oxalamidine Tetra(p-tolyl)oxalamidin (**H₂A**), Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidin (**H₂B**), Tetra(mesityl)oxalamidin (**H₂C**) und Tetra(phenyl)oxalamidin (**H₂F**) wurden nach Methoden aus der Literatur synthetisiert.^[64-66,68]

Die Metallausgangskomplexe Ni(acac)₂, Pd(acac)₂, Pd(PPh₃)₄ und wasserfreies ZnCl₂*2THF wurden entsprechend den Literaturmethoden dargestellt und analysiert.^[256,257] Die Synthese von 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin erfolgte anhand des von *Rau* et al. beschriebenen Synthesewegs.^[118]

7.3 Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 (¹H-NMR: 200 MHz, ¹³C-NMR: 50,3 MHz) und AC 400 (¹H-NMR: 400 MHz, ¹³C-NMR: 100,6 MHz, ⁷Li-NMR: 155,5 MHz, ³¹P-NMR: 81,0 MHz) der Firma BRUKER im Institut für Anorganische und Analytische

Chemie bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels.

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

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das FT-IR PERKIN-ELMER System 2000 verwendet. Die Proben wurden entweder als Verreibung in Nujol oder als KBr-Pressling vermessen.

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K α -Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert^[258], eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)^[259] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).^[260]

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzungen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet. Die Metallwerte (Pd, Ni, Li) wurden nach dem schwefelsauren Aufschluss der Substanzen mittels ICP-MS an einem Gerät des Typs Perkin Elmer Elan 6000, Perkin Elmer HGA 500 bestimmt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und einem FID als Detektor durchgeführt. Für GC-MS-Untersuchungen wurde Helium als Trägergas und das Massenspektrometer vom Typ MAZ 95 XL verwendet. Für alle gaschromatographischen Messungen wurden Säulen vom Typ CP-Sil-5 mit einem Innendurchmesser von $d_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$ verwendet. Die Proben aus Heck- und Sonogashira-Reaktionen wurden auf einer Säule mit einer Länge von 10 m, einer Schichtdicke von $d_f = 0,12 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Vordruck von 50 kPa analysiert. Die Proben aus Kumada-Corriu-Kreuzkupplungsreaktionen wurden auf einer 25 m langen Säule mit einer Schichtdicke von $d_f = 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Vordruck von 20 kPa analysiert. Das zur Analyse der Proben aus den katalytischen Reaktionen verwendete Temperaturprogramm lautet: $40 \text{ }^\circ\text{C}$: 2 min isotherm, Heizrate: $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Endtemperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.4 Synthese der Liganden

7.4.1 Synthese von Bis(*p*-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin H₂D

30 mmol (9,1 g) Bis(*p*-tolyl)oxalimidoylchlorid werden zusammen mit 2,1 Äquivalenten Furfurylamin (63 mmol) und einem Überschuss Triethylamin (75 mmol) in 200 ml trockenes Toluol gegeben und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich orange und nach 2 h beginnt Triethylaminhydrochlorid als weißer Niederschlag aus der Reaktionslösung auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Hydrochlorid abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt und der braune Rückstand wird mit kaltem *n*-Heptan mehrmals gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit siedendem *n*-Heptan unter Rückfluss extrahiert. Das gelbe Bis(*p*-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin fällt beim Abkühlen aus der Extraktionslösung aus, wird abfiltriert, dreimal mit wenig Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,3 g (65 %)

C,H,N C₂₆H₂₆N₄O₂ ber.[%]: C 73,22; H 6,15; N 13,13
gef.[%]: C 73,28; H 6,39; N 13,23

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 8,99 (s, 2H, NH, *oxam*), 7,55 (d, 2H, CH, *furfuryl*); 6,82 (d, AA'BB' ³J_{AB} = 8,0 Hz, 4H, CH-aromat., *p-tolyl*), 6,34 (t, 6H, CH-aromat., *furfuryl*, *p-tolyl*), 6,18 (d, 2H, CH-aromat., *furfuryl*), 4,32 (s, 4H, CH₂, *furfuryl*), 2,19 (s, 6H, CH₃, *p-tolyl*)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] 152,3 (C_{quart.}, *furfuryl*), 150,6 (C_{quart.}, *C-Brücke*), 146,9; 129,8 (C_{quart.}, *p-tolyl*), 141,5; 110,3; 106,9 (CH, *furfuryl*), 128,2; 121,7 (CH-aromat., *p-tolyl*), 37,1 (CH₂, *furfuryl*), 20,4 (CH₃, *p-tolyl*)

MS (EI): *m/z* 426 [M⁺] (95 %), 345 [M⁺-furfuryl] (100 %), 329 [M⁺-furfuryl-NH₂] (55 %), 238 [M⁺-furfuryl-(*p*-tolyl)-NH₂] (67 %)

IR (Nujol): ν 3311 cm⁻¹ (ν NH), 3077, 3056, 3018 cm⁻¹ (ν CH-aromat., *p-tolyl*), 1643 cm⁻¹ (ν C=N), 1607 cm⁻¹ (δ NH), 1567, 1502 cm⁻¹ (γ CH-aromat., *furfuryl*), 877 cm⁻¹ (δ CH, *furfuryl*), 809 (δ CH-aromat., *p-tolyl*), 748 cm⁻¹ (δ CH₂, *furfuryl*)

7.4.2 Synthese von Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin H₂E

30 mmol (10,8 g) Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid werden zusammen mit 2,8 Äquivalenten Furfurylamin (84 mmol) und einem Überschuss Triethylamin (170 mmol) in 150 ml trockenes Toluol gegeben und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich orange und Triethylaminhydrochlorid fällt als weißer Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Nach

Beendigung der Reaktion wird das Hydrochlorid abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und der braune Rückstand wird mit kaltem n-Heptan mehrmals gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit siedendem n-Heptan unter Rückfluss extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und der entstehende farblose Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,7 g (32 %)

C,H,N $C_{30}H_{34}N_4O_2$ ber.[%]: C 74,66; H 7,10; N 11,60
gef.[%]: C 73,38; H 6,99; N 11,61

1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] 7,49 (s, 2H, CH, *furfuryl*); 6,74 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 6,33 (t, 2H, CH, *furfuryl*), 6,03 (s, 2H, CH, *furfuryl*), 3,89 (s, breit, 4H, CH_2 , *furfuryl*), 2,17 (s, 6H, CH_3 , *p-CH_3-mesityl*), 1,93 (s, 12H, CH_3 , *o-CH_3-mesityl*)

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] 152,2 ($C_{\text{quart.}}$, *furfuryl*), 145,2 ($C_{\text{quart.}}$, *C-Brücke*), 143,3; 130,2; 127,4 ($C_{\text{quart.}}$, *mesityl*), 141,5; 110,3; 105,9 (CH, *furfuryl*), 127,8 (CH-aromat., *mesityl*), 20,3; 17,8 (CH_3 , *mesityl*), CH_2 , *furfuryl*: fehlt wegen Überlagerung mit Lösungsmittel

MS (EI): m/z 482 [M^+] (73 %), 401 [M^+ -*furfuryl*] (95 %), 385 [M^+ -*furfuryl-NH_2*] (8 %), 81 [$CH_2C_4H_3O^+$] (100 %)

IR (Nujol): ν 3307 cm^{-1} (ν NH), 1644 cm^{-1} (ν C=N), 1607 cm^{-1} (δ NH), 1502 cm^{-1} (γ CH-aromat., *furfuryl*), 844 cm^{-1} (δ CH, *furfuryl*), 809 cm^{-1} (δ CH-aromat., *mesityl*), 738 cm^{-1} (δ CH_2 , *furfuryl*)

7.5 Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe 1 - 5

7.5.1 Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe 1 und 2

Unter einer Argonatmosphäre werden 1,5 mmol des entsprechenden Oxalamidins mit 3,0 mmol (770 mg) Bis(acetylacetonato)nickel(II) in 30 ml Toluol suspendiert und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht eine klare rote Lösung.

Tetra(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] 1

In der Siedehitze fällt bereits der dinucleare Nickel(II)-Komplex **1** aus. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und der entstandene rote Niederschlag abfiltriert. Dieser wird zweimal mit wenig Toluol und zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex kann aus siedendem Toluol umkristallisiert werden.

Ansatz: 669 mg (1,5 mmol) Tetra(*p*-tolyl)oxalamidin H₂A

Ausbeute: 1,07 g (94 %)

C,H,N C₄₀H₄₂N₄O₄Ni₂ ber.[%]: C 63,20; H 5,57; N 7,37

gef.[%]: C 61,51; H 5,20; N 7,11

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 6,45 (m, 16H, CH-aromat., *p*-tolyl), 4,90 (s, 2H, CH, *acac*), 1,97 (s, 12H, CH₃, *p*-tolyl), 1,11 (s, 12H, CH₃, *acac*)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 185,3 (C_{quart.}, *acac*), 163,9 (C_{quart.}, *C-Brücke*), 140,9; 132,1 (C_{quart.}, *p*-tolyl), 128,1; 126,9 (CH-aromat., *p*-tolyl), 100,7 (CH, *acac*), 25,5 (CH₃, *acac*), 20,7 (CH₃, *p*-tolyl)

MS (EI): m/z 758 [M⁺] (25 %), 659 [M⁺-*acac*] (5 %), 601 [M⁺-*acac*-Ni] (11 %), 502 [M⁺-2*acac*-Ni] (5 %)

IR (Nujol): ν 3054; 3082 cm⁻¹ (ν CH-aromat., *p*-tolyl), 1612 cm⁻¹ (ν C=C-aromat., *p*-tolyl) 1564 cm⁻¹ (ν C=O, *acac*), 1519; 1509 (ν C=N, *oxam*), 816 (δ CH-aromat., *p*-tolyl)

Bis(*p*-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] 2

Die Reaktionslösung wird abgekühlt und durch Kälte-destillation auf 10 ml eingengt. Diese Lösung wird mit 10 ml n-Hexan überschichtet und die entstehenden Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit wenig n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ansatz: 639 mg (1,5 mmol) Bis(*p*-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin H₂D

Ausbeute: 0,89 g (80 %)

Kristallisation aus Toluol/n-Hexan

C,H,N C₃₆H₃₈N₄O₆Ni₂ ber.[%]: C 58,42; H 5,18; N 7,57

gef.[%]: C 58,22; H 5,05; N 8,07

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 7,19 (dd, J_{ab}=1,8 Hz, J_{ac}=0,9 Hz, 2H, CH, *furfuryl*), 6,8-6,7 (m, 8H, CH-aromat., *p*-tolyl), 6,56 (t, 2H, CH, *furfuryl*), 6,39 (dd, J_{cb}=3,2 Hz, J_{ca}=1,8 Hz, 2H, CH, *furfuryl*), 5,02 (s, 2H, CH, *acac*), 2,86 (s, 4H, CH₂, *furfuryl*), 2,14 (s, 6H, CH₃, *p*-tolyl), 1,33 (s, 12H, CH₃, *acac*)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 186,1 (C_{quart.}, *acac*), 165,5 (C_{quart.}, *C-Brücke*), 155,5 (C_{quart.}, *furfuryl*) 142,1, 133,7 (C_{quart.}, *p*-tolyl), 140,3; 110,4; 105,5 (CH, *furfuryl*), 128,0; 127,8 (CH-aromat., *p*-tolyl), 101,4 (CH, *acac*), 39,5 (CH₂, *furfuryl*) 25,7 (CH₃, *acac*), 21,4 (CH₃, *p*-tolyl)

MS (APCI in Toluol): m/z 739 [MH⁺] (72 %), 639 [M⁺-*acac*] (100 %), 581 [M⁺-*acac*-Ni] (5 %)

IR (Nujol): ν 1614 cm^{-1} (ν C=C-aromat., *p-tolyl*), 1567 cm^{-1} (ν C=O, *acac*), 1530 cm^{-1} (ν C=N, *oxam*), 1600 cm^{-1} (γ CH-aromat., *furfuryl*), 805 (δ CH-aromat., *p-tolyl*), 733 cm^{-1} (δ CH₂, *furfuryl*)

7.5.2 Synthese von Bis(*p-tolyl*)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] **3**

Unter einer Argonatmosphäre werden 1,5 mmol (753 mg) des Bis(*p-tolyl*)-bis(mesityl)-oxalamidins **H₂B** mit 3,0 mmol (770 mg) Bis(acetylacetonato)nickel(II) in 25 ml THF suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine klare rote Lösung, aus welcher der dinucleare Nickel(II)-Komplex **3** ausfällt. Der entstandene rote Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex kann aus siedendem Toluol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1,10 g (90 %)

C,H,N C₄₄H₅₀N₄O₄Ni₂ ber.[%]: C 64,74; H 6,17; N 6,86
gef.[%]: C 65,57; H 6,28; N 6,86

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 6,56; 6,37 (dd, AA'BB' ³J_{AB} = 8,1 Hz, 8H, CH-aromat, *p-tolyl*), 6,16 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 4,93; 4,91 (2s, 2H, CH, *acac*), 2,46 (s, 12H, CH₃, *o-mesityl*), 1,93; 1,86 (2s, 12H, CH₃, *p-tolyl*, *p-mesityl*), 1,07; 1,04 (2s, 12H, CH₃, *acac*)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 185,8; 185,7; 185,5 (C_{quart.}, *acac*), 163,3; 162,9 (C_{quart.}, *C-Brücke*), 140,1; 140,0; 139,0; 138,9; 133,6; 133,4; 132,6; 132,5; 132,45; 132,41 (C_{quart.}, *p-tolyl*, *mesityl*) 126,8; 126,5; 126,4; 126,3; 126,2 (CH-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*), 100,6; 100,5; 100,2 (CH, *acac*), 24,5; 24,4; 24,2 (CH₃, *acac*), 20,8; 20,7 (CH₃, *p-tolyl*, *p-mesityl*), 19,3 (CH₃, *o-mesityl*)

MS (EI): *m/z* 814 [M⁺] (5,5 %), 715 [M⁺-*acac*] (0,8 %), 657 [M⁺-*acac*-Ni] (1,9 %),

IR (Nujol): ν 3087 cm^{-1} (ν CH-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*), 1617 cm^{-1} (ν C=C-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*), 1576; 1559 cm^{-1} (ν C=O, *acac*), 1528 cm^{-1} (ν C=N, *oxam*), 854; 812 cm^{-1} (δ CH-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*)

7.5.3 Synthese der Tetra(organyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplexe **4** und **5**

Unter einer Argonatmosphäre werden 1,5 mmol des entsprechenden Oxalamidins mit 3,0 mmol (770 mg) Bis(acetylacetonato)nickel(II) in 25 ml THF suspendiert und 2 h zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht eine klare rote Lösung.

Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] 4

Aus der Reaktionslösung fällt bereits in der Siedehitze der Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]-Komplex **4** aus. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Der Komplex ist schwer löslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Ansatz: 838 mg (1,5 mmol) Tetra(mesityl)oxalamidin H₂C

Ausbeute: 1,10 g (85 %)

C,H,N C₄₈H₅₈N₄O₄Ni₂ ber.[%]: C 66,08; H 6,70; N 6,42

gef.[%]: C 66,26; H 6,27; N 6,38

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 6,21 (s, 8H, CH-aromat., *mesityl*), 4,91 (s, 2H, CH, *acac*), 2,48 (s, 24H, CH₃, *o-mesityl*), 1,91 (s, 12H, CH₃, *p-mesityl*), 1,07 (s, 12H, CH₃, *acac*)

¹³C-NMR nicht möglich wegen zu geringer Löslichkeit des Komplexes

MS (APCI): m/z 870 [M⁺] (100 %)

IR (Nujol): ν 1613 cm⁻¹ (ν C=C-aromat., *mesityl*), 1568 cm⁻¹ (ν C=O, *acac*), 1526 (ν C=N., *oxam*), 852 cm⁻¹ (δ CH-aromat., *mesityl*)

Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)] 5

Die klare Reaktionslösung wird mit einer Kälteedestillation auf 10 ml eingeeengt, mit 15 ml n-Hexan überschichtet und drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der entstehende rote Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex kann aus siedendem Toluol oder siedendem n-Hexan umkristallisiert werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus n-Hexan erhalten.

