

**Übergangsmetallkomplexe mit dreizähligen  
(NCP)- und (SCS)-Pincer- sowie (SNS)-Chelat-Liganden:  
Thermostabile homogene Palladiumkatalysatoren  
zur Knüpfung von C-C-Bindungen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Frank Sedlatzek

aus Düsseldorf

Mülheim an der Ruhr

2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. *M. W. Haenel*

Korreferent: Prof. Dr. *M. Braun*

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2001 bis August 2005  
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr  
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. W. Haenel.

Herrn Prof. Dr. *M. Braun* danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. *M. T. Reetz* danke ich für die Aufnahme am Institut.

Im Besonderen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *M. W. Haenel* bedanken.  
Mein Dank gilt dabei nicht nur der Aufnahme in seinen Arbeitskreis und der interessanten  
Themenstellung, sondern auch seiner steten Ansprechbereitschaft und Diskussionsfreude  
über Experimente und neu gewonnene Erkenntnisse.

Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft  
und die von ihnen durchgeführten Messungen sowie die damit verbundenen  
Interpretationshilfen. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang  
Herrn *E. Hübinger* für die gaschromatographischen Untersuchungen und die stetige  
Diskussionsbereitschaft sowie Frau *C. Wirtz* für die Bearbeitung meiner zahlreichen  
NMR-Proben.

Bei Herrn *U.-B. Richter* und Herrn *E. Wöstefeld* möchte ich mich ganz besonders  
für die ständige, große Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung organisatorischer sowie  
technischer Probleme bedanken. Frau *M. Eckardt*, Frau *K. Jocks* sowie Frau *Y. Kolbrink*  
gilt mein Dank für die Durchführung zahlreicher Experimente.  
Auch allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima  
und die interessanten Diskussionen.

---

---

---

---

Für Steffi

---

---

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Allgemeines .....	2
1.2 Zielsetzung .....	7
<b>2. Hauptteil – Ligandensynthese</b> .....	<b>11</b>
2.1 Einfluss des Metalls und der Liganden auf die Eigenschaften der Komplexe .....	12
2.2 Polycyclische aromatische und heteroaromatische Pincer-Liganden .....	15
2.3 Darstellung von 1,8-Difluoranthracen (5) .....	17
2.4 Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen (32) .....	18
2.4.1 Substitution von 1,8-Difluoranthracen (5) mit Alkalimetallphosphiden .....	19
2.5 Darstellung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (7) .....	20
2.6 Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (8) ausgehend von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (7) .....	22
2.7 Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen (9) .....	24
2.8 Darstellung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (6) mit Lithiumdimethylamid (68) .....	28
2.8.1 Substitution von 1,8-Difluoranthracen (5) mit Alkalimetallamiden .....	29
2.9 Darstellung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (6) mit Kaliumamiden .....	30
2.10 Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (8) ausgehend von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (6) .....	36
2.11 Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen (10) .....	37
2.12 Versuch zur Darstellung von 1-Dimethylamino-8-di-iso-propylphosphino- anthracen (92) .....	38
2.13 Diskussion zur Bildung von 1-Anthryldiphenylphosphin (69) und 1-Anthryl- dimethylamin (77) durch Reduktion von Anthracen-Fluor-Verbindungen mit Lithiumdimethylamid (68) .....	40
2.14 Diskussion der Substitutionsgeschwindigkeit bei der Darstellung des 1-Di- methylamino-8-diphenylphosphinoanthracens (8) .....	42
2.15 Syntheseroute zur Darstellung von (SCS)-Pincer-Liganden .....	42
2.16 Überblick bekannter Synthesen von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (100) ..	43
2.17 "In-situ"-Grignard-Verfahren .....	45
2.18 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (100) .....	48
2.19 Darstellung von 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol (124) .....	52

2.20	Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol (11)	54
2.21	Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin (136)	57
2.22	Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin (12)	63
<b>3.</b>	<b>Hauptteil – Kompleksynthese</b>	<b>67</b>
3.1	Palladium in der metallorganischen Chemie	68
3.2	Cyclometallierung	69
3.3	Palladacyclen	73
3.4	Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)-chlorid (46)	75
3.5	Darstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (49)	78
3.6	Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (15)	79
3.7	Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)-chlorid (18)	82
3.8	Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (17)	84
3.9	Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid (19)	85
3.10	Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-1-pyridinylpalladium(II)-chlorid (20)	90
3.11	Darstellung von Palladium(II)bromid-Komplexen	91
3.12	Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat (188)	94
3.13	Darstellung von (NCP)-Pincer-Komplexen mit weiteren Übergangsmetallen	95
3.14	Darstellung von (SCS)-Pincer-Komplexen mit weiteren Übergangsmetallen	100
3.15	Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-1-pyridinyleisen(II)dichlorid (29)	104
3.16	Diskussion zur Bindungslänge in den (PCP)-, (NCP)- und (SCS)-Palladium-Pincer-Komplexen	106
3.17	Diskussion des Zwischenprodukts (176) bei der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids (15)	110
3.18	Diskussion zum Mechanismus bei der Cyclopalladierungsreaktion zu Palladium-(NCP)-Pincer-Komplexen	113

<b>4. Hauptteil – Anwendungen</b> .....	<b>119</b>
4.1 Heck-Reaktion .....	120
4.2 Anwendung von (NCP)- und (SCS)-Pincer-Komplexen in der Heck-Reaktion .....	121
4.3 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Heck-Reaktion mit Palladium- Pincer-Komplexen .....	127
4.4 Mechanismus der Heck-Reaktion bei der Verwendung von Palladium- Pincer-Komplexen als Katalysatoren .....	142
4.5 Untersuchung der Möglichkeit zur oxidativen Addition an (PCP)- und (NCP)- Pincer-Komplexen .....	146
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>151</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b> .....	<b>157</b>
6.1 Allgemeines .....	158
6.1.1 Hinweise zum Arbeiten unter inerten Bedingungen .....	158
6.1.2 Messgeräte .....	158
6.1.3 Eingesetzte Chemikalien .....	160
6.2 Synthesen zur Darstellung der Liganden .....	161
6.2.1 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon (61) und 1,8-Difluoranthracen (5) .....	161
6.2.2 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen (32) .....	161
6.2.3 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (7) .....	162
6.2.4 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (6) .....	164
6.2.5 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracen (76) .....	168
6.2.6 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (8) .....	169
6.2.7 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen (9) .....	173
6.2.8 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen (10) .....	175
6.2.9 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol (124) .....	176
6.2.10 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (100) .....	178
6.2.11 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol (11) .....	180
6.2.12 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin (136) .....	182
6.2.13 Umsetzung von 2,6-Difluorpyridin (142) mit Kaliumdiphenylphosphid (62) in einem Verhältnis von 1 zu 1 .....	185
6.2.14 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin (12) .....	186
6.3 Synthesen zur Darstellung der Komplexe .....	189

6.3.1	1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (46) .....	189
6.3.2	1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid (21) .....	190
6.3.3	1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoro- antimonat (188) .....	192
6.3.4	1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)- chlorid (15) .....	193
6.3.5	Bildung des Bis(1-dimethylamin-8-diphenylphosphinoanthracen)- palladium(II)chlorids (176) .....	196
6.3.6	1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)- bromid (16) .....	197
6.3.7	1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorid (22) ...	199
6.3.8	1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorid (23) ...	200
6.3.9	1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylrhodium(III)- dichlorid (25) .....	202
6.3.10	1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (18) ...	203
6.3.11	1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)- chlorid (17) .....	205
6.3.12	1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)- bromid (186) .....	208
6.3.13	1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid (19) .....	210
6.3.14	1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)bromid (184) .....	212
6.3.15	1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid (26) .....	213
6.3.16	Bildung des Dimers (199) .....	215
6.3.17	1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylrhodium(III)dichlorid (28) .....	216
6.3.18	2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-1-pyridinylpalladium(II)chlorid (20) ....	217
6.3.19	2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-1-pyridinyleisen(II)dichlorid (29) .....	218
6.4	Katalytische Anwendungen .....	219
6.4.1	Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Heck-Reaktion .....	219
6.4.2	Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Heck-Reaktion mit Palladium-Pincer-Komplexen .....	222
6.4.3	Untersuchung der oxidativen Addition / reductiven Eliminierung an Palladium-Pincer-Komplexen .....	224
<b>7.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>225</b>

<b>8. Anhang</b> .....	<b>235</b>
8.1 Kristallstrukturdaten von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen (9) .....	236
8.2 Kristallstrukturdaten von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryl- palladium(II)chlorid (46) .....	242
8.3 Kristallstrukturdaten von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)- bromid (21) .....	247
8.4 Kristallstrukturdaten von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthryl- palladium(II)chlorid (15) .....	252
8.5 Kristallstrukturdaten von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthryl- palladium(II)chlorid (18) .....	257
8.6 Kristallstrukturdaten von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenyl- palladium(II)chlorid (19) .....	262

## Abkürzungen

(PCN)-Ligand	dreizähliger Ligand, der über Phosphor, Kohlenstoff und Stickstoff koordiniert; analog bei anderen koordinierenden Elementen
Abb.	Abbildung
Ar	Arylrest
Bu	Butylgruppe
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration [ $\text{mol l}^{-1}$ ]
Cy	Cyclohexylgruppe
d	day(s), Tag(e)
D	Donoratom
d. Th.	der Theorie
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie, Differenz-Scanning-Kalorimetrie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
engl.	englisch
ESI	Eletrospray-Ionisation
Et	Ethylgruppe
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektroskopie
gr.	griechisch
h	hour(s), Stunde(n)
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propylgruppe
IR	Infrarot[-Spektroskopie]
Kap.	Kapitel
l	liquid, flüssig
Lit.	Literatur[stelle]
m	medium, mittel
Me	Methylgruppe
MS	Massenspektroskopie
n	Stoffmenge
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

${}^nJ_{i,j}$	Kopplungskonstante der Kernpaarkombination i, j über n Bindungen
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, kernmagnetische Resonanz
Nu	Nucleophil
OAc	Acetatrest
Ph	Phenylgruppe
Pyrr	Pyrrrolidingruppe
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	strong, stark
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
${}^t$ Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
tert	tertiär
Tf, Triflat	Trifluormethansulfonylgruppe (-SO <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub> )
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	turnover frequency, Zyklenzahl pro Stunde
TON	turnover numbers, Zyklenzahl
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
w	weak, schwach
z. B.	zum Beispiel



# 1. Einleitung

---

---

### 1.1 Allgemeines

Einen bedeutenden Schritt in der Geschichte der Chemie stellte die Entdeckung der Katalyse dar, ohne die ein Großteil heutiger chemischer Prozesse undenkbar wäre. Besonders für die moderne, industrielle Synthesechemie bilden die Katalysatoren einen äußerst wichtigen Bestandteil. Ein stetig wachsendes Umweltbewusstsein und damit verbundene produktionstechnische Umweltauflagen, sowie die Aussicht auf Kostenersparnis, z. B. durch Senkung des Energieverbrauchs, machen es für die Industrie unabdingbar, sich der Erforschung neuer Katalysatoren zu widmen. Doch auch die erhöhte Selektivität und die damit verbundene Reduzierung von unbrauchbaren und störenden Nebenprodukten lassen die Anwendung katalytischer Prozesse selbst da sinnvoll erscheinen, wo sich stöchiometrische Reaktionen schon etabliert haben.

Seit den Anfängen der industriellen Nutzung waren besonders die heterogenen Katalysatoren für die Industrie aufgrund ihres Einsatzes in kontinuierlich betriebenen Reaktoren und der leicht durchzuführenden Abtrennung des Reaktionsgemisches von dem Katalysator im Rahmen großtechnischer Prozesse von Interesse. Heute richtet sich jedoch die Aufmerksamkeit vermehrt den homogenen Katalysatoren und damit vor allem den modernen Übergangsmetallkomplexen zu. Denn im Gegensatz zu den heterogenen Katalysatoren, bei denen nur die Oberflächenmoleküle bzw. -metallatome katalytisch aktiv wirken können, ist im Falle ihrer homogenen Verwandten jeder einzelne Übergangsmetall-Komplex zur selektiven Präkoordination mit dem Substrat befähigt. Diese Eigenschaften führen zu der höheren Effektivität und der besseren Selektivität, die die homogenen Katalysatoren gegenüber den üblichen heterogenen Katalysatoren auszeichnen und für zukünftige Forschung erstrebenswert machen.

Obwohl die homogene Übergangsmetallkatalyse im Vergleich zu der Heterogenkatalyse noch sehr jung ist, hat sie in der chemischen Verfahrenstechnik schon einen festen Platz eingenommen [1]. Eine der ältesten und in der Technik mit hohen Produktionskapazitäten angewandten homogen katalysierten Reaktionen ist die *Oxo-Synthese* [2], wobei Olefine mit Synthesegas zu Aldehyden umgesetzt werden. Dieses 1938 von ROELEN entdeckte Verfahren wird heute in der Industrie allgemein als Hydroformylierung bezeichnet. Als weitere Beispiele sollen hier noch die moderne Olefin-Polymerisation mit homogenen Katalysatoren aufbauend auf den Arbeiten von ZIEGLER (1953) und die Acetaldehyd-Synthese (Wacker-Hoechst Ethylenoxidation, 1959) aufgeführt werden. Doch auch neuere Verfahren

bedienen sich homogen katalytisch unterstützter Prozesse, so z.B. der **Shell higher olefin process** [3] (SHOP, KEIM, 1977) und das Monsanto-Essigsäureverfahren [4] (1982).

Die Eigenschaften und damit verbunden auch die Anwendungsmöglichkeiten der Übergangsmetallkomplexe werden in einem erheblichen Maß von den Liganden beeinflusst. So ist z. B. die Steuerung der Löslichkeit und der Reaktivität des katalytisch aktiven Komplexes durch Veränderung der Liganden möglich. Darüber hinaus schlägt sich die Ligandenstruktur in der Koordinationsgeometrie der Metallverbindung nieder, welche sich wiederum auf die Stereochemie der Reaktionsprodukte auswirken kann. Diese Eigenschaft ist vor allem in der pharmazeutischen Synthese von sehr großer Bedeutung, da Stereoisomere einer Substanz durchaus unterschiedliche Wirkungen besitzen können. In dieser Hinsicht gelangte Thalidomid (3-Phthalimidopiperidin-2,6-dion), das in Deutschland besser unter dem Namen *Contergan*<sup>®</sup> bekannt ist, zu trauriger Berühmtheit. Für die Katalysechemie ist die Stabilität der Komplexe bzw. ihre Inertheit von großem Interesse. Hier zeigen sich besonders mehrzählige Liganden als überaus wertvoll, da sie die Möglichkeit haben, Chelatverbindungen zu bilden. Diese verfügen aufgrund des Entropieeffektes über eine besondere Stabilität, da der mehrzählige Ligand eine größere Anzahl einzähliger Liganden verdrängt und so insgesamt einen Zustand geringerer Ordnung herbeiführt. Durch diese besondere Stabilität eröffnet sich den Chelaten ein weiter Anwendungsbereich sowohl in Technik und Industrie als auch in der Medizin. Als Beispiele seien hier die Abwasserreinigung, Trennungsreaktionen in der Hydrometallurgie, analytische Komplexometrie und Maskierung, sowie die Behandlung bei Schwermetallvergiftungen durch EDTA genannt. Auch in der Natur finden sich Beispiele für Chelatverbindungen, wie z. B. Hämoglobin und Chlorophyll.

Wie schon erwähnt, nimmt das Koordinationsverhalten und damit die räumliche Anordnung der Liganden Einfluss auf die Eigenschaften des Metallkomplexes. Daher ist es verständlich, dass die Beeinflussung der Koordinationsgeometrie für die Katalysatorforschung ein primäres Ziel darstellt. Dieses gelingt durch Variation des beteiligten Metalls sowie der Struktur der Liganden selbst. Hier ist besonders die Anordnung der Donoratome und die Art des Bindungsgerüsts von entscheidender Bedeutung. So kann je nach Art des Metalls und der Anordnung der Donorstellen ein Ligand, dessen Gerüststruktur eine große Starrheit aufweist, einen Komplex bilden, in dem das Metallatom über eine außergewöhnliche Koordinationsgeometrie verfügt. Als Beispiel aus der Natur seien hier die Enzyme genannt.

Ein Großteil dieser homogenen biochemischen Katalysatoren besitzt ein Metallzentrum in ungewöhnlicher Koordinationsgeometrie [5, 6]. Das Stickstoffatom spielt als Donoratom in der Natur eine bedeutende Rolle. Dies hat in der Komplexchemie und Katalysatorforschung dazu angeregt, Stickstoffatome als Donorstellen für zahlreiche Komplexe zu verwenden. Eine weitere Verbindungsklasse, die die Ligandenchemie aufgrund ihrer guten Anwendungsmöglichkeit geprägt hat, sind die tertiären Phosphine. Diese werden besonders wegen ihrer guten Zugänglichkeit [7] und den variablen strukturellen und elektronischen Eigenschaften geschätzt, die es dem Chemiker gestatten, je nach Anforderung einen geeigneten Liganden zu synthetisieren.

Ein von der Industrie immer wieder aufgeführtes Argument gegen die Verwendung von homogenen Katalysatoren ist die im Vergleich zu den heterogenen Katalysatoren erheblich erschwerte Abtrennung des katalytisch aktiven Komplexes von den Reaktionsprodukten. Dieses Problem versuchte man u. a. durch Binden des homogenen Katalysators an ein Polymer zu umgehen. Durch diese künstliche „Heterogenisierung“ wird jedoch häufig die Aktivität der Metallverbindung herabgesetzt und so konnte sich eine breite Anwendung auch wegen weiterer Schwierigkeiten bisher nicht durchsetzen.

Ein wichtiges Kriterium für eine sinnvolle industrielle Anwendung ist also eine technisch leicht zu realisierende Katalysatorabtrennung unter Beibehaltung aller sonstigen charakteristischen Vorteile der homogenen Katalyse. In dieser Hinsicht bieten thermostabile homogene Katalysatoren die besten Voraussetzungen für einen effektiven und kostensenkenden Einsatz. Bei diesen stabilen Übergangsmetallkomplexen kann das Reaktionsgemisch durch einfache Destillation abgetrennt und die zurückbleibende katalytisch aktive Verbindung einem neuen Reaktionszyklus zugeführt werden. Neben dieser einfachen Recyclingmöglichkeit besitzen thermostabile Katalysatoren aber auch weitere Vorteile gegenüber den Metallverbindungen, die üblicherweise in der homogenen Katalyse verwendet werden. So kann durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur problemlos eine Aktivierung ansonsten wenig reaktiver Substrate erreicht werden. Eine Erweiterung der homogenen Katalyse auf bisher nicht zugängliche endotherme Prozesse ist eine weitere nicht zu unterschätzende Nutzungsmöglichkeit für die Synthesechemie. Die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten des Produktes erfolgt hierbei einfach durch Temperaturerhöhung. Stellt dieses Vorgehen normalerweise ein hohes Risiko der Desaktivierung des homogenen Katalysators durch thermische Zersetzungsprozesse dar, so

kann durch eine erhöhte Thermostabilität des Metallkomplexes unter Umständen eine Zersetzung vermieden werden.

Im Bereich der thermostabilen homogenen Übergangsmetallkatalysatoren nehmen vor allem die so genannten Pincer-Komplexe (engl., pincer = Pinzette, Kneifzange) eine bedeutende Rolle ein. Pincer-Komplexe bestehen aus einem Metallzentrum und einem dreizähligen Liganden, der dabei über mindestens eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung mit dem Metallzentrum verbunden ist. In den meisten Fällen handelt es sich bei den Liganden um ein planares Aryl-Gerüst, an das das Metallatom über eine M-C-Bindung gebunden wird. In den beiden *ortho*-Positionen zu dieser  $\sigma$ -Bindung befinden sich zudem Substituenten mit geeigneten Donoratomen, so dass das Metallzentrum über drei Bindungen mit "T"-förmiger Koordinationsgeometrie (*mer*-Konfiguration) gebunden ist (Abb. 1). Die "T"-förmige Anordnung ist aber auch für katalytische Prozesse bedeutend, da hierdurch genügend Raum für die Koordination von Substraten, die am Metallzentrum miteinander reagieren sollen, vorhanden ist und Koordinationstellen zugänglich bleiben. Viele der erwünschten und besonderen Eigenschaften verdanken die Pincer-Komplexe zudem ihrer Metall-Kohlenstoff-Bindung. So ist diese auch zu einem großen Teil dafür verantwortlich, dass die Dissoziation des Metalls von dem Liganden verhindert und somit eine erstaunliche Thermostabilität der Komplexe erreicht wird.

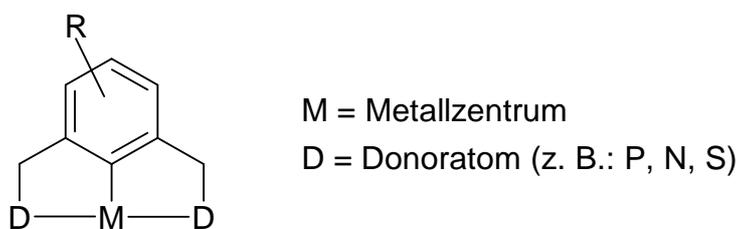


Abb. 1: Pincer-Komplex mit planarem Aryl-Liganden, der das Metallzentrum dreizählig über eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung und zwei Donoratome in "T"-förmiger Koordinationsgeometrie bindet.

Schon seit den frühen 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts sind Übergangsmetall-Pincer-Komplexe mit Phosphor als Donorstellen, die allgemein auch als (PCP)-Pincer-Komplexe bezeichnet werden, bekannt [8]. Der Ausdruck "(PCP)-Pincer-Komplex" leitet sich direkt von den drei an das Metall gebundenen Atomen ab, also Phosphor, Kohlenstoff und Phosphor. Mittlerweile sind jedoch auch weitere Pincer-Verbindungen bekannt, die entsprechend nach

ihrem Ligandengerüst z. B. als (NCN)-, (OCO)- oder (SCS)-Pincer-Komplexe bezeichnet werden.

Aufbauend auf dem stabilen Grundgerüst polycyclischer Aromaten und Heteroaromaten gelang HAENEL et al. [9] die Synthese einer Reihe von Liganden, die eine erforderliche Thermostabilität, verbunden mit ausgezeichneten Koordinationseigenschaften, aufweisen. Hier sind vor allem die Diphosphin- und Diaminderivate vom Anthracen und Acridin zu nennen. Kennzeichnend für diese Liganden ist ihr außergewöhnlich robustes aromatisches Rückgrat, welches eine hohe Thermostabilität ermöglicht. Des Weiteren sorgt es auch für eine starre Fixierung der Donoratome und erleichtert so eine Chelatbildung. Unfähig zur Dissoziation der Donorstellen durch thermische Bewegung bilden diese dreizähligen Verbindungen sehr stabile Übergangsmetallkomplexe (**1 – 4**; Abb. 2).

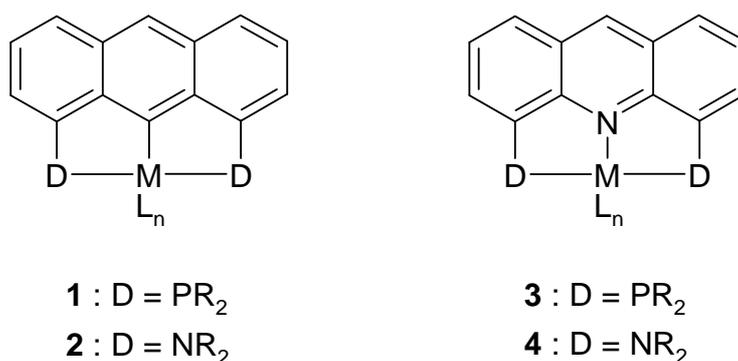


Abb. 2: Thermostabile Pincer-Komplexe **1** und **2** bzw. thermostabile Chelat-Komplexe **3** und **4** mit Anthracen- bzw. Acridin-Ligandengerüst nach HAENEL et al. [9].

Die Tatsache, dass Pincer-Liganden eine einzigartige, stabile Umgebung für das Metall und gleichzeitig die Möglichkeit zum "Fine-Tuning" der Komplex-Eigenschaften bieten, zieht bis heute eine intensive Erforschung der Pincer-Komplexe nach sich. Detaillierte Studien zur Bildung und zu den Eigenschaften einer großen Anzahl unterschiedlicher Pincer-Komplexe führten auf diesem Wege sowohl zu einem grundlegenden Verständnis vieler Reaktionen der Organometallchemie als auch zu einer Reihe neuer Anwendungen [10, 11]. Die Entdeckung von Katalysatoren (z. B. für die Alkandehydrierung und die Heck-Reaktion), die Aufklärung der Mechanismen bestimmter Basisreaktionen (z. B. C-C-Aktivierung) sowie die Entwicklung kristalliner Schalter zur Materialveredelung sind nur einige der vielen Höhepunkte, die aus den vielfältigen Untersuchungen hervorgegangen sind.

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Entwicklung von 1-Amino-8-phosphinoanthracenen, 1,3-Bis(diorganylthiophosphinyl)benzolen und 2,6-Bis(diorganylthiophosphinyl)pyridinen als (NCP)- und (SCS)-Pincer- bzw. als dreizähligen (SNS)-Liganden. Mit diesen sollten Übergangs-Komplexe hergestellt und deren Verwendung als potentielle Katalysatoren untersucht werden.

Zunächst sollte ausgehend vom 1,8-Difluoranthracen **5** durch Monosubstitution eines Fluoratoms 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** synthetisiert werden. Neben dem bereits bekannten 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** [12] sollte **6** zur Darstellung unsymmetrisch substituierter 1-Amino-8-phosphinoanthracene dienen. Ausgewählt wurden beispielhaft die Verbindungen 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8**, 1-Pyrrolidino-8-diphenyl-phosphinoanthracen **9** sowie 1-Dimethylamino-8-dicyclohexylphosphinoanthracen **10** (Abb. 3).

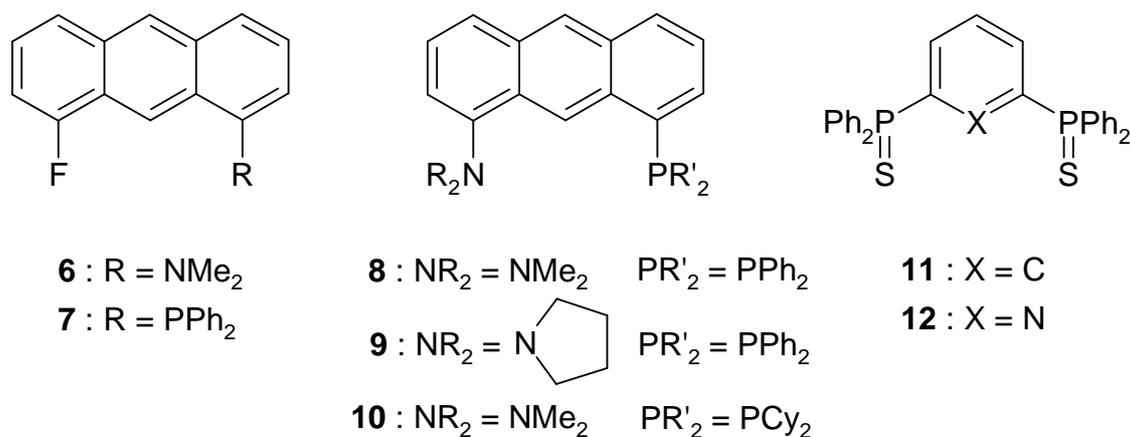


Abb. 3: Syntheseziel: (NCP)-Pincer-Liganden **8** – **10** aus den monosubstituierten Verbindungen **6** bzw. **7** sowie 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12**.

In Anlehnung an die Arbeiten von LE FLOCH et al. [13] sollten die Darstellungen von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** als weitere potentielle Liganden für Übergangsmetalle entwickelt werden (Abb. 3). LE FLOCH synthetisierte den verwandten dreizähligen (SPS)-Liganden **13** durch Umsetzung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)-3,5-diphenylphosphinin **14** mit Schwefel in Toluol (Abb. 4).

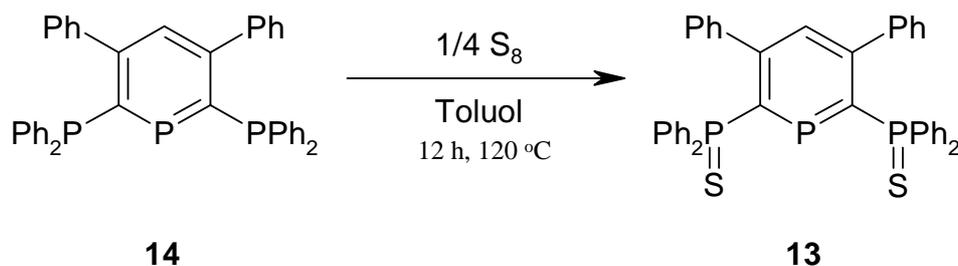


Abb. 4: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-3,5-diphenylphosphinin **13** nach LE FLOCH et al. [13].

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten Versuche zur Komplexbildung von Übergangsmetallen mit den Liganden **8 – 12** durchgeführt werden. So sollten die Palladium-Komplexe **15 – 21** synthetisiert und deren katalytische Aktivität bezüglich der Knüpfung von C-C-Bindungen in der Heck-Reaktion untersucht werden (Abb. 5).

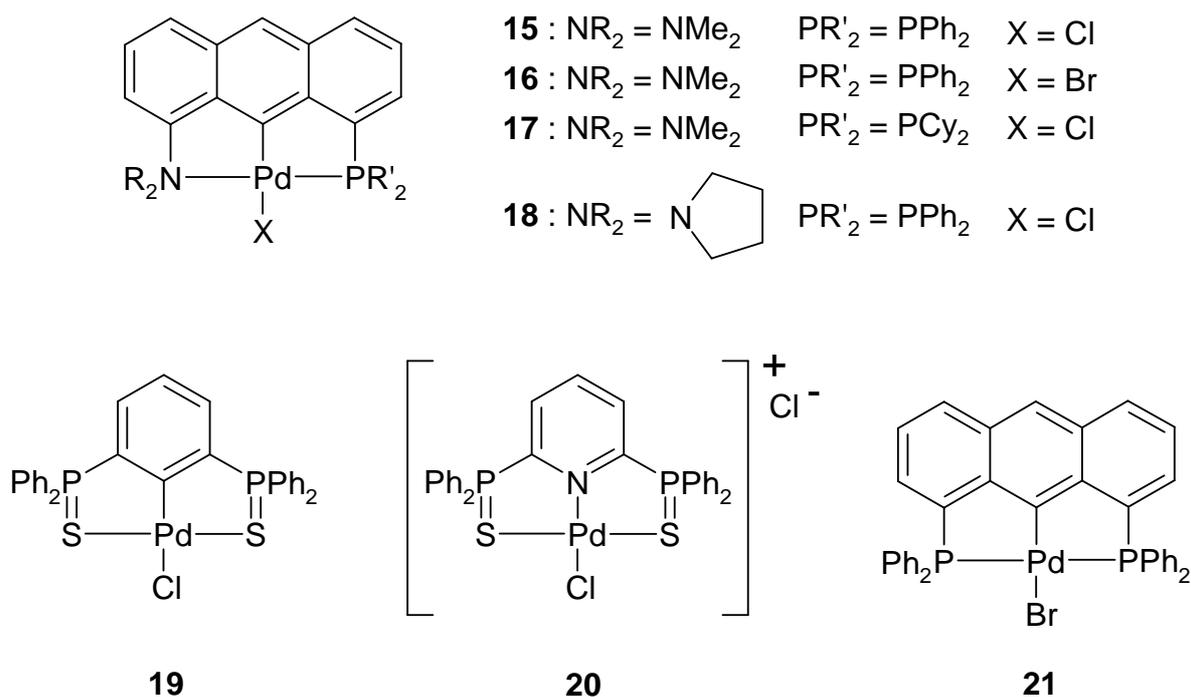


Abb. 5: Synthesziel: Darstellung der (NCP)-, (PCP)-, (SCS)- und (SNS)-Palladium-Komplexe **15 – 21**.

Aktuelle Theorien [10] gehen bei der Verwendung von Palladium-Pincer-Komplexen als Heck-Katalysatoren davon aus, dass der Reaktionsmechanismus der Heck-Reaktion in diesen Fällen über einen Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus verläuft. Zwei grundlegende Schritte dieses

vorgeschlagenen Zyklus bestehen in der oxidativen Addition von Arylhalogeniden und der reduktiven Eliminierung vom Halogenwasserstoff im späteren Verlauf der Reaktion. Mittels der Palladium(II)bromid-Komplexe **16** und **21** sollte die Annahme überprüft werden, ob eine oxidative Addition der Arylhalogenide mit anschließender reduktiven Eliminierung für die (NCP)- und (PCP)-Pincer-Komplexe möglich ist (Abb. 6).

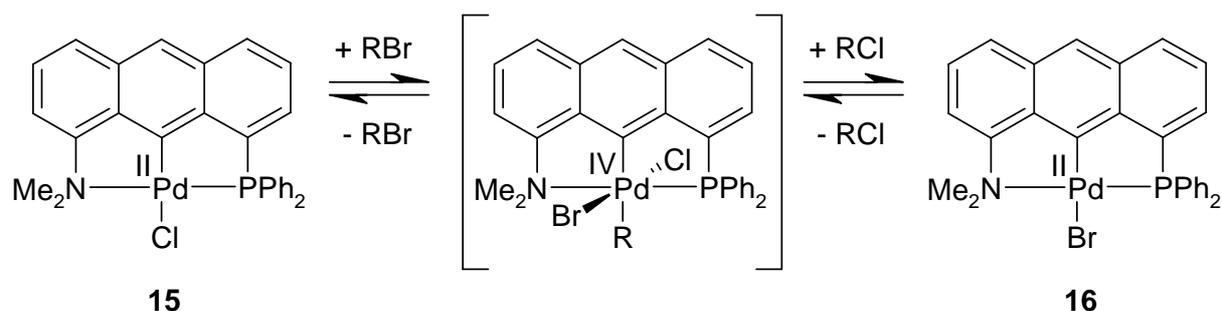


Abb. 6: Überprüfung der Möglichkeit zur oxidativen Addition und reductiven Eliminierung unter Bildung eines Palladium(IV)-Komplexes (R = Aryl).

Abschließend sollte das Komplexierungsverhalten von **8**, **11** und **12** mit weiteren Übergangsmetallen untersucht werden. Ausgewählt wurden hierbei Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems, mit denen die Pincer-Komplexe **22** – **28** sowie der Chelat-Komplex **29** synthetisiert werden sollten (Abb. 7).

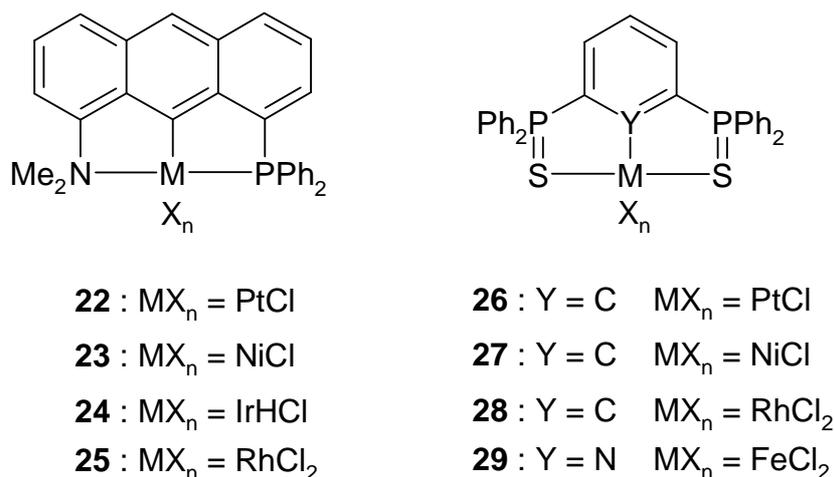


Abb. 7: Synthesziel: Darstellung der (NCP)- und (SCS)-Pincer-Komplexe **22** – **28** bzw. des (SNS)-Chelat-Komplexes **29** mit Übergangsmetallen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems.



## 2. Hauptteil - Ligandensynthese

---

---

## 2.1 Einfluss des Metalls und der Liganden auf die Eigenschaften der Komplexe

Die Steuerung der Eigenschaften eines neuen Komplexes und damit die Einflussnahme auf mögliche zukünftige Anwendungen ist ein Hauptziel der metallorganischen Synthesechemie. Dafür stehen ihr im Allgemeinen zwei Wege offen.

Eine Steuerungsmöglichkeit liegt in der Wahl des Metalls bzw. Metall-Ions, das als Zentralteilchen durch einen oder mehrere Liganden koordinativ oder kovalent gebunden wird. So besitzt jedes Metall eine unterschiedliche und empirisch zu ermittelnde Affinität zur Bindung mit einem bestimmten Element. Diese Eigenschaft wirkt sich schließlich auf die katalysierbaren Reaktionen aus, so dass für bestimmte Reaktionstypen (z. B. C-C-Kupplungen) manche Metalle besonders gut geeignet sind (z. B. Palladium). Andere Metalle besitzen gegenüber Reaktionen des gleichen Typs dagegen keine oder nur geringe katalytische Aktivität.

Die andere Möglichkeit, die Eigenschaften eines Komplexes zu beeinflussen, liegt im Design der Liganden. Diese steuern im Wesentlichen die Aktivität des koordinierten Metalls. Mittels verschiedener Liganden oder durch Veränderung einzelner Ligandenparameter kann man so Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften des komplexierten Metallzentrums nehmen. Über die Donorstellen lässt sich z. B. die Elektronendichte am Metall und damit die Fähigkeit zur Bindungsbildung steuern [11]. Darüber hinaus wird das Metallzentrum durch Koordination mit den Liganden stabilisiert, wodurch eine Reduktion und Ausfällung von elementarem Metall vermieden wird. Schließlich können sterisch anspruchsvolle Substituenten bestimmte Reaktionen erzwingen, verhindern oder regio- bzw. enantioselektiv steuern. Eine Übersicht über mögliche Stellen, an denen Pincer-Liganden modifiziert werden können, und ihre möglichen Auswirkungen auf die Eigenschaften des Metallzentrums sind in Abb. 8 dargestellt.

Der größte Teil der Untersuchungen von Pincer-Liganden wurde bislang mit solchen Liganden durchgeführt, die Phosphor-, Stickstoff- oder Schwefeldonoren enthielten. Die verwandten (OCO)-Pincer-Liganden werden hingegen seltener verwendet [14, 15].

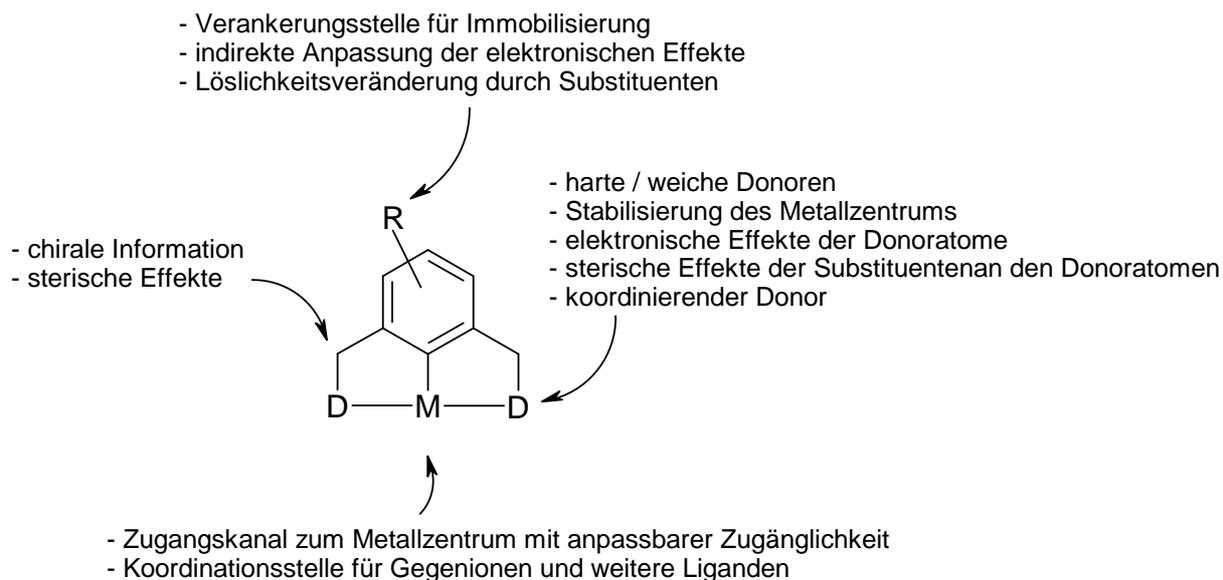


Abb. 8: Mögliche Stellen zur Modifikation von Pincer-Liganden zur Steuerung der Eigenschaften des Metallzentrums.

Wie bereits erwähnt, haben sich Phosphine zur Synthese von Übergangsmetall-Komplexen aufgrund ihrer Synthesemöglichkeiten und hervorragenden Eigenschaften als Liganden besonders bewährt. Dabei wirken die Phosphinverbindungen je nach ihren Substituenten überwiegend als  $\sigma$ -Donor- oder  $\pi$ -Akzeptor-Liganden (Abb. 9). An ein Metallzentrum sind so zumeist mehrere Phosphin-Liganden gebunden. Die Bildung einer freien Koordinationsstelle als aktives Reaktionszentrum am Metall ist dabei durch Dissoziation eines Phosphin-Liganden möglich. Befähigt werden die Phosphine dazu durch ihren hohen *trans*-Effekt [16, 17] und ihre sterische Wechselwirkung [18, 19].

$\sigma$ - Donorstärke:  $\text{P}^t\text{Bu}_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3 \approx \text{PPh}_3 > \text{PH}_3 > \text{PF}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$

$\pi$ -Akzeptorstärke:  $\text{PF}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3 > \text{PH}_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3 \approx \text{PPh}_3 > \text{P}^t\text{Bu}_3$

Sterischer Effekt:  $\text{P}^t\text{Bu}_3 > \text{PPh}_3 > \text{P}(\text{OPh})_3 > \text{PMe}_3 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PF}_3 > \text{PH}_3$

Abb. 9: Elektronische und sterische Effekte von Phosphin-Liganden [20].

Zusätzlich zu den oben genannten Charakteristiken von Monophosphinen besitzen Polyphosphin-Liganden jedoch noch weitere besondere Eigenschaften. Hier wäre vor allem der Chelat-Effekt zu nennen, durch den die gebildeten Polyphosphinmetall-Komplexe eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu den entsprechenden Monophosphinmetall-Komplexen

aufweisen. Neben diesen hervorragenden Bindungseigenschaften zu Metallen in variablen Oxidationsstufen besitzen Polyphosphinmetall-Komplexe gegenüber ihren Verwandten mit einfach gebundenen Liganden eine erhöhte Basizität (oder Nucleophilie) am Metall [17]. Die Tatsache, dass Polyphosphinmetall-Komplexe thermodynamisch stabiler sind als die vergleichbaren Monophosphinmetall-Komplexe, macht zudem eine Untersuchung und Isolierung reaktiver Zwischenprodukte möglich.

Betrachtet man die hervorragenden Eigenschaften, so ist es nicht verwunderlich, dass die Phosphine auch zu einer der wichtigsten Substanzklassen der Pincer-Liganden gehören. Im Gegensatz zu den Komplexen mit mehreren Phosphin-Liganden ist jedoch im Falle der (PCP)-Pincer-Komplexe keine Bildung freier Koordinationsstellen durch Phosphin-Dissoziation zu erwarten. Einige (PCP)-Pincer-Komplexe, z. B. mit benzylich gebundenen Donorstellen, wären durch die konformative Beweglichkeit ihrer "Arme" dazu zwar theoretisch in der Lage, eine Dissoziation konnte dennoch bislang noch nie beobachtet oder nachgewiesen werden [11]. Dies wird auf die starke Metall-Phosphor-Bindung und den großen Chelat-Effekt von fünfgliedrigen Metallacyclen zurückgeführt.

Ähnlich verhält es sich bei den (SCS)-Pincer-Komplexen. Auch hier konnte noch keine Verbindung nachgewiesen werden, bei dem das Metall nur zweifach durch den Liganden gebunden wurde [11]. Eine Ausnahme stellen die (NCN)-Pincer-Komplexe dar [21-24]. Bei ihnen ist die Möglichkeit zur Bildung freier Koordinationsstellen gegeben. So konnten auch Komplexe mit (NCN)-Pincer-Liganden beobachtet werden, die in Abhängigkeit von dem Metallatom Koordinationen des Zentralteilchens von  $\eta^1$ -C-einzähnig bis  $\eta^3$ -N,C,N-dreizähnig zeigten. Der Grund dafür liegt in der Einschränkung der Stickstoff-Donoren, nur zur Ausbildung einer  $\sigma$ -Donorbindung mit dem Metall befähigt zu sein. Eine  $\pi$ -Rückbindung, wie sie im Fall der Phosphor-Liganden vorkommt, liegt hier nicht vor.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetall-Komplexen war eine ausgezeichnete Thermostabilität eine entscheidende Voraussetzung, um mögliche Anwendungen bei höheren Temperaturen in Aussicht zu stellen. Neben der Stabilität, die durch die Metall-Kohlenstoff-Bindung cyclometallierter Pincer-Komplexe [19, 25, 26] gegeben ist, war deshalb eine weitere Stabilisierung des Metalls durch eine Koordination beider Donorstellen des Liganden erwünscht. Während für die Pincer-Komplexe mit Phosphor- und Schwefel-Donoren diese Bindung zum Metallzentrum kein Problem darstellt, ist für die Koordination des Stickstoff-

Donors eine Fixierung mit einem starren Liganden in unmittelbarer Nähe zum Metall vorteilhaft. Polycyclische Aromaten leisten dabei als unflexibles Ligandengerüst gute Dienste. Sie ermöglichen als Rückgrat von (NCN)- bzw. (NCP)-Pincer-Liganden eine invariante Konformation der jeweiligen Donorstellen. Auf diese Weise bieten auch die 1-Diorganylamino-8-diorganylphosphino-9-anthryl-Liganden die Möglichkeit zur Synthese thermostabiler Übergangsmetallkomplexe, welche besonders bei endothermen Reaktionen oder Umsetzungen von wenig reaktiven Substraten eine Anwendung als Katalysator finden können.

## 2.2 Polycyclische aromatische und heteroaromatische Pincer-Liganden

Die Synthese und Koordinationschemie zahlreicher auf dem stabilen Grundgerüst polycyclischer Aromaten und Heteroaromaten aufbauender Liganden wurde eingehend von HAENEL et al. untersucht [27-33]. Ein besonderes Augenmerk lag dabei vor allem auf 1,8-disubstituierten Anthracenen. Aber auch Acridin-, Dibenzothiophen- und Dibenzofuran-Verbindungen fanden als Liganden Anwendung (Abb. 10).

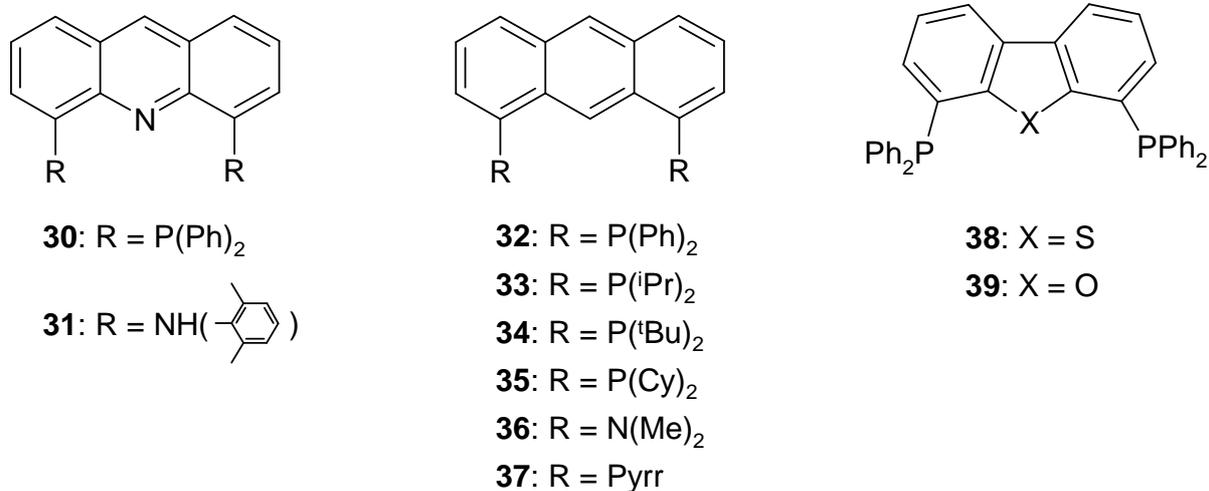


Abb. 10: Polycyclische aromatische und heteroaromatische Liganden nach HAENEL et al. [9, 27, 28, 30, 31, 34, 35].

Mit Metallen der 8. Nebengruppe konnten aus den Liganden **30** – **39** stabile dreizählige Übergangsmetall-Komplexe erzeugt werden. Von den zahlreichen synthetisierten Koordinationsverbindungen seien hier nur einige exemplarisch wiedergegeben (Abb. 11).

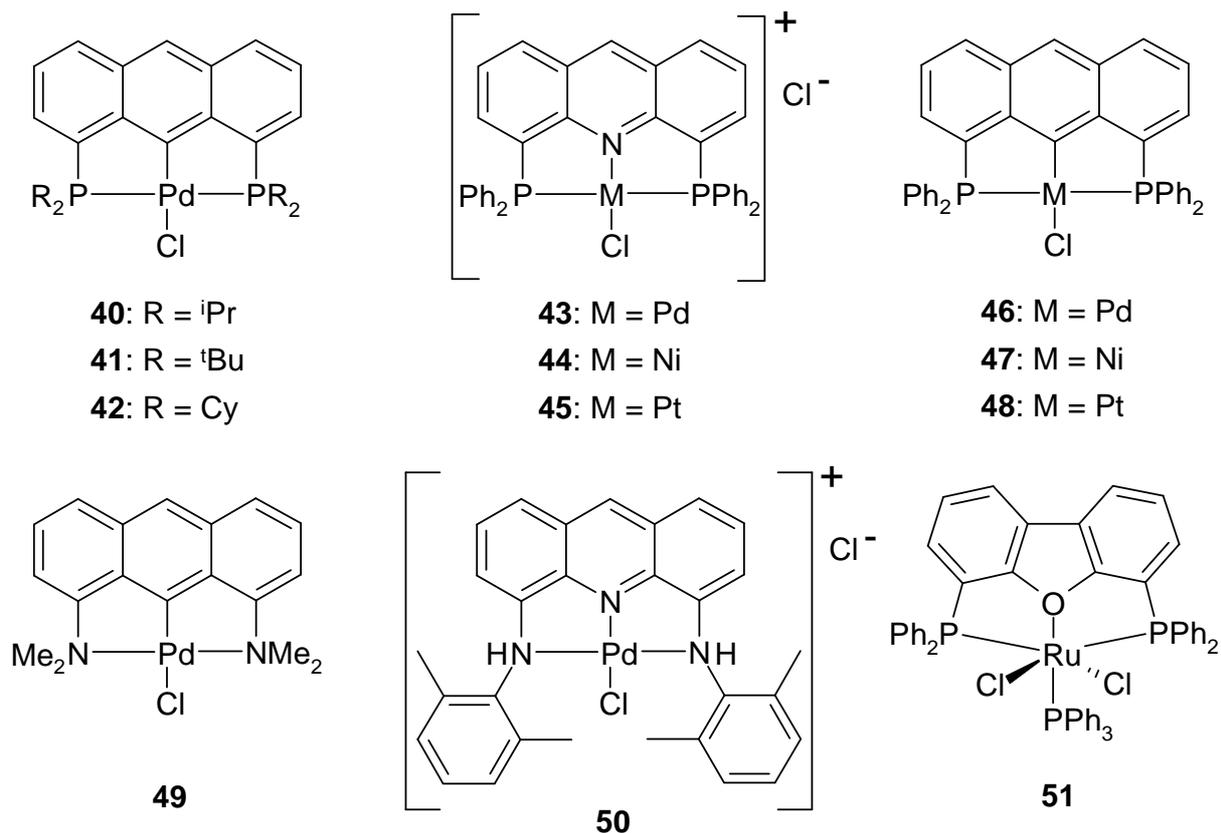


Abb. 11: Übergangsmetall-Komplexe nach HAENEL et al. [9, 28, 30, 31, 34, 35].

Weitere Liganden mit Anthracen-Rückgrat konnten von YAMAMOTO et al. und AKIBA et al. synthetisiert werden (Abb. 12) [36-39]. Der Vorteil ihrer Verbindungen liegt in einer labilen Bindung des C9-Kohlenstoffs des Anthracengerüsts zu einem Heteroatom. Durch diese Aktivierung in 9-Position ist ein Austausch gegen Übergangsmetalle sowie Hauptgruppenelemente möglich. Verbindungen wie z. B. **56** – **58**, in denen Bor bzw. Kohlenstoff hypervalent pentakoordiniert gebunden vorliegen, konnten so dargestellt werden.

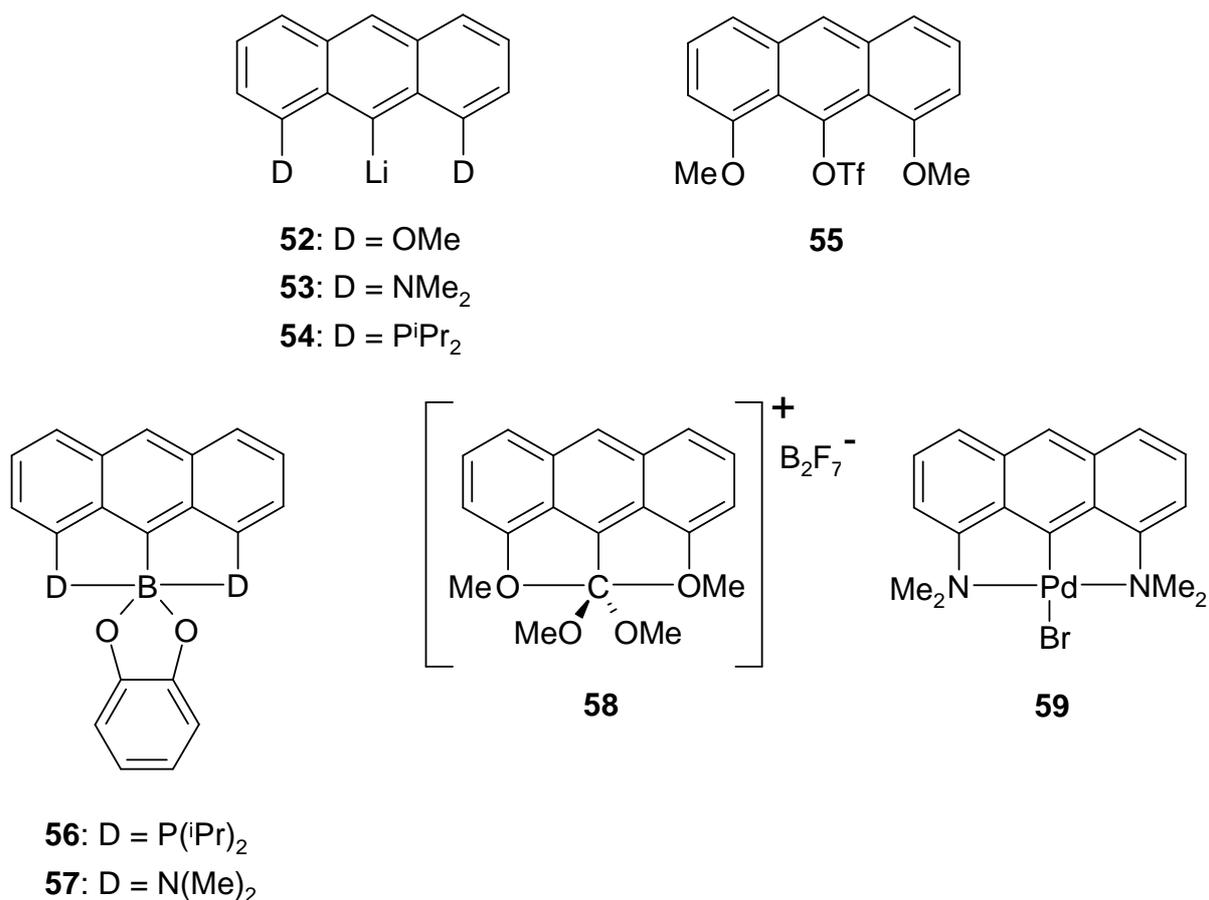


Abb. 12: Liganden und Komplexe mit Anthracen-Gerüst nach YAMAMOTO, AKIBA et al. [36-39].

### 2.3 Darstellung von 1,8-Difluoranthracen (5)

Ausgangsverbindung für die in dieser Arbeit beschriebenen 1,8-disubstituierten Anthracenliganden stellte das 1,8-Difluoranthracen **5** dar. Durch nucleophile aromatische Substitution der in 1- und 8-Position befindlichen Fluoratome mit Phosphiden bzw. Amiden ist eine große Anzahl unterschiedlicher Chelat-Liganden zugänglich. Eine entsprechende Umsetzung von Chlor- oder Bromanthracenen führte zumindest im Falle der Phosphin-synthese nicht zu den gewünschten Produkten [31].

1,8-Difluoranthracen **5** kann in einfacher und effizienter Weise in einer zweistufigen Reaktion aus dem käuflich erhältlichen 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **60** dargestellt werden. Dazu wurde die Anthrachinonverbindung **60** im ersten Schritt mittels Cäsiumfluorid in wasserfreiem Dimethylsulfoxid bei 137 °C zum 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **61** umgesetzt [31, 40]. Das Produkt wurde mit dest. Wasser und Methanol gewaschen, sublimiert und in

einem THF-Ethanol-Gemisch mit einem Verhältnis von 1 zu 1 umkristallisiert. In einem zweiten Schritt wurde **61** durch Umsetzung mit Zink-Pulver in wässriger Ammoniaklösung und anschließender Behandlung mit Salzsäure in Isopropanol zu 1,8-Difluoranthracen **5** reduziert (Abb. 13) [31, 34, 41].

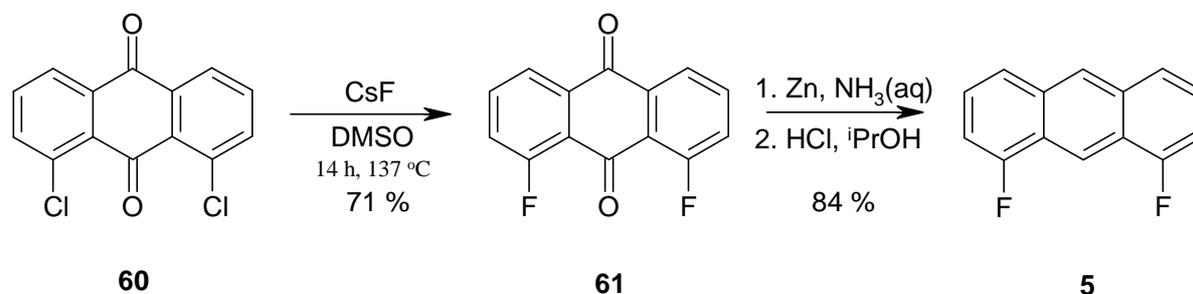


Abb. 13: Darstellung von 1,8-Difluoranthracen **5** in einer zweistufigen Reaktion aus 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **60** [31, 34, 40, 41].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete 1,8-Difluoranthracen **5** wurde auf die oben beschriebene Weise dargestellt. Eine alternative Methode zur Darstellung von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **61** wurde vor kurzem von ROßKAMP vorgestellt [35]. Dabei wurde die Mischung der Feststoffe 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **60** und Kaliumfluorid unter Vakuum in einem Druckrohr eingeschmolzen und 47 Stunden bei 250 °C erhitzt. Die Isolierung von **61** erfolgte durch Sublimation. Der Vorteil dieser neuen Methode zur Herstellung von 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **61** liegt in der Senkung der Eduktkosten und dem lösungsmittelfreien Verlauf der Reaktion. Die einfache Aufarbeitung durch Sublimation stellt zudem gegenüber der aufwendigen Aufarbeitung, wie sie bei der nasschemischen Umsetzung in DMSO notwendig ist, eine erhebliche Erleichterung dar.

#### 2.4 Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen (**32**)

Die Darstellung des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracens **32** ("Anthraphos") erfolgte ausgehend von 1,8-Difluoranthracen **5** über nucleophile aromatische Substitution der Fluorsubstituenten [42, 43] durch Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF [31, 34]. Als Lösungsmittel wurde ein 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 verwendet. Der Ansatz wurde 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend

hydrolysiert. Durch Umkristallisation aus 2-Methoxyethanol wurde der Ligand **32** als kristalliner gelber Feststoff erhalten (Abb. 14).

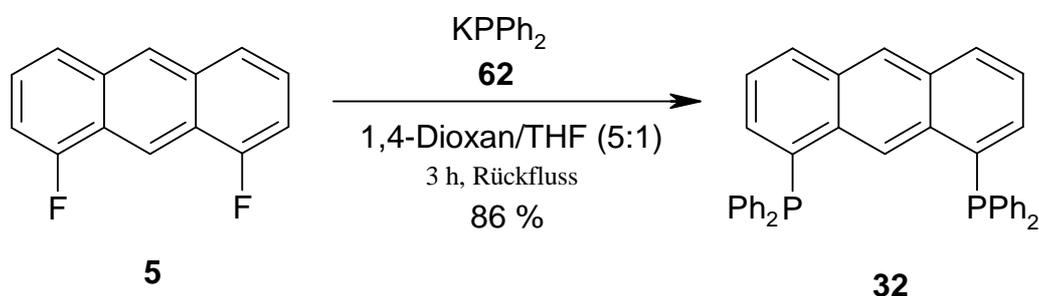


Abb. 14: Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** [31, 34].

#### 2.4.1 Substitution von 1,8-Difluoranthracen (**5**) mit Alkalimetallphosphiden

Als nucleophile Substitutionsreagenzien für die Darstellung von 1,8-Diphosphinoanthracenen (**32** – **35**) aus 1,8-Difluoranthracen **5** haben sich besonders Kaliumphosphide als geeignet erwiesen. Diese besitzen gegenüber den entsprechenden Lithiumverbindungen eine höhere Reaktivität und können so stöchiometrisch in Reaktionen eingesetzt werden, in denen Lithiumphosphide im Überschuss eingesetzt werden müssten [34]. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Tatsache bietet das HSAB-Prinzip (**h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases) von PEARSON. Danach kommt den Kohlenstoffatomen in den Positionen 1 und 8 des 1,8-Difluoranthracens **5** in Folge der starken Polarisierung durch die Fluorsubstituenten ein harter Charakter zu. Folglich gehen diese bevorzugt eine Reaktion mit den harten Phosphiden der Kaliumverbindungen ein. Im Gegensatz zu den Lithiumphosphiden, die durch ihren kovalenten Bindungsanteil eher zu der Gruppe der weichen Nucleophile zu zählen sind, besitzen die Kaliumphosphide einen größeren ionischen Bindungsanteil.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde Kaliumdiphenylphosphid **62** aus Zeitgründen ausschließlich als käuflich erworbene Lösung in THF eingesetzt. In diesem Reagenz ist jedoch herstellungstechnisch bedingt auch ein kleinerer Anteil an Tetraphenyldiphosphin **63** enthalten. Dies wurde durch Umsetzung einer Probe von Kaliumdiphenylphosphid **62** mit Methanol und Analyse mittels Massenspektroskopie nachgewiesen. Die Darstellung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** wurde durch das Vorliegen dieser Verbindung nicht gestört (vgl. Kap 2.5). Dennoch musste **63** später aus dem Rohprodukt herausgewaschen

werden, was zu Ausbeuteeinbußen führte. Aus diesem Grunde erscheint es für zukünftige Versuche möglicherweise sinnvoll, Kaliumdiphenylphosphid **62**, wie auch andere Kaliumphosphide, in situ herzustellen. Dabei kann man sich bekannter Reaktionen bedienen [44-46]. So berichten z. B. ASHBY et al. [47] von einer nebenproduktfreien Darstellung von Kaliumdiphenylphosphid **62** durch Reaktion von Diphenylphosphin mit elementarem Kalium bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Für weitere Kaliumphosphide, deren Darstellung bislang nur unzureichend gelang, konnte von OEVERS, aufbauend auf Erkenntnissen von UHLIG et al. [48], eine effiziente Synthese gefunden werden [34]. Hierbei wurden bei Raumtemperatur ausgehend von den Dialkyl(trimethylsilyl)phosphinen **64** durch Umsetzung mit Kalium-*tert*-butanolat **65** die entsprechenden Kaliumalkylphosphide **66** hergestellt (Abb. 15).



Abb. 15: Darstellung von Kaliumalkylphosphiden **66** durch Umsetzung von Dialkyl-(trimethylsilyl)phosphinen **64** mit Kalium-*tert*-butanolat **65** [34].

## 2.5 Darstellung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (**7**)

Es ist leicht nachvollziehbar, dass 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** durch Monosubstitution eines Fluoratoms des 1,8-Difluoranthracens **5** mit Alkalimetallphosphiden dargestellt werden kann. Allerdings besteht auch die Möglichkeit zur Zweitsubstitution, so dass die Umsetzung mit Alkalimetallphosphiden nicht bei der Monosubstitution stehen bleiben muss. Die Substitution des verbliebenen Fluoratoms der gewünschten Verbindung **7** ist bei ausreichender Reaktionszeit und in Gegenwart von Alkalimetallphosphiden sehr wahrscheinlich. Eine sterische Hinderung der Zweitsubstitution durch die Phosphinogruppe der Verbindung **7** ist aufgrund des großen räumlichen Abstands unwahrscheinlich. Ebenso kann der Effekt der elektronischen Veränderung des Anthracengerüsts durch den ersten Substituenten als gering eingeschätzt werden. Somit steht einer Reaktion zum entsprechenden Disubstitutionsprodukt 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** bei geeigneten Reaktionsbedingungen nichts im Wege. Selbst bei dem Einsatz von nur einem Äquivalent Alkalimetallphosphid bezogen auf das Edukt **5** kann also 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** als Konkurrenzprodukt zu dem gewünschten 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** erwartet werden. Die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen ist deshalb von

entscheidender Bedeutung, um das gewünschte Monosubstitutionsprodukt **7** in einer möglichst hohen Ausbeute erhalten und anschließend isolieren zu können.

In Analogie zu der bekannten [31, 34] und in Kapitel 2.4 beschriebenen Darstellung der Verbindung **32** wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt [12]. Ziel war es, durch Variation der Reaktionstemperatur bzw. der Reaktionszeit geeignete Bedingungen für die Darstellung des gewünschten Monosubstitutionsproduktes **7** zu finden. Dabei wurde das verwendete Kaliumdiphenylphosphid **62** stöchiometrisch, also in einem Verhältnis von 1 zu 1 bezogen auf das 1,8-Difluoranthracen **5**, eingesetzt. Es zeigte sich, dass für die Monosubstitution der Anthracenverbindung **7** nur eine sehr kurze Reaktionsdauer bei moderater Temperatur nötig war. Selbst bei Raumtemperatur konnte ein Ablaufen der Substitutionsreaktion massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse konnte schließlich eine effiziente Synthese von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** erzielt werden. Dazu wurde 1,8-Difluoranthracen **5** mit einem Äquivalent Kaliumdiphenylphosphid **62** in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch in einem Verhältnis von 5 zu 1 umgesetzt. Hierbei wurde die Lösung von Kaliumdiphenylphosphid **62** in THF zügig zur Lösung von **5** in 1,4-Dioxan getropft, da bereits eine Reaktion bei Raumtemperatur einsetzte und der zeitliche Ablauf der Versuchsvorschrift so beeinträchtigt werden konnte. Die dunkelbraune Lösung wurde 5 Minuten unter Rückfluss bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad innerhalb von 5 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit Wasser hydrolysiert. Der dabei ausgefallene orange Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser, Methanol und *n*-Pentan gewaschen. Nach der Umkristallisation aus einem Chloroform/*iso*-Propanol-Gemisch mit einem Verhältnis von 1 zu 1 wurde der hellgelbe kristalline Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % erhalten (Abb. 16). Mit Hilfe einer DSC-Messung konnte der Schmelzpunkt bei 211 °C ermittelt werden.

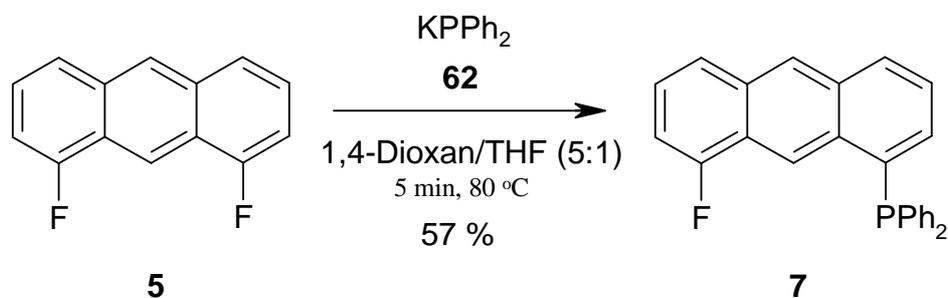


Abb. 16: Darstellung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**.

## 2.6 Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (**8**) ausgehend von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (**7**)

Für die Synthese von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** ("Anthraminphos") wurde 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** mit einem dreifachen Überschuss an Lithiumdimethylamid **68** in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 gelöst. Diese Lösung wurde fünf Tage unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend eingengt, hydrolysiert und der dabei ausgefallene grün-braune Feststoff abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser und *n*-Pentan wurde das 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** aus dem Rohprodukt mit Methanol herausgelöst und anschließend bei -20 °C auskristallisiert. Das grau-braune Pulver wurde gemörsert und bei 130 °C und  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar sublimiert. Der nun gelbe Feststoff konnte mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (Abb. 17). Der Schmelzpunkt des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracens **8** lag bei 178 °C.

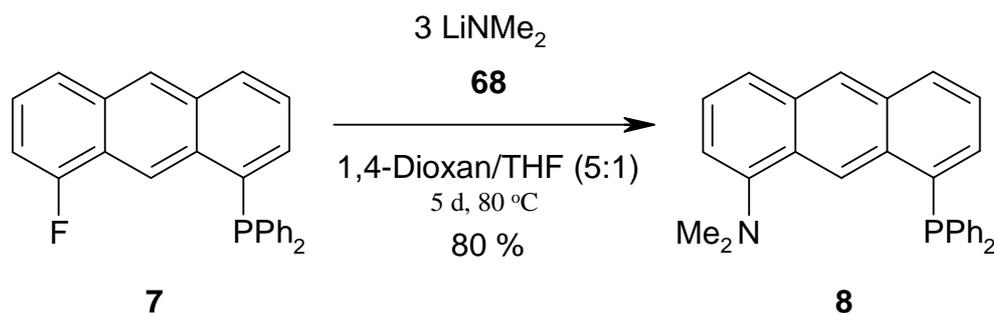


Abb. 17: Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** mit Lithiumdimethylamid **68**.

Im Gegensatz zu der Darstellung des 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracens **7** erforderte diese Reaktion eine lange Rückflusszeit, da der zweite Substitutionsschritt mit Lithiumdimethylamid **68** zum 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** sehr langsam verläuft. So konnte in einem Vorversuch mit einem Eduktverhältnis von einem Teil 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** zu 2 Teilen Lithiumdimethylamid **68** und einer Reaktionszeit von 10 Stunden bei 110 °C in dem Rohprodukt nur ein geringer Anteil (ca. 20 %) der gewünschten Verbindung **8** mittels Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deckte sich mit den Erkenntnissen, die in Kapitel 2.8 bei der Synthese von



## 2.7 Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen (9)

Vor kurzem wurde erstmals über die Darstellung von 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **71** berichtet [35]. Hierbei machte man sich den Umstand zu Nutze, dass die Umsetzung von 4,5-Difluoracridin **72** sogar mit einem Überschuss an Lithiumpyrrolidid **73** in Pyrrolidin als Lösemittel nicht zu dem erwarteten 4,5-Bis(pyrrolidino)acridin **74** führte. Als Produkt dieser nucleophilen Substitution konnte nahezu ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **75** erhalten werden. Durch Reaktion von **75** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** wurde schließlich der gemischte dreizählige (NNP)-Ligand **71** erhalten (Abb. 19).

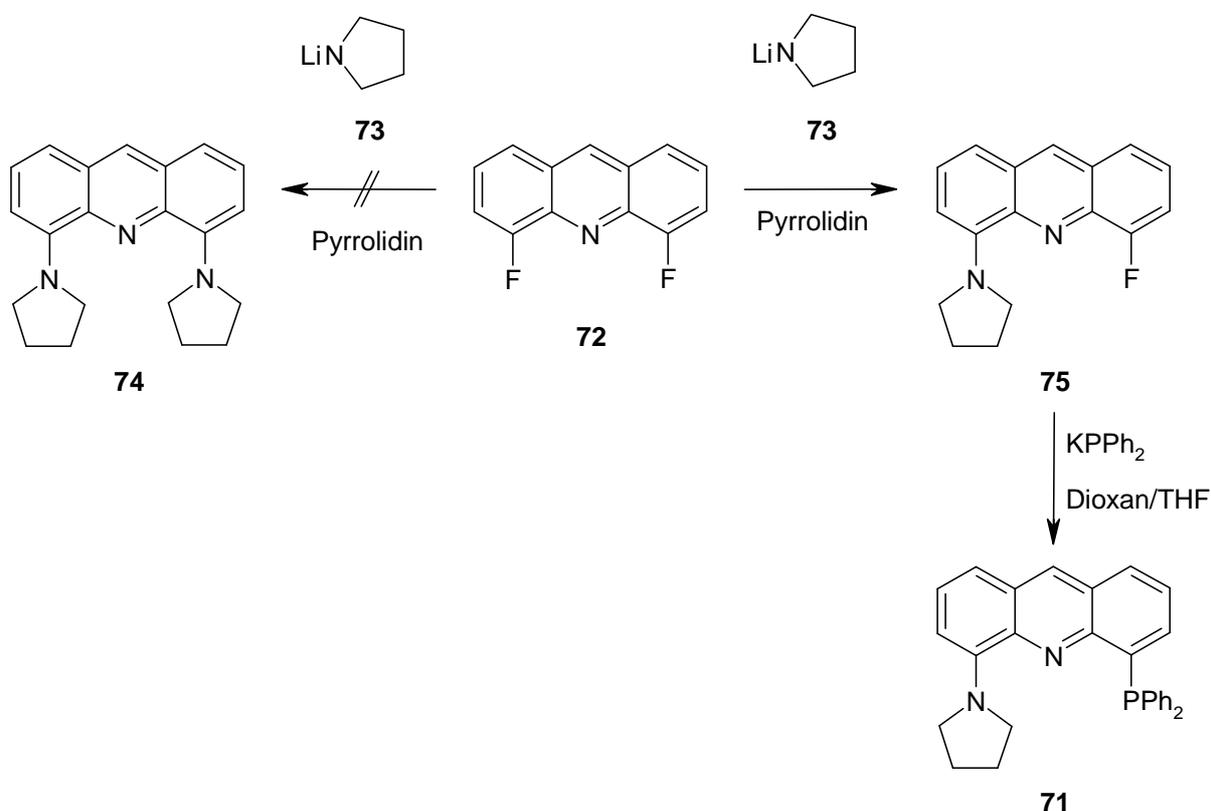


Abb. 19: Darstellung von 4-Fluor-5-pyrrolidinoacridin **75** und 4-Diphenylphosphino-5-pyrrolidinoacridin **71** [35].

Im Gegensatz zu der Substitution der Acridin-Verbindung **72** verlief die analoge Reaktion beim 1,8-Difluoranthracen **5** problemlos unter zweifacher Substitution [35]. Die Zugabe von einem achtfachen Überschuss an Lithiumpyrrolidid **73** zu **5** in Pyrrolidin führte ausschließlich zum 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **37**. Um dennoch das monosubstituierte 1-Fluor-8-

pyrrolidinoanthracen **76** zu erhalten, wurde in Anlehnung an die Literatur [35] 1,8-Difluoranthracen **5** mit nur einem Äquivalent Lithiumpyrrolidid **73** umgesetzt. Dieses wurde zuvor durch Zutropfen einer *n*-Butyllithiumlösung in Hexan bei -30 °C zu einem Überschuss an Pyrrolidin gewonnen. Die entstandene Lösung von Lithiumpyrrolidid **73** in Pyrrolidin wurde nun bei Raumtemperatur zu einem Äquivalent der Anthracenverbindung **5** getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 31,5 Stunden bei Rückfluss gerührt und anschließend hydrolysiert. Der entstandene rote Niederschlag bestand jedoch laut Gaschromatographie und GC/MS-Analyse nur zu 6 % aus dem gewünschten Produkt **76**. Das Edukt **5** war in dem Rohprodukt noch mit einem Anteil von 91 % enthalten. In einem weiteren Versuch wurde daraufhin 1,8-Difluoranthracen **5** mit 2 Äquivalenten Lithiumpyrrolidid **73** unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Hierbei ergab sich wiederum ein Produktgemisch, in dem **76** mit einem Anteil von 51 % am Rohprodukt durch Gaschromatographie und GC/MS-Messung nachgewiesen werden konnte. Mit einem Anteil von 40 % war erneut **5** vertreten. Das Produkt der zweifachen Substitution 1,8-Bis(pyrrolidino)anthracen **37** war in dem Rohprodukt mit einem Anteil von 1 % enthalten (Abb. 20).

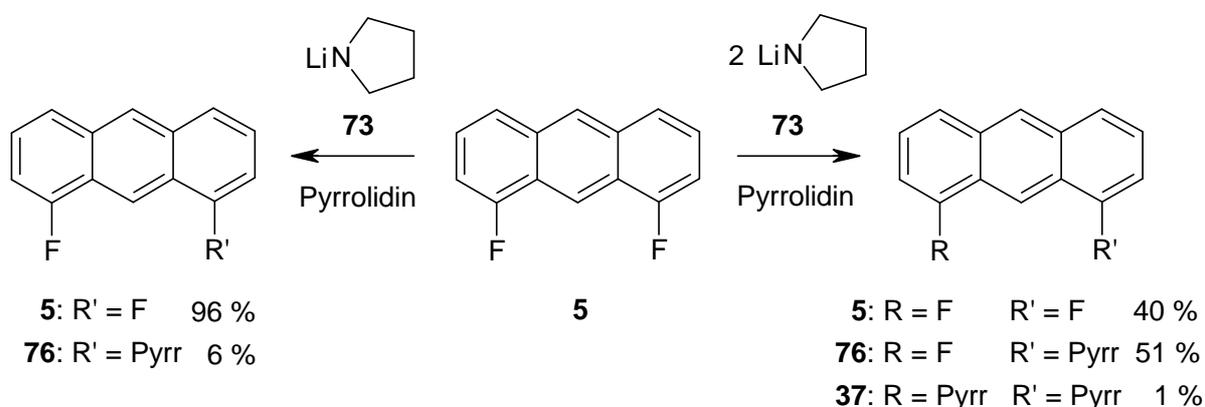


Abb. 20: Versuche zur Darstellung von 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracen **76** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Lithiumpyrrolidid **73**.

Eine einfache Darstellung des 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracens **76** ist somit, wie auch im Falle des 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracens **7**, nicht möglich. Vielmehr muss hier das gewünschte Zwischenprodukt **76** ebenfalls durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen vor der zweiten Substitutionsreaktion abgefangen werden. Die Darstellung des Monosubstitutionsproduktes **76** erbringt somit keine Vorteile gegenüber einer Synthese des Zwischenproduktes **7**. Eine entsprechende Versuchsreihe zur Ermittlung günstiger

Reaktionsparameter wurde deshalb im Verlauf dieser Arbeit nicht durchgeführt. Statt dessen wurde das monosubstituierte Zwischenprodukt **7** als Edukt zur Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** ausgewählt. Dazu wurde zunächst durch Zugabe von *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einem Überschuss an Pyrrolidin das Lithiumpyrrolidid **73** hergestellt. Die so erhaltene Lösung von **73** in Pyrrolidin wurde dann bei Raumtemperatur im Überschuss zu festem 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** getropft. Das schon bei der Reaktion zum Lithiumamid **73** überschüssige Pyrrolidin diente hierbei als Lösemittel der Reaktion. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 21).

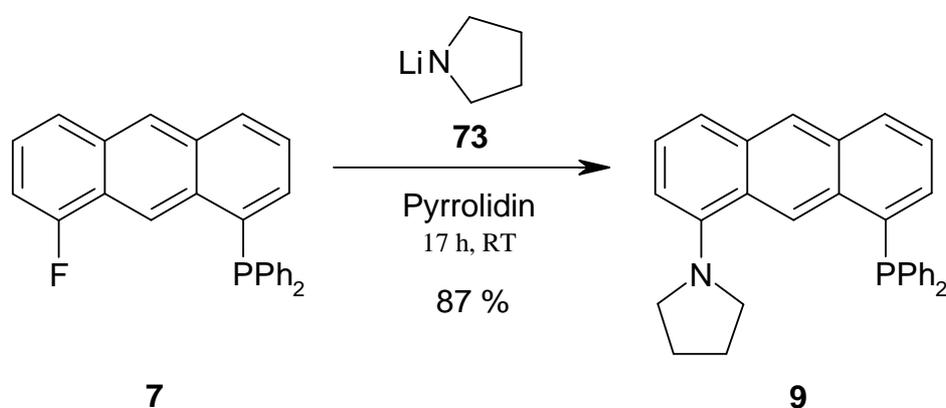


Abb. 21: Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** mit Lithiumpyrrolidid **73**.

Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation in 2-Methoxyethanol konnte 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** (Smp. =  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in Form gelblicher Kristalle mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die Molekülstruktur des Liganden **9** ermittelt werden (Abb. 22).

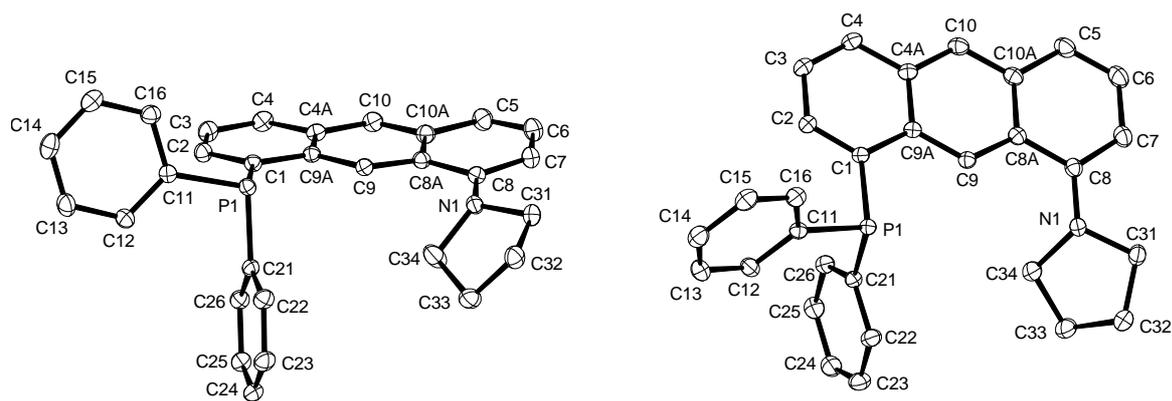


Abb. 22: Röntgenstrukturanalyse von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

Wie vermutet, ähnelt die Kristallstruktur des 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracens **9** sehr der Struktur von **8**. Wie bei dieser liegen auch hier das Phosphor- bzw. Stickstoffatom in der Anthracenebene. Anhand der Struktur können Packungseffekte im Kristall vermutet werden. So lässt sich mit ihnen die Positionierung der beiden freien Elektronenpaare der Verbindung **9** auf der selben Seite der Anthracenebene erklären. Während beim Phosphoratom die tetraedrische Geometrie gut zu erkennen ist, ist diese beim Stickstoffatom deutlich abgeschwächt. Vergleicht man die Strukturen der Verbindungen **8** und **9** genauer, fällt auf, dass sich eine leichte Veränderung für die Orientierung der beiden freien Elektronenpaare ergeben hat. Auch dieser Unterschied scheint eine Folge des Packungseffektes zu sein.

Erstaunlich ist die im Vergleich zu der Synthese von **8** schnelle Bildung des 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracens **9** durch Reaktion der monosubstituierten Verbindung **7** mit Lithiumpyrrolidid **73** unter sehr milden Bedingungen (vgl. Kap. 2.6). Während für die Umsetzung mit **73** nur 17 Stunden bei Raumtemperatur nötig waren, erforderte die Reaktion mit Lithiumdimethylamid **68** eine Reaktionszeit von 5 Tagen unter Rückfluss. Diese Tatsache ist vor allem auf das polare Lösemittel Pyrrolidin zurückzuführen, das für die Substitutionsreaktion zu der Verbindung **9** verwendet wurde. Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Reaktionszeiten ist der erhebliche Überschuss an **73**, der bei der Reaktion zum 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** verwendet wurde. Während die Darstellung von **8** mit nur 3 Äquivalenten des Lithiumamids durchgeführt wurde, kam bei der Synthese von **9** ein Lithiumamid-Edukt-Verhältnis von 20 zu 1 zum Einsatz. Eine weitere Ursache könnte der stärkere +I-Effekt der Methylengruppen des Pyrrolidinrings sein. Die



Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen und damit verbundenen Eigenschaften der Verbindungen wurde eine Trennung mittels Säulenchromatographie erwogen. Dabei erleichtert die im Vergleich zu den Phosphinen erheblichere Stabilität der Amine gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff diese Aufarbeitungsmöglichkeit. Erste Trennungsversuche durch Anwendung der Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: Toluol/Essigester 10:1 und 20:1; Essigester/*n*-Hexan 1:1 und 1:2; Cyclohexan/Toluol 1:1 und 3:1; Essigester) schlugen jedoch durch die Anzahl und Menge der Nebenprodukte fehl. Eine Aufarbeitung mit Hilfe der Säulenchromatographie erscheint deshalb wenig aussichtsreich. Eine Trennung mittels HPLC (**high performance liquid chromatography**) könnte jedoch möglicherweise zum gewünschten Ergebnis führen.

### 2.8.1 Substitution von 1,8-Difluoranthracen (**5**) mit Alkalimetallamiden

Für Kaliumamide sollten im Allgemeinen gegenüber Lithiumamiden die gleichen Vorteile gelten, die schon zu der Verwendung von Kaliumphosphiden geführt haben (vgl. Kap. 2.4.1). So muss Lithiumdimethylamid **68** für die Monosubstitution des 1,8-Difluoranthracens **5** schon in einem leichten Überschuss von 2 zu 1 eingesetzt werden. Eine gezielte Darstellung des 1,8-Bis(dimethylamino)-anthracens **36** erfordert sogar ein Verhältnis von **68** zu dem Anthracenderivat **5** von 12 zu 1 [49]. Eine Anwendung von Kaliumamiden analog zu den Substitutionen unter Verwendung der Kaliumphosphide als nucleophile Reagenzien erscheint deshalb sinnvoll.

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Kaliumamiden ist die Reaktion der entsprechenden Amine mit elementarem Kalium. BERGSTROM et al. [50] berichteten in diesem Zusammenhang von einer Kaliumdiphenylamid-Synthese in flüssigem Ammoniak. Eine weitere interessante Reaktion wurde von ROBKAMP beschrieben [51]. Ihr gelang die Umsetzung von Anilin-Derivaten mit Kaliumhydrid in THF. Das entstandene Kaliumanilid lässt eine Übertragung der Reaktion auf Kaliumamide erwarten.

Wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt, wurde beim Einsatz des Lithiumdimethylamids **68** das Auftreten einer Nebenreaktion beobachtet (vgl. Kap. 2.13). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen des käuflich erworbenen Amids **68** die Nebenreaktion ausgelöst oder zumindest beeinflusst haben. Eine Darstellung von **68** durch Reaktion von Dimethylamin in THF mit einer *n*-Butyllithiumlösung könnte hier sinnvoll sein. Das so

synthetisierte Produkt wurde schon zur Darstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **36** verwendet [49]. Von einem Auftreten des Nebenprodukts **77** wird dabei nicht berichtet.

## 2.9 Darstellung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (**6**) mit Kaliumamiden

Aufgrund der Probleme bei dem Abfangen des Monosubstitutionsproduktes **6** aus der zweifachen Substitutionsreaktion und der anschließend erforderlichen Isolierung wurde eine bessere Darstellungsmethode für **6** gesucht. Idealerweise sollte dabei das Nucleophil ausschließlich an einem der beiden möglichen C-Atome in 1 bzw. 8-Position des 1,8-Difluoranthracens **5** angreifen. Das zweite Fluor-Atom sollte demgegenüber z. B. durch eine reversible Koordination mit einem Metall vor einer zweiten Substitution geschützt werden. SINGARAM et al. machten in dieser Hinsicht eine interessante Entdeckung. Sie untersuchten die Reduktionsfähigkeit von Lithium(dialkylamino)borhydriden **78** im Vergleich zu der des Lithiumaluminiumhydrids [52-54]. Dabei stellten sie fest, dass Verbindungen vom Typ **78** in einer Tandem-Reaktion sowohl reduzierend als auch substituierend wirken können. Als Tandem-Reaktion bezeichnet man dabei eine Klasse von Reaktionen der organischen Chemie, bei denen zwei oder mehrere Reaktionen während eines einzigen Syntheseschrittes ablaufen. So reagiert z. B. Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79** mit *o*-Fluorbenzonnitril **80** unter Reduktion und Substitution direkt zu *o*-Dimethylaminobenzylamin **81** [52] (Abb. 24). Dabei spielt eine vorhergehende Koordination des Tandem-Reagenzes **79** an das Stickstoff-Atom des *o*-Fluorbenzonnitrils **80** vermutlich eine entscheidende Rolle. Eine Reduzierung oder Substitution von Fluorbenzol **82** konnte jedenfalls in keinem Fall beobachtet werden.

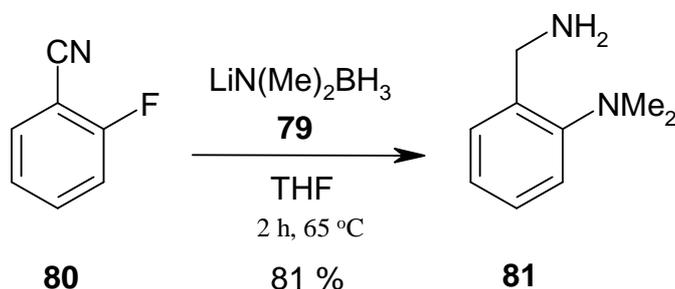


Abb. 24: Darstellung von *o*-Dimethylaminobenzylamin **81** in einer Tandem-Reaktion durch Umsetzung von *o*-Fluorbenzonnitril **80** mit Lithium-N,N-dimethylamino)borhydrid **79** nach SINGARAM et al. [52].

Es war nun zu überprüfen, ob bei einer Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit dem Borhydrid **79** ebenfalls eine solche Koordination und eine damit verbundene Substitution eintrat. Eine Reduzierung von **5** war dabei unerwünscht. In Analogie zu der Literatur [52] wurde zu einer Lösung des Boran-Dimethylamin-Komplexes **83** in frisch getrocknetem und destilliertem THF eine *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan bei 0 °C langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 0 °C gerührt wurde und sich anschließend nach Entfernen des Kältebades langsam auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurde es im Überschuss zu einer Lösung aus 1,8-Difluoranthracen **5** in THF getropft. Die entstandene schwarze Lösung wurde für 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit Salzsäure versetzt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Dadurch wurde zum einen überschüssiges Borhydrid in Borsäure überführt und zum anderen eine Isolierung des Produkts **6** ermöglicht. Die Protonierung der Amino-Gruppe von **6** machte diese wasserlöslich, so dass störende hydrophobe Verunreinigungen durch die Extraktion entfernt werden konnten. Das Produkt **6** verblieb demgegenüber in der wässrigen Phase. Diese wurde abgetrennt und mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Durch die Deprotonierung wurde die Wasserlöslichkeit der Amino-Verbindung **6** wieder herabgesetzt und **6** konnte mit Diethylether aus der wässrigen Lösung extrahiert werden. In der organischen Phase war dementsprechend 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** zwar als Hauptprodukt enthalten, konnte jedoch mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung nur mit einem mäßigen Anteil von 51 % am Rohprodukt nachgewiesen werden (Abb. 25).

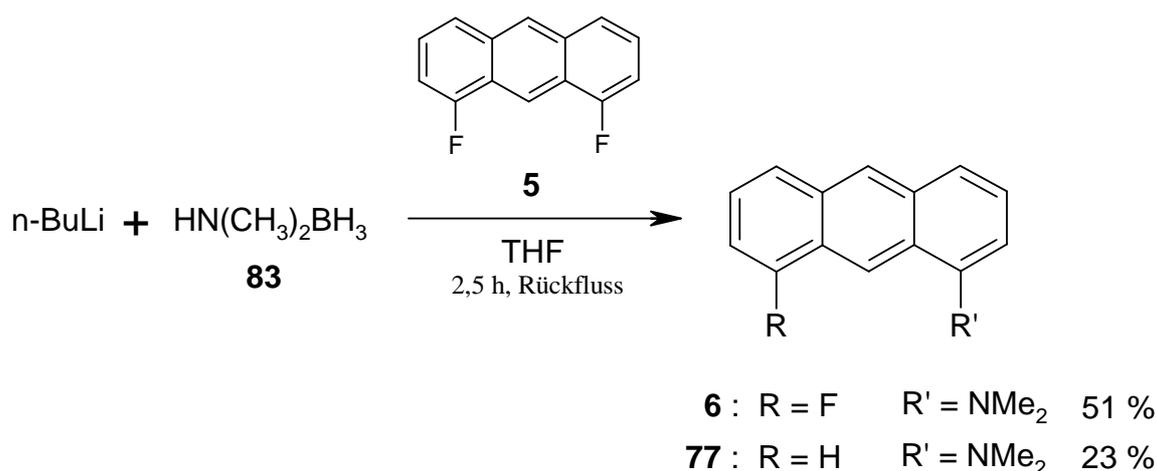


Abb. 25: Darstellung von 1-Fluor-8-Dimethylaminoanthracen **6** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79** aus der Reaktion von *n*-Butyllithium mit dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83**.

Die Bildung des Produkts **6** zeigt, dass die von SINGARAM et al. als Voraussetzung für die Reaktion vermutete Koordination des Reagenzes **79** auch an dem Fluor-Substituenten der Verbindung **5** möglich ist. Im Gegensatz zu der Darstellung des *o*-Dimethylaminobenzylamins **81** erfolgte die Reaktion mit der 1,8-Difluorverbindung **5** jedoch trotz Abwesenheit von Nitril-Gruppen nicht annähernd quantitativ zu dem entsprechenden Substitutionsprodukt **6** [52]. Vielmehr trat bei der Reaktion mit 1,8-Difluoranthracen **5** auch eine Reduktion von **5** auf. So konnte erneut 1-Anthryldimethylamin **77** mittels Gaschromatographie und GC/MS-Analyse als Nebenprodukt dieser Reaktion mit einem Anteil von 23 % nachgewiesen werden (vgl. Kap. 2.8). Auf die Entstehung dieses Nebenproduktes wird in Abschnitt 2.13 genauer eingegangen. Weiterhin waren in dem Rohprodukt eine Vielzahl weiterer Nebenprodukte vorhanden, die aufgrund ihrer geringen Menge jedoch nicht identifiziert werden konnten.

Anhand der Analysenergebnisse wird klar, dass das Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79** hier nicht nur als Substitutionsreagenz wirkt. Entsprechend seiner Funktion als Tandemreaktionsreagenz tritt bei der Umsetzung mit 1,8-Difluoranthracen **5** gleichzeitig, wenn auch in geringerem Maß, seine reduzierende Wirkung auf. Aufgrund der Ähnlichkeit der reduzierten Verbindung **77** zu der Verbindung **6** erschien eine Trennung der beiden Verbindungen als äußerst schwierig. Der Versuch einer Isolierung des gewünschten Produktes **6** aus dem Rohprodukt wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen. Besonders hervorzuheben ist bei der Reaktion mit Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79** jedoch die Tatsache, dass nur eine kurze Reaktionszeit benötigt wurde und die Bildung des Disubstitutionsproduktes **36** trotz eines großen Überschusses an **79** völlig ausblieb. Weitere Versuche mit Boran-Dimethylamin-Komplexen erschienen daher vielversprechend.

Das Ziel weiterer Bemühungen musste eine Senkung des Reduktionspotentials bzw. eine Erhöhung des Substitutionspotentials des Aminoborhydrids **78** sein. Aufgrund ihrer höheren Reaktivität bei Substitutionen stellten Kaliumverbindungen hier eine interessante Alternative dar (vgl. Kap. 2.4.1). Die Zunahme des harten Charakters gegenüber Lithiumverbindungen sollte dabei zu einer Reaktivitätserhöhung für die Substitution führen. Dieses Verhalten wurde auch schon für die Aminoborhydride **78** beschrieben. So wurde 1-Iododecan **84** wie erwartet von Lithium-N,N-pyrrolidinoborhydrid **85** zu *n*-Decan **86** reduziert (Abb. 26) [53]. Eine entsprechende Reaktion mit dem härteren Natrium-N,N-dimethylaminoborhydrid **87** ergab hingegen das S<sub>N</sub>2-substituierte Produkt 1-Dimethylaminodecan **88** [55]. Versuche zu den

entsprechenden Reaktionen mit Kalium-N,N-dimethylaminoborhydriden **89** waren nicht bekannt. Eine Untersuchung schien jedoch erfolgsversprechend.

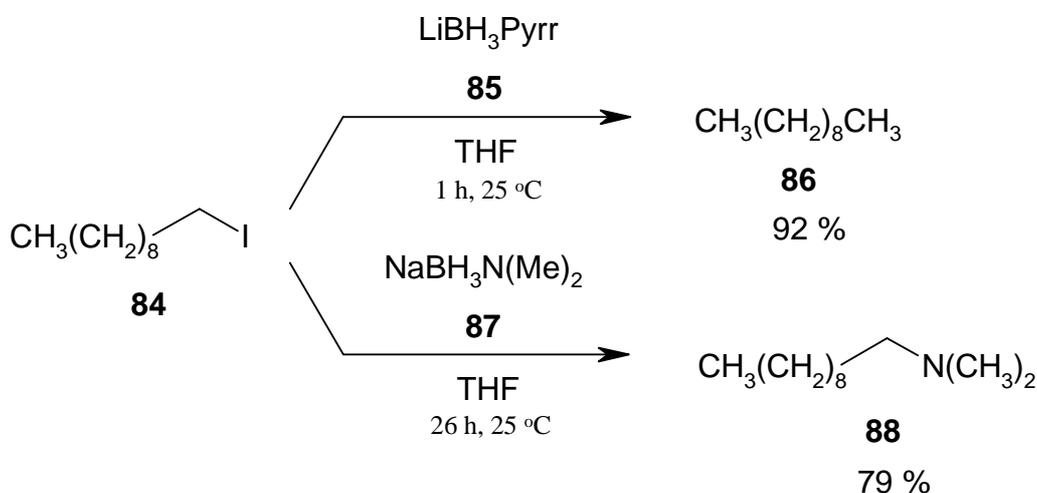


Abb. 26: Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1-Iododecan **84** mit Lithium-N,N-pyrrolidinoborhydrid **85** bzw. Natrium-N,N-dimethylaminoborhydrid **87** [53, 55].

Die Darstellung des Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrids **89** sollte durch Umsetzung von Kaliumhydrid mit einem leichten Überschuss an dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83** erfolgen. Dazu wurden beide Substanzen in THF bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt. Starke Wasserstoffentwicklung beim Zusammengeben zeigte dabei ein sofortiges Eintreten der Reaktion an. Die entstandene Suspension wurde langsam zu einer Lösung von 1,8-Difluoranthracen **5** in THF getropft. Schon beim Eintropfen entstand eine schwarz-braune Lösung, die sich nach 26 stündigem Rühren bei 40 °C dunkelrot verfärbte. Die Aufarbeitung erfolgte, wie im Fall der Reaktion mit Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79**, durch Hydrolyse mit wässriger Salzsäure und anschließendes mehrmaliges Ausschütteln mit Diethylether. Die organischen Phasen wurde abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde stark alkalisch gemacht und erneut mehrmals mit Diethylether extrahiert. Nach Abtrennung und Vereinigung der organischen Phasen wurde nun die wässrige Phase verworfen. Eine Untersuchung der so erhaltenen organischen Phase mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung zeigte einen Anteil des 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracens **6** von 46 % am Produktgemisch an (Abb. 27). Mit einem Anteil von 34 % konnte auch bei dieser Reaktion eine reduzierte Verbindung nachgewiesen werden. Hierbei handelte es sich jedoch nicht um **77**, sondern um 1-Fluor-8-dimethylamino-9,10-dihydroanthracen **90**.

Den restlichen Anteil des Produktgemischs bildete eine Vielzahl weiterer Nebenprodukte, die jedoch aufgrund ihrer geringen Menge nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

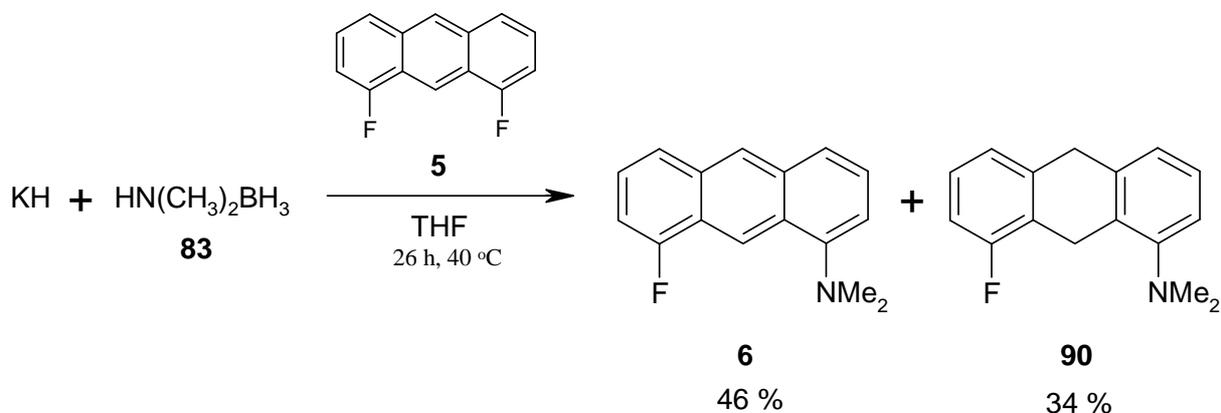


Abb. 27: Darstellung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrid **89** aus der Reaktion von Kaliumhydrid mit dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83**.

Das erhaltene Produktgemisch stellt gegenüber dem durch Reaktion mit Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79** erhaltenen keinen Vorteil dar. Auch hier scheint eine Isolierung des gewünschten Produktes **6** schwierig. Der Grund für die Reduzierung zu der Verbindung **90** liegt bei dieser Reaktion möglicherweise an einer unvollständigen Bildung des Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrids **89** bzw. an der Gegenwart von Kaliumhydrid während der Reaktion. Obwohl der Boran-Komplex **83** bei der Darstellung von **89** gegenüber dem Kaliumhydrid im Überschuss vorhanden war, spricht das Vorliegen einer Suspension für überschüssiges und nicht verbrauchtes Kaliumhydrid.

Um das Problem der unvollständigen Umsetzung mit Kaliumhydrid zu lösen, war eine Darstellung des Kaliumaminoborhydrids **89** auf anderem Wege nötig. Eine quantitative Darstellung von **89** wird von KELLER beschrieben [56]. Dabei wird der Boran-Dimethylamin-Komplex **83** mit elementarem Kalium in 1,2-Dimethoxyethan versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Kalium kann am Ende der Reaktion einfach als Brocken aus der Reaktionslösung entfernt werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels liegt reines Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrid **89** als weißes Pulver vor, das unter Argonatmosphäre über einen Zeitraum von mehreren Monaten problemlos gelagert werden kann. Das so hergestellte Borhydrid **89** wurde zu einer Lösung von 1,8-Difluoranthracen **5** in

einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 26 Stunden bei 40 °C gerührt und anschließend mit Salzsäure versetzt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Diethylether wurden die organischen Phasen abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde stark alkalisch gemacht und erneut mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Nach Abtrennung und Vereinigung der organischen Phasen wurde nun die wässrige Phase verworfen. Die so erhaltene organische Phase wurden bis zur Trockne im Vakuum eingengt. 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** wurde auf diese Weise nebenproduktfrei als rötliches Pulver mit einer Ausbeute von 30 % gewonnen (Abb. 28).

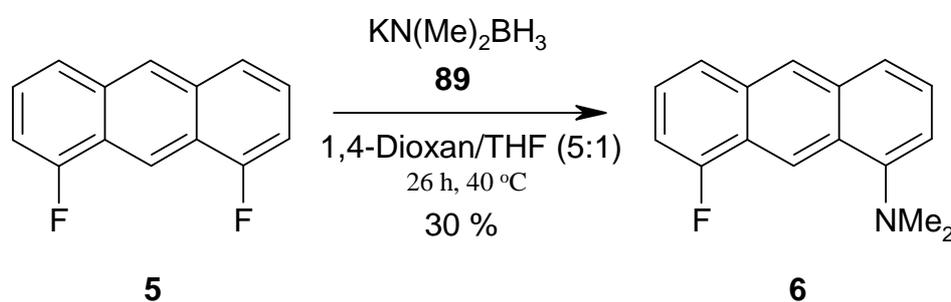


Abb. 28: Darstellung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** durch Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrid **89** aus der Reaktion von Kalium mit dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83**.

Trotz seiner nur mäßigen Ausbeute besticht dieses Darstellungsverfahren durch die Abwesenheit störender Nebenprodukte. Eine weitere Aufarbeitung ist so nicht zwingend erforderlich. Vielmehr kann das erhaltene Produkt problemlos als Ausgangssubstanz zur Darstellung unterschiedlich substituierter Verbindungen eingesetzt werden (vgl. Kap. 2.10). Zudem ist eine Ausbeuteerhöhung der oben beschriebenen Synthese leicht möglich. Die beim sauren Extrahieren abgetrennte organische Phase beinhaltet nämlich als überwiegenden Bestandteil das Edukt **5** und in geringer Menge auch das Produkt **6**, wie eine Untersuchung dieser Phase mittels Gaschromatographie und GC/MS zeigte. Somit kann der, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene, Feststoff erneut mit dem Substitutionsreagenz **89** umgesetzt werden. Eine Optimierung der Ausbeute durch Wiedereinsetzen des unumgesetzten Edukts wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Bei der Darstellung des 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracens **6** mittels Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrid **89** konnte keine Bildung des Disubstitutionsprodukts **36** beobachtet werden.

Dieses Verhalten wird auf das eingangs erwähnte und für das Ablaufen der Reaktion notwendige Koordinationsverhalten des Dialkylaminoborhydrid **78** bzw. **89** zurückgeführt. Während im Falle des *o*-Fluorbenzonnitrils **80** das Borhydrid **78** an das Stickstoffatom koordinieren konnte, so ist bei der Verwendung von 1,8-Difluoranthracen **5** eine Koordination von **89** an ein Fluoratom möglich. Nach Ablauf der Substitution könnte die Koordination des Borans an dem Amin bzw. dem noch vorhandenen Fluor bestehen bleiben (Abb. 29). Auf diese Weise wird weiteren Substitutionsreagenzien die Möglichkeit zur Koordination an das Amin genommen und gleichzeitig das Fluoratom abgeschirmt. Das Eintreten einer zweiten Substitution an der Verbindung **6** wird so verhindert. Die gegenüber dem Lithiumamid erhöhte Reaktivität der Kaliumverbindung bei einer Substitution an den Kohlenstoffen in 1- und 8-Position des Anthracengerüsts (vgl. Kap. 2.4.1) führt zudem möglicherweise dazu, dass aufgrund der bevorzugt ablaufenden Substitutionsreaktion eine Reduktion zum 1-Anthryldimethylamin **77** unterdrückt wird.

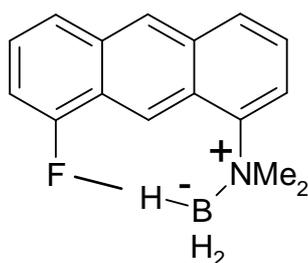


Abb. 29: Verhinderung einer zweiten Substitution durch Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrid **89** bei der Darstellung des 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracens **6**.

### 2.10 Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (**8**) ausgehend von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (**6**)

Der (NCP)-Pincer-Ligand **8** konnte schon zuvor aus 1,8-Difluoranthracen **5** über die Zwischenstufe 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** durch Umsetzung mit Lithiumdimethylamid **68** dargestellt werden (vgl. Kap. 2.5 und 2.6). Andererseits sollte die Herstellung der Verbindung **8** auch durch die umgekehrte Reihenfolge der nucleophilen Substitution von 1,8-Difluoranthracen **5** möglich sein. Hierzu wurde das aus **5** und Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrid **89** dargestellte 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** (vgl. Kap. 2.9) in 1,4-Dioxan gelöst und mit einem Überschuss an Kaliumdiphenylphosphid **62** in THF versetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden dabei so gewählt, dass in der Reaktionslösung das

Verhältnis von 1,4-Dioxan zu THF 5 zu 1 betrug. Die Lösung wurde für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von dunkelgrün zu rot änderte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und die wässrige Lösung mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Anschließend wurde die alkalische Lösung mit Diethylether extrahiert. Durch Abdampfen des Lösemittels der vereinigten organischen Phasen konnte 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** als gelber Feststoff mittels GC/MS-Messung identifiziert und mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden (Abb. 30).

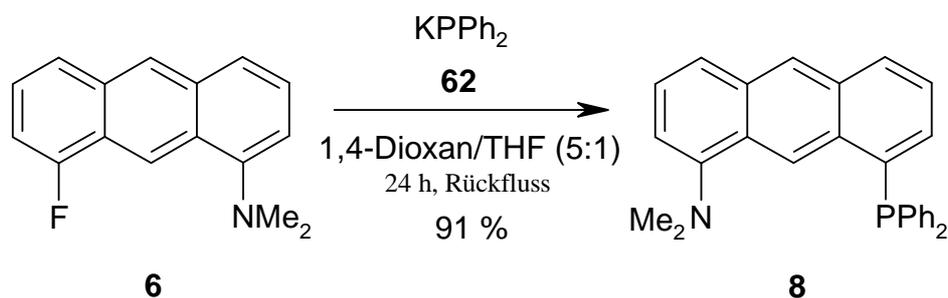


Abb. 30: Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**.

Als Nebenprodukt konnte bei dieser Darstellung des Liganden **8** nur Diphenylphosphin nachgewiesen werden, das aus überschüssigem Kaliumdiphenylphosphid **62** entstanden ist und leicht im Hochvakuum abgetrennt werden kann (vgl. Kap. 2.11). Somit stellt der Weg über die Aminverbindung **6** eine noch effizientere und leichter durchführbare Methode zur Synthese des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** dar als die in Kapitel 2.6 bereits vorgestellte Reaktion über die Phosphinverbindung **7**. Betrachtet man zudem auch die im Vergleich zu **7** unproblematischere Darstellung des 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracens **6**, so kann die hier beschriebene Syntheseroute zu dem (NCP)-Pincer-Liganden **8** eindeutig als die bessere Wahl bezeichnet werden.

### 2.11 Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen (**10**)

Analog zu dem (NCP)-Pincer-Liganden 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracens **8** sollte 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** ausgehend von dem Zwischenprodukt **6** dargestellt werden. Dazu wurde 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** mit

einem Äquivalent des vorhandenen Lithiumdicyclohexylphosphids **91** in einem Gemisch von 1,4-Dioxan und THF mit einem Verhältnis von 5 zu 1 umgesetzt. Da Lithiumphosphide eine geringere Reaktivität besitzen als Kaliumphosphide (vgl. Kap. 2.4.1), wurde die entstandene dunkelrote Reaktionslösung erst für eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Eine Farbänderung trat dabei jedoch nicht auf. Nach Aufarbeitung mit Wasser wurde die entstandene Suspension mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen bis zur Trockne eingengt (Abb. 31).

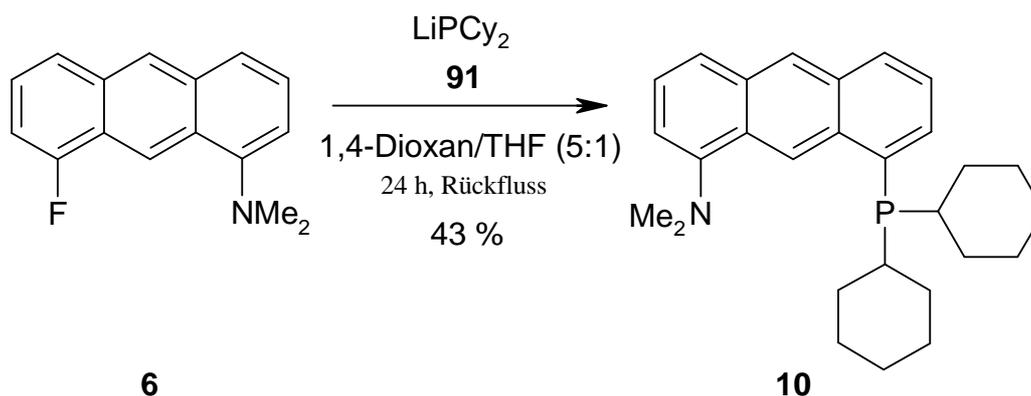


Abb. 31: Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** mit Lithiumdicyclohexylphosphid **91**.

Mit Hilfe der Gaschromatographie und GC/MS-Analyse konnten in dem Rohprodukt neben der gewünschten Verbindung **10** noch Dicyclohexylphosphin (20 %) und 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** (3 %) als Verunreinigungen nachgewiesen werden. Eine Abtrennung beider Substanzen von dem gewünschten Produkt erfolgte im Hochvakuum bei 30 °C durch Sublimation. 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** (Smp. = 137 °C) konnte so mit einer Ausbeute von 43 % der Theorie gewonnen werden.

### 2.12 Versuch zur Darstellung von 1-Dimethylamino-8-di-*iso*-propylphosphinoanthracen (**92**)

Die Darstellung des 1-Dimethylamino-8-di-*iso*-propylphosphinoanthracens **92** sollte analog zu der Synthese des 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracens **10** mit vorhandenem Lithiumdi-*iso*-propylphosphid **93** durchgeführt werden. Dazu wurde die Anthracenverbindung **6** mit einem Äquivalent des Lithiumsalzes **93** versetzt und in einem

1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss gerührt und anschließend nach Abkühlung auf Raumtemperatur hydrolysiert. Die entstandene rötlich-trübe Lösung wurde mehrfach mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und bis zur Trockne eingengt. Eine Analyse des erhaltenen Feststoffs mittel Gaschromatographie und GC/MS-Messung zeigte jedoch, dass eine Umsetzung zu dem gewünschten Produkt **92** nicht stattgefunden hatte (Abb. 32). Lediglich das Edukt **6** konnte nachgewiesen werden.

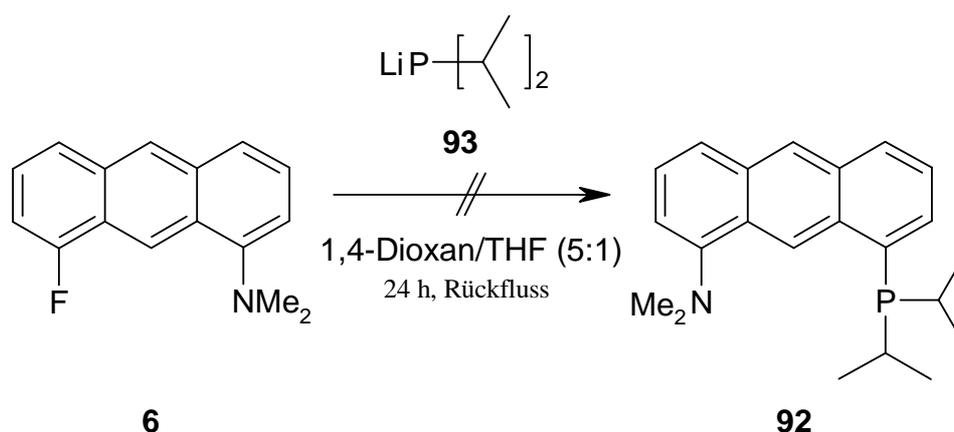


Abb. 32: Versuch zur Darstellung von 1-Dimethylamino-8-di-*iso*-propylphosphinoanthracen **92** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** mit Lithiumdi-*iso*-propylphosphid **93**.

Dieses Ergebnis überrascht. Eine sterische Hinderung der Substitution durch die Dimethylamino-Gruppe kann ausgeschlossen werden. Die Vermutung, das Lithiumdi-*iso*-propylphosphid **93** könnte sich im Verlauf der Lagerung zersetzt haben, konnte ebenfalls nicht bestätigt werden. Die Umsetzung von **93** mit **5** verlief problemlos zu dem 1,8-Bis(di-*iso*-propylphosphino)anthracen **33**. Eine mögliche Erklärung könnte der  $\sigma$ -Donor-Charakter des Amins bieten. Durch diesen wird die Elektronendichte im Anthracengerüst erhöht und somit eine nucleophile Substitution erschwert. Während der stärkere +I-Effekt der Cyclohexyl-Gruppen die Nucleophilie des Phosphids **91** erhöht und so eine Substitution ermöglicht (vgl. Kap. 2.11), reicht dazu der geringere +I-Effekt der *iso*-propyl-Gruppen von **93** nicht aus. Eine Substitution des Fluors durch Lithiumdi-*iso*-propylphosphid **93** zum 1-Dimethylamino-8-di-*iso*-propylphosphinoanthracen **92** kann somit nicht stattfinden.



Eine Erklärungsmöglichkeit dieser unerwünschten Nebenreaktion wäre ein eventuelles Vorhandensein von Lithiumhydridspuren, die im käuflich erworbenen Lithiumdimethylamid **68** enthalten sein könnten. Auch die in einer verunreinigten Gaschromatographie-Säule enthaltenen Übergangsmetallverbindungen könnten in Verbindung mit Wasserstoff als Trägergas zu einer partiellen Hydrogenolyse der aromatischen C-F-Bindung geführt haben. Es ist jedoch auch schon seit langem bekannt, dass Lithiumdi-*iso*-propylamid **94** bei Umsetzung mit Halogenaromaten durch Hydridübertragung eine Reduktion unter Abspaltung des Halogens hervorruft. So wird beispielsweise durch Umsetzung von *o*-Bromanisol mit **94** in Ether die Bildung von Anisol beobachtet [57]. Dafür wird von BENKESER et al. ein sechsgliedriger Übergangszustand vorgeschlagen, der auch schon von ROßKAMP zur Erklärung der Bildung von 1-Di-*iso*-propylaminoanthracen **95** durch Umsetzung von 1-Fluor-8-di-*iso*-propylaminoanthracen **96** mit Lithiumdi-*iso*-propylamid **94** verwendet wurde (Abb. 34) [35]. In analoger Weise könnte Lithiumdimethylamid **68** bei der Reduktion von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** zu 1-Anthryldiphenylphosphin **69** sowie bei der Umsetzung von 1,8-Difluoranthracen **5** zu 1-Fluoranthracen **97** bzw. 1-Anthryldimethylamin **77** eine Rolle spielen. Dem sechsgliedrigen Übergangszustand geht dabei die Koordination eines Halogensubstituenten des Aromaten durch das Metallatom voraus. Abschließend findet die Übertragung eines Wasserstoffs in  $\alpha$ -Position statt.

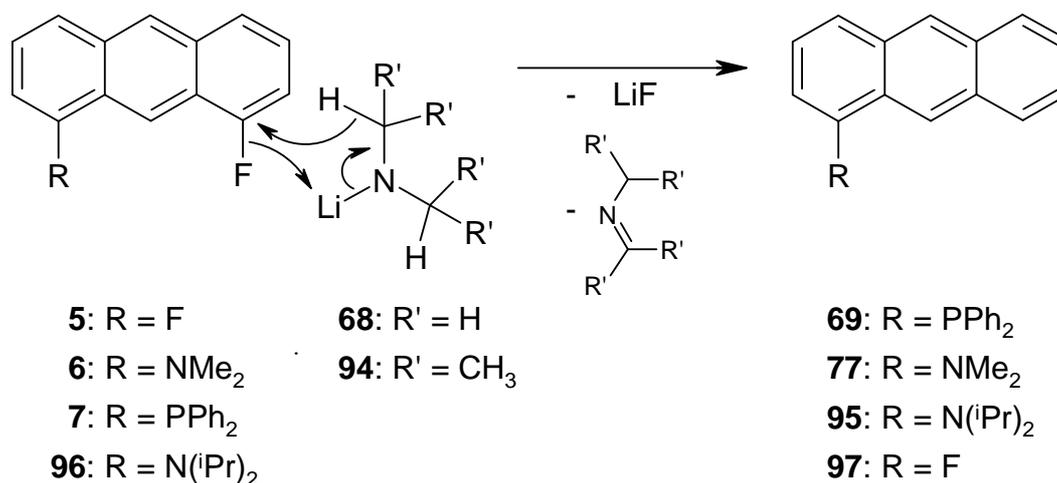


Abb. 34: Mechanismus zum Halogen-Wasserstoff-Austausch mit Lithiumdi-*iso*-propylamid **94** [35] bzw. Lithiumdimethylamid **68**.

Als weitere Beispiele für Hydridübertragungen mit Lithiumdi-*iso*-propylamid **94** sind die Reduktion von Carbonylverbindungen wie Heptyltrifluormethylketon zum resultierenden

Alkohol in Hexan [58] sowie die Reduktion aktivierter Olefine zu den entsprechenden Alkylverbindungen in THF [59] zu erwähnen. Eine endgültige Aufklärung dieser Nebenreaktion konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden und bleibt somit späterer Forschung vorbehalten.

#### **2.14 Diskussion der Substitutionsgeschwindigkeit bei der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracens (8)**

Bei dem Vergleich der einzelnen Reaktionen beider Syntheserouten zur Darstellung von **8** fällt die unterschiedliche Substitutionsgeschwindigkeit sowohl bei Verwendung des Kaliumdiphenylphosphids **62** und des Lithiumdimethylamids **68** als auch bei dem ersten und zweiten Substitutionsschritt auf. In allen Fällen ist die Reaktion mit dem Kaliumphosphid **62** im Vergleich zu der Reaktion mit Lithiumdimethylamid **68** schneller. Die Ursache für die größere Substitutionsgeschwindigkeit des Kaliumdiphenylphosphids **62** kann u. a. in dessen größerem ionischen Bindungsanteil liegen. Dieser hat eine höhere Reaktivität der Verbindung zur Folge.

Der erste Substitutionsschritt hängt nur von den Eigenschaften der entsprechenden Alkalimetallverbindung ab. Die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution wird auch durch den Substituenten der Erstsitution am Anthracengerüst mitbestimmt. Die Dimethylamino-Gruppe des 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracens **6** besitzt gegenüber dem Diphenylphosphino-Substituenten des 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracens **7** einen weitaus größeren +M-Effekt. Durch diese elektronenschiebende Eigenschaft wird ein nucleophiler Angriff an das Kohlenstoffatom in Position 1 erschwert. Die Substitution des Fluoratoms findet daher im Falle des Liganden **6** langsamer als bei der Verbindung **7** statt.

#### **2.15 Syntheseroute zur Darstellung von (SCS)-Pincer-Liganden**

Zielmolekül als Ligand für die in dieser Arbeit behandelten (SCS)-Pincer-Komplexe ist das 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11**, das in einer zweistufigen Reaktion dargestellt werden kann. Dabei wird im ersten Schritt aus 1,3-Dibrombenzol **98** bzw. 1,3-Difluorbenzol **99** 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** synthetisiert. Im zweiten Schritt wird dieses anschließend mit Schwefelpulver zu dem (SCS)-Pincer-Liganden **11** sulfuriert.

## 2.16 Überblick bekannter Synthesen von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (**100**)

Die ersten Methoden zur Synthese ditertiärer Phosphine mit aromatischen Brückengliedern wurden in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Dabei wurde ausgenutzt, dass beide Halogenatome eines Dihalogenbenzols gegen Lithium austauschbar sind [60]. Durch die Umsetzung einer derartigen Dilithium-Verbindung mit den entsprechenden Chlorphosphinen konnten so 1,4-Bis(diethylphosphino)benzol **101** mit 20 % Ausbeute [61], 1,4-Bis(diphenylphosphino)benzol **102** mit 19 % Ausbeute [62] und P,P,P',P'-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-phenylendiphosphin **103** mit 48 % Ausbeute [63] hergestellt werden (Abb. 35).

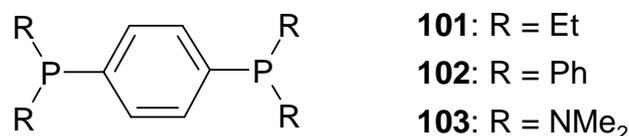


Abb. 35: 1,4-Bis(diethylphosphino)benzol **101**, 1,4-Bis(diphenylphosphino)benzol **102** und P,P,P',P'-Tetrakis(dimethylamino)-*p*-phenylendiphosphin **103**.

Eine Synthese von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** wurde zum ersten Mal 1965 beschrieben. ZORN et al. gingen dabei von der Idee aus, Sulfonatgruppen von mehrfach substituierten Aromaten mit Dialkyl- bzw. Diarylphosphingruppen auszutauschen. Die Reaktion von Dinatrium-1,3-benzoldisulfonat **104** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** ergab das gewünschte Produkt **100** mit einer Ausbeute von 69 % (Abb. 36) [64].

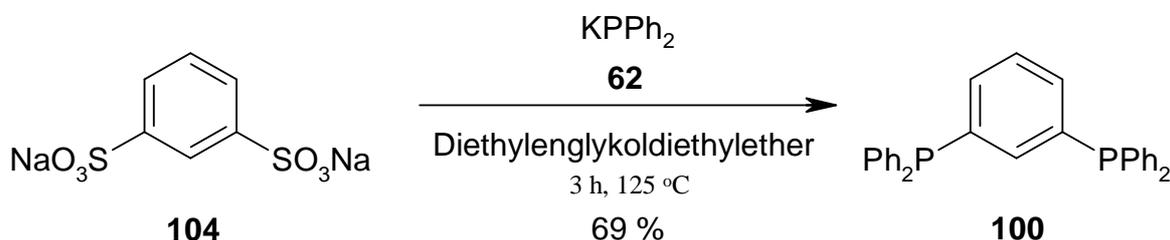


Abb. 36: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **92** durch Umsetzung von Dinatrium-1,3-benzoldisulfonat **96** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** nach ZORN et al. [64].

Ein weiterer Versuch, 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** durch die Reaktion von 1,3-Difluorbenzol **99** mit Natriumdiphenylphosphid **105** in flüssigem Ammoniak herzustellen, führte zu wechselnden Ausbeuten zwischen 35 und 80 % (Abb. 37) [42]. Allerdings ist die Reaktionsführung in flüssigem wasserfreiem Ammoniak aufwendig.

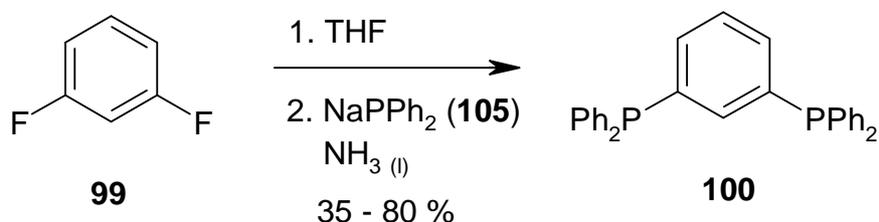


Abb. 37: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** durch Umsetzung von 1,3-Difluorbenzol **99** mit Natriumdiphenylphosphid **105** [42].

Weitere Versuche, die erfolgreiche Darstellung von 1,4-Bis(diphenylphosphino)benzol **102** sowohl über ein Di-Grignard-Reagenz oder eine Dilithium-Verbindung auf 1,3-Bis(phosphino)benzole zu übertragen, zeigten jeweils nur mäßige Erfolge. Aus diesem Grund stellten BALDWIN et al. eine zweistufige Synthese zur Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** vor [65]. Dabei wurde zuerst 1,3-Dibrombenzol **98** mit einem Äquivalent Magnesium zu 3-Bromphenyl-magnesiumbromid umgesetzt, dessen anschließende Reaktion mit Chlordiphenylphosphin **106** das 3-Bromphenyldiphenylphosphin **107** in nur 31 % Ausbeute ergab (Abb. 38). Das Bromatom dieser einfach substituierten Verbindung wurde in einem zweiten Schritt mittels *n*-Butyllithium durch Lithium ausgetauscht und zur Reaktion mit Chlordiphenylphosphin **106** gebracht. Eine genaue Angabe zur Gesamtausbeute dieser zweistufigen Reaktion wird jedoch von den Autoren nicht gegeben.

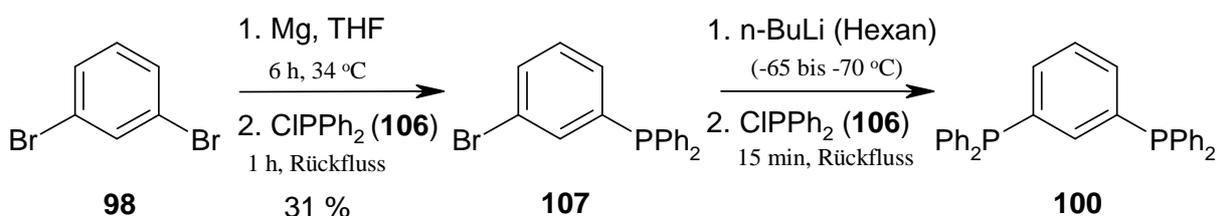


Abb. 38: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** in einer zweistufigen Reaktion nach BALDWIN et al. [65].

### 2.17 "In-situ"-Grignard-Verfahren

Wie die Arbeit von BALDWIN et al. [65] zeigt, ist die Darstellung des 1,8-Bis(diphenylphosphino)benzols **100** über die entsprechende Di-Grignard-Verbindung mit anschließender Reaktion mit Chlordiphenylphosphin **106** wenig ergiebig. Einen Grund dafür könnten die häufig bei der Darstellung von Di-Grignard-Verbindungen auftretenden und die Oberhand gewinnenden Kupplungsreaktionen darstellen [66]. Abhilfe kann hierbei besonders "aktives" Magnesium, wie das Rieke-Magnesium [67] oder das Magnesium-Anthracen [68], schaffen. Hiermit ist die Darstellung aromatischer und bis-benzylischer Magnesiumorganoverbindungen in präparativ befriedigender Ausbeute möglich. Die weitere Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung mit Halogenphosphanen stellt jedoch erneut ein Problem dar. Gerade wegen des Metall-Halogen-Austauschs ist hierbei eine Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen möglich, die eine präparative Anwendung erschweren.

Eine Alternative kann in solchen Fällen das wenig bekannte "in-situ"-Grignard-Verfahren bieten. Dieses, vom einfachen präparativen Standpunkt aus sehr attraktive, "Eintopf"-Verfahren wurde erstmals von BARBIER zur Synthese von Alkoholen aus Halogeniden und Carbonylverbindungen angewandt (Abb. 39) [69, 70].

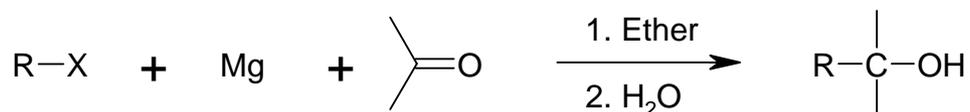


Abb. 39: "Eintopf"-Verfahren zur Synthese von Alkoholen nach BARBIER [69, 70].

Eine Bedingung für einen erfolgreichen Einsatz dieser Methode ist eine schnellere Reaktion des Magnesiums mit der organischen Halogenkomponente als mit dem Keton. Im Gegensatz zur üblichen Arbeitsweise von GRIGNARD [71] entsteht die magnesiumorganische Zwischenstufe **108** nicht in höherer Konzentration, sondern wird sofort nach ihrer Bildung durch Reaktion mit dem Keton abgefangen. Dadurch wird eine Reaktion der Grignard-Verbindung **108** mit der organischen Halogenkomponente (Wurtz-Kupplung) weitgehend verhindert (Abb. 40).

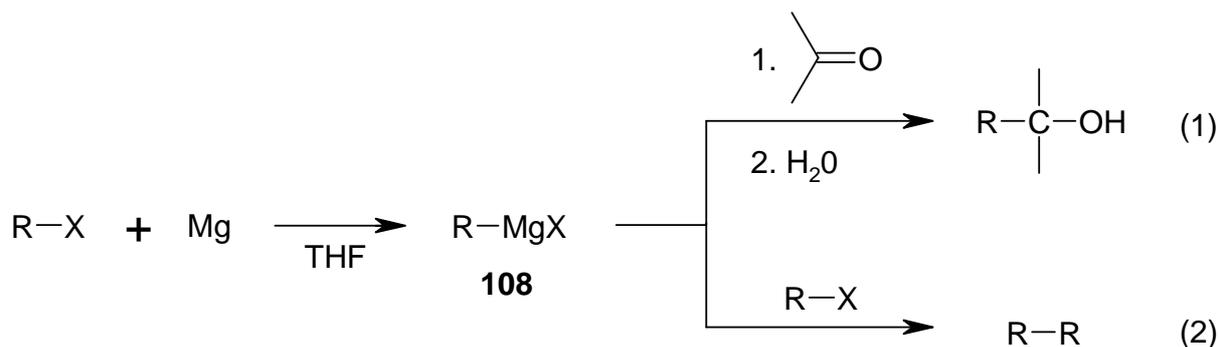


Abb. 40: Grignard-Reaktion (1) und Wurtz-Kupplung (2) als Konkurrenzreaktionen.

Wenn die Wurtz-Kupplung als Nebenreaktion vermieden werden kann, ist das einstufige Verfahren mit der Möglichkeit, das Zwischenprodukt "in-situ" durch das Substrat abzufangen, der gewöhnlichen Grignard-Reaktion überlegen. Daher findet das "in-situ"-Verfahren z. B. bei der Darstellung von Allyl- und Benzyl-Grignard-Verbindungen Verwendung [72]. Durch sie kann die Wurtz-Kupplung, die bei der zweistufigen Prozessführung häufig als Hauptreaktion auftritt, zurückgedrängt werden.

Weitverbreitete Anwendung findet die "in-situ"-Technik zur Darstellung (poly-)silylierter Verbindungen. Bei der Reaktion von Tetrabrommethan **109** mit Magnesium lässt sich aus dem Rückstand kein Produkt isolieren [73]. Die "in-situ"-Reaktion unter Anwesenheit von Organosilanen führt jedoch zu den gewünschten Tetrakis-, Tris- und Bis-(trimethylsilyl)methanen (**110** – **112**) in guten Ausbeuten (Abb. 41). Ebenso sind auch polysilylierte Aromaten zugänglich [74, 75].



Abb. 41: Darstellung der polysilylierten Verbindungen **110** – **112** mit Hilfe der "in-situ"-Grignard-Technik [73].

Besonders deutlich wird die Überlegenheit der "in-situ"-Grignard-Technik anhand des 2,6-Dibrompyridins **113**. Setzt man dieses nach der herkömmlichen Methode mit Magnesium um, so

bildet sich die Di-Grignard-Verbindung **114** mit einer sehr schlechten Ausbeute von nur 1 % (bestimmt durch Abfangen mit  $\text{CO}_2$  zur Dicarbonsäure **115**; Abb. 42) [76].

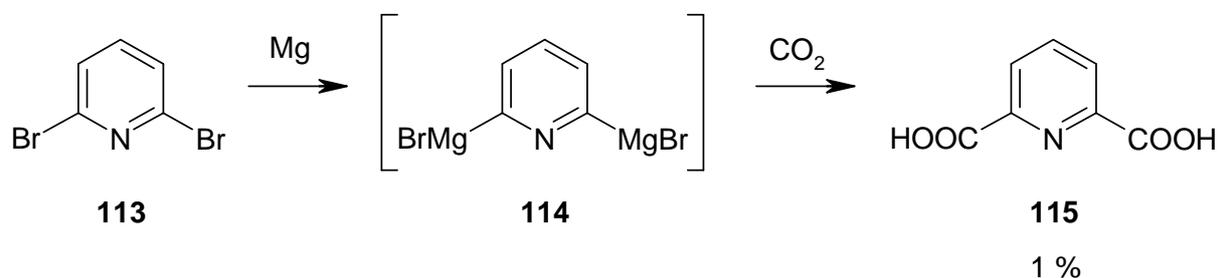


Abb. 42: Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **113** mit Magnesium mittels Grignard-Technik [76].

Die Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **113** mit Magnesium und Chlordiphenylphosphin **106** in einer "in-situ"-Grignard-Reaktion und anschließender oxidativer Aufarbeitung ergibt hingegen 2,6-Bis(diphenylphosphoryl)pyridin **116** mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 45 % (Abb. 43) [44, 77].

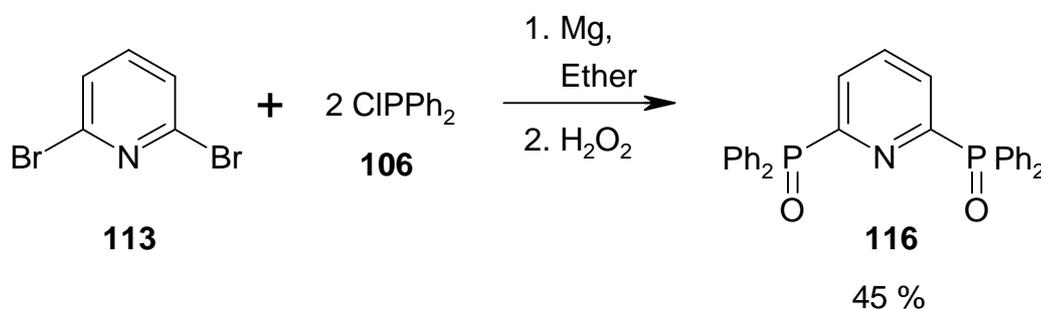


Abb. 43: Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **113** mit Chlordiphenylphosphin **106** mittels "in-situ"-Grignard-Technik [44, 77].

Bei dieser Reaktion zeigte sich jedoch, dass es notwendig ist, von der aromatischen Dibromverbindung auszugehen. Eine Umsetzung der entsprechenden aromatischen Chlorverbindung mittels "in-situ"-Grignard-Technik brachte nicht die gewünschten Ergebnisse. So ergab die Reaktion des 2,6-Dichlorpyridins **117** mit Magnesium und Chlordiphenylphosphin **106** hauptsächlich Tetraphenyldiphosphin **63** und im untergeordneten Maß nur das Monosubstitutionsprodukt **118** (Abb. 44) [44].

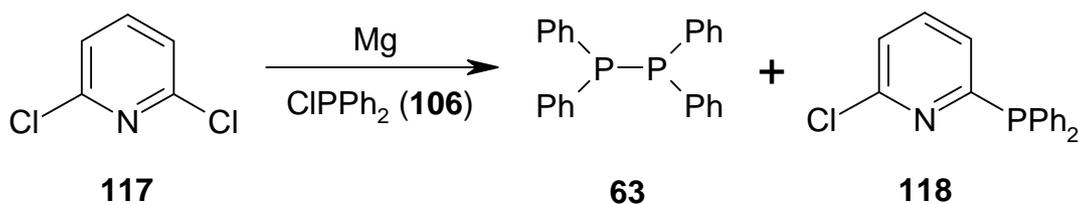


Abb. 44: Umsetzung von 2,6-Dichlorpyridin **117** mit Magnesium und Chlordiphenylphosphin **106** [44].

### 2.18 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (**100**)

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphoryl)pyridin **116** [77] und in Anlehnung an die Literaturvorschrift [44] konnte 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** erfolgreich in einer einstufigen Reaktion mittels der "in-situ"-Grignard-Technik hergestellt werden. Dazu wurde **100** mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphin **106** in THF vermischt. Die Lösung wurde langsam zu einer Suspension von Magnesiumspänen in THF getropft und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Zurück blieb eine hochviskose bräunliche Flüssigkeit (Abb. 45).

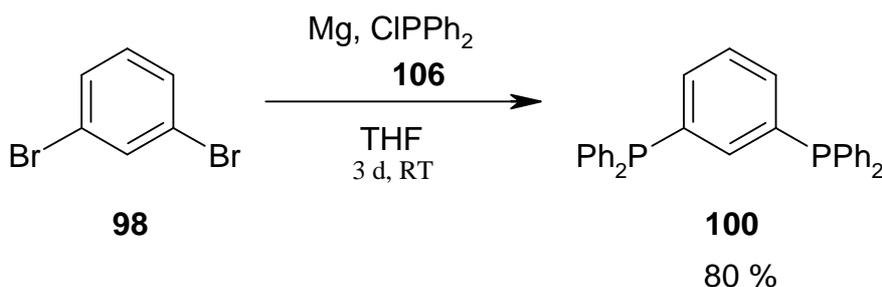


Abb. 45: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** durch Umsetzung von 1,3-Dibrombenzol **98** mit Chlordiphenylphosphin **106** mittels "in-situ"-Grignard-Technik.

Neben dem Hauptprodukt 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** mit einem Anteil von 80 % konnte im Rohprodukt als weitere Komponente noch Triphenylphosphin **119** (12 %) mittels Gaschromatographie und GC/MS-Analyse nachgewiesen werden. Eine Abtrennung von **119**

war nicht möglich (vgl. auch Lit. [44]). Für die Ausbeutebestimmung musste somit die GC/MS-Untersuchungen herangezogen werden. Entsprechend dem prozentualen Anteil von **100** an dem Rohprodukt (GC: 80 %) wurde die Menge von **100** mit 80 % der Gesamtmenge des erhaltenen Rohprodukts angenommen. Hiermit konnte die Ausbeute der Reaktion durch das Verhältnis des Mengenanteils von **100** in Bezug zu der Menge des eingesetzten Edukts mit einem Wert von 54 % (Lit. [44]: 48.8 % d. Th.) bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung der Ausbeute war nur durch weitere Umsetzung des Rohproduktes mit Schwefel und der anschließenden Ausbeutebestimmung des sulfurierten Produktes 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** möglich. Hiermit errechnete sich eine Ausbeute des Produkts **11** der zweistufigen Reaktion in Bezug zu dem Edukt 1,3-Dibrombenzol **98** ebenfalls zu 54 % der Theorie. Der Wert für die Ausbeute stimmt damit bei beiden Bestimmungsmethoden überein.