Ansatz: 724 mg (1,5 mmol) Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin H₂E

Ausbeute: 0,72 g (60 %)

C,H,N C₄₀H₄₆N₄O₆Ni₂ ber.[%]: C 60,34; H 5,82; N 7,03

gef.[%]: C 59,85; H 6,29; N 6,46

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 7,14 (dd, 2H, CH, *furfuryl*), 6,70 (m, 2H, CH, *furfuryl*), 6,54 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 6,35-6,32 (dd, J_{cb}=3,1 Hz, J_{ca}=1,8 Hz, 2H, CH, *furfuryl*), 5,01 (s, 2H, CH, *acac*), 2,84 (s, 4H, CH₂, *furfuryl*), 2,44 (s, 12H, CH₃, *o-mesityl*), 2,07 (s, 6H, CH₃, *p-mesityl*), 1,26 (s, 12H, CH₃, *acac*)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 185,9 (C_{quart.}, *acac*), 164,4 (C_{quart.}, C-Brücke), 156,2 (C_{quart.}, *furfuryl*) 139,64; 134,5; 133,2 (C_{quart.}, *mesityl*), 139,60; 109,9; 104,6 (CH, *furfuryl*), 127,2 (CH-aromat., *mesityl*), 100,7 (CH, *acac*), 39,4 (CH₂, *furfuryl*) 24,7 (CH₃, *acac*), 20,9 (CH₃, *p-mesityl*), 18,9 (CH₃, *o-mesityl*)

MS	(APCI): m/z 794 [M ⁺] (100 %), 695 [M ⁺ -acac] (5 %), 637 [M ⁺ -acac-Ni] (3 %)
IR	IR (Nujol): ν 1613 cm ⁻¹ (ν C=C-aromat., <i>mesityl</i>), 1602 cm ⁻¹ (ν CH-aromat., <i>furfuryl</i>), 1570 cm ⁻¹ (ν C=O, <i>acac</i>), 1527 (ν C=N., <i>oxam</i>), 725 cm ⁻¹ (δ CH ₂ , <i>furfuryl</i>)

7.6 Synthese der heterodinuclearen Nickel(II)-Zink(II)-Oxalamidinat-komplexe 6 und 7

7.6.1 Synthese von Bis(*p*-tolyl)-bis(*mesityl*)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) 6

1,0 mmol Bis(*p*-tolyl)-bis(*mesityl*)oxalamidin H₂**B** werden in 20 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0,91 ml (1,0 mmol) einer 1,1 M Lösung von Diethylzink in Toluol langsam zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe von gelb nach orange. Allmählich wird die Reaktionsmischung erwärmt, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Bei Erreichen der Raumtemperatur wird eine Lösung von 1,0 mmol Bis(acetylacetonato)nickel(II) in Toluol zu der Lösung des intermediär erzeugten Bis(*p*-tolyl)-bis(*mesityl*)oxalamidinato-(ethyl)zink(II) Komplexes gegeben. Die Lösung färbt sich rot und wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mittels Kälteedestillation auf 5 ml eingeeengt und drei Tage bei -25 °C gekühlt. Dabei bildet sich ein rosa Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet werden kann. Durch Extraktion dieses Niederschlags von einer Fritte mit siedendem n-Hexan oder n-Heptan, kann der reine heterodinucleare Komplex **6** erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus n-Heptan gewonnen.

Ausbeute: 0,62 g (75 %)

C,H,N C₄₄H₅₀N₄O₄NiZn ber.[%]: C 64,21; H 6,12; N 6,80
gef.[%]: C 63,14; H 5,93; N 6,94

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 6,66; 6,43 (dd, AA'BB' ³J_{AB} = 8,1 Hz, 8H, CH-aromat, *p*-tolyl), 6,29 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 5,01; 4,96 (2s, 2H, CH, *acac*), 2,11 (s, 12H, CH₃, *o*-*mesityl*), 1,99; 1,96 (2s, 12H, CH₃, *p*-tolyl, *p*-*mesityl*), 1,68 (s, 6H, CH₃, *acac*-Zn), 1,16 (s, 6H, CH₃, *acac*-Ni)

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 194,5; 186,4 (C_{quart.}, *acac*), 158,6 (C_{quart.}, *C*-Brücke), 142,5; 141,6; 133,7; 132,6; 131,5 (C_{quart.}, *p*-tolyl, *mesityl*) 128,4; 127,5; 127,1 (CH-aromat., *p*-tolyl, *mesityl*), 100,9; 100,1 (CH, *acac*), 27,7; 26,2 (CH₃, *acac*), 20,8; 20,6 (CH₃, *p*-tolyl, *p*-*mesityl*), 18,9 (CH₃, *o*-*mesityl*)

MS (APCI): m/z 821 [M⁺] (100 %), 658 [MH⁺-acac-Zn] (17 %)

IR (Nujol): ν 1613 cm^{-1} (ν C=C-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*), 1577; 1555 cm^{-1} (ν C=O, *acac*), 1526 cm^{-1} (ν C=N, *oxam*), 810 cm^{-1} (δ CH-aromat., *p-tolyl*, *mesityl*)

7.6.2 Synthese von Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)-nickel(II)-(acetylacetonato)zink(II) **7**

Ein Überschuss an Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin **H₂E** (1,5 mmol) wird in 30 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,91 ml (1,0 mmol) einer 1,1 M Lösung von Diethylzink in Toluol langsam zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe leicht von gelb nach orange. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min zum Sieden erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Lösung von 1,0 mmol Bis(acetylacetonato)nickel(II) in THF wird zu der Lösung des intermediär erzeugten Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(ethyl)zink(II) Komplexes gegeben. Innerhalb von 5 min färbt sich die klare Lösung rot und wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mittels Kälte-destillation zur Trockne eingengt und der Rückstand mit viel n-Hexan aufgenommen. Nach Filtration fällt bei -25 °C ein mikrokristalliner, rosa Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden kann. Durch Extraktion dieses Niederschlags von einer Fritte mit siedendem n-Hexan kann der reine heterodinucleare Komplex **7** erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus n-Hexan gewonnen.

Ausbeute: 0,64 g (80 %)

C,H,N $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6\text{NiZn}$ ber.[%]: C 59,84; H 5,78; N 6,97
gef.[%]: C 59,30; H 5,79; N 6,91

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 7,04 (s, 2H, CH, *furfuryl*), 6,60 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 5,98 (t, 2H, CH, *furfuryl*), 5,77 (d, 2H, CH, *furfuryl*), 5,02; 4,91 (2s, 2H, CH, *acac*), 3,51 (s, 4H, CH_2 , *furfuryl*), 2,56 (s, 12H, CH_3 , *o-mesityl*), 2,07 (s, 6H, CH_3 , *p-mesityl*), 1,69 (s, 6H, CH_3 , *acac-Zn*) 1,16 (s, 6H, CH_3 , *acac-Ni*)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 192,3; 186,4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *acac*), 158,8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *C-Brücke*), 154,6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *furfuryl*) 141,9; 135,5; 133,7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *mesityl*), 141,3; 110,2; 107,4 (CH, *furfuryl*), 127,3 (CH-aromat., *mesityl*), 100,5; 100,2 (CH, *acac*), 43,9 (CH_2 , *furfuryl*) 27,9; 24,6 (CH_3 , *acac*), 21,4 (CH_3 , *p-mesityl*), 19,9 (CH_3 , *o-mesityl*)

MS (APCI): m/z 802 [M^+] (100 %), 703 [M^+ -*acac*] (10 %), 639 [MH^+ -*acac-Zn*] (12 %)

IR (Nujol): ν 1567 cm^{-1} (ν C=O, *acac*), 1521 (ν C=N., *oxam*), 731 cm^{-1} (δ CH_2 , *furfuryl*), 853 cm^{-1} (δ CH-aromat., *mesityl*)

7.7 Synthese des Nickel(II)-Zink(II)-Dreikernkomplexes: Bis[bis(*p*-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)]-zink(II) **8**

1,5 mmol Bis(*p*-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidin **H₂B** werden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,68 ml einer 1,1 M Lösung von Diethylzink in Toluol (0,75 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft und die Reaktionsmischung wird noch 30 min gerührt. Eine Lösung von 1,5 mmol Bis(acetylacetonato)nickel(II) in THF wird zu der Lösung des intermediär erzeugten Bis[bis(*p*-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato]zink(II) Komplexes gegeben. Die Lösung färbt sich rot und wird noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mittels Kälteedestillation eingeengt, worauf der heterotrinnucleare Komplex **8** ausfällt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex **8** kann aus siedendem Toluol umkristallisiert werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus Toluol/*n*-Hexan gewonnen.

Ausbeute: 0,83 g (80 %)

C,H,N C₇₈H₈₆N₈O₄Ni₂Zn ber.[%]: C 67,79; H 6,27; N 8,10
gef.[%]: C 65,55; H 6,22; N 7,55

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 6,49 (d, AA'BB' ³J_{AB} = 8,0 Hz, 8H, CH-aromat, *p*-tolyl), 6,18-6,14 (t, 16H, CH-aromat., *p*-tolyl, mesityl), 4,92 (s, 2H, CH, acac), 2,20 (s, 24H, CH₃, *o*-mesityl), 2,11; 1,86 (2s, 12H jedes, CH₃, *p*-tolyl, *p*-mesityl), 1,05 (s, 12H, CH₃, acac)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 185,8 (C_{quart.}, acac), 157,7 (C_{quart.}, C-Brücke), 143,2; 139,5; 133,2; 132,7; 131,1 (C_{quart.}, *p*-tolyl, mesityl) 127,1; 126,9; 122,7 (CH-aromat., *p*-tolyl, mesityl), 100,3 (CH, acac), 24,3 (CH₃, acac), 20,7; 20,5 (CH₃, *p*-tolyl, *p*-mesityl), 19,0 (CH₃, *o*-mesityl)

MS (APCI): m/z 1382 [MH⁺] (100 %), 1282 [M⁺-acac] (5 %)

IR (Nujol): ν 1612 cm⁻¹ (ν C=C-aromat., *p*-tolyl, mesityl), 1561 cm⁻¹ (ν C=O, acac), 1523 cm⁻¹ (ν C=N, oxam), 851; 809 cm⁻¹ (δ CH-aromat., *p*-tolyl, mesityl)

7.8 Synthese des dinuclearen Zink(II)-Oxalamidinatkomplexes Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] **9**

730 mg Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin **H₂E** (1,5 mmol) werden in 30 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 2,7 ml einer 1,1 M Lösung von Diethylzink in Toluol (3,0 mmol) langsam unter Rühren zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe von gelb nach orange. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung 20 min in einem Wasserbad erwärmt, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet wird. Bei Raumtemperatur wird zu diesem intermediär erzeugten Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[ethyl-zink(II)]-Komplex eine Lösung von

3,0 mmol Acetylaceton in THF langsam zugegeben. Dabei sind neben einer Erwärmung der Lösung, deutlich eine Farbaufhellung von orange nach gelb und Gasentwicklung zu beobachten. Die Reaktionslösung wird mit Kälte destilliert und bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Dabei entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Aus n-Hexan konnten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 1,09 g (90 %)

C,H,N $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}_2$ ber.[%]: C 59,34; H 5,73; N 6,92

gef.[%]: C 59,25; H 5,71; N 7,18

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 7,11 (s, 2H, CH, *furfuryl*), 6,67 (s, 4H, CH-aromat., *mesityl*), 6,08 (t, 2H, CH, *furfuryl*), 5,91 (d, 2H, CH, *furfuryl*), 4,98 (s, 2H, CH, *acac*), 3,64 (s, 4H, CH_2 , *furfuryl*), 2,19 (s, 12H, CH_3 , *o-mesityl*), 2,07 (s, 6H, CH_3 , *p-mesityl*), 1,74 (s, 12H, CH_3 , *acac*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 193,3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *acac*), 156,4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *C-Brücke*), 154,5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *furfuryl*) 143,4; 132,6; 131,8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *mesityl*), 142,3; 110,4; 107,7 (CH, *furfuryl*), 128,0 (CH-aromat., *mesityl*), 100,1 (CH, *acac*), 44,4 (CH_2 , *furfuryl*) 28,2 (CH_3 , *acac*), 21,1 (CH_3 , *p-mesityl*), 19,2 (CH_3 , *o-mesityl*)

MS (APCI): m/z 809 [MH^+] (100 %)

IR (Nujol): ν 1590 cm^{-1} (ν C=C-aromat., *mesityl*), 1545 cm^{-1} (ν C=O, *acac*), 1524 cm^{-1} (ν C=N., *oxam*), 853 cm^{-1} (δ CH-aromat., *mesityl*), 732 cm^{-1} (δ CH_2 , *furfuryl*),

7.9 Synthese der Tetra(aryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]-Komplexe 10 und 11

1,5 mmol Tetra(*p*-tolyl)oxalamidin (H_2A) oder Tetra(phenyl)oxalamidin (H_2F) werden zusammen mit 3,0 mmol Bis(acetylacetonato)palladium(II) in 50 ml Toluol suspendiert und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt bereits in der Siedehitze der dinucleare Palladium(II)-Komplex aus. Die Reaktionslösung wird abgekühlt und der entstandene rotbraune Niederschlag abfiltriert. Dieser wird zweimal mit wenig Toluol und zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Komplex kann aus siedendem Toluol umkristallisiert werden.