Als unerwünschtes Nebenprodukt tritt wie bereits erwähnt Triphenylphosphin **119** auf. Seine Entstehung ist durch die Reaktion der, beim "in-situ"-Grignard-Verfahren entstandenen, magnesiumorganischen Zwischenstufe **120** mit dem Wasser der Ammoniumchlorid-Lösung zu erklären (Abb. 46).

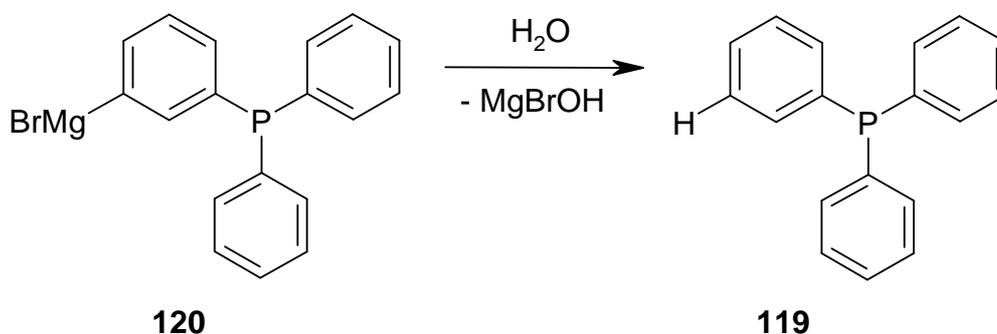
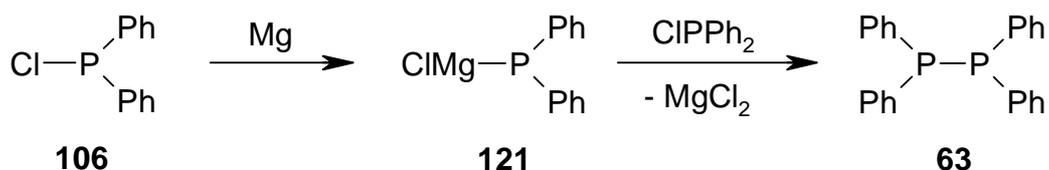


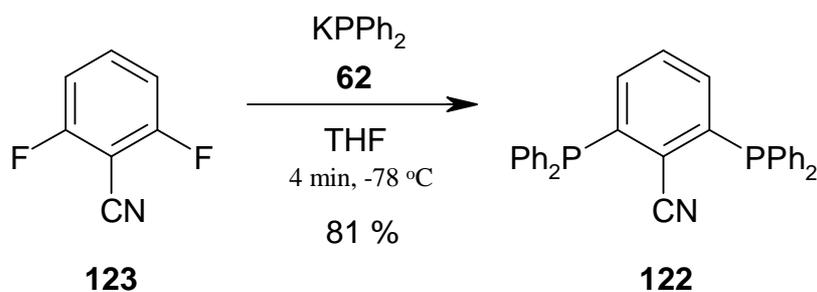
Abb. 46: Bildung des Nebenprodukts Triphenylphosphin **119** durch Reaktion der Zwischenstufe **120** mit Wasser.

Als weitere Nebenprodukte treten bei der Reaktion das Monosubstitutionsprodukt 1-Brom-3-diphenylphosphinobenzol **107** und Tetraphenyldiphosphin **63** in geringen Mengen auf (je 4 %). Das Nebenprodukt **63** entsteht dabei durch eine Wurtz-Kupplung der magnesiumorganischen Zwischenstufe **121**, die sich aus dem Magnesium und dem Chlordiphenylphosphin **106** gebildet hat (Abb. 47).

Abb. 47: Bildung des Nebenprodukts Tetraphenyldiphosphin **63**.

Die Effizienz der Darstellung des 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzols **100** mittels des "in-situ"-Grignard-Verfahrens liegt, gemessen an der Ausbeute und im Vergleich zu den bekannten Verfahren, durchaus im guten Mittelfeld. Ein großer Vorteil besteht jedoch vor allem in der einfachen Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur.

Dennoch war eine weitere Optimierung der Ausbeute wünschenswert. Hierbei schien besonders der Ansatz von ZORN et al. [64] als bislang umsatzstärkste Darstellung vielversprechend (vgl. Kap. 2.16). Durch ihre Umsetzung von Dinatrium-1,3-benzoldisulfonat **104** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** konnte er schon eine Ausbeute des gewünschten Produkts von 69 % vorweisen. Auch andere Arbeiten, z. B. mit aktivierten Difluorbenzol-Derivaten, zeigten hier sehr gute Erfolge. So ist die Darstellung des 2,6-Bis(diphenylphosphino)benzonnitrils **122** durch Reaktion von 2,6-Difluorbenzonnitril **123** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** in THF mit einer Ausbeute von 81 % möglich (Abb. 48) [46].

Abb. 48: Darstellung des 2,6-Bis(diphenylphosphino)benzonnitrils **122** durch Umsetzung von 2,6-Difluorbenzonnitril **123** mit Kaliumdiphenylphosphid **62** [46].

Der Einsatz von Kaliumdiphenylphosphid **62** als Substitutionsreagenz zur Einführung von Diphenylphosphinogruppen in aromatische Systeme hatte sich zudem schon bei der Synthese von Diphenylphosphinoanthracenen bewährt (vgl. Kap. 2.2 und 2.4). Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde 1,3-Difluorbenzol **99** mit zwei Äquivalenten Kaliumdiphenylphosphid **62** in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 umgesetzt. Nach

vierstündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine gelblich-braune hochviskose Flüssigkeit zurück (Abb. 49).

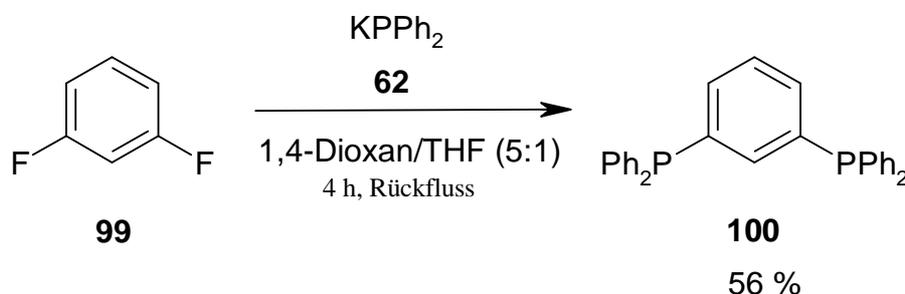


Abb. 49: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** durch Umsetzung von 1,3-Difluorbenzol **99** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**.

Neben dem gewünschten Produkt **100** (56 %) enthielt das Rohprodukt noch das Monosubstitutionsprodukt 3-Fluorphenyldiphenylphosphin **124** mit einem Anteil von 12 % und Diphenylphosphin (20 %), welches durch Hydrolyse des überschüssigen Kaliumdiphenylphosphids **62** entstanden war. Eine weitere Aufarbeitung wurde nicht unternommen. Wie im Fall der "in-situ"-Grignard-Methode wurde die Ausbeute mit Hilfe einer GC/MS-Untersuchung bestimmt. Hierdurch ergab sich durch das Verhältnis des Anteils von **100** an der Menge des erhaltenen Rohprodukts in Bezug zu der Menge des eingesetzten Edukts die sehr gute und bislang beste Ausbeute einer Darstellung der Verbindung **100** von 84 % der Theorie. Die Tatsache, dass **62** als Lösung in THF käuflich erhältlich ist, macht diese Darstellung zudem zu einem einfachen und präparativ bequemen Verfahren.

1,3- Bis(diphenylphosphino)benzol **100** liegt bei Raumtemperatur als hochviskoses Öl vor, das erst bei einer Temperatur von +15 °C glasartig erstarrt [65, 78]. Da bei seiner Darstellung bei allen angewandten Methoden keine Isomerisierung auftrat, ist ein Arin-Mechanismus (Eliminations-Additions-Mechanismus) für die nucleophile aromatische Substitutionsreaktion in jedem Fall auszuschließen [64]. **100** ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem verwandten Triphenylphosphin **119** [79]. Dies erklärt die Probleme bei der Trennung beider tertiärer Phosphin-Verbindungen **100** und **119** aus dem Rohprodukt. Deutlich wird die Ähnlichkeit beider Verbindungen auch bei einem Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Allgemein wird angenommen, dass hier eine sterische Beeinflussung zweier benachbarter Diphenylphosphino-Gruppen untereinander eine deutliche Auswirkung auf die chemische

Verschiebung der einzelnen Phosphor-Signale hat. Die elektronischen Effekte weiter entfernter Phosphino-Gruppen treten in einem solchen Fall weiter in den Hintergrund. Dies konnte auch anhand entsprechender Verbindungen, wie z. B. des 1,2,4-Tris(diphenylphosphino)benzols **125** nachgewiesen werden (Abb. 50) [79].

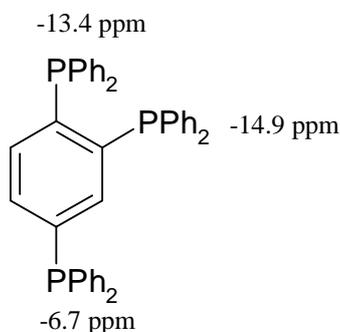
**125**

Abb. 50: Einfluss benachbarter Phosphino-Gruppen des 1,2,4-Tris(diphenylphosphino)benzols **125** auf die chemische Verschiebung der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum [79].

Eine deutliche Abweichung des gemessenen  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wertes von dem für Triphenylphosphin **119** erhaltenen Wert spricht somit für eine starke sterische Beeinflussung, die sich auch im chemischen Verhalten der Verbindung zeigen dürfte. Wie jedoch erwartet weicht die gemessene chemische Verschiebung von  $\delta = -4.8$  ppm (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT) im Falle des 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzols **100** (Lit. [42]: -5.7 ppm (36 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 10 % C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT)) nur wenig von der von **119** mit  $\delta = -4.7$  ppm (40 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) [80] (bzw.  $\delta = -5.6$  ppm [81]) ab. Somit scheint eine Vorhersage des chemischen Verhaltens der Verbindung **100** durch einen Vergleich mit dem Verhalten des Triphenylphosphins **119** durchaus sinnvoll.

### 2.19 Darstellung von 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol (**124**)

Viele Versuche zur Darstellung von tertiären Diphosphinen mit aromatischen Brückengliedern endeten ungewollt bei der monosubstituierten Verbindung. Andere zweistufige Verfahren gehen bei der Darstellung eines Diphosphinoaromaten gezielt über die isolierte monosubstituierte Zwischenstufe (Abb. 51; vgl. Kap. 2.16) [82, 83].

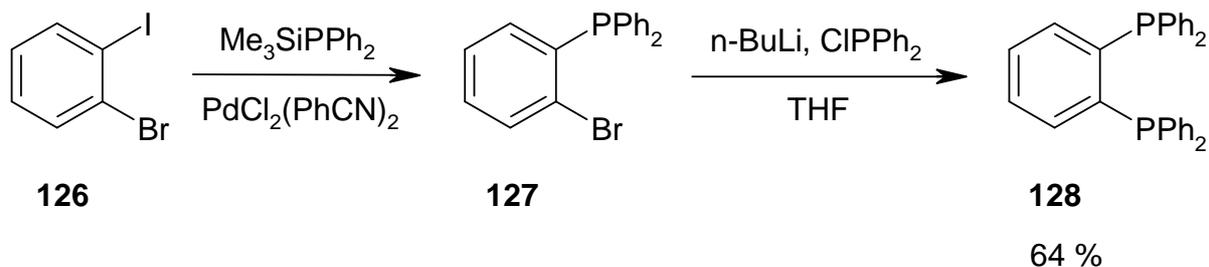


Abb. 51: Zweistufige Darstellung des Diphosphinoaromaten **128** über die monosubstituierte Zwischenstufe **127** [82, 83].

Wie sich in der vorliegenden Arbeit zeigt (vgl. Kap. 2.6), kann eine solche monosubstituierte Zwischenstufe aber auch die Ausgangsverbindung für eine disubstituierte Verbindung mit unterschiedlichen Substituentengruppen sein. Auf diese Weise können die Eigenschaften eines Liganden, wie schon beschrieben, variiert werden. Aber auch weitere Anwendungen monosubstituierter Zwischenstufen sind möglich. So kann z. B. in einer mehrstufigen Synthese aus 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124** der chirale Palladiumkomplex **129** hergestellt werden (Abb. 52) [84].

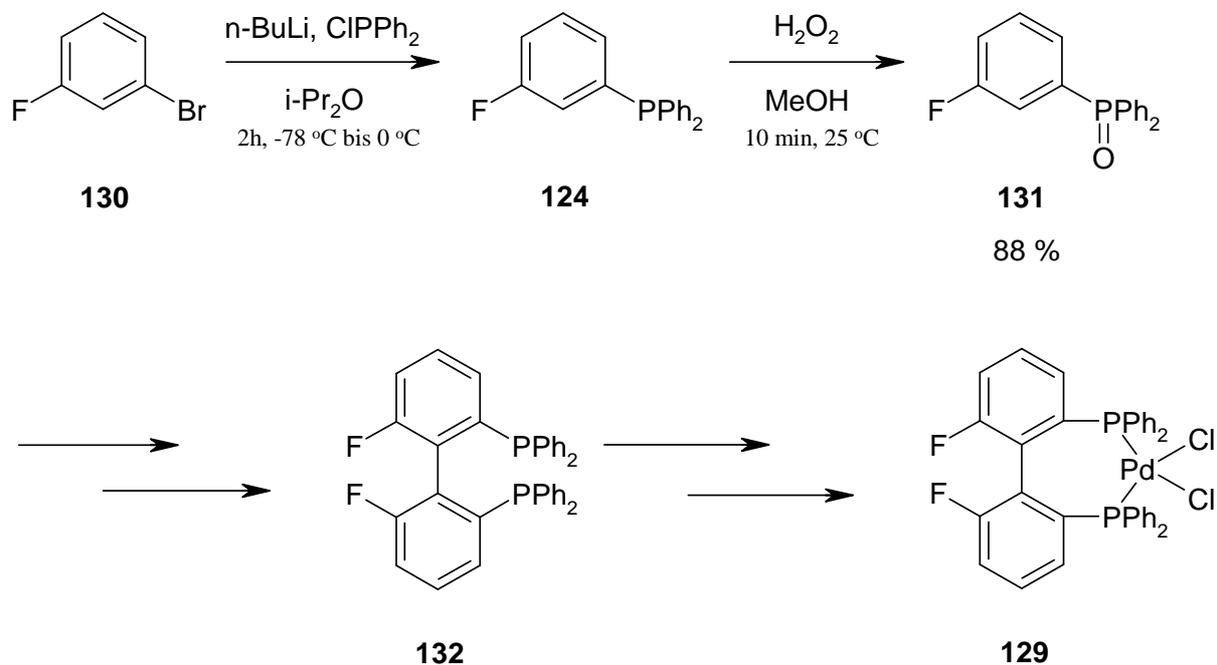


Abb. 52: Darstellung des chiralen Palladiumkomplexes **129** über 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124** als Zwischenprodukt [84].

Aus diesem Grunde wurde ein Versuch zur gezielten Synthese der monosubstituierten Verbindung **124** analog zur Darstellung der Diphosphino-Verbindung **100** unternommen. Dazu wurde 1,3-Difluorbenzol **99** mit einem Äquivalent Kaliumdiphenylphosphid **62** in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 umgesetzt. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine leicht gelbliche hochviskose Flüssigkeit zurück (Abb. 53). Die gewünschte Verbindung **124** war darin als Hauptbestandteil (81 %) neben der disubstituierten Verbindung **100** (19 %) enthalten. Die Anteile der Verbindungen im Rohprodukt wurden durch NMR-Analyse und GC/MS-Messung bestimmt.

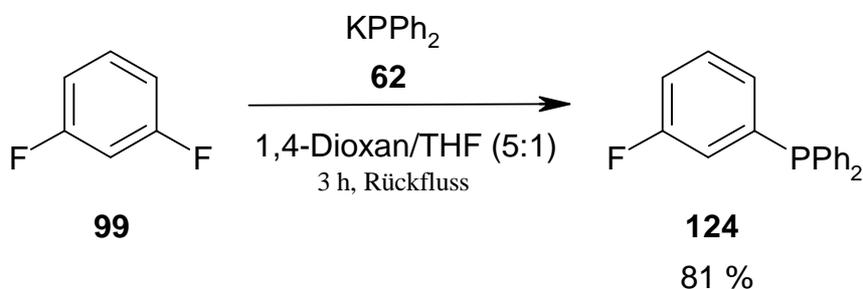


Abb. 53: Darstellung von 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124** durch Umsetzung von 1,3-Difluorbenzol **99** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**.

Das Rohprodukt wurde nicht weiter aufgearbeitet. Auch eine Ausbeuteoptimierung der Darstellung bleibt Gegenstand weiterer Forschung. Dennoch bietet sich durch die gute Ausbeute und die präparativ einfache Darstellungsweise hier ein interessanter Ansatz für die Synthese von 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124**. Damit eröffnet sich generell auch ein einfacher Zugang zu neuen zweizähligen Chelatliganden mit unterschiedlichen Substituentengruppen und somit möglicherweise neuen Eigenschaften, die auch Chiralität einschließen.

## 2.20 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol (**11**)

Zur Darstellung des gewünschten (SCS)-Pincer-Liganden **11** war es nötig, 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** zu der entsprechenden Thiophosphinyl-Verbindung oxidativ zu sulfurieren. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Verbindung **100** mit Triphenylphosphin **119** wurde erwartet, dass schon durch Reaktion des Diphosphinoaromaten **100** mit

elementarem Schwefel ein Umsatz zu dem entsprechenden Sulfurierungsprodukt **11** in guten Ausbeuten möglich wäre. Unterstützt wurde diese Annahme durch verschiedene Arbeiten, die ebenfalls von einer erfolgreichen Sulfurierung ähnlicher Verbindungen durch elementaren Schwefel berichteten. So konnte 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-3,5-diphenylphosphinin **13** aus 2,6-Bis(diphenylphosphino)-3,5-diphenylphosphinin **14** durch 12 stündigen Rückfluss mit elementarem Schwefel in Toluol hergestellt werden (Abb. 54) [13]. Die Sulfurierung von 9,10-Bis(diphenylphosphino)anthracen **133** zur Verbindung **134** wurde auf die selbe Weise schon nach 4 Stunden Rückfluss erreicht [85].

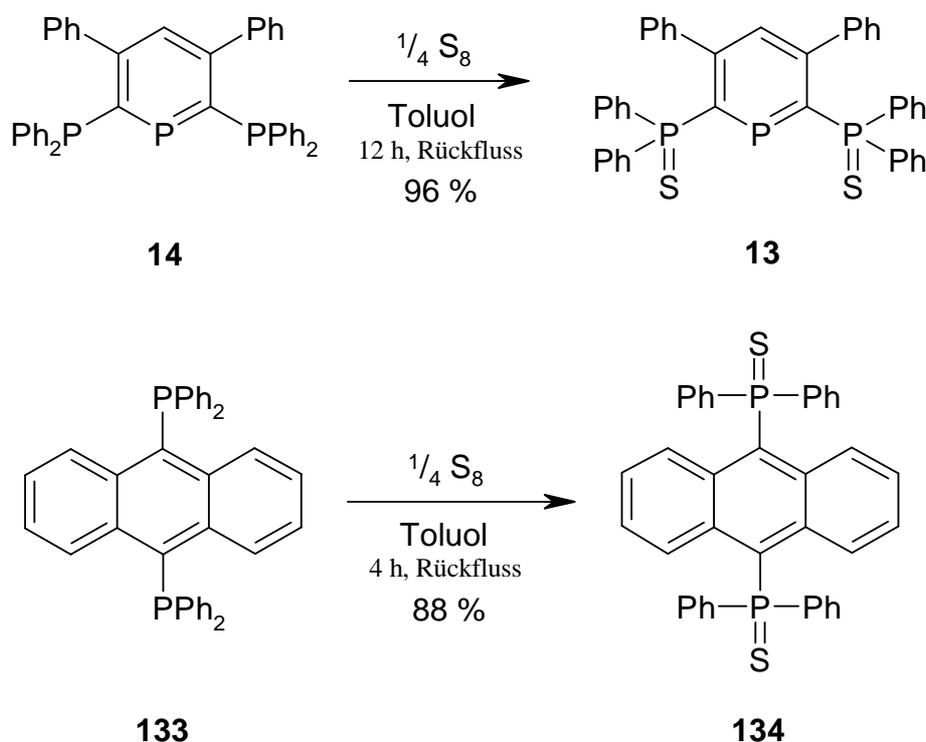


Abb. 54: Sulfurierung tertiärer Phosphine mit elementarem Schwefel [13, 85].

Für die Synthese des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzols **11** wurde das bei der Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** mittels "in-situ"-Grignard-Reaktion entstandene Rohprodukt eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte dabei ebenfalls mit elementarem Schwefel in Toluol. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde dazu 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abkondensiert (Abb. 55).

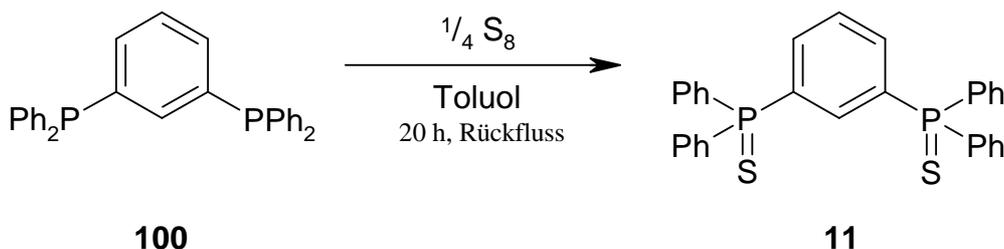


Abb. 55: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** durch Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** mit Schwefel.

Zurück blieb eine hochviskose gelbliche Flüssigkeit, die neben dem gewünschten Produkt **11** (GC: 74 %) noch Triphenylphosphinsulfid **135** (GC: 19 %) und vier weitere unidentifizierte Verbindungen (GC: 7 %) enthielt. Triphenylphosphinsulfid **135** war aus dem im Eduktgemisch enthaltenen Triphenylphosphin **119** (vgl. Kap. 2.18) ebenfalls durch Sulfurierung entstanden. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktgemischs erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationäre Phase. Als Laufmittel wurden nacheinander die Lösungsmittelgemische Toluol/Cyclohexan (1:3), Toluol/Cyclohexan (1:2), Toluol/Cyclohexan (1:1), Toluol/Cyclohexan (3:1), Toluol und Toluol/Essigester (20:1) verwendet. Erst die drei zuletzt verwendeten Lösungsmittelgemische zeigten jedoch einen merklichen Transport des Produktgemischs durch die Säule. Nach Vereinigung der Produktfraktionen und Abdestillation des Lösungsmittels im Hochvakuum konnte 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** als weißes Pulver gewonnen werden. Setzte man die eingesetzte Menge von **100**, entsprechend dem prozentualen Anteil von **100** an dem eingesetzten Rohprodukt (GC: 80 %), mit 80 % der Gesamtmenge des eingesetzten Rohprodukts gleich, so berechnete sich eine Ausbeute von **11** in Bezug auf das Edukt **100** von 71 % der Theorie. Eine genaue Ausbeutebestimmung bei der Reaktion von **100** mit Schwefel konnte aufgrund der Probleme bei der Aufarbeitung des 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzols **100** nicht vorgenommen werden (vgl. Kap. 2.18). Bezogen auf die Ausgangssubstanz 1,3-Dibrombenzol **98** ergab sich jedoch eine Ausbeute des Produkts **11** der zweistufigen Reaktion von 54 % der Theorie. Da die Ausbeute der Darstellung von **100** ebenfalls mit 54 % der Theorie basierend auf GC/MS-Untersuchungen angenommen wurde (vgl. Kap. 2.18), kann somit zumindest von einem annähernd vollständigem Ablauf der Sulfurierung zu der Verbindung **11** ausgegangen werden.

Eine Umkristallisation von **11** gelang schließlich aus Ethanol. Hierbei bildeten sich bei Raumtemperatur weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 135 °C aus. Somit scheint diese

Aufarbeitungsmethode gegenüber der Säulenchromatographie bei nur geringer Verunreinigung des Rohproduktes aufgrund ihrer einfacheren präparativen Durchführbarkeit möglicherweise eine gute Alternative zu sein (vgl. Kap. 2.22).

Erwartungsgemäß stimmen auch die chemischen Verschiebungen der beiden sulfurierten Verbindungen 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und Triphenylphosphinsulfid **135** im  $^{31}\text{P}$ -NMR gut miteinander überein. So ähnelt der für **11** erhaltene Wert von 43.8 ppm (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) dem für **135** angegebenen Wert von 42.6 ppm [81]. Eine sterische Beeinflussung der beiden am Benzol-Ring vorhandenen Diphenylphosphino-Gruppen untereinander, die eine Verschiebung der Signale bewirken würde (vgl. Kap. 2.18), kann also vernachlässigt werden.

### 2.21 Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin (**136**)

Die Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** wurde erstmals 1978 von NEWKOME et al. veröffentlicht [77]. In dieser Arbeit wird die direkte nucleophile Substitution des Dihalogenpyridins **113** mit Lithiumdiphenylphosphid zum 2,6-disubstituierten Pyridin **136** beschrieben (Abb. 56). Probleme bereitete hierbei jedoch die Aufarbeitung. So wurde das Produkt umständlich als entsprechendes Phosphorylpyridin **137** aufgearbeitet und anschließend mit Trichlorsilan in Gegenwart von Triethylamin [86] wieder zum gewünschten Produkt **136** reduziert.

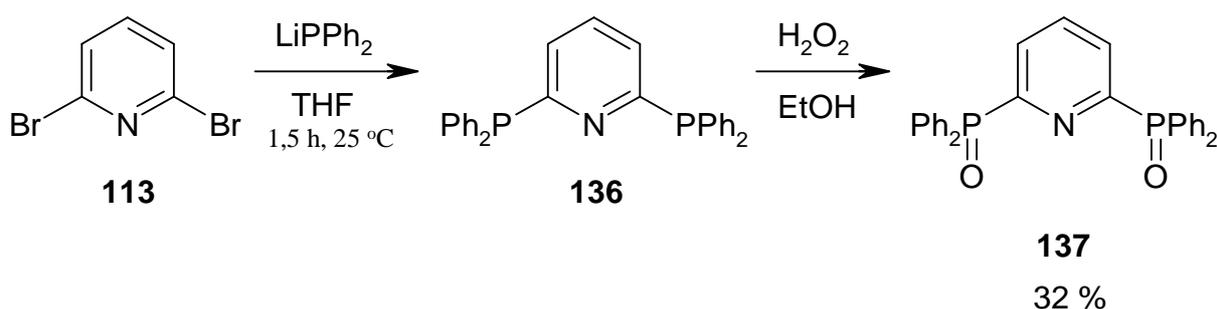


Abb. 56: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** durch Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **113** mit Lithiumdiphenylphosphid nach NEWKOME et al. [77].

Trotz der schlechten Ausbeute dieser Synthese wurde 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** zu einem wichtigen dreizähligen Liganden für zwei- und mehrzentrige Komplexe [87-89]. Besonderes Interesse erregten dabei zweifach verbrückte Komplexe vom Typ  $[M_2\{\mu-(Ph_2P)_2Py\}_2]$  [90-93], wie die in Abbildung 57 beispielhaft gezeigten Verbindungen **138** – **140**.

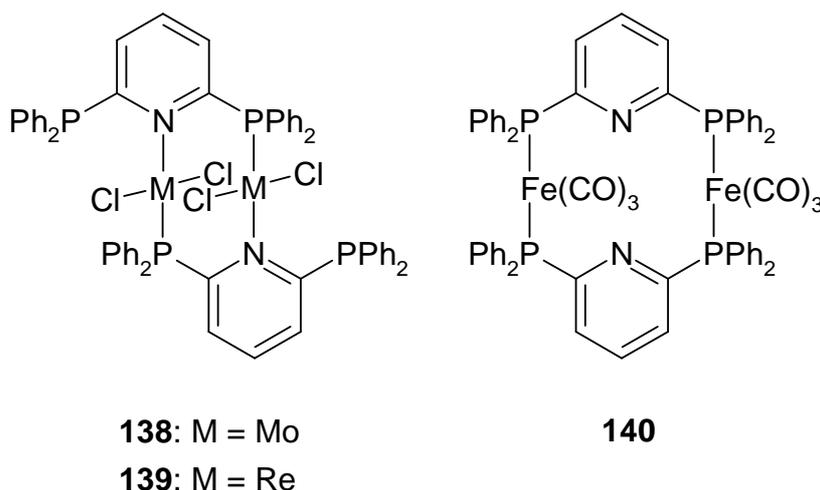


Abb. 57: Verbindungen **138**, **139** [91] und **140** [90] als Beispiel für mehrkernige Komplexe mit 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** als Ligand.

Die Bedeutung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** als Brücken-Ligand führte schließlich zu weiteren Darstellungsmethoden. Ausgehend von den Ergebnissen von NEWKOME et al. gelang die Darstellung von **136** auch durch Umsetzung des 2,6-Dichlorpyridins **141** mit Lithiumdiphenylphosphid in THF bei 0 °C (Abb. 58) [90]. Über die Ausbeute der Reaktion oder die Reinheit des Produkts wird jedoch in der Arbeit nicht berichtet. Auf die gleiche Weise konnte in einer nucleophilen Reaktion von Natriumdiphenylphosphid mit 2,6-Difluorpyridin **142** in einem Gemisch aus flüssigem Ammoniak, THF und Toluol die gewünschte Verbindung **136** hergestellt werden. Hierbei gelangen Ausbeuten von 40 [43], 65 [94] und schließlich sogar 93 % [95] der Theorie.

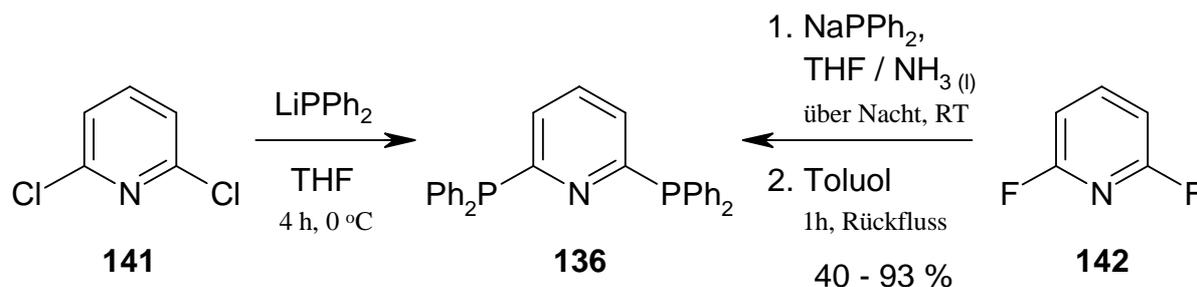


Abb. 58: Weitere bekannte Methoden zur Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136**.

Die bislang erfolgreichste Synthese von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mittels Umsetzung von Natriumdiphenylphosphid und Difluorpyridin **142** lieferte erstaunlich gute Ausbeuten bis zu 93 %. Dennoch ist der präparative Aufwand beim Einsatz von flüssigem Ammoniak als Lösemittel nicht unerheblich. Aufgrund dieser Tatsache und den guten Erfahrungen bei der Darstellung des verwandten 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzols **100** (vgl. Kap. 2.18), wurde die Übertragung der "in-situ"-Grignard-Technik auf die Synthese des Diphosphinopyridins **136** angestrebt. Dazu wurde mit Iod angeätztes Magnesium in THF suspendiert. Unter Kühlung wurde zu dieser Suspension langsam ein Gemisch aus 2,6-Dibrompyridin **113** und Chlordiphenylphosphin **106** in THF getropft. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich dabei allmählich zu dunkelrot. Nach beendetem Zutropfen wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurde das schwarze Reaktionsgemisch anschließend für 4 Stunden bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die schwarze Lösung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels konnte aus den vereinigten organischen Phasen eine bräunliche hochviskose Flüssigkeit erhalten werden (Abb. 59). Diese enthielt laut GC/MS-Kupplung das gewünschte Produkt **136** jedoch nur zu 24 %.

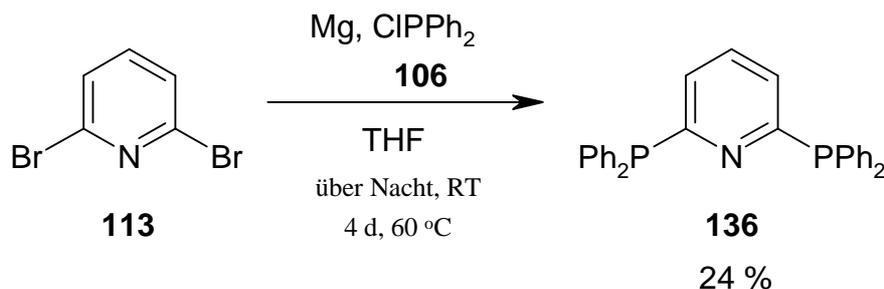


Abb. 59: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** durch Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin **113** mit Chlordiphenylphosphin **106** mittels "in-situ"-Grignard-Technik.

Durch GC/MS-Messungen gelang es, die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte zu identifizieren. Hauptprodukt der Reaktion war das durch Reduktion von Chlordiphenylphosphin durch Magnesium entstandene Tetraphenyldiphosphin **63** mit einem Anteil von 42 % am Rohprodukt (vgl. Kap. 2.17 und 2.18) (Abb. 60). Als weitere Nebenprodukte konnten das Zwischenprodukt 2-Brom-6-diphenylphosphinopyridin **143**, die aus 3-Diphenylphosphino-6-pyridylmagnesiumbromid und Diphenylphosphinylmagnesiumchlorid ( $\text{Ph}_2\text{PMgCl}$ ) durch Reaktion mit Wasser entstandenen Verbindungen 2-Diphenylphosphinopyridin **144** und Diphenylphosphin mit einem Anteil von jeweils unter 6 % nachgewiesen werden (vgl. Kap. 2.18).

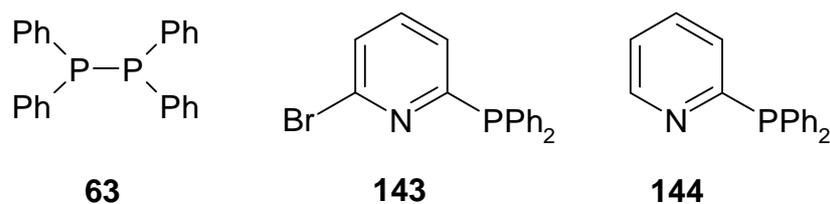


Abb. 60: Nebenprodukte bei der Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mittels "in-situ"-Grignard-Technik.

Das vorliegende Ergebnis deutet somit auf einen anderen als den beabsichtigten Verlauf der Reaktion hin (vgl. Kap. 2.17). Eine Bedingung für den erfolgreichen Einsatz der "in-situ"-Grignard-Technik ist die bevorzugte Bildung der magnesiumorganischen Grignard-Verbindung **108**. Diese Bedingung scheint jedoch in diesem Fall nicht erfüllt zu sein. Vielmehr deutet die erhaltene Zusammensetzung des Rohproduktes auf eine schnellere oder

zumindest gleichberechtigte Bildung der magnesiumorganischen Phosphinverbindung **121** und des daraus entstandenen Produkts **63** hin.

Um 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** auf anderem Wege synthetisieren zu können, wurde wie bei den vergleichbaren Darstellungsmethoden die nucleophile Substitution durch metallorganische Phosphidverbindungen verwendet. Hierbei konnte auf den Erfahrungen mit Kaliumdiphenylphosphid **62** als Substitutionsreagenz bei Fluoraromaten aufgebaut werden (vgl. Kap. 2.4 f). Folglich wurde dazu 2,6-Difluorpyridin **142** mit zwei Äquivalenten **62** in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 umgesetzt. Das erhaltene dunkelrote Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es stellte sich allerdings im späteren Verlauf der Arbeit heraus (s.u.), dass eine so lange Reaktionsdauer offenbar nicht notwendig ist. Nach Hydrolyse der Reaktionslösung bildete sich in der nun gelben Lösung eine ölige weiße Flüssigkeit, die durch Extraktion mit Diethylether abgetrennt werden konnte. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels der vereinigten organischen Phasen wurde ein weißer Feststoff erhalten. Mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung wurde 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mit einem Anteil von 60 % in diesem festgestellt (Abb. 61).

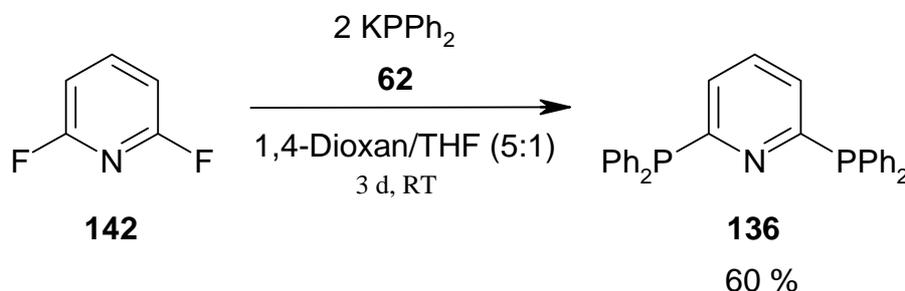


Abb. 61: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** durch Umsetzung von 2,6-Difluorpyridin **142** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**.

Als weitere Bestandteile des Feststoffs konnten Diphenylphosphin und Tetraphenyldiposphin **63** nachgewiesen werden. Während das Diphenylphosphin wieder durch Reaktion des Kaliumdiphenylphosphids **62** mit Wasser entstanden sein muss, ist das gefundene Tetraphenyldiposphin **63** in diesem Fall eine verschleppte Verunreinigung aus der verwendeten Kaliumdiphenylphosphid-Lösung (vgl. Kap. 2.4.1).

Eine Abtrennung der beiden unerwünschten Verbindungen aus dem Rohprodukt sollte ohne weiteres möglich sein, wurde jedoch im Verlauf dieser Arbeit nicht vorgenommen. Wie aber

schon die Reaktion des 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** zu dem entsprechenden (SCS)-Pincer-Liganden **11** zeigte, ist hierbei auch ein Einsatz des Rohproduktes ohne Probleme möglich. Eine Aufarbeitung kann somit auch erst nach der 2. Stufe der Reaktion zum dreizähligen Liganden erfolgen. Nichtsdestoweniger bietet diese, vor allem präparativ sehr einfache und bequeme Methode, die Möglichkeit zur Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** in guten Ausbeuten.

Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist die hohe Reaktivität des Difluorpyridins **142** bei der nucleophilen Substitution mit dem Phosphid. Durch seinen elektronenziehenden Charakter verhält sich der Stickstoff im Pyridin bei der nucleophilen Substitution ähnlich einem  $\pi$ -Akzeptor. Eine Substitution durch ein Nucleophil insbesondere in *ortho*-Position zu dem Heteroatom wird so erleichtert, was sich durch ein Eintreten der Reaktion schon bei Raumtemperatur bemerkbar macht. Besonders deutlich wurde die Reaktivität des 2,6-Difluorpyridins **142** auch bei einem Versuch, bei dem **142** innerhalb von 5 Minuten zu einem Äquivalent Kaliumdiphenylphosphid **62** in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und THF mit einem Verhältnis von 5 zu 1 unter Rühren zugetropft wurde. Schon während des Zutropfens entfärbte sich die dunkelrote Lösung und wurde schließlich gelb. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde noch über Nacht gerührt, änderte dabei seine Farbe jedoch nicht mehr. Nach Hydrolyse der gelblichen Lösung und Extraktion mit Diethylether konnte durch Abdestillieren des Lösemittels der vereinigten organischen Phasen erneut ein weißer Feststoff erhalten werden. Dieser bestand jedoch nur zu 7 % aus der einfach substituierten Verbindung 2-Fluor-6-diphenylphosphinopyridin **145**. Als Hauptprodukt konnte im isolierten Reaktionsgemisch 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mittels Gaschromatographie und GC/MS-Analyse mit einem Anteil von 83 % nachgewiesen werden (Abb. 62).

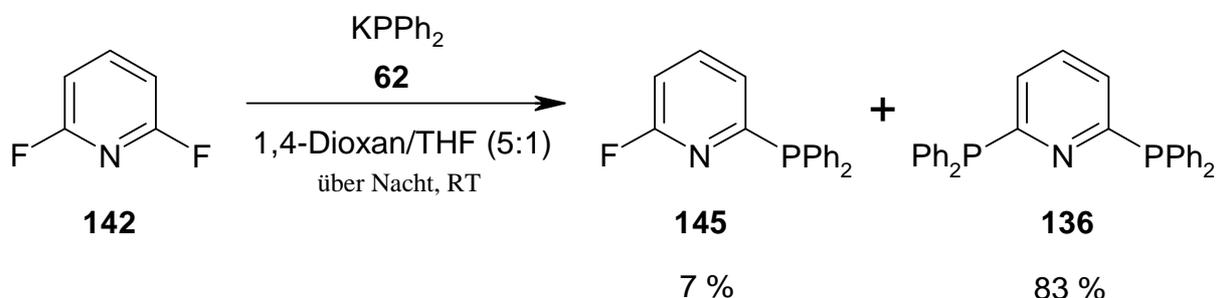


Abb. 62: Umsetzung von 2,6-Difluorpyridin **142** mit einem Äquivalent Kaliumdiphenylphosphid **62**.

Dieses Ergebnis überrascht, da die Darstellung des verwandten 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzols **124** auf diese Weise mit guten Ausbeuten möglich war. Zwar besteht für den zweiten Substitutionsschritt keine sterische Behinderung durch die hierzu in *meta*-Position stehende Diphenylphosphino-Gruppe, dennoch sollte eine Disubstitution nicht gegenüber einer Monosubstitution bevorzugt sein. Somit kann das gefundene Ergebnis dieses Versuches nur dadurch erklärt werden, dass beide Substitutionen am 2,6-Difluorpyridin **142** schon kurz nach dessen Zugabe durch Zutropfen in die Kaliumdiphenylphosphid-Lösung erfolgten. Das Zutropfen bewirkte eine zeitweise hohe Konzentration an dem Phosphid **62** gegenüber dem zugegebenen 2,6-Difluorpyridin **142**. Dieses konnte auf diese Weise durch zweifache Substitution zu dem gefundenen 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** reagieren, bevor neues 2,6-Difluorpyridin **142** zugegeben wurde. Diese Überlegung setzt jedoch eine sehr schnelle Substitutionsgeschwindigkeit und damit eine hohe Reaktivität der eingesetzten Edukte voraus. Zuletzt zugegebenes 2,6-Difluorpyridin **142** wurde schließlich nicht mehr umgesetzt und verblieb nach der Aufarbeitung in der wässrigen Phase oder wurde im Vakuum entfernt. Diese Vermutung wird auch durch die beobachtete Farbveränderung der, durch Kaliumdiphenylphosphid **62** dunkelrot gefärbten, Lösung schon während des Zutropfens gestützt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann von einer kürzeren Reaktionszeit ausgegangen werden, als bei der bereits beschriebenen Darstellung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** zur Verfügung stand. Zusätzlich ergibt sich durch langsames Zutropfen der Difluor-Verbindung **142** im leichten Unterschuss eine Möglichkeit zur Darstellung von **136** ohne Verunreinigung durch störendes Diphenylphosphin. Dabei muss allerdings eine Verunreinigung durch das Monosubstitutionsprodukt in Kauf genommen werden. Wie jedoch bereits erwähnt, haben Verunreinigungen wie **63** und Diphenylphosphin keinen Einfluss auf die Darstellung des dreizähligen (SNS)-Liganden **12**. Deshalb wurde auf eine weitere Optimierung dieser Methode im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

## 2.22 Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin (**12**)

Die Darstellung des Liganden 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** durch Sulfurierung der Verbindung **136** mit Schwefel ist schon seit 1990 bekannt [43]. Analog zu der Literatur [94] und der Darstellung der verwandten Verbindung **11** (vgl. Kap. 2.20) wurde durch die "in-situ"-Grignard-Methode hergestelltes 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** ohne

weitere Reinigung mit zwei Äquivalenten Schwefel in Toluol umgesetzt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch zuerst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 26 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösemittels wurde ein dunkelrot-braunes Öl erhalten, das mittels Säulenchromatographie aufgearbeitet wurde. Als Laufmittel wurde dabei Toluol und als stationäre Phase Kieselgel verwendet. Um nach beendeter Chromatographie die vollständige Abtrennung der gewünschten Verbindung **12** aus dem Rohprodukt zu überprüfen, wurden die auf der Säule verbliebenen Produkte mit einem Toluol/Essigester-Gemisch in einem Verhältnis von 20 zu 1 und schließlich mit reinem Essigester als Laufmittel ausgewaschen. Nach Vereinigung der Produktfraktionen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** so mit einer Ausbeute von 43 % der Theorie (Lit. [94]: 89 %) als gelbes Pulver erhalten. Die Verunreinigungen des eingesetzten Rohprodukts konnten durch die Säulenchromatographie problemlos abgetrennt werden. Somit ist - wie schon erwähnt - eine Aufarbeitung des Rohprodukts aus der Darstellung des 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridins **136** nicht zwingend notwendig.

Noch einfacher gestaltet sich die Darstellung des dreizähligen (SNS)-Liganden **12** bei der Verwendung von **136**, das mit Hilfe von Kaliumdiphenylphosphid **62** hergestellt wurde. Dieses Produkt besitzt aufgrund seiner Synthese schon eine sehr hohe Reinheit. Eine Umsetzung mit Schwefel erfolgte wie bei dem zuvor beschriebenen Versuch in Toluol (Abb. 63). Schon nach 12 Stunden unter Rückfluss bildete sich ein gelblicher Feststoff. Eine aufwendige Reinigung des Produkts durch Säulenchromatographie konnte bei dieser Darstellungsmethode ausbleiben. Aufgrund der geringen Verunreinigungen wurde das Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert. 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** konnte auf diese Weise in Form farbloser Kristallnadeln mit einer Ausbeute von 83 % der Theorie erhalten werden.

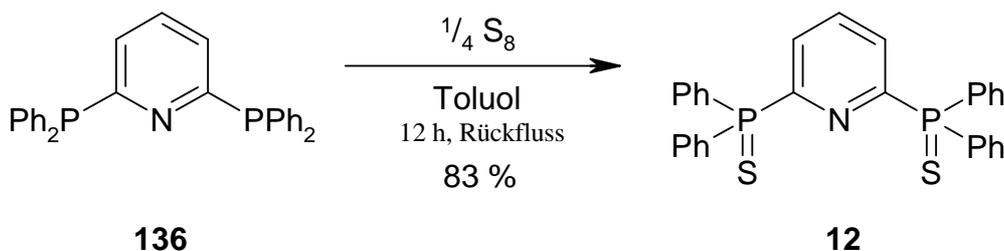


Abb. 63: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** durch Umsetzung von 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mit Schwefel.

Ein Vorteil des Liganden **12** ist seine Stabilität gegenüber Luftsauerstoff. Ein Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff konnte auch nach mehrwöchigem Lagern der Verbindung unter Luft nicht festgestellt werden.



## 3. Hauptteil - Komplexsynthese

### 3.1 Palladium in der metallorganischen Chemie

Palladium gehört zu den am häufigsten in der metallorganischen Chemie bzw. in metallorganischen Verbindungen eingesetzten Übergangsmetallen. Grund dafür ist sein einzigartiger elektronischer  $d^{10}$ -Grundzustand. Dieser erlaubt es ihm wie kein anderes Übergangsmetall, oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen, d. h. den Wechsel zwischen den Oxidationszahlen 0 und +2, einzugehen. So sind Palladium(0)-Komplexe wegen ihrer gefüllten Elektronenschale nucleophil, während Palladium(II)-Verbindungen elektrophile Eigenschaften besitzen. Folge dieser Eigenschaften ist der Einsatz von Palladium-Verbindungen als Katalysator in vielen wichtigen Synthese-Reaktionen, wie z. B. der Heck-Reaktion, der Tsuji-Trost-Reaktion oder dem Wacker-Verfahren.

Der Einsatz von Palladium-Verbindungen als thermostabile Komplexe erfordert neben einer hohen Reaktivität vor allem auch eine hohe Stabilität der Verbindungen. Eine Erhöhung der Komplexstabilität wird z. B. durch den Einsatz von zwei- oder mehrzähligen Liganden möglich. Diese können mit ihren Donorstellen ein einzelnes Zentralatom koordinieren und so cyclische Verbindungen, sogenannte Chelate (gr. , Chele = Krebschere), bilden. Die größere Stabilität dieser Chelat-Komplexe gegenüber entsprechenden Komplexen mit einzähligen Liganden ist auf Energie- und Entropie-Effekte zurückzuführen. Diese Stabilitätserhöhung der Chelat-Komplexe ist bei der Ausbildung günstiger fünf- und sechsgliedriger Ringe durch die Komplexierung des Metalls besonders ausgeprägt und wird "Chelat-Effekt" genannt (Abb. 64) [96, 97].

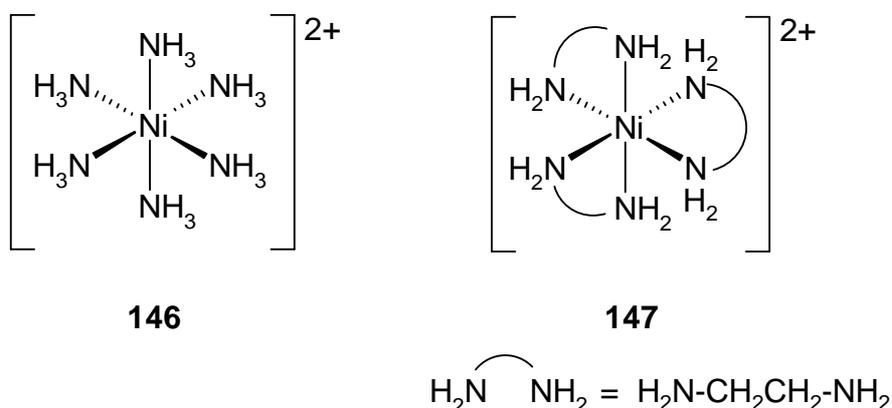


Abb. 64: Stabilitätsvergleich des Nicht-Chelat- (**146**) (Stabilitätskonstante  $\beta = 10^{8.7}$ ) und des Chelat-Komplexes **147** ( $\beta = 10^{18.7}$ ) des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions [97].

### 3.2 Cyclometallierung

Im Chelat-Komplex ist das Metallzentrum durch zwei oder mehr koordinative Bindungen mit den Donorstellen des Liganden verbunden. Die resultierende Komplexstabilität liegt eben in dieser Mehrfachbindung an das Zentralatom begründet. Kann das Zentralatom nun eine C-H-Bindung des Liganden aufspalten und intramolekular eine neue kovalente Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung ausbilden, so trägt dies weiter zu einer Stabilitätserhöhung des Komplexes bei. Die Bildung eines solchen cyclischen Chelat-Komplexes, bei dem das Zentralatom sowohl koordinativ als auch kovalent gebunden ist, wurde erstmals von KLEIMAN et al. 1963 beobachtet [98]. Da die Metallierung bei den damals beobachteten Reaktionen stets in der *ortho*-Position der Phenyl-Gruppe des koordinierten Liganden erfolgte [99, 100], wurde sie als *ortho*-Metallierung bezeichnet. Heute sind jedoch auch intramolekulare oxidative Additionen aliphatischer C-H-Bindungen an das Metall bekannt (Abb. 65) [101-104]. TROFIMENKO et al. [105] prägten deshalb 1973 den heute allgemein gebräuchlichen Begriff der Cyclometallierung.

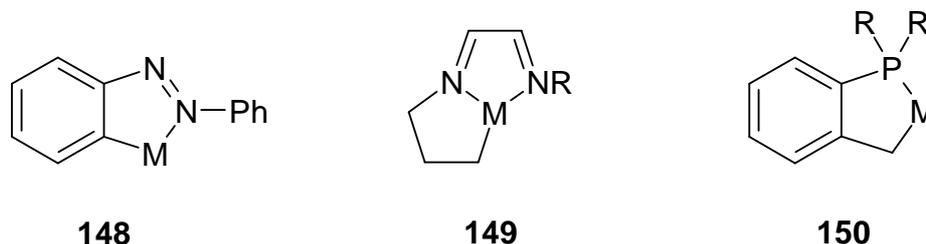


Abb. 65: Beispiele für cyclometallierte Komplexe [102, 103, 106].

Der Mechanismus der Cyclometallierung ist bis heute nicht vollständig geklärt [107, 108]. Sicher ist, dass es durch eine C-H-Aktivierung zu einer direkten Insertion des Metalls in eine unaktivierte C-H-Bindung kommt. Diese direkte Metallierung ist jedoch nicht nur auf C-H-Bindungen beschränkt. Z. B. konnte auch die Insertion eines Metallzentrums in eine C-F-Bindung beobachtet werden [109]. Wie in zahlreichen Versuchen herausgefunden wurde [110-114], ist die gebildete Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung in jedem Fall bemerkenswert stabil. Durch sie kommt es auch zu dem namensgebenden Ringschluss. Besonders bevorzugt ist dabei die Bildung von spannungsfreien Fünfringen [115, 116]. Diese treten bei Metallacyclen mit Stickstoff als Donorstelle sogar ausschließlich auf, während z. B. Phosphor als Donor auch Ringgrößen von 3 bis 8 Gliedern erlaubt [117-120]. Diese beiden

Ligand-Typen, Phosphor- und Stickstoff-Verbindungen, stellen auch die größte Gruppe der bekannten Metallacyclen. Weiterhin wurden Schwefel-Liganden synthetisiert, die für eine Cyclometallierung geeignet waren. Dabei hat man herausgefunden, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Donorstellen generell eine Cyclometallierung durch das Metallzentrum begünstigen oder sogar erzwingen (Abb. 66) [8, 108, 121, 122], SHAW [19] vergleicht diesen Effekt mit dem Thorpe-Ingold- bzw. *gem*-Dialkyl-Effekt bei der Bildung kleiner Ringe [123, 124].

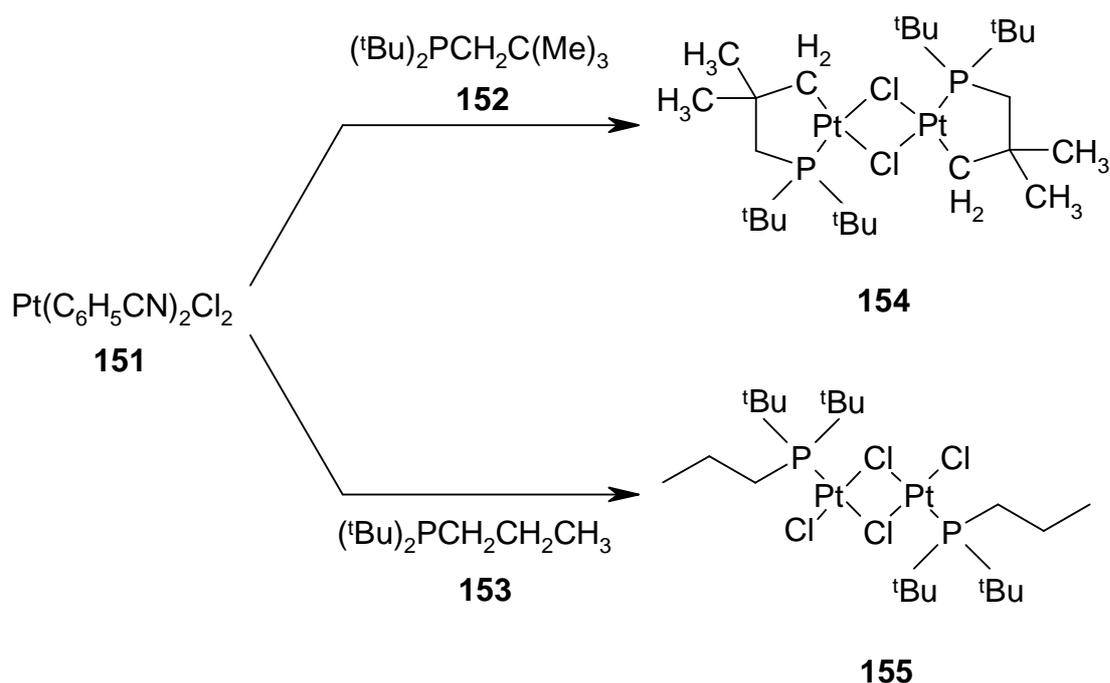
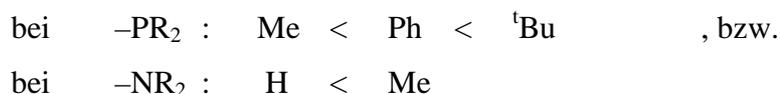


Abb. 66: Beispiel für eine erzwungene Cyclometallierung durch den verglichen mit **153** sterisch anspruchsvolleren Liganden **152** [108, 121].

Bei Liganden mit z. B. tertiären Phosphinen kann so die Anwesenheit sperriger Gruppen an den Donorstellen die Cyclometallierung und damit die Bildung von Komplexen mit fünfgliedrigen Ringen begünstigen. Handelt es sich dabei um einen thermodynamischen Effekt, vermutet SHAW eine Verringerung der sterischen Wechselwirkung durch die Metallierung [99, 122]. Dabei bilden sich neben starken Metall-Kohlenstoff-Bindungen auch starke Metall-Phosphor-Bindungen aus. Eine Cyclometallierung führt zudem zu einer Entropieänderung. Diese ist nach SHAW bei sterisch anspruchsvollen Phosphinen wesentlich geringer, als bei tertiären Phosphinen ohne raumfüllende Gruppen. Grund dafür ist die Rotationsbehinderung sterisch anspruchsvoller Gruppen, durch die das Phosphin schon viel von seiner Entropie verloren hat.

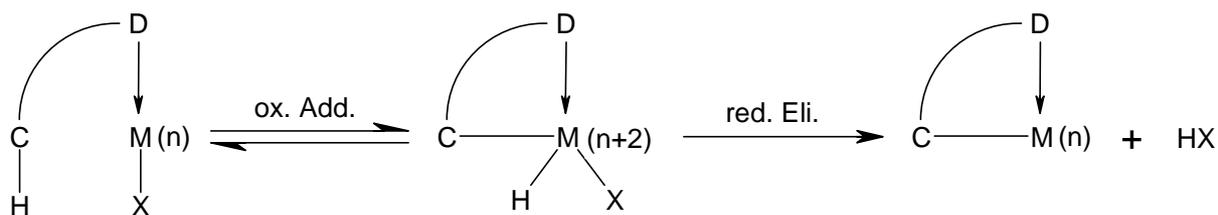
Eine Erleichterung bzw. eine Erzwingung der Cyclometallierung durch die Substituenten des Donoratoms tritt demzufolge



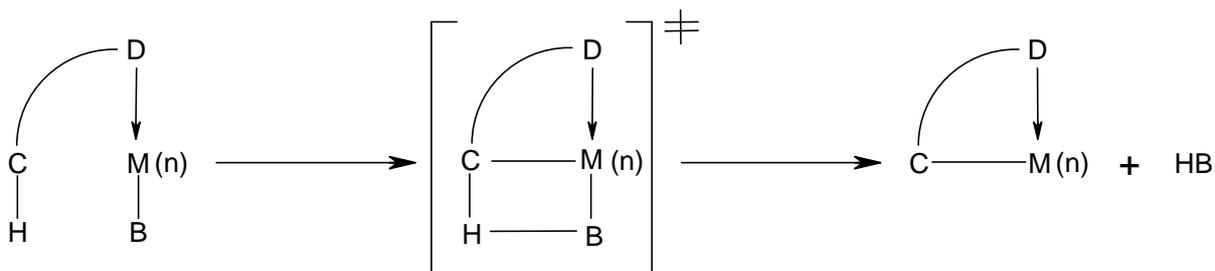
in der Reihenfolge von links nach rechts ein [19]. Der Grund dafür, dass eine Cyclometallierung im Falle eines Amin-Liganden schon durch Methyl-Gruppen erzwungen wird, liegt laut SHAW in der gegenüber Phosphor und Kohlenstoff geringeren Größe des Stickstoffs begründet [19]. Dafür vergleicht er die Cyclometallierung mit der Cyclisierung von Alkanen. Gemäß dem *gem*-Dialkyl-Effekt bei der Bildung kleiner Ringe besitzen Methyl-Gruppen, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, einen starken Einfluss auf die Cyclisierung eines Alkans. Der Einfluss von Methyl-Gruppen, welche an einem gegenüber dem Kohlenstoffatom kleineren Stickstoffatom sitzen, müsse daher, wie im Falle der Cyclometallierung, noch größer sein.

Der genaue Mechanismus, nach dem die Cyclometallierung abläuft, ist dabei in hohem Maß von dem einzelnen Liganden und dem Metallatom bzw. von dem Wechselspiel der sterischen und elektronischen Faktoren abhängig. So nimmt z. B. die Metallierungsgeschwindigkeit von einigen Halogenplatin-Komplexen mit sperrigen Phosphanen in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zu, was für eine oxidative Addition des Platins zum Pt(IV) spricht [99]. Andererseits steigt jedoch bei tertiären Arylphosphit-Komplexen von Palladium(II) oder Platin(II) die Leichtigkeit der Metallierung in der umgekehrten Reihenfolge, d. h.  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ . Für die Cyclometallierungsreaktion werden deshalb verschiedene Reaktionswege diskutiert (Abb. 67) [19, 105, 125, 126].

Oxidative Addition / (reduktive Eliminierung):



Elektrophile Substitution:



Mehrzentrenreaktion:

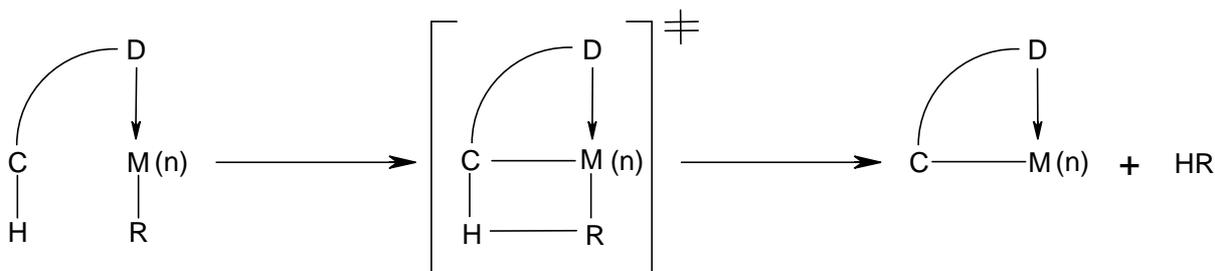


Abb. 67: Mechanismen der Cyclometallierungsreaktion.

In den meisten Fällen wird zuerst intermediär ein Ligand-Metall-Komplex ohne Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildet. Es wird weiterhin vermutet, dass der eigentlichen Metallierung in manchen Fällen eine agostische Wechselwirkung des Metalls mit der C-H-Bindung vorausgeht [127].

Bei der oxidativen Addition fungiert das Metall formal als nucleophiles Zentrum. Dabei addiert es oxidativ in die C-H-Bindung, überträgt formal also 2 Elektronen an diese und ändert selbst seine Oxidationsstufe um plus zwei. Der Wasserstoff verbleibt am Metallzentrum unter Bildung von Hydriden. Dieser Addition schließt sich in vielen Fällen eine intramolekulare reduktive Eliminierung an [128]. Dabei wird das Metall unter Abspaltung der mit dem Hydrid vereinigten Abgangsgruppe wieder reduziert. Die Abgangsgruppe ist dabei

die treibende Kraft, die den Metallacyclus der Gleichgewichtsreaktion der oxidativen Addition entzieht.

Bei dem elektrophilen Mechanismus greift das Metall formal als Elektrophil den nucleophilen Kohlenstoff an. Dabei wird der Wasserstoff substituiert und kann von der Abgangsgruppe des Metalls (die in diesem Fall als Base agiert) oder von einer zugesetzten freien Basen als HB gebunden werden. Die Oxidationsstufe des Metalls ändert sich dabei während des gesamten Prozesses nicht. Wie auch bei der oxidativen Addition erleichtert die Abgangsgruppe des Metalls bei der elektrophilen Substitution demzufolge den Ablauf der Cyclometallierung. Gute Abgangsgruppen, wie z. B. Halogene, können so die Reaktion in die gewünschte Richtung vorantreiben.

Als formaler Spezialfall des elektrophilen Reaktionsweges kann der Mehrzentren-Mechanismus gesehen werden. Hierbei müssen anstelle der Basen Alkyl-, Benzyl- oder Phenyl-Gruppen als Abgangsgruppe vorhanden sein, welche das freiwerdende Wasserstoffatom abfangen und binden.

Die durch Cyclometallierung entstandenen Produkte sind unabhängig von dem eingeschlagenen Mechanismus oft gleich. Für eine Unterscheidung des Reaktionswegs müssen deshalb thermodynamische und kinetische Untersuchungen sowie quantenmechanische Rechnungen herangezogen werden.

### 3.3 Palladacyclen

Wie bereits erwähnt, wird der Mechanismus der Cyclometallierung in entscheidendem Maß von dem beteiligten Metall beeinflusst. So folgt die intramolekulare Metallierung eines Liganden z. B. durch Iridium(I) oder Rhodium(I) dem Reaktionsweg der oxidativen Addition (Abb. 68). Anders verhält es sich bei der Cyclometallierung eines Palladium(II)-Komplexes. Hierbei reagiert das Palladium formal elektrophil und bildet im Fall von aromatischen C-H-Bindungen den Palladacyclus ähnlich dem Reaktionsweg einer elektrophilen Substitution am Aromaten [100, 128-131]. Der genaue Reaktionsmechanismus wurde anhand der Verbindungen **156** – **161** untersucht (Abb. 68) [107].

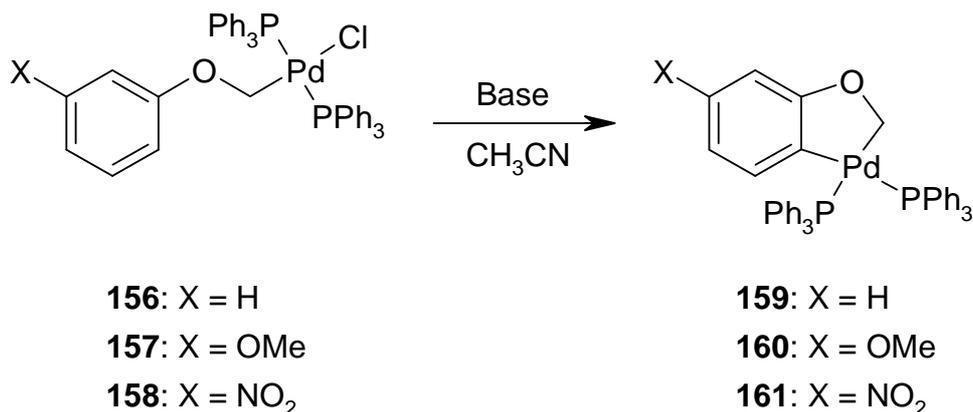


Abb. 68: Untersuchung der Cyclometallierung zu den Palladacyclen **159** – **161** nach ECHAVARREN et al. [107].

Es konnte eine Steigerung der Reaktivität in der Reihenfolge NO<sub>2</sub> < H < OMe beobachtet werden, was die formale Reaktionsweise des Palladiums als Elektrophil bestätigt. Bei der Metallierung der in *ortho*-Position einfach deuterierten Verbindung *trans*-Chloro(2-deuterio-phenoxyethyl)bis(triphenylphosphin)palladium **162** konnte zudem kein kinetischer Isotopeneffekt bei der intramolekularen C-H-Aktivierung festgestellt werden. Der cyclische deuterierte Komplex **163** wurde, entsprechend einer elektrophilen aromatischen Substitution, mit einem Anteil von 48 ± 3% am Reaktionsprodukt gefunden (Abb. 69).

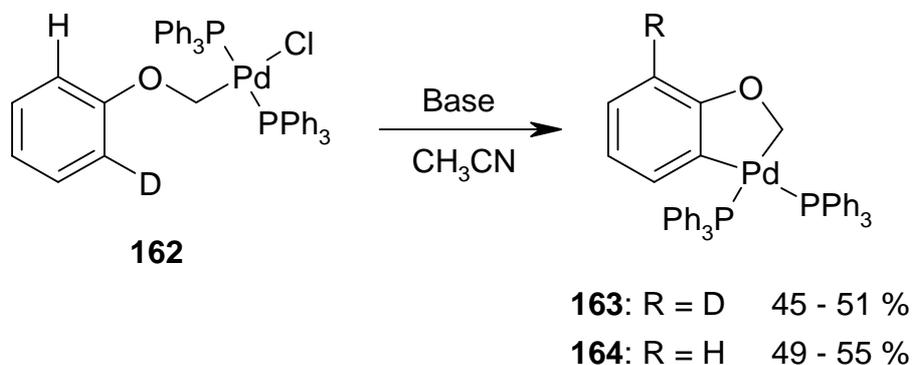


Abb. 69: Untersuchung des kinetischen Isotopeneffekts am *trans*-Chloro(2-deuterio-phenoxyethyl)bis(triphenylphosphin)palladium **162** nach ECHAVARREN et al. [107].

Bemerkenswerterweise wurde die Cyclometallierung von **156** zur Verbindung **159** jedoch durch Zusatz von einem Äquivalent Triphenylphosphin **119** praktisch unterbunden. Dies deutet darauf hin, dass die Dissoziation eines Triphenylphosphin-Liganden eine Voraussetzung für die C-H-Aktivierung darstellt. Der Austausch der beiden

Triphenylphosphin-Liganden von **156** durch einen zweizähligen Liganden unter Bildung eines Chelat-Komplexes führte entsprechend zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion. Eine partielle Dissoziation des Chelat-Liganden unter Bildung eines dreifach koordinierten Komplexes als reaktive Zwischenstufe könnte dafür eine Erklärung bieten (vgl. Kap. 3.18).

Diese Ergebnisse deuten für die untersuchte Palladacyclus-Reaktion, stellvertretend für eine allgemeine C-H-Aktivierung durch Palladium, auf folgenden Mechanismus hin (Abb. 70):

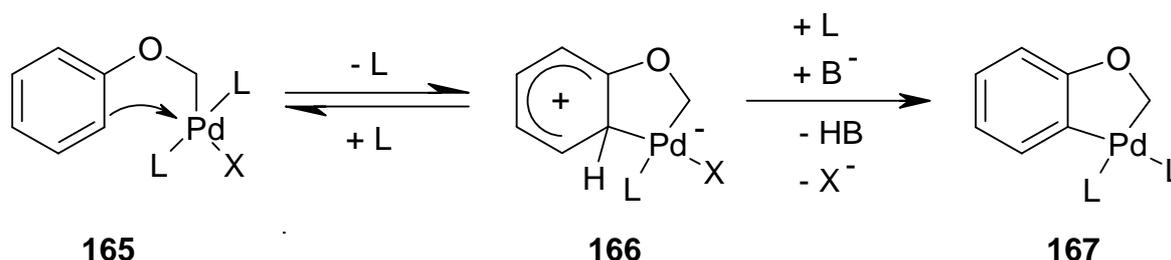


Abb. 70: Mechanismus der C-H-Aktivierung im Palladacyclus [107].

Die verwendeten Basen spielten bei den untersuchten Reaktionen nur eine untergeordnete Rolle. Ihre Aufgabe bestand lediglich darin, das Gleichgewicht besser in die richtige Richtung zu verschieben. Ein Einfluss auf den Mechanismus durch Verwendung unterschiedlicher Basen konnte jedoch nicht beobachtet werden.

### 3.4 Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**46**)

Die Cyclometallierung von Komplexen mit Metallen der 8. Nebengruppe wurde auch von SHAW et al. [8] und VENANZI et al. [132] untersucht. Ihnen gelang die Synthese quadratisch-planarer cyclometallierter Komplexe mit den (PCP)-Pincer-Liganden 1,3-Bis[(di-phenylphosphino)methyl]benzol **168** und 1,3-Bis[(di-*tert.*-butylphosphino)methyl]benzol **169** (Abb. 71).

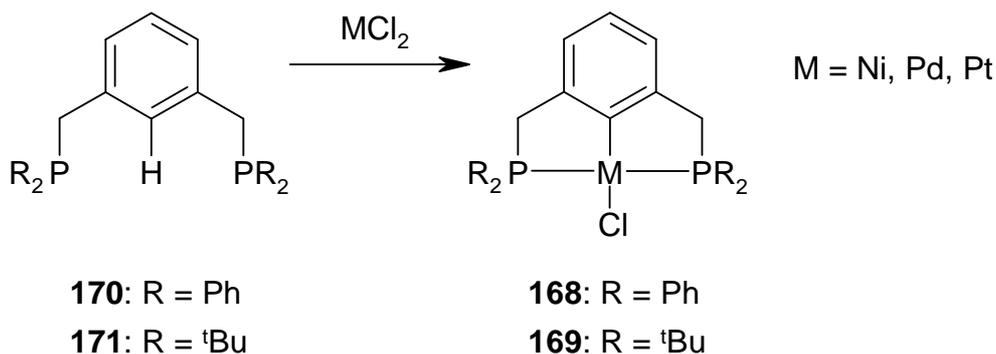


Abb. 71: (PCP)-Pincer-Komplexe **168** und **169** nach SHAW et al. [8] und VENANZI et al.[132].

Um die Beweglichkeit der Donorstellen noch weiter zu verringern und durch die damit erhaltene Starrheit des Liganden-Rückgrats eine noch höhere Thermostabilität zu erhalten, untersuchte HAENEL et al. das Koordinationsverhalten von 1,8-disubstituierten Anthracen- und 4,5-disubstituierten Acridin-Liganden (vgl. Kap. 2.2). Die erhaltenen Pincer-Komplexe **40** – **50** zeichneten sich durch hervorragende Thermostabilität und sehr gute katalytische Fähigkeiten aus. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war jedoch hauptsächlich das 1,8-Bis-(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** [9, 28, 34, 44] von Interesse. Die Darstellung dieses cyclometallierten Pincer-Komplexes erfolgte analog der Literatur ausgehend von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** durch Umsetzung mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172**. Als Lösemittel wurde 2-Methoxyethanol verwendet. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur und 3 Stunden bei Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Nach der Umkristallisation in 2-Methoxyethanol und dem Trocknen im Hochvakuum konnte der Palladium-Komplex **46** als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 78 % (Lit.: 83 %) erhalten werden (Abb. 72).

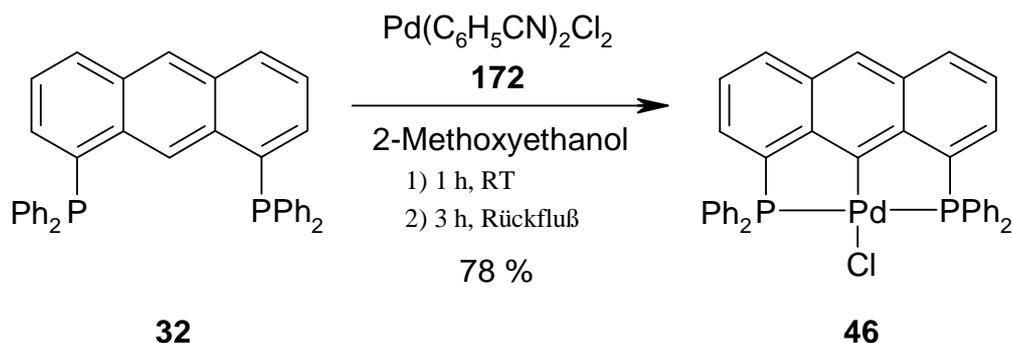


Abb. 72: Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** durch Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid **172** [9, 28, 34, 44].

Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung von **46** in einem Gemisch aus Methanol (abs., arg.) und wenig THF (abs., arg.) gelang es durch langsames Verdunsten im Argonstrom gelbe Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren (Abb. 73). Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, dass in der vorliegenden Konformation der Phenyl-Gruppen angenähert eine  $C_2$ -Symmetrie zu finden ist. Bei einer Kristallisation aus Chloroform wurde demgegenüber eine Kristallstruktur gefunden, bei der die Konformation der Phenyl-Gruppen angenähert einer  $C_s$ -Symmetrie entsprach [28, 44].

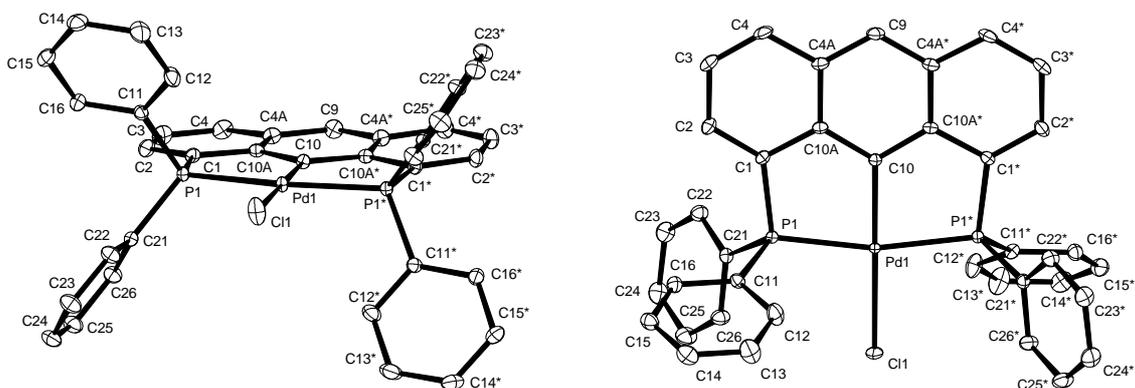


Abb. 73: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

Entgegen der bisherigen Annahme konnte jedoch eine Luftstabilität des Komplexes **46** in Lösung nicht bestätigt werden. Bei einer einmonatigen Untersuchung von **46** in  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$  unter Luftzutritt konnte eine Reaktion bei Raumtemperatur beobachtet werden. Schon nach wenigen Tagen waren im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , RT)

zwei neue Signale bei  $\delta = 38$  und  $31$  ppm erkennbar. Unter Abnahme des Signals von **46** bei  $\delta = 44$  ppm entstanden im Laufe der Zeit weitere Signale im Bereich von  $38$ - $31$  und  $23$  ppm. Da die bisher bekannten Anthraphos-Palladium-Komplexe eine Verschiebung um  $45$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigten, müssen die bei höherer Feldstärke liegenden neuen Signale anderen Verbindungen zugeordnet werden. Aufgrund ihrer hohen Anzahl konnte eine genaue Analyse der unbekanntenen Produkte nicht vorgenommen werden. Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass es sich hierbei um oxidierte Verbindungen des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorids **46** bzw. des Liganden **32** handelt. Dafür spricht auch die Tatsache, dass 1,8-Bis(diphenylphosphoryl)-9,10-anthrachinon **173** im  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $243$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) ein Signal bei  $33.4$  ppm, also im Bereich der bei höheren Feldstärken liegenden Signale, aufweist [34].

### 3.5 Darstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**49**)

Wie bereits beschrieben, konnten durch Reaktion von Anthraphos **32** mit der Metallverbindung Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** in 2-Methoxyethanol hervorragende Ausbeuten des Komplexes **46** erzielt werden [44] (vgl. Kap. 3.4). Die von OEVERS untersuchte Darstellung des 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid-Komplexes **49** aus 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **36** unter analogen Bedingungen führte jedoch nicht zum Erfolg [49]. Durch die beiden Dimethylamino-Substituenten wird das Anthracen vermutlich so elektronenreich, dass es unter Oxidation des Liganden zur Reduktion von Palladium(II) zu elementarem Palladium(0) kommt (vgl. aber Kap. 3.11). Eine Synthese von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)acetat **174** gelang ROBKAMP schließlich durch Reaktion von **36** mit Palladiumacetat **175** in Essigsäure [35] (Abb. 74). Über die Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel bei Komplexbildungsreaktionen wurde schon von ECHAVARREN et al. berichtet [133].

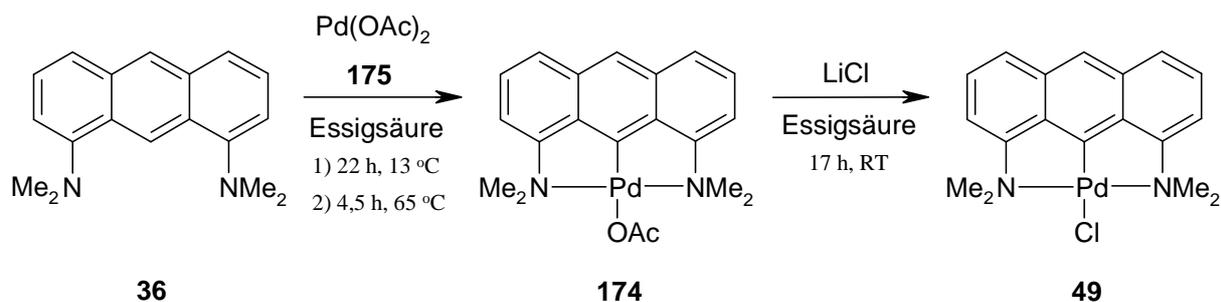


Abb. 74: Darstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **49** aus 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **36** und Palladium(II)acetat **175** in Essigsäure und anschließende Umsetzung des 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)acetats **174** mit Lithiumchlorid nach ROBKAMP [35].

Die strukturelle Verwandtschaft der Diphosphino- und Diaminoanthracene **32** und **36** mit dem 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** ließ erwarten, dass sich mit **8** ebenfalls entsprechende Palladium(II)-Komplexe synthetisieren lassen sollten. Für die Umsetzung des Liganden **8** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** schien insbesondere Essigsäure ein geeignetes Lösungsmittel zu sein, da durch Protonierung der Dimethylamino-Gruppe von **8** wie im Fall des 1,8-Bis(dimethylamino)anthracens **36** das Potential zur Reduktion des Palladiums erniedrigt werden sollte (vgl. aber Kap. 3.11).

### 3.6 Darstellung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)-chlorid (**15**)

Für die Synthese des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** wurde in Anlehnung an die Literatur [35] 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit einem Äquivalent Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** vermengt und in Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde zur Vorkoordination 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das rote Reaktionsgemisch 2 Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelb-schwarze Lösung mit Wasser versetzt, worauf ein gelber Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)-chlorid **15** konnte in dieser Reaktion mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden (Abb. 75).

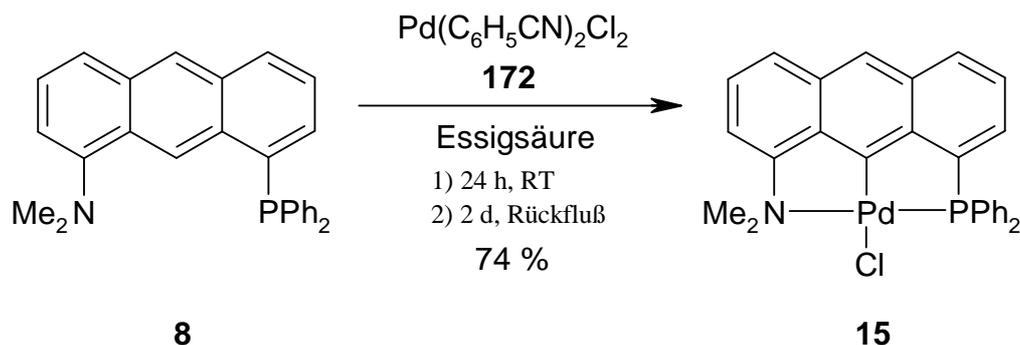


Abb. 75: Darstellung von dem Komplex 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** durch Umsetzung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172**.

Wie alle bisher bekannten Komplexe mit Anthracen-Liganden besitzt auch der Palladium(II)chlorid-Komplex **15** eine hohe Thermostabilität. Diese bleibt jedoch hinter der des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorids **46** zurück. So setzte bei der Schmelzpunktbestimmung ab 227 °C eine Verfärbung der Probe ein, die auf eine langsame kontinuierliche Zersetzung von **15** hindeutet. Ein Schmelzen der Probe konnte bis 280 °C nicht beobachtet werden. Im Massenspektrum ist demzufolge der Base-Peak auch nicht das Fragment-Ion  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , wie z. B. beim Anthrathos-Komplex **46**, sondern das Fragment-Ion  $[\text{M}^+ - \text{PdCl} - \text{HPPH}_2]$  mit  $m/z = 218$ . Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Interessant ist hierbei die Verschiebung aller  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Anthracen-Protonen am Stickstoff-substituierten Sechsring zu höheren Feldstärken verglichen mit den Protonensignalen des Phosphor-substituierten Sechsrings. Dieses Verhalten unterstreicht die stärkere  $\sigma$ -Donor-Wirkung des Stickstoffs im Vergleich zu dem Phosphor, welcher eher eine Akzeptor-Wirkung besitzt. Dieses Verhalten findet sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wieder. Auch hier liegen die Signale der Anthracen-Kohlenstoffe des Stickstoff-substituierten Sechsrings verglichen mit denen in unmittelbarer Nähe zum Phosphor bei höheren Feldstärken. Lediglich der Peak für das Kohlenstoffatom in Position 1 liegt durch den -I-Effekt des Stickstoffs bei tieferer Feldstärke. Die Struktur des Pincer-Komplexes **15** konnte durch das Fehlen des  $^1\text{H}$ -NMR-Peaks für das Wasserstoffatom in der Position 9 des Anthracengerüsts bestätigt werden. Auch in dem IR-Spektrum von **15** wurde die für eine Cyclometallierung typischen starken Banden bei 1100 und 743  $\text{cm}^{-1}$  gefunden [134-136]. Ein endgültiger Beweis für die Kohlenstoff-Übergangsmetall-Bindung konnte durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Es gelang, aus einem Lösemittelgemisch

aus *n*-Heptan und Toluol bei -20 °C orange Einkristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 76).

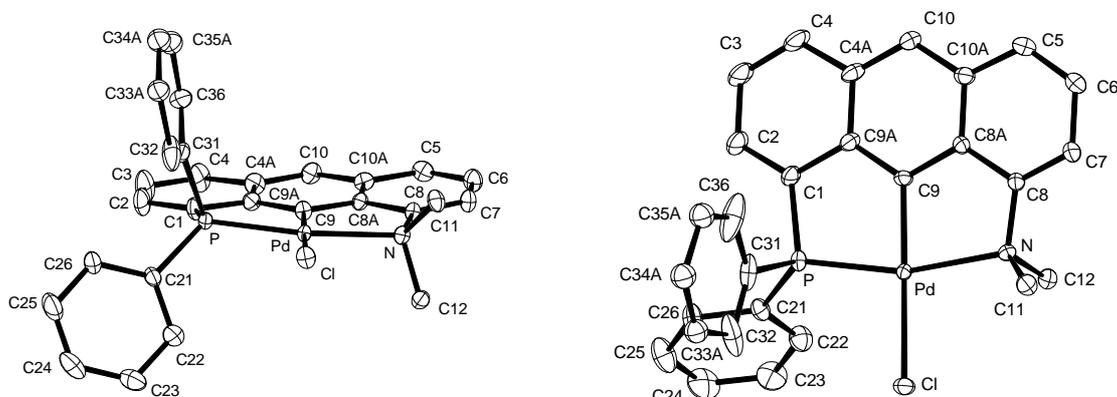


Abb. 76: Röntgenstrukturanalyse von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthryl-palladium(II)chlorid **15** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

In der Abbildung 76 kann man die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Palladiums mit "T"-förmiger Komplexierung des Liganden **8** erkennen. Die C8-N-Bindung ist mit 1.478 Å viel kürzer, als die C1-P-Bindung derselben Verbindung (1.820 Å) bzw. von **46** (1.805 Å) und führt somit zu einem verzerrten Fünfring. Während der durch Phosphor als Donoratom gebildete fünfgliedrige Metallacyclus in seinen Winkeln und Bindungslängen nur wenig von dem von **46** abweicht, ist der N-Fünfring mit einem C8-N-Pd-Bindungswinkel von 108.09 ° und einem C9-Pd-N-Bindungswinkel von 81.55 ° stark deformiert. Das hat zur Folge, dass das Palladium nicht auf der verlängerten Gerade C10-C9 liegt, sondern zum Stickstoff hin leicht verschoben ist (N-Pd 2.195 Å, P-Pd 2.2251 Å). Die Kohlenstoff-Metall-Bindung ist mit 1.944 Å kürzer als die C9-Pd-Bindung von **46** (2.010 Å).

Bei einem Vergleich mit der Struktur des Liganden 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-anthracen **8** [12] fällt auf, dass die Komplexierung des Palladiums einen großen Einfluss auf die Anordnung der Donoratome hat. So zwingt die Koordination des Palladiums beide Donorstellen dazu, ihren gegenseitigen Abstand zu verkürzen. Dies hat eine Verkleinerung des C9a-C1-P- (**15**: 110.0 °; **8**: 118.93 °) bzw. des C8a-C8-N-Winkels (**15**: 114.7 °; **8**: 117.51 °) zur Folge. Um die Spannung der Fünfringe dabei möglichst gering zu halten, versuchen beide Donoratome ihre unterschiedlichen Bindungslängen zum Anthryl-Liganden auszugleichen. Dadurch verlängert sich die C-N-Bindung des Liganden **8** von 1.4246 auf 1.478 Å bei **15**, während sich die C-P-Bindung dementsprechend verkürzt (**8**: 1.8452 Å; **15**: 1.820 Å).

Entgegen ersten Annahmen wird der cyclometallierte Pincer-Komplex **15** während der Reaktion allerdings nicht sofort gebildet. Vielmehr verläuft die Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** über ein Zwischenprodukt **176**, bei dem zwei Liganden an ein Palladiumzentrum gebunden sind. So konnte in Proben, die während des Vorkoordinierens bei Raumtemperatur entnommen wurden, ein Signal bei  $\delta = 22.6$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) beobachtet werden. Durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluss konnte das Zwischenprodukt **176** schließlich in den (NCP)-Pincer-Komplex **15** überführt werden. Für eine genaue Charakterisierung dieses Zwischenproduktes soll hier auf Abschnitt 3.17 verwiesen werden.

Ebenso wie das 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** ist **15** als Feststoff zumindest über einen kurzen Zeitraum luftstabil. In Lösung und insbesondere unter Erhitzen setzt jedoch eine Oxidation bzw. Zersetzung der Verbindung ein. So konnte nach dem Rühren einer Lösung von **15** in NMP bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  in einem offenen Gefäß über einen Zeitraum von 7 Tagen die Entstehung zahlreicher neuer Signale und die Abnahme des Molekülpeaks von **15** im  $^{31}\text{P}$ -NMR beobachtet werden.

### 3.7 Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)-chlorid (**18**)

Aufgrund der großen Ähnlichkeit des 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracens **9** mit dem 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** sollte die Darstellung eines Palladium-Komplexes mit **9** analog zu der Synthese **15** durchgeführt werden. Dazu wurde der Ligand **9** mit einem Äquivalent Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** in Essigsäure umgesetzt. Nach Vorkoordination über Nacht bei Raumtemperatur wurde die rötlich-braune Suspension 5 Tage bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und etwas Natriumhydroxid versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und in 2-Methoxyethanol umkristallisiert (Abb. 77). Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **18** in Form bräunlicher Kristalle mit einer Ausbeute von 79 % erhalten.

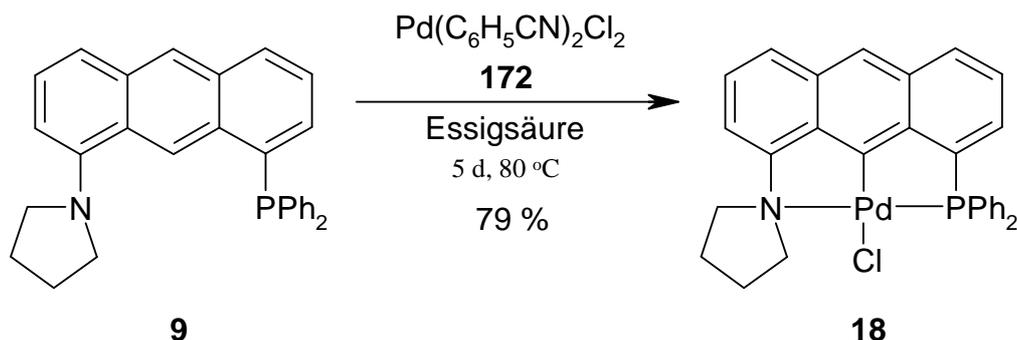


Abb. 77: Darstellung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)-chlorid **18** durch Umsetzung von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172**.

Der Schmelzpunkt der Verbindung **18** liegt bei 276 °C. Eine Zersetzung konnte bis zu dieser Temperatur nicht beobachtet werden. Das NMR-Spektrum von **18** ähnelt dem des verwandten 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15**. Der gegenüber den beiden Methylgruppen am Stickstoff von **15** nur wenig stärkere +I-Effekt der Methylengruppen des Pyrrolidino-Substituenten führt lediglich zu einer leichten Verschiebung der Protonen-Peaks zu höherer Feldstärke im  $^1\text{H}$ -NMR im Vergleich zu denen von **15**. Dieser Effekt nimmt jedoch mit steigendem Abstand zu der Pyrrolidino-Gruppe rasch ab. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale in Position 1,2 und 3 liegen gegenüber denen von **15** hingegen bei tieferer Feldstärke. Wie erwartet, liegt auch beim 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **18** eine Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung vor. Dies konnte durch das Fehlen des Protonen-Signals in 9-Position im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und durch das Auftreten der für Cyclometallierungen typischen starken Banden bei 1102 und 744  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum (vgl. Kap. 3.6) bestätigt werden. Weiterhin gelang es, aus 2-Methoxyethanol Einkristalle zu züchten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 78).

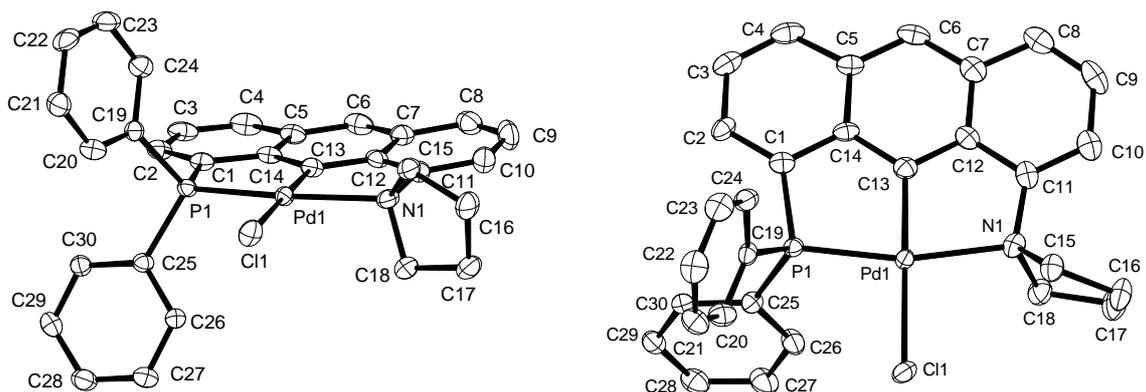


Abb. 78: Röntgenstrukturanalyse von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **18** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

Die Molekülstruktur von **18** ähnelt erwartungsgemäß der des Komplexes **15**. Auch hier ist das Palladium "T"-förmig in der Anthracen-Ebene koordiniert. Obwohl die N-Pd-Bindung von **18** (2.182 Å) kürzer als die von **15** (2.195 Å) ist, wird das Palladium nicht so stark zum Stickstoff-Donor hingezogen. Das Chloratom ist *trans*-ständig zu dem *ipso*-Kohlenstoff gebunden, so dass das Palladium quadratisch-planar koordiniert ist. Die Pd-Cl-Bindung ist mit 2.3985 Å die längste Bindung des Palladiums in dieser Verbindung.

Ebenso wie beim 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** verändert die Komplexbildung des Palladiums bei **18** die Struktur des Anthryl-Liganden (vgl. Kap. 3.6). So wurde der Bisswinkel der koordinierten Donorstellen verkleinert und die Längen der Kohlenstoff-Donoratom-Bindungen von **18** einander angenähert.

### 3.8 Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**17**)

Für die Darstellung des 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **17** wurde ebenso wie für die Synthese des Palladium-Komplexes **18** eine Suspension aus dem Liganden **10** und einem Äquivalent des Metallsalzes Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** in Essigsäure angesetzt. Die braune Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur vorkoordiniert und anschließend für 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Hydrolisieren und Versetzen mit Natriumhydroxid konnte der ausgefallene dunkelbraune Feststoff abfiltriert werden. Dieser lag mit einer Ausbeute von 49 % vor und konnte als

1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **17** mittels Massen- und NMR-Spektroskopie identifiziert werden (Abb. 79).

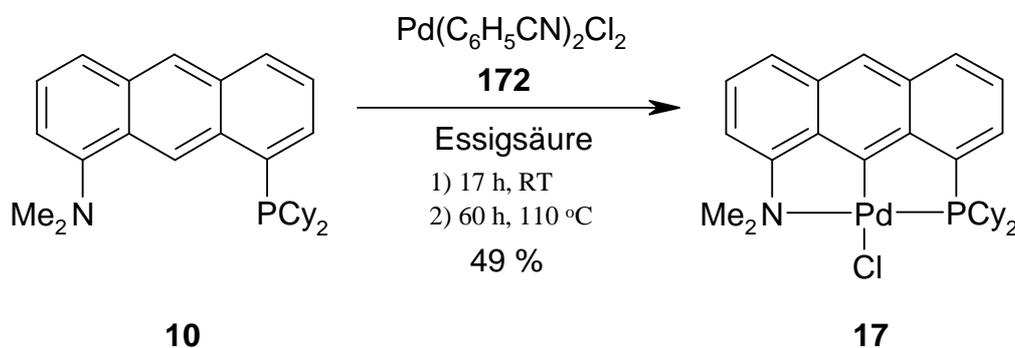


Abb. 79: Darstellung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **17** durch Umsetzung von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172**.

Erneut ist der Base-Peak im Massenspektrum nicht das Fragment-Ion  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , sondern ein Peak mit  $m/z = 439$ , was dem Fragment  $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_{11}]$  entspricht. Die Cyclometallierung wird eindeutig durch die Bande im IR-Spektrum bei  $740 \text{ cm}^{-1}$  und durch das Fehlen des Protonensignals in 9-Position bestätigt. In den NMR-Spektren wird der +I-Effekt der Cyclohexan-Substituenten am Phosphor gegenüber den Phenyl-Gruppen sichtbar. So liegen die Protonen des Anthracengerüsts von **17** im Vergleich zu denen von **15** bei höheren Feldstärken. Den gleichen Effekt findet man auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Stärke der Verschiebung zu höherer Feldstärke nimmt dabei erwartungsgemäß mit der Nähe zum Phosphor zu.

### 3.9 Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid (**19**)

Die größte Gruppe heute bekannter Pincer-Liganden bilden Verbindungen mit einem Benzolring als Liganden-Rückgrat. Die Donorstellen dieser Verbindungen sind dabei meist benzylich gebunden. Im Gegensatz zu den starren Aromaten-Ringen, wie sie z. B. in der Anthracenverbindung **15** zu finden sind, bieten Methyl-Gruppen den Donoratomen eine meist unerwünschte Beweglichkeit. Diese kann jedoch verringert werden, indem die Donoren jeweils durch eine starre Doppelbindung fixiert werden. Beispiele für solche Liganden und

die damit hergestellten Komplexe bieten die Arbeiten von JURKSCHAT et al. [14, 137] und LE FLOCH et al. [138] (Abb. 80).

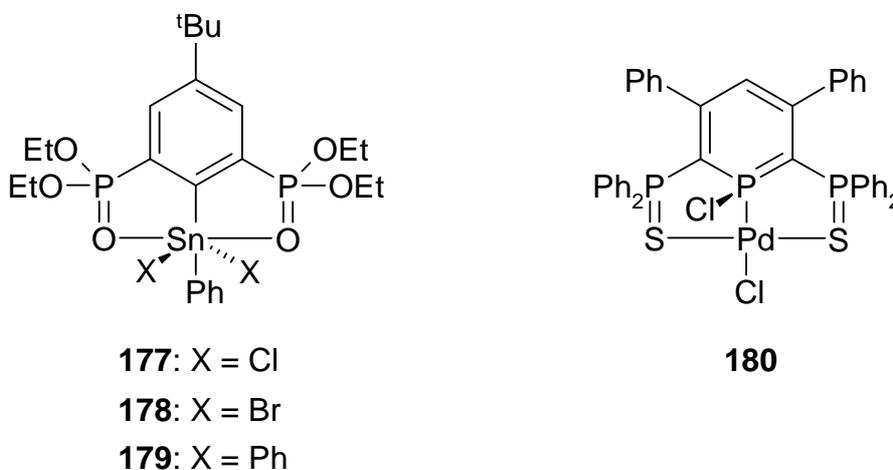


Abb. 80: (OCO)-Pincer-Komplexe **177** – **179** nach JURKSCHAT et al. [14, 137] und der (SPS)-Chelat-Komplex **180** von LE FLOCH et al. [138].

Ein großer Vorteil der Liganden in den oben abgebildeten Komplexen **177** – **180** mit zweifach gebundenen Donorstellen ist die Stabilität ihres Phosphors gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff. Dies vereinfacht die Handhabung dieser Liganden im Vergleich zu Anthraphos- und Anthraminphos-Liganden und macht ihre Pincer-Komplexe neben ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften sehr interessant. Aufbauend auf den Ergebnissen von LE FLOCH sollte deshalb ein (SCS)-Pincer-Komplex mit Palladium synthetisiert werden. Dazu wurde 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** mit einem Äquivalent Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid **172** in 2-Methoxyethanol umgesetzt. Die entstandene Suspension wurde zunächst 1,5 Stunden bei Raumtemperatur vorkoordiniert und anschließend 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der braune Feststoff in Chlorbenzol umkristallisiert. Bei Raumtemperatur fiel 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** in Form von sehr feinen gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 68 % aus (Abb. 81).

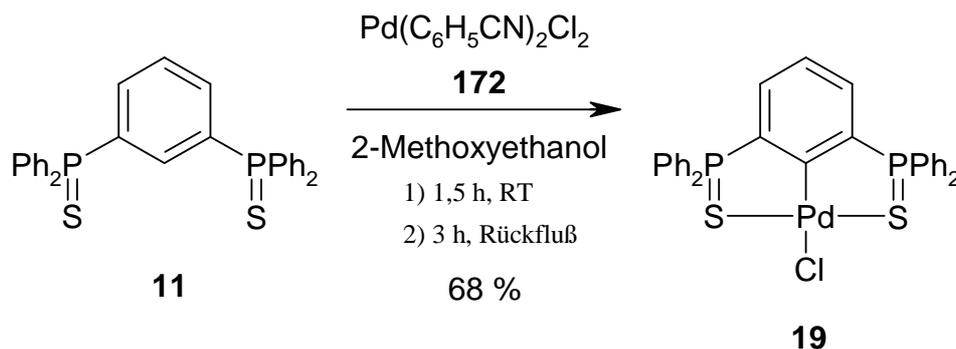


Abb. 81: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** durch Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** mit Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid **172**.

Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte das erhaltene Produkt jedoch nicht eindeutig als 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** identifiziert werden. Aufgrund der hohen Temperatur von 360 °C, die für die Verdampfung des thermostabilen Komplexes im Massenspektrometer erforderlich war, wurde im Spektrum nur ein Gemisch aus dem Komplex **19** und dem Komplex "L<sub>2</sub>Pd" **181** gefunden (Abb. 82).

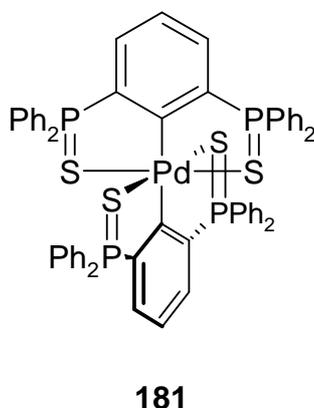


Abb. 82: Im Massenspektrum neben **19** nachgewiesener Komplex "L<sub>2</sub>Pd" **181**.

Durch die in dem Komplex **181** vorhandene Symmetrie war eine Unterscheidung von **19** und **181** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht möglich. Eine eindeutige Aussage zu der Struktur des Komplexes konnte somit durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen nicht gemacht werden. Das Vorliegen von nur einem Signal bei  $\delta = 55.28$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT) ließ jedoch darauf schließen, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt um eine Reinsubstanz handelte. Somit musste eines der im Massenspektrum detektierten Produkte erst

durch die Verdampfung im Massenspektrometer entstanden sein. Um zu überprüfen, welche der beiden Verbindungen den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Peak erzeugte, wurde eine gezielte Darstellung von **181** angestrebt. Dazu wurde das Metallsalz mit zwei Äquivalenten des Liganden **11** in 2-Methoxyethanol zuerst über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend weitere 5 Stunden unter Rückfluss umgesetzt. Der dabei entstandene hellbeige Niederschlag wurde filtriert, mit 2-Methoxyethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im Massenspektrum wurde erneut ein Gemisch der beiden Komplexe **19** und **181** detektiert. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Analyse des Produktes zeigte ausschließlich das bekannte Signal des unidentifizierten Komplexes. Wie eine weitere  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchung zeigte, bestand die Mutterlauge aus einer Lösung des freien Liganden **11**. Setzt man die sehr wahrscheinliche Tatsache voraus, dass die zwei verschiedenen Komplexe auch unterschiedliche chemische Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum besitzen sollten, so deutete die Abwesenheit eines weiteren Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und das Vorliegen des freien Liganden darauf hin, dass es sich bei dem detektierten Komplex um die Verbindung **19** handelte.

Eine endgültige Aufklärung der Struktur sollte schließlich durch Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Die Zucht geeigneter Einkristalle erwies sich jedoch als schwierig, da die bei Raumtemperatur ausgefallenen Kristalle zu klein für eine Analyse waren. Auch durch Lagerung der Kristalle in einer Chlorbenzol-Lösung des Komplexes bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden. Erst durch sehr langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Chlorbenzol-Lösung im Ölbad auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  fielen kleine gelbe Kristalle aus, die groß genug für eine Röntgenstrukturanalyse waren (Abb. 83).

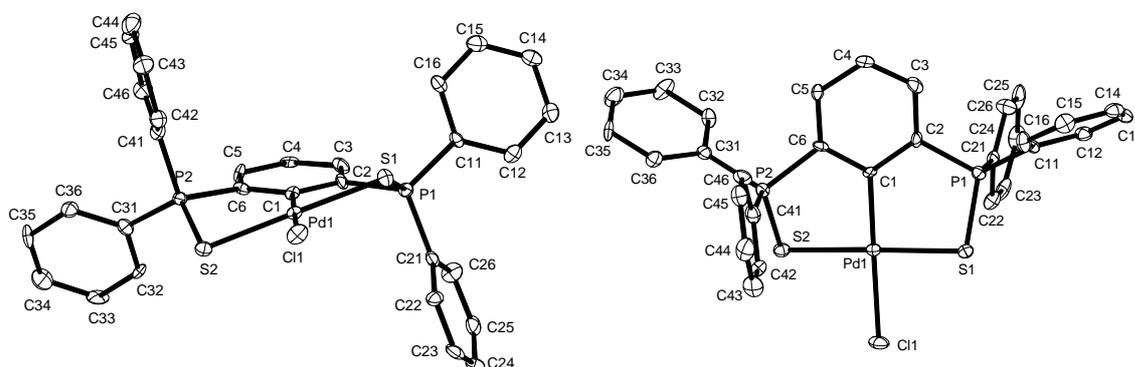


Abb. 83: Röntgenstrukturanalyse von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

Bei dem isolierten Komplex handelt es sich wie bereits angenommen um 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19**. Im Gegensatz zu den bekannten Pincer-Komplexen **177** – **179** [14, 137] befinden sich die Schwefelatome von **19** nicht in der Ebene des Benzolrings, sondern ober- und unterhalb dieser Ebene. Da beide C1-Pd-S-Bindungswinkel nur etwa  $90^\circ$  umspannen und die Doppelbindung gegenüber einer Einfachbindung zudem verkürzt ist, weichen die Schwefelatome von der Benzol-Ebene ab. Diese Geometrie, die auch schon von benzyllischen Pincer-Komplexen bekannt ist [139-141], ermöglicht so die Ausbildung von zwei identischen und wenig gespannten Fünfringen (die Abbildung erweckt aufgrund der Perspektive fälschlicherweise den Eindruck unterschiedlicher Bindungslängen in den zwei Fünfringen). Die Koordinationsgeometrie des Palladiums ist quadratisch planar, wie für ein  $d^8$ -Metallatom erwartet. Die Pd-S-Bindungslängen von **19** weichen dabei kaum von denen in bekannten Phosphinsulfid-Palladium-Komplexen ab [142]. Die Phosphoratome weisen tetraedrische Geometrie auf. Durch diese Anordnung und die Lage der Schwefelatome außerhalb der Benzol-Ebene befindet sich jeweils eine Phenyl-Gruppe in annähernd äquatorialer und die andere in axialer Anordnung in Bezug auf die Benzol-Ebene. Die Struktur des Komplexes **19** besitzt somit eine  $C_2$ -Achse durch die C-Pd-Bindung. Die Cyclometallierung ist aus der Kristallstrukturanalyse leicht ersichtlich. Ihre typischen Signale finden sich aber auch im IR-Spektrum bei 1099 und  $745\text{ cm}^{-1}$  wieder (vgl. Kap. 3.6). Auch das Fehlen des Protonen-Signals in 2-Position im  $^1\text{H-NMR}$  zeigt die Metallierung an. Typisch für cyclometallierte Komplexe bildet das Fragment-Ion  $[\text{M}^+-\text{Cl}]$  den Base-Peak im Massenspektrum.

Eine Darstellung des oktaedrisch koordinierten Komplexes **181** konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auch nach 3 stündiger Reaktion von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** mit einem geringen Überschuss an Silberhexafluoroantimonat **182** und einem Äquivalent des freien Liganden **11** in siedendem 2-Methoxyethanol konnten im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) des Rohprodukts zwei Signale bei  $\delta = 56.76$  und  $44.96$  ppm im Verhältnis von 2 zu 1 gefunden werden. Während das Signal bei  $\delta = 44.96$  ppm dem Liganden **11** ( $\delta = 43.81$ ; 121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) zugeordnet werden kann, liegt das zu tieferen Feldstärken verschobene Signal in dem Bereich des Signals von **19** ( $\delta = 55.28$  ppm; 243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT). Ein weiteres Signal in dem für Komplexe typischen Bereich konnte nicht nachgewiesen werden. Eine vollständige Umsetzung von **19** zu **181** setzt jedoch auch einen vollständigen Verbrauch von **11** voraus. Eine Bildung von **181** kann somit ausgeschlossen werden.

### 3.10 Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridin palladium(II)chlorid (20)

Ebenso wie Pincer-Liganden mit Benzol-Rückgrat sind auch eine Reihe von Verbindungen mit substituierten Pyridinen als Ligandengerüst bekannt, die mit unterschiedlichsten Metallen thermostabile Komplexe bilden [43, 91, 94, 143]. Je nach gewähltem Übergangsmetall entstehen dabei neben neutralen auch dreifach koordinierte ionische Komplexe. Die Darstellung eines solchen ionischen Palladiumkomplexes sollte mit 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** angestrebt werden. Dazu wurde **12** mit cis,cis-1,5-Cyclooctadienpalladium(II)chlorid **183** in 2-Methoxyethanol zuerst über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend für 4 Tage bei 80 °C gerührt. Der gelbliche Feststoff wurde aus der orangen Lösung abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Abb. 84).

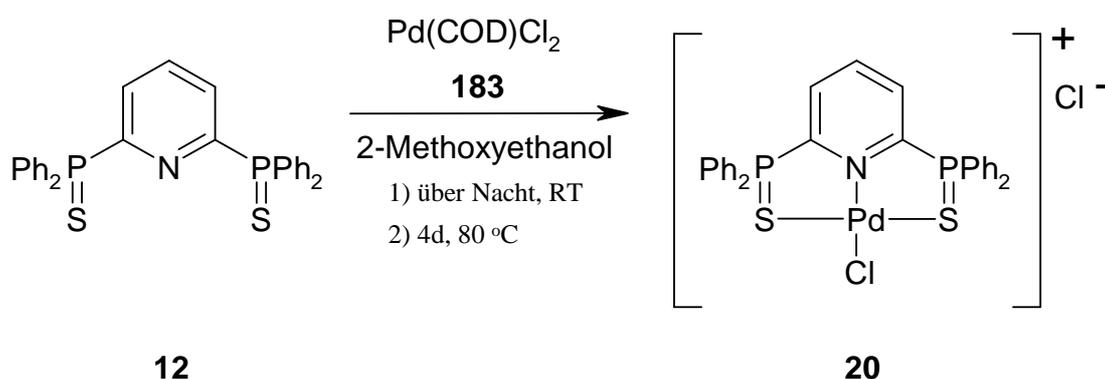


Abb. 84: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridin palladium(II)-chlorid **20** durch Umsetzung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** mit cis,cis-1,5-Cyclooctadienpalladium(II)chlorid **183**.

Wie die Komplexe **19** und 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)bromid **184** (vgl. Kap. 3.9 und 3.11) zeigte auch das Produkt **20** sehr schlechte Lösungseigenschaften in üblichen Lösungsmitteln. Eine Probe des Feststoffes konnte in deuteriertem DMSO gelöst und NMR-spektroskopisch analysiert werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte zwei Peaks bei  $\delta = 58.4$  und  $38.5$  ppm mit einem Verhältnis von 1 zu 1.3, von denen das bei höherer Feldstärke liegende Signal dem freien Liganden **12** zugeordnet werden konnte. Der Peak bei  $\delta = 58.4$  ppm konnte somit das Vorliegen eines Komplexes anzeigen. Wurde für eine Kontrollmessung der gelbliche Feststoff mit  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ , in dem der freie Ligand **12** gut löslich ist, extrahiert, so zeigte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  kein Signal des Liganden

**12.** Eine weitere NMR-Messung des Produktes konnte schließlich in einem Lösungsmittelgemisch aus deuteriertem Acetonitril und D<sub>2</sub>O in einem Verhältnis von 4 zu 1 aufgenommen werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte dabei ausschließlich einen Peak bei  $\delta = 56.4$  ppm. Die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums wurde jedoch durch die schlechte Löslichkeit von **20** erschwert. Es lag dennoch die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Feststoff um den gewünschten Komplex handelte. DMSO scheint demzufolge Palladium(II)chlorid selbst zu komplexieren und auf diese Weise den Liganden **12** aus dem Komplex **20** wieder freizusetzen. Das Massenspektrum (ESI) und die Elementaranalyse des Feststoffs bestätigten schließlich das Vorliegen des 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridin-palladium(II)chlorids **20**. Trotz zahlreicher Versuche gelang es jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht, Kristalle von **20** zu züchten, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

### 3.11 Darstellung von Palladium(II)bromid-Komplexen

Erste Untersuchungen zur Katalysiefähigkeit verschiedener Anthraphos-Komplexe, wie z. B. von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** und 1,8-Bis(dicyclohexylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **42**, in der Heck-Reaktion wurden schon von HAENEL et al. durchgeführt [34]. Dabei zeigten die untersuchten Komplexe eine beachtliche Reaktivität. Besonderes Interesse erweckte aber auch die Tatsache, dass der im allgemeinen für Heck-Reaktionen angenommene Pd(0)/Pd(II)-Katalysezyklus im Fall von (PCP)-Pincer-Komplexen aufgrund der Bindungsverhältnisse im Komplex eher unwahrscheinlich ist (vgl. Kap. 4.4). Vielmehr geht man bei der Heck-Katalyse mit Pincer-Komplexen von einem Pd(II)/Pd(IV)-Zyklus aus. Ein bei der Katalyse entstandener Pd(IV)-(PCP)-Pincer-Komplex konnte jedoch noch nicht isoliert und somit der Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus auch nicht auf diesem Wege eindeutig bewiesen werden. Eine Bedingung für die Existenz einer Pd(IV)-Zwischenstufe und somit für einen Pd(II)/Pd(IV)-Zyklus ist aber die Fähigkeit des entsprechenden Pd(II)-Pincer-Komplexes, oxidativ einen Halogenaromaten addieren und anschließend wieder reduktiv eliminieren zu können. Um diesen reversiblen Prozess genauer zu untersuchen, war es erforderlich mit den bekannten Liganden, wie z. B. **8** und **32**, neben den Palladiumchlorid-Verbindungen **15** und **46** auch entsprechende Palladiumbromid-Komplexe herzustellen. Hierzu wurde der entsprechende Ligand mit Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** vermengt und mit Essigsäure im Falle der Darstellung von **16** bzw. mit 2-Methoxyethanol im Falle der Darstellung von **21**, **184** und **186** versetzt. Nach einer

Vorkoordination bei Raumtemperatur wurden die Reaktionsgemische unter Erhitzung gerührt, anschließend mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch Umkristallisation. So konnten die Palladium(II)bromid-Komplexe **16**, **21**, **184** und **186** in Ausbeuten von 88 %, 66 %, 71 % und 56 % dargestellt werden (Abb. 85).

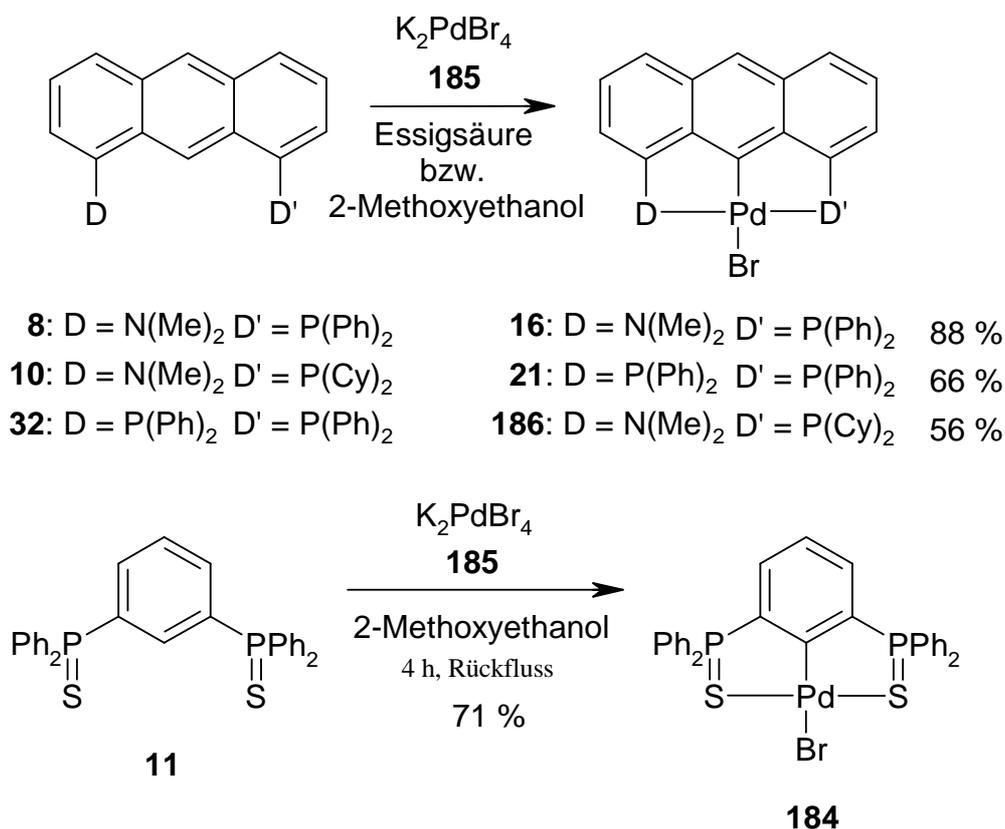


Abb. 85: Darstellung der Palladium(II)bromid-Pincer-Komplexe **16**, **21**, **184** und **186**.

Durch Umkristallisation in Methanol gelang es, 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid **21** in Form kleiner gelber Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 86).

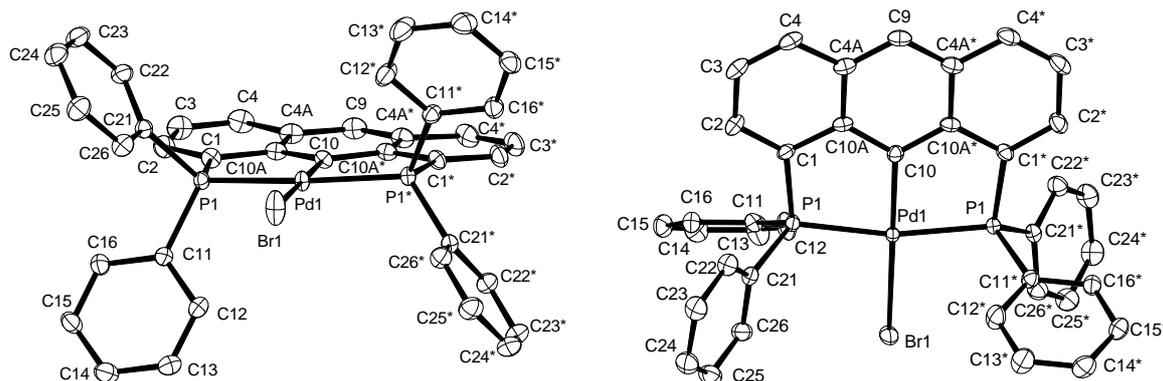


Abb. 86: Röntgenstrukturanalyse von 1,8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)-bromid **21** (weitere Daten befinden sich im Anhang).

Wie der Vergleich der Röntgenstrukturanalysen des Palladium(II)bromid-Komplexes **21** und des entsprechenden Palladium(II)chlorid-Komplexes **46** zeigen (vgl. Kap. 8), entsprechen sich die Molekülstrukturen weitestgehend. Auch für die übrigen Palladium(II)bromid – Komplexe **16**, **184** und **186**, von denen keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen, ist von einer weitgehend strukturellen Übereinstimmung mit den entsprechenden Palladium(II)chlorid-Komplexen **15**, **17** und **19** auszugehen. Demzufolge weichen auch die NMR- und IR-Daten nur wenig von denen der entsprechenden Chlor-Verbindungen ab. Eine leichte Unterscheidung der Brom- und Chlor-Komplexe ist dennoch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum möglich. Hier weichen die beiden Signale der jeweiligen Phosphor-Verbindungen um ca. 2 ppm voneinander ab, wobei das Signal des Palladium(II)bromid-Komplexes bei tieferer Feldstärke liegt. Diese Unterscheidung ermöglicht die in Kapitel 4.5 behandelten Untersuchungen zum Katalysezyklus der Heck-Reaktion. Wie in diesem Kapitel beschrieben wird, ist die Darstellung der Palladiumbromid-Komplexe auch durch Reaktion des entsprechenden Palladiumchlorid-Pincer-Komplexes mit Brombenzol möglich. Aufgrund der Reinheit der erhaltenen Verbindung ist jedoch die hier beschriebene Darstellungsmethode aus den Liganden und Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** vorzuziehen.

Wie im Falle des 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)bromids **186** getestet wurde, ist eine Umsetzung von 1-Amino-8-phosphinoanthracenen in Essigsäure als Lösungsmittel nicht zwingend nötig. Auch die Umsetzung mit Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** in 2-Methoxyethanol führte hier zu dem gewünschten Komplex. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den früher beobachteten Reaktionen der 1,8-Bis(dimethylamino)anthracene (vgl. Kap. 3.5). Der einzelne Stickstoffsubstituent der

1-Amino-8-phosphinoanthracene reicht demzufolge nicht aus, um den Liganden so elektronenreich zu machen, dass eine Reduktion des Metalls möglich wäre. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bietet die Tatsache, dass der +M-Effekt sekundärer Amine weitaus größer ist, als der der entsprechenden Phosphine. Ein mit Aminen zweifach substituierter Anthracen-Ligand ist demzufolge elektronenreicher, als ein Anthracengerüst mit zwei Phosphinogruppen. Zwar aktiviert der +M-Effekt der Aminogruppen in 1- und 8-Position des Anthracengerüsts den Kohlenstoff in 10-Position aufgrund der direkten Konjugation für einen elektrophile Angriff, das Kohlenstoffatom in 9-Position wird demgegenüber jedoch nicht direkt aktiviert. Da Palladium im allgemeinen elektrophil während der Cyclopalladierung reagiert, findet ein Angriff auf das C-9-Atom des 1,8-Diaminoanthracens nicht statt. Anders verhält es sich aber im Falle der Essigsäure als Lösungsmittel. Hier scheint das Palladium während der Cyclometallierung einen nucleophilen Charakter zu besitzen [126, 144, 145]. In Übereinstimmung mit dieser Theorie ist die Synthese des 1,8-Bis(dimethylamino)-9-anthrylpalladium(II)chlorids **49** in Essigsäure möglich, in 2-Methoxyethanol hingegen nicht. Der Ligand **8** scheint hierbei eine besondere Rolle zu besitzen. So führen hier sowohl die Cyclopalladierung in Essigsäure, wie auch in 2-Methoxyethanol zum gewünschten Komplex **15**.

#### 3.12 Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat (**188**)

Palladiumkomplexe, die eine Heck-Reaktion insbesondere mit Chloraromaten ermöglichen, erregen nach wie vor auf dem Gebiet der Katalysatorforschung besonderes Interesse. Bislang gibt es nur wenige Beispiele für Verbindungen, die diesen Ansprüchen gerecht werden und eine C-C-Kupplung mit den gegenüber Bromaromaten preiswerteren, aber auch reaktionsträgeren Chloraromaten katalysieren. Um die bereits in dieser Arbeit beschriebenen (PCP)-Pincer-Komplexe zu aktivieren und so die Kupplung von Chloraromaten in einer Heck-Reaktion zu ermöglichen, sollte ein ionischer Palladium(II)-Komplex des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracens **32** hergestellt werden. Der erste Versuch, einen ionischen Komplex durch Reaktion von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** mit Natriumhexafluoroantimonat **189** in THF zu erhalten, schlug fehl. Auch nach 4 stündigem Erhitzen bei 65 °C konnte keine Veränderung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Erst der Einsatz von Silberhexafluoroantimonat **182** brachte den gewünschten Erfolg. Dazu wurde **46** mit **182** und THF versetzt und für 70 Minuten bei 70 °C gerührt. Die Änderung der Farbe der Suspension von Braun nach Olivgrün zeigte den Ablauf der Reaktion an. Die Suspension

wurde schließlich filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Das mit einer Ausbeute von 54 % erhaltene hellgrüne Pulver wurde mittels Massenspektroskopie und NMR-Analyse als 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat **188** identifiziert (Abb. 87).

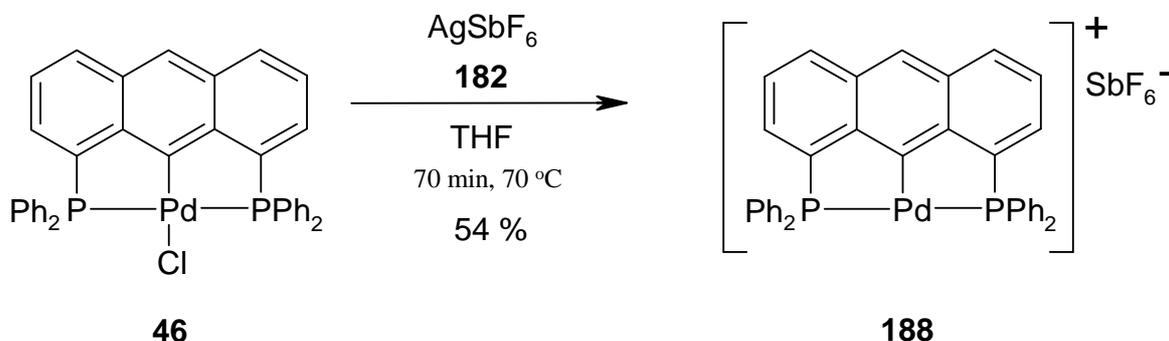


Abb. 87: Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat **188** durch Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** mit Silberhexafluoroantimonat **182**.

Das Auftauchen eines gegenüber dem Phosphor-Signal von **46** ( $\delta = 40.7$  ppm (121 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , RT) bzw.  $\delta = 43.5$  ppm (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) [34]) zu tieferer Feldstärke verschobenen Signals bei  $\delta = 46.1$  ppm (121 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , RT) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte dabei schon während der Reaktion beobachtet werden und zeigt die Entstehung des ionischen Komplexes **188** an.

### 3.13 Darstellung von (NCP)-Pincer-Komplexen mit weiteren Übergangsmetallen

Obwohl Palladium-Komplexe eine herausragende Rolle unter den cyclometallierten Verbindungen einnehmen, sind in der Literatur auch zahlreiche cyclische Metalla-Komplexe mit anderen Übergangsmetallen bekannt [125, 146]. Insbesondere die Elemente der 8. Neben-Gruppe erfreuen sich dabei großer Beliebtheit. Aus diesem Grunde sollte untersucht werden, ob die Liganden **8**, **11** und **12** auch Komplexe mit weiteren Übergangsmetallen der 8. Neben-Gruppe bilden können. Entsprechende Anthraphos-Komplexe mit Platin (**48**), Nickel (**47**), Iridium (**190**) und Rhodium (**191**) sind schon bekannt [34, 147]. Deshalb wurde die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe **22** – **25** angestrebt (Abb. 88).

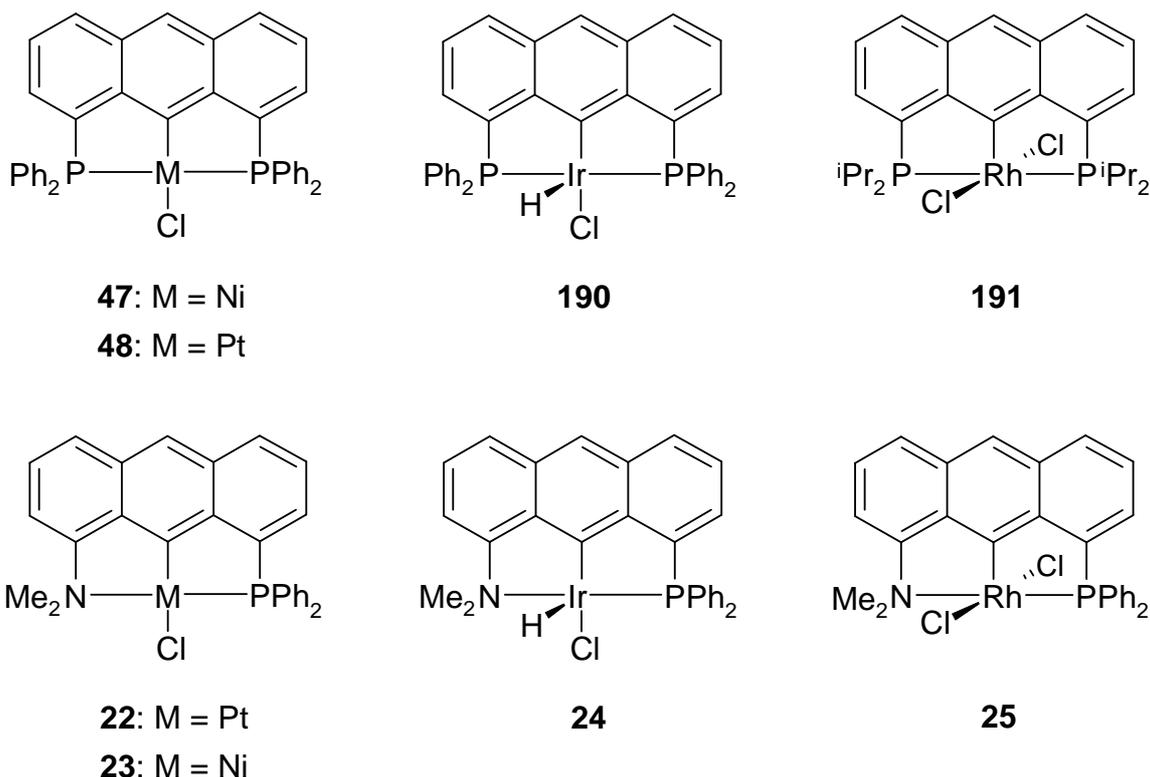


Abb. 88: (PCP)- und (NCP)-Pincer-Komplexe mit den Übergangsmetallen Nickel, Platin, Rhodium und Iridium.

Für die Darstellung des Platin-Komplexes 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorid **22** wurde der Ligand **8** mit einem Äquivalent Bis(benzonitril)platin(II)chlorid **192** in 2-Methoxyethanol über Nacht vorkoordiniert und anschließend bei 80 °C gerührt. Nach 3 Tagen wurde die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und der ausgefallene sehr feine Niederschlag mit Diethylether extrahiert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der verbliebene Feststoff mittels Massenspektroskopie und NMR-Messung analysiert. Während das Massenspektrum das Vorliegen des gewünschten Produkts **22** durch Nachweis des Molekülions mit  $m/z = 634$  bestätigte, konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) vier Signale beobachtet werden. Zwei dieser Signale lagen bei  $\delta = 1.2$  und 10.2 ppm. Aufgrund der mit Pincer-Komplexen gesammelten Erfahrung schienen jedoch besonders die Signale bei  $\delta = 28.5$  bzw. 46.7 ppm mit einem Verhältnis von 6 zu 1 interessant zu sein. Da das Signal des freien Liganden **8** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (242 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) bei  $\delta = -12.0$  ppm zu finden ist, stammen die bei tieferer Feldstärke liegenden Produkt-Signale mit hoher Wahrscheinlichkeit von verschiedenen Komplexen. Ein Vergleich mit der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)-chlorids **15** und dem dabei

gebildeten Zwischenprodukt **176** ( $\delta = 22.6$  ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 46.7$  ppm um 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorid **22** handelt. Die für **22** charakteristischen Signale konnten zudem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden (vgl. Kap. 6.3.7). Das Singulett bei  $\delta = 28.5$  ppm könnte demgegenüber das Vorliegen eines Komplexes **193** mit zwei Liganden und einem Zentralteilchen entsprechend der Verbindung **176 b** (vgl. Kap. 3.17) anzeigen (Abb. 89). Eine Zuordnung der beiden anderen Signale bei  $\delta = 1.2$  (12 %) und 10.2 ppm (12 %) war bislang nicht möglich.

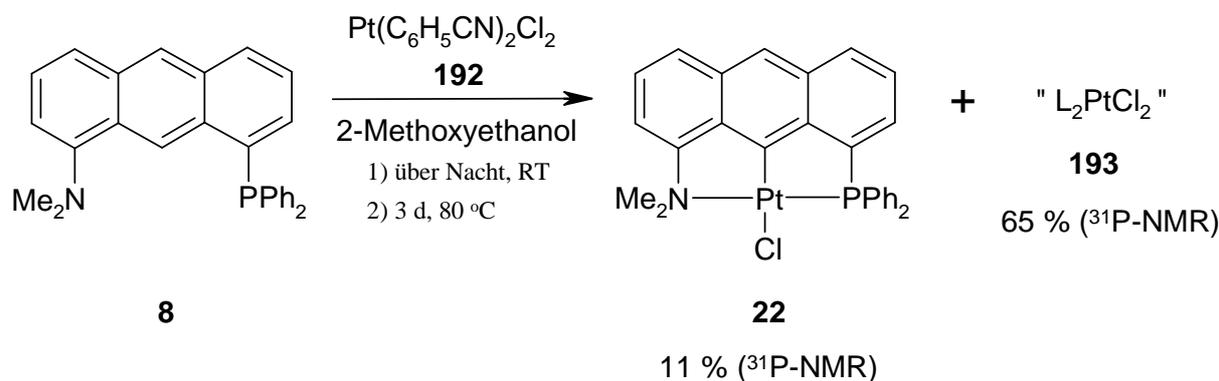


Abb. 89: Versuch zur Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorids **22** durch Umsetzung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit Bis(benzonitril)platin(II)chlorid **192**.

Da es trotz zahlreicher Anstrengungen nicht gelang, die Verbindungen zu isolieren, konnte eine weitere Analyse der Komplexe nicht vorgenommen werden. Durch Variation des Metallsalzes, des Lösungsmittels bzw. der Reaktionsbedingungen wurde deshalb versucht, den Platin-Komplex **22** als Reinprodukt zu erhalten. Die Verwendung von Kaliumtetrachloroplatinat(II) **194** anstelle von **192** unter Beibehaltung der übrigen Reaktionsbedingungen brachte keinen Vorteil. Erneut entstand ein Produktgemisch, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) die beiden bekannten Signale bei  $\delta = 28.9$  und 47.3 ppm in dem gleichen Verhältnis (6 : 1) zueinander zeigte. Die Bildung der vermuteten Verbindungen **22** und **193** ist also unabhängig von dem verwendeten Metallsalz. Der Einsatz von Essigsäure als Lösemittel bzw. eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen ergab ausschließlich den vermuteten "L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>"-Komplex **193**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit des Liganden **8** mit der Platin-Verbindung **192** in 2-Methoxyethanol auf 8 Tage führte vermutlich zu einer Zersetzung der

Reaktionsprodukte. So konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Signale mehr beobachtet werden. Weitere Versuche zur Darstellung des Platin-Pincer-Komplexes **22** wurden aus Zeitgründen nicht unternommen. Aufgrund der NMR- und Massenspektroskopie-Ergebnisse wird jedoch die Existenz von **22** als wahrscheinlich angesehen.

Für die Darstellung des Nickel-Komplexes **23** wurde der Ligand **8** mit einem Äquivalent Nickel(II)chlorid **195** in 2-Methoxyethanol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis aus der Suspension eine klare gelbe Lösung entstand. Diese wurde für 5 Tage bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließend weitere 13 Tage bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abfiltriert (Abb. 90). Das Rohprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In dem Gemisch konnte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) neben dem Liganden **8** mit einem Anteil von 32 % auch eine weitere Verbindung (68 %) nachgewiesen werden. Das Signal dieser Verbindung lag mit  $\delta = 51.8\text{ ppm}$  in dem für Komplexe dieser Art typischen Bereich. Durch die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte die Verbindung als 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorids **23** identifiziert werden. Mittels Massenspektroskopie konnte das Vorliegen des Nickelchlorid-Komplexes **23** durch Nachweis des Molekül-Ions mit  $m/z = 497$  und des Fragment-Ions  $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3]$  mit  $m/z = 447$  bestätigt werden. Eine Isolierung des Nickel-Komplexes gelang leider nicht.

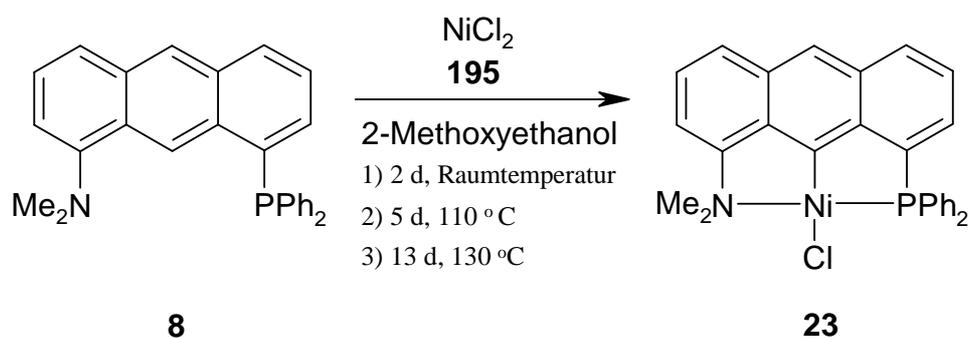


Abb. 90: Versuch zur Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorids **23** durch Umsetzung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit Nickel(II)chlorid **195**.

In Anlehnung an die Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryliridium(III)-hydrido-chlorid **190** [147] wurde für die Synthese des Iridium-Komplexes **24** eine Lösung des Liganden **8** in THF zu einer Lösung aus Iridium(III)chlorid-trihydrat **196** und *iso*-Propanol

gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden vorkoordiniert und anschließend für 2 Wochen auf 100 °C erhitzt. Der nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene Feststoff wurde mittels Massenspektroskopie, IR- sowie NMR-Untersuchung analysiert. Alle Analysemethoden konnten jedoch das Vorliegen eines Iridium-Komplexes nicht bestätigen.

Im Gegensatz zu dem Iridium-Komplex war die Darstellung eines Rhodium-Komplexes möglich. Dazu wurde der Ligand **8** mit Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197** in *iso*-Propanol für 23 Stunden bei Raumtemperatur zur Vorkoordination gerührt. Unter Rühren wurde das hellbraune Reaktionsgemisch für ca. 90 Stunden auf 85 °C erwärmt. Das Lösungsmittel der entstandenen grün-braunen Suspension wurde abkondensiert und der erhaltene Feststoff mittels Massen- und NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 91). Da sich die Probe bei der Verdampfung zersetzte, konnten durch die Massenspektroskopie keine Aussagen zu dem Vorliegen eines Komplexes gemacht werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) konnte jedoch ein Dublett bei  $\delta = 44.5$  ppm mit  $J_{\text{P,Rh}} = 136.6$  Hz als einziges Signal des Spektrums beobachtet werden. Ein Vergleich mit dem bekannten Spektrum des 1,8-Bis(*iso*-propylphosphino)-9-anthrylrhodium(III)dichlorids **191** lies dabei die Vermutung zu, dass es sich bei dem unbekanntem Komplex um 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylrhodium(III)dichlorid **25** handelte. Durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung wurde die Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums erschwert. Es konnten einige  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Verbindung 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylrhodium(III)dichlorid **25** zugeordnet werden. Somit ist das Vorliegen des Rhodium-Komplexes **25** nicht vollkommen gesichert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine weiteren Versuche zu der Darstellung von **25** unternommen.