Tetra(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] 10

Ansatz: 1,5 mmol Tetra(*p*-tolyl)oxalamidin H_2A : 669 mg

Ausbeute: 1,1 g (86 %)

C,H,N	$C_{40}H_{42}N_4O_4Pd_2$ ber.[%]: C 56,15; H 4,95; N 6,54 gef.[%]: C 57,62; H 5,24; N 6,29
1H -NMR	(200 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 6,60; 6,51 (dd, AA'BB' $^3J_{AB} = 8,1$ Hz, 16H, CH-aromat., <i>p-tolyl</i>), 4,99 (s, 2H, CH, <i>acac</i>), 2,04 (s, 12H, CH_3 , <i>p-tolyl</i>), 1,51; 1,47 (2s, 12H, CH_3 , <i>acac</i>)
^{13}C -NMR	(100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 185,8 ($C_{quart.}$, <i>acac</i>), 169,3 ($C_{quart.}$, <i>C-Brücke</i>), 141,3; 132,8 ($C_{quart.}$, <i>p-tolyl</i>), 127,2; 127,0 (CH-aromat., <i>p-tolyl</i>), 100,3 (CH, <i>acac</i>), 25,3 (CH_3 , <i>acac</i>), 20,8 (CH_3 , <i>p-tolyl</i>)
MS	(APCI): m/z 856 [MH^+] (100 %), 757 [MH^+ - <i>acac</i>] (31 %), 657 [M^+ -2 <i>acac</i>] (18 %), 445 [M^+ -2 <i>acac</i> -2Pd] (36 %)
IR	IR (Nujol): ν 1573 cm^{-1} (ν C=O, <i>acac</i>), 1521, 1506 (ν C=N, <i>oxam</i>), 814 (δ CH-aromat., <i>p-tolyl</i>)

Tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] 11

Ansatz: 1,5 mmol Tetra(phenyl)oxalamidin H_2F : 586 mg

Ausbeute: 1,08 g (90 %)

C,H,N	$C_{36}H_{34}N_4O_4Pd_2$ ber.[%]: C 54,08; H 4,30; N 7,00 gef.[%]: C 54,03; H 3,89; N 6,83
1H -NMR	(200 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 6,78 - 6,67 (m, 20H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 4,99 (s, 2H, CH, <i>acac</i>), 1,44 (s, 12H, CH_3 , <i>acac</i>)
^{13}C -NMR	(100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 185,8 ($C_{quart.}$, <i>acac</i>), 168,9 ($C_{quart.}$, <i>C-Brücke</i>), 143,8 ($C_{quart.}$, <i>phenyl</i>), 127,3; 126,8; 123,7 (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 100,3 (CH, <i>acac</i>), 25,1 (CH_3 , <i>acac</i>)
MS	(APCI): m/z 800 [MH^+] (100 %), 700 [M^+ - <i>acac</i>] (6 %), 594 [M^+ - <i>acac</i> -Pd] (8 %), 389 [M^+ -2 <i>acac</i> -2Pd] (20 %)
IR	IR (Nujol): ν 1581 cm^{-1} (ν C=O, <i>acac</i>), 1521 cm^{-1} (ν C=N, <i>oxam</i>), 905; 759; 690 cm^{-1} (δ , γ CH-aromat., <i>phenyl</i>)

7.10 Negishi-Reaktion zur Synthese der Phenanthrolinderivate 12 - 14

7.10.1 Synthese von 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin 12

Phenylethynylzink(II)chlorid wird unter Argon synthetisiert. Dafür werden 2,8 mmol Phenylacetylen in 1 ml trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 2,8 mmol einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether werden zu der Lösung getropft und die Reaktionsmischung wird sofort auf Raumtemperatur erwärmt, wobei starke Gasentwicklung und Rotfärbung

beobachtet werden können. Zu der Lösung von Phenylethynyllithium wird eine Lösung von 2,8 mmol ZnCl_2 in THF (0,5 M) gegeben, worauf sofortige Entfärbung eintritt. Die Lösung des Phenylethynylzink(II)chlorids wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

In einem zweiten Reaktionsgefäß werden 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin und 0,08 mmol (20 mol%) Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10** eingewogen und unter Argon in 8 ml NMP (N-Methylpyrrolidon) suspendiert. Die Lösung des Phenylethynylzink(II)chlorids wird zu dieser Suspension gegeben und die Reaktionslösung anschließend 7 h bei 150 °C im Ölbad erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die schwarze, klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit Methylenchlorid im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wird über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt kann mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Durch Kristallisation des Rohprodukts aus Chloroform konnten Einkristalle des 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin-zinkdichlorid-Komplexes erhalten werden, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren.

Ausbeute: 60 %

$\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (580,6 g/mol) + ZnCl_2

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] 8,79; 8,75 (2s, 2H jedes, CH-aromat., *phenanthrolin*), 7,68 (d); 7,56-7,44 (m); 7,35 (t) (20 H, CH-aromat., *phenyl*)

(400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 9,02; 8,92 (2d, 2H jedes, CH-aromat., *phenanthrolin*), 7,75 (d); 7,66 (dd); 7,49-7,38 (m) (20H, CH-aromat., *phenyl*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] 152,7; 139,7 (CH-aromat., *phenanthrolin*), 137,4; 127,9; 121,8; 121,5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *phenanthrolin*), 132,8; 132,7; 130,5; 130,3; 129,3; 129,1 (CH-aromat., *phenyl*), 123,6; 123,5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *phenyl*), 104,3; 98,7; 84,7; 83,9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *ethinyl*)

MS (EI): m/z 580 [M^+] (100 %), 480 [$\text{MH}^+ - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$] (30 %), 178 [$\text{M}^+ - 4\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5 + 2\text{H}$] (15 %)

(Micro-ESI): m/z 1261 [M_2ZnCl^+] (100 %), 581 [MH^+] (23 %)

IR (KBr-Pressling): ν 3057 cm^{-1} (CH-aromat.), 2210 cm^{-1} ($\text{C} \equiv \text{C}$), 1643 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1599; 1586 (d); 1491 cm^{-1} (C-C-aromat.), 912; 756; 688 cm^{-1} (δ , γ CH-aromat.)

7.10.2 Synthese von 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethynyl]phenanthrolin **13**

Tri(*iso*-propyl)silylethynylzink(II)chlorid wird unter Argon synthetisiert. Dafür werden 2,0 mmol Tri(*iso*-propyl)silylacetylen in 2 ml trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. 2,0 mmol einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether werden zugetropft und die Lösung wird sofort auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Gasentwicklung beobachtet werden kann. Zu

dieser Lösung von Tri(*iso*-propyl)silylethynyllithium in THF wird eine frisch präparierte Lösung von 2,0 mmol $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ in 3 ml trockenem THF gegeben. Die entstehende farblose Lösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin und 0,08 mmol (20 mol%) Tetra(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10** eingewogen und unter Argon in 6 ml Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wird die Lösung des Tri(*iso*-propyl)silylethynylzink(II)chlorids getropft und die Reaktionslösung anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die entstandene schwarze, klare Lösung mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und mit Methylenchlorid im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wird über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Säulenmaterial: Silicagel; Eluent: Toluol/Essigester = 99/1).

Ausbeute: 60 %

C,H,N $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{Si}_4$ (901,3 g/mol) ber.[%]: C 74,62; H 9,84; N 3,11
gef.[%]: C 73,78; H 9,80; N 2,94

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 9,11; 8,85 (2s, 2H jedes, CH-aromat., *phenanthrolin*), 1,28-1,15 (m, 84H, CH und CH_3 , *tri(iso-propyl)silyl*)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] 153,1; 138,1 (CH-aromat., *phenanthrolin*), 143,7; 127,9; 123,2; 120,6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *phenanthrolin*), 104,9; 103,5; 101,7; 96,9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *ethinyl*), 18,8; 18,7 (CH_3 , *tri(iso-propyl)silyl*), 11,4; 11,3 (CH, *tri(iso-propyl)silyl*)

MS (EI): m/z 902 [MH^+] (10 %), 858 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$] (5 %), 816 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_6$] (20 %), 774 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - 2\text{C}_3\text{H}_6$] (20 %), 731 [$\text{M}^+ - 2\text{C}_3\text{H}_7 - 2\text{C}_3\text{H}_6$] (30 %), 691 [$\text{M}^+ - 5\text{C}_3\text{H}_6$] (80 %), 649 [$\text{M}^+ - 6\text{C}_3\text{H}_6$] (100 %), 607 [$\text{M}^+ - 7\text{C}_3\text{H}_6$] (18 %), 565 [$\text{M}^+ - 8\text{C}_3\text{H}_6$] (2 %),
(Micro-ESI): m/z 901 [M^+] (100 %)

IR (KBr-Pressling): ν 2943; 2865 cm^{-1} (CH, *iso-propyl*), 2153 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1634 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1560 cm^{-1} (C-C-aromat., *phenanthrolin*), 1463; 1433 cm^{-1} (δ as CH_3 , *iso-propyl*), 1383; 1367 cm^{-1} (δ sy CH_3 , *iso-propyl*), 1204 (d, γ CH_3 , *iso-propyl*), 811 cm^{-1} (δ , CH-aromat.)

7.10.3 Synthese von 3,5,6,8-Tetraethinylphenanthrolin **14**

130 mg (0,14 mmol) 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethynyl]phenanthrolin **13** werden in 10 ml THF gelöst. Eine Lösung von 0,8 mmol Tetrabutylammoniumfluorid in 10 ml THF wird bei 0 °C langsam zur Lösung des silylierten Phenanthrolins getropft. Die hellgelbe Lösung färbt sich dabei rotbraun und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 h weitergerührt. Anschließend gibt man 20 ml Chloroform zu und wäscht

die klare Lösung mehrmals mit viel Wasser im Scheidetrichter. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird die Lösung des Phenanthrolins am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das erhaltene Rohprodukt kann mit THF gewaschen werden.

Ausbeute: 25 mg (63 %)

$C_{20}H_8N_2$ (276,3 g/mol)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 9,21; 8,81 (2d, 2H jedes, CH-aromat., *phenanthrolin*), 3,91; 3,41 (2s, 4H, \equiv CH, *ethinyl*)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 153,7; 138,1 (CH-aromat., *phenanthrolin*), 144,2; 127,4; 123,7; 119,7 ($C_{quart.}$, *phenanthrolin*), 89,2; 82,7 (CH, *ethinyl*), 80,3; 78,6 ($C_{quart.}$, *ethinyl*)

MS (EI): m/z 276 [M^+] (100 %)

IR (Nujol): ν 3261 (d); 3148 cm^{-1} (\equiv C-H, *ethinyl*), 2089 cm^{-1} (C \equiv C), 1561 cm^{-1} (C-C-aromat., *phenanthrolin*), 799 cm^{-1} (δ , CH-aromat.)

7.11 Synthese der Nickel(II)- und Palladium(II)- σ -Organometallverbindungen vom Typ $[M_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ und $[M(C_6H_5)_4Li_2(THF)_4]$

7.11.1 Synthese der σ -Methylkomplexe $[Ni_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **15** und $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16**

In ein trockenes, ausgeheiztes Schlenkgefäß werden 0,5 mmol des entsprechenden Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-M(II)] Komplexes (M = Pd: **10**; M = Ni: **1**) gegeben und in 50 ml frisch ketyliertem THF suspendiert. Diese Suspension wird auf -78 °C gekühlt, und 8,5 Äquivalente (4,25 mmol) Methyllithium (1,6 M Lösung in Diethylether) werden zugetropft. Durch langsame Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur entsteht eine klare gelbe Lösung. Diese wird über Kieselgur filtriert und mittels Kälte-destillation auf die Hälfte eingengt. Innerhalb von 4-6 Tagen bilden sich bei -25 °C die gewünschten Kristalle des Komplexes **15** bzw. **16**. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der pyrophoren Komplexe gegenüber Luft und Feuchtigkeit sollten sie bis zur weiteren Verwendung in der Lösung aufbewahrt werden. Zur Isolierung der Komplexe wird die überstehende Lösung abgenommen, der Feststoff dreimal mit trockenem n-Pentan oder n-Hexan gewaschen und vorsichtig im Feinvakuum getrocknet. Eine Ausbeuteerhöhung ist durch weiteres Einengen der THF-Lösung möglich. Dabei ist zu beachten, dass das Nebenprodukt Dilithium-tetra(p-tolyl)oxalamidinat ebenfalls aus einer konzentrierten THF-Lösung bei -25 °C ausfällt.

[Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] 15

Ausbeute: ca. 70 %, gelbe Kristalle, pyrophor

C₂₄H₅₆O₄Li₄Ni₂ (553,7 g/mol): ber. [%]: Ni 21,20; Li 5,01

gef. [%]: Ni 21,95; Li 5,47 (ICP-MS)

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] -0,61 (s, 24H, CH₃), 1,25 (m, 16H, CH₂, THF), 3,62 (m, 16H, CH₂, THF)

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ [ppm] -6,5 (CH₃), 25,3 (CH₂, THF), 68,3 (CH₂, THF)

⁷Li-NMR (156 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 1,98

[Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄] 16

Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden bei 4 °C aus THF erhalten.

Ausbeute: ca. 60 %, farblose Kristalle, pyrophor

C₂₄H₅₆O₄Li₄Pd₂ (649,1 g/mol): ber. [%]: Li 4,28

gef. [%]: Li 4,63 (ICP-MS)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] -0,11 (s, 24H, CH₃), 1,30 (m, 16H, CH₂, THF), 3,72 (m, 16H, CH₂, THF)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ [ppm] -7,6 (CH₃), 25,5 (CH₂, THF), 68,7 (CH₂, THF)

⁷Li-NMR (156 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 9,3

7.11.2 Synthese der σ-Phenylkomplexe [Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] 17 und [Pd(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] 18

In ein trockenes, ausgeheiztes Schlenkgefäß werden 0,6 mmol des entsprechenden Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-M(II)] Komplexes (M = Pd: **10**; M = Ni: **1**) gegeben und in 60 ml frisch ketyliertem THF suspendiert. Diese Suspension wird auf -78 °C gekühlt, und 8,5 Äquivalente (5,1 mmol) Phenyllithium (1,8 M Lösung in Cyclohexan/Diethylether = 70/30) werden zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine klare braune Lösung entsteht. Diese wird über Kieselgur filtriert und mittels Kälteedestillation auf 20 ml eingengt. Innerhalb von 4-6 Tagen bilden sich bei -25 °C die gewünschten Kristalle des Komplexes **17** bzw. **18**. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Luft und Feuchtigkeit sollten sie bis zur weiteren Verwendung in der Lösung aufbewahrt werden. Zur Isolierung der Komplexe wird die überstehende Lösung abgenommen, der Feststoff dreimal mit trockenem n-Pentan

gewaschen und vorsichtig im Feinvakuum getrocknet. Eine Ausbeuteerhöhung ist durch weiteres Einengen der THF-Lösung möglich.

[Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] 17

Ausbeute: ca. 55 %, gelbe Kristalle

C₄₀H₅₂O₄Li₂Ni (669,3 g/mol): ber. [%]: Ni 8,77; Li 2,07

gef. [%]: Ni 9,08; Li 2,31 (ICP-MS)

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 8,25 (d, 4H, CH-aromat., *phenyl*), 7,44 (d, 2H, CH-aromat., *phenyl*), 7,15-7,05 (m, 12H, CH-aromat., *phenyl*), 6,81 (d, 2H, CH-aromat., *phenyl*), 3,40 (s, 16H, CH₂, *THF*), 1,34 (s, 16H, CH₂, *THF*)

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 139,6 (C_{quart.}, *phenyl*), 129,0; 127,7; 125,6 (CH-aromat., *phenyl*)

(50 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 141,7 (C_{quart.}, *phenyl*), 129,0-125,9 (m, CH-aromat., *phenyl*), 67,8; 25,7 (CH₂, *THF*)

⁷Li-NMR (156 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 6,5

[Pd(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] 18

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF bei -25 °C erhalten.

Ausbeute: ca. 50 %, farblose Kristalle

C₄₀H₅₂O₄Li₂Pd (717,0 g/mol): ber. [%]: Pd 14,84; Li 1,94

gef. [%]: Pd 14,55; Li 2,16 (ICP-MS)

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 7,64 (d, 8H, CH-aromat., *phenyl*), 6,70 (t, 8H, CH-aromat., *phenyl*), 6,57 (t, 4H, CH-aromat., *phenyl*)

(400 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 8,16 (d, 2H, CH-aromat., *phenyl*), 7,45 (d, 4H, CH-aromat., *phenyl*), 7,22-7,11 (m, 14H, CH-aromat., *phenyl*), 3,51 (s, 16H, CH₂, *THF*), 1,38 (s, 16H, CH₂, *THF*)

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 176,3 (C_{quart.}, *phenyl*), 141,2; 126,7; 122,2 (CH-aromat., *phenyl*), 68,0; 25,9 (CH₂, *THF*)

⁷Li-NMR (156 MHz, C₆D₆): δ [ppm] 7,1

7.12 Katalyseprodukt der Heck-Reaktion: 4-Acetyl-zimtsäure(n-butyl)ester 19

Die Katalyselösung, bestehend aus 1,244 g 4-Bromacetophenon (6,25 mmol), 574 mg Natriumacetat (7 mmol), 0,96 ml (6,75 mmol) Acrylsäure-(n-butyl)ester, 10 ml DMA und 1,25 μ mol des Präkatalysators, wird nach beendeter katalytischer Heck-Reaktion bei 120 °C auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 15 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und zweimal mit 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Anschließend wird mit einer Vakuumdestillation das noch vorhandene N,N-Dimethylacetamid bei 45 °C und 4 mbar entfernt. Der substituierte Zimtsäureester kann anschließend bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar destilliert werden und fällt als farblose, ölige Flüssigkeit an.