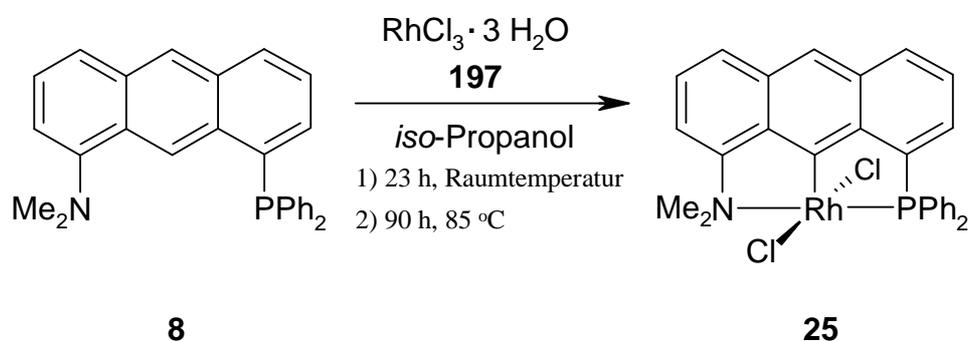


Abb. 91: Versuch zur Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylrhodium(III)dichlorids **25** durch Umsetzung von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197**.

### 3.14 Darstellung von (SCS)-Pincer-Komplexen mit weiteren Übergangsmetallen

Analog zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen (NCP)-Pincer-Komplexen **22** – **25** sollte auch die Möglichkeit zur Darstellung von (SCS)-Pincer-Komplexen des Liganden **11** mit weiteren Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe untersucht werden. Das Ziel waren dabei Platin-, Nickel- und Rhodium-Komplexe.

Für die Darstellung des Platin-Komplexes **26** wurde das gut lösliche Kaliumtetrachloroplatinat(II) **198** und der Ligand **11** in 2-Methoxyethanol gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Gelöst in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  konnten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) zwei neue Signale bei  $\delta = 50.4$  und  $35.2$  ppm mit einem Verhältnis von 2 zu 1 beobachtet werden. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit den Syntheseversuchen des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorids **22** wurde vermutet, dass es sich bei dem Signal bei  $\delta = 50.4$  ppm um den gesuchten Komplex **26** und bei dem zweiten Signal um einen Komplex aus zwei Liganden und einem Metallzentrum (vgl. **193**, Kap. 3.13) handelte. Deshalb wurde das gelbe Rohprodukt erneut mit einem Überschuss an Kaliumtetrachloroplatinat(II) **198** versetzt und in 2-Methoxyethanol für weitere 3 Tage unter Rückfluss gerührt. Die gelb-braune Suspension wurde filtriert und der erhaltene Feststoff getrocknet. Dieser zeigte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) nur ein einziges Signal bei  $\delta = 49.5$  ppm. Durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung wurde die Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums erschwert. Dennoch konnten die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Verbindung 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid **26** zugeordnet werden. Mittels Massenspektroskopie (ESI) konnte das Fragmentation  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$  mit  $m/z = 704$  nachgewiesen werden, wodurch das Vorliegen von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid **26** bestätigt wurde (Abb. 92).

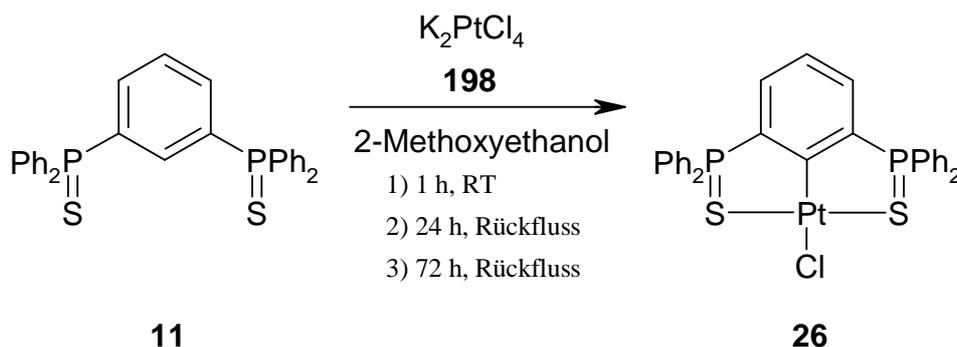


Abb. 92: Darstellung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid **26** durch Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** mit Kaliumtetrachloroplatinat **198**.

Eine Wiederholung des Versuches durch direktes Rühren des Liganden **11** und einem Äquivalent des Metallsalzes **198** in 2-Methoxyethanol unter Rückfluss für 4 Tage ohne Vorkoordination führte jedoch erneut zu einem Produktgemisch. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT) lagen die Signale bei  $\delta = 49.5$  und  $35.3$  ppm in einem Verhältnis von 2 zu 1 vor. Neben der Verbindung **26** konnte diesmal das Vorliegen eines weiteren Komplexes durch die Massenspektroskopie (ESI) bestätigt werden. So wurde das Fragment-Ion  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$  mit  $m/z = 1443$  gefunden. Bei dieser Verbindung schien es sich um zwei miteinander koordinierte Platin-(SCS)-Pincer-Komplexe zu handeln. So lies die Massenspektroskopie-Untersuchung die in Abbildung 93 dargestellte Molekülstruktur **199** für den unbekanntenen Komplexes vermuten. Eine Bestätigung der Verbindung **199** durch eine  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse scheiterte jedoch an der Verunreinigung und schlechten Löslichkeit der Probe.

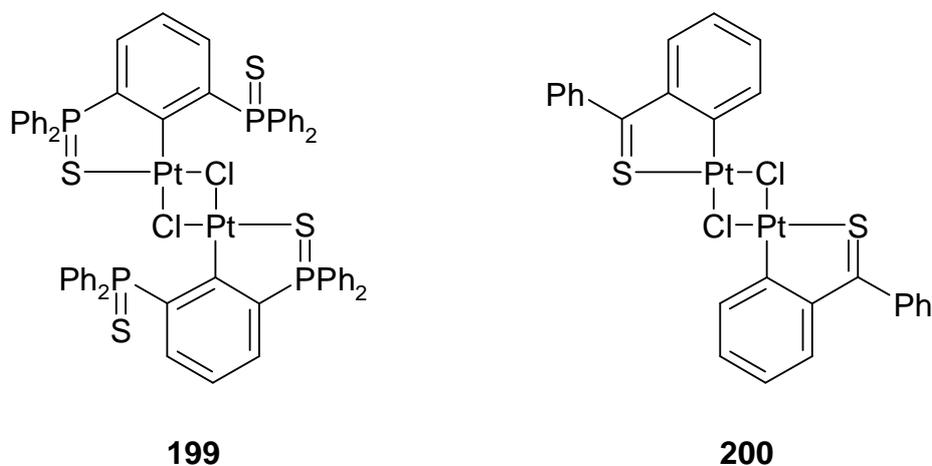


Abb. 93: Vermutete Struktur des unbekanntenen Platin-Komplexes **199** in Anlehnung an den bekannten Platin-Komplex **200** [148].

Ähnliche Übergangsmetallverbindungen, wie z. B. **200** (Abb. 93), bei denen zwei cyclometallierte Komplexe über eine koordinative und eine kovalente Bindung zweier Chloratome miteinander verbunden sind, sind schon seit langem bekannt [104, 148, 149]. Die Rotation um die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzols **11** erlaubt zudem auch eine vom Metallzentrum abgewandte Lage des Schwefels. Damit bietet sich dem Chlor genügend Raum für die Koordination eines zweiten Zentralteilchens. Obwohl eine Isolierung von **199** im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, ist die Bildung dieses Komplexes als Zwischenprodukt für die Darstellung des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorids **26** somit durchaus wahrscheinlich.

Ohne Erfolg waren die Darstellungsversuche der Nickel-Komplexe 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylnickel(II)chlorid **27** und 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylnickel(II)acetat **201**. Sowohl die Umsetzung von Nickel(II)chlorid **195** als auch von Nickel(II)acetat-tetrahydrat **202** mit **11** in 2-Methoxyethanol und 3 stündigem Erhitzen unter Rückfluss nach einstündiger Vorkoordination blieb erfolglos. Eine Reaktion des Liganden **11** mit dem Metallsalz **195** bzw. **202** trat in beiden Fällen nicht ein. So konnte mittels NMR-Analyse in  $[D_1]$ Chloroform und Massenspektroskopie nur 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** im Rohprodukt nachgewiesen werden (Abb. 94).

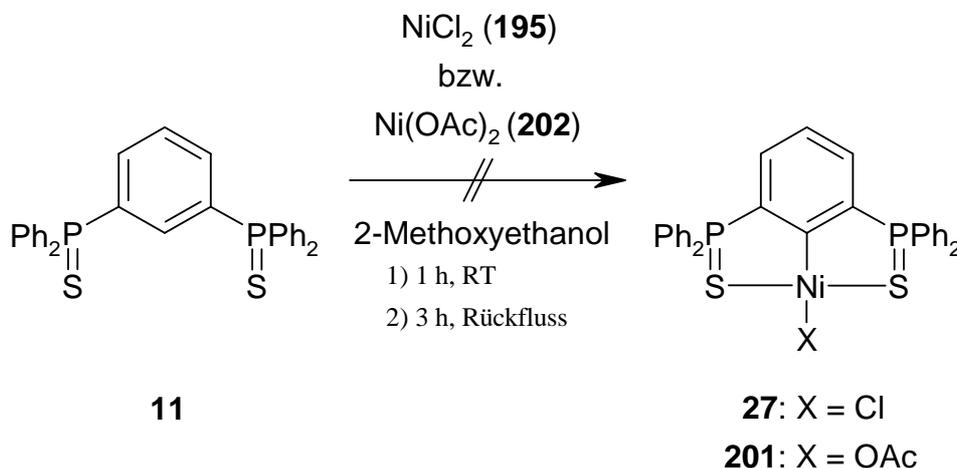


Abb. 94: Versuch zur Darstellung des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylnickel(II)chlorids **27** bzw. des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylnickel(II)acetats **201**.

Möglicherweise ist der Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen von **11** zu groß, um ein gegenüber Palladium oder Platin kleineres Nickel-Metallzentrum zweifach zu koordinieren.

Zudem fehlen an beiden Donorstellen sterisch anspruchsvolle Gruppen, die eine Cyclometallierung des kleinen Zentralteilchens erzwingen könnten (vgl. Kap. 3.2).

Die Darstellung eines Rhodium-Komplexes wurde mit Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197** versucht. Dazu wurde **197** mit **11** in *iso*-Propanol für 4 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend wurde die dunkelrote Lösung für 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und der zurückbleibende Feststoff getrocknet. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte lediglich der freie Ligand **11** nachgewiesen werden. Allerdings blieb in der  $\text{CDCl}_3$ -Lösung ein Bodensatz einer nicht löslichen Verbindung im NMR-Röhrchen zurück. Da die schlechten Lösungseigenschaften der Komplexe des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzols **11** bekannt sind (vgl. Kap. 3.9 und 3.10), könnte es sich bei der unlöslichen Substanz um einen Rhodium-Komplex gehandelt haben. Tatsächlich wurde durch eine Massenspektroskopie-Untersuchung (ESI) das Vorliegen des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylrhodium(III)dichlorids **28** anhand der Massenpeaks von  $m/z = 647$  und  $611$  wahrscheinlich gemacht (Abb. 95).

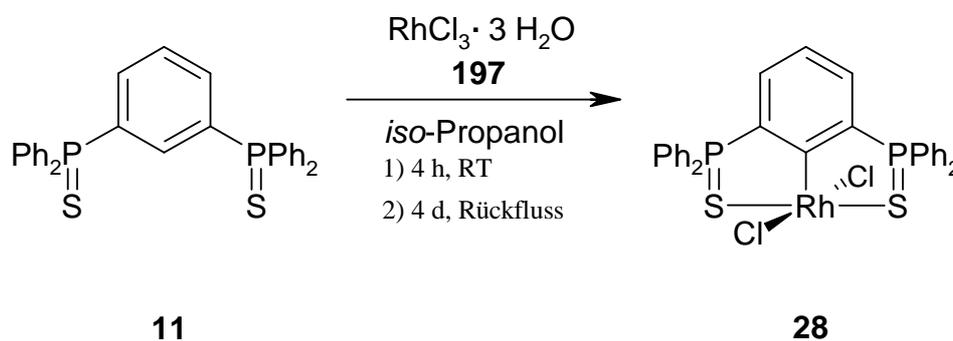


Abb. 95: Versuch zur Darstellung des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylrhodium(III)dichlorids **28** durch Umsetzung von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** mit Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197**.

Weitere Untersuchungen konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit von **28** nicht durchgeführt werden und bleiben so zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

**3.15 Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridineisen(II)dichlorid (29)**

Neben dem großen Gebiet der Synthese organischer Verbindungen bedient sich auch die Polymerchemie zunehmend der Pincer- bzw. Chelat-Komplexe als Katalysatoren. Hierbei wurden unter anderem auch Liganden zur Synthese von Eisen(II)chlorid-Komplexen, wie z. B. **203** und **204** [95, 150] (Abb. 96), eingesetzt, die eine Ähnlichkeit zu dem 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** zeigen. Aus diesem Grunde sollte auch die Möglichkeit zur Darstellung des 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridineisen(II)dichlorids **29** untersucht werden.

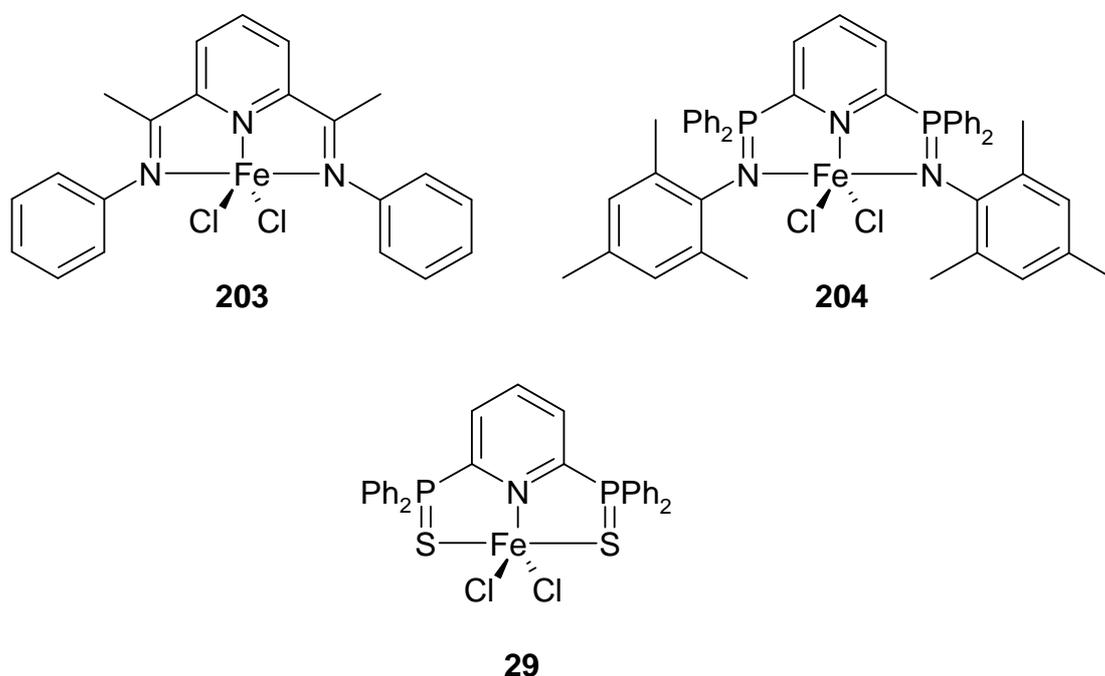


Abb. 96: Eisen(II)chlorid-Komplexe **29**, **203** und **204** mit dreizähligen (NNN)- und (SNS)-Liganden [95, 150].

Dazu wurde der Ligand **12** mit Eisen(II)chlorid **205** zunächst 16 Stunden bei Raumtemperatur in THF gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 26 Stunden auf 85 °C erhitzt. In dem durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Feststoff konnte mittels Massenspektroskopie (ESI) der gesuchte Komplex **29** durch den Molekülionen-Peak mit  $m/z = 637$  und durch den Fragmentionen-Peak  $[M^+ - Cl]$  mit  $m/z = 602$  nachgewiesen werden (Abb. 97). Eine NMR-Untersuchung des in  $[D_8]$ THF aufgenommenen Feststoffs ergab jedoch nur ein Signal im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum, das dem 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** zugeordnet werden konnte. Auch bei einer Wiederholung des Versuchs mit einer verlängerten

Reaktionszeit von 2 Tagen konnte ein Feststoff isoliert und eine Probe des Feststoffs elementaranalytisch untersucht werden. Die korrekte Elementaranalyse bestätigte erneut das Vorliegen des Komplexes **29**. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , RT) der Verbindung wies die Substanz jedoch erneut als freien Liganden **12** aus. Ein Signal, der das Vorliegen eines Komplexes anzeigte, konnte nicht beobachtet werden. Für einen weiteren Versuch wurde deshalb **12** mit dem Metallsalz **205** fünf Tage bei Raumtemperatur in 2-Methoxyethanol gerührt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene gelbe Feststoff wurde diesmal in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte ein Teil des Feststoffs nicht gelöst werden und blieb am Boden des NMR-Rohres zurück. Neben dem Signal des freien Liganden **12** konnte hier ein kleinerer Peak bei  $\delta = 82.7$  ppm mit einem Verhältnis von 12 zu 1 im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) beobachtet werden. Dieser Peak könnte das Vorliegen des Komplexes **29** anzeigen. Eine Überprüfung durch Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums scheiterte jedoch an der schlechten Auflösung und der Verunreinigung der Probe durch das Edukt. Bei einem weiteren Darstellungsversuch unter Erhöhung der Reaktionstemperatur und Beibehalten der übrigen Reaktionsbedingungen konnte jedoch nur der Ligand mittels Massenspektroskopie nachgewiesen werden.

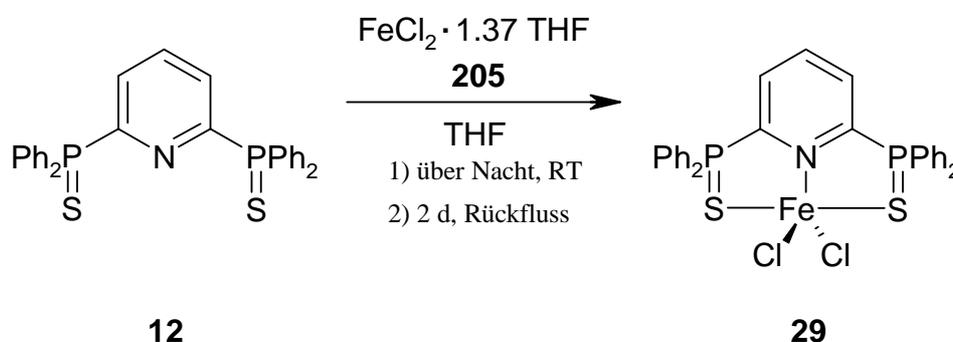


Abb. 97: Darstellung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)-pyridineisen(II)dichlorid **29** durch Umsetzung von 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** mit Eisen(II)chlorid **205**.

Eine Isolierung des bei  $\delta = 82.7$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachteten Komplexes bzw. eine NMR-spektroskopische Analyse von **29** gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht und bleibt somit weiterer Forschung vorbehalten. Hierbei muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass **29** möglicherweise nur sehr schlecht löslich und somit durch NMR-Untersuchungen kaum nachweisbar ist. Ein ähnliches Verhalten konnte schon bei dem Palladium-Komplex **20**

festgestellt werden (vgl. Kap. 3.10). Auch die nicht vollständige Löslichkeit der Reaktionsprodukte bei den NMR-Untersuchungen unterstützt eine solche Annahme. Zudem ist es wie im Falle des Palladium-Komplexes **20** möglich, dass das Lösemittel am Metall des Komplexes **29** koordiniert und somit den Liganden **12** wieder freisetzt. Die korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (ESI) geben somit bisher nur erste Hinweise für die Existenz des Eisen(II)chlorid-Komplexes **29**.

### 3.16 Diskussion der Bindungslängen in den (PCP)-, (NCP)- und (SCS)-Palladium-Pincer-Komplexen

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen und in dieser Arbeit vorgestellten Molekülstrukturen der Palladium(II)-Komplexe **15**, **18**, **19**, **21** und **46** zeigen deutlich die quadratisch-planare Koordination des Zentralteilchens durch den jeweiligen dreizähligen Pincer-Liganden und das Halogenatom. Die Cyclometallierung erfolgte dabei unter Ausbildung zweier Fünfringe, so dass die in den Kristallstrukturen vorliegenden Konformationen laut OMAE echte Energie-Minima darstellen können [151]. Die durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Molekülstrukturen würden somit nicht von Packungseffekten des Kristalls beherrscht, wie es bei den freien Liganden **32** [34], **8** [12] und **9** der Fall ist. Ein Vergleich der Molekülstrukturen, wie z. B. der des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthryl-palladium(II)chlorids **46** mit der Struktur des verwandten Brom-Komplexes **21**, wird somit erleichtert.

Eine Möglichkeit zur Diskussion der Bindungslängen in quadratisch-planaren Komplexen, bietet der thermodynamische *trans*-Effekt [152, 153], der im allgemeinen die Substitutionsgeschwindigkeiten der Liganden an quadratisch-planaren Komplexen erklärt. Entscheidend für die Stabilisierung eines Liganden sind dabei seine  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften.

Besitzt ein Ligand Orbitale mit  $\sigma$ -Donor-Eigenschaft, so können seine besetzten Orbitale mit einem unbesetzten p-Orbital des Metallzentrums überlappen und so mit diesem in Wechselwirkung treten. Zwei zueinander *trans*-ständige Liganden **L** und **X** treten dabei in eine konkurrierende Wechselbeziehung um das p-Orbital des Zentralatoms **M**. Ist nun der Ligand **L** ein stärkerer Elektronendonator als **X**, dann knüpft **L** stärkere  $\sigma$ -Bindungsbeziehungen zu dem Zentralatom. Die dabei eintretende Ladungsübertragungen von **L** zu **M** führen zu einer Erniedrigung positiver Ladung am Metall. Die Folge ist eine Verringerung der



Die beschriebene Wirkung des *trans*-Effekts kann zur Erklärung der Bindungslängen der Anthraphos-Komplexe **21** und **46** angewendet werden. So befinden sich das C9-Atom des Anthracen-Gerüsts und das jeweilige Halogenatom des quadratisch-planar koordinierten Palladiumkomplexes in *trans*-Position zueinander. Das Kohlenstoffatom fungiert dabei als starker  $\sigma$ -Elektronendonator. Obwohl es sich bei beiden Halogenatomen ebenfalls um  $\sigma$ -Elektronendonoren handelt, sind diese jedoch schwächer als der *ipso*-Kohlenstoff. Die Überlappung eines unbesetzten d-Orbitals der jeweiligen Halogene mit dem besetzten d-Orbital des Palladiums führt zu einer zusätzlichen Wechselwirkung mit dem Metall. Diese steht wiederum in Konkurrenz zu der Wechselwirkung des Metalls mit dem unbesetzten  $\pi$ -Akzeptormolekülorbital des Anthryl-Liganden.

Obwohl der C-9-Kohlenstoff des Anthracen-Gerüsts im Vergleich zu den Halogenatomen der stärkere  $\sigma$ -Elektronendonator ist, wird die C-Pd-Bindung dennoch von den Halogenen beeinflusst. Da das Bromatom aufgrund seiner geringeren Elektronegativität allgemein als der stärkere Elektronendonator verglichen mit dem Chloratom gilt, sollte die C<sub>ipso</sub>-Pd-Bindung im Falle des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromids **21** gegenüber der entsprechenden Bindung von **46** verlängert sein. Für beide Komplexe wurden jedoch mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse annähernd gleiche C<sub>ipso</sub>-Pd-Bindungslängen bzw. für **21** sogar eine eher geringfügig kürzere Bindungslänge gefunden (**21**: C-Pd 2.001(3) Å, Pd-Br 2.4869(3) Å; **46**: C-Pd 2.0046(19) Å, Pd-Cl 2.3792(5) Å). Vergleicht man zudem die <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) der beiden Palladium(II)-Pincer-Komplexe **21** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 45.0$  ppm,  $\delta_{9\text{-C}}(^{13}\text{C}) = 169.6$  ppm) und **46** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 43.5$  ppm,  $\delta_{9\text{-C}}(^{13}\text{C}) = 167.3$  ppm), so zeigt sich hier für den Palladium(II)bromid-Komplex **21** gegenüber dem Palladium(II)chlorid-Komplex **46** eine kleine Verschiebung beider Signale zu tieferen Feldstärken. Dies bedeutet, dass die Elektronendichte an den Phosphoratomen und dem C-9-Kohlenstoffatom für **21** etwas geringer ist als für **46**. Wie schon die C-Pd-Bindungslängen widersprechen auch die NMR-Daten der Erwartung, dass das Bromatom aufgrund seiner gegenüber Chlor geringeren Elektronegativität der stärkere  $\sigma$ -Donor ist.

Betrachtet man weiterhin die Palladium-Komplexe **21** und **46**, bei denen das Metallzentrum durch die gleichen Donoren *trans*-ständig koordiniert wird, so fällt auf, dass die jeweiligen Donoratom-Palladium-Bindungen in guter Näherung gleich lang sind (Abb. 100). Erwartungsgemäß stimmen die Bindungslängen zweier unterschiedlicher Donoratome in *trans*-Position zu dem Zentralatom eines Übergangsmetallkomplexes nicht überein. So sind sowohl die N-Pd- als auch die P-Pd-Bindungen von **15** und **18** kürzer, als die P-Pd-Bindungen

des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromids **21** bzw. -chlorids **46** (Abb. 100). Das Phosphoratom der Komplexe **15** bzw. **18** besitzt einen höheren Elektronendonator-Charakter als das Stickstoffatom der selben Verbindung. Demzufolge müsste sich laut des *trans*-Effektes die Bindung zwischen dem Palladium und dem Phosphor verkürzen, was wiederum eine Verlängerung der N-Pd-Bindung zur Folge haben müsste. Tatsächlich können beide Effekte bei den (NCP)-Pincer-Komplexen **15** bzw. **18** beobachtet werden. Wie bereits beschrieben, findet hier eine Verkürzung der P-Pd-Bindungen gegenüber denen der (PCP)-Pincer-Komplexe **21** und **46** statt. Vergleicht man die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und dem Palladium von **15** und **18** mit denen eines (NCN)-Pincer-Komplexes, wie z. B. **59** [39] oder **206** [154] (Abb. 100), so findet man bei den (NCP)-Pincer-Komplexen längere Bindungen vor und damit die Aussagen des *trans*-Effekts bestätigt.

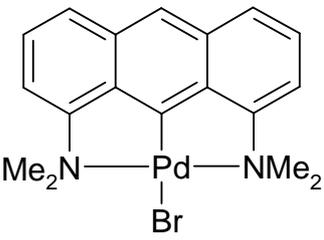
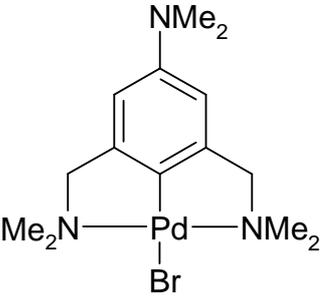
		Bindungslängen in [Å]:	
		Pd-P	Pd-N
 <p style="text-align: center;"><b>59</b></p>	<b>15</b>	2.2251(8)	2.195(3)
	 <p style="text-align: center;"><b>206</b></p>	<b>18</b>	2.2215(12)
		<b>21</b>	2.2774(4)
	<b>46</b>	2.2773(4)	
	<b>59</b>	2.2776(2)	2.138(5)
		2.2776(2)	2.146(5)
	<b>206</b>		2.119(2)
			2.1171(19)

Abb. 100: Bindungslängen der Donoratom-Palladium-Bindungen der Palladium(II)-Pincer-Komplexe **15**, **18**, **21**, **46** sowie **59** nach YAMAMOTO et. al [39] und **206** nach VAN KOTEN et al. [154].

### 3.17 Diskussion des Zwischenprodukts (176) bei der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids (15)

Wie bereits in Kapitel 3.6 beschrieben, verläuft die Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** über das Zwischenprodukt **176**, welches schon während der Vorkoordination des Liganden **8** mit dem Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid **172** bei Raumtemperatur gebildet wurde. Bei der massenspektroskopischen Analyse einer Probe des Reaktionsgemisches zeichnete sich die unbekannte Verbindung **176** dadurch aus, dass bei der Verdampfung dieser Probe bei 260 °C 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** gleichzeitig neben dem Komplex **15** im Massenspektrum auftrat. Da die Verdampfungstemperatur des freien Liganden **8** unter normalen Umständen um etwa 100 °C unter der von **15** liegt und somit eine Auftrennung beider Verbindungen bei der Massenspektroskopie mit fraktionierender Verdampfung zu erwarten gewesen wäre, wurde zunächst das Vorliegen eines neuen Komplexes **176a** mit einem Palladiumatom und zwei Liganden gemäß der Abbildung 101 angenommen. Dieser könnte während der Verdampfung zerfallen und so das scheinbare Auftreten des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** und des Liganden **8** erklären. Ein  $[M^+]$ -Peak, der die Existenz dieses "L<sub>2</sub>Pd"-Komplexes **176a** beweisen könnte, konnte jedoch nicht beobachtet werden.

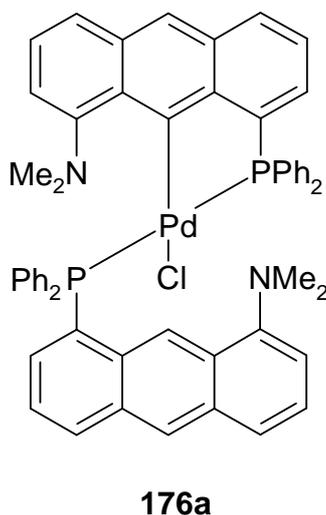


Abb. 101: Aufgrund der Massenspektroskopie vermutete Struktur des Zwischenprodukts **176a** bei der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15**.

Die weitere Strukturermittlung des L<sub>2</sub>Pd-Komplexes **176** erfolgte deshalb mit Hilfe einer NMR-Analyse in [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) zeigte sich ein Signal bei  $\delta = 22.6$  ppm, das weder **15** ( $\delta = 56.3$  ppm) noch **8** ( $\delta = -12.2$  ppm) zugewiesen werden konnte. Die starke Verschiebung des Signals zu tieferer Feldstärke gegenüber dem freien Liganden **8** deutete jedoch darauf hin, dass der detektierte Phosphor an einen Elektronen-Akzeptor gebunden war. Sollte sich zudem ein Liganden-Metall-Verhältnis von 2 zu 1 bestätigen, so mussten die Phosphorgruppen der jeweiligen Liganden aufgrund des Vorliegens von nur einem Signal im gemessenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum chemisch äquivalent sein.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Zwischenprodukts **176** zeigte große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des freien Liganden **8**. So lag das Signal der Methylgruppen des Amins in dem erwarteten Bereich und stellte das für den freien Liganden typische Singulett dar. Eine Protonierung des Amins in Folge der Reaktion in Essigsäure sowie eine Bindung des Amins an ein Palladiumatom konnten somit aufgrund der fehlenden Aufspaltung des Signals und der chemischen Verschiebung ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum von **8** zeigte sich auch in dem Spektrum von **176** ein Signal, das dem Wasserstoff in 9-Position des Anthracengerüsts zugewiesen werden konnte. Dieses lag jedoch gegenüber dem Signal von **8** bei tieferer Feldstärke, was eine Entschirmung des Wasserstoffs anzeigte. Besonders interessant war jedoch ein Vergleich der 9-H- und 10-H-Signale. Unter Annahme der in Abbildung 101 dargestellten Molekülstruktur **176a** wären drei Signale mit einem Intensitätsverhältnis 1:1:1 für die beiden unterschiedlichen Wasserstoffatome in den 10-Positionen und in der einen 9-Position erwartet worden. Tatsächlich wurden zwei Signale bei  $\delta = 8.47$  ppm und  $\delta = 10.24$  ppm für je zwei äquivalente Wasserstoffatome in den 10-Positionen und 9-Positionen gefunden. Somit musste für das gebildete Zwischenprodukt **176** eine andere Struktur als **176a** angenommen werden. Ein Vergleich der durch die Analysen des Zwischenprodukts **176** erhaltenen Hinweise führte zu dem Vorschlag der Molekülstruktur **176b**, die in Abbildung 102 dargestellt ist.

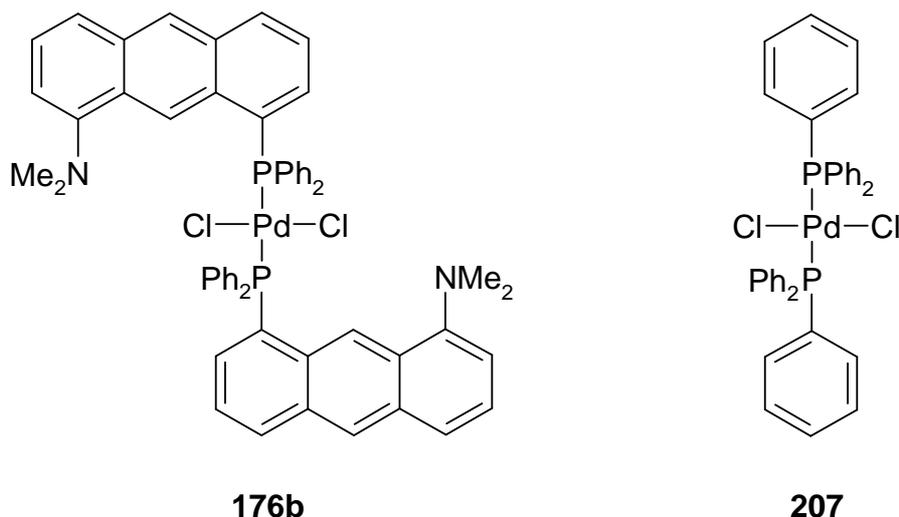


Abb. 102: Vermutete Struktur **176b** des bei der Darstellung des (NCP)-Pincer-Komplexes **15** erhaltenen Zwischenprodukts **176** und das verwandte Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid **207**.

Das Bis(1-dimethylamin-8-diphenylphosphinoanthracen)palladium(II)chlorid **176b** ist mit den im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gezeigten Signalen und Intensitäten der Wasserstoffe in 9- und 10-Position vereinbar. Zugleich könnte auch die Verschiebung des 9-H-Signals zu tieferer Feldstärke durch eine Koordination des Phosphors an das Metall bzw. durch eine Wasserstoffbrückenbildung des 9-H mit einem Chloratom des Palladiums erklärt werden [155]. Für die Struktur **176b** spricht auch die chemische Verschiebung bei  $\delta = 22.6$  ppm im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT). Denn der Komplex **176b** ist dem bekannten Metallsalz Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid **207** sehr ähnlich, der in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  eine Verschiebung von  $\delta = 24.26$  ppm (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , RT) aufweist [156]. Daher muss aufgrund der  $^{31}\text{P-NMR}$ -,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren die Struktur **176b** für das Zwischenprodukt **176** als sehr wahrscheinlich angesehen werden.

Die vorgeschlagene Struktur **176b** ist auch problemlos mit einem möglichen Mechanismus der Cyclopalladierung von (NCP)-Pincer-Komplexen vereinbar. Dieser neue Mechanismus wird durch zahlreiche Beobachtungen anderer Autoren gestützt und in Kapitel 3.18 behandelt.

### **3.18 Diskussion zum Mechanismus bei der Cyclopalladierungsreaktion zu Palladium-(NCP)-Pincer-Komplexen**

Seit ihrer Entdeckung haben sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Erforschung der Cyclometallierung und damit einhergehend auch mit ihrem mechanistischen Ablauf beschäftigt. Während jedoch z. B. die Cyclopalladierung mit Phosphin- oder Amin-Liganden in vielen Arbeiten ausführlich behandelt wird, gibt es bislang keinerlei Veröffentlichungen zu dem Mechanismus der Cyclopalladierung unterschiedlich substituierter Pincer-Liganden mit einem Amin- und einem Phosphin-Arm.

Obwohl keine gezielten Untersuchungen zu dem Mechanismus der Cyclopalladierung von (NCP)-Pincer-Liganden im Rahmen dieser Arbeit unternommen wurden, konnten dennoch interessante Ergebnisse diesbezüglich gewonnen werden. Unter Einbeziehung dieser Ergebnisse stellt sich der Mechanismus zur Darstellung von cyclopalladierten (NCP)-Pincer-Komplexen folgendermaßen dar (Abb. 103):

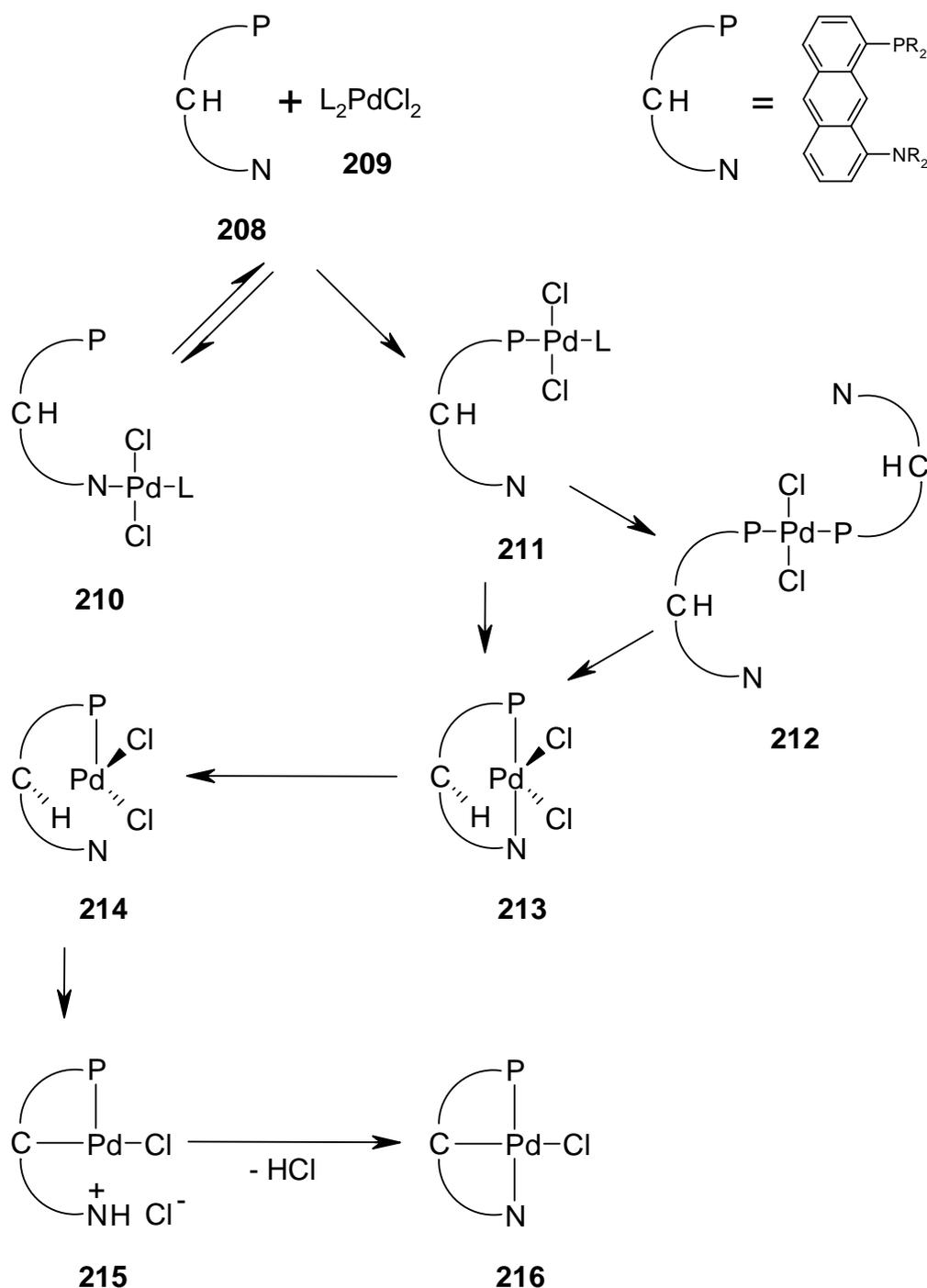


Abb. 103: Vorschlag für den Mechanismus der Cyclopalladierung von (NCP)-Pincer-Liganden am Beispiel des 1-Amino-8-phosphino-9-anthrylpalladium(II)-chlorids **216**.

Der eigentlichen Metallierung und dem damit verbundenen C-H-Bindungsbruch geht eine Koordination der eingesetzten Palladium(II)chlorid-Verbindung **209** durch den Liganden **208** voraus. Diese erste Koordination des Metalls kann zum einen durch das Amin oder zum

anderen durch das Phosphin erfolgen. Wie bisherige Untersuchungen gezeigt haben [157], zeichnet sich eine Komplexierung durch die Amin-Gruppe, im Gegensatz zu einer Koordination durch das Phosphin, durch ein vergleichsweise labiles Zwischenprodukt aus. In der Tat besteht, zumindest bei niedriger Reaktionstemperatur, der erste Schritt der Cyclopalladierung in der Koordination des Palladiums durch den Phosphor. Diesem Schritt schließt sich die intermolekulare Koordination eines zweiten Liganden **208** mit seiner Phosphin-Gruppe zu dem stabilen und in Kapitel 3.17 untersuchten Zwischenprodukt **212** an. Die Isolierbarkeit von **212** und die Bevorzugung einer zweiten intermolekularen Bindung vor einer intramolekularen Komplexierung der Amin-Gruppe unterstreicht die höhere Stabilität der koordinierten Phosphor-Palladium-Bindung. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur veröffentlicht. So wurden während der Cyclometallierung von verschiedenen Phosphin-Liganden häufig isolierbare Zwischenprodukte gebildet [26]. Zwischenprodukte, die bei der Cyclometallierung von Amin-Liganden entstanden sind, konnten jedoch für gewöhnlich nicht isoliert werden. Der Grund dafür liegt laut OMAE an der höheren Elektrophilie, die das Metallzentrum durch die Koordination des elektronegativeren Amins erhält [26]. Da der Mechanismus der Cyclopalladierung über einen elektrophilen Reaktionsweg verläuft, bewirke die Erhöhung der Elektrophilie des Palladiums auch eine erhöhte Reaktivität bei der anschließenden Metallierung. Die nicht-mögliche Isolierbarkeit der Amin-Zwischenprodukte bei der Cyclopalladierung liege demzufolge an der erhöhten Reaktivität des Metallzentrums durch den Amin-Liganden. Aufgrund dieser Aussage müsste jedoch für die Cyclopalladierung von (NCP)-Pincer-Komplexen ein Reaktionsweg über das reaktivere Amin-Zwischenprodukt **210** angenommen werden. Einmal gebildet, sollte **210** zusätzlich zu seiner höheren Reaktivität auch aufgrund seines Substituenten-Effekts (vgl. Kap. 3.2) sofort die Metallierung eingehen. Während der Reaktion bei geringer Temperatur wird jedoch ausschließlich das Zwischenprodukt **212** beobachtet. Weder der Palladium-Amin-Komplex **210** noch der hieraus erwartungsgemäß sofort gebildete cyclometallierte Komplex **216** konnten in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass die Cyclometallierung über eine Koordination der Phosphin-Gruppe an das Metallsalz als ersten Reaktionsschritt verläuft. Dafür spricht auch die Darstellung der (PCP)-Pincer-Komplexe, die gegenüber der äußerst schwierigen Synthese der (NCN)-Pincer-Komplexe problemlos verlief.

Während bei geringer Reaktionstemperatur nur das Zwischenprodukt **212** gebildet wird, führt eine Durchführung der Reaktion unter Rückfluss schließlich zu der gewünschten

Cyclopalladierung. Ausschlaggebend hierfür scheint die Bildung des Komplexes **213** zu sein. Wie nämlich der Literatur zu entnehmen ist (vgl. Kap. 3.2), ist der Substituenten-Effekt eines mit Phenyl-Gruppen substituierten Phosphins nicht sehr stark. Dennoch findet eine Cyclopalladierung z. B. zum 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorids **46** schnell und unter erstaunlich guter Ausbeute statt [34]. Anders sieht es demgegenüber bei den (NCN)-Pincer-Komplexen aus [35]. Obwohl die Methylgruppen des Amin-Liganden **36** eine Cyclopalladierung erzwingen sollten (vgl. Kap. 3.2), bereitet diese erhebliche Schwierigkeiten. Eine Erklärung für diese Ergebnisse könnte der Komplex **213** bieten. Durch die Bildung dieses Komplexes wird das Metallzentrum in die Nähe des zu substituierenden Wasserstoffs bzw. des zu metallierenden Kohlenstoffs in 9-Position des Anthracengerüsts geführt und in dieser Position gehalten. Die Bildung von **213** könnte somit vollständig die Funktion des Substituenten-Effekts ersetzen. Vergleicht man die leichte Bildung des Zwischenprodukts **212** mit der Reaktion von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** mit **209**, so fällt auf, dass im Falle eines (PCP)-Pincer-Liganden die Bildung eines **213** entsprechenden Komplexes erleichtert sein muss. Dieses spiegelt sich in der verglichen mit der des (NCP)-Pincer-Komplexes kurzen Reaktionszeit und den guten Ausbeuten des (PCP)-Pincer-Komplexes **46** wieder. Demgegenüber ist im Fall des 1,8-Bis(dimethylamino)-anthracens **36** die Bildung eines **213** entsprechenden Komplexes aufgrund der labileren Metall-Amin-Koordination erschwert, so dass die Cyclometallierung zum (NCN)-Pincer-Komplex **49** Probleme bereitet.

Die Koordination des Palladiums scheint im Falle des Komplexes **213** bzw. **214** eine Anordnung des zu substituierenden Wasserstoffs außerhalb der Anthracen-Ebene nötig zu machen. Auf diese Weise wird auch eine, für den Übergangszustand der Cyclometallierung geeignete, trigonal-bipyramidale Anordnung um das Palladiumzentrum erreicht. Eine ähnliche Beobachtung konnte schon von RYABOV gemacht werden [126]. Dieser beschreibt auch den sich anschließenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des C-H-Bruches. Dieser Schritt verläuft beim Palladium über einen koordinativ ungesättigten 14-Elektronen-Komplex [126], der durch die schnelle Koordination und Dissoziation des Stickstoffs [158] leicht erreicht werden kann. Unter Abspaltung von HCl bzw. durch Abfangen des Protons mit Hilfe einer Base kommt es schließlich zu der Metallierung des C-9-Kohlenstoffatoms. Als Base kann dabei auch das Phosphin [44] oder entsprechend das Amin [158] selbst dienen. Die nach der Darstellung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)-chlorids **15** beobachtete schlechte Filtrierbarkeit des gebildeten Produkts deutet so

möglicherweise auf eine Protonierung des Amins und eine damit verbesserte Löslichkeit des Komplexes in wässriger Lösung hin. Eine Protonierung der Amin-Gruppe ist jedoch nur möglich, wenn dieses nicht an dem Palladiumzentrum koordiniert ist. Diese Beobachtung könnte also den angenommenen Mechanismus der Cyclopalladierung über den koordinativ ungesättigten Komplex **215** unterstützen. Durch Zugabe einer Base wie z. B. Natriumhydroxid könnte die Protonierung rückgängig gemacht und das Proton gebunden werden. Die Folge ist eine schlechtere Löslichkeit und damit verbunden eine bessere Filtrierbarkeit des Feststoffs. Nun kann der Stickstoff an das Palladium koordinieren und damit den Palladium-(NCP)-Pincer-Komplex **216** bilden. Die Aufspaltung des Protonen-Signals der Methylgruppe bei  $\delta = 3.44$  ( $^4J_{\text{H,P}} = 2.4$  Hz) zu einem Dublett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** bzw. das Vorliegen des entsprechenden Signals als Singulett bei einer Breitband-Phosphor-Entkopplung beweist dabei die N-Pd-Bindung von **216** (vgl. Kap. 6.3.4).



## 4. Hauptteil - Anwendungen

## 4.1 Heck-Reaktion

Als Mizoroki-Heck-Reaktion bezeichnet man die Palladium-katalysierte Vinylierung von Arylhalogeniden, wodurch gemäß Abbildung 104 Styrol-Derivate, wie z. B. Zimtsäureester gebildet werden können [159-165]. Diese katalytische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktion ist zu einer wertvollen Methode der organischen Synthesechemie geworden und findet breite Anwendung unter anderem in der Synthese von Feinchemikalien.

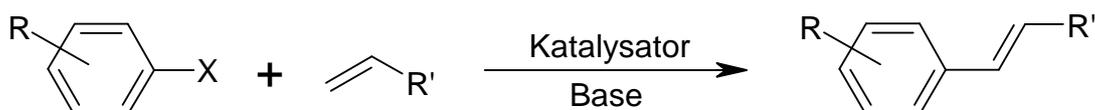


Abb. 104: Heck-Reaktion (X: Halogen, meist Brom oder Iod; R': elektronenziehender Substituent, z. B.  $-\text{COOR}$ ).

Neben dem in der klassischen Heck-Reaktion verwendeten Katalysatorsystemen aus Palladium(II)acetat **175** und Triarylphosphinen finden in neuester Zeit Pincer-Palladium(II)-Komplexe aufgrund ihrer Stabilität und Reaktivität als Heck-Katalysatoren Beachtung und Anwendung. Mit (PCP)-Pincer-Palladium(II)-Komplexen, von denen einige beispielhaft in Abbildung 105 dargestellt sind, sind heute TONs (*turnover numbers*: durchlaufene Katalysezyklen) von über 100.000 problemlos zu erreichen. So konnten von MILSTEIN mit **217**, **218** und **219** bei vollständiger Umsetzung von Iodbenzol mit Acrylsäuremethylester TONs von 142.900 beobachtet werden [10, 166]. Unter Verwendung von Brombenzol brachte **218** immerhin noch eine TON von 132.900.

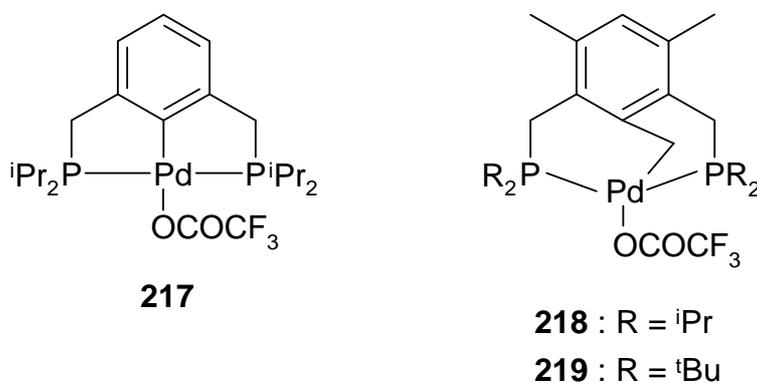


Abb. 105: (PCP)-Pincer-Komplexe **217** – **219** nach MILSTEIN et al. [10, 166] als Katalysatoren für die Heck-Reaktion.

Als nicht ganz so reaktiv zeigten sich bislang (SCS)-Pincer-Palladium(II)-Komplexe, wie z. B. **220** und **221** [167, 168] (Abb. 106). Während **221** noch eine TON von 70.000 zeigte, bietet **220** nur eine etwa halb so große TON von 37.500.

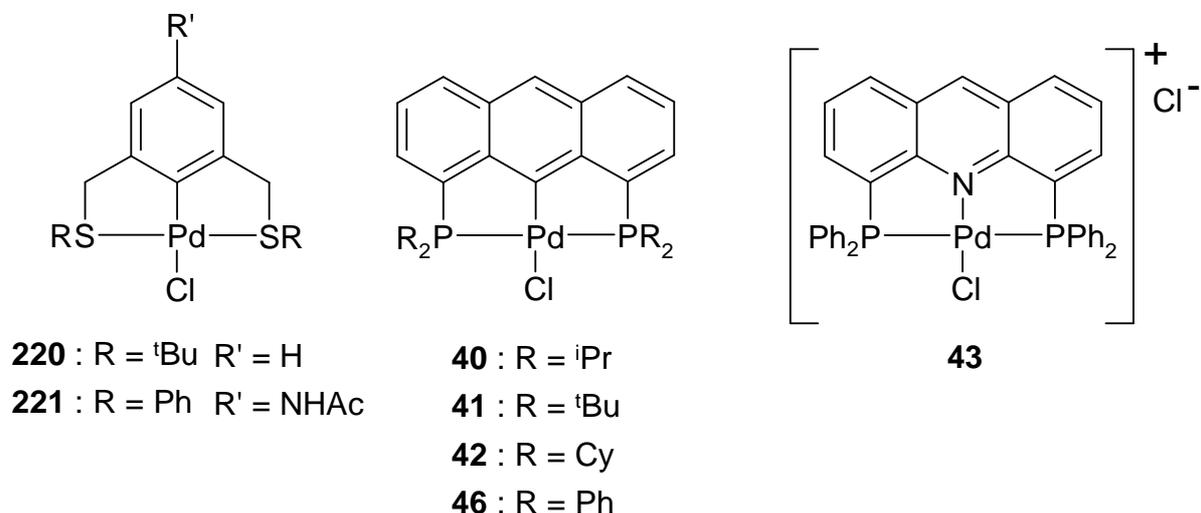


Abb. 106: (SCS)- und (PCP)-Pincer-Palladium(II)chlorid-Komplexe **40** – **42**, **46** und **220** – **221** sowie der (PNP)-Komplex 4,5-Bis(diphenylphosphino)acridin-palladium(II)dichlorid **43** als Katalysatoren für die Heck-Reaktion.

Neben dem ionischen (PNP)-Palladium(II)-Komplex **43**, zeigten auch die von OEVERS untersuchten (PCP)-Pincer-Palladium(II)chlorid-Komplexe mit Anthracen-Rückgrat **40** – **42** und **46** katalytische Aktivität [34]. Insbesondere **46** zeichnete sich durch vollständige Umsätze mit TONs von über 6.350 aus.

## 4.2 Anwendung von (NCP)- und (SCS)-Pincer-Komplexen in der Heck-Reaktion

Das vorangegangene Kapitel zeigt anschaulich, dass auch Palladium(II)-Pincer-Komplexe über eine hohe katalytische Aktivität in der Heck-Reaktion verfügen können. Über die in dieser Arbeit untersuchten (NCP)-Pincer-Palladium(II)-Komplexe sind jedoch noch keinerlei Arbeiten bezüglich ihrer Katalyfefähigkeit bekannt. Ebenso wie der (SCS)-Pincer-Komplex 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** zeigen aber auch die 1-Amino-8-Phosphinoanthrylpalladium(II)chlorid-Komplexe **15**, **17** und **18** eine Verwandtschaft zu den katalytisch aktiven (PCP)- und (SCS)-Pincer-Komplexen aus Kapitel 4.1. Es konnte deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass auch die in dieser Arbeit untersuchten Palladium-Komplexe **15**, **17** und **19** sowie die zur Verfügung

gestellten Komplexe **49**, **222** und **223** als Katalysatoren zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der Heck-Reaktion dienen konnten. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Pincer-Komplexe als Katalysatoren in einer Test-Reaktion zur Umsetzung von verschiedenen Arylhalogeniden **224** mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** zu Zimtsäureestern **226** eingesetzt (Abb. 107). Die Reaktionsbedingungen wurden dabei in Anlehnung an die literaturbekannten Bedingungen gewählt [34, 166]. Der Butylester **225** wurde in einem geringen Überschuss eingesetzt, da er im Verlauf der Reaktion zur Oligomerisation neigte. Durch den geringen Überschuss sollte deshalb sicher gestellt werden, dass beide Edukte nahezu in einem Verhältnis von 1 zu 1 vorlagen. Die Reaktionen wurden in einem geschlossenen und mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Young-Hahn-Gefäß unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurden das Lösungsmittel, die Base und die Substrate bis auf wenige Ausnahmen (Tab. 1; Nr. 5, 7, 8) feuchtigkeits- und sauerstofffrei eingesetzt. Die Zusammenstellung des Reaktionsgemischs erfolgte in einer Glove-Box bzw. im Argongegenstrom. Das geschlossene Reaktionsgefäß wurde anschließend in einem geheizten Aluminium-Block bei der gewünschten Temperatur für mehrere Tage gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden *n*-Decan und *n*-Hexadecan dem Reaktionsgemisch als Standards zur Quantifizierung des Reaktionsumsatzes sowie 1,4-Dioxan zur Verdünnung zugesetzt. Nach gründlichem Durchmischen durch Rühren bei Raumtemperatur wurden die Proben entnommen und mittels Gaschromatographie und teilweise auch durch GC/MS-Kopplung analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zur Erläuterung der Berechnung der TONs wird auf Kapitel 4.3 bzw. Abbildung 108 verwiesen.

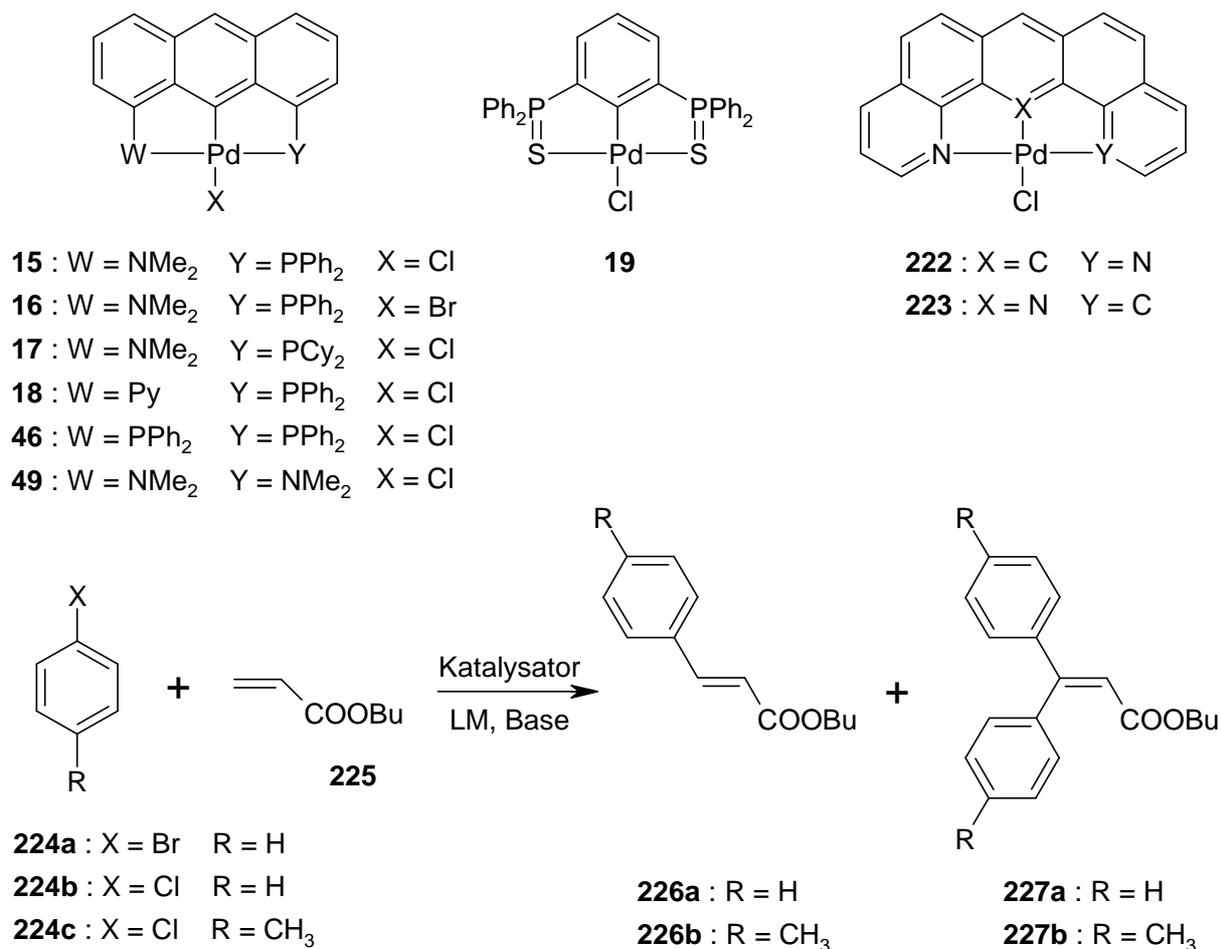


Abb. 107: Überprüfung der Katalysefähigkeit verschiedener Pincer-Palladium(II)-halogenid-Komplexe in der Heck-Reaktion der Arylhalogenide **224** und Acrylsäure-*n*-butylester **225** zu Zimtsäure-*n*-butylester **226** bzw. 2-Arylzimtsäure-*n*-butylester **227**.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Heck-Reaktionen mit verschiedenen Pincer-Palladium(II)halogenid-Komplexen.

Nr.	<b>224 a/b/c</b> [mmol]	<b>225</b> [mmol]	Katalysator [10 <sup>-4</sup> mmol]	Base (7 mmol)	LM <sup>a)</sup> (3 ml)	T [°C]	t [h]	Konv. [%]	<b>226 :227</b> (mol-%)	TON
1	<b>a</b> :6.8	7.2	<b>15</b> : 7.0	NaOAc	NMP	140	64	94	87 : 13	9130
2	<b>a</b> :6.6	7.1	<b>15</b> : 0.7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	64	100	90 : 10	94149
3	<b>a</b> :5.4	6.8	<b>15</b> : 7.3	NaOAc	Dioxan/H <sub>2</sub> O	140	66	4	100 : 0	293
4	<b>a</b> :6.5	6.7	<b>15</b> : 1.7	<sup>i</sup> PrNHEt	NMP	140	66	4	100 : 0	1528
5	<b>a</b> :5.9	6.9	<b>15</b> : 7.0	<sup>i</sup> PrNHEt	NMP/H <sub>2</sub> O	140	73	22	100 : 0	1870
6	<b>a</b> :5.1	7.2	<b>15</b> :11.0	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NEt	Dioxan/H <sub>2</sub> O	140	66	2	100 : 0	93
7	<b>a</b> :5.4	6.9	<b>17</b> : 7.2	NaOAc	NMP	140	66	97	99 : 1	7263
8	<b>a</b> :7.7	8.1	<b>17</b> : 7.2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	100	89 : 11	10659
9	<b>a</b> :5.4	6.8	<b>19</b> : 7.7	NaOAc	NMP	140	66	90	98 : 2	6366
10	<b>a</b> :5.6	6.7	<b>19</b> : 7.7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	100	22 : 78	7307
11	<b>a</b> :4.0	6.8	<b>49</b> : 7.4	NaOAc	NMP	140	66	99	100 : 0	5322
12	<b>a</b> :4.8	6.9	<b>49</b> : 9.9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	100	98 : 2	4846
13	<b>a</b> :2.3	6.7	<b>222</b> :10.7	NaOAc	NMP	140	66	80	97 : 3	1727
14	<b>a</b> :2.7	7.0	<b>222</b> :10.7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	100	70 : 30	2507
15	<b>a</b> :3.2	6.8	<b>223</b> :10.7	NaOAc	NMP	140	66	88	100 : 0	2630
16	<b>a</b> :3.0	7.1	<b>223</b> :10.7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	100	62 : 38	2865
17	<b>b</b> :5.0	6.9	<b>15</b> : 7.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dioxan/H <sub>2</sub> O	125	67	0	-	0
18	<b>b</b> :5.0	7.1	<b>15</b> : 7.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	66	0	-	0
19	<b>b</b> : 20	6.7	<b>15</b> : 3.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	160	71	0	-	0
20	<b>b</b> : 20	6.6	<b>15</b> : 7.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	180	66	0	-	0
21	<b>c</b> :7.6	7.9	<b>15</b> : 1.4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	140	67	0	-	0
22	<b>c</b> : 25	6.8	<b>15</b> : 7.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	180	66	0	-	0
23	<b>c</b> : 17	6.8	<b>16</b> : 8.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	180	66	0	-	0
24	<b>c</b> :8.5	7.0	<b>222</b> : 9.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	180	66	0	-	0
25	<b>c</b> :8.5	7.2	<b>223</b> : 9.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NMP	180	66	0	-	0

a) Lösemittel: NMP = N-Methyl-2-pyrrolidinon, Dioxan/H<sub>2</sub>O (7:3), NMP/H<sub>2</sub>O (1:1).

Die Palladiumchlorid-Pincer-Komplexe **15**, **17**, **19**, **49** sowie die von KASKA zur Verfügung gestellten Komplexe **222** und **223** erwiesen sich als aktive Katalysatoren für die Heck-Reaktion. Die besten Reaktionsergebnisse konnten dabei mit Natriumcarbonat als Base und N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) als Lösungsmittel erreicht werden. So wurden bei vollständigem Umsatz TONs von 4846 bei **49** (Tab. 1, Nr.12), von 7307 bei **19** (Tab. 1, Nr. 10), von 10659 bei **17** (Tab. 1, Nr. 8) und sogar von 94149 bei Verwendung von **15** als Katalysator (Tab. 1, Nr. 2) erzielt. Damit ist die Katalysator-Aktivität dieser Komplexe durchaus mit den aus der Literatur bekannten Katalysatoren, wie z. B. **218**, vergleichbar. Der vollständige Verbrauch der Edukte im Verlauf der Reaktion macht jedoch deutlich, dass eine Erhöhung der TONs durch eine Bereitstellung größerer Edukt-Mengen durchaus möglich oder zumindest sehr wahrscheinlich ist. Der Grund hierfür scheint die geringe Abschirmung des Palladiumzentrums durch die Substituenten der Donoratome zu sein. So konnten schon im Falle der Anthrathos-Palladiumchlorid-Komplexe vollständige Umsätze bei sterisch weniger anspruchsvollen Phosphin-Substituenten, wie z. B. Phenyl- oder Cyclohexyl-Gruppen, beobachtet werden, während mit *iso*-Propyl- oder *tert*-Butyl-Gruppen als Substituenten nur geringere Umsätze gelangen [34].

Neben *trans*-Zimtsäurebutylester **226**, dem primären Produkt der Heck-Reaktion, konnte bei fast allen Versuchen noch der durch zweifache Heck-Reaktion entstandene 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** durch Gaschromatographie und GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. Eine genaue Charakterisierung der Produkte **226** und **227** erfolgte zusätzlich durch Isolierung beider Produkte mittels präparativer Gaschromatographie und anschließender NMR-Untersuchung (vgl. Kap. 6.4.1). Ein Vergleich mit den Literaturdaten [169, 170] bestätigte das Vorliegen von **226** und **227**. Die Bildung des 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** neben **226** konnte schon bei der Anwendung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)-chlorid **46** in der Heck-Reaktion mit Acrylsäuremethylester beobachtet werden [34]. Durch den Einsatz von Acrylsäure-*n*-butylester **225** konnte die Bildung von **227** bei der Heck-Reaktion mit **46** nahezu unterdrückt werden. Ein signifikanter Einfluss der Basen Natriumacetat und Natriumcarbonat auf das Produktverhältnis **226/227** bzw. auf die Bildung von **227** wurde damals jedoch nicht beobachtet. Trotz der Verwendung des Butylesters **225** bei den Katalysen dieser Arbeit und obwohl beide Edukte annähernd in einem Verhältnis von 1 zu 1 eingesetzt wurden, bildeten sich insbesondere bei Verwendung der Katalysatoren **222**, **223** und **19** erstaunlich hohe Mengen an **227** infolge zweifacher Heck-Reaktion (Tab. 1; Nr. 10, 14, 16). Ein Grund dafür scheint die äußerst gute Zugänglichkeit des Palladiumatoms durch

die geringe Abschirmung des jeweiligen Liganden, insbesondere bei **19**, zu sein. Überraschender ist jedoch, dass speziell im Falle des 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorids **19** ein bemerkenswerter großer Einfluss von Natriumcarbonat bzw. Natriumacetat auf das Produktverhältnis zu beobachten ist (Tab. 1; Nr. 9, 10). So besteht bei der Verwendung von Natriumcarbonat bei den getesteten Komplexen eine generelle Tendenz zu einem höheren Umsatz der Reaktion und damit einhergehend zu einer Zunahme der Produktmenge an **227** (Tab. 1; Nr. 1, 2, 7-16). Ein Produktverhältnis **226/227** mit einem kleinen Anteil an **227** könnte durch die Reaktion einer geringen Menge des Brombenzols **224a** mit dem *trans*-Zimtsäurebutylester **226**, der nach fast vollständiger Umsetzung des Butylacrylats **225** im starken Überschuss zu **225** vorhanden ist, erklärt werden (Tab. 1; Nr. 1, 2). Zumindest für Versuch 10, 14 und 16 muss diese Erklärung jedoch als unzutreffend betrachtet werden, da hier eine deutliche Tendenz zur Bildung von **227** besteht. Besonders deutlich wird der Einfluss der Base bei der Reaktion mit dem Katalysator **19** (Tab. 1; Nr. 9, 10). Während sich hier bei der Verwendung von Natriumacetat der *trans*-Zimtsäurebutylester **226** mit 98 % bildet, ist bei Natriumcarbonat der 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** mit einem Anteil von 78 % das Hauptprodukt der Reaktion. Obwohl also **227** das bevorzugt gebildete Produkt mit Natriumcarbonat ist, scheint seine Bildung von Natriumacetat unterdrückt zu werden. Eine Erklärung dafür könnte das Koordinationsverhalten des Acetats bieten. Denn während Natriumcarbonat als ungelöster anorganischer Feststoff den Palladium-Komplex **19** nicht beeinflusst, ist eine Koordination des löslichen organischen Acetats an das Palladium durchaus möglich. Das im Vergleich zu Chlor oder Brom sterisch anspruchsvollere Acetat könnte somit eine erneute Koordination des *trans*-Zimtsäurebutylester **226** während der Heck-Reaktion erschweren. Diese Beobachtung der Produkt-Steuerung in der Heck-Reaktion mit Pincer-Katalysatoren durch den Einsatz der Base ist unseres Wissens nach bislang einzigartig und verspricht sowohl neue Einblicke in den Katalyse-Zyklus als auch mögliche interessante Anwendungen in der organischen Synthese.

Testreaktionen des Katalysators **15** in anderen polaren Lösemitteln wie 1,4-Dioxan, einem NMP/Wasser-Gemisch (1:1) und einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch mit einem Anteil von 30 % Wasser zeigten im Vergleich mit NMP deutlich schlechtere Umsätze (Tab. 1; Nr. 3, 5, 6). So konnte mit Natriumacetat als Base in dem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch nur ein Umsatz von 4 % (293 TONs) erreicht werden (Tab. 1; Nr. 3), während der Einsatz von NMP als Lösungsmittel unter ansonsten sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen einen Umsatz von 94 % mit 9130 TONs brachte (Tab.1; Nr. 1). Bei der Verwendung der sterisch gehinderten und

daher nur wenig nucleophilen Hünig-Base (Ethyl-di-*iso*-propylamin) verschlechterte sich die TON sogar auf nur 93 (Tab.1; Nr. 6). Mit Ethyl-*iso*-propylamin als Base scheint der Unterschied bei der Verwendung von NMP bzw. einem NMP/Wasser-Gemisch als Lösungsmittel gering zu sein (Tab.1; Nr. 4, 5). So konnte zwar in NMP/Wasser eine um den Betrag 342 höhere TON von 1870 gefunden werden, der Reaktion lag aber auch eine um 7 Stunden längere Reaktionszeit zu Grunde. Dennoch ist Ethyl-*iso*-propylamin wie auch die Hünig-Base im Vergleich zu Natriumacetat oder Natriumcarbonat für die Heck-Reaktion mit den hier untersuchten Katalysatoren weniger geeignet (Tab.1; Nr. 1, 2, 4).

Versuche, eine Umsetzung von Chlorbenzol **224b** bzw. Chlortoluol **224c** in der Heck-Reaktion bei bis zu 180 °C zu katalysieren, schlugen bisher fehl (Tab.1; Nr. 17-25). Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass die gelb gefärbten Reaktionslösungen selbst während der gesamten Reaktionszeit bei 180 °C ihre Farbe nicht änderten. Auch eine Ausscheidung von Palladium als Feststoff oder in kolloidaler Form konnte nicht beobachtet werden. Zum einen wird hierdurch die Thermostabilität der verwendeten Komplexe deutlich, zum anderen spricht dieses Verhalten gegen das Auftreten von Pd(0) während der Heck-Reaktion und unterstützt so den Katalyse-Zyklus, der in Kapitel 4.4 vorgeschlagen wird.

### 4.3 Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Heck-Reaktion mit Palladium-Pincer-Komplexen

Bei den im Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchen zur Kupplung von C-C-Bindungen haben die Komplexe **15**, **17** und **19** ihre Eignung als aktive Katalysatoren für die Heck-Reaktion unter Beweis gestellt. Auf diesen Ergebnissen aufbauend sollte der kinetische Reaktionsverlauf bei Verwendung von Palladium-Pincer-Komplexen untersucht werden. Der Versuchsaufbau und die Reaktionsbedingungen wurden dazu größtenteils von den Katalyse-Versuchen übernommen. Aufgrund der besseren Reaktionsumsätze (vgl. Tab. 1) und der leichteren Abtrennung bei der Aufarbeitung der Proben wurde bei den meisten Versuchen Natriumcarbonat als Base gewählt. Als Lösungsmittel wurde zu Beginn der Versuchsreihe NMP verwendet, das durch die Literatur [166] als gebräuchliches Lösemittel bei Heck-Reaktionen bekannt ist. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Substratmengen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Standardmäßig wurde der ausgewählte Katalysator in NMP gelöst und mit Natriumcarbonat als Base, Acrylsäure-*n*-butylester **225** und Brombenzol **224a** versetzt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden definierte Mengen an *n*-Decan und

*n*-Hexadecan in 1,4-Dioxan als quantitative Standards für die quantitative Gaschromatographie vor Beginn der Reaktion zugegeben. Alle Substanzen wurden dabei feuchtigkeits- und sauerstofffrei eingesetzt und in der Glove-Box eingewogen. Der komplette Ansatz wurde in ein Young-Hahn-Gefäß unter Argonatmosphäre eingefüllt und durch kurzes Rühren bei Raumtemperatur durchmischt. Das geschlossene Gefäß wurde anschließend in einen auf 140 °C vorgeheizten Aluminium-Block gestellt und dort mittels eines Thermostaten konstant bei 140 °C für die Dauer des Versuchs gerührt. Zu verschiedenen Zeiten wurden während des Versuchs Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen, mit 1,4-Dioxan verdünnt und mittels Gaschromatographie qualitativ und quantitativ analysiert.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung des kinetischen Verlaufs der Heck-Reaktionen von Brombenzol **224a** mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung verschiedener Palladium(II)-Pincer-Komplexe bei 140 °C. Alle Versuche wurden unter Zugabe von 200 mg *n*-Decan und 200 mg *n*-Hexadecan in 1,4-Dioxan zu Beginn des Versuchs durchgeführt.

Nr.	Katalysator [10 <sup>-4</sup> mmol]	Base [mmol]	Lösemittel <sup>(a)</sup> [ml]	<b>224a</b> [mmol]	Weitere Substanzen [10 <sup>-2</sup> mmol]	Zeit [h]	Konv. [%]	TON
A	<b>15</b> (1.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (3.4)	5.1		76.5	100	34207
B	<b>15</b> (1.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (3.4)	5.4		72.0	100	31739
C	<b>46</b> (72.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (3.0)	2.3		77.5	80	257
D	<b>46</b> (5.8)	NaOAc (6)	NMP (3.4)	4.9		53.0	8	669
E	<b>46</b> (5.8)	DBU (6.7)	NMP (2.6)	3.8		70.0	0	0
F	<b>46</b> (189.1)	NaOAc (6)	NMP (3.4)	4.1		66.0	88	192
G	<b>46</b> (5.8)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (2.6)	5.4	NaBr (9.7)	70.0	100	9206
H	<b>46</b> (8.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7)	NMP (2.6)	6.5	N( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> Br (6.2)	70.0	99	7420
I	<b>46</b> (72.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7)	NMP (3.5)	6.8	N( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> Br (6.2)	95.0	100	1866
J	<b>16</b> (6.8)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (3.4)	3.3		64.0	72	3515
K	<b>46</b> (290.9)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (3.0)	6.2		75.2	100	215
L	<b>46</b> (436.4)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	NMP (2.4)	5.5		141.3	100	125
M	<b>18</b> (87.4)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	DMA (2.4)	3.6		48.5	96	396
N	<b>46</b> (72.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	DMA (2.4)	6.6		47.5	95	872
O	<b>19</b> (76.8)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6)	DMA (2.4)	4.2		50.0	88	619
P	<b>46</b> (72.7)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1)	1,4-Dioxan/H <sub>2</sub> O (2/1; 2.4 ml)	5.8		30.8	4	33

(a): zuzüglich des 1,4-Dioxans der Standardlösung

Die Aktivität des Katalysators wurde über die dimensionslose TON (*turnover number*) bestimmt. Die TON errechnet sich definitionsgemäß aus dem Quotienten der molaren Stoffmenge des gebildeten Produkts bzw. der Summe der molaren Stoffmengen der gebildeten Produkte und der molaren Stoffmenge des verwendeten Katalysators (Abb. 108). Im Falle der Bildung des Produkts der zweifachen Heck-Reaktion 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** neben dem primären Heck-Produkt *trans*-Zimtsäurebutylester **226** wurde die Gesamt-Stoffmenge der in der Reaktion gebildeten Produkte dementsprechend durch Addition der doppelten molaren Stoffmenge von **227** zu der molaren Stoffmenge von **226** erhalten. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit diente die TOF (*turnover frequency*) in der Einheit h<sup>-1</sup>. Sie erhält man über den Quotient der ermittelten TON und der Reaktionszeit (Abb. 108).

$$\text{TON} = \frac{\sum n(\text{gebildetes Produkt})}{n(\text{Metallzentren})} \quad \text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t}$$

Abb. 108: Formel zur Berechnung der TON und der TOF.

Für den ersten Versuch wurde als Katalysator 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** ausgewählt (Versuch A). Die aus den entnommenen Proben ermittelten TON-Werte sind in Abb. 109 dargestellt. In Analogie zu Kapitel 4.2 entstand während der Reaktion neben dem eigentlichen Produkt *trans*-Zimtsäurebutylester **226** auch das Produkt der zweifachen Heck-Reaktion 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227**. Gemäß der Definition zur Berechnung der TON ist eine Unterscheidung der gebildeten Produkte bei einer Auftragung der TON gegen die Zeit, wie z. B. in der Abbildung 109, nicht möglich. Erst durch eine detaillierte Darstellung der Stoffmengen in Abhängigkeit von der Zeit kann die Bildung beider Produkte dargestellt werden. Um jedoch einen qualitativen Vergleich der erhaltenen Kurven zu ermöglichen, wurde zunächst auf eine Darstellung der Stoffmengen beider Produkte in Abhängigkeit von der Zeit verzichtet (die Daten der Abb. 109 – 120 befinden sich in Kap. 6.4.2).

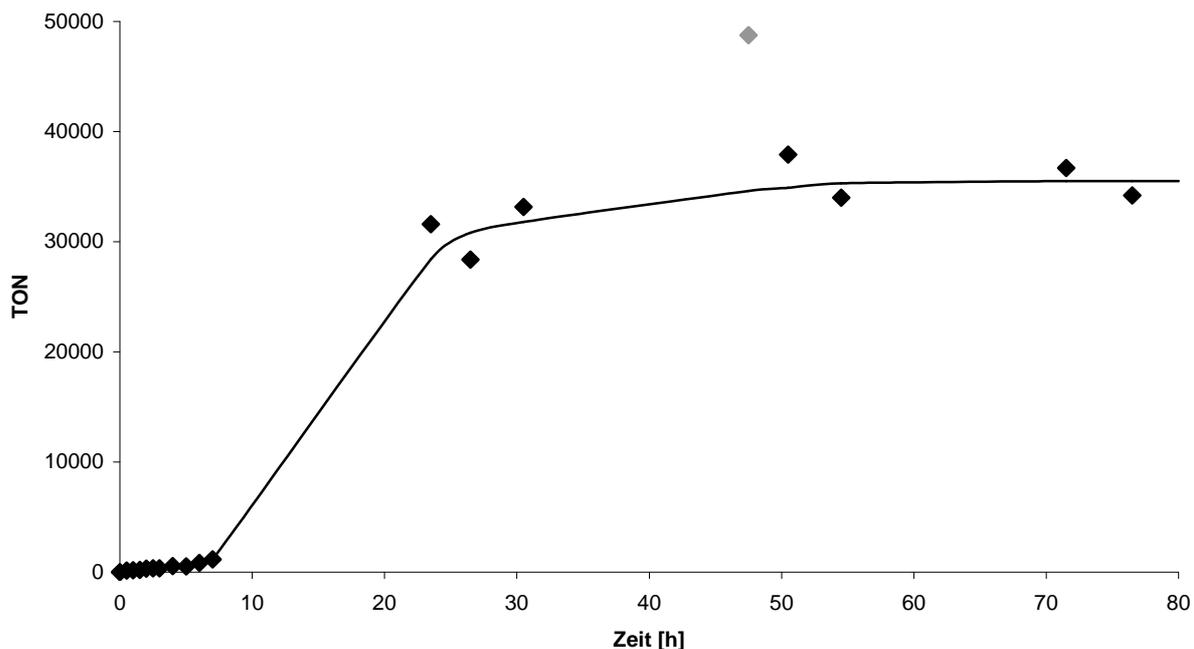


Abb. 109: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (5.1 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **15** ( $1.7 \cdot 10^{-7}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und NMP (3.4 ml) (Versuch A; die erhaltenen Daten des grauen Punktes wurden als Messfehler gewertet).

Wie man der Kurven in Abbildung 109 entnehmen konnte, findet der eigentliche Start der Heck-Reaktion nicht unmittelbar statt. Die Induktionsperiode der Kurven deutete vielmehr auf eine unerwünschte Nebenreaktion hin, die der gewünschten Heck-Reaktion vorausging. Dabei konnte es sich zum einen um eine Reaktion handeln, bei der der Katalysator kurzzeitig blockiert wurde. Zum anderen bestand die Möglichkeit, dass der aktive Katalysator erst durch die vorgelagerte Reaktion entstand.

Um ein Auftreten der Induktionsperiode aufgrund schlechter Durchmischung oder geringer Verunreinigungen der Substrate ausschließen zu können, wurde der Versuch mit **15** noch einmal wiederholt. Diesmal wurden jedoch alle Substanzen mit Ausnahme des Katalysators im Young-Hahn-Gefäß zusammengegeben und 5 Tage lang bei 140 °C in NMP gerührt. Erst nach dieser Zeit wurde der Katalysator **15** dem Reaktionsgemisch zugesetzt und die Probenentnahme gestartet (Versuch B). Die erhaltene Kurve zeigte jedoch erneut eine Induktionsperiode und keine nennenswerten Unterschiede zu der Kurve in Abbildung 109.

Bei der Verwendung der Pincer-Palladium(II)-Komplexe **17**, **19** und **46** als Katalysatoren brachte eine Auswertung der Analysenergebnisse ähnliche Ergebnisse. Auch hier zeigten die erhaltenen Kurven eine Induktionsperiode. Stellvertretend für diese Versuche seien hier nur die Ergebnisse der Messungen mit 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** (Versuch C) in Abbildung 110 wiedergegeben.

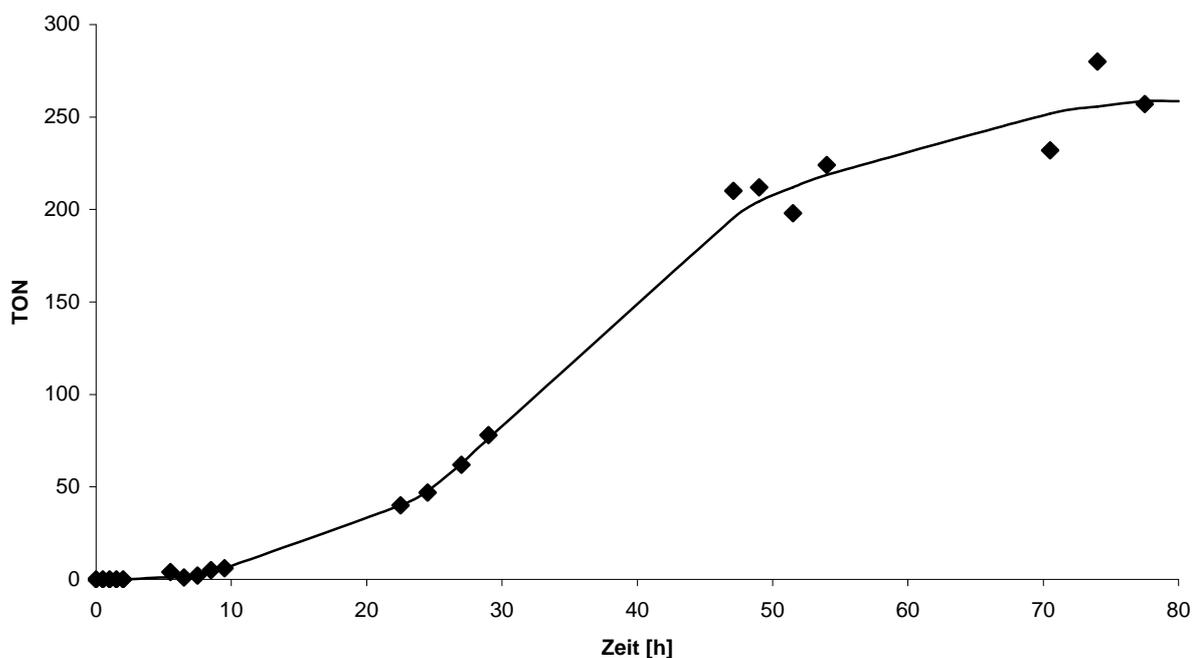


Abb. 110: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (2.3 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $7.27 \cdot 10^{-6}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und NMP (3.0 ml) (Versuch C).

Da Natriumcarbonat als heterogene Base möglicherweise als Ursache für die Induktionsperiode zu diskutieren war, wurden weitere Versuche mit anderen Basen unternommen. Als Basen kamen dabei das in dem Reaktionsgemisch besser lösliche Natriumacetat (Versuch D) und DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) (Versuch E) als homogene Base zum Einsatz. In beiden Fällen, wie auch in den meisten folgenden Versuchen, wurde **46** aufgrund seiner leichten Darstellung und guten Verfügbarkeit als Katalysator verwendet. Während eine Reaktion unter Verwendung von DBU vollständig ausblieb, konnten auch mit Natriumacetat nur geringe Umsätze und dementsprechend niedrige TONs bei den einzelnen Proben ermittelt werden. Zudem war in letzterem Fall die

Induktionsperiode mit einer Dauer von etwa 33 Stunden länger, als bei der Kurve der Abbildung 110. Der Grund dafür liegt offenbar in einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Natriumacetat (vgl. Kap. 4.2). Obwohl ein Einfluss der Base auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse besteht, schienen die Basen hingegen nicht die Induktionsperiode hervorzurufen.

Bei allen Katalysen war bislang davon ausgegangen worden, dass der eingesetzte Komplex auch der aktive Katalysator der Heck-Reaktion war. Wäre dies nicht der Fall, so könnte eine notwendige Reaktion des Palladium-Komplexes zu dem eigentlich aktiven Katalysator die Induktionsperiode hervorgerufen haben. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine weitere Katalyse mit **46** und Natriumacetat als Base, womit im Falle von **46** die besten Umsätze bei Heck-Reaktionen erzielt wurden [34], durchgeführt (Versuch F). Nach 66 Stunden wurde die Reaktion ohne vorherige Probenentnahme abgebrochen. Ein Vorliegen der Heck-Produkte **226** und **227** im Reaktionsgemisch konnte mittels Gaschromatographie bestätigt werden. Nach Abkondensieren des Lösemittels im Hochvakuum wurde der Rückstand der Reaktionslösung auf den enthaltenen Katalysator hin analysiert. Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte ausschließlich 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid **21** als Übergangsmetallverbindung in dem Reaktionsgemisch identifiziert werden. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wurde in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/ $\text{CDCl}_3$ , RT) der Reaktionslösung nach Zugabe von etwas  $[\text{D}_1]$ Chloroform nur ein einziges Signal bei  $\delta = 44.19$  ppm gefunden. Um eine Zuordnung des gefundenen Signals zu einem der Komplexe **21** bzw. **46** zu ermöglichen, wurden Test-Gemische der jeweiligen Komplexe unter den Bedingungen der Heck-Reaktion angesetzt. Dazu wurde NMP mit Brombenzol **224a**, Acrylsäure-*n*-butylester **225**, den beiden Standards (*n*-Decan, *n*-Hexadecan) und etwas 1,4-Dioxan vermischt und mit Natriumacetat, etwas  $[\text{D}_1]$ Chloroform und dem jeweiligen Palladium-Komplex versetzt. Nach kurzem Durchmischen wurden Proben aus beiden Reaktionslösungen entnommen und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Hierbei zeigte sich, dass das Signal des 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromids **21** in der Test-Lösung mit  $\delta = 44.25$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/ $\text{CDCl}_3$ , RT) in guter Näherung mit dem Peak der Katalyse-Lösung übereinstimmte. Das Signal des Test-Gemisches mit **46** entsprach hingegen mit  $\delta = 42.91$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/ $\text{CDCl}_3$ , RT) nicht dem gesuchten Wert. Die NMR-Analyse bestätigte damit das Vorliegen von **21** nach Ablauf der Katalyse. Eine ähnliche Beobachtung, nämlich die Umwandlung eines Palladium(II)trifluoroacetat-

Komplexes in einen Palladium(II)halogenid-Komplex bei einer Heck-Reaktion, konnte auch von MILSTEIN et al. gemacht werden [166]. Somit handelt es sich bei dem aktiven Katalysator der Heck-Reaktion tatsächlich um einen (PCP)-Pincer-Palladium(II)halogenid-Komplex. Unsicher war aber, ob sich bei Einsetzen eines Palladium(II)chlorid-Komplexes wie **46** ein möglicherweise reaktiverer Palladium(II)bromid-Komplex wie **21** erst bilden muss, indem mindestens ein Katalysezyklus mit Brombenzol **224a** durchlaufen wird (vgl. Kap. 4.4).

In weiteren Versuchen sollte herausgefunden werden, ob **21** der eigentlich aktive Heck-Katalysator war. Dazu wurde dem Reaktionsgemisch neben **46** zum einen Natriumbromid **228** (Versuch G) und zum anderen Tetrabutylammoniumbromid **229** (Versuch H) zugesetzt (Abb. 111). Die Bromide sollten dabei durch nucleophile Substitution den Palladium(II)-bromid-Komplex **21** in situ erzeugen.

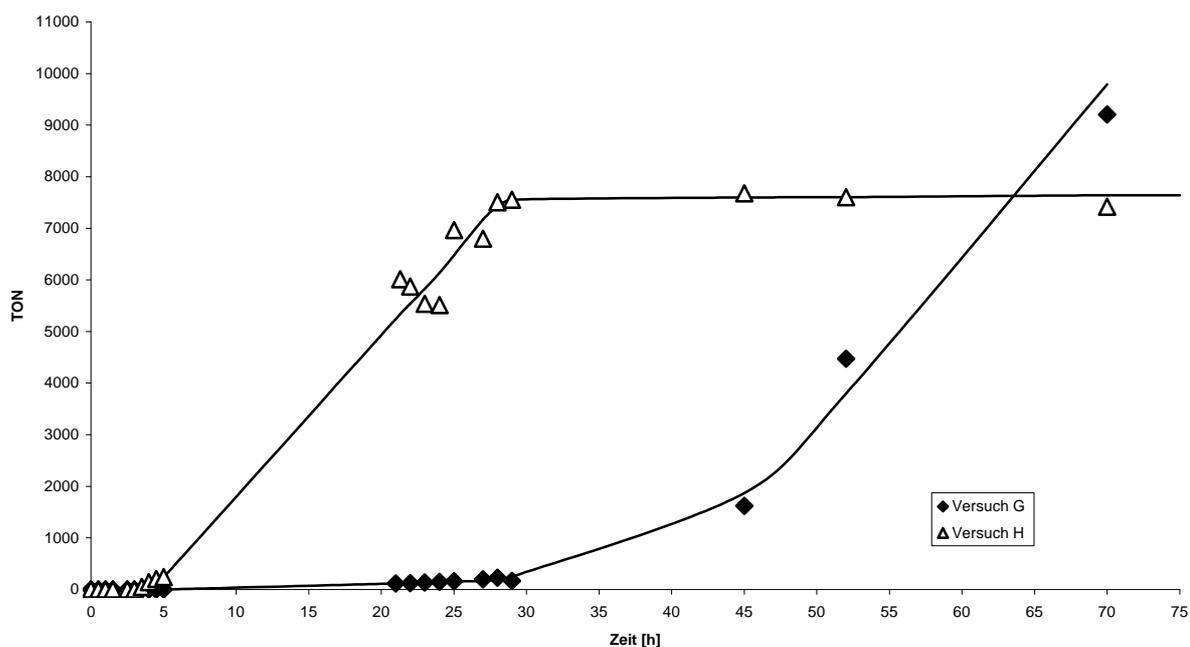


Abb. 111: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (5.4 bzw. 6.5 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $5.8 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $8.7 \cdot 10^{-7}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 bzw. 7 mmol) und NMP (2.6 ml) und Natriumbromid **228** ( $9.7 \cdot 10^{-5}$  mol; Versuch G) bzw. Tetrabutylammoniumbromid **229** ( $6.2 \cdot 10^{-5}$  mol; Versuch H).

Bei beiden Katalysen trat erneut eine Induktionsperiode auf. Während bei Versuch G die Induktionsdauer etwa 35 Stunden beträgt, gleicht die Kurve des Versuches unter Verwendung

des Tetrabutylammoniumbromids **229** mit einer Induktionszeit von unter 10 Stunden der Kurve der Abbildung 110. Aufschluss über dieses Verhalten sollte eine Wiederholung des Versuchs H bringen. Dabei wurden **46** und **229** in NMP gelöst und das so erhaltene Gemisch für 15 Stunden bei 140 °C gerührt. Im Anschluss daran wurden die übrigen Substrate dem Reaktionsgemisch zugegeben und die Reaktion mit der Probenentnahme gestartet (Versuch I). Im Vergleich zu Versuch H verlängerte sich bei Versuch I die Induktionsdauer jedoch auf etwa 20 Stunden (Abb. 112).

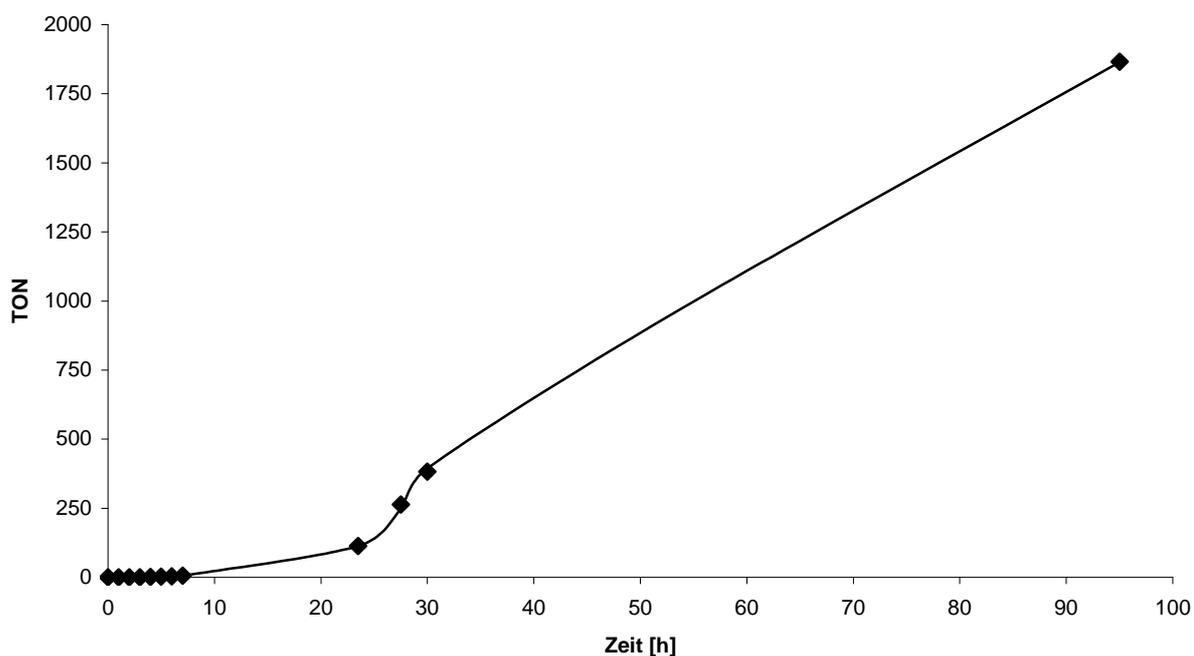


Abb. 112: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (6.8 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $7.27 \cdot 10^{-6}$  mol) mit Natriumcarbonat (7 mmol), NMP (3.5 ml) und Tetrabutylammoniumbromid **229** ( $6.2 \cdot 10^{-5}$  mol) nach 15 stündiger Reaktion von **46** mit **229** (Versuch I).

Zum Abschluss dieser Versuchsreihe wurde 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)bromid **16** direkt als Katalysator für die Heck-Reaktion eingesetzt (Versuch J; Abb. 113).

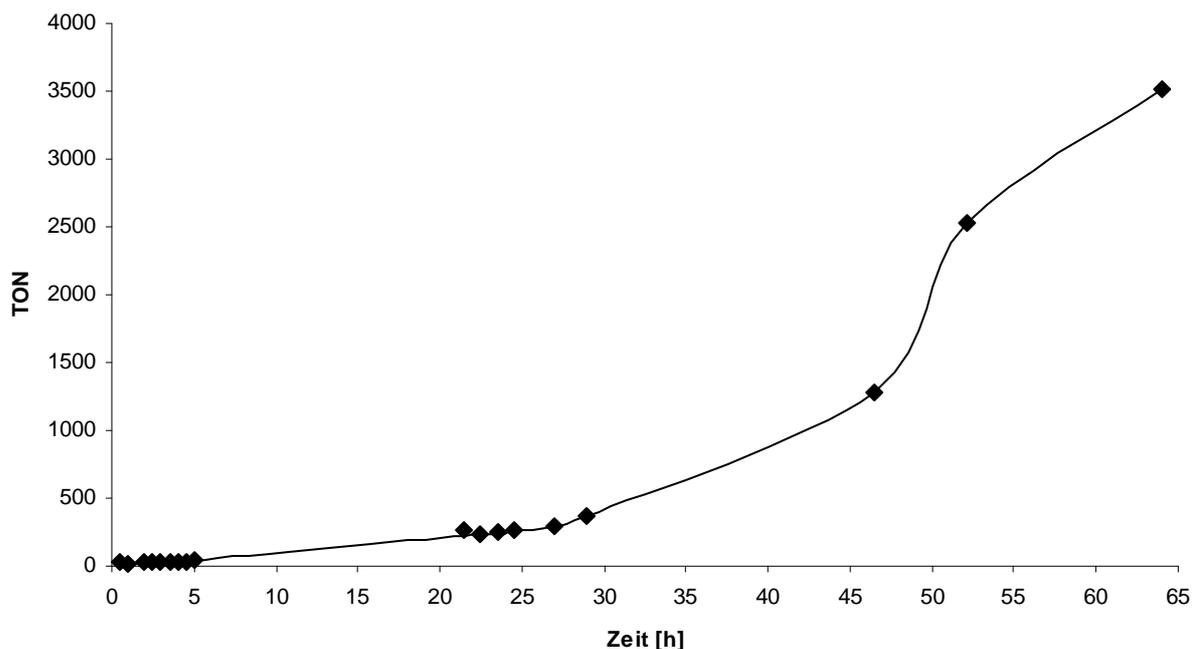


Abb. 113: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (3.3 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **16** ( $6.8 \cdot 10^{-7}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und NMP (3.4 ml) (Versuch J).

Wie man anhand der Kurve des Versuchs **J** in Abbildung 113 erkennt, dauerte auch beim Einsatz eines reinen Palladium(II)bromid-Komplexes die Induktionsperiode etwa 30 Stunden an. Die Induktionsperioden bei den Versuchen H und I hätte man vielleicht noch mit der Bildung reaktiverer Palladium(II)bromid-Komplexe aus den eingesetzten Palladium(II)-chlorid-Komplexen erklären können. Das Ergebnis von Versuch J deutet allerdings darauf hin, dass diese Erklärung nicht zutreffend zu sein scheint.

Da weder der Katalysator noch die Base als Grund für die Induktionsperiode in Frage kamen, mussten geringfügige Verunreinigungen der eingesetzten Edukte als Ursache für die Inhibierung der Katalyse angenommen werden. Obwohl alle Substanzen vor ihrem Einsatz getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und mit einer Reinheit von über 99 % eingesetzt wurden, konnte eine mögliche Verunreinigung die vergleichsweise geringe Menge des eingesetzten Katalysators stören. Aus diesem Grund wurden Versuche mit größeren Mengen des Katalysators **46** durchgeführt (Versuch K; Abb. 114 bzw. Versuch L; Abb. 115).

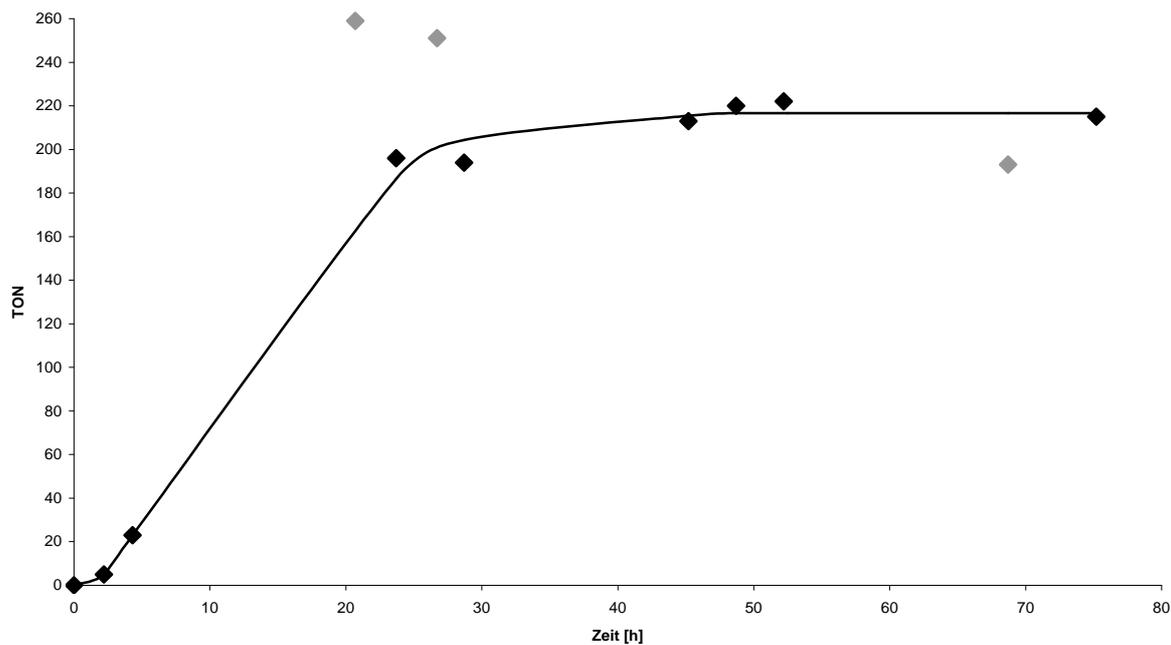


Abb. 114: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (6.2 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $2.909 \cdot 10^{-5}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und NMP (3.0 ml) (Versuch K; die erhaltenen Daten der grauen Punkte wurden als Messfehler gewertet).

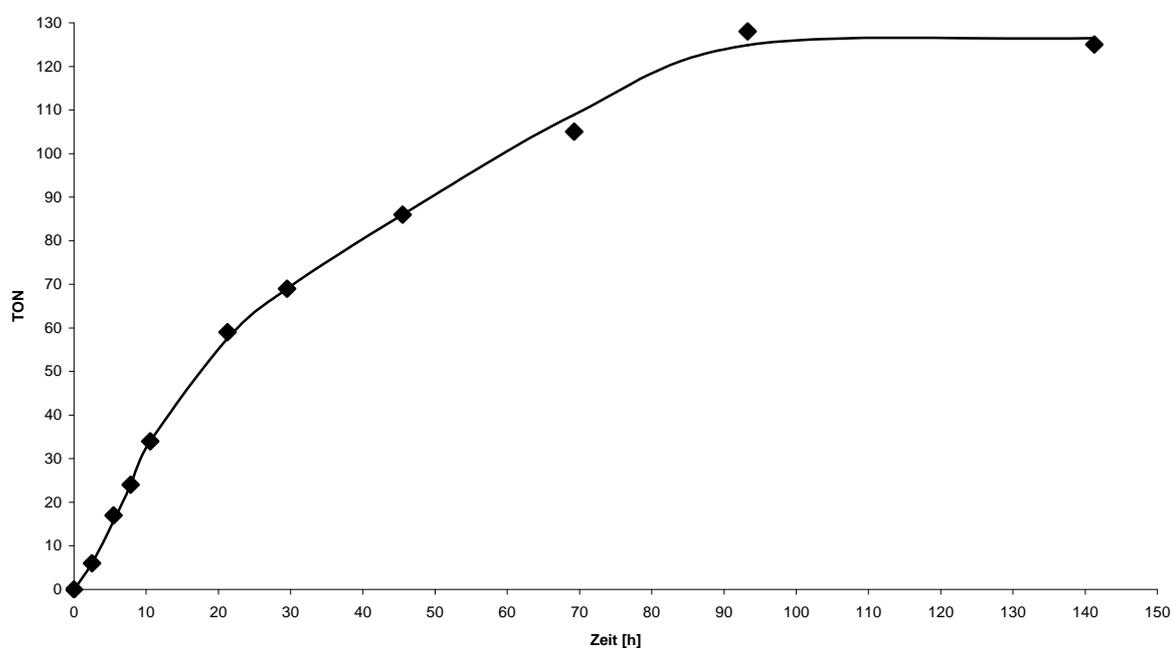


Abb. 115: TON-Zeit-Diagramm der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (5.5 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $4.364 \cdot 10^{-5}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und NMP (2.4 ml) (Versuch L).

Wie die Abbildungen 114 und 115 zeigen, sank die Dauer der Induktionsperiode bei Verwendung der vierfachen Menge an Katalysator (Versuch K) verglichen mit der bei Versuch C verwendeten Katalysatormenge unter 2 Stunden. Bei einem Einsatz der sechsfachen Menge des Katalysators (Versuch L) bezogen auf Versuch C konnte keine Induktionsperiode mehr beobachtet werden. Somit musste eine Verunreinigung in der Reaktionslösung den Katalysator blockiert und damit die Induktionsperiode ausgelöst haben.

Ein Austausch von NMP gegen Dimethylacetamid (DMA) als Lösemittel brachte schließlich den gewünschten Erfolg. Stellvertretend für die unterschiedlichen Palladium-Komplexe wurden 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthryl-palladium(II)chlorid **18** (Versuch M), 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** (Versuch N) sowie 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid **19** (Versuch O) als Katalysatoren ausgewählt. Gelöst in DMA wurden die Komplexe mit den anderen Substraten versetzt und bei 140 °C gerührt. Die durch Auftragung der Analysendaten der jeweiligen Versuche erhaltenen Kurven (Abb. 116 – 118) zeigten keine Induktionsperioden mehr. Um im Folgenden eine getrennte Darstellung der Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte **226** bzw. **227** während des Verlaufs der Heck-Reaktion zu ermöglichen, wurde die bisherige Auftragung der TON gegen die Zeit (Abb. 109 – 115) durch eine Auftragung der molaren Stoffmenge des jeweiligen Produkts gegen die Zeit ersetzt.

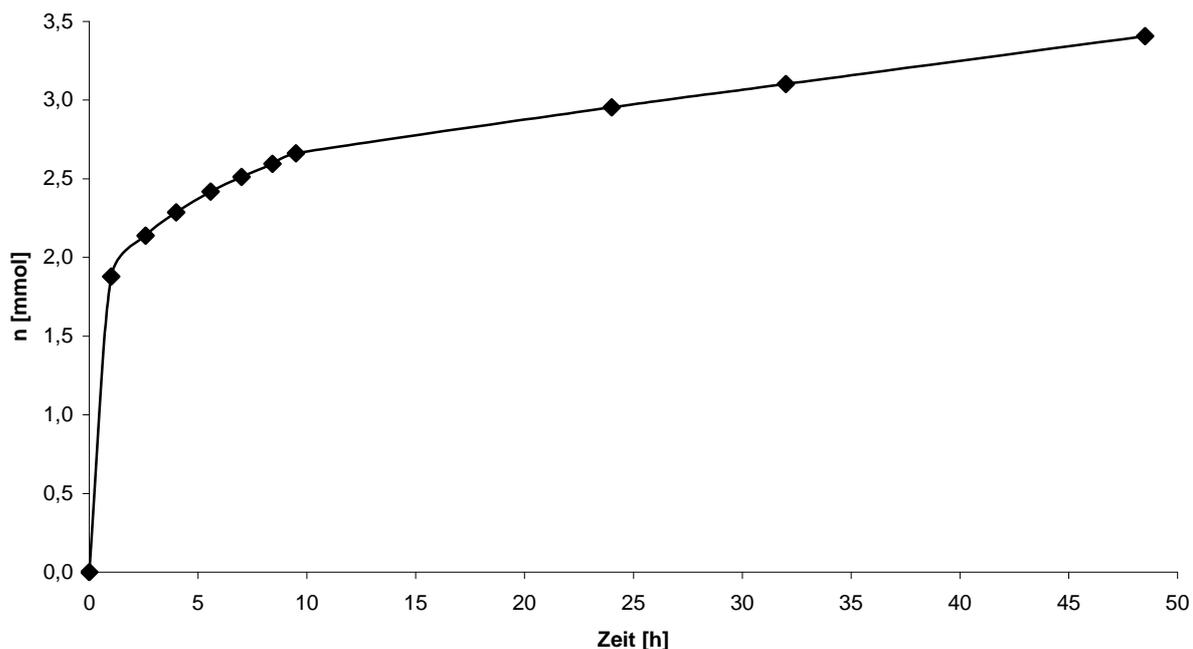


Abb. 116: Bildung von *trans*-Zimtsäurebutylester **226** [mmol] in der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (3.5 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **18** ( $8.74 \cdot 10^{-6}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und DMA (2.4 ml) (Versuch M).

Bei der Verwendung von **18** als Katalysator (Versuch M) entstand ausschließlich das Produkt **226** der einfachen Heck-Reaktion. Demzufolge entspricht auch die Auftragung der Produktstoffmenge gegen die Zeit im Falle des Versuchs M (Abb. 116) der TON-Kurve in Abhängigkeit von der Zeit. Der (NCP)-Komplex **18** zeigte bei der C-C-Bindungskupplung eine deutliche Aktivität und startete mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Die anfängliche TOF betrug  $221 \text{ h}^{-1}$ , jedoch sank die TOF nach 221 Katalysezyklen schnell ab. Somit konnte nach 48,5 Stunden eine TON von 396 erreicht werden. Wie auch bei den zwei anderen Katalysen der Versuche N und O, trat bei Versuch M ein nahezu vollständiger Umsatz von 96 % auf (vgl. Tab 2). Die erreichte TON entspricht somit nicht dem erreichbaren Grenzwert des Katalysators, sondern lediglich den unter diesen Reaktionsbedingungen erreichbaren Wert.

Wie gezeigt, bildet sich in der Reaktion mit **18** und **46** ausschließlich bzw. bevorzugt der *trans*-Zimtsäurebutylester **226**. Bei Verwendung von Komplex **46** bildete sich das Produkt **227** der zweifachen Heck-Reaktion nur in geringen Mengen zu Ende der Reaktion (Abb. 117). Zu Beginn der Katalyse startete der (PCP)-Komplex **46** die Reaktion mit einer

TOF von  $151 \text{ h}^{-1}$ . Nach 47,5 Stunden konnte eine TON mit einem Wert von 872 ermittelt werden.

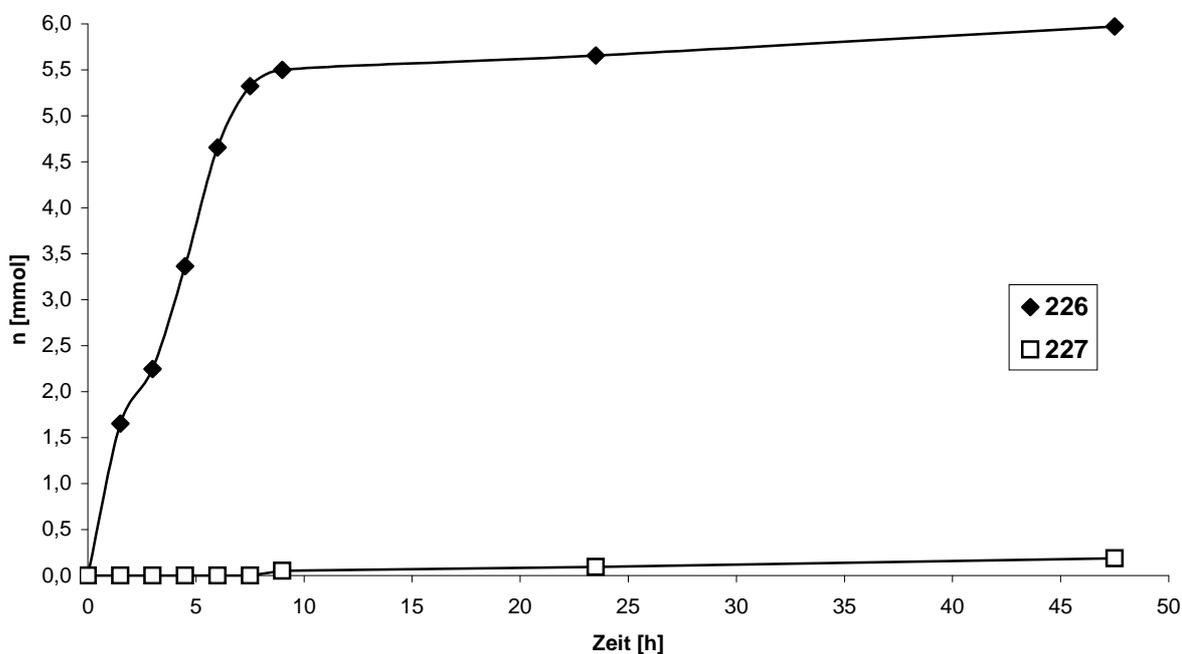


Abb. 117: Bildung von *trans*-Zimtsäurebutylester **226** [mmol] und 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** [mmol] in der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (6.3 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $7.27 \cdot 10^{-6}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und DMA (2.4 ml) (Versuch N).

Der (SCS)-Pincer-Komplex **19** zeigte eine anfängliche TOF von nur  $94 \text{ h}^{-1}$ . Dennoch konnte mit ihm schon nach 25 Stunden eine TON mit einem Wert von 620 erreicht werden. Dieser Wert blieb auch nach einer weiteren Reaktionszeit von 25 Stunden konstant. Lediglich das Produktverhältnis verschob sich zu Gunsten des 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227**. In Abbildung 118 kann die Bildung der Heck-Produkte **226** und **227** unter Verwendung des Katalysators **19** sowie das sich dabei im Verlauf der Reaktion verändernde Produktverhältnis beider Verbindungen beobachtet werden. Erst nachdem eine gewisse Menge an **226** entstanden ist, setzte die Bildung des Sekundärprodukts **227** ein. Die Menge an **226** durchläuft ein Maximum, da im Fall des Katalysators **19** die Weiterreaktion von **226** mit Brombenzol **224a** zu **227** offensichtlich eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit wie die Bildung von **226** besitzt und somit **226** und das Edukt Acrylsäure-*n*-butylester **225** um das

noch vorhandene Brombenzol **224a** konkurrieren. Dennoch bildete **227** nicht das Hauptprodukt der Reaktion, wie es in Kapitel 4.2 beobachtet werden konnte. Die unterschiedlichen Produktverhältnisse des Versuchs O gegenüber dem Versuch Nr. 10 in Tabelle 1 (Kap. 4.2) sind dabei auf die unterschiedlichen Reaktionsparameter der beiden Versuche zurückzuführen. Zum einen wurde im Falle des Versuchs O die Reaktion schon 16 Stunden früher abgebrochen. Schwerwiegender ist jedoch, dass bei Versuch O sowohl eine höhere Katalysator-Konzentration als auch mit DMA ein anderes Lösemittel verwendet wurde. Ein direkter Vergleich beider Versuche ist somit nur bedingt möglich.

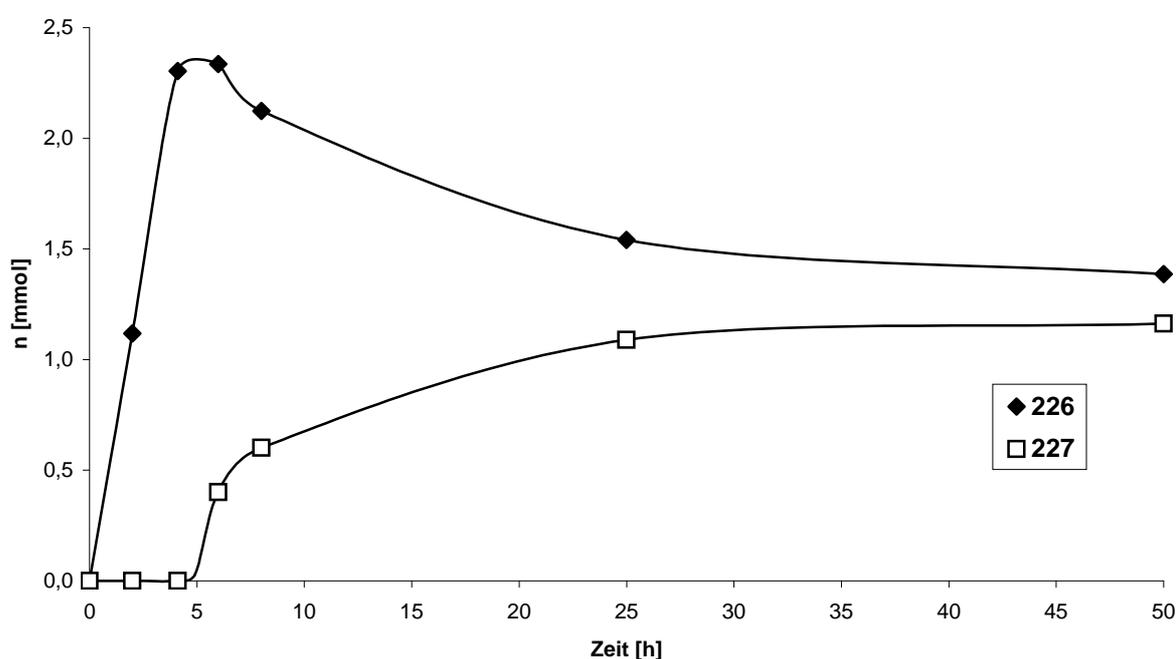


Abb. 118: Bildung von *trans*-Zimtsäurebutylester **226** [mmol] und 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** [mmol] in der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (3.7 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **19** ( $76.8 \cdot 10^{-7}$  mol) mit Natriumcarbonat (6 mmol) und DMA (2.4 ml) (Versuch O).

In einem weiteren Versuch konnte bestätigt werden, dass das NMP der Auslöser für die Induktionsperiode war. So wurde bei einer weiteren Katalyse unter Verwendung des Komplexes **46** ein 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch mit einem Anteil von 30 % Wasser als Lösemittel eingesetzt (Versuch P; Abb. 119). Die Heck-Reaktion zeigte nur einen geringen

Umsatz von 4 % (vgl. Tab. 2). Als Produkt wurde dabei ausschließlich die einfach-substituierte Heck-Verbindung **226** gebildet.

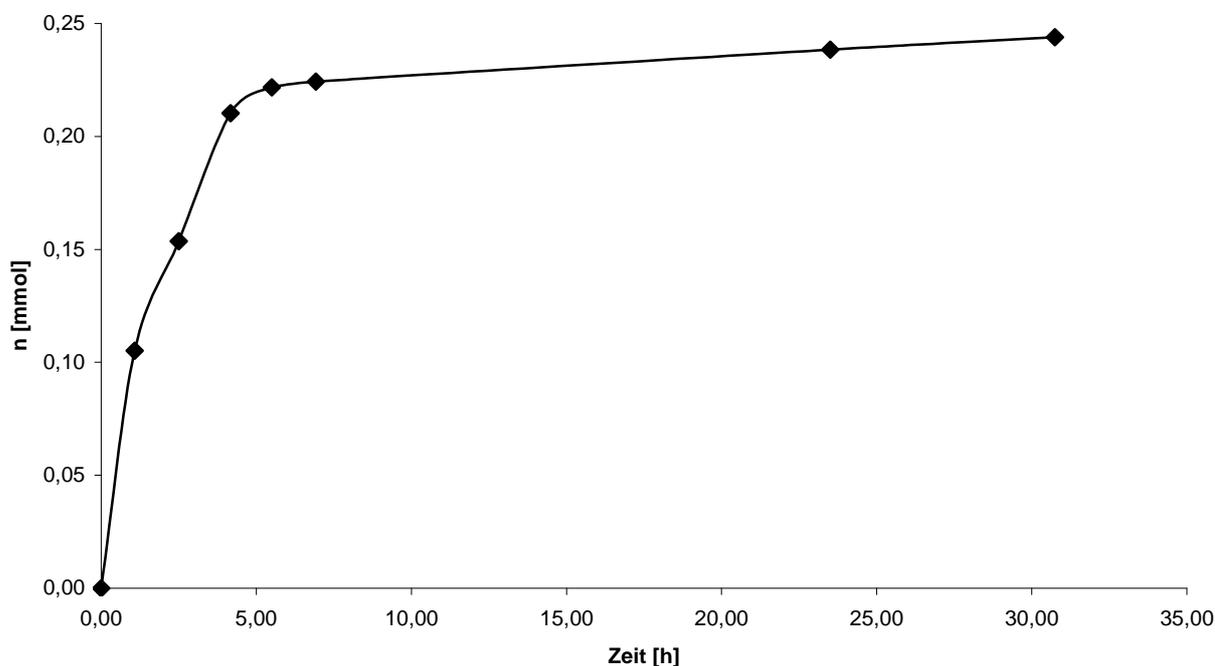


Abb. 119: Verlauf der Heck-Reaktion von Brombenzol **224a** (5.8 mmol) mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** (7 mmol) unter Verwendung des Katalysators **46** ( $72.7 \cdot 10^{-7}$  mol) mit Natriumcarbonat (0.1 mmol) und einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch (2.4 ml) mit einem Verhältnis von 2 zu 1 (Versuch P).

Die Reaktion setzt dabei sofort, allerdings mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit ein. Die TOF betrug zu Beginn der Reaktion  $13 \text{ h}^{-1}$  und sank nach 29 Katalysezyklen schnell ab. Nach etwa 31 Stunden konnten somit nur 33 Zyklen erreicht werden. Ein Grund dafür liegt neben dem verwendeten Lösemittel auch in der Base, die fälschlicherweise mit 0.1 mmol in einer zu geringen Menge eingesetzt wurde (vgl. Tab. 2). Ein Überschuss des während des Katalysezyklus abgespaltenen Halogenwasserstoffs verhindert schließlich durch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts den Ablaufen weiterer Zyklen und bringt die Reaktion so zum Erliegen. Dennoch zeigt der Versuch anschaulich, dass die Induktionsperiode der Versuche A bis L eindeutig mit NMP im Zusammenhang steht. Wie die anfängliche Inhibierung der Katalyse zustande kam, ist dabei noch ungeklärt. Es ist jedoch bekannt, dass NMP produktionsbedingt durch geringe Mengen an Pyrrolidin-2-on

verunreinigt ist. Möglicherweise kann diese Verbindung durch Koordination an das Palladiumzentrum die Katalyse der Heck-Reaktion hemmen.

#### 4.4 Mechanismus der Heck-Reaktion bei der Verwendung von Palladium-Pincer-Komplexen als Katalysatoren

Betrachtet man die Heck-Reaktion mit cyclometallierten Palladium-Komplexen genauer, so stellt sich die Frage, ob der Katalysezyklus weiterhin dem klassischen Pd(0)/Pd(II)-Mechanismus folgt. Für metallierte Monophosphin-Komplexe, wie z. B. 2-Diarylphosphinotolylpalladium(II)chlorid, scheint dies tatsächlich der Fall zu sein. Hier findet, wie bei dem klassisch verwendeten Heck-Katalysatorsystem aus Palladium(II)acetat **175** und Triarylphosphinen, eine Reduktion zu dem aktiven Pd(0)-Komplex statt [171]. So konnte gezeigt werden, dass cyclometallierte Palladium(II)-*o*-Tolylkomplexe unter den Bedingungen der Heck-Reaktion durch Bildung von Palladium(II)hydriden und anschließender Ringöffnung durch reduktive C-H-Eliminierung Pd(0)-Komplexe bilden können [172].

Anders scheint der Fall bei den Palladium-Pincer-Komplexen, wie z. B. **15**, **19** und **46**, zu liegen. Aufgrund der beiden stabilen und stark chelatisierenden Fünfringe erscheint hier eine Reduzierung durch Spaltung der Pd-Aryl-Bindung unter Bildung eines Pd(0)-Komplexes äußerst unwahrscheinlich. MILSTEIN et al. konnten zudem zeigen, dass {2,6-Bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl]phenyl}hydridopalladium **230** [8] mit *p*-Iodanisol quantitativ und ausschließlich zu Anisol und dem entsprechenden Pd(II)-Iod-Komplex reagiert. Eine Hydrodehalogenierung des Arylhalogenids konnte jedoch während der Heck-Reaktion nicht beobachtet und somit eine Beteiligung des Pd(II)hydrid-Komplexes im Katalysezyklus ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung eines anionischen Pd(0)-Komplexes während der Reaktion, z. B. durch reduktive Dehalogenierung von **15**. Ein solcher anionischer Komplex müsste das, in der Heck-Reaktion eingesetzte, Arylhalogenid nucleophil angreifen und einen Pd-Aryl-Komplex bilden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein solcher Pd-Aryl-Komplex nicht mit Acrylsäuremethylester reagiert. Vielmehr konnte eine Reaktion mit Aryliodiden zu den entsprechenden Biarylen und dem Pd-Iod-Komplex beobachtet werden [166]. Die Beteiligung von anionischen Pd(0)-Komplexen im Katalysezyklus scheint somit eher unwahrscheinlich.

Von BELETSKAYA et al. wurde ein Mechanismus für die Heck-Reaktion von (PCP)-Pincer-Komplexen vorgeschlagen, der die Bildung von Pd(0) unter Ringöffnung und Phosphin-Dissoziation vorsieht [165]. Die Rückbildung des (PCP)-Pincer-Komplexes sollte dabei durch eine Oxidation der noch unbekanntes aktiven Pd(0)-Spezies durch Luftsauerstoff ohne Beeinträchtigung des Pincer-Liganden erfolgen. Eine Untermauerung der Theorie durch experimentelle Daten konnte nicht erbracht werden. Alle Katalysen der Kapitel 4.2 und 4.3 wurden jedoch unter Argon-Atmosphäre und Luftausschluss durchgeführt. Trotzdem konnte eine katalytische Aktivität eindeutig festgestellt werden. Zudem gelang es auch, den Palladium(II)bromid-Komplex **21** im Reaktionsgemisch nach der Katalyse unter inerten Bedingungen nachzuweisen. Eine Oxidation des Pd(0) durch Luftsauerstoff unter Regeneration des Pd(II)-Pincer-Komplexes kann somit ausgeschlossen und der von BELETSKAYA et al. vorgeschlagene Mechanismus als unwahrscheinlich angesehen werden.

Alle bisher in der Literatur vorgestellten Theorien für eine Heck-Reaktion über einen Pd(0)/Pd(II)-Mechanismus müssen in dem Zusammenhang mit Pincer-Komplexen als unzureichend bezeichnet werden. Zudem scheint ein Pd(0)/Pd(II)-Katalysezyklus für Komplexe wie z. B. **15**, **19** und **46** nur sehr schwer vorstellbar. Aus diesem Grund wird ein alternativer Katalysezyklus für derartig cyclometallierte Komplexe über einen Pd(II)/Pd(IV)-Mechanismus diskutiert [164, 173-175]. Vor kurzem konnte von MARTIN et al. in einer DFT-Studie (**d**ensity **f**unctional **t**heory) gezeigt werden, dass in dem Modell-System, bestehend aus Iodbenzol, Ethylen und einem 1,2-Diphosphinoethan-Palladium-Komplex, ein Pd(II)/Pd(IV)-Mechanismus tatsächlich eine Alternative zu dem klassischen Pd(0)/Pd(II)-Zyklus bietet [176]. Bislang gelang es jedoch noch nicht, eine Pd(IV)-Zwischenstufe aus einer Heck-Reaktion zu isolieren. Allgemein bestätigen jedoch kinetische und mechanistische Untersuchungen anderer metall-basierter Transformationen die Bildung von Pd(IV)-Phosphin-Komplexen als Intermediate [177-181]. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit der folgende Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus als ein möglicher Mechanismus für die Heck-Reaktion mit (NCP)-, (PCP)- und (SCS)-Palladium-Komplexen, wie z. B. **15**, **19** und **46**, vorgeschlagen (Abb. 120).

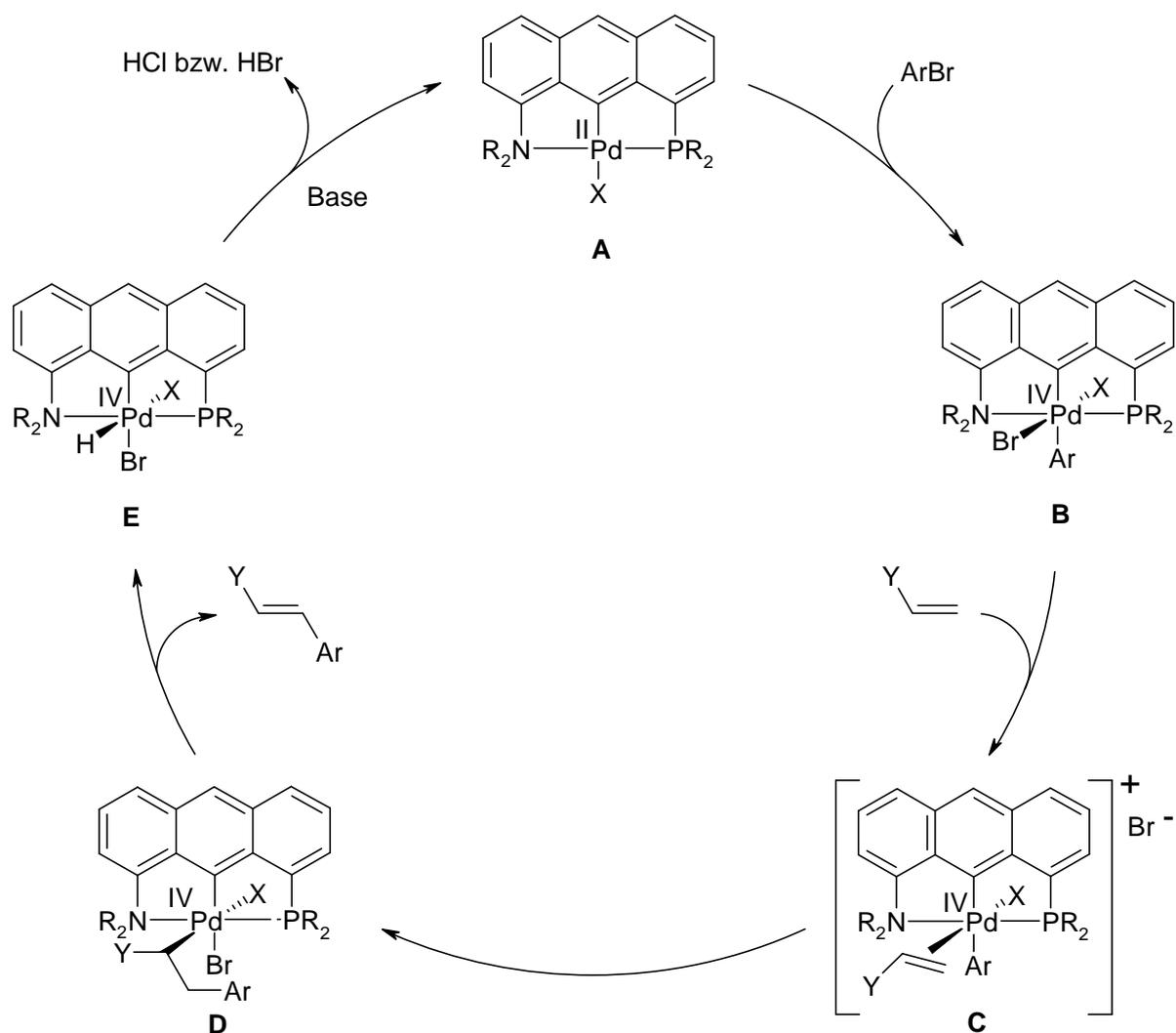


Abb. 120: Möglicher Katalysezyklus für die Heck-Reaktion mit 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** als Katalysator (X: Halogen, z. B. Cl, Br; Y: elektronenziehender Substituent, z. B. -COOR).

Dieser Vorschlag orientiert sich in Anlehnung an den klassischen Pd(0)/Pd(II)-Katalysezyklus. Der Ablauf der Reaktion gliedert sich demnach in fünf charakteristische Schritte. Zu Beginn bildet sich der  $\sigma$ -Aryl-Palladium(IV)-Komplex **B** durch oxidative Addition [182] eines Arylhalogenids (z. B. Brombenzol) an den Palladium(II)-Pincer-Komplex **A**. Diesem Schritt folgt die Dissoziation eines Halogen-Ions und die Bindung des Olefins an die nun freie Koordinationsstelle des Palladiums zu dem ionischen Komplex **C** [183]. Die darauf folgende *syn*-Addition der  $\sigma$ -Aryl-Gruppe an das Alken zu dem Komplex **D** tritt bevorzugt aus der *cis*-Orientierung ein [184]. Der vierte Schritt besteht aus der Bildung der Palladium(IV)-Hydrid-Spezies **E** durch  $\beta$ -H-Eliminierung des durch Rotation um die

C1-C2-Achse in *syn*-Position zu dem Palladium gelangten [185] Wasserstoffs und Dissoziation des entsprechenden Heck-Produkts [186]. Abschließend findet die Regenerierung des katalytisch aktiven Palladium(II)-Komplexes **A** durch reduktive Eliminierung des Halogenwasserstoffs aus der Verbindung **E** statt. Dabei wird bei der Verwendung eines Palladium(II)chlorid-Komplexes als Katalysator und Brombenzol als Edukt in irgend einem Zyklus Chlorwasserstoff eliminiert. Der dadurch entstehende Palladium(II)bromid-Komplex setzt in den folgenden Katalysezyklen als Komplex **A** die Heck-Reaktion entsprechend fort und liegt auch am Reaktionsende noch als stabiler Komplex vor.

Der Vollständigkeit halber soll noch ein, von JENSEN et al. vorgeschlagener, Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus vorgestellt werden [164]. Dieser grundlegend neue Heck-Mechanismus kommt im Gegensatz zu dem klassischen Pd(0)/Pd(II)- und dem in Abbildung 120 dargestellten Pd(II)/Pd(IV)-Reaktionsweg ohne *syn*-Addition aus. JENSEN et al. schlagen dabei 4 grundlegenden Reaktionsschritte vor: (1) oxidative Addition der vinylicen C-H-Bindung gefolgt von (2) einer reduktiven Eliminierung von HX, (3) der oxidativen Addition des Arylhalogenids und (4) abschließender reduktiven Eliminierung unter Bildung der C-C-Bindung zu dem gewünschten Heck-Produkt. Experimentelle Daten zur Unterstützung dieses postulierten Mechanismus konnten jedoch bislang nicht geliefert werden. Somit sind weitere detaillierte mechanistische Untersuchungen dringend nötig, um die Existenz des einen oder anderen Pd(II)/Pd(IV)-Mechanismus für die Heck-Reaktion zu beweisen oder zu widerlegen. Diese Aufgabe bleibt damit eine interessante Herausforderung für weitere Forschung.

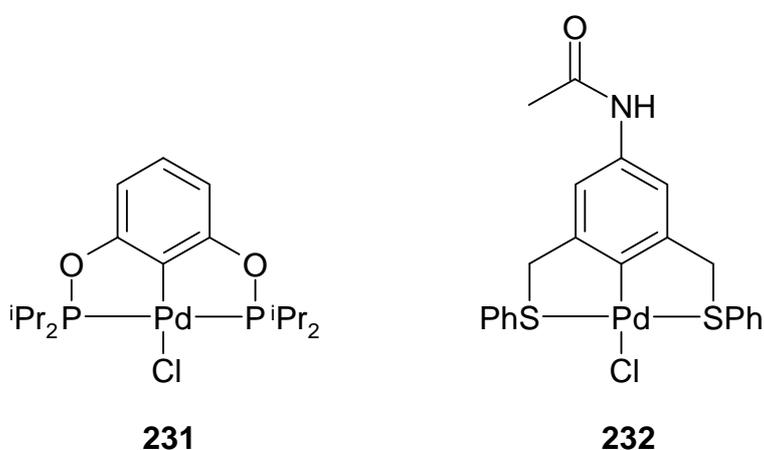


Abb. 121: Pincer-Palladium(II)-Komplexe nach EBERHARD [187] und BERGBREITER et al. [188].

Kürzlich wurden neue Arbeiten zur Katalyse von Heck-Reaktionen mit den Pincer-Palladium(II)-Komplexen **231** und **232** veröffentlicht (Abb. 121) [187-189]. Aufgrund von kinetischen Studien, die Induktionsperioden zeigen, und Vergiftungsexperimenten mit Quecksilber ziehen die Autoren die Schlussfolgerung, dass in diesen Beispielen die Palladium(II)-Komplexe **231** und **232** nur Präkatalysatoren sind. Unter den Reaktionsbedingungen werden sie offenbar zersetzt und fungieren als Quelle für katalytisch aktive Palladium(0)-Nanopartikel und -kolloide, so dass hierbei ein Pd(II)/Pd(IV)-Mechanismus nach Ansicht der Autoren auszuschließen ist. Auf diesem Hintergrund müssen entsprechende Vergiftungsexperimente auch noch mit den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Pincer-Palladium(II)-Komplexen durchgeführt werden. Allerdings besitzen die Pincer-Palladium(II)-Komplexe der vorliegenden Arbeit wesentlich starrere Ligandengerüste als **231** und **232** und lassen daher höhere Stabilitäten erwarten. Auch lassen sich die in Kapitel 4.5 vorgestellten Ergebnisse zur oxidativen Addition / reductiven Eliminierung von Arylhalogeniden und die für den Katalysator **19** beobachtete Abhängigkeit des Produktverhältnisses **226/227** von den verwendeten Basen Natriumacetat oder Natriumcarbonat nur schwer mit einer Katalyse durch Palladium(0)-Kolloide verstehen.

#### 4.5 Untersuchung der Möglichkeit zur oxidativen Addition an (PCP)- und (NCP)-Pincer-Komplexen

Von dem in Kapitel 4.4 vorgeschlagenen Katalysezyklus wird als erster Reaktionsschritt die oxidative Addition der Arylhalogenide an den Palladium(II)chlorid-Komplex **A** gefordert. Um die Möglichkeit einer solchen oxidativen Addition und einer sich anschließenden reductiven Eliminierung zu überprüfen, sollte die Fähigkeit verschiedener Palladium-Komplexe zu einem Chlor-Brom-Austausch unter den Bedingungen der Heck-Reaktion untersucht werden (Tab. 3, Nr. 1 – 4). Dazu wurde zunächst eine Lösung des 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorids **15** in NMP mit etwa der 30-fachen Menge an Brombenzol **224a** und wenig [D<sub>6</sub>]Benzol vermischt und in einem NMR-Rohr unter Argonatmosphäre eingeschmolzen (Tab. 3, Nr. 1). Schon nach einer halben Stunde bei Raumtemperatur erschien im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT) ein neues Signal bei  $\delta = 58.08$  ppm neben dem bekannten Signal von **15** bei  $\delta = 55.80$  ppm. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 19 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend bei 140 °C umgesetzt und während dieser Zeit in Intervallen mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Nach 7 Tagen war ein vollständiger Umsatz von **15** erreicht. Die Reaktions-

produkte konnten als 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthryl-palladium(II)bromid **16** mit Hilfe von Massenspektroskopie und als Chlorbenzol **224b** mittels GC/MS-Kopplung identifiziert werden (Abb. 122). Dagegen konnte Biphenyl **233** nicht durch Gaschromatographie oder GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. Ein radikalischer Reaktionsverlauf, der zu den gefundenen Produkten geführt haben könnte, konnte somit ausgeschlossen werden.

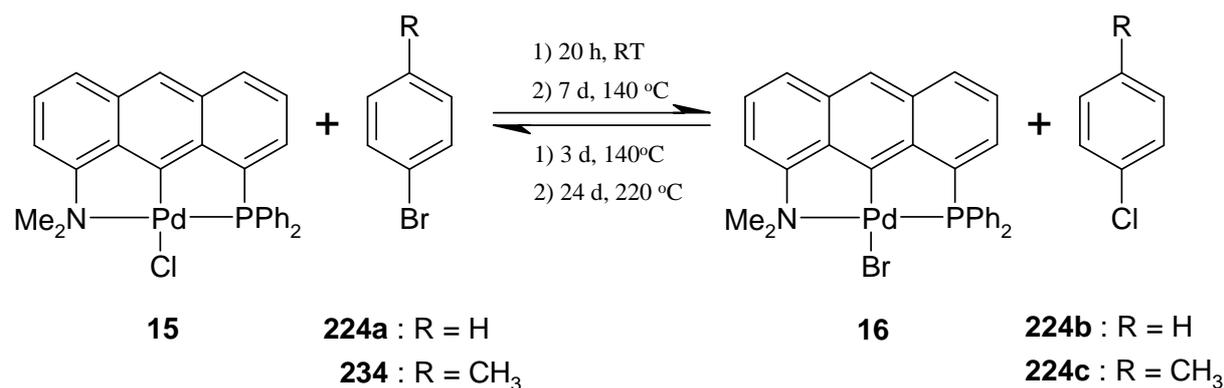


Abb. 122: Chlor-Brom-Austausch an dem (NCP)-Pincer-Komplex **15** bzw. **16**.