$C_{15}H_{18}O_3$ (246,3 g/mol)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 7,89; 7,53 (dd, AA'BB' $^3J_{AB} = 8,3$ Hz, 4H, CH-aromat., *phenyl*), 7,61 (d, $^3J_{trans} = 16,0$ Hz, 1H, CH, *aromat-CH=C*), 6,45 (d, $^3J_{trans} = 16,0$ Hz, 1H, CH, *C=CH-CO*), 4,14 (t, 2H, O- CH_2 , *butyl*), 2,53 (s, 3H, CH_3 , *acetyl*), 1,62; 1,36 (2m, 2H jedes, CH_2 , *butyl*), 0,89 (t, 3H, CH_3 , *butyl*)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] 197,1; 166,4 ($C_{quart.}$, CO), 142,8; 120,6 (CH, *alken*), 138,6; 137,7 ($C_{quart.}$, *phenyl*), 128,7; 127,9 (CH-aromat, *phenyl*), 64,5; 30,6; 19,0 (CH_2 , *butyl*), 26,5 (CH_3 , *acetyl*), 13,6 (CH_3 , *butyl*)

MS (EI): m/z 246 [M^+] (22 %), 231 [$M^+ - CH_3$] (42 %), 175 [$M^+ - CH_3 - C_4H_8$] (100 %)

IR (GC-IR): ν 2969; 2886 cm^{-1} (CH, *butyl*), 1737, 1703 cm^{-1} (C=O), 1463; 1407 cm^{-1} (δ as, CH_3), 1258; 1168 (d) cm^{-1} (γ CH_3), 975 cm^{-1} (HC=CH, trans)

7.13 Synthese von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II) 20

Zwei Äquivalente 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (0,3 mmol) werden in 15 ml trockenem THF gelöst. In einem weiteren Schlenkgefäß wird ein Äquivalent (0,15 mmol) des dinuclearen Komplexes $[Pd_2(CH_3)_8Li_4(THF)_4]$ **16** inert eingewogen und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird die Lösung des Phosphins zusammen mit 20 ml THF zum Palladiumkomplex gegeben und die entstehende braune Suspension wird langsam erwärmt. Die bei Raumtemperatur klare gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und mit 10 ml trockenem Toluol aufgenommen. Die Toluollösung wird filtriert, bevor sie mit 10 ml trockenem n-Hexan überschichtet wird. Durch die Vermischung beider Lösungsmittel kristallisiert der gewünschte Komplex in großen orange-braunen Kristallen aus. Aus dieser

Mischung wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen. Zur Isolierung des Komplexes wird die überstehende Lösung abgenommen und die Kristalle werden mehrmals mit n-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 80 %

C,H,N	$C_{36}H_{34}P_2FePd$ (690,8 g/mol)	ber.[%]: C 62,59; H 4,96 gef.[%]: C 62,31; H 5,21
1H -NMR	(400 MHz, THF- d_8): δ [ppm]	7,70 (t, 8H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 7,39-7,31 (m, 12H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 4,25; 4,09 (2d, 4H jedes, CH-aromat., <i>cp</i>), 0,07 (s, 6H, CH_3 , <i>methyl</i>)
^{13}C -NMR	(100 MHz, THF- d_8): δ [ppm]	136,2 (m, $C_{quart.}$, <i>phenyl</i>), 135,5(t); 130,2; 128,5(t) (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 80,6 (m, $C_{quart.}$, <i>cp</i>), 75,5(t); 72,3(t) (CH-aromat., <i>cp</i>), 10,1; 9,1 (dd, CH_3 , <i>methyl</i>)
^{31}P -NMR	(81 MHz, THF- d_8): δ [ppm]	24,4
MS	(APCI): m/z	676 [M^+-CH_2] (12 %), 660 [M^+-2CH_3] (26 %), 587 [dppfH $^+$ +2O] (100 %), 571 [dppfH $^+$ +O] (50 %), 554 [dppf $^+$] (15 %)
IR	(KBr-Pressling): ν	3059; 3002 cm^{-1} (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 2942; 2875 cm^{-1} (CH, CH_3), 1586; 1569 cm^{-1} (C=C-aromat., <i>phenyl</i> , <i>cp</i>), 1480; 1434 (δ as, sy CH, CH_3), 743; 690 (γ CH-aromat., <i>phenyl</i>)

7.14 Synthese der homo- und heteroleptischen Palladium(II)-Acetylide 21-23

7.14.1 Tetra(μ - η^2 -phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II) [$Pd(C\equiv C-C_6H_5)_4Li_2(THF)_4$] 21 und die analoge Verbindung [$Pd(C\equiv C-C_6H_5)_4Li_2(DME)_2$] 21b

Acht Äquivalente (2,4 mmol) Phenylethynyllithium werden wie folgt präpariert: 2,4 mmol Phenylacetylen werden mit einer Spritze abgewogen und in 5 ml THF gelöst. Diese Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 2,4 mmol Methyllithium (1,6 M Lösung in Diethylether) werden zutropft. Die Lösung wird sofort auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet werden kann und eine Farbänderung nach orange eintritt.

In einem weiteren Reaktionsgefäß wird ein Äquivalent (0,3 mmol) Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10** in 80 ml trockenem THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Zu der orangefarbenen Suspension wird die Lösung des Phenylethynyllithiums gegeben und sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei 0 °C beginnt sich der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex **10** zu lösen und es entsteht eine klare, gelbe Reaktionslösung. Diese wird durch Kälteedestillation auf 20 - 25 ml eingengt und anschließend

bei -25 °C gekühlt. Es kristallisieren feine weiße Nadeln, die abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet werden. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte bei -25 °C gelagert werden.

[Pd(C≡C-C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] 21

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei 4 °C aus THF erhalten.

Ausbeute: 90 %, weiße Nadeln

C,H,N C₄₈H₅₂O₄Li₂Pd (813,1 g/mol) ber.[%]: C 70,90; H 6,45

gef.[%]: C 68,21; H 6,42

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 7,27 (d, 8H, CH-aromat., *phenyl*), 7,11 (t, 8H, CH-aromat., *phenyl*), 7,01 (t, 4H, CH-aromat., *phenyl*), 3,62 (m, 16H, CH₂, *THF*), 1,77 (m, 16H, CH₂, *THF*)

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 131,6; 128,2; 125,3 (CH-aromat., *phenyl*), 129,8 (C_{quart.}, *phenyl*), 112,6; 109,0 (C_{quart.}, *ethinyl*), 68,1; 26,3 (CH₂, *THF*)

⁷Li-NMR (156 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 8,0

MS (EI): m/z 202 [C₆H₅-C≡C-C≡C-C₆H₅⁺, *red. Eliminierung*] (100 %),
102 [C₆H₅-C≡CH⁺] (15 %)

IR (Nujol): ν 2085 cm⁻¹ (C≡C, *phenylethinyl*), 1592, 1567 cm⁻¹ (ν C=C-aromat., *phenyl*), 1484 cm⁻¹ (δ CH₂, *THF*), 892, 692 cm⁻¹ (δ, γ CH-aromat., *phenyl*), 762, 751 cm⁻¹ (γ CH₂, *THF*, δ CH-aromat., *phenyl*)

[Pd(C≡C-C₆H₅)₄Li₂(DME)₂] 21b

Nach dem Einengen der Reaktionslösung und Zugabe von 10 ml DME konnten bei 4 °C Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

C₄₀H₄₀O₄Li₂Pd (704,9 g/mol)

7.14.2 Methyl-di(μ - η^2 -phenylethynyl)-(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II) [Pd(CH₃)(C \equiv C-C₆H₅)₃Li₂(THF)₄] **22 und Tetra(methyl)-tetra(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-hexakis(tetrahydrofuran)-tetralithium(I)-dipalladium(II) [Pd₂(CH₃)₄(C \equiv C-C₆H₅)₄Li₄(THF)₆] **23****

Ein Äquivalent Phenylethynyllithium wird präpariert, indem Phenylacetylen mit einer Spritze abgewogen und in 5 ml trockenem THF gelöst wird. Diese Lösung wird auf -78 °C gekühlt und ein Äquivalent Methyllithium (1,6 M Lösung in Diethylether) wird über ein Septum zugetropft. Die Lösung wird sofort auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet wird und die Lösung eine orange Farbe annimmt.

In einem weiteren Reaktionsgefäß werden 0,3 mmol Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10** in 80 ml trockenem THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wird die Lösung des Phenylethynyllithiums gegeben und die entsprechenden Äquivalente Methyllithium (1,6 M Lösung in Diethylether) werden ebenfalls zugetropft.

Komplex 22 [Pd(CH₃)(C \equiv C-C₆H₅)₃Li₂(THF)₄]: 1,8 mmol (1 Äquiv.) Phenylethynyllithium (1,8 mmol Phenylacetylen/1,8 mmol Methyllithium); 0,6 mmol (1/3 Äquiv.) Methyllithium; 0,3 mmol (1/6 Äquiv.) Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] **10**

Komplex 23 [Pd₂(CH₃)₄(C \equiv C-C₆H₅)₄Li₄(THF)₆]: 1,2 mmol (1 Äquiv.) Phenylethynyllithium (1,2 mmol Phenylacetylen/1,2 mmol Methyllithium); 1,2 mmol (1 Äquiv.) Methyllithium; 0,3 mmol (1/4 Äquiv.) Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-Pd(II)] **10**

Die so präparierte Reaktionsmischung wird sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei ca. 0 °C löst sich der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex **10** und es entsteht eine klare, gelbe Reaktionslösung. Diese wird über Kieselgur filtriert.

[Pd(CH₃)(C \equiv C-C₆H₅)₃Li₂(THF)₄] **22**

Die klare Lösung wird durch Kälteedestillation auf 5 ml eingeengt und 10 ml Toluol werden zugegeben. Diese Mischung wird anschließend bei -25 °C gekühlt, wobei sich farblose Kristalle bilden. Die überstehende Lösung wird abgenommen, der Feststoff wird mit n-Hexan gewaschen und vorsichtig im Feinvakuum getrocknet. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte bis zu seiner Verwendung in Lösung bei -25 °C aufbewahrt werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei 4 °C aus THF/Toluol erhalten.

Ausbeute: 70 %, weiße Kristalle

C₄₁H₅₀O₄Li₂Pd (727,01 g/mol)

C,H,N keine Einwaage möglich, da Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 7,30 (d, 2H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 7,22-7,16 (m, 5,5H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 7,13-7,06 (m, 5,5H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 6,97 (t, 2H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 3,62 (m, CH_2 , <i>THF</i>), 1,77 (m, CH_2 , <i>THF</i>), 0,23 (s, 3H, CH_3) (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] 7,62-6,86 (m, CH-aromat., <i>phenyl</i> + C_6H_6), 3,56 (s, 16H, CH_2 , <i>THF</i>), 1,37 (s, 16H, CH_2 , <i>THF</i>), 0,28 (s, 3H, CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 132,0; 130,4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, <i>phenyl</i>), 131,7; 131,3; 128,5; 128,2; 124,7; 124,6 (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 126,3; 121,3; 114,3; 109,8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, <i>ethinyl</i>), 68,1; 26,3 (CH_2 , <i>THF</i>), -10,2 (CH_3 , <i>Methyl</i>)
$^7\text{Li-NMR}$	(156 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 8,3
MS	(EI): m/z 115 [$\text{M}-1^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2^+$] (100 %), 202 [M^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5^+$] (35 %), 306 [M^+ , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, <i>Cyclotrimerisierung</i>] (40 %)
IR	(Nujol): ν 3073, 3050 cm^{-1} (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 2083 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$, <i>phenylethinyl</i>), 1594; 1567 cm^{-1} (ν $\text{C}=\text{C}$ -aromat., <i>phenyl</i>), 1485 cm^{-1} (δ CH_3 , CH_2 , <i>Methyl</i> , <i>THF</i>), 912 cm^{-1} (γ CH_3 , <i>Methyl</i>), 893; 693 cm^{-1} (δ , γ CH-aromat., <i>phenyl</i>), 762; 752 cm^{-1} (γ CH_2 , <i>THF</i> , δ CH-aromat., <i>phenyl</i>)

[$\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6$] 23

Die klare Lösung wird durch Kälte destillation zur Trockne eingeeengt und der gelbe Rückstand wird mit 80 ml frisch getrocknetem Diethylether aufgenommen. Anschließend wird die Etherlösung klar filtriert und langsam eingeeengt, bis ein weißer Feststoff auszufallen beginnt. Die Lösung wird bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei sich mehr weißer Niederschlag bildet. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte bis zu seiner Verwendung in Lösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden. Zur Isolierung des Komplexes wird die überstehende Lösung abgenommen, der Feststoff wird mit n-Pentan gewaschen und sehr vorsichtig im Feinvakuum getrocknet. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ aus THF/DME erhalten.

Ausbeute: 60 %, weißer Feststoff

$\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_6\text{Li}_4\text{Pd}_2$ (1137,6 g/mol)

C,H,N keine Einwaage möglich, da Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 7,20 (m, 8H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 7,10 (m, 8H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 6,99 (m, 4H, CH-aromat., <i>phenyl</i>), 3,61 (m, CH_2 , <i>THF</i>), 1,77 (m, CH_2 , <i>THF</i>), -0,38 (s, 12H, CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 130,4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, <i>phenyl</i>), 131,3; 128,2; 124,7 (CH-aromat., <i>phenyl</i>), 129,8; 111,9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, $\text{C}\equiv\text{C}$), 68,1; 26,3 (CH_2 , <i>THF</i>), -5,5 (CH_3 , <i>Methyl</i>)

$^7\text{Li-NMR}$	(156 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 8,1
MS	(EI): m/z 115 [$M-1^+$, $C_6H_5-C\equiv C-CH_2^+$] (100 %), 202 [M^+ , $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5^+$] (35 %), 306 [M^+ , $C_6H_3(C_6H_5)_3$, <i>Cyclotrimerisierung</i>] (40 %)
IR	(Nujol): ν 2075 cm^{-1} ($C\equiv C$, <i>ethinyl</i>), 1595; 1569 cm^{-1} (ν $C=C$ -aromat., <i>phenyl</i>), 1485 cm^{-1} (δ CH_3 , CH_2 , <i>Methyl</i> , <i>THF</i>), 911 cm^{-1} (γ CH_3 , <i>Methyl</i>), 898; 694 cm^{-1} (δ , γ CH -aromat., <i>phenyl</i>), 754 cm^{-1} (γ CH_2 , <i>THF</i> , δ CH -aromat., <i>phenyl</i>)

7.15 Synthese von *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) *trans*-[Pd($C\equiv C-C_6H_5$)₂(PPh₃)₂] **24**

In einem trockenen, ausgeheizten Schlenkgefäß wird ein Äquivalent (0,2 mmol) des Komplexes [Pd($C\equiv C-C_6H_5$)₄Li₂(THF)₄] **21** abgewogen und auf -78 °C gekühlt. Drei Äquivalente (0,6 mmol) Triphenylphosphin werden ebenfalls abgewogen und in 10 ml THF gelöst. Zusammen mit 20 ml THF wird die Lösung des Triphenylphosphins in der Kälte zum Dilithium-tetra(phenylethynyl)palladat(II) **21** gegeben. Es entsteht eine hellbraune Suspension, die innerhalb von 2,5 h auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die gelbe, klare Lösung wird anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt und bei -25 °C aufbewahrt. Es bilden sich farblose, quaderförmige Kristalle, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF bei -25 °C erhalten.

Ausbeute: 40 %

C,H,N $C_{52}H_{40}P_2Pd$ (833,2 g/mol) ber.[%]: C 74,95; H 4,84
gef.[%]: C 74,37; H 4,94

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 7,84-7,75 (m, 12H, CH -aromat., <i>P-Phenyl</i>), 7,40-7,35 (m, 18H, CH -aromat., <i>P-Phenyl</i>), 6,84-6,77 (m, 6H, CH -aromat., $\equiv C$ - <i>Phenyl</i>), 6,30 (q, 4H, CH -aromat., $\equiv C$ - <i>Phenyl</i>)
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, THF- d_8): δ [ppm] 132,5 (t) ($C_{\text{quart.}}$, <i>P-Phenyl</i>), 135,1(d); 130,8(d); 128,6 (CH -aromat., <i>P-Phenyl</i>), 131,4; 127,6; 125,1 (CH -aromat., $\equiv C$ - <i>Phenyl</i>), $C_{\text{quart. phenylethynyl}}$ fehlen wegen zu geringer Löslichkeit des Komplexes
$^{31}\text{P-NMR}$	(81 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] 29,7
MS	(APCI): m/z 731 [$M^+-C\equiv CC_6H_5$] (0,6 %), 647 [$MH^+-2C\equiv CC_6H_5+O$] (0,9 %), 279 [$OP(C_6H_5)_3H^+$] (70 %), 263 [$P(C_6H_5)_3H^+$] (100 %)
IR	(Nujol): ν 3075, 3057 cm^{-1} (CH -aromat., <i>phenyl</i>), 2107 cm^{-1} ($C\equiv C$, <i>phenylethynyl</i>), 1594, 1572, 1478 cm^{-1} ($C=C$ -aromat., <i>phenyl</i>), 908, 744, 686 cm^{-1} (δ , γ CH -aromat., <i>phenyl</i>)

7.16 Synthese von η^2 -Peroxo-bis(triphenylphosphin)palladium(II) [Pd(η^2 -O₂)(PPh₃)₂] 25

Ein Äquivalent (0,16 mmol) des Komplexes [Pd(C≡C-C₆H₅)₄Li₂(THF)₄] **21** wird unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C gekühlt und in 15 ml THF suspendiert. Zwei Äquivalente (0,32 mmol) Pd(PPh₃)₄, gelöst in 20 ml THF, werden bei -78 °C zu dieser Suspension gegeben. Die Lösung färbt sich gelb-grün und farbloser Niederschlag bildet sich. Durch Erwärmung auf Raumtemperatur entsteht eine klare, gelbe Lösung, die 1 h im Wasserbad zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit einer Spritze (20 ml) Luft zu der Lösung gegeben, diese kräftig geschüttelt und anschließend mehrere Tage bei 4 °C gekühlt. Es bildet sich ein hellgrüner Niederschlag in der orangefarbenen Lösung, der mit n-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet werden kann. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF bei 4 °C erhalten.

Ausbeute: 40 %

C,H,N C₃₆H₃₀P₂O₂Pd: (663,0 g/mol) ber.[%]: C 65,21; H 4,56; N 0,00
gef.[%]: C 64,42; H 5,09; N 0,00

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 7,35 - 7,26 (m, 18H, CH-aromat., *phenyl*), 7,16 (t, 12H, CH-aromat., *phenyl*)

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 135,6; 134,6 (C_{quart.}, *phenyl*), 132,7 (d, J_{CP} = 9,6 Hz); 132,1 (d, J_{CP} = 2,5 Hz); 129,0 (d, J_{CP} = 11,8 Hz) (CH-aromat., *phenyl*)

³¹P-NMR (162 MHz, THF-d₈): δ [ppm] 25,2

MS (FAB): m/z 646 [M⁺-O] (4 %), 630 [M⁺-O₂] (32 %), 553 [M⁺-O₂-C₆H₅] (3 %), 384 [M⁺-P(C₆H₅)₃-O] (5 %), 368 [M⁺-P(C₆H₅)₃-O₂] (50 %)

IR (pur): ν 3070; 3056 cm⁻¹ (CH-aromat., *phenyl*), 1571; 1586; 1479 cm⁻¹ (C-C-aromat., *phenyl*), 882 cm⁻¹ (ν O-O), 745; 693 cm⁻¹ (δ, γ CH-aromat., *phenyl*)

7.17 Katalytische Reaktionen

7.17.1 Allgemeine Vorschrift zur Heck-Reaktion

In einem typischen Experiment wird eine Stammlösung des Katalysatorkomplexes angefertigt, die 1,25 μmol Palladiumkomplex pro 0,5 ml Lösungsmittel enthält. Für die in dieser Arbeit verwendeten Komplexe **16**, **18** und **21** ist THF das geeignete Lösungsmittel. Die Katalysatorstammlösungen müssen aufgrund der schnellen Zersetzung der Komplexe in Lösung durch Zugabe von 0,1 ml einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether pro 20 ml Lösungsmittel stabilisiert werden und sind anschließend mehrere Tage bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ haltbar.

1,244 g 4-Bromacetophenon (6,25 mmol) und 574 mg Natriumacetat (7 mmol) werden in einen 25 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum eingewogen und mit Argon gespült. Über das Septum werden 10 ml DMA (N,N-Dimethylacetamid), 0,96 ml (6,75 mmol) Acrylsäure-(n-butyl)ester und 0,5 g Diethylenglykol-di(n-butyl)ether als interner Standard zugegeben. Das Reaktionsgefäß mit der Lösung wird in ein auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebrachtes Ölbad getaucht und nach 5 min werden 0,5 ml der Katalysatorlösung zugegeben (1,25 μmol Katalysator). Proben mit einem Volumen von 0,5 ml werden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen, mit 1 ml Wasser hydrolysiert und mit 1 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet und bis zur gaschromatographischen Analyse bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die Bestimmung der Ausbeuten und Umsätze erfolgt durch GC und GC-MS Analyse.

Tabelle 27 im Anhang enthält Angaben zu Umsätzen, Selektivitäten und Umsatzzahlen mit den Prækatalysatorkomplexen **16**, **18** und **21** nach bestimmten Zeitintervallen.

7.17.2 Allgemeine Vorschrift zur Sonogashira-Reaktion

In einem typischen Experiment werden 995 mg (5,0 mmol) 4-Bromacetophenon zusammen mit 0,01 mmol Katalysator (0,2 mol%) in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit Argon gespült. Über ein Septum werden 613 mg (6,0 mmol) Phenylacetylen, 0,5 g Diethylenglykol-di(n-butyl)ether als interner Standard und 15 ml Triethylamin als Base und Lösungsmittel zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend im Ölbad 48 h lang konstant auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Proben mit einem Volumen von 0,5 ml werden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen, mit Wasser hydrolysiert und mit 1,0 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur gaschromatographischen Bestimmung von Umsatz und Ausbeute mittels GC und GC-MS aufbewahrt.

Tabelle 28 im Anhang enthält detaillierte Daten zu Ansatzgrößen, Umsätzen, Ausbeuten und Selektivitäten der in dieser Arbeit durchgeführten Katalysen.

7.17.3 Allgemeine Vorschrift zur Kumada-Corriu-Kreuzkupplung

Die erforderliche Menge des Katalysatorkomplexes wird bei oxidations- und luftempfindlichen Substanzen unter Argon in eine Stielkugel eingeschmolzen, bei luftstabilen Komplexen direkt in ein Schlenkgefäß eingewogen. In einem typischen Experiment werden in das Reaktionsgefäß mit dem Präkatalysator 3,88 mmol des Halogenarens eingewogen und mit Argon gespült. 6,1 ml THF, 3,9 ml Arylmagnesiumbromid in einer 1,0 M Lösung in THF (3,9 mmol) und 0,7 g n-Dekan als interner Standard werden über ein Septum zum Reaktionsansatz gegeben. Dieser wird auf die erforderliche Temperatur gebracht und die Reaktion durch das Zerschlagen der Stielkugel und die Auflösung des Katalysators gestartet. Proben mit einem Volumen von 0,5 ml werden nach den entsprechenden Zeitintervallen entnommen, mit 1 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert, mit 1 ml Toluol extrahiert und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Bestimmung der Umsätze und Ausbeuten erfolgt mittels GC und GC-MS Analyse.

Für die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren **15** und **17** sind die tatsächlichen Einwaagen in die Stielkugel und die daraus resultierenden Ansatzgrößen explizit in den Tabellen 30 - 34 im Anhang ausgewiesen. Diese Tabellen enthalten außerdem detaillierte Angaben zu Umsätzen, Ausbeuten und Selektivitäten aller in dieser Arbeit durchgeführten Katalysen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Buchner, O. Roelen, J. Meis, **1958**, DE 1032241 19580619
- [2] W. Reppe, W.J. Sweckendieck, *Ann.*, **1948**, 560, 104
- [3] W. Reppe, O. Schichting, K. Klager, T. Toepel, *Ann.*, **1948**, 560, 1
- [4] L.L. Böhm, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 5162
- [5] G. Wilke, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 5150
- [6] R.A. Nieuwenhuis, Shell (La Haye) Fr., *Petrole et Techniques*, **1980**, 268, 46
- [7] E.L.T.M. Spitzer, Koninklijke/Shell Lab., Shell Res. W.V., *Seifen, Öle, Fette, Wachse*, **1981**, 107 (6), 141
- [8] R. Noyori, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2108
- [9] K.B. Sharpless, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2126
- [10] W.S. Knowles, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2096
- [11] J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1965**, 131
- [12] T.P. Dang, H.B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481
- [13] B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachmann, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5946
- [14] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932
- [15] A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 4350
- [16] V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2001**, 113 (18), 3500
- [17] J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5646
- [18] A. de Meijere, F.E. Meyer, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2473
- [19] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3009
- [20] J.P. Stambuli, C.D. Incarvito, M. Bühl, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1184
- [21] B.L. Shaw, *New. J. Chem.*, **1998**, 77
- [22] A.H. Roy, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13944
- [23] T. Jeffery, *Tetrahedron*, **1996**, 52 (30), 10113
- [24] W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 23
- [25] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 50, 4467
- [26] V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3679
- [27] D. Gelman, S.L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 6175
- [28] D. Méry, K. Heuzé, D. Astruc, *Chem. Commun.*, **2003**, 1934
- [29] S. Kozuch, S. Shaik, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3072
- [30] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 314
- [31] V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7 (19), 4191

- [32] D.J. Cárdenas, *Angew. Chem.*, **2003**, 115 (4), 398
- [33] H. Gröger, *J. Prakt. Chem.*, **2000**, 342 (4), 334
- [34] R. Stürmer, *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (22), 3509
- [35] T.-Y. Luh, M. Leung, K.-T. Wong, *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (8), 3187
- [36] D.J. Cardénas, *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (20), 3201
- [37] W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 491, C1
- [38] J.H. Kirchhoff, C. Dai, G.C. Fu, *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (11), 2025
- [39] J.P. Wolfe, R.A. Singer, B.H. Yang, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9550
- [40] W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.*, **1995**, 107 (17), 1989
- [41] W.A. Herrmann, K. Öfele, D. v.Preysing, S.K. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 687, 229
- [42] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, 107 (21), 2602
- [43] F.C. Rix, M. Brookhart, P.S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4746
- [44] C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11664
- [45] L.K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267
- [46] J.H. Brownie, M.C. Baird, *Organomet.*, **2003**, 22, 33
- [47] G.A. Grasa, A.C. Hillier, S.P. Nolan, *Org. Lett.*, **2001**, 3 (7), 1077
- [48] C. Najera, J. Gil-Molto, S. Karlström, L.R. Falvello, *Org. Lett.*, **2003**, 5 (9), 1451
- [49] S.S. Stahl, J.L. Thorman, R.C. Nelson, M.A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7188
- [50] R.A. Widenhoefer, A. Vadehra, P.K. Cheruvu, *Organomet.*, **1999**, 18, 4614
- [51] T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Commun.*, **2000**, 945
- [52] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2049
- [53] K. Lamm, *Diplomarbeit*, **2001**, FSU Jena
- [54] N. Tsukada, T. Mitsuboshi, H. Setoguchi, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (40), 12102
- [55] T. Döhler, *Dissertation*, **2000**, FSU Jena
- [56] D. Walther, M. Stollenz, H. Görls, *Organomet.*, **2001**, 20, 4221
- [57] M. Stollenz, *Dissertation*, **2003**, FSU Jena
- [58] M.T. Reetz, J.G. de Vries, *Chem. Commun.*, **2004**, 1559
- [59] M.T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem.*, **2000**, 112 (1), 170
- [60] S. Tobisch, R. Taube, *Organomet.*, **1999**, 18, 5204
- [61] S.L. Wiskur, A. Korte, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 82

- [62] N.E. Leadbeater, M. Marco, *Org. Lett.*, **2002**, 4 (17), 2973
- [63] Q. Yao, E.P. Kinney, Z. Yang, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7528
- [64] R. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, 40, 2650
- [65] R. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, 42, 2111
- [66] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Feeling, H. Görls, *J. prakt. Chem.*, **1995**, 337, 143
- [67] D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döring, H. Görls, *J. prakt. Chem.*, **1995**, 337, 508
- [68] D. Lindauer, J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Liebigs Ann. Chem.*, **1995**, 1, 199
- [69] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 405
- [70] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1994**, 620, 551
- [71] M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, R. Beckert, D. Lindauer, *J. prakt. Chem.*, **1999**, 341 (8), 748
- [72] J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *J. prakt. Chem.*, **1996**, 338, 430
- [73] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. prakt. Chem.*, **1997**, 339, 729
- [74] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Imhof, *J. prakt. Chemie*, **1998**, 340 (4), 323
- [75] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 1661
- [76] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2800
- [77] L. Böttcher, *Dissertation*, **2003**, FSU Jena
- [78] K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 681, 24
- [79] D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1560
- [80] C. Rode, *Dissertation*, **2002**, FSU Jena
- [81] C. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1767
- [82] S. Rau, K. Lamm, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, angenommen
- [83] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94 (12), 4374
- [84] R.J.P. Corriu, J.P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 144
- [85] J.B. Flanagan, S. Margel, A.J. Bard, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4248
- [86] V.P.W. Böhm, T. Weskamp, C.W.K. Gstöttmayr, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2000**, 112 (9), 1672
- [87] S.P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263
- [88] M.R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 634, 39
- [89] M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumentelle, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34 (40), 6403