Um einen Reaktionsablauf in entgegengesetzter Richtung zu überprüfen, wurde zu dem Palladium(II)bromid-Komplexes **16**, gelöst in NMP und wenig [D<sub>6</sub>]Benzol, ein großer Überschuss an *p*-Chlortoluol **224c** zugegeben (Tab. 3, Nr. 2). Das Reaktionsgemisch wurde erneut in einem NMR-Rohr unter Argonatmosphäre eingeschmolzen. Während bei Raumtemperatur nur das Signal von **16** bei  $\delta = 58.22$  ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT) beobachtet werden konnte, zeigte sich bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C schon nach wenigen Tagen ein deutliches Signal bei  $\delta = 55.95$  ppm. Ein vollständiger Umsatz konnte jedoch erst nach einer Reaktionszeit von vier Wochen bei 220 °C erreicht werden. Wie erwartet konnten als Produkte 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** mittels Massenspektroskopie und *p*-Bromtoluol **234** mittels GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. Das Vorliegen von Biphenyl **233** konnte erneut nicht bestätigt werden.

Da die Länge der benötigten Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz der Reaktion von **16** mit *p*-Chlortoluol **224c** überraschte, wurde zur Überprüfung die entsprechende Umsetzung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid **21** mit einem großen Überschuss an *p*-Chlortoluol **224c** durchgeführt (Tab. 3, Nr. 3). In Übereinstimmung mit dem

vorangegangenen Versuch wurde nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches bei 220 °C über 9 Tage nur ein Produktgemisch im Verhältnis von etwa 1 zu 1 von **21** ( $\delta = 44.50$  ppm) und **46** ( $\delta = 42.74$  ppm) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT) erreicht. Die entsprechende Rückreaktion von **46** mit Brombenzol **224a** zu dem Komplex **21** und Chlorbenzol **224b** war von OEVERS bereits untersucht worden [34] und erreichte eine vollständige Umsetzung schon nach 32 Stunden bei 140 °C (Abb. 123).

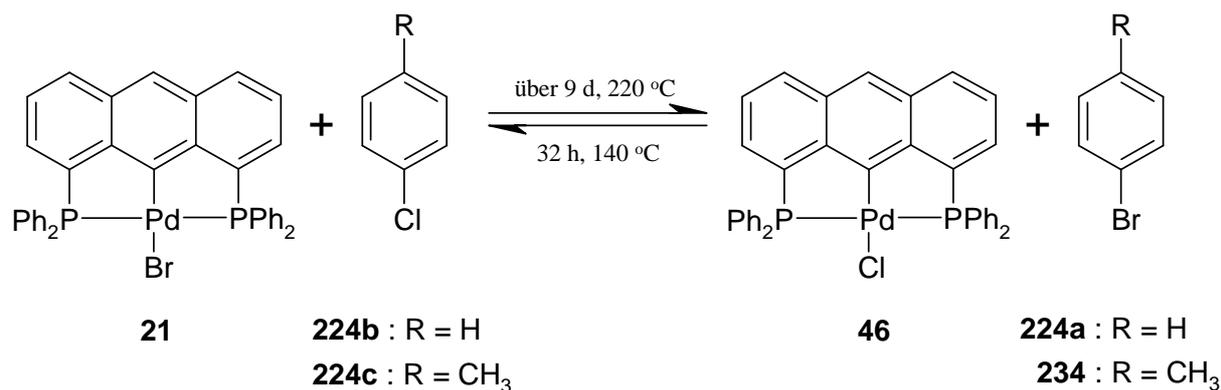


Abb. 123: Chlor-Brom-Austausch an dem (PCP)-Pincer-Komplex **46** bzw. **21** [34].

Im Einklang mit der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Palladium(II)-bromid-Komplexe **16** und **21** mit *p*-Chlortoluol **224c** zu den entsprechenden Palladium(II)-chlorid-Komplexen **15** bzw. **46** und *p*-Bromtoluol **234** selbst bei 220 °C steht der experimentelle Befund, dass eine Heck-Reaktion von Arylchloriden mit keinem der in dieser Arbeit untersuchten Pincer-Palladium(II)halogenid-Komplexe bei Temperaturen zwischen 140 und 180 °C katalysiert werden konnte (vgl. Kap. 4.2 und Tab. 1).

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei dem Chlor-Brom-Austausch der Komplexe **15** bzw. **16** und **46** bzw. **21** gleichen den nucleophilen Substitutionsgeschwindigkeiten an einem quadratisch-planaren Palladium-Zentrum. Die nucleophile Substitution verläuft im Falle der Palladium(II)-Komplexe auf assoziativ-aktiviertem Wege über ein fünffach-koordiniertes trigonal-bipyramidales Zwischenprodukt. Das Palladium-Zentrum wirkt dabei als weiche Lewis-Säure, weshalb die zunehmende Weichheit der eintretenden Gruppe in der Reihenfolge  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  den Austausch gegen die Abgangsgruppe erleichtert [152]. Falls sterische Effekte ausgeschlossen werden können, beeinflusst die austretende Gruppe die Substitutionsgeschwindigkeit auch ihrerseits. So nimmt hier die Geschwindigkeit in der Reihenfolge  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  ab. Ein nucleophiler

Austausch von Brom gegen Chlor müsste also bei einem Palladiumzentrum durch das Brom als eintretende und das Chlor als austretende Gruppe sehr viel schneller verlaufen, als ein entgegengesetzter Austausch von Chlor gegen Brom. Eben dieses Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich auch bei den untersuchten Pincer-Komplexen **15** bzw. **16** und **46** bzw. **21**. Ein Halogenaustausch durch nucleophile Substitution muss bei den ausgeführten Versuchen jedoch ausgeschlossen werden, da weder Brombenzol **224a** bzw. *p*-Chlortoluol **224c** noch die eingesetzten Komplexe unter Freisetzung des entsprechenden Halogenids dissoziieren. Somit muss ein Austausch der Halogene über den, durch oxidative Addition entstandenen, Palladium(IV)-Komplex **A** und eine anschließende reduktive Eliminierung erfolgt sein (Abb. 124). Die oxidative Addition wird allgemein weniger von den Substituenten des Metallkomplexes beeinflusst, als vielmehr durch das Nucleofug und die Stärke der C-X-Bindung. So kann hier, in Übereinstimmung mit der nucleophilen Substitution, eine Reaktivitätssteigerung bei einem Einsatz der Arylhalogenide in der Reihenfolge  $-\text{Cl} \ll -\text{Br} < -\text{OTf} \ll -\text{I}$  beobachtet werden [190]. Eben diese Reaktivitätsreihenfolge findet sich auch bei dem Chlor-Brom-Austausch der Komplexe **15** bzw. **16** und **46** bzw. **21** wieder. Allerdings gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, den Palladium(IV)-Komplex **A** mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen oder sogar zu isolieren.

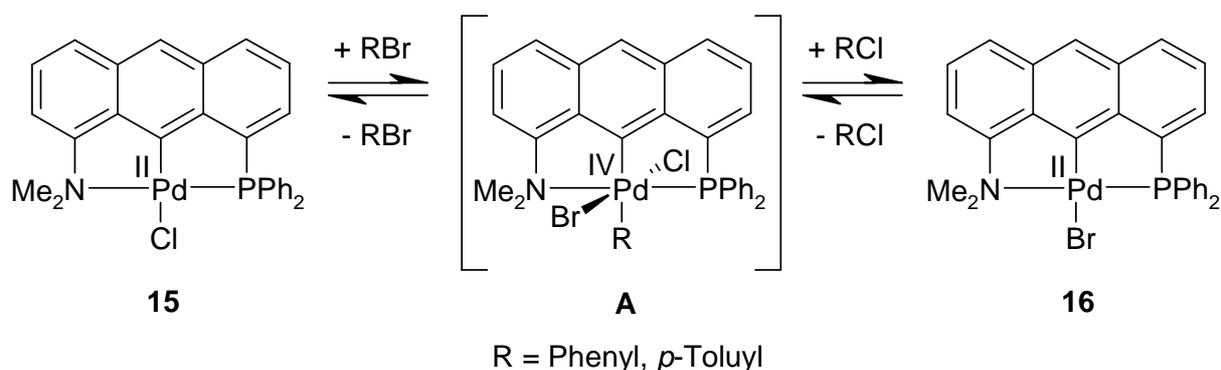


Abb. 124: Oxidative Addition bzw. reduktive Eliminierung über den Palladium(IV)-Komplex **A** bei der Chlor-Brom-Austausch-Reaktion.

Um zu überprüfen, welcher der beiden Komplexe **15** und **46** die höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, wurden beide Komplexe bei einem Halogenaustausch zueinander in Konkurrenz gesetzt (Tab. 3, Nr. 4). Dazu wurde sowohl das 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** als auch das 1-Dimethylamino-8-diphenyl-

phosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** in einem Gemisch aus NMP und wenig  $[D_6]$ Benzol gelöst und mit Brombenzol **224a** in einem Verhältnis (**46:15:224a**) von 2:1:58 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem NMR-Rohr unter Argonatmosphäre eingeschmolzen und auf 140 °C erhitzt. Schon nach kurzer Zeit zeigten sich die Signale der entsprechenden Palladium(II)bromid-Komplexe **21** ( $\delta = 44.49$  ppm) und **16** ( $\delta = 58.09$  ppm) im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (121 MHz, NMP/ $C_6D_6$ , RT). Nach 38 Stunden veränderten sich die Signale des  $^{31}P$ -NMR-Spektrums bei weiteren Messungen nicht mehr. Es hatten sich 75 % des Palladium(II)chlorid-Komplexes **46** zum Palladium(II)bromid-Komplex **21** umgesetzt, aber nur 44 % des Palladium(II)chlorid-Komplexes **15** zum Palladium(II)bromid-Komplex **16**. Aufgrund der in diesem Versuch gezeigten etwa um den Faktor 4 höheren Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich vermuten, dass der (PCP)-Pincer-Komplex **46** eine etwas höhere Katalysatoraktivität im Vergleich zu dem (NCP)-Pincer-Komplex **15** aufweist und somit auch für weitere Forschung interessant bleibt.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der oxidativen Addition / reductiven Eliminierung von Brombenzol **224a** bzw. *p*-Chlortoluol **224c** an die Pincer-Palladium(II)chlorid-Komplexe **15** und **46** bzw. Pincer-Palladium(II)bromid-Komplexe **16** und **21**. Alle Versuche wurden in NMP unter Zugabe von 0.2 ml  $C_6D_6$  (Lock-Signal für das Spektrometer) durchgeführt.

Nr.	Edukte		Reaktionsbedingungen			Produkte	
	Komplex [ $10^{-6}$ mol]	Arylhalogenid [mmol]	NMP [ml]	t [d]	T [°C]	Komplex	Arylhalogenid
1	<b>15</b> : 9.2	<b>224a</b> : 0.3	0.5	8	140	<b>16</b>	<b>224b</b>
2	<b>16</b> : 6.0	<b>224c</b> : 2.5	0.3	27	220	<b>15</b>	<b>234</b>
3	<b>21</b> : 4.9	<b>224c</b> : 2.5	0.3	9	220	<b>46</b>	<b>234</b>
4	<b>15/46</b> : 5.2/10.2	<b>224a</b> : 0.3	0.5	2	140	<b>16/21</b>	<b>224b</b>

## 5. Zusammenfassung

---

---

## 5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuer (NCP)- und (SCS)-Pincer- sowie (SNS)-Chelat-Liganden, welche zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen als thermostabile homogene Katalysatoren dienen sollten. Die Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von dreizähligen Liganden mit Anthracen-, Benzol- und Pyridin-Rückgrat, sowie deren Koordinationschemie mit Übergangsmetallen der 8. – 10. Gruppe des Periodensystems. Die entsprechenden Palladium-Komplexe konnten in einer ersten Anwendung als thermostabile Katalysatoren zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der *Mizoroki-Heck-Reaktion*, im Folgenden vereinfachend als Heck-Reaktion bezeichnet, eingesetzt werden.

Für den Syntheseweg der (NCP)-Pincer-Liganden stellen die unsymmetrisch substituierten Zwischenprodukte 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** und 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** Schlüsselverbindungen dar, die ausgehend von 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kalium-N,N-dimethylaminoborhydrid bzw. Kaliumdiphenylphosphid in einer nucleophilen aromatischen Substitution dargestellt werden konnten (Abb. 125). Mit **6** und **7** stehen erstmals zwei Verbindungen zur Verfügung, die als Ausgangssubstanzen für zahlreiche (NCP)-Pincer-Liganden dienen können. Repräsentativ wurden die (NCP)-Pincer-Liganden **8** – **10** mit guten Ausbeuten synthetisiert. Die planare Struktur der Liganden konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8** und **9** bestätigt werden.

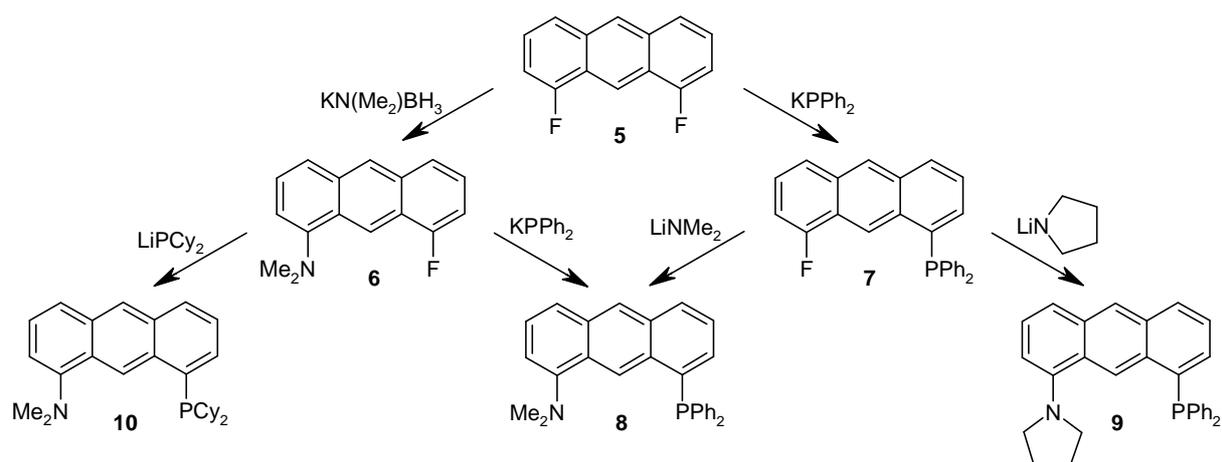


Abb. 125 In der vorliegenden Arbeit aus 1,8-Difluoranthracen **5** unter Verwendung von Alkalimetallphosphiden bzw. -amiden synthetisierte Zwischenprodukte **6** – **7** und Liganden **8** – **10**.

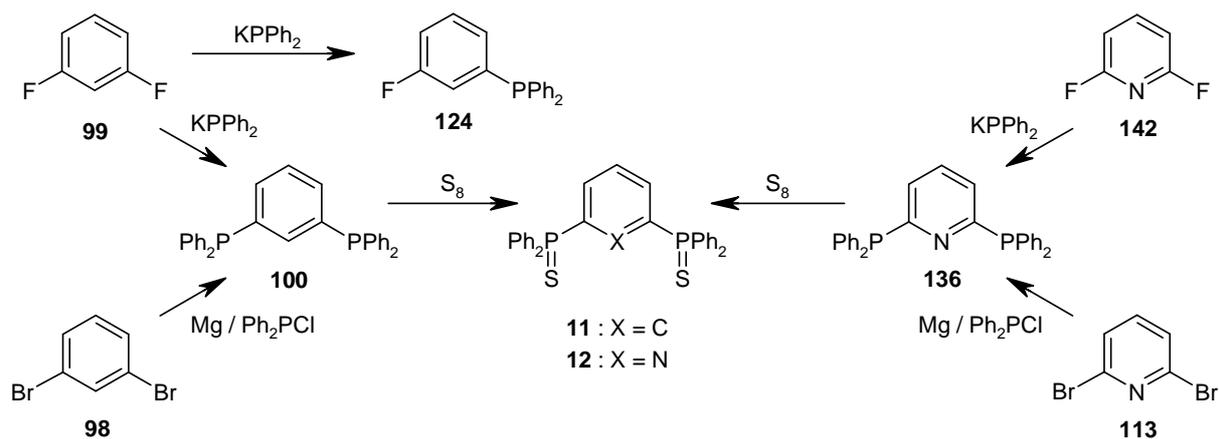


Abb. 126: Syntheschema für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Zwischenprodukte **100**, **124** und **136** sowie Liganden **11** und **12**.

Die Bildung der dreizähligen Liganden 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** erfolgte quantitativ durch Sulfurierung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** bzw. 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mit Schwefel (Abb. 126). Die Verbindungen **100** und **136** wurden ihrerseits, ausgehend von 1,3-Dibrombenzol **98** bzw. 2,6-Dibrompyridin **113**, in einer "in-situ"-Grignard-Reaktion mit Chlordiphenylphosphin und Magnesium synthetisiert. Durch Umsetzung von 1,3-Difluorbenzol **99** bzw. 2,6-Difluorpyridin **142** mit zwei Äquivalenten Kaliumdiphenylphosphid konnte die Darstellung von **100** und **136** jedoch entscheidend verbessert werden. Eine analoge Reaktion von **99** mit nur einem Äquivalent Kaliumdiphenylphosphid führte zu 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124**, das z. B. zu unsymmetrisch substituierten (SCS)-Pincer-Liganden umgesetzt werden kann.

Ausgehend von den Liganden **8** – **11** wurden mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid die (NCP)- bzw. (SCS)-Pincer-Palladium(II)chlorid-Komplexe **15** bzw. **17** – **19** erhalten (Abb. 127). Die Darstellung von **15** verlief dabei über das Zwischenprodukt Bis(1-dimethylamin-8-diphenylphosphinoanthracen)palladium(II)chlorid **176b**, durch das neue Erkenntnisse über die Cyclometallierung von (NCP)-Pincer-Liganden gewonnen werden konnten. So ist **176b** möglicherweise auch ein Hinweis darauf, dass für eine Cyclometallierung von Pincer-Liganden eine, dem C-H-Bindungsbruch vorangehende, Komplexierung des Metalls durch beide Donoren des Liganden erforderlich ist. Der Substituenten-Effekt, der für die Cyclometallierung von Liganden mit nur einem Donoratom entscheidend ist, scheint demgegenüber bei Pincer-Liganden eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Umsetzung der

Liganden **8**, **10**, **11** und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen mit Kaliumtetrabromopalladat führte zu den Palladium(II)bromid-Komplexen **16**, **21**, **184** und **186**, welche für die Halogen-austausch-Reaktionen benötigt wurden (vgl. Abb. 129). Das Vorliegen der cyclometallierten Komplexe **15**, **18**, **19** und **21** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

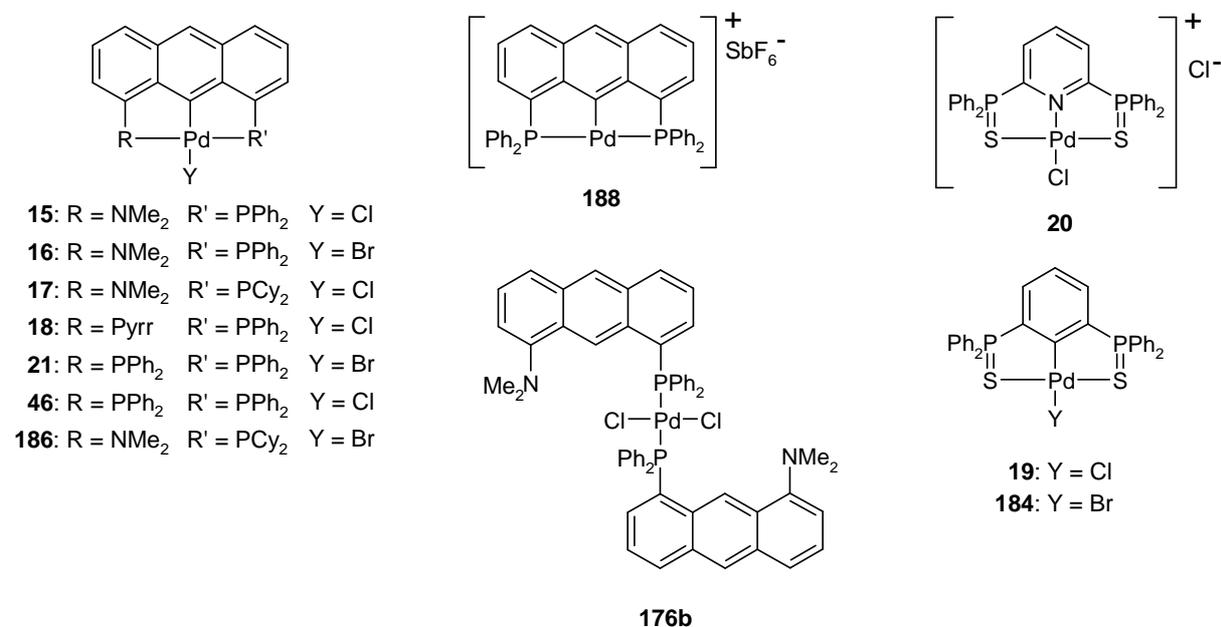


Abb. 127: In der vorliegenden Arbeit synthetisierte Palladium(II)-Komplexe.

Um einen kationischen Pincer-Palladium(II)-Komplex zu erhalten, wurde 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** mit Silberhexafluoroantimonat umgesetzt. Dabei bildete sich der ionische Komplex 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat **188**. Die Umsetzung von **12** mit cis,cis-1,5-Cyclooctadienpalladium(II)chlorid führte zu dem ionischen Komplex **20**, der jedoch in DMSO unter Komplexbildung des Palladium(II)chlorids durch Lösemittel-Moleküle zur Zersetzung neigt.

Die Palladium-Komplexe **15** und **17** – **19** konnten in der Heck-Reaktion erfolgreich als thermostabile Katalysatoren zur Knüpfung von C-C-Bindungen eingesetzt werden. Eine Abscheidung von elementarem oder kolloidalem Palladium als Zeichen einer Katalysatorzersetzung wurde bis zu einer Temperatur von 220 °C nicht beobachtet. Als Produkte der Reaktion von Brombenzol **224a** mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** und Natriumcarbonat als Base wurden *trans*-Zimtsäurebutylester **226a** und 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227a** erhalten (Abb. 128), wobei *turnover numbers* (TONs; Quotient der Summe der molaren Stoffmengen der Produkte und der molaren Stoffmenge des Katalysators) von bis zu 94150 (140 °C, 64 h,

vollständiger Umsatz) erreicht wurden. Bemerkenswert ist, dass bei dem Katalysator **19** eine Abhängigkeit des Produktverhältnisses **226a/227a** von der verwendeten Base zu beobachten war. So wurde mit Natriumcarbonat ein Verhältnis **226a/227a** von 1 zu 3.5 erhalten, während mit Natriumacetat ein Verhältnis von 49 zu 1 nachgewiesen wurde. Der Grund hierfür ist anscheinend die Koordinationsfähigkeit des Acetats an das wenig abgeschirmte Metallzentrum von **19**. Versuche, Chloraromaten in einer Heck-Reaktion mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** unter Verwendung des Palladium(II)chlorid-Komplexes **15** umzusetzen, gelangen nicht.

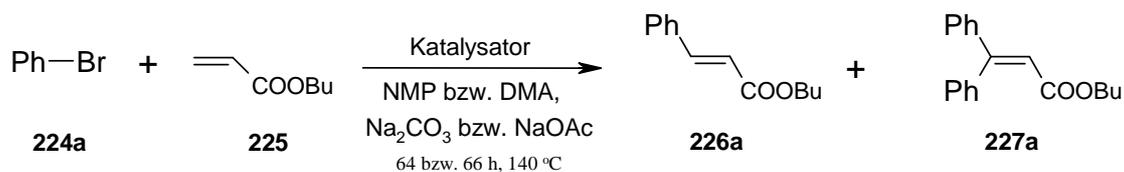


Abb. 128: In der vorliegenden Arbeit untersuchte Heck-Reaktion.

Bei der Untersuchung des Verlaufs der Heck-Reaktion unter Verwendung der Palladium(II)-chlorid-Komplexe **15**, **18**, **19** und **46** wurde festgestellt, dass NMP bzw. eine darin enthaltene Verunreinigung zu Beginn die Reaktion hemmte. Die bei der Verwendung von NMP aufgetretene Induktionsperiode konnte durch Einsatz von DMA als Lösemittel vermieden werden. So wurde mit **19** als Katalysator in DMA bei 140 °C eine anfängliche *turnover frequency* (TOF; Quotient der TON und der Reaktionszeit) von 94 h<sup>-1</sup> erreicht. Die Reaktion mit **18** startete bei 140 °C mit einer TOF von 221 h<sup>-1</sup>. Die TOF zu Beginn der Reaktion mit dem Komplex **46** bei 140 °C betrug 151 h<sup>-1</sup>. **46** wurde ebenfalls in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch (2:1) bei 140 °C eingesetzt, wobei eine anfängliche TOF von 13 h<sup>-1</sup> erreicht wurde.

Ein Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus in der Heck-Reaktion mit Palladium(II)-Pincer-Komplexen wird derzeit intensiv diskutiert. Der in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Zyklus erfordert dabei als ersten Schritt die oxidative Addition des Arylhalogenids an das Metallzentrum unter Bildung einer Palladium(IV)-Spezies. Die Fähigkeit der Palladium-Komplexe **15**, **16**, **21** und **46** zu einer oxidativen Addition von Arylhalogeniden wurde durch eine Umsetzung der Palladium(II)chlorid-Komplexe **15** und **46** mit Brombenzol **224a** bzw. der Palladium(II)bromid-Komplexe **16** und **21** mit *p*-Chlortoluol **224c** bestätigt (Abb. 129). Die oxidative Addition von **224c** verlief jedoch trotz einer Reaktionstemperatur von 220 °C nur langsam, was die erschwerte Umsetzbarkeit von Chloraromaten in der Heck-Reaktion belegt. Ein radikalischer Ablauf der Austauschreaktion konnte ausgeschlossen werden.

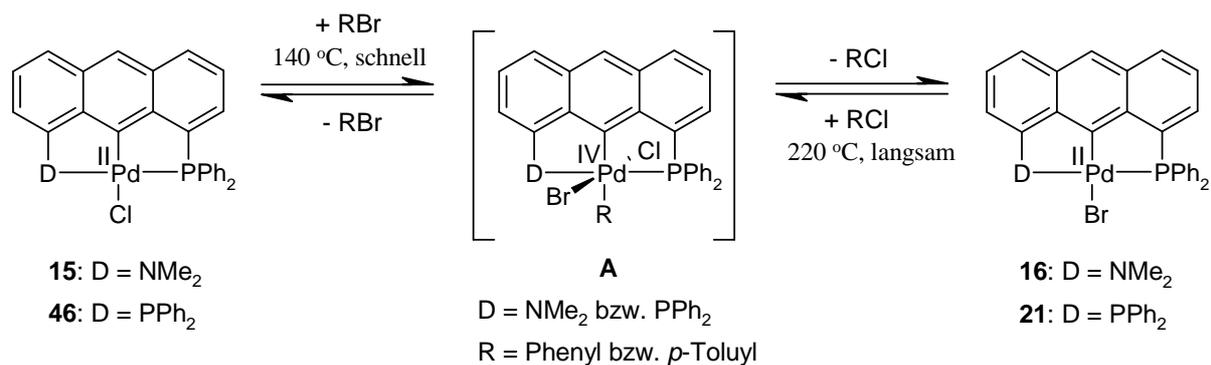


Abb. 129: Halogenaustausch durch oxidative Addition / reduktive Eliminierung über eine Palladium(IV)-Spezies.

In Hinblick auf die Synthese weiterer Übergangsmetallkomplexe wurden die Pincer-Liganden **8** und **11** mit den Übergangsmetallverbindungen Nickel(II)chlorid, Rhodium(III)chlorid-trihydrat und Bis(benzonitril)platin(II)chlorid bzw. Kaliumtetrachloroplatinat umgesetzt und so erste Hinweise auf die cyclometallierten Komplexverbindungen **22**, **23**, **25**, **26** und **28** erhalten (Abb. 130). Die Darstellung von **26** verlief dabei über das Zwischenprodukt **199**. Der für die Polymerisationskatalyse möglicherweise interessante Eisen(II)chlorid-Komplex **29** wurde ausgehend von **12** mit Eisen(II)chlorid synthetisiert.

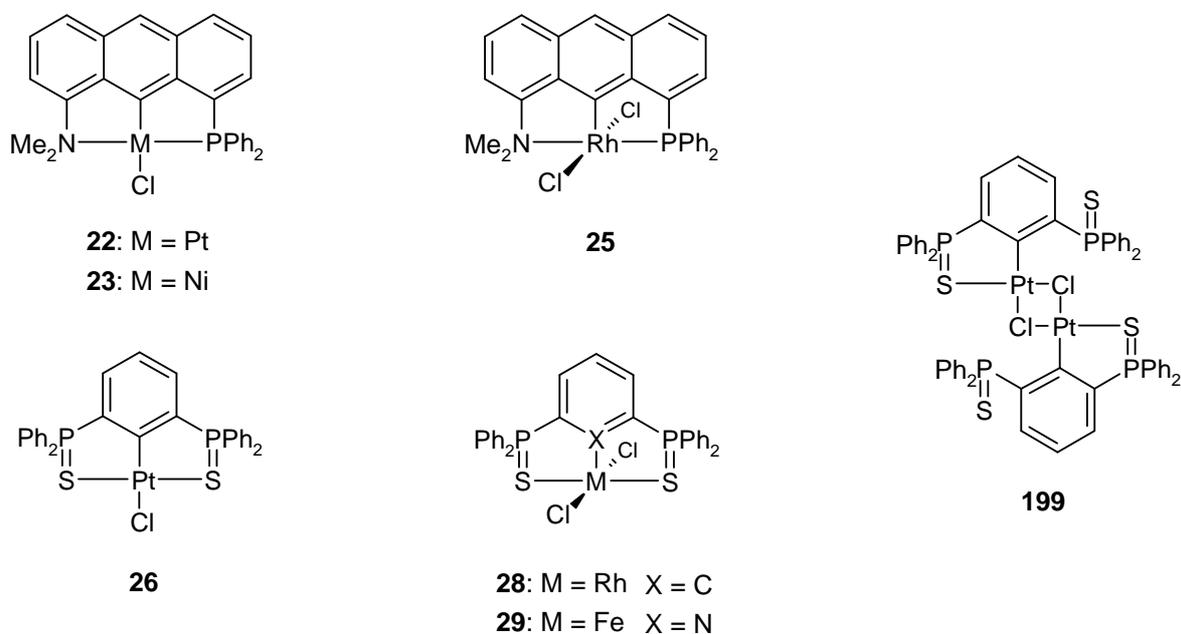


Abb. 130: In der vorliegenden Arbeit synthetisierte Übergangsmetall-Komplexe.

## 6. Experimenteller Teil

---

---

## 6.1 Allgemeines

### 6.1.1 Hinweise zum Arbeiten unter inerten Bedingungen

Der Großteil der experimentellen Arbeiten wurde unter inerten Bedingungen mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Hierzu wurde die verwendete Reaktionsapparatur an eine Argon-/Vakuuminlinie angeschlossen. Mittels einer mit der Linie verbundenen Ölschieberpumpe wurde die Apparatur zuerst evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Dieser Vorgang wurde noch zwei mal wiederholt, wobei die Apparatur bei der zweiten Evakuierung zusätzlich mit einem Gasbrenner sorgfältig ausgeheizt wurde. Feststoffe und kleinere Mengen schwerflüchtiger Flüssigkeiten wurden in der Glove-Box eingewogen und in die Reaktionsgefäße gefüllt. Größere Flüssigkeitsmengen und leichtflüchtige Flüssigkeiten wurden mit einem Heberschlauch im Argongegenstrom bzw. mit einer Pipette oder Spritze mit Kanüle unter Verwendung einer Stickstoff-Hose im Argongegenstrom zugegeben. Proben einer laufenden Reaktion wurden mittels Pipette im Argongegenstrom entnommen. Die Messung luftempfindlicher Substanzen mittels NMR-Spektroskopie wurde in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Argonatmosphäre durchgeführt.

### 6.1.2 Messgeräte

Zur Untersuchung der synthetisierten Verbindungen wurden die folgenden Messgeräte verwendet:

IR-Spektroskopie:	Nicolet 750 (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ )
Gaschromatographie:	Hewlett-Packard HP 6890 & 5890 Restek 30 m RTX-1 (Trägergas Wasserstoff mit 0,8 bar) Restek 15 m RTX-5 (Trägergas Wasserstoff mit 0,8 bar) Restek 30 m RTX-5 (für Heck-Reaktionen; Trägergas Wasserstoff mit 0,6 bar)
Massenspektroskopie:	Finnigan MAT 8200 & MAT 8400 für Elektronenstoß-Ionisation (EI) Hewlett-Packard HP 5989 für Elektronenspray-Ionisation mit Detektion positiver Ionen (ESIpos)
GC/MS-Kopplung:	Hewlett-Packard HP 5890 kombiniert mit Finnigan MAT SSQ 7000

- 
- Schmelzpunktbestimmung: Differential Scanning Calorimeter Mettler Toledo DSC 820  
Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat B-510 (Büchi)
- Strukturanalyse: Siemens Smart CCD  
Nonius Kappa CCD
- Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr
- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie: Bruker DMX-600 (600 MHz)  
Bruker AV-400 & AMX-400 (400 MHz)  
Bruker DPX-300 (300 MHz)  
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden im Bereich  $\delta_{\text{H}} = 15$  bis  $-5$  bzw.  $-50$  ppm (relativ zu TMS als interner Standard) in 5mm-NMR-Röhrchen gemessen. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten bezieht sich die "scheinbare" Multiplizität auf Kopplungen mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen.
- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie: Bruker DMX-600 (151 MHz)  
Bruker AV-400 (101 MHz)  
Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt im Bereich  $\delta_{\text{C}} = 250$  bis  $-30$  ppm (relativ zu TMS als interner Standard) in 5mm-NMR-Röhrchen gemessen. Bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bezieht sich die zuerst angegebene Multiplizitäten (s, d, t, q) auf  $^1J_{\text{CH}}$  (Kopplungskonstanten nicht aufgeführt), die weiteren tatsächlichen oder "scheinbaren" Multiplizitäten beziehen sich auf Kopplungen mit den Kernen  $^{31}\text{P}$  und  $^{19}\text{F}$ .
- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie: Bruker DMX-600 (243 MHz)  
Bruker AV-400 & AMX-400 (162 MHz)  
Bruker DPX-300 (121 MHz)  
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt im Bereich  $\delta_{\text{P}} = 250$  bis  $-90$  ppm (relativ zu 85 proz. Phosphorsäure als externer Standard) in 5mm-NMR-Röhrchen gemessen.
- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie: Bruker AMX-300 (282 MHz)  
Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt im Bereich  $\delta_{\text{F}} = 200$  bis  $-300$  ppm (relativ zu  $\text{CFCl}_3$  als externer Standard) in 5mm-NMR-Röhrchen gemessen.
-

### 6.1.3 Eingesetzte Chemikalien

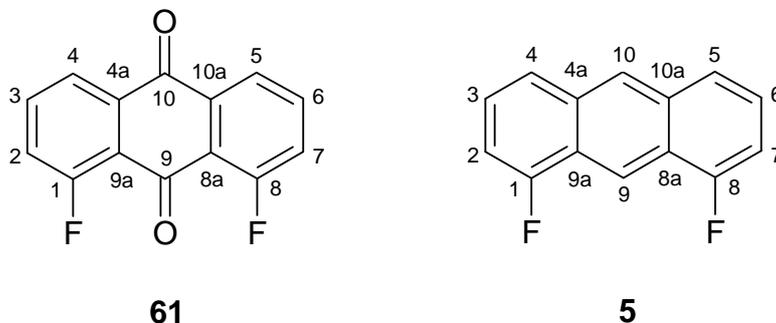
Die verwendeten Feststoffe, sofern erforderlich, wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Dauer und Bedingungen der Trocknung sind in Klammern angegeben. Flüssige Chemikalien wurden vor ihrer Verwendung über Nacht getrocknet [191], unter Argonatmosphäre oder Vakuum destilliert und unter Argon aufbewahrt.

1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon:	Fa. Aldrich (30 Stunden, RT, $10^{-5}$ mbar)
Kaliumdiphenylphosphid:	Fa. Aldrich, 0,5 M Lösung in THF
Lithiumdimethylamid:	Fa. Alfa Aesar (20 Stunden, RT, $10^{-5}$ mbar)
1,3-Difluorbenzol:	Fa. Lancaster
1,3-Dibrombenzol:	Fa. Aldrich
2,6-Dibrompyridin:	Fa. Aldrich
2,6-Difluorpyridin:	Fa. Aldrich
Chlordiphenylphosphin:	Fa. Fisher
Boran-Dimethylamin-Komplex:	Fa. Aldrich
Bis(benzonitril)platin(II)chlorid:	Fa. Aldrich (22 Stunden, RT, $10^{-5}$ mbar)
Kaliumtetrabromopalladat(II):	Fa. Aldrich (16 Stunden, RT, $10^{-5}$ mbar)
Kaliumtetrachloroplatinat(II):	Fa. Alfa Aesar (24 Stunden, RT, $10^{-5}$ mbar)
Silberhexafluoroantimonat:	Fa. Aldrich (2 Stunden, RT, $10^{-3}$ mbar)
<i>p</i> -Chlortoluol:	Fa. Aldrich
n-Hexadecan:	Fa. Fisher

Die übrigen Chemikalien waren in der Abteilung vorhanden bzw. wurden von anderen Abteilungen des Instituts bereitgestellt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften [191] getrocknet, im Vakuum oder unter Argonatmosphäre destilliert und unter Argon gelagert. Um eine Verwendung bei luftempfindlichen Substanzen zu ermöglichen, wurde destilliertes Wasser erneut unter Argonatmosphäre destilliert und gelagert.

## 6.2 Synthesen zur Darstellung der Liganden

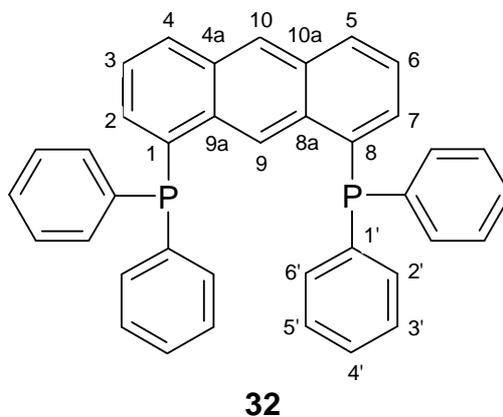
### 6.2.1 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon (**61**) und 1,8-Difluoranthracen (**5**)



Die Darstellung des 1,8-Difluor-9,10-anthrachinons **61** erfolgte ausgehend vom 1,8-Dichlor-9,10-anthrachinon **60** durch Umsetzung mit Cäsiumfluorid in Dimethylsulfoxid (DMSO) (abs., arg.) bzw. lösungsmittelfrei im Druckrohr nach den Literaturvorschriften [31, 34, 35, 40].

Die Darstellung des 1,8-Difluoranthracens **5** erfolgte ausgehend vom 1,8-Difluor-9,10-anthrachinon **61** durch Reduktion mit Zink-Pulver in Ammoniakwasser und anschließender Behandlung mit Salzsäure nach den Literaturvorschriften [31, 34, 41].

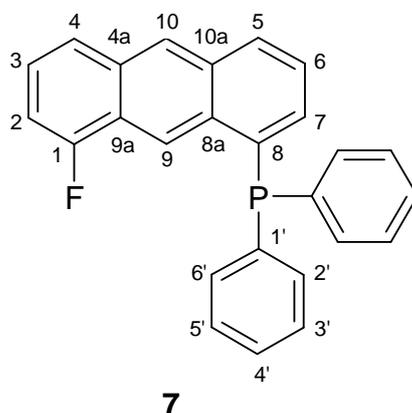
### 6.2.2 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen (**32**)



Die Darstellung des 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** erfolgte ausgehend vom 1,8-Difluoranthracen **5** durch Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid **62** in einem

1,4-Dioxan/THF-Gemisch (abs., arg.) mit einem Verhältnis von 5 zu 1 nach den Literaturvorschriften [31, 34].

### 6.2.3 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen (7)



In einem Dreihalskolben (500 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab und Innenthermometer, wurden in der Glove-Box 1.0 g (4.7 mmol) 1,8-Difluorantracen **5** eingewogen. Zu dem Feststoff wurden im Argongegenstrom 100 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) und 10 ml THF (abs., arg.) gegeben. Unter Rühren der gelben Lösung wurde diese mit 10 ml (5 mmol) einer 0.5 molaren Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF versetzt. Die zuvor gelbe Lösung färbte sich darauf hin zuerst rot, dann grün und nahm schließlich eine dunkelbraune Färbung an. Die Reaktionslösung wurde sofort in ein auf 100 °C vorgeheiztes Ölbad gestellt und gerührt. Nachdem die Reaktionslösung eine Temperatur von 80 °C erreicht hatte, wurde das Reaktionsgemisch noch 5 Minuten unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Ölbad sofort entfernt und die Reaktionsmischung innerhalb von 5 Minuten in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der dunkelbraunen Lösung wurden 300 ml dest. Wasser (arg.) gegeben, worauf ein oranger feiner Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht bei -20 °C gelagert. Nach dem Auftauen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml dest. Wasser (arg.) gewaschen. Der orange Feststoff wurde anschließend mit 20 ml auf -20 °C abgekühltem Methanol (abs., arg.) und 10 ml auf -20 °C abgekühltem *n*-Pentan (abs., arg.) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das nun hellgelbe Pulver in 70 ml eines Chloroform/*iso*-Propanol-Gemischs (abs., arg.) mit einem Verhältnis von 1 zu 1 umkristallisiert. Hierbei fielen 1.02 g (2.7 mmol) 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** in Form kleiner hellgelber Kristalle aus, was einer Ausbeute von 57 % d. Th. entspricht.

Analysenergebnisse:

$C_{26}H_{18}FP$  (380.40 g/mol)

Schmelzpunkt (DSC): 211 °C;

Zersetzungstemperatur (DSC): 260 °C (langsame Zersetzung);

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 380 (100) [ $M^+$ ], 379 (23), 302 (8) [ $M^+ - C_6H_5 - H$ ], 301 (27) [ $M^+ - C_6H_5 - 2H$ ], 271 (25), 252 (6) [ $M^+ - F - P - C_6H_5 - H$ ], 183 (6);

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3051$  (m), 1640 (w), 1612 (m), 1582 (w), 1556 (w), 1534 (w), 1478 (m), 1445 (m), 1433 (s), 1190 (m), 867 (s), 745 (s), 695 (s)  $cm^{-1}$ ;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 25 °C):  $\delta = -13.7$  (s) ppm;

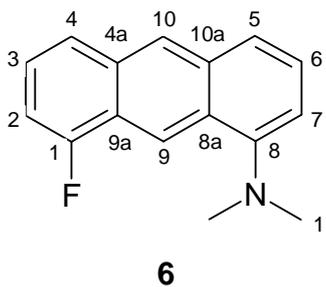
$^{19}F$  NMR (282 MHz, [D]Chloroform, 25 °C):  $\delta = -121.7$  (s) ppm;

$^1H$  NMR (300 MHz, [D]Chloroform, 25 °C):  $\delta = 9.25$  (d,  $^4J_{H,P} = 4.1$  Hz, 1H; 9-H), 8.46 (s, 1H; 10-H), 8.00 (d,  $^3J_{H,H} = 8.7$  Hz, 1H; 5-H), 7.77 (d,  $^3J_{H,H} = 9.2$  Hz, 1H; 4-H), 7.40 – 7.32 (m, 12H; 3-, 6-, 2'-, 3'-, 4'-, 5'-, 6'-H); 7.09 – 7.03 (m, 2H; 2-, 7-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Difluoranthracen **5** [49] und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** [31, 34];

$^{13}C$  NMR (75 MHz, [D]Chloroform, 25 °C):  $\delta = 135.7$  (d; 2'/6'-C), 135.4 (s; 8a-C), 134.1 (d; 7-C), 133.7 (s; 10a-C), 132.7 (s; 4a-C), 130.8 (d; 5-C), 130.0 (d; 4'-C), 128.9 (d; 3'/5'-C), 128.7 (d; 10-C), 128.6 (d; 6-C), 126.7 (d; 3-C), 125.7 (d; 4-C), 124.4 (s; 9a-C), 119.9 (d; 9-C), 108.9 (d; 2-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erfolgte nach Berechnung durch Inkrementsysteme [192] sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Difluoranthracen **5** [49] und 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** [31, 34].

**6.2.4 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen (6)**

a) Darstellung aus 1,8-Difluoranthracen **5** mit Lithium-N,N-dimethylaminoborhydrid **79**: In einem Schlenkgefäß (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab und Tropftrichter, wurden in der Glove-Box 200 mg (0.93 mmol) 1,8-Difluoranthracen **5** eingewogen und in 2 ml THF (abs., arg.) gelöst (Lösung A).

In einem Zweihalskolben (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab und Tropftrichter, wurden in der Glove-Box 712 mg (12.1 mmol) des Boran-Dimethylamin-Komplexes **83** eingewogen und mit 7.3 ml THF (abs., arg.) versetzt (Lösung B). Der Tropftrichter wurde im Argongegenstrom mit 7.5 ml (12.1 mmol) einer 1.6 n Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan befüllt. Mit Hilfe eines Kryomaten wurde die Lösung B auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurde zu der kalten Lösung bei einer konstanten Temperatur von 0 °C über einen Zeitraum von 20 Minuten die Butyllithium-Lösung langsam zugetropft. Die farblose Lösung wurde anschließend für eine Stunde bei 0 °C und nach Entfernen des Kältebades weitere 20 Stunden gerührt. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur und wurde dann im Argongegenstrom mittels eines Hebenschlauchs in den Tropftrichter auf dem Schlenkgefäß mit der Lösung A überführt. Unter Rühren wurde die Reaktionslösung langsam zu der Lösung A getropft. Die entstandene schwarze Lösung wurde für 2,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die schwarze Lösung im Argongegenstrom mit 25 ml einer 3 molaren Salzsäure (arg.) versetzt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung nach gelb und es trat eine starke Wasserstoff-Entwicklung ein. Die gelbe Lösung wurde für längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurde abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht und 4 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Nach Abtrennung und Vereinigung der organischen Phasen wurde nun die wässrige Phase verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und durch Abkondensieren des

Lösungsmittels eingengt. Die Lösung wurde gaschromatographisch und mittels GC/MS-Untersuchung analysiert. Nach Abdestillieren des Lösemittels konnten 173 mg des Rohprodukts als grünliches Pulver erhalten werden.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

51 % 1-Fluor-8-Dimethylaminoanthracen **6**

23 % 1-Anthryldimethylamin **77**

26 % nicht identifizierte Substanzen

1-Anthryldimethylamin **77**:

$C_{16}H_{15}N$  (221.30 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 221 (100) [ $M^+$ ], 204 (14), 178 (21), 165 (7), 110 (5), 42 (5);

b) Darstellung aus 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kaliumhydrid und dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83**:

In einem Schlenkgefäß (100ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab und Tropftrichter, wurden in der Glove-Box 250 mg (1.17 mmol) 1,8-Difluoranthracen **5** eingewogen und in 1,75 ml THF (abs., arg.) gelöst (Lösung A).

In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 200 mg (5 mmol) Kaliumhydrid eingewogen und mit 3,75 ml THF (abs., arg.) versetzt. In der Glove-Box wurden 375 mg (6.3 mmol) Boran-Dimethylamin-Komplex **83** eingewogen und zu der Suspension zugefügt. Dabei trat starke Wasserstoffentwicklung auf. Die entstandene Suspension wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Argongegenstrom mittels eines Heberschlauchs in den Tropftrichter der Lösung A überführt. Unter Rühren wurde die Suspension langsam zu der Lösung A getropft und das entstandene Reaktionsgemisch für 26 Stunden bei 40 °C gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von schwarz-braun nach dunkelrot. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 25 ml einer 3 molaren Salzsäure (arg.) versetzt, worauf das Gemisch zuerst orange und schließlich gelb wurde. Dabei trat starke Wasserstoffentwicklung auf. Nachdem längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung 4 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden abgetrennt und verworfen. Die farblose wässrige Phase wurde mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht und erneut 4 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.)

extrahiert. Nach Abtrennung und Vereinigung der organischen Phasen wurde nun die wässrige Phase verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und durch Abdampfen des Lösungsmittels eingedampft. Die Lösung wurde gaschromatographisch und mittels GC/MS-Untersuchung analysiert. Nach Abdestillieren des Lösemittels konnten 266 mg des Rohprodukts als rötliches Pulver erhalten werden.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 46 % 1-Fluor-8-Dimethylaminoanthracen **6**
- 34 % 1-Fluor-8-dimethylamino-9,10-dihydroanthracen **90**
- 20 % nicht identifizierte Substanzen

1-Fluor-8-dimethylamino-9,10-dihydroanthracen **90**:

$C_{16}H_{16}FN$  (241.31 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 241 (84) [ $M^+$ ], 226 (100) [ $M^+-CH_3$ ], 211 (54) [ $M^+-2CH_3$ ], 196 (26), 183 (11);

c) Darstellung aus 1,8-Difluoranthracen **5** mit Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrid **89**:

Die Darstellung des Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrids **89** erfolgte ausgehend von dem Boran-Dimethylamin-Komplex **83** durch Umsetzung mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan nach der Literaturvorschrift [56]. Dazu wurden in einem Zweihalskolben (500 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, 19.4 g (0.33 mol) von **83** eingewogen und in 300 ml 1,2-Dimethoxyethan (abs., arg.) gelöst. Unter Rühren wurden zu der Lösung bei Raumtemperatur 13.7 g (0.35 mol) in kleine Stücke geschnittenes Kalium zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die unverbrauchten Kaliumstücke mit Hilfe einer Pinzette aus der Lösung genommen. Nach Abdestillieren des Lösemittels konnte Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrid **89** als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 30.4 g (95 % d. Th.) erhalten werden.

In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 1.0 g (4.7 mmol) 1,8-Difluoranthracen **5** eingewogen. Zu dem Feststoff wurden in der Glove-Box 4 ml THF (abs., arg.) und 20 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) zugegeben. Zu diesem

Dioxan/THF-Gemisch mit einem Verhältnis von 5 zu 1 wurden 0.52 g (5.4 mmol) Kalium-N,N-Dimethylaminoborhydrids **89** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 26 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden im Argongegenstrom 100 ml 3 molare Salzsäure (arg.) zu der grünlichen Reaktionslösung gegeben. Die nun entstandene gelbliche Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend 4 mal mit je 100 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Die gelben Etherphasen wurde abgetrennt, vereinigt und mittels Gaschromatographie analysiert. Mit einem Anteil von 95 % konnte in der gelben Diethyletherlösung das Edukt 1,8-Difluoranthracen **5** neben 1-Fluor-8-Dimethylaminoanthracen **6** (5 %) nachgewiesen werden. Die organische Phase wurde verworfen und die farblose wässrige Phase im Argongegenstrom mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Dabei färbte sich die alkalische Lösung rot, wurde so für 1 Stunde gerührt und anschließend 4 mal mit je 100 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Nach Abtrennung und Vereinigung der organischen Phasen wurde die wässrige Phase verworfen. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abkondensiert. 1-Fluoro-8-dimethylaminoanthracen **6** wurde als rötliches Pulver mit einer Ausbeute von 331 mg (30 % d. Th.) erhalten.

Analysenergebnisse:

$C_{16}H_{14}FN$  (239.29 g/mol)

Schmelzpunkt: konnte bis 340 °C nicht beobachtet werden;

Zersetzungstemperatur: 340 °C;

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 239 (100) [ $M^+$ ], 222 (19), 196 (34);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 2940 (w), 2860 (w), 2828 (w), 2785 (w), 1639 (w), 1618 (m), 1593 (w), 1561 (m), 1545 (w), 1459 (s), 1190 (m), 867 (m), 743 (s)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{16}H_{14}FN$ : C 80.33, H 5.86, N 5.86; gefunden: C 80.22, H 5.81, N 5.75;

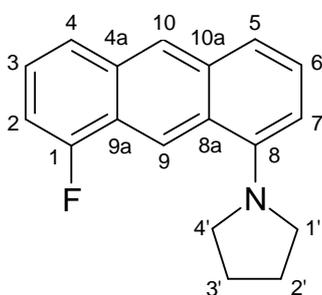
$^{19}F$  NMR (282 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 29 °C):  $\delta$  = -123.14 (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 9.04 (s (breit), 1H; 9-H), 8.44 (s (breit), 1H; 10-H), 7.80 (dq,  $^3J_{H,H}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.7 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.7 Hz,  $^5J_{H,H}$  = 0.7 Hz, 1H; 4-H), 7.68 (dq,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.7 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.7 Hz,  $^5J_{H,H}$  = 0.7 Hz, 1H; 5-H), 7.43 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.3 Hz, 1H; 6-H), 7.39 (ddd,  $^3J_{H,H}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 7.4 Hz,  $^4J_{H,F}$  = 5.5 Hz, 1H; 3-H), 7.12 (ddd,  $^3J_{H,H}$  = 7.3 Hz,  $^3J_{H,F}$  = 11.2 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.8 Hz, 1H; 2-H), 7.06 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.8 Hz, 1H; 7-H), 2.98 (s, 6H; 1'-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 159.63 (s, d,  $^1J_{\text{C,F}}$  = -253 Hz; 1-C), 151.69 (s, s; 8-C), 134.10 (s, s; 10a-C), 133.02 (s, d,  $^3J_{\text{C,F}}$  = 4.6 Hz; 4a-C), 128.13 (s, d,  $^2J_{\text{C,F}}$  = 1.2 Hz; 8a-C), 126.73 (d, d,  $^4J_{\text{C,F}}$  = 3.4 Hz; 10-C), 126.61 (d, s; 6-C), 125.17 (d, d,  $^3J_{\text{C,F}}$  = 8.4 Hz; 3-C), 124.12 (d, d,  $^4J_{\text{C,F}}$  = 4,4 Hz; 4-C), 123.05 (d, s; 5-C), 122.55 (s, d,  $^4J_{\text{C,F}}$  = 17.1 Hz; 9a-C), 116.63 (d, d,  $^3J_{\text{C,F}}$  = 4.6 Hz; 9-C), 113.53 (d, s; 7-C), 107.81 (d, d,  $^2J_{\text{C,F}}$  = 19.8 Hz; 2-C), 45.31 (q, s; 1'-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

### 6.2.5 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracen (76)



76

In ein Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurde im Argongegenstrom 1 ml (12 mmol) Pyrrolidin (abs., arg.) gegeben und auf -30 °C abgekühlt. Im Argongegenstrom wurden dazu unter Rühren 0.2 ml (0.32 mmol) einer 1.6 n Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft. Über Nacht erwärmte sich das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemperatur (Lösung A).

In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden a) 60 mg (0.28 mmol) bzw. b) 30 mg (0.14 mmol) 1,8-Difluoranthracen **5** in der Glove-Box eingewogen. Zu dem Feststoff wurde im Argongegenstrom die nun gelblich trübe Lösung A unter Rühren langsam mittels eines Heberschlauchs zugetropft. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde a) 3 Tage bei 45 °C und anschließend nochmals 31.5 Stunden unter Rückfluss bzw. b) 49 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml dest. Wasser (arg.) versetzt und mit wenig Natriumhydroxid alkalisch gemacht. Der ausgefallene rote Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2 ml dest. Wasser (arg.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Eine Probe des roten Feststoffs wurde in Toluol aufgenommen und mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung untersucht.

Analysenergebnisse:

a) Lithiumpyrrolidid **73** und 1,8-Difluoranthracen **5** in einem Verhältnis von 1 zu 1

Die Probe (58 mg) hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 91 % 1,8-Difluoranthracen **5**
- 6 % 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracen **76**
- 3 % nicht identifizierte Substanzen

b) Lithiumpyrrolidid **73** und 1,8-Difluoranthracen **5** in einem Verhältnis von 2 zu 1

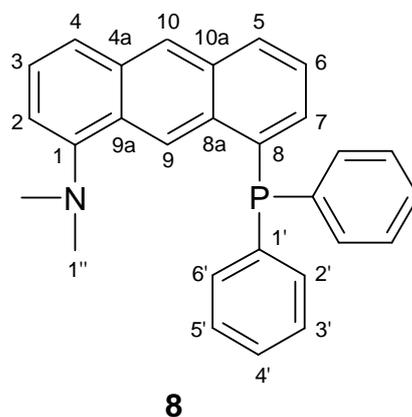
Die Probe (34 mg) hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 40 % 1,8-Difluoranthracen **5**
- 51 % 1-Fluor-8-pyrrolidinoanthracen **76**
- 9 % nicht identifizierte Substanzen

$C_{18}H_{16}FN$  (265.33 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 265 (100) [ $M^+$ ], 236 (17) [ $M^+ - 2CH_2 - H$ ], 222 (11) [ $M^+ - 3CH_2 - H$ ], 209 (9) [ $M^+ - 4CH_2$ ], 196 (18), 132 (7), 111 (9), 97 (12).

### 6.2.6 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen (**8**)



a) Darstellung durch Umsetzung von 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** mit Lithiumdimethylamid **68**:

In einem Schlenkgefäß (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 690 mg (1.82 mmol) 1-Fluor-8-diphenylphosphinoanthracen **7** und 270 mg (5.45 mmol) Lithiumdimethylamid **68** eingewogen. Die Feststoffe wurden mittels kräftigem

Rühren vermischt und mit 30 ml 1,4-Dioxan und 6 ml THF versetzt. Die entstandene dunkelbraune Lösung wurde 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die nun braun-grüne Lösung auf ca. ein Drittel ihres Volumens durch Abkondensieren des Lösungsmittels eingeengt. Zu der restlichen Lösung wurden 200 ml dest. Wasser (arg.) gegeben, worauf ein feiner grün-brauner Niederschlag ausfiel. Nach Lagerung des Reaktionsgemischs über Nacht bei -20 °C wurde der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. In dem so erhaltenen grün-braunen Rohprodukt konnten mittels Gaschromatographie neben dem gewünschten Produkt 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** mit einem Anteil von 80 % noch 1,8-Diphenylphosphinoanthracen **32**, 1-Anthryldiphenylphosphin **69** und 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphorylanthracen **70** mit einem Anteil von jeweils bis zu 8 % nachgewiesen werden. Eine Abtrennung der höhermolekularen Verbindungen **68** und **70** von dem gewünschten Produkt **8** konnte durch Lösen des grün-braunen Feststoffs in Methanol erreicht werden. Dazu wurde aus dem grün-braunen Rohprodukt die Verbindung **8** mit Methanol (abs., arg.) herausgelöst. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und die Methanol-Lösung bei -20 °C gelagert. Dabei kristallisierte aus der Methanol-Lösung ein grau-brauner Feststoff aus, bei dem der Auslösevorgang des gewünschten Produkts **8** mit Methanol (abs., arg.) noch einmal wiederholt wurde. Der schließlich erhaltene grau-braune Feststoff enthielt laut Gaschromatographie neben dem Produkt **8** mit einem Anteil von 87 % nur noch 1-Anthryldiphenylphosphin **69** als Hauptnebenprodukt. Dieses Rohprodukt wurde fein gemörsert und bei 130 °C und  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar über 14 Tage sublimiert. Der Kühlfinger mit dem resublimierten gelben Feststoff wurde anschließend in einem mit Argon gefüllten Zweihalskolben überführt und der gelbe Feststoff im Argongegenstrom mit Methylenchlorid (abs., arg.) abgewaschen. Die dabei entstandene gelbe fluoreszierende Lösung wurde durch Abkondensieren des Lösungsmittels bis zur Trockne eingeengt. Das gewünschte Produkt 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** wurde auf diese Weise als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 590 mg (80 % d. Th.) erhalten. Aus einer gelb-grünen Lösung von **8** in *n*-Heptan kristallisierten bei -20 °C gelbe Kristalle aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

b) Darstellung durch Umsetzung von 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** mit Kaliumdiphenylphosphid **62**:

In ein Schlenkgefäß (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden 124 mg (0.5 mmol) 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** eingewogen und mit 4.73 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) versetzt. Zu der roten Lösung wurde 0.95 ml (0.5 mmol) einer 0.5 M Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF gegeben, worauf sich die Reaktionslösung sofort dunkelgrün färbte. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei färbte sich die Lösung wieder rot. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 85 ml dest. Wasser (arg.) und etwas Natriumhydroxid versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase 5 mal mit je 15 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** wurde auf diese Weise als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 184 mg (91 % d. Th.) erhalten. Die Umkristallisation erfolgte in *n*-Heptan, wobei **8** in Form kleiner gelber Kristalle erhalten wurde.

Analysenergebnisse:

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>NP (405.48 g/mol)

Schmelzpunkt: 178 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 405 (100) [M<sup>+</sup>], 404 (15), 390 (16) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 377 (12), 376 (40), 283 (7), 204 (7), 203 (8), 183 (7);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050 (m), 2942 (m), 2857 (w), 2833 (w), 2784 (w), 1607 (m), 1555 (m), 1476 (m), 1434 (s), 868 (m), 746 (s), 696 (s) cm<sup>-1</sup>;

Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>NP: C 82.96, H 5.93, N 3.46, P 7.65; gefunden: C 83.08, H 5.84, N 3.42, P 7.53;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (242 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta$  = -12.0 (s) ppm;

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta$  = 9.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.2 Hz, 1H; 9-H), 8.37 (s, 1H; 10-H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5, 1H; 5-H), 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; 4-H), 7.42 – 7.36 (m, 4H; 2'/6'-, 3'/5'-, 4'-H), 7.35 – 7.28 (m, 8H; 3/6-, 2'/6'-, 3'/5'-, 4'-H), 6.92 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 1H; 7-H) 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 1H; 2-H), 2.60 (s, 6H; 1"-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** [31, 34], 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **36** [49] sowie 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9**;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta$  = 151.16 (s, s; 1-C), 136.47 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 10$  Hz; 1'-C), 135.51 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 14$  Hz; 10a-C), 134.50 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 20$  Hz; 2'/6'-C), 132.95 (s, d,  $^5J_{\text{C,P}} = 1$  Hz; 4a-C), 132.06 (s, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 21$  Hz; 8a-C), 131.42 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 4$  Hz; 8-C), 131.32 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 7-C), 129.28 (d, s; 5-C), 128.88 (d, s; 4'-C), 128.57 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 7$  Hz; 3'/5'-C), 127.35 (s, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 9a-C), 127.08 (d, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 10-C), 125.69 (d, s; 3-C), 125.00 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 6-C), 122.50 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 25$  Hz; 9-C), 122.07 (d, s; 4-C), 112.30 (d, s; 2-C), 44.56 (q, s; 1''-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelationspektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** [31, 34], 1,8-Bis(dimethylamino)anthracen **36** [49] sowie 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9**.

Kristallstruktur (weitere Daten befinden sich im Anhang)

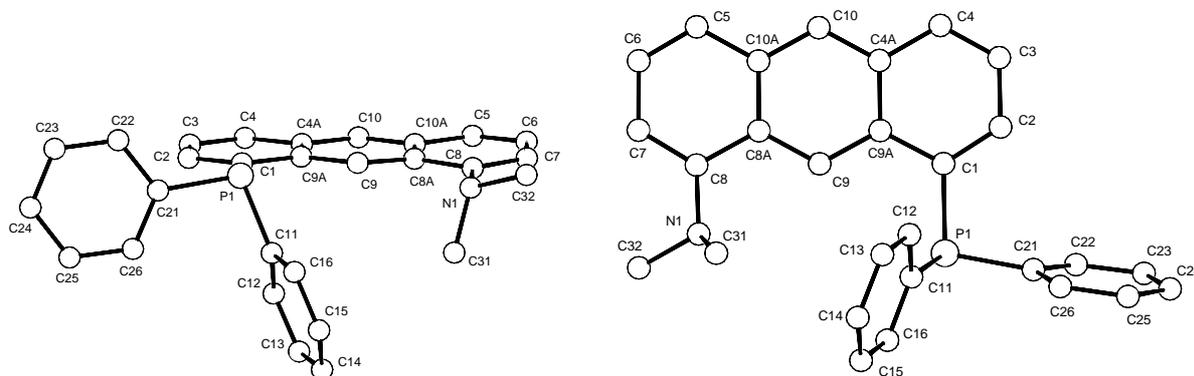
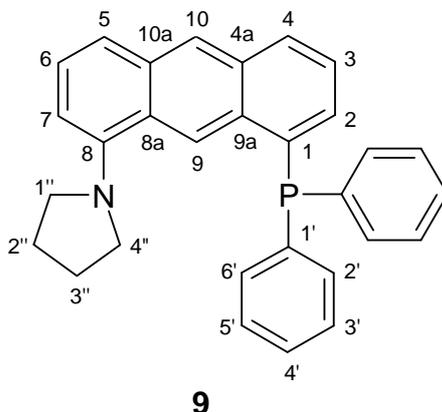


Abb. 18: Molekülstruktur von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** (Ansicht von vorne und von oben).

## 6.2.7 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen (9)



In ein Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurde im Argongegenstrom 4.7 ml (57 mmol) Pyrrolidin (abs., arg.) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde in ein Aceton/Stickstoff-Bad getaucht und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Zu dem kalten Pyrrolidin wurden im Argongegenstrom 4.7 ml (7.5 mmol) *n*-Butyllithium als 1.6 n Lösung in *n*-Hexan unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung erwärmt in dem Aceton/Stickstoffbad über Nacht unter ständigem Rühren von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur. Anschließend wurde nach Entfernung des Aceton/Stickstoff-Bads noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei entstand eine leicht gelbliche Suspension (Suspension A).

In einem Schlenkgefäß (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 141 mg (0.37 mmol) 1-Fluoro-8-diphenylphosphinoanthracen **7** eingewogen. Zu der Anthracen-Verbindung **7** wurde im Argongegenstrom und unter Rühren Suspension A zugetropft. Nach 17 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch im Argongegenstrom mit 200 ml dest. Wasser (arg.) hydrolisiert. Die entstandene gelbliche Suspension wurde mit wenig Natriumhydroxid, zugegeben im Argongegenstrom, alkalisch gemacht und anschließend filtriert. Der gelblich-beige Feststoff wurde in 2-Methoxyethanol (abs., arg.) umkristallisiert und fiel in Form gelblicher Kristalle mit einer Ausbeute von 139 mg (87 % d. Th.) aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Analysenergebnisse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NP}$  (431.52 g/mol)

Schmelzpunkt:  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 432 (33), 431 (100) [M<sup>+</sup>], 430 (14), 403 (8) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>2</sub>], 388 (10), 389 (5) [M<sup>+</sup>-3CH<sub>2</sub>], 354 (6) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 245 (7) [M<sup>+</sup>-P-2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-H], 216 (18);

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3049 (w), 2968 (m), 2921 (w), 2868 (w), 2817 (w), 1607 (w), 1551 (s), 1533 (m), 1475 (m), 1433 (s), 1421 (m), 888 (s), 745 (s), 698 (s) cm<sup>-1</sup>;

**Elementaranalyse** (%) berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>NP: C 83.53, H 6.03, N 3.25, P 7.19; gefunden: C 83.29, H 5.88, N 3.18, P 7.11;

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (121 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = -12.08 (s) ppm;

**<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 9.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.3 Hz, 1H; 9-H), 8.37 (s, 1H; 10-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; 4-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H; 5-H), 7.39 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.37 (m, 2H; 4'-H), 7.35 (m, 4H; 3'/5'-H), 7.33 (m, 1H; 6-H), 7.32 (m, 1H; 3-H), 6.92 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 5.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H; 2-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 1H; 7-H), 3.08 (m, 4H; 1''/4''-H), 1.87 (m, 4H; 2''/3''-H) ppm;

**<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} NMR** (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 9.18 (s, 1H; 9-H), 8.37 (s, 1H; 10-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; 4-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4, 1H; 5-H), 7.39 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.37 (m, 2H; 4'-H), 7.35 (m, 4H; 3'/5'-H), 7.33 (m, 1H; 6-H), 7.32 (m, 1H; 3-H), 6.92 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H; 2-H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 1H; 7-H), 3.08 (m, 4H; 1''/4''-H), 1.87 (m, 4H; 2''/3''-H) ppm;

**<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 148.20 (s, s; 8-C), 136.76 (s, d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 10 Hz; 1'-C), 135.71 (s, d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 14 Hz; 4a-C), 134.81 (d, d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 20 Hz; 2'/6'-C), 133.60 (s, d, <sup>5</sup>J<sub>C,P</sub> = 1 Hz; 10a-C), 131.76 (s, d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 21 Hz; 9a-C), 131.66 (s, d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 4 Hz; 1-C), 131.55 (d, d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz; 2-C), 129.47 (d, s; 4-C), 129.36 (d, s; 4'-C), 129.00 (d, d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz; 3'/5'-C), 127.22 (s, d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz; 8a-C), 127.07 (d, d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz; 10-C), 126.50 (d, s; 6-C), 125.41 (d, d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2 Hz; 3-C), 123.09 (d, d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 25 Hz; 9-C), 120.42 (d, s; 5-C), 109.66 (d, s; 7-C), 52.78 (t, s; 1''/4''-C), 25.25 (t, s; 2''/3''-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

**Kristallstruktur** (weitere Daten befinden sich im Anhang)

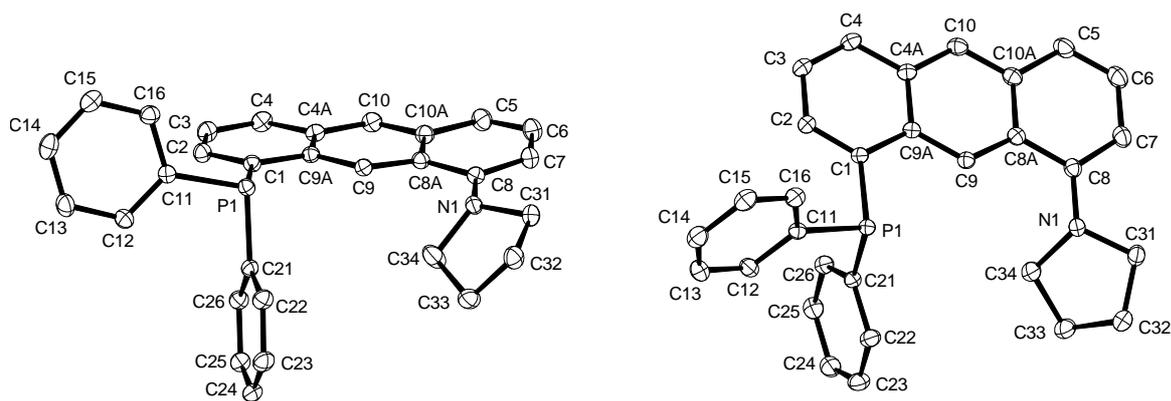
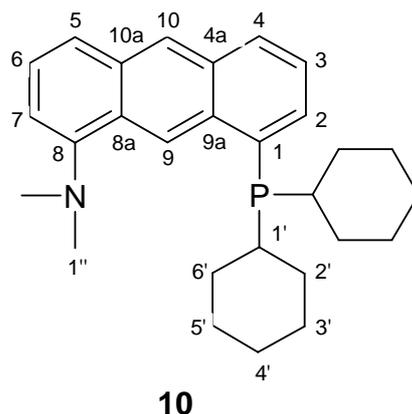


Abb. 22: Molekülstruktur von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9**  
(Ansicht von vorne und von oben).