- [90] K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57 (3), 752
- [91] J.M. Kehoe, J.H. Kiley, J.J. English, C.A. Johnson, R.C. Petersen, M.M. Haley, *Org. Lett.*, **2000**, 2 (7), 969
- [92] M.R. Callstrom, T.X. Neenan, R.L. McCreery, D.C. Alsmeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4954
- [93] E. Joselevich, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3052
- [94] J.A. Marsden, J.J. Miller, M.M. Haley, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 1726
- [95] M.A. Heuft, S.K Collins, G.P.A. Yap, A.G. Fallis, *Org. Lett.*, **2001**, 3 (18), 2883
- [96] W.B. Wan, S.C. Brand, J.J. Pak, M.M. Haley, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6 (11), 2044
- [97] C. Kosinski, A. Hirsch, F.W. Heinemann, F. Hampel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 3879
- [98] U.H.F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 107
- [99] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.*, **1990**, 102 (2), 200
- [100] K. Kondo, S. Yasuda, T. Sakaguchi, M. Miya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 55
- [101] A. Zapf, M. Beller, *Topics in Catalysis*, **2002**, 19 (1), 101
- [102] C.E. Tucker, J.G. de Vries, *Topics in Catalysis*, **2002**, 19 (1), 111
- [103] M. Sonoda, A. Inaba, K. Itahashi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2001**, 3 (15), 2419
- [104] R.R. Tykwinski, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 1604
- [105] N. Bumagin, L.I. Sukhomlinova, E.V. Luzikova, T.P. Tolstaya, I. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37 (6), 897
- [106] D.S. McGuinness, K.J. Cavell, *Organomet.*, **2000**, 19 (5), 741
- [107] R.A. Batey, M. Shen, A.J. Lough, *Org. Lett.*, **2002**, 4 (9), 1411
- [108] P. Siemsen, R.C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 2740
- [109] D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1283
- [110] D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 9365
- [111] D.A. Alonso, C. Najera, M.C. Pacheco, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 1146
- [112] T. Fukuyama, M. Shinmen, S. Nishitani, M. Sato, I. Ryu, *Org. Lett.*, **2002**, 4 (10), 1691
- [113] Y. Ma, C. Song, W. Jiang, Q. Wu, Y. Wang, X. Liu, M.B. Andrus, *Org. Lett.*, **2003**, 5 (18), 3317
- [114] N. E. Leadbeater, B.J. Tominack, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 8653
- [115] X. Fu, S. Zhang, J. Yin, D.P. Schumacher, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 6673
- [116] M. Pal, K. Parasuraman, S. Gupta, K. R. Yeleswarapu, *Synlett.*, **2002**, 12, 1976
- [117] L. Böttcher, D. Walther, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1208
- [118] S. Rau, R. Fischer, M. Jäger, B. Schäfer, S. Meyer, G. Kreisel, H. Görls, M. Rudolph, W. Henry, J.G. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2001
- [119] S. Ott, R. Faust, *Chem. Commun.*, **2004**, 388
- [120] H.S. Joshi, R. Jamshidi, Y. Tor, *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (18), 2887

- [121] D. Tzalis, Y. Tor, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36 (34), 6017
- [122] V. Penicaud, F. Odobel, B. Bujoli, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 3689
- [123] J. Yang, W.S. Oh, I.A. Elder, C. Sotiriou-Leventis, *Synth. Commun.*, **2003**, 33, 3317
- [124] R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6535
- [125] A. Puglisi, M. Benaglia, G. Roncan, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1552
- [126] R. Ziessel, A. El-ghayoury, *Synthesis*, **2000**, 14, 2137
- [127] C. Michel, D. Habibi, M. Schmittel, *Molecules*, **2001**, 6, M224
- [128] S. Liu, C. Michel, M. Schmittel, *Org. Lett.*, **2000**, 2 (25), 3959
- [129] A.O. King, E. Negishi, F.J. Villani, A. Silveira, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43 (2), 358
- [130] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 158
- [131] L. Anastasia, E. Negishi, *Org. Lett.*, **2001**, 3 (20), 3111
- [132] E. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 334, 181
- [133] E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42 (10), 1821
- [134] C. Dai, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 2719
- [135] J. Zhou, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12527
- [136] M.R. Eberhard, Z. Wang, C.M. Jensen, *Chem. Commun.*, **2002**, 818
- [137] R. Ziessel, J. Suffert, M.-T. Youinou, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 6535
- [138] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1995**, 107 (23), 2921
- [139] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem*, **1995**, 107 (10), 1211
- [140] A.C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.*, **1994**, 106 (18), 1956
- [141] B. Roessler, K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **2000**, 112 (7), 1326
- [142] S. Kleinhenz, V. Pfennig, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4 (9), 1687
- [143] P.M. Morse, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4114
- [144] S. Kleinhenz, M. Schubert, K. Seppelt, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 903
- [145] E. Kurras, J. Otto, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 4, 114
- [146] J. Krause, G. Marx, G. Schödl, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 21, 159
- [147] S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organomet.*, **1994**, 13, 1326
- [148] R. Taube, G. Honymus, *Angew. Chem.*, **1975**, 87 (8), 291
- [149] E. Ihara, T. Fujimura, H. Yasuda, T. Maruo, N. Kanehisa, Y. Kai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 4764
- [150] H. Nakazawa, F. Ozawa, A. Yamamoto, *Organomet.*, **1983**, 2, 241
- [151] F.A. Cotton, J.M. Troup, T.R. Webb, D.H. Williamson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96 (12), 3824
- [152] R. Wyrwa, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1904

- [153] F.A. Cotton, L.D. Gage, K. Mertis, L.W. Shive, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98 (22), 6922
- [154] H.J. Spiegel, G. Groh, H.J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 398 (3), 225
- [155] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 163
- [156] T. Kauffmann, K.-U. Voß, G. Neiteler, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1447 und 1453
- [157] R.J. Morris, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6245
- [158] J.J.H. Edema, S. Gambarotta, F. van Bolhuis, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, M.Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 389, 47
- [159] R. Taube, N. Stransky, *Z. Chem.*, **1977**, 17 (11), 427
- [160] R. Taube, N. Stransky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 490, 91
- [161] R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power, S.C. Shoner, *Organomet.*, **1988**, 7, 1801
- [162] J.M. Wisner, T.J. Bartczak, J.A. Ibers, *Organomet.*, **1986**, 5, 2044
- [163] D.J. Tempel, L.K. Johnson, R.L. Huff, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6686
- [164] T. Schleis, J. Heinemann, T.P. Spaniol, R. Mulhaupt, T. Okuda, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 431
- [165] S.M. Reid, J.T. Mague, M.J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4081
- [166] K. Schmiedeknecht, H. Hartung, G. Heublein, D. Stadermann, *Acta Polymerica*, **1984**, 35 (7), 511
- [167] G. Calvin, G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2008
- [168] J. Chatt, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1718 (Part III); **1959**, 4020 (Part II); **1959**, 705 (Part I)
- [169] D.S. McGuinness, M.J. Green, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 565, 165
- [170] W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1342
- [171] W.A. Herrmann, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3 (8), 1357
- [172] A. Schnyder, A.F. Indolese, M. Studer, H.U. Blaser, *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (19), 3820
- [173] M.T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.*, **1998**, 110 (4), 492
- [174] M. Beller, A. Zapf, *Synlett*, **1998**, 792
- [175] A.F. Littke, G.C. Fu, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 10
- [176] A.F. Littke, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6989
- [177] S. Sjövall, M.H. Johannsson, C. Andersson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2907
- [178] K. Reddy, K. Surekha, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organomet.*, **2000**, 19, 2637
- [179] C. Mazet, L.H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1161
- [180] A.J. Canty, J.L. Hoare, B.W. Skelton, A.H. White, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, 23

- [181] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *Eur. J. Inorg Chem.*, **2001**, 1131
- [182] I.W. Davies, L. Matty, D.L. Hughes, P.J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10139
- [183] J.W. Dankwardt, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2482
- [184] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4222
- [185] J. Huang, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9889
- [186] A.C. Frisch, N. Shaikh, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (21), 4218
- [187] G.Y. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653 (1-2), 63
- [188] A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (4), 632
- [189] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, *Organomet.*, **1996**, 15 (16), 3563
- [190] M. Kimura, S. Matsuo, K. Shibata, Y. Tamaru, *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (22), 3586
- [191] J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 145
- [192] J.L. Kiplinger, T.G. Richmond, C.E. Osterberg, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 373
- [193] T. Braun, S.P. Foxon, R.N. Perutz, P.H. Walton, *Angew. Chem.*, **1999**, 111 (22), 3543
- [194] L. Cronin, C.L. Higgit, R. Karch, R.N. Perutz, *Organomet.*, **1997**, 16 (22), 4920
- [195] W. De Graaf, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Organomet.*, **1989**, 2907
- [196] C. Gambs, G. Consiglio, A. Togni, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, 84, 3105
- [197] P. Stepnicka, I. Cisarova, *Organomet.*, **2003**, 22, 1728
- [198] B.R. Manzano, F.A. Jalon, F. Gomez-de la Torre, A.M. Lopez-Agenjo, A.M. Rodriguez, K. Mereiter, W. Weissensteiner, T. Sturm, *Organomet.*, **2002**, 21, 789
- [199] T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K.J. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6301
- [200] T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Hojo, K. Kishi, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 370, 129
- [201] D. Karshtedt, A.T. Bell, T.D. Tilley, *Organomet.*, **2003**, 22, 2855
- [202] M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.*, **1992**, 857
- [203] G. Vasapollo, L. Toniolo, G. Cavinato, F. Bigoli, M. Lanfranchi, M.A. Pellinghelli, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 481, 173
- [204] F. Ozawa, S. Kawagishi, T. Ishiyama, *Organomet.*, **2004**, 23, 1325
- [205] G. Mann, Q. Shelby, A.H. Roy, J.F. Hartwig, *Organomet.*, **2003**, 22, 2775
- [206] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1869**, 2, 422
- [207] E. Negishi, K. Akiyoshi, T. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 477
- [208] E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1979
- [209] J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.*, **1995**, 38, 79
- [210] K.D. John, S.J. Geib, M.D. Hopkins, *Organomet.*, **1996**, 15, 4357

- [211] T.P. Vaid, A.S. Veige, E.B. Lobkovsky, W.V. Glassey, P.T. Wolczanski, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, T.R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10067
- [212] M.C. Barral, R. Jimenez, E. Royer, V. Moreno, A. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, 165
- [213] R. Nast, W. Hörl, *Chem. Ber.*, **1962**, *95* (1), 1470
- [214] R. Nast, K.L. Vester, H. Griesshammer, *Chem. Ber.*, **1957**, *90*, 2678
- [215] R. Nast, H.-D. Moerler, *Chem. Ber.*, **1966**, *99*, 3787
- [216] L. Ballester, M. Cano, A. Santos, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *229*, 101
- [217] S.S. Mahmoud, H. M. Asfour, *Indian J. Chem., Sec. A*, **1993**, *32A*, 491
- [218] R. Nast, W. Heinz, *Chem. Ber.*, **1962**, *95* (1), 1478
- [219] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *47*, 89
- [220] N.J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 2690
- [221] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 291
- [222] O. Lavastre, M. Even, P.H. Dixneuf, A. Pacreau, J. Vairon, *Organomet.*, **1996**, *15*, 1530
- [223] K. Osakada, T. Takizawa, T. Yamamoto, *Organomet.*, **1995**, *14*, 3531
- [224] J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *490*, 179
- [225] J. R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martínez, *Organomet.*, **1996**, *15*, 4537
- [226] J. R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martínez, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *470*, C15
- [227] I. Ara, J. R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *510*, 63
- [228] I. Ara, J. R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Forniés, E. Lalinde, *Organomet.*, **2001**, *20*, 2686
- [229] S. Back, T. Stein, J. Kralik, C. Weber, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *664*, 123
- [230] D. Zhang, D.B. McConville, J.M. Hrabusa, C.A. Tessier, W.J. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3506
- [231] S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organomet.*, **1999**, *18*, 4119
- [232] G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **1967**, *79* (1), 62
- [233] C.J. Nyman, C.E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. [A]*, **1968**, *3*, 561
- [234] D. Deal, J.I. Zink, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3995
- [235] H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *26*, 271
- [236] R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalboni, M. Falconieri, M.V. Russo, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *627*, 13
- [237] R. Nast, H.-P. Müller, V. Pank, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 1627
- [238] R. Nast, V. Pank, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *129*, 265

- [239] W.E. Douglas, D.M.H. Guy, A.K. Kar, C. Wang, *Chem. Commun.*, **1998**, 2125
- [240] H. Sun, Q. Shen, X. Peng, M. Yang, *Catalysis Lett.*, **2002**, *80* (1-2), 11
- [241] S. Hongmei, P. Xinan, C. Mansheng, S. Qi, *Catalysis Lett.*, **2003**, *90* (1-2), 85
- [242] X. Zhan, M. Yang, Z. Lei, *J. Molec. Cat. A: Chem.*, **2002**, *184* (1-2), 139
- [243] X. Zhan, M. Yang, H. Sun, *Catalysis Lett.*, **2000**, *70*, 79
- [244] H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *364*, 235
- [245] J. Li, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3245
- [246] T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1547
- [247] T. Yoshida, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99* (7), 2134
- [248] T. Yoshida, K. Tatsumi, M. Matsumoto, K. Nakatsu, A. Nakamura, T. Fueno, S. Otsuka, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, *3* (12), 761
- [249] W. Clegg, G.R. Eastham, M.R.J. Elsegood, B.T. Heaton, J.A. Iggo, R.P. Tooze, R. Whyman, S. Zaccini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3300
- [250] S.S. Stahl, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3480
- [251] M. Dagonneau, J.F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 113
- [252] P.J. Hayward, D.M. Blake, G. Wilkinson, C.J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92* (20), 5873
- [253] S. Muto, K. Tasaka, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50* (9), 2493
- [254] H. Sakamoto, T. Funabiki, K. Tarama, *J. Catal.*, **1977**, *48*, 427
- [255] S. Muto, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49* (9), 2587
- [256] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorg. Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**,
- [257] D.R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 121
- [258] Z. Otwinowsky, W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press, San Diego, **1997**, 307
- [259] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467
- [260] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, **1993**, University of Göttingen, Germany

ANHANG

Verzeichnis der Verbindungen

- H₂A Tetra(p-tolyl)oxalamidin
H₂B Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidin
H₂C Tetra(mesityl)oxalamidin
H₂D Bis(p-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidin
H₂E Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidin
H₂F Tetra(phenyl)oxalamidin
- 1** Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]
2 Bis(p-tolyl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]
3 Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]
4 Tetra(mesityl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]
5 Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-nickel(II)]
6 Bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-
(acetylacetonato)zink(II)
7 Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)-
(acetylacetonato)zink(II)
8 Bis[bis(p-tolyl)-bis(mesityl)oxalamidinato-(acetylacetonato)nickel(II)]-zink(II)
9 Bis(mesityl)-bis(furfuryl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)]
10 Tetra(p-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]
11 Tetra(phenyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)]
12 3,5,6,8-Tetra(phenylethynyl)phenanthrolin
13 3,5,6,8-Tetrakis[tri(*iso*-propyl)silylethynyl]phenanthrolin
14 3,5,6,8-Tetra(ethynyl)phenanthrolin
15 Octa(μ-methyl)-tetrakis[tetrahydrofuran-lithium(I)]-dinickel(II)
[Ni₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄]
16 Octa(μ-methyl)-tetrakis[tetrahydrofuran-lithium(I)]-dipalladium(II)
[Pd₂(CH₃)₈Li₄(THF)₄]
17 Tetra(μ-phenyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-nickel(II)
[Ni(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄]
18 Tetra(μ-phenyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II)
[Pd(C₆H₅)₄Li₂(THF)₄]
19 (E)-4-Acetyl-zimtsäure(n-butyl)ester
20 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dimethylpalladium(II)
21 Tetra(μ-η²-phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II)
[Pd(C≡CC₆H₅)₄Li₂(THF)₄]

-
- 22** Methyl-di(μ - η^2 -phenylethynyl)-(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-tetrakis(tetrahydrofuran)-dilithium(I)-palladium(II) [Pd(CH₃)(C \equiv CC₆H₅)₃Li₂(THF)₄]
- 23** Tetra(methyl)-tetra(μ_3 - η^2 -phenylethynyl)-hexakis(tetrahydrofuran)-tetralithium(I)-dipalladium(II) [Pd₂(CH₃)₄(C \equiv CC₆H₅)₄Li₄(THF)₆]
- 24** *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)
- 25** η^2 -Peroxo-bis(triphenylphosphin)palladium(II)

Tabellen der katalytischen Kreuzkupplungsreaktionen

**Tabelle 27: Heck-Reaktion:
4-Bromacetophenon/Acrylsäure-(n-butyl)ester**

Komplex	c(Kat.) [mol%]	T [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON	TOF
16	0,02	120	0,17	65	99	3210	19250
16	0,02	120	0,33	95	99	4700	14100
16	0,02	120	0,5	99	99	4900	9800
16	0,02	120	1,0	>99	99	4900	4900
16	0,02	100	1,5	90	98	4400	2940
16	0,02	100	3,0	92	98	4500	1500
16	0,0002	120	7,5	62	100	310000	41300
16	0,0002	120	15,0	87	100	435000	29000
18	0,04	120	0,17	42	93	975	5850
18	0,04	120	0,33	67	93	1550	4670
18	0,04	120	0,5	80	92	1840	3680
18	0,04	120	1,0	97	92	2230	2230
18	0,04	120	1,5	>99	92	2300	1530
21	0,02	120	0,5	55	95	2610	5220
21	0,02	120	1,0	68	95	3230	3230
21	0,02	120	2,0	86	95	4080	2040
21	0,02	120	6,0	96	95	4560	760

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Selektivität: bezüglich (E)-4-Acetyl-zimtsäure(n-butyl)ester; TON: mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h

6,25 mmol 4-Bromacetophenon; 6,75 mmol Acrylsäure-(n-butyl)ester; 7,0 mmol Natriumacetat; 10 ml DMA; 0,5 g Diethylenglycol-di(n-butyl)ether als interner Standard;]

**Tabelle 28: Sonogashira-Reaktion:
4-Bromacetophenon/Phenylacetylen**

Kat	c(Kat.) [mol%]	Reaktions- führung	CuI [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	TON	TOF	Di-/ Trimere [%]
-	-	diskont.	-	36	0	0	0	0	0
10 ^[53]	0,2	diskont.	-	36	48	47	235	6,5	-
11 ^[53]	0,2	diskont.	-	36	98	98	490	13,5	-
10	0,2	kont.	-	24	95	95	475	20	15
10	0,2	kont.	-	48	97	97	485	10	15
10	0,2	kont.	0,4	24	0,5	0,5	2,5	-	5
10	0,2	kont.	0,4	48	2	2	10	-	10
10	0,2	kont.	0,1	24	60	60	300	12,5	6
10	0,2	kont.	0,1	48	80	80	400	8	8
11	0,2	kont.	-	24	90	90	450	19	15
11	0,2	kont.	-	48	91	91	455	9,5	15
11	0,2	kont.	0,4	24	1	1	5	-	5
11	0,2	kont.	0,4	48	2	2	10	-	10
11	0,2	kont.	0,1	24	48	48	240	10	5
11	0,2	kont.	0,1	48	73	73	365	7,5	9
16 ^a	0,5	diskont.	-	34	12	12	24	-	65
16 ^a	0,5	diskont.	-	46	22	14	28	-	75
21	1,0	diskont.	-	14	15	15	15	1	
21	1,0	diskont.	-	30	19	19	19	-	82
21	1,0	diskont.	2,0	14	6	6	6	-	
21	1,0	diskont.	2,0	30	6	6	6	-	21

[Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromacetophenon; Ausbeute: bezüglich 4-Acetyltolan; TON: mol (4-Acetyltolan)/mol (Katalysator); TOF: TON/h; Di-/Trimere: abgeschätzte Menge an Phenylacetylen (%), die zu Homokupplungsprodukten umgesetzt wurde;

5,0 mmol 4-Bromacetophenon; 6,0 mmol Phenylacetylen; 15 ml Triethylamin; 0,5 g Diethylenglycol-di(n-butyl)ether als interner Standard; T = 90 °C; Reaktionsführung: diskont. = diskontinuierlich mit Unterbrechungen der Wärmezufuhr nach 7 h, 14 h, 21 h, 28 h, 35 h, 42 h Reaktionszeit; kont. = kontinuierlich ohne Unterbrechung der Reaktion;

^a Umsetzung von 0,025 mmol **16** mit 8 Äquivalenten Phenylacetylen in 5 ml THF vor der Katalyse]

**Tabelle 29: Negishi-Reaktion:
3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin/R-C≡C-ZnCl**
**Sonogashira-Reaktion:
3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin/R-C≡C-H**

Komplex	Reaktions- typ	R	c(Kat.) [mol%]	Zeit [h]	T [°C]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	TON
10	Negishi ^a	Phenyl	20	7	150	>99	>99	20
10	Negishi ^b	Si(<i>i</i> -prop) ₃	20	4	90	>99	>99	20
21	Negishi ^b	Si(<i>i</i> -prop) ₃	20	4	90	>99	>99	20
Pd(PPh₃)₄	Negishi ^a	Phenyl	20	7	150	47	5	9
Pd(PPh₃)₄	Negishi ^b	Si(<i>i</i> -prop) ₃	20	4	90	>99	>99	20
11	Sonogashira ^c	Phenyl	12	47	120	66	35	22
11/ZnCl₂	Sonogashira ^c	Phenyl	12	47	120	72	40	24

[Umsatz: Menge an umgesetzten C-Br-Bindungen; Ausbeute: bezüglich 3,5,6,8-Tetraalkinylphenanthrolin; TON: mol (umgesetzte C-Br-Bindungen)/mol (Katalysator);

^a Negishi: 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,8 mmol Phenylethynylzinkchlorid; THF/NMP = 7 ml/8 ml; 0,08 mmol Katalysator;

^b Negishi: 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,0 mmol Tri(*iso*-propyl)silylethynylzinkchlorid; THF/Toluol = 5 ml/6 ml; 0,08 mmol Katalysator;

^c Sonogashira: 0,4 mmol 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin; 2,4 mmol Phenylacetylen; DMF/Et₃N = 8 ml/4 ml; 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin/ZnCl₂*2THF = 1/1; 0,048 mmol Katalysator]

**Tabelle 30: Kumada-Corriu-Kreuzkupplung:
p-Tolyhalogenid/Mesitylmagnesiumbromid
Halogenid = X = Br, Cl, F**

Nr.	Kom- plex	c(Kat.) [mol%]	X	t [h]	U [%]	S [%]	TON „Tol-Mes“	TOF „Tol-Mes“	TON „Tol-Tol“	TON „Terph.“	TON „Mes-Mes“
1	-	-	Br	48	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0,2	Br	1	34	100	170	170	0	0	0
3	1	0,2	Br	3	75	95	356	119	0	10	6
4	1	0,2	Br	5	93	94	437	87	0	15	6
5	1	0,2	Br	24	98	94	460	19	5	18	6
6	1	0,2	Cl	3	0	0	0	0	0	0	0
7	1	0,2	Cl	5	8	64	26	5	2	6	5
8	1	0,2	Cl	24	32	63	101	4	13	21	20
9	1	0,2	Cl	48	49	59	144	3	23	34	39
10	2	0,2	Br	1	17	100	85	85	0	0	0
11	2	0,2	Br	2	32	100	160	80	0	0	0
12	2	0,2	Br	5	61	100	305	61	0	0	4
13	2	0,2	Br	24	93	94	437	17	5	13	5
14	2	0,2	Br	48	98	93	456	10	5	13	5
15	3	0,2	Br	1	12	100	60	60	0	0	0
16	3	0,2	Br	2	13	100	65	32	0	0	0
17	3	0,2	Br	5	41	99	203	40	1	0	0
18	3	0,2	Br	24	90	95	427	18	7	6	5
19	4	0,2	Br	72	0	0	0	0	0	0	0
20	5	0,2	Br	2	1	100	5	5	0	0	0
21	5	0,2	Br	4	2	100	10	5	0	0	0
22	5	0,2	Br	5	25	100	125	25	0	0	0
23	5	0,2	Br	24	93	94	437	18	3	11	6
24	6	0,2	Br	1	6	100	30	30	0	0	0
25	6	0,2	Br	3	15	100	75	25	0	0	0
26	6	0,2	Br	6	34	100	170	28	0	0	0
27	6	0,2	Br	24	78	95	370	15	4	8	4
28	6	0,2	Br	48	94	95	446	9	4	11	7
29	9	0,2	Br	48	0	0	0	0	0	0	0
30	15^[57]	0,2	Br	1	73	92	336	336	9	7,5	5
31	15^[57]	0,2	Br	2	83	92	382	191	9	10	5
32	15^[57]	0,2	Br	4	93	91	425	106	10	12,5	6
33	15^[57]	0,2	Br	24	93	91	425	106	10	12,5	6

Nr.	Komplex	c(Kat.) [mol%]	X	t [h]	U [%]	S [%]	TON „Tol-Mes“	TOF „Tol-Mes“	TON „Tol-Tol“	TON „Terph.“	TON „Mes-Mes“
34	15^a in-situ	0,2	Br	1	60	94	282	282	4	5	0
35	15^a in-situ	0,2	Br	2	68	96	326	163	4	6	0
36	15^a in-situ	0,2	Br	5	84	93	391	78	5	10	3,5
37	15^a in-situ	0,2	Br	24	98	93	456	19	6	13	5
38	17	0,2	Br	1	30	100	150	150	0	0	0
39	17	0,2	Br	3	45	94	211	70	7	0	0
40	17	0,2	Br	7	67	94	315	45	9	1	0
41	17	0,2	Br	24	93	94	437	18	11	4	0
42	15	1,5	Cl	0,17	32	62	13	78	3	1,5	2
43	15	1,5	Cl	0,5	45	56	17	34	4,5	2,5	3
44	15	1,5	Cl	1,5	56	54	20	13,5	6	3	3
45	15	1,5	Cl	2,7	65	54	23	8,5	7	3	3
46	15	1,5	Cl	3,5	69	52	24	7	7,5	4	3
47	15	1,5	Cl	5,0	76	51	26	5	8,5	4,5	3,5
48	15	1,5	Cl	6,5	81	51	27,5	4	9,5	4,5	3,5
49	15	1,5	Cl	24	96	48	31	1	12	5,5	5
50	17	2,0	Cl	0,17	44	55	12	72	1,5	3	1,5
51	17	2,0	Cl	2	58	59	17	8,5	3,5	3	1,5
52	17	2,0	Cl	4	75	61	23	5,5	3,5	4	2,5
53	17	2,0	Cl	6	87	60	26	4,5	4,5	6	3,
54	17	2,0	Cl	24	99	56	28	1	5,5	6	3,5
55	15 20 °C	2,5	F	26,5	88	38	13,5	0,5	8,5	3	2
56	15 0 °C	2,5	F	26,5	95	58	22	0,8	7	1	1
57	15 -25 °C	2,5	F	26,5	54	51	11	0,4	4,5	0,5	0

[U = Umsatz: Menge an umgesetztem p-Tolyhalogenid; S = Selektivität: bezüglich 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl („Tol-Mes“); TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; „Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „Terph.“ = Terphenyle; „Mes-Mes“ = 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl;

Eintrag Nr. 1-29: 3,88 mmol p-Tolyhalogenid; 3,9 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan als interner Standard; 6,1 ml THF; 7,75 µmol Katalysator; T = 20 °C

Eintrag Nr. 30-33: M. Stollenz, *Dissertation*, 2003, FSU Jena

^a Eintrag Nr. 34-37: wie Nr. 1-29; Katalysator „**15** in situ“ = 7,75 μmol Komplex **1** + 8 Äquivalente MeLi in 2 ml THF bei -78 °C zur Reaktion gebracht und 15 h gerührt bei 20 °C;

Eintrag Nr. 38-41: 5,4 mmol 4-Bromtoluol; 5,45 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 1,0 g n-Decan als interner Standard; 8,5 ml THF; 10,9 μmol Komplex **17**; T = 20 °C;

Eintrag Nr. 42-49: 11,3 mmol 4-Chlortoluol; 11,4 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 1,9 g n-Decan als interner Standard; 17,9 ml THF; 0,17 mmol Komplex **15**; T = 20 °C

Eintrag Nr. 50-54: 3,1 mmol 4-Chlortoluol; 3,1 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,4 g n-Decan als interner Standard; 4,7 ml THF; 0,0626 mmol Komplex **17**; T = 20 °C

Eintrag Nr. 55: 3,37 mmol 4-Fluortoluol; 3,4 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan als interner Standard; 5,3 ml THF; 0,084 mmol Komplex **15**; T = 20 °C

Eintrag Nr. 56-57: 2,29 mmol 4-Fluortoluol; 2,3 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan als interner Standard; 3,6 ml THF; 0,057 mmol Komplex **15**; T = 0 °C für Nr. 56; T = -25 °C für Nr. 57]

**Tabelle 31: Kumada-Corriu-Kreuzkupplung:
4-Chlortoluol/Mesitylmagnesiumbromid
T = -20 °C
1,5 mol% Komplex 15**

Nr.	Komplex	t [min]	U [%]	S [%]	TON „Tol-Mes“	TON „Tol-Tol“	TON „Mes-Mes“	TON „Terph.“	TON „TMB“	CH ₃ - Gruppen [%]
1	15	3	3	100	2	0	0	0	0,45	6
2	15	5	3,5	100	2,5	0	0	0	0,9	11
3	15	10	5	100	3,5	0	0	0	1,8	22
4	15	20	7,5	100	5	0	0	0	2,4	30
5	15	45	19,5	62	8	2,5	0	0	3,8	47
6	15	60	20	62	8	2,5	0	0	4,2	53
7	15	180	29,5	70	13,5	3	0	0	6,4	80
8	15	300	92	74	45	8	0	0	6,4	80

[U = Umsatz: Menge umgesetztes 4-Chlortoluol; S = Selektivität: bezüglich 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); CH₃-Gruppen: Menge an CH₃-Gruppen des Komplexes **15** (in %), die mit den Substraten gekuppelt wurden;

Eintrag Nr. 1-8: 4,23 mmol 4-Chlortoluol; 4,3 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan; 6,7 ml THF; 0,0635 mmol Komplex **15** (1,5 mol%); T (Reaktionsbeginn) = -20 °C; nach 60 min Reaktionszeit langsame Erwärmung auf T = 20 °C]

**Tabelle 32: Kumada-Corriu-Kreuzkupplung:
4-Bromtoluol/Phenylmagnesiumbromid**

Nr.	Komplex	c(Kat.)	t	Umsatz	Selekt.	TON	TOF	TON	TON	TON
		[mol%]				[h]	[%]	[h]	„Tol-Ph“	„Tol-Ph“
1	1	0,2	1	63	80	252	252	28	85,5	7
2	1	0,2	3	82	72	295	98,5	54	103,5	7
3	1	0,2	6	90	67	302	50	70,5	105	7
4	1	0,2	24	93	65	302	12,5	78	107	7
5	4	0,2	1	14,5	100	72,5	72,5	0	8	0
6	4	0,2	3	30	100	150	50	0	53	0
7	4	0,2	6	48,5	88	213	35,5	14,5	77,5	0
8	4	0,2	24	91	64	291	12	82	109	0
9	6	0,2	1	51	87	222	222	16,5	69,5	0
10	6	0,2	3	69	81	280	93	32,5	94	0
11	6	0,2	6	79	77	305	51	45	101	0
12	6	0,2	24	92	71	326	13,5	67	104	0
13	7	0,2	1	16	100	80	80	0	70	0
14	7	0,2	3	72	79	284	95	38	94	0
15	7	0,2	6	82	74	303	50	53,5	94	0
16	7	0,2	24	92	66	303	12,5	78,5	101	0
17	8	0,2	1	30	100	150	150	0	46	0
18	8	0,2	3	46	100	230	77	0	66	0
19	8	0,2	6	62	86	267	44	21,5	81	0
20	8	0,2	24	96	68	326	13,5	77	105	0
21	9	0,2	48	0	0	0	0	0	0	0
22	17	0,2	1	44	88	194	194	13	87	0
23	17	0,2	2,5	57	82	234	93,5	25,5	116	0
24	17	0,2	48	82	62	254	5	78	123	0