### 6.2.8 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen (**10**)



In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 152 mg (0.64 mmol) 1-Fluor-8-dimethylaminoanthracen **6** und 141 mg (0.69 mmol) Lithiumdicyclohexylphosphid **91** eingewogen. Die Feststoffe wurden mittels kräftigem Rühren vermengt und anschließend mit 4.35 ml eines 1,4-Dioxan/THF-Gemischs mit einem Verhältnis von 5 zu 1 versetzt. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur und dann für 24 Stunden bei Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelrote Lösung mit 100 ml dest. Wasser (arg.) hydrolisiert, wobei eine orange-grüne Lösung Suspension entstand. Diese wurde mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht und anschließend 4 mal mit jeweils 20 ml Diethylether (abs., arg.) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Hochvakuum bei 30 °C bis zur Trockne eingeengt. 1-Dicyclohexylphosphino-

8-dimethylaminoanthracen **10** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von 113 mg (43 % d. Th.) gewonnen werden.

Analysenergebnisse:

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>NP (417.57 g/mol)

Schmelzpunkt: 137 °C;

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 418 (33), 417 (100) [M<sup>+</sup>], 416 (14), 402 (13) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 389 (12), 388 (41) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>], 336 (13), 335 (53) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 252 (17) [M<sup>+</sup>-2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 222 (13), 219 (14), 218 (20);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w), 2922 (s), 2848 (s), 2781 (m), 1608 (w), 1554 (m), 1533 (w), 1476 (w), 1445 (s), 1025 (m), 1001 (w), 885 (w), 740 (s) cm<sup>-1</sup>;

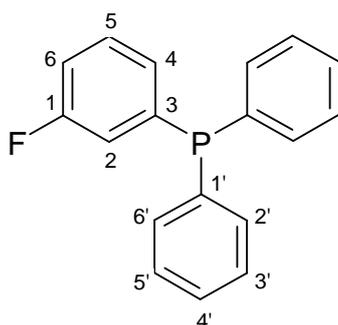
HRMS (EI, 70 eV): berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>NP: 417.258538 u; gefunden: 417.258251 u;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = -15.73 (s) ppm;

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 9.82 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 6.8 Hz, 1H; 9-H), 8.40 (s, 1H; 10-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3, 1H; 5-H), 7.73 – 7.63 (m, 1H; 4-H), 7.54 – 7.35 (m, 2H; 3/6-H), 7.10 – 6.98 (m, 2H; 2/7-H), 3.03 (s, 6H; 1''-H), 2.24 – 1.98 (m, 6H; Cyclohexyl), 1.49 – 1.04 (m, 16H; Cyclohexyl);

Die Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-anthracen **8**.

### 6.2.9 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol (**124**)



In einen Zweihalskolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden im Argongegenstrom 1.0 ml (10 mmol) 1,3-Difluorbenzol **99** (abs., arg.) vorgelegt. Dazu wurden 100 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) gegeben und beide Flüssigkeiten durch Rühren vermischt.

Anschließend wurden im Argongegenstrom 20 ml (10 mmol) einer 0.5 molaren Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF zugetropft. Die dunkelrote Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei änderte sich die Farbe des Reaktionsgemischs von dunkelrot zu dunkelbraun. Die Lösung wurde über das Wochenende bei Raumtemperatur gerührt, durch Abdampfen des Lösungsmittels auf etwa 30 ml eingengt und anschließend in eine Schlenk-Ampulle überführt. Im Argongegenstrom wurden zu der Lösung 200 ml dest. Wasser (arg.) zugegeben. Dabei bildete sich eine gelb-braune Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 50 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Zurück blieben 2.93 g einer leicht gelblichen hochviskosen Flüssigkeit. 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124** konnte in dieser mittels NMR-Analyse und GC/MS-Messung als Hauptbestandteil mit einem Anteil von 81 % neben der disubstituierten Verbindung 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** mit 19 % nachgewiesen werden.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die folgende Zusammensetzung:

81 % 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124** ( $\delta = -3.4$  ppm)

19 % 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** ( $\delta = -3.7$  ppm)

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FP}$  (280.28 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 281 (19), 280 (100) [ $\text{M}^+$ ], 279 (14), 202 (6), 201 (28), 184 (6), 183 (28), 152 (6), 126 (6) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5$ ], 108 (15), 107 (7);

HRMS (EI, 70 eV): berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FP}$ : 280.081718 u; gefunden: 280.081542 u;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta = -3.4$  (s) ppm;

$^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 29 °C):  $\delta = -113.38$  (s) ppm;

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta = 7.39$  (m,  $^4\text{J}_{\text{H,P}} = 1.8$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,F}} = 5.8$  Hz, 1H; 5-H), 7.38 (m, 1H; 4'-H), 7.38 (m, 2H; 3'/5'-H), 7.34 (m, 2H; 2'/6'-H), 7.14 (t,  $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 7.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 1H; 4-H), 7.12 (dddd,  $^3\text{J}_{\text{H,F}} = 8.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz (Kopplung mit 2-H),  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 0.9$  Hz (Kopplung mit 4-H), 1H; 6-H), 6.97 (dddd,  $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 6.8$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,F}} = 9.3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz (Kopplung mit 6-H),  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz (Kopplung mit 4-H), 1H; 2-H) ppm;

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta = 7.39$  (ddd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz (Kopplung mit 6-H),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz (Kopplung mit 4-H),  $^4\text{J}_{\text{H,F}} = 5.7$  Hz, 1H; 5-H), 7.38 (m, 1H; 4'-H), 7.38 (m, 2H; 3'/5'-H), 7.34 (m, 2H; 2'/6'-H), 7.14 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 1H; 4-H), 7.12 (dddd,  $^3\text{J}_{\text{H,F}} = 8.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz (Kopplung mit 2-H),  $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 0.9$  Hz (Kopplung mit 4-H), 1H;

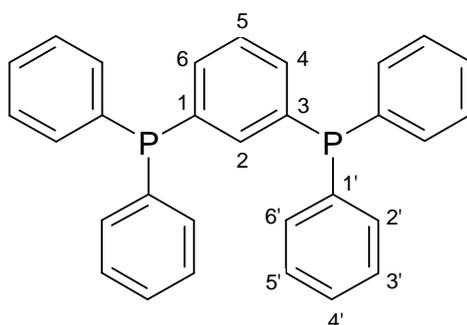
6-H), 6.97 (ddd,  $^3J_{\text{H,F}} = 9.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz (Kopplung mit 6-H),  $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz (Kopplung mit 4-H), 1H; 2-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta = 163.55$  (s, dd,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.4$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.5$  Hz; 1-C), 141.7 (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 15.0$  Hz,  $^3J_{\text{C,F}} = 5.0$  Hz; 3-C), 137.3 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 11.5$  Hz; 1'-C), 134.4 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 20.1$  Hz; 2'/6'-C), 131.25 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.7$  Hz; 5-C), 130.1 (d, dd,  $^2J_{\text{C,P}} = 21.0$  Hz,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.9$  Hz; 4-C), 129.9 (d, s; 4'-C), 129.5 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.1$  Hz; 3'/5'-C), 120.1 (d, dd,  $^2J_{\text{C,P}} = 18.1$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.2$  Hz; 2-C), 116.3 (d, d,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.3$  Hz; 6-C) ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta = 163.55$  (s, d,  $^1J_{\text{C,F}} = 247.4$  Hz; 1-C), 141.7 (s, d,  $^3J_{\text{C,F}} = 5.0$  Hz; 3-C), 137.3 (s, s; 1'-C), 134.4 (d, s; 2'/6'-C), 131.25 (d, d,  $^3J_{\text{C,F}} = 7.7$  Hz; 5-C), 130.1 (d, d,  $^4J_{\text{C,F}} = 2.9$  Hz; 4-C), 129.9 (d, s; 4'-C), 129.5 (d, s; 3'/5'-C), 120.1 (d, d,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.2$  Hz; 2-C), 116.3 (d, d,  $^2J_{\text{C,F}} = 21.3$  Hz; 6-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie und mit Hilfe von DEPT-NMR-Spektren.

### 6.2.10 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol (100)



**100**

#### a) Darstellung aus 1,3-Dibrombenzol 98:

In einen Schlenk-Kolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, wurden im Argongegenstrom 2.6 ml (22 mmol) 1,3-Dibrombenzol **98**, 8 ml (45 mmol) Chlordiphenylphosphin **106** und 40 ml THF (abs., arg.) zusammengegeben und vermischt (Lösung A).

In einem Zweihals-Kolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, wurden in der Glove-Box 1.13 g (47 mmol) Magnesiumspäne eingewogen. Im Argongegenstrom wurden die Magnesiumspäne mit 20 ml THF (abs., arg.) und einem Iodkristall versetzt. Die

entstandene violette Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Suspension erneut farblos war. Der Zweihals-Kolben wurde mit einem sekurierten Tropftrichter ausgestattet und mit einem Eisbad gekühlt. Lösung A wurde im Argongegenstrom in den Tropftrichter gefüllt und innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zu der Magnesium-Suspension getropft. Hierbei entstand eine gelbe Suspension, die für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die nun vorliegende dunkelrote Lösung wurde auf 50 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (arg.) gegeben und 3 mal mit jeweils 10 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück blieben 6.64 g einer hochviskosen bräunlichen Flüssigkeit. 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** konnte in dieser mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung als Hauptbestandteil mit einem Anteil von 80 % nachgewiesen werden.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 80 % 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100**
- 12 % Triphenylphosphin **119**
- 4% 1-Brom-3-diphenylphosphinobenzol **107**
- 4% Tetraphenyldiphosphin **63**

#### b) Darstellung aus 1,3-Difluorbenzol **99**:

In einen Zweihalskolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden im Argongegenstrom 0.1 ml (1 mmol) 1,3-Difluorbenzol **99** (abs., arg.) vorgelegt. Dazu wurden 21.5 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) gegeben und beide Flüssigkeiten durch Rühren vermischt. Anschließend wurden im Argongegenstrom 4.3 ml (2,15 mmol) einer 0.5 molaren Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF zugetropft. Die dunkelrote Lösung wurde 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelrot zu schwarz. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in eine Schlenk-Ampulle überführt. Im Argongegenstrom wurden zu der Lösung 100 ml dest. Wasser (arg.) zugegeben. Dabei bildete sich eine gelb-braune Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Zurück blieben 680 mg einer hochviskosen gelblich-braunen

Flüssigkeit. 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** konnte in dieser mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung als Hauptbestandteil mit einem Anteil von 56 % nachgewiesen werden.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 56 % 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100**
- 12 % 1-Fluor-3-diphenylphosphinobenzol **124**
- 20 % Diphenylphosphin
- 12 % nicht identifizierte Substanzen

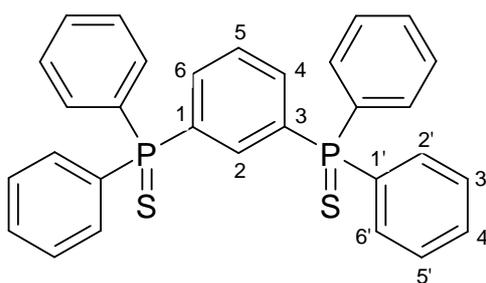
$C_{30}H_{24}P_2$  (446.47 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 446 (100) [ $M^+$ ];

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 25 °C):  $\delta = -4.8$  (s) ppm ( $\delta = -5.7$  ppm in  $CH_2Cl_2/C_6D_6$  [42]);

$^1H$  NMR (300 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta = 7.36 - 7.35$  (m, 1H; 5-H), 7.35 - 7.34 (m, 1H; 4'-H), 7.33 - 7.31 (m, 2H; 3'/5'-H), 7.31 - 7.30 (m, 2H; 2'/6'-H), 7.27 - 7.26 (m, 2H; 4/6-H), 7.26 - 7.22 (m, 1H; 2-H) ppm.

### 6.2.11 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol (**11**)



**11**

In einem Schlenkgefäß (150 ml) wurden 6.64g eines Rohprodukts aus 80 % 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzol **100** (12 mmol) und 12 % Triphenylphosphin **119** (vgl. Kap. 6.2.10a) in 100 ml Toluol (abs., arg.), zugegeben im Argongegenstrom, aufgenommen (Lösung A). In einem Zweihals-Kolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab und Rückflusskühler, wurden in der Glove-Box 0.9 g (28 mmol) Schwefel eingewogen. Im

Argongegenstrom wurde die bräunliche Lösung A unter Rühren in den Zweihals-Kolben zu dem Schwefel gegeben. Dabei entstand eine klare gelbe Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Zurück blieb eine hochviskose gelbe Flüssigkeit. Die Reinigung dieses Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie. Als stationäre Phase wurde Kieselgel verwendet. Als Laufmittel wurden nacheinander 2 L Toluol/Cyclohexan (1:3), 2 L Toluol/Cyclohexan (1:2), 2 L Toluol/Cyclohexan (1:1), 5 L Toluol/Cyclohexan (3:1), 1 L Toluol und 2 L Toluol/Essigester (20:1) verwendet. Die Überprüfung der einzelnen Fraktionen erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Die entsprechenden Produktfraktionen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** wurde als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 4.3 g (71 % d. Th. bezogen auf **100** im Rohprodukt bzw. 54 % d. Th. bezogen auf das Edukt **98**; vgl. Kap. 2.20) erhalten. Die Umkristallisation erfolgte in Ethanol (abs.), wobei **11** in Form von weißen nadelförmigen Kristallen ausfiel.

#### Analysenergebnisse:

$C_{30}H_{24}P_2S_2$  (510.60 g/mol)

Schmelzpunkt (DSC): 135 °C;

Zersetzungstemperatur (DSC): 250 °C (langsame Zersetzung);

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 512 (14), 511 (35), 510 (100) [ $M^+$ ], 509 (20), 478 (23) [ $M^+$ -S], 477 (36), 446 (12) [ $M^+$ -2S], 401 (11) [ $M^+$ -S- $C_6H_5$ ], 217 (32) [ $M^+$ -S-3 $C_6H_5$ -P+H], 185 (13), 183 (48) [ $M^+$ -2S-3 $C_6H_5$ -P-H], 139 (12);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 1586 (w), 1480 (m), 1436 (s), 791 (m), 717 (s), 691 (s), 509 (s)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{30}H_{24}P_2S_2$ : C 70.56, H 4.70, P 12.15, S 12.58; gefunden: C 70.48, H 4.66, P 12.03, S 12.45;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta$  = 43.81 (s) ppm (vgl. Triphenylphosphinsulfid **135**:  $\delta$  = 42.6 ppm [81]);

$^1H$  NMR (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta$  = 8.04 (ddd,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{H,P}$  = 14.9 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.7 Hz, 2H; 4/6-H), 7.63 (tt (überlagert),  $^3J_{H,P}$  = 12.7 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.7 Hz, 1H; 2-H), 7.59 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{H,P}$  = 13.3 Hz, 1H; 5-H), 7.58 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{H,P}$  = 13.4 Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.46 (m, 4H; 4'-H), 7.36 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta$  = 8.04 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.7 Hz, 2H; 4/6-H), 7.63 (t,  $^4J_{H,H}$  = 1.7 Hz, 1H; 2-H), 7.59 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz, 1H; 5-H), 7.58 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.46 (m, 4H; 4'-H), 7.36 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

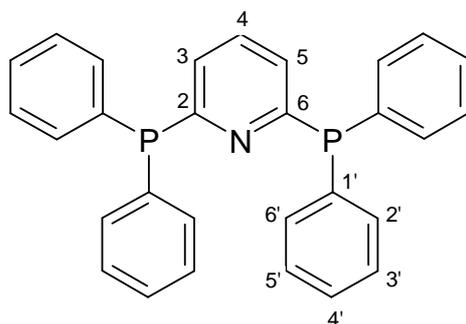
$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 135.31$  (d, m; 4/6-C), 135.19 (d, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 11.2$  Hz; 2-C), 133.93 (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 83.2$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 10.9$  Hz; 1/3-C), 132.10 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 85.8$  Hz; 1'-C), 132.06 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 11.0$  Hz; 2'/6'-C), 131.70 (d, m; 4'-C), 129.13 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 12.0$  Hz; 5-C), 128.58 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 13.0$  Hz; 3'/5'-C) ppm;

Mehrere Signale sind ABX-Spinsysteme (A, B =  $^{31}\text{P}$ ), mit kleinen  $J_{\text{C,P}}$  und  $J_{\text{C,P'}}$ -Kopplungen, die in der Größenordnung der  $J_{\text{P,P'}}$ -Kopplung liegen ( $3 \text{ Hz} \pm 0.5 \text{ Hz}$ )  $\Rightarrow$  Spektren 2. Ordnung. Eine genaue Analyse wurde zusätzlich durch Isotopenshifts erschwert.

$^{13}\text{C} \{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 135.31$  (d, s; 4/6-C), 135.19 (d, s; 2-C), 133.93 (s, s; 1/3-C), 132.10 (s, s; 1'-C), 132.06 (d, s; 2'/6'-C), 131.70 (d, s; 4'-C), 129.13 (d, s; 5-C), 128.58 (d, s; 3'/5'-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

### 6.2.12 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin (136)



**136**

#### a) Darstellung aus 2,6-Dibrompyridin 113:

In einem Schlenkgefäß (100 ml) wurden 5.0 g (21.1 mmol) 2,6-Dibrompyridin **113** in der Glove-Box eingewogen und mit 10 ml (55.7 mmol) Chlordiphenylphosphin **106** und 40 ml THF (abs., arg.) im Argongegenstrom versetzt (Lösung A). In einem Zweihalskolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden 1.13 g (46.5 mmol) Magnesiumspäne in der Glove-Box eingewogen, mit einem Iodkristall angeätzt und in 20 ml THF (abs., arg.) suspendiert (Suspension B). Mittels eines Tropftrichters wurde Lösung A unter Kühlung durch ein Eisbad langsam zu Suspension B getropft. Das zunächst farblose Reaktionsgemisch wurde dabei zunächst gelb, dann orange und schließlich dunkelrot. Nach

beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine schwarze Lösung entstand. Diese wurde für 4 Stunden unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die schwarze Reaktionslösung im Argongegenstrom auf 500 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (arg.) gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene braun-rote Lösung wurde 3 mal mit jeweils 100 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Zurück blieben 5.5 g einer hochviskosen bräunlichen Flüssigkeit. 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** konnte in dieser mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung mit einem Anteil von 24 % nachgewiesen werden.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

- 24 % 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridins **136**
- 42 % Tetraphenyldiphosphin **63**
- 6 % 2-Brom-6-diphenylphosphinopyridin **143**
- 5 % 2-Diphenylphosphinopyridin **144**
- 4 % Diphenylphosphin
- 19 % nicht identifizierte Substanzen

b) Darstellung aus 2,6-Difluorpyridin **142**:

In einen Zweihalskolben (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden im Argongegenstrom 0.1 ml (1.1 mmol) 2,6-Difluorpyridin **142** vorgelegt. Zu der Lösung wurden 23 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) gegeben und beide Flüssigkeiten durch Rühren vermischt. Anschließend wurden im Argongegenstrom 4.6 ml (2.3 mmol) einer 0.5 M Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF langsam zutropft. Die Lösung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei veränderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von rot zu gelb. Anschließend wurde die Lösung im Argongegenstrom mit 50 ml dest. Wasser (arg.) hydrolysiert. Dabei bildete sich in der gelblichen Lösung eine weißliche ölige Substanz. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 20 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Zurück blieben 580 mg eines weißen Feststoffs, in dem

2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung als Hauptprodukt mit einem Anteil von 60 % nachgewiesen werden konnte.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

60 % 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridins **136**

8 % Tetraphenyldiphosphin **63**

19 % Diphenylphosphin

13 % nicht identifizierte Substanzen

$C_{29}H_{23}NP_2$  (447.46 g/mol)

Schmelzpunkt : 114 °C (Lit. [94]: 124 – 125 °C);

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 448 (29), 447 (100) [ $M^+$ ], 446 (56), 370 (16) [ $M^+-C_6H_5$ ], 368 (23), 262 (23) [ $M^+-P-2C_6H_5$ ], 261 (12), 260 (14), 185 (15) [ $M^+-P-3C_6H_5$ ], 183 (27);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 1584 (w), 1546 (s), 1478 (m), 1435 (s), 1422 (s), 1094 (m), 1026 (w), 797 (m), 747 (s), 694 (s)  $cm^{-1}$  (Lit. [77] in  $CHCl_3$ :  $\tilde{\nu}$  = 3000, 1565, 1490, 1430, 1375, 1180, 1100, 990  $cm^{-1}$ ; Lit. [94]:  $\tilde{\nu}$  = 3071 (w), 3056 (w), 3025 (w), 1546 (s), 1478 (m), 1434 (s), 1421 (s), 1094 (m), 748 (vs), 694 (vs), 504 (m), 496 (m), 485 (m), 465 (m)  $cm^{-1}$ ; Lit. [43]:  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 3055 (m), 3043 (w), 3024 (w), 3009 (m), 1982 (w), 1963 (w), 1892 (w), 1826 (w), 1812 (w), 1777 (w), 1703 (w), 1670 (w), 1584 (m), 1569 (w), 1556 (w), 1546 (m/s), 1478 (s), 1435 (vs), 1422 (vs), 1386 (w), 1357 (w), 1324 (w), 1310 (w), 1276 (w), 1180 (w), 1170 (w/m), 1159 (w/m), 1134 (m), 1120 (w), 1094 (s), 1068 (w/m), 1026 (m), 998 (m/w), 974 (w), 937 (w), 910 (w), 856 (m), 846 (w), 797 (vs), 775 (m/s), 748 (vs), 694 (vs), 618 (w), 590 (m), 554 (w), 546 (w), 536 (w), 506 (vs), 496 (vs), 486 (vs), 465 (vs), 437 (w), 417 (w/m)  $cm^{-1}$ );

HRMS (EI, 70 eV): berechnet für  $C_{29}H_{23}NP_2$ : 447.130578 u; gefunden: 447.130112 u;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = -3.52 (s) ppm (Lit. [94]:  $\delta$  = -2.8 (s) ppm in  $CH_2Cl_2$ ; Lit. [43]:  $\delta$  = -4.2 ppm);

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 7.44 (tt,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{H,P}$  = 2.1 Hz, 1H; 4-H), 7.36 (m, 12H; 2'/6'-H, 4'-H), 7.31 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.04 (dt,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz,  $^nJ_{H,P}$  = 1.4 Hz, 2H; 3/5-H) ppm (Lit. [77]:  $\delta$  = 7.48 – 7.08 (m, 21H; 4-Pyr-H, Ph-H), 7.00 (m, 2H; 3,5-Pyr-H) ppm in  $CDCl_3$ );

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 7.44 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 1H; 4-H), 7.36 (m, 12H; 2'/6'-H, 4'-H), 7.31 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.04 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.7 Hz, 2H; 3/5-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 164.87$  (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 9.8$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 1.1$  Hz; 2/6-C), 136.82 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 10.9$  Hz; 1'-C), 135.62 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.7$  Hz; 4-C), 134.59 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 20.1$  Hz; 2'/6'-C), 129.30 (d, s; 4'-C), 128.80 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 7.6$  Hz; 3'/5'-C), 126.93 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 21.1$  Hz; 3/5-C) ppm (Lit. [43]:  $\delta = 136.9$  ( $J_{\text{PC}} = 11.6$  Hz;  $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $J_{\text{PC}} = 20.2$  Hz;  $\text{C}_o$ ), 129.1 ( $\text{C}_p$ ), 128.7 ( $J_{\text{PC}} = 7.6$  Hz;  $\text{C}_m$ ) ppm);

$^{13}\text{C} \{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 164.87$  (s, s; 2/6-C), 136.82 (s, s; 1'-C), 135.62 (d, s; 4-C), 134.59 (d, s; 2'/6'-C), 129.30 (d, s; 4'-C), 128.80 (d, s; 3'/5'-C), 126.93 (d, s; 3/5-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

### 6.2.13 Umsetzung von 2,6-Difluorpyridin (142) mit Kaliumdiphenylphosphid (62) in einem Verhältnis von 1 zu 1

In einen Zweihalskolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden im Argongegenstrom 25 ml (12.5 mmol) einer 0.5 M Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF vorgelegt. Zu der Lösung wurden 127 ml 1,4-Dioxan (abs., arg.) gegeben und beide Flüssigkeiten durch Rühren vermischt. Anschließend wurde im Argongegenstrom 1 ml (11 mmol) 2,6-Difluorpyridin **142** innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Dabei veränderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von rot zu gelb. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf etwa 10 ml durch Abkondensieren des Lösungsmittels eingengt. Im Argongegenstrom wurden zu der gelblichen Lösung 200 ml dest. Wasser (arg.) und etwas Natriumhydroxid zugegeben. Dabei bildete sich in der gelblichen Lösung eine weißliche ölige Substanz. Das Reaktionsgemisch wurde 3 mal mit je 50 ml Diethylether (abs., arg.) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Zurück blieben 2.04 g eines weißen Feststoffs, in dem 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** mittels Gaschromatographie und GC/MS-Messung als Hauptprodukt mit einem Anteil von 83 % nachgewiesen werden konnte.

Analysenergebnisse:

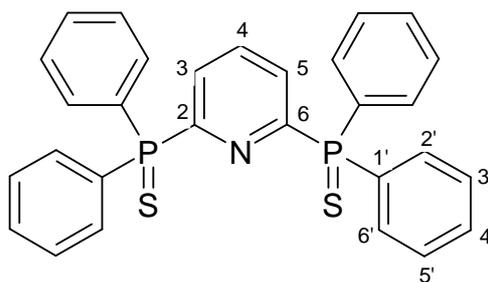
Die Probe hatte laut GC-Analyse die folgende Zusammensetzung:

83 % 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridins **136**

7 % 2-Fluor-6-diphenylphosphinopyridin **145**

10 % nicht identifizierte Substanzen

**6.2.14 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin (12)**



**12**

a) Darstellung aus 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** (aus Kap. 6.2.12a):

In einem Rundkolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, wurden 5.50 g eines Rohprodukts (vgl. Kap. 6.2.12a) mit 24 % 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** (1.32 g; 2.95 mmol) in 100 ml Toluol (abs., arg.) gelöst. Die Lösung wurde im Argongegenstrom mit 0.86 g (26.8 mmol) Schwefelpulver versetzt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 26 Stunden bei Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt. Das entstandene dunkelrot-braune Öl wurde mittels Säulenchromatographie aufgearbeitet. Als stationäre Phase wurde dabei Kieselgel verwendet. Als dynamische Phase wurde zuerst Toluol (abs.) verwendet. Nachdem die Hauptfraktionen so aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt worden waren, wurden die auf der Säule verbliebenen Verbindungen mit 2 L eines Toluol/Essigester-Gemisches (abs.) mit einem Verhältnis von 20 zu 1 und anschließend mit reinem Essigester (abs.) als dynamische Phase herausgewaschen. Die erhaltenen Fraktionen wurden mittels Dünnschichtchromatographie untersucht und identische Fraktionen vereinigt. Im Hochvakuum wurden die Lösemittel der Fraktionen abgezogen. 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** wurden so als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 650 mg (43 % d. Th.) erhalten.

b) Darstellung aus 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** (aus Kap. 6.2.12b):

In einem Rundkolben (250 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührkern, wurden 2.01 g eines Rohproduktes (vgl. Kap. 6.2.13) mit 83 % 2,6-Bis(diphenylphosphino)pyridin **136** (1.67 g; 3.73 mmol) und 2-Fluor-6-diphenylphosphinopyridin **145** (7 %) in 50 ml Toluol (abs., arg.) gelöst. Die Lösung wurde im Argongegenstrom mit 0.317 g (4.94 mmol) Schwefelpulver versetzt und für 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene leicht gelbliche Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Toluol (abs., arg.) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Ethanol entstanden farblose Kristallnadeln, die abfiltriert und im Heißluftofen getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde noch 2 mal eingengt und jeweils über Nacht im Kühlschrank gelagert. Dabei fiel erneut ein hellgelber Feststoff aus, der ebenfalls abfiltriert und im Heißluftofen getrocknet wurde. 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** wurden so als hellgelbes Pulver bzw. als farblose Kristallnadeln mit einer Ausbeute von 1.59 g (83 % d. Th.) erhalten.

Analysenergebnisse:

$C_{29}H_{23}NP_2S_2$  (511.59 g/mol)

Schmelzpunkt : 198 °C;

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 513 (15), 512 (35), 511 (100) [ $M^+$ ], 510 (24), 479 (19) [ $M^+ - S$ ], 478 (48) [ $M^+ - S - H$ ], 446 (13) [ $M^+ - 2S - H$ ], 434 (13) [ $M^+ - C_6H_5$ ], 402 (22) [ $M^+ - C_6H_5 - S$ ], 372 (10), 371 (38), 370 (12) [ $M^+ - C_6H_5 - 2S$ ], 294 (11) [ $M^+ - 2C_6H_5 - S - P$ ], 292 (12), 217 (32) [ $M^+ - 3C_6H_5 - S - P$ ], 216 (13), 185 (27) [ $M^+ - 3C_6H_5 - 2S - P$ ], 183 (38), 139 (25) [ $M^+ - 4C_6H_5 - 2S$ ];

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 1587 (w), 1480 (m), 1436 (s), 1425 (m), 807 (m), 800 (m), 719 (s), 691 (s)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{29}H_{23}NP_2S_2$ : C 68.08, H 4.50, N 2.74, P 12.13, S 12.56; gefunden: C 68.15, H 4.57, N 2.67, P 12.26, S 12.48;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25 °C):  $\delta$  = 38.32 (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 8.66 (m, 2H; 3/5-H), 8.07 (tt,  $^3J_{H,H}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H,P}$  = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.56 (m, 8H; 2'/6'-H), 7.49 (m, 4H; 4'-H), 7.31 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 8.66 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.9 Hz, 2H; 3/5-H), 8.07 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.9 Hz, 1H; 4-H), 7.56 (m, 8H; 2'/6'-H), 7.49 (m, 4H; 4'-H), 7.31 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 157.14$  (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 108$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 16.4$  Hz; 2/6-C), 137.82 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.8$  Hz; 4-C), 132.58 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 10.4$  Hz; 2'/6'-C), 132.24 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 87.7$  Hz; 1'-C), 131.92 (d, m; 4'-C), 129.48 (d, dd,  $^2J_{\text{C,P}} = 25.6$  Hz,  $^4J_{\text{C,P}} = 3.2$  Hz; 3/5-C), 128.62 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 12.8$  Hz; 3'/5'-C) ppm;

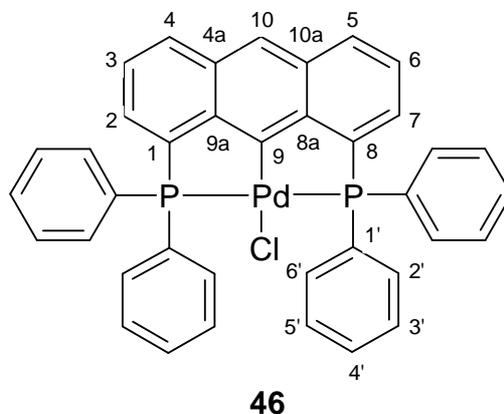
Mehrere Signale sind ABX-Spinsysteme (A, B =  $^{31}\text{P}$ ), mit kleinen  $J_{\text{C,P}}$  und  $J_{\text{C,P}'}$ -Kopplungen, die in der Größenordnung der  $J_{\text{P,P}}$ -Kopplung liegen  $\Rightarrow$  Spektren 2. Ordnung. Eine genaue Analyse wurde zusätzlich durch Isotopenshifts erschwert.

$^{13}\text{C} \{^{31}\text{P}; ^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 157.14$  (s, s; 2/6-C), 137.82 (d, s; 4-C), 132.58 (d, s; 2'/6'-C), 132.24 (s, s; 1'-C), 131.92 (d, s; 4'-C), 129.48 (d, s; 3/5-C), 128.62 (d, s; 3'/5'-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

### 6.3 Synthesen zur Darstellung der Komplexe

#### 6.3.1 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**46**)



In Anlehnung an die Literatur [34, 44] wurde in einem Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, in der Glove-Box 100 mg (0,18 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)-anthracen **32** und 70 mg (0,18 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid **172** eingewogen. Durch kräftiges Schütteln wurden die Feststoffe miteinander vermischt und 4 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) in der Glove-Box zu dem Gemenge zugegeben. Die entstandene Suspension wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 Stunden lang unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension über eine Schutzgasfritte filtriert, in 2-Methoxyethanol (abs., arg.) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** wurde in Form eines gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 96 mg (78 % d. Th.) erhalten. Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung von **46** in einem Gemisch aus Methanol (abs., arg.) und wenig THF (abs., arg.) fielen durch langsames Verdunsten im Argonstrom gelbe Kristalle aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

#### Analysenergebnisse:

$C_{38}H_{27}ClP_2Pd$  (687.45 g/mol)

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 686 (95) [ $M^+$  mit  $^{35}Cl$  und  $^{106}Pd$ , Isotopenmuster wie berechnet], 651 (100) [ $M^+-Cl$ ], 613 (13), 611 (23), 610 (11), 609 (22), 608 (15), 546 (13), 359 (11), 345 (15), 344 (26), 343 (26) [ $M^+-Cl-4C_6H_5$ ], 327 (11), 313 (19), 312 (12), 283 (22), 282 (14), 281 (59) [ $M^+-Cl-4C_6H_5-2P$ ], 233 (14);

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050$  (w), 1481 (m), 1432 (s), 1096 (s), 867 (m), 744 (s), 691 (s),  $cm^{-1}$ ;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 43.50$  (s) ppm;

Kristallstruktur (weitere Daten befinden sich im Anhang)

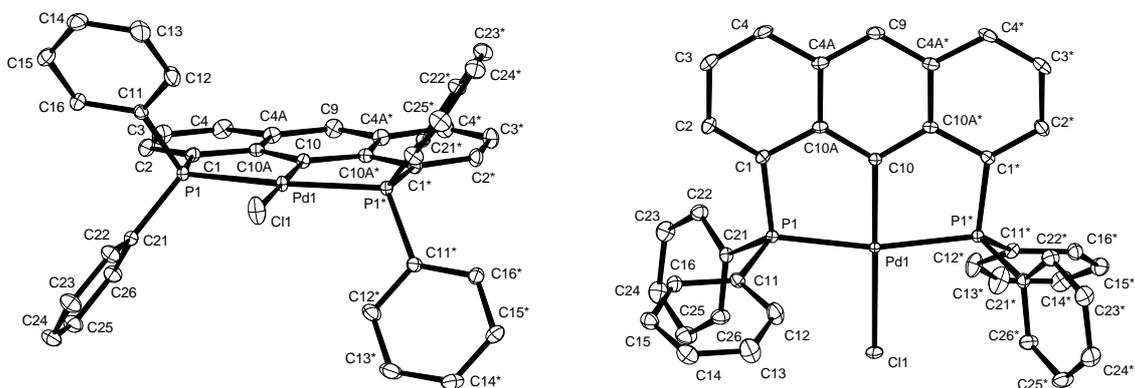
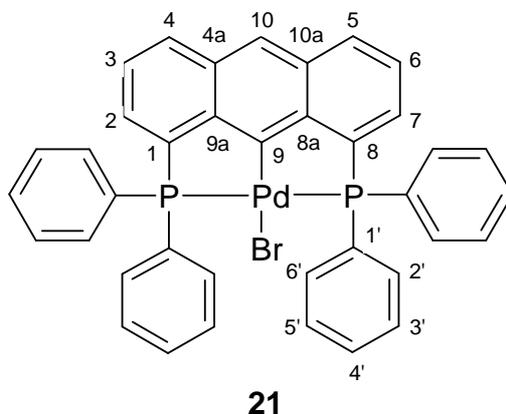


Abb. 73: Molekülstruktur von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)-chlorid **46** (Ansicht von vorne und von oben).

### 6.3.2 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid (**21**)



In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 42.8 mg (0.08 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen **32** und 40 mg (0.08 mmol) Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 2 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die rote Suspension wurde bei Raumtemperatur für 45 Stunden gerührt, bis sich eine gelbe Suspension bildete. Diese wurde für 71 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Zugabe von 5 ml dest. Wasser (arg.) wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag filtriert, 2 mal mit je 1 ml dest. Wasser (arg.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in Methanol (abs., arg.) umkristallisiert und fiel in Form

kleiner gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 38 mg (66 % d. Th.) aus, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Analysenergebnisse:

$C_{38}H_{27}BrP_2Pd$  (731.90 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 730 (23) [ $M^+$  mit  $^{79}Br$  und  $^{106}Pd$ , Isotopenmuster wie berechnet], 651 (100) [ $M^+-Br$ ], 327 (10), 313 (11), 312 (6) [ $M^+-Br-P-4C_6H_5$ ], 283 (16), 281 (31) [ $M^+-Br-2P-4C_6H_5$ ];

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050$  (m), 1481 (m), 1433 (s), 1096 (s), 866 (m), 744 (s), 691 (s)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{38}H_{27}BrP_2Pd$ : C 62.35, H 3.69, P 8.48; gefunden: C 62.30, H 3.62, P 8.57;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (243 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 45.00$  (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.36$  (t,  $^5J_{H,P} = 2.7$  Hz, 1H; 10-H), 8.16 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.5$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.90 (m, 8H; 2'/6'-H), 7.76 (dd"t",  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 10.9$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.59 (dd"t",  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.1$  Hz,  $\Sigma^n J_{H,P} = 1.9$  Hz, 2H; 3/6-H), 7.48 (m, 4H; 4'-H), 7.44 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.39$  (s, 1H; 10-H), 8.16 (ddd (überlagert),  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.5$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.90 (m, 8H; 2'/6'-H), 7.76 (dd,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.0$  Hz, 2H; 2/7-H), 7.59 (dd,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 2H; 3/6-H), 7.48 (m, 4H; 4'-H), 7.44 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 169.6$  (s, s; 9-C), 146.5 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 42.1$  Hz; 9a/8a-C), 139.3 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 42.6$  Hz; 1/8-C), 134.2 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 14.2$  Hz; 2'/6'-C), 133.3 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 19.0$  Hz; 4a/10a-C), 132.2 (d, s; 2/7-C), 132.1 (d, s; 4/5-C), 131.8 (s, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 45.9$  Hz; 1'-C), 131.3 (d, s; 4'-C), 129.1 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 10.5$  Hz; 3'/5'-C), 126.4 (d, "t",  $\Sigma^n J_{C,P} = 8.6$  Hz; 3/6-C), 123.0 (d, s; 10-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** [31, 34].

Kristallstruktur (weitere Daten befinden sich im Anhang)

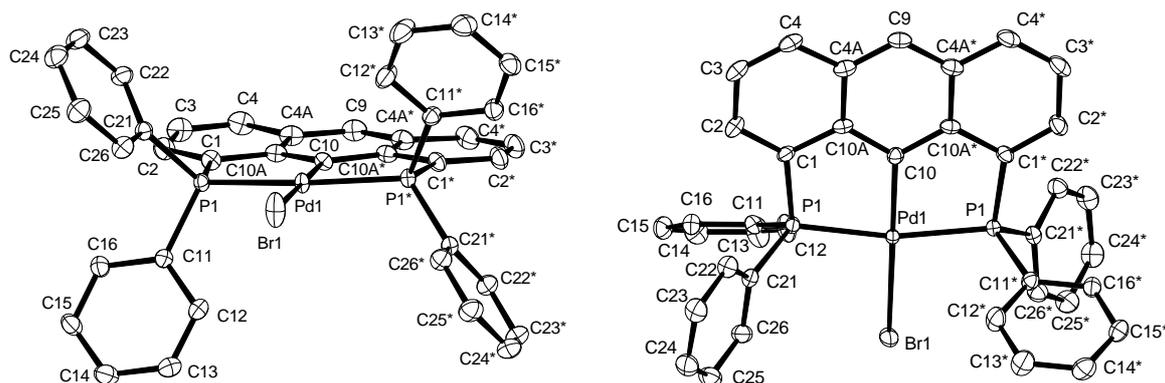
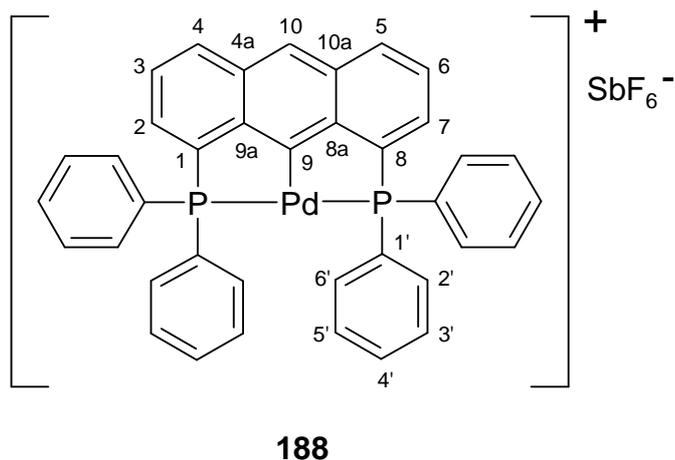


Abb. 86: Molekülstruktur von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)-bromid **21** (Ansicht von vorne und von oben).

### 6.3.3 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)hexafluoroantimonat (**188**)



In einem Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 26,5 mg (0.04 mmol) 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** und 15 mg (0.04 mmol) Silberhexafluoroantimonat **182** eingewogen. Durch starkes Rühren wurden die Feststoffe vermengt und anschließend im Argongegenstrom 5 ml THF (abs., arg.) zugegeben. Die entstandene braune Suspension wurde unter Rühren für 70 Minuten auf 70 °C erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe der Suspension nach olivgrün. Die Suspension wurde über eine sekurierte und mit Cellite ausgestattete Fritte filtriert. Das klare Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde auf diese Weise als hellgrünes Pulver mit einer Ausbeute von 19 mg (54 % d. Th.) erhalten.

Analysenergebnisse:

$C_{38}H_{27}P_2PdSbF_6$  (887.75 g/mol)

MS (ESI,  $CH_2Cl_2$ ):  $m/z$  651 [ $M^+$ ] (ohne  $SbF_6^-$ );

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3047$  (w), 1564 (w), 1480 (m), 1435 (s), 1098 (s), 870 (m), 745 (m), 692 (s), 657 (s)  $cm^{-1}$ ;

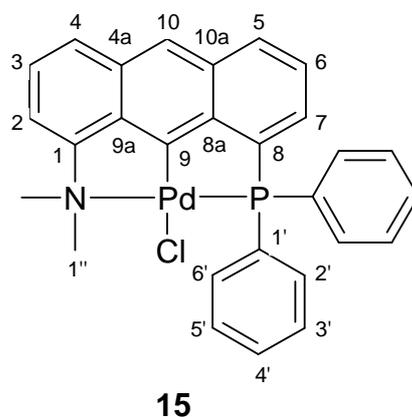
HRMS (ESI): berechnet für  $C_{38}H_{27}P_2Pd$  (Kation): 651.062200 u; gefunden: 651.06302 u;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_8]$ Tetrahydrofuran, 27 °C):  $\delta = 46.11$  (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.47$  (t,  $^5J_{H,P} = 2.8$  Hz, 1H; 10-H), 8.23 (d,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 2H; 4/5-H), 7.79 (m (überlagert), 2H; 2/7-H), 7.77 (m (überlagert), 8H; 2'/6'-H), 7.64 (m (überlagert), 2H; 3/6-H), 7.62 (m (überlagert), 4H; 4'-H), 7.55 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 155.34$  (s, s; 9-C), 147.07 (s, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 41$  Hz; 8a/9a-C), 134.56 (s, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 47$  Hz; 1/8-C), 133.42 (d, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 14$  Hz; 2'/6'-C), 133.12 (d, s; 4/5-C), 133.08 (s, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 19$  Hz; 4a/10a-C), 132.99 (d, s; 2/7-C), 132.64 (d, s; 4'-C), 130.13 (d, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 10$  Hz; 3'/5'-C), 129.65 (s, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 46$  Hz; 1'-C), 126.92 (d, "t",  $\Sigma ^nJ_{C,P} = 9$  Hz; 3/6-C), 125.37 (d, s; 10-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelationspektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid **46** [31, 34].

**6.3.4 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (15)**

In einem Schlenkgefäß (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 40.3 mg (0.1 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 37.9 mg

(0.1 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 4 ml konz. Essigsäure (arg.) versetzt. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur vorkoordiniert. Dabei trat eine Farbänderung von orange nach rot auf. Die rote Suspension wurde für 48 Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei sich eine schwarze Lösung bildete. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung im Argongegenstrom mit 8 ml dest. Wasser (arg.) versetzt. Dabei fiel ein feiner gelber Niederschlag aus. Nach Zugabe von etwas Natriumhydroxid im Argongegenstrom bildete sich ein großflockiger Niederschlag, der sich leicht über eine P3-Schutzgasfritte filtrieren ließ. Der abfiltrierte gelbliche Feststoff wurde 2 mal mit je 5 ml dest. Wasser (arg.) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** konnte auf diese Weise als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 40.4 mg (74 % d. Th.) erhalten werden. Der Feststoff wurde in einem *n*-Heptan/Toluol-Gemisch (arg., abs.) mit einem Verhältnis von 1 zu 1 umkristallisiert und fiel bei -20 °C in Form von gelben Kristallen aus, die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Analysenergebnisse:

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>ClNPPd (546.34 g/mol)

Schmelzpunkt: konnte bis 280 °C nicht beobachtet werden;

Zersetzungstemperatur: 227 °C (langsame Zersetzung ab 227 °C);

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 545 (74) [M<sup>+</sup> mit <sup>35</sup>Cl und <sup>106</sup>Pd, Isotopenmuster wie berechnet], 510 (62) [M<sup>+</sup>-Cl], 496 (11), 495 (9) [M<sup>+</sup>-Cl-CH<sub>3</sub>], 494 (15), 493 (10), 326 (9) [M<sup>+</sup>-Cl-2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-2CH<sub>3</sub>], 310 (24), 309 (15), 292 (18), 283 (14), 281 (15) [M<sup>+</sup>-Cl-N-P-2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-2CH<sub>3</sub>], 219 (20), 218 (100), 217 (16), 216 (17);

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3049 (m), 3002 (w), 2968 (w), 2920 (m), 2832 (w), 1615 (w), 1542 (m), 1481 (m), 1435 (s), 1100 (s), 862 (m), 764 (s), 743 (s), 691 (s) cm<sup>-1</sup>;

Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>ClNPPd: C 61.65, H 4.21, N 2.56, P 5.68; gefunden: C 61.52, H 4.37, N 2.52, P 5.73

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 56.29 (s) ppm;

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 8.21 (d, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.7 Hz, 1H; 10-H), 8.08 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 3.6 Hz, 1H; 5-H), 7.97 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.4 Hz, 4H; 2'/6'-H), 7.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H; 4-H), 7.71 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 10.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.7 Hz, 1H; 7-H), 7.58 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> =

3.0 Hz, 1H; 6-H), 7.53 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H; 3-H), 7.51 (m, 2H; 4'-H), 7.50 (m, 1H; 2-H), 7.46 (m, 4H; 3'/5'-H), 3.44 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 2.4$  Hz, 6H; 1''-H) ppm;

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (600 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.21$  (s, 1H; 10-H), 8.08 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1H; 5-H), 7.97 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.91 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 1H; 4-H), 7.71 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$  Hz, 1H; 7-H), 7.58 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 1H; 6-H), 7.53 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H; 3-H), 7.51 (m, 2H; 4'-H), 7.50 (m, 1H; 2-H), 7.46 (m, 4H; 3'/5'-H), 3.44 (s, 6H; 1''-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 163.97$  (s, s; 9-C), 158.48 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 2.8$  Hz; 1-C), 143.80 (s, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 38$  Hz; 8a-C), 139.74 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 53$  Hz; 8-C), 138.40 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 9a-C), 133.86 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 12$  Hz; 2'/6'-C), 133.80 (s, s; 4a-C), 132.57 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 19$  Hz; 10a-C), 131.58 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 48$  Hz; 1'-C), 131.54 (d, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 3$  Hz; 4'-C), 131.10 (d, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 3$  Hz; 5-C), 130.59 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 1$  Hz; 7-C), 129.11 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 11$  Hz; 3'/5'-C), 127.66 (d, s; 4-C), 127.06 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9$  Hz; 6-C), 126.78 (d, s; 3-C), 119.75 (d, s; 10-C), 116.66 (d, s; 2-C), 51.70 (q, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3$  Hz; 1''-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

Kristallstruktur (weitere Daten befinden sich im Anhang)

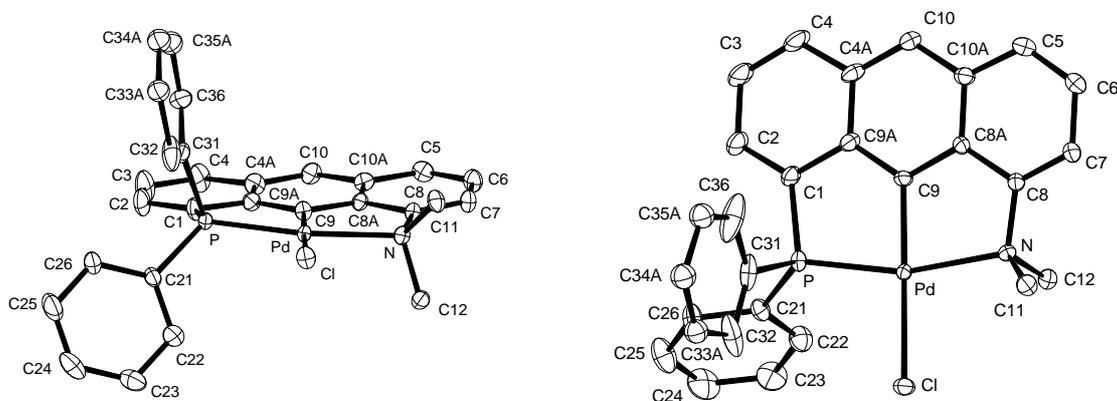
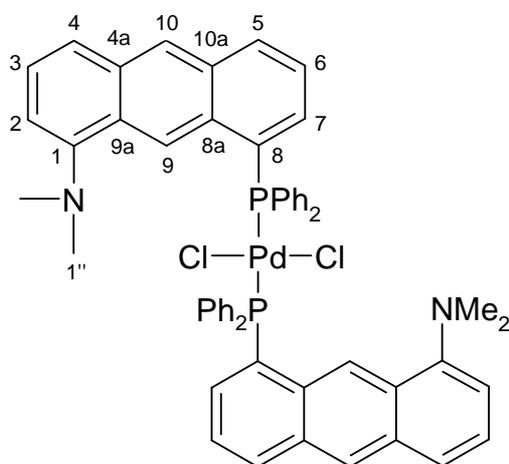


Abb. 76: Molekülstruktur von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** (Ansicht von vorne und von oben).

### 6.3.5 Bildung des Bis(1-dimethylamin-8-diphenylphosphinoanthracen)palladium(II)-chlorids (176b)



**176b**

In einem Schlenkgefäß (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 40.3 mg (0.1 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 37.9 mg (0.1 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 4 ml konz. Essigsäure (arg.) versetzt. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur vorkoordiniert. Dabei trat eine Farbänderung von orange nach rot auf. Mit einer Pipette wurde im Argongegenstrom eine Probe des Reaktionsgemischs entnommen und diese NMR- sowie massenspektroskopisch untersucht.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die folgende Zusammensetzung:

94 % Bis(1-dimethylamin-8-diphenylphosphinoanthracen)palladium(II)chlorid **176b**

6 % 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**

$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (988.28 g/mol)

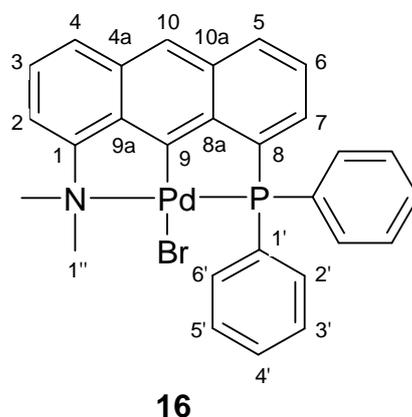
**MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 545 (52) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NP}$  mit  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{106}\text{Pd}$ , Isotopenmuster wie berechnet], 405 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{Pd} - \text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{NP}$ ], 218 (82);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 19.6$  (s) ppm;

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 10.24$  (s, 2H; 9-H), 8.47 (s, 2H; 10-H), 8.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ , 2H; 5-H), 7.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H; 4-H), 7.55 – 7.40 (m, 12H; 3/6-H, Phenyl-H), 7.00 – 6.78 (m, 16H; 2/7-H, Phenyl-H), 2.44 (s, 12H; 1''-H) ppm.

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte durch H,H-COSY-Messungen sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** und 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8**.

### 6.3.6 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)bromid (**16**)



In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 20 mg (0.05 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 25 mg (0.05 mmol) Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 2 ml konz. Essigsäure (arg.) versetzt. Die gelbliche Suspension wurde für 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei schon nach 30 Minuten eine Farbänderung nach rot eintrat. Die rote Suspension wurde für 73 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension im Argongegenstrom mit 20 ml dest. Wasser (arg.) sowie etwas festem Natriumhydroxid versetzt und filtriert. Der abfiltrierte gelbliche Feststoff wurde 2 mal mit je 3 ml dest. Wasser (arg.) gewaschen und in *iso*-Propanol umkristallisiert. 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)bromid **16** wurde auf diese Weise als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 26 mg (88 % d. Th.) erhalten.

#### Analysenergebnisse:

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{BrNPPd}$  (590.80 g/mol)

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 589 (50) [ $M^+$  mit  $^{79}\text{Br}$  und  $^{106}\text{Pd}$ , Isotopenmuster wie berechnet], 510 (100) [ $M^+-\text{Br}$ ], 495 (39) [ $M^+-\text{Br}-\text{CH}_3$ ], 362 (12), 310 (31), 309 (16), 295 (10), 283 (18), 281 (15) [ $M^+-\text{Br}-\text{P}-\text{N}-2\text{C}_6\text{H}_5-2\text{CH}_3$ ], 255 (12), 247 (10), 218 (38), 217 (12), 216 (12), 207 (11), 183 (12);

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w), 2999 (w), 2969 (w), 2919 (w), 2834 (w), 2801 (w), 1613 (w), 1540 (m), 1480 (m), 1434 (s), 1101 (s), 765 (s), 692 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

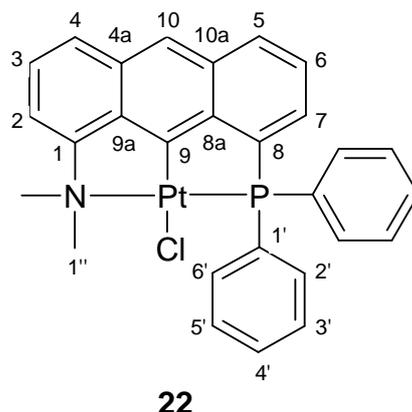
**Elementaranalyse** (%) berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{BrNPPd}$ : C 56.92, H 3.89, N 2.37, P 5.25; gefunden: C 57.08, H 3.84, N 2.33, P 5.32;

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (162 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 58.36 (s) ppm;

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 8.23 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 4$  Hz, 1H; 10-H), 8.08 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz,  $^5J_{\text{H,P}} = 4$  Hz, 1H; 5-H), 7.97 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 12$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1$  Hz, 4H; 2'/6'-H), 7.92 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1$  Hz, 1H; 4-H), 7.67 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 17$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1$  Hz, 1H; 7-H), 7.58 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 12$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5$  Hz, 1H; 6-H), 7.54 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7$  Hz, 1H; 3-H), 7.51 (m, 1H; 2-H), 7.47 (m, 2H; 4'-H), 7.44 (m, 4H; 3'/5'-H), 3.50 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 2$  Hz, 6H; 1''-H) ppm;

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 165.09 (s, s; 9-C), 158.26 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.0$  Hz; 1-C), 143.57 (s, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 38.2$  Hz; 8a-C), 140.30 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 53.3$  Hz; 8-C), 138.34 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.0$  Hz; 9a-C), 134.10 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 12.1$  Hz; 2'/6'-C), 133.91 (s, s; 4a-C), 132.61 (s, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 20.1$  Hz; 10a-C), 131.67 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 49.3$  Hz; 1'-C), 131.58 (d, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 2$  Hz; 4'-C), 131.05 (d, d,  $^4J_{\text{C,P}} = 2.0$  Hz; 5-C), 130.58 (d, s; 7-C), 129.03 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 11.1$  Hz; 3'/5'-C), 127.66 (d, s; 4-C), 127.14 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.1$  Hz; 6-C), 126.82 (d, s; 3-C), 119.90 (d, s; 10-C), 116.79 (d, s; 2-C), 52.77 (q, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.0$  Hz; 1''-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**.

6.3.7 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorid (**22**)

In einem Schlenkgefäß (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 40 mg (0.1 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 47 mg (0.1 mmol) Bis(benzonitril)platin(II)chlorid **192** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 4 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde für 3 Tage bei 80 °C gerührt, wobei sich eine grün-braune Suspension bildete. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension im Argongegenstrom mit 50 ml dest. Wasser (arg.) versetzt und der sehr feine gelbe Niederschlag mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und durch Abkondensieren des Lösungsmittels bis zur Trockne eingengt. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und mittels NMR- und Massenspektroskopie analysiert.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die folgende Zusammensetzung:

- 11 % 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylplatin(II)chlorid **22**
- 65 % Komplex **193** ("L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>";  $\delta = 28.5$  (s) ppm; vgl. Kap. 3.13 und **176b**, Kap. 3.17)
- 11 % nicht identifizierte Substanz ( $\delta = 10.2$  (s) ppm)
- 13 % nicht identifizierte Substanz ( $\delta = 1.2$  (s) ppm)

$C_{28}H_{23}ClNPt$  (635.00 g/mol)

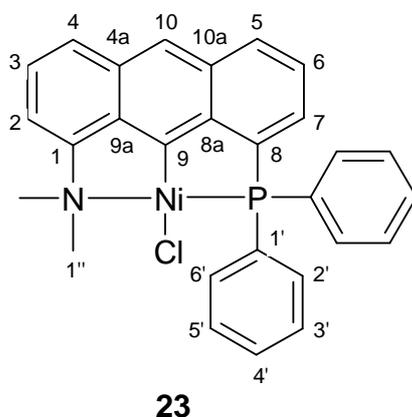
**MS** (EI, 70 eV): m/z (%): 634 (74) [ $M^+$  mit  $^{35}Cl$  und  $^{195}Pt$ , Isotopenmuster wie berechnet], 599 (29) [ $M^+-Cl$ ], 597 (100), 584 (16) [ $M^+-Cl-CH_3$ ], 583 (16), 582 (20), 581 (16), 580 (14), 428 (15), 427 (18), 426 (16), 281 (18), 260 (17), 221 (15);

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_6]Aceton$ , 27 °C):  $\delta = 46.7$  (s) ppm;

$^1H$  NMR (300 MHz,  $[D_6]Aceton$ , 27 °C):  $\delta = 8.28$  (d,  $^5J_{H,P} = 2.3$  Hz, 1H; 10-H), 8.13 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.8$  Hz,  $^5J_{H,P} = 2.6$  Hz, 1H; 5-H), 8.05 (ddd,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz,  $^3J_{H,P} = 12.6$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.7$  Hz, 4H; 2'/6'-H), 7.95 (d,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz, 1H; 4-H), 7.75 (ddd,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz,  $^3J_{H,P} = 14.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.8$  Hz, 1H; 7-H), 7.64 – 7.61 (m, 1H; 6-H), 7.61 – 7.59 (m, 1H; 3-H), 7.59 – 7.55 (m, 2H; 4'-H), 7.55 – 7.53 (m, 1H; 2-H), 7.53 – 7.50 (m, 4H; 3'/5'-H), 3.52 (d,  $^4J_{H,P} = 2.6$  Hz, 6H; 1''-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**.

### 6.3.8 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorid (**23**)



In einem Schlenkgefäß (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 40 mg (0.1 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 13.5 mg (0.1 mmol) Nickel(II)chlorid **195** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 3 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis eine klare gelbe Lösung entstand. Diese wurde für 5 Tage bei 110 °C gerührt, wobei sich die Lösung braun färbte. Anschließend wurde das braune Reaktionsgemisch für weitere 13 Tage bei 130 °C gerührt. Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufs wurden während dieser Zeit Proben entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die

Suspension im Argongegenstrom mit 40 ml dest. Wasser (arg.) versetzt, mit einem Heberschlauch in eine Schutzgasfritte überführt und filtriert. Der braune Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und mittels NMR- und Massenspektroskopie analysiert. Auf diese Weise wurden 24.4 mg des Rohprodukts als braunes Pulver erhalten. 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorid **23** konnten in diesem mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie mit einem Anteil von 68 % nachgewiesen werden. Bezogen auf die Menge des erhaltenen Rohprodukts ergibt sich damit eine Ausbeute von 33 % der Theorie.

#### Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die folgende Zusammensetzung:

68 % 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorid **23**

32 % 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8**

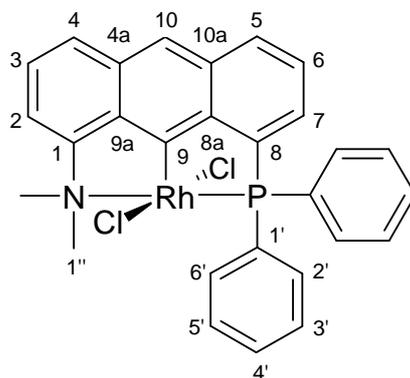
$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{ClNNiP}$  (498.62 g/mol)

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 497 [ $\text{M}^+$ ], 447 [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3$ ];

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 51.8$  (s) ppm;

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 8.17$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$  Hz, 1H; 5-H), 8.09 (d,  $^5J_{\text{H,P}} = 3.0$  Hz, 1H; 10-H), 8.01 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 11.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 4H; 2'/6'-H), 7.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz, 1H; 4-H), 7.84 – 7.65 (m, 1H; 7-H), 7.63 – 7.25 (m, 9H; 6-, 3-, 2-, 4'-, 3'/5'-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**. Das Signal des 1''-H wird von dem Signal des Lösemittels überdeckt und konnte somit nicht gefunden werden. Die Auswertung der Signale wurde zudem durch Verunreinigungen erschwert.

6.3.9 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylrhodium(III)dichlorid (**25**)**25**

In einem Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 15 mg (0.04 mmol) 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphinoanthracen **8** und 10 mg (0.04 mmol) Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 5 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) versetzt. Die hellbraune Suspension wurde 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für weitere 90 Stunden unter Rühren auf 85 °C erwärmt, wobei sich die Suspension grün-braun färbte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension durch Abdampfen des Lösungsmittels bis zur Trockne eingengt. Der grün-braune Feststoff (16 mg) wurde mittels NMR- und Massenspektroskopie analysiert. Aufgrund einer Zersetzung der Probe während der Messung konnten jedoch keine Ergebnisse aus der Massenspektroskopie-Analyse erhalten werden.

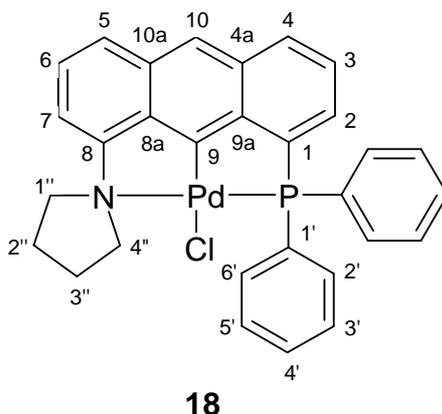
Analysenergebnisse:

$C_{28}H_{23}Cl_2NPRh$  (578.28 g/mol)

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 44.5$  (d,  $^1J_{P,Rh} = 136.6$  Hz) ppm;

$^1H$  NMR (400 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 7.92$  (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^5J_{H,P} = 2.3$  Hz, 1H; 5-H), 7.81 (d,  $^5J_{H,P} = 2.3$  Hz, 1H; 10-H), 7.69 – 7.59 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.59 – 7.53 (m, 1H; 4-H), 7.47 – 7.40 (m, 1H; 7-H), 7.31 – 7.12 (m, 9H; 6-, 3-, 2-, 4'-, 3'/5'-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15** und 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylnickel(II)chlorid **23**. Das Signal des 1''-H wird von dem Signal des *iso*-Propanols überdeckt und konnte somit nicht gefunden werden. Die Auswertung der Signale wurde zudem durch Verunreinigungen erschwert.

6.3.10 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**18**)

In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 50 mg (0.12 mmol) 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidinoanthracen **9** und 45 mg (0.12 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** eingewogen. Durch kräftiges Rühren wurden die Feststoffe vermengt. Im Argongegenstrom wurden 2 ml Essigsäure (arg.) zugegeben und die so entstandene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur vorkoordiniert. Dabei änderte sich die rötlich-braune Farbe der Suspension nicht. Das Reaktionsgemisch wurde nun für 5 Tage unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 ml dest. Wasser (arg.) im Argongegenstrom zu der Reaktionslösung gegeben, wodurch ein feiner gelber Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde im Argongegenstrom mit etwas festem Natriumhydroxid versetzt und der dadurch entstandene großflockige gelbe Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde in 2-Methoxyethanol (abs., arg.) umkristallisiert, mit dest. Wasser (arg.) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **18** konnte auf diese Weise mit einer Ausbeute von 54 mg (79 % d. Th.) in Form kleiner bräunlicher Kristalle erhalten werden, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Analysenergebnisse:

$C_{30}H_{25}ClNPPd$  (572.38 g/mol)

Schmelzpunkt : 276 °C;

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 571 (87) [ $M^+$  mit  $^{35}Cl$  und  $^{106}Pd$ , Isotopenmuster wie berechnet], 536 (57) [ $M^+-Cl$ ], 534 (100), 508 (29) [ $M^+-Cl-2CH_2$ ], 507 (66), 494 (39) [ $M^+-Cl-3CH_2$ ], 322

(17), 310 (23), 309 (13) [ $M^+-Cl-P-2C_6H_5-3CH_2$ ], 293 (15), 291 (22), 290(13), 283 (27), 282 (10), 281 (32), 272 (27), 246 (10), 244 (15), 242 (13), 241 (11), 229 (12), 228 (19), 183 (12); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3047 (m), 2955 (m), 2878 (m), 1613 (w), 1542 (m), 1481 (m), 1436 (s), 1102 (s), 859 (s), 762 (s), 744 (s), 692 (s)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{30}H_{25}ClNPPd$ : C 62.95, H 4.37, N 2.45, P 5.42; gefunden: C 63.11, H 4.31, N 2.41, P 5.48;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta$  = 56.20 (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 8.18 (d,  $^5J_{H,P}$  = 2.7 Hz, 1H; 10-H), 8.08 (ddt,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.7 Hz,  $^5J_{H,P}$  = 3.6 Hz, 1H; 4-H), 7.96 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.88 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 1H; 5-H), 7.69 (ddd,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{H,P}$  = 10.9 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.8 Hz, 1H; 2-H), 7.57 (ddd,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{H,P}$  = 3.0 Hz, 1H; 3-H), 7.51 (m, 2H; 4'-H), 7.47 (m, 1H; 6-H), 7.45 (m, 4H; 3'/5'-H), 7.23 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.6 Hz, 1H; 7-H), 4.52 (m, 2H; 1''/4''-H), 3.62 (m, 2H; 1''/4''-H), 2.35 (m, 2H; 2''/3''-H), 2.29 (m, 2H; 2''/3''-H) ppm;

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 8.18 (s, 1H; 10-H), 8.08 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz, 1H; 4-H), 7.96 (m, 4H; 2'/6'-H), 7.88 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz, 1H; 5-H), 7.69 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 0.8 Hz, 1H; 2-H), 7.57 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.4 Hz,  $^3J_{H,H}$  = 6.8 Hz, 1H; 3-H), 7.51 (m, 2H; 4'-H), 7.47 (m, 1H; 6-H), 7.45 (m, 4H; 3'/5'-H), 7.23 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.3 Hz, 1H; 7-H), 4.52 (m, 2H; 1''/4''-H), 3.62 (m, 2H; 1''/4''-H), 2.35 (m, 2H; 2''/3''-H), 2.29 (m, 2H; 2''/3''-H) ppm;

$^{13}C$  NMR (151 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta$  = 164.25 (s, s; 8-C), 143.7 (s, s; 9a-C), 139.8 (s, s; 1-C), 139.3 (s, s; 8a-C), 133.89 (d, d,  $^2J_{C,P}$  = 12 Hz; 2'/6'-C), 133.7 (s, s; 10a-C), 132.4 (s, s; 4a-C), 131.8 (s, s; 1'-C), 131.50 (d, d,  $^4J_{C,P}$  = 2 Hz; 4'-C), 131.01 (d, d,  $^4J_{C,P}$  = 2 Hz; 4-C), 130.48 (d, d,  $^2J_{C,P}$  = 1 Hz; 2-C), 129.08 (d, d,  $^3J_{C,P}$  = 11 Hz; 3'/5'-C), 127.14 (d, s; 5-C), 127.012 (d, d,  $^3J_{C,P}$  = 9 Hz; 3-C), 127.010 (d, s; 6-C), 119.48 (d, s; 10-C), 117.29 (d, s; 7-C), 62.23 (t, d,  $^3J_{C,P}$  = 2 Hz; 1''/4''-C), 25.58 (t, d,  $^4J_{C,P}$  = 1.5 Hz; 2''/3''-C) ppm;

für C-Atom 9-C konnte kein Signal gefunden werden;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**.

Kristallstruktur (weitere Daten befinden sich im Anhang)

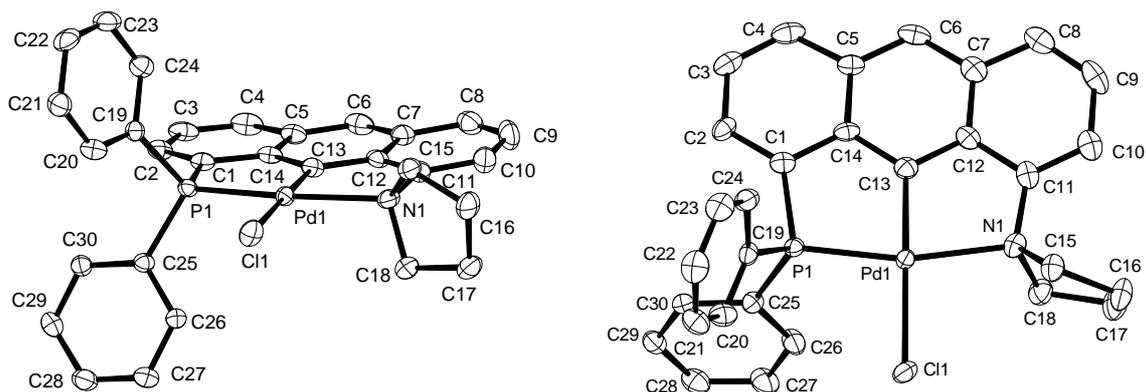