[Umsatz = Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; Selekt. = Selektivität: bezüglich 4-Methylbiphenyl; TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; „Tol-Ph“ = 4-Methylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „Ph-Ph“ = Biphenyl; „Terph.“ = Terphenyle;

Eintrag Nr. 1-21: 3,88 mmol 4-Bromtoluol; 3,9 mmol Phenylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan als interner Standard; 6,1 ml THF; 7,75 µmol Katalysator; T = 20 °C;

Eintrag Nr. 22-24: 9,68 mmol 4-Bromtoluol; 9,7 mmol Phenylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 1,6 g n-Decan als interner Standard; 15,2 ml THF; 19,3 µmol Komplex **17**, T = 20 °C]

**Tabelle 33: Kumada-Corriu-Kreuzkupplung:
Brombenzol/Mesitylmagnesiumbromid**

Nr.	Komplex	c(Kat.) [mol%]	t [h]	U [%]	S [%]	TON „Ph-Mes“	TOF „Ph-Mes“	TON „Ph-Ph“	TON „Mes-Mes“	TON „Terph.“
1	17	0,2	1	34	100	170	170	0	0	0
2	17	0,2	3	54	96	260	86	5	0	0
3	17	0,2	7	78	95	370	53	6,5	0	4
4	17	0,2	24	95	91	432	18	7	5	20

[U = Umsatz: Menge umgesetztes 4-Bromtoluol; S = Selektivität: bezogen auf 2,4,6-Trimethylbiphenyl;
TON = mol (Produkt)/mol (Katalysator); TOF = TON/h; „Ph-Mes“ = 2,4,6-Trimethylbiphenyl, „Ph-Ph“ =
Biphenyl; „Mes-Mes“ = 2,2',4,4',6,6'-Hexamethylbiphenyl; „Terph.“ = Terphenyle;
Eintrag Nr. 1-4: 3,88 mmol Brombenzol; 3,9 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF);
0,7 g n-Decan als interner Standard; 6,1 ml THF; 7,75 μ mol Komplex **17**; T = 20 °C]

**Tabelle 34: Dreikomponenten-Kreuzkupplung:
4-Chlortoluol/Mesitylmagnesiumbromid/Methylithium
„Tol-Cl + Mes-MgBr + CH₃-Li“
Katalysator: Komplex 15**

Nr.	c(Kat.) [mol%]	Äquiv. „Tol-Cl“	Äquiv. „Mes-MgBr“	Äquiv. „CH ₃ -Li“	t [h]	U [%]	A „Tol-Mes“ [%]	A „Tol-Tol“ [%]	A „TMB“ [%]	A „Xylol“ [%]
1	-	1,0	1,0	1,0	48	0	0	0	0	0
2	1,2	1,0	1,0	1,0	0,17	97	9	44	55	0
3	0,2	1,0	1,0	1,0	0,17	30	2	14	18	0
4	0,2	1,0	1,0	1,0	0,5	37	3	17	21	0
5	0,2	1,0	1,0	1,0	2	60	5	27,5	33	0
6	0,2	1,0	1,0	1,0	6	72,5	5,5	33,5	38	0
7	0,2	1,0	1,0	1,0	48	98	7	45	51	0
8	1,5	0	1,0	1,0	0,17	0	0	0	7	0
9	1,5	0	1,0	1,0	48	0	0	0	7	0
10	-	1,0	0	1,0	1	100	0	0	0	100
11	12,5	0	1,0	0	1	28	0	0	28	0
12	12,5	0	1,0	0	24	28	0	0	28	0
13	12,5	1,0	0	0	2	0	0	0	0	0
14	12,5	1,0	0	0	24	39	0	10	0	19

[U = Umsatz: Menge umgesetztes 4-Chlortoluol; A = Ausbeute eines Produktes; „Tol-Mes“ = 2,4,4',6-Tetramethylbiphenyl; „Tol-Tol“ = 4,4'-Dimethylbiphenyl; „TMB“ = 1,2,3,5-Tetramethylbenzol; „Xylol“ = p-Xylol; Äquiv. „Tol-Cl“ = Äquivalente 4-Chlortoluol; Äquiv. „Mes-MgBr“ = Äquivalente Mesitylmagnesiumbromid; Äquiv. „CH₃-Li“ = Äquivalente Methylithium;

Eintrag Nr. 1-2: 3,67 mmol 4-Chlortoluol; 3,7 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 3,68 mmol Methylithium (1,6 M Lösung in Diethylether); 0,6 g n-Decan als interner Standard; 3,3 ml THF; 0,04 mmol Komplex **15** für Eintrag 2;

Eintrag Nr. 3-7: 4,7 mmol 4-Chlortoluol; 4,7 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 4,7 mmol Methylithium (1,6 M Lösung in Diethylether); 0,8 g n-Decan als interner Standard; 4,4 ml THF; 9,4 µmol Komplex **15**;

Eintrag Nr. 8-9: 2,8 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 2,8 mmol Methylithium (1,6 M Lösung in Diethylether); 0,6 g n-Decan; 2,7 ml THF; 0,042 mmol Komplex **15**;

Eintrag Nr. 10: 3,94 mmol 4-Chlortoluol; 3,94 mmol Methylithium (1,6 M Lösung in THF); 0,7 g n-Decan als interner Standard; 7,5 ml THF;

Eintrag Nr. 11-12: 0,67 mmol Mesitylmagnesiumbromid (1,0 M Lösung in THF); 0,084 mmol Komplex **15**; 0,6 g n-Decan als interner Standard; 4 ml THF;

Eintrag Nr. 13-14: 0,38 mmol 4-Chlortoluol; 0,047 mmol Komplex **15**; 0,4 g n-Decan; 3 ml THF]

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 5 - 8

Verbindung	5	6	7	8
Summenformel	C ₄₀ H ₄₆ N ₄ Ni ₂ O ₆	C ₄₄ H ₅₀ N ₄ O ₄ NiZn	C ₄₀ H ₄₆ N ₄ O ₆ NiZn	C ₇₈ H ₈₆ N ₈ O ₄ Ni ₂ Zn
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	796,23	822,96	802,89	1382,34
a [Å]	12,9669(4)	13,857(2)	7,3909(2)	28,3817(5)
b [Å]	8,0538(3)	8,7556(11)	22,4361(5)	12,9114(2)
c [Å]	18,6558(6)	32,836(6)	23,2780(4)	39,7309(6)
α [°]	90,00	90,00	90,00	90,00
β [°]	102,484(2)	96,718(8)	95,257(1)	90,00
γ [°]	90,00	90,00	90,00	90,00
V [Å ³]	1902,21(11)	3956,6(10)	3843,79(15)	14559,3(4)
Messtemperatur [K]	183(2)	120(2)	183(2)	183(2)
Z	2	4	4	8
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,390	1,382	1,387	1,261
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pbcn
Kristallfarbe	rot	rosa	braun-gelb	rosa
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	10,41	5,99	11,65	8,92
gemessener Bereich [°]	2,15<Θ<27,49	1,59<Θ<14,56	1,98<Θ<27,48	1,43<Θ<25,60
gemessene Reflexe	7358	16989	14442	65328
unabhängige Reflexe	4301 (R _{int} = 0,0367)	6396 (R _{int} = 0,0602)	8438 (R _{int} = 0,0448)	12755 (R _{int} = 0,1430)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	3034	4702	5818	7694
verf./fixe Parameter	235/0	488/0	469/0	839/0
GOOF	1,024	1,078	1,023	1,047
R1 _{obs.}	0,0521	0,0953	0,0547	0,0851
wR2 _{obs.}	0,1261	0,1533	0,1222	0,1909
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	98,4	94,8	95,6	93,0
R1 _{all}	0,0848	0,1967	0,0950	0,1446
wR2 _{all}	0,1436	0,1680	0,1423	0,2246
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	0,649/-0,405	0,568/-0,548	0,482/-0,529	0,464/-0,531

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **9**, **11**, **12** und **16**

Verbindung	9	11	12 ¹	16
Summenformel	C ₄₀ H ₄₆ N ₄ O ₆ Zn ₂	C ₃₆ H ₃₄ N ₄ O ₄ Pd ₂	C _{54.5} H _{36.75} Cl ₂ N ₂ Zn	C ₂₄ H ₅₆ Li ₄ O ₄ Pd ₂
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	809,55	799,47	855,88	649,25
a [Å]	7,4815(5)	11,2417(4)	14,410(3)	10,5969(2)
b [Å]	11,6941(9)	9,0294(2)	16,890(3)	26,1649(4)
c [Å]	12,1042(9)	1508736(5)	18,871(4)	12,1083(3)
α [°]	94,366(4)	90,00	85,93(3)	90,00
β [°]	106,447(5)	95,256(2)	89,18(3)	115,8340(10)
γ [°]	102,531(3)	90,00	77,62(3)	90,00
V [Å ³]	980,70(12)	1604,49(8)	4475,0(16)	3021,71(10)
Messtemperatur [K]	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	1	2	4	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,371	1,655	1,270	1,427
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c	P-1	P2 ₁ /c
Kristallfarbe	farblos	rot	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	12,73	11,67	7,07	12,14
gemessener Bereich [°]	2,71<Θ<27,44	2,90<Θ<27,48	4,33<Θ<27,84	1,56<Θ<27,46
gemessene Reflexe	6757	9475	19948	12268
unabhängige Reflexe	4367 (R _{int} = 0,0381)	3655 (R _{int} = 0,0252)	19948	6863 (R _{int} = 0,0232)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	3321	3145	12830	5426
verf./fixe Parameter	235/0	208/0	1029/0	307/0
GOOF	1,082	1,034	1,055	1,022
R1 _{obs.}	0,0549	0,0281	0,0804	0,0350
wR2 _{obs.}	0,1228	0,0731	0,1907	0,0894
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	97,5	99,3	93,9	99,2
R1 _{all}	0,0828	0,0358	0,1361	0,0497
wR2 _{all}	0,1397	0,0780	0,2294	0,0961
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	0,441/-0,684	0,556/-0,902	1,414/-0,693	0,525/-0,613

¹ kristallisiert mit 1,5 Molekülen Toluol

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **18**, **20**, **21** und **21b**

Verbindung	18	20	21	21b ¹
Summenformel	C ₄₀ H ₅₂ O ₄ Li ₂ Pd	C ₃₆ H ₃₄ P ₂ FePd	C ₄₈ H ₅₂ O ₄ Li ₂ Pd	C ₄₄ H ₅₀ O ₆ Li ₂ Pd
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	717,10	690,82	813,18	795,12
a [Å]	9,0853(4)	9,3730(2)	8,1531(1)	7,8164(16)
b [Å]	11,5980(5)	9,4118(2)	16,0467(3)	15,989(3)
c [Å]	17,2638(8)	18,2608(4)	16,3427(2)	18,539(4)
α [°]	92,371(3)	104,2580(10)	90,00	112,22(3)
β [°]	94,538(3)	91,8980(10)	103,584(1)	97,39(3)
γ [°]	98,325(3)	103,2650(10)	90,00	97,06(3)
V [Å ³]	1791,72(14)	1512,76(6)	2078,31(5)	2089,6(7)
Messtemperatur [K]	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	2	2	2	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,329	1,517	1,299	1,264
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	5,57	12,04	4,89	4,88
gemessener Bereich [°]	4,10<Θ<27,45	2,24<Θ<27,46	1,80<Θ<27,47	1,21<Θ<27,45
gemessene Reflexe	13042	10572	8520	15360
unabhängige Reflexe	8071 (R _{int} = 0,0594)	6748 (R _{int} = 0,0175)	4651 (R _{int} = 0,0164)	9499 (R _{int} = 0,0566)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	6166	6001	3905	5205
verf./fixe Parameter	424/0	385/0	250/0	481/0
GOOF	1,120	1,027	1,016	0,929
R1 _{obs.}	0,0650	0,0277	0,0331	0,0523
wR2 _{obs.}	0,1557	0,0707	0,0859	0,0961
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	98,4	97,6	97,7	99,3
R1 _{all}	0,0934	0,0337	0,0419	0,1256
wR2 _{all}	0,1749	0,0736	0,0920	0,1184
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,818/-1,433	0,443/-0,604	0,530/-0,524	0,469/-0,577

¹ kristallisiert mit einem Molekül Dimethoxyethan

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

Verbindung	22	23	24	25¹
Summenformel	C ₄₁ H ₅₀ O ₄ Li ₂ Pd	C ₅₂ H ₆₈ O ₆ Li ₄ Pd ₂	C ₅₂ H ₄₀ P ₂ Pd	C ₄₀ H ₃₈ O ₃ P ₂ Pd
Molekulargewicht (ber.) [g/mol]	727,09	1029,62	833,18	735,05
a [Å]	8,4754(1)	10,5336(2)	18,1050(3)	16,1632(3)
b [Å]	16,5990(3)	13,6981(4)	9,5793(2)	11,2925(2)
c [Å]	29,4578(6)	17,8758(4)	22,9710(4)	18,5133(3)
α [°]	90,00	95,5990(10)	90,00	90,00
β [°]	90,00	95,1700(10)	90,00	90,876(1)
γ [°]	90,00	92,0010(10)	90,00	90,00
V [Å ³]	4144,22(12)	2554,07(11)	3983,93(13)	3378,7(1)
Messtemperatur [K]	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	4	2	4	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,165	1,339	1,389	1,429
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	Pbca	P2(1)/c
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	4,82	7,49	5,83	6,77
gemessener Bereich [°]	1,85<Θ<27,48	1,94<Θ<27,46	3,59<Θ<27,48	2,11<Θ<27,49
gemessene Reflexe	9231	19559	25574	22622
unabhängige Reflexe	9231	11610 (R _{int} = 0,0336)	4550 (R _{int} = 0,0433)	7719 (R _{int} = 0,0369)
beobachtete Reflexe F ₀ ² > 2σ(F ₀ ²)	5975	8753	3393	6281
verf./fixe Parameter	361/0	577/0	250/0	415/0
GOOF	1,035	1,094	1,055	1,049
R1 _{obs.}	0,0820	0,0564	0,0371	0,0343
wR2 _{obs.}	0,2025	0,1385	0,0920	0,1244
Vollständigkeit Θ _{max} [%]	99,0	99,5	99,7	99,7
R1 _{all}	0,1347	0,0822	0,0578	0,0580
wR2 _{all}	0,2379	0,1496	0,1030	0,1337
Restelektronendichte (max/min) [eÅ ⁻³]	1,020/-0,517	1,787/-0,715	1,036/-0,556	1,625/-0,815

¹ kristallisiert mit einem Molekül THF

Curriculum vitae

Name: Katja Lamm

Geburtsdatum: 20.04.1977

Geburtsort: Berlin

Ausbildung

1983-1990 Besuch der 38. Polytechnischen Oberschule „Konrad Wolf“ in Berlin

1990-1991 Besuch der Sportschule „Werner-Seelenbinder“ in Berlin

1991-1996 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife am „Georg-Christoph-Lichtenberg“ Gymnasium in Berlin

08/1993-06/1994 Aufenthalt als Austauschschülerin in Bismarck, ND, USA

14.06.1996 Abschluss: Abitur

1996-1998 Grundstudium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

1998-2000 Hauptstudium Chemie (Umweltchemie) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

2000-2001 Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

25.07.2001 Hochschulabschluss: Diplomchemikerin (Umweltchemie)

2001-2004 Anfertigung der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Jena, 05.10.2004

Katja Lamm

Selbstständigkeitserklärung

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

Jena, 05.10.2004

Katja Lamm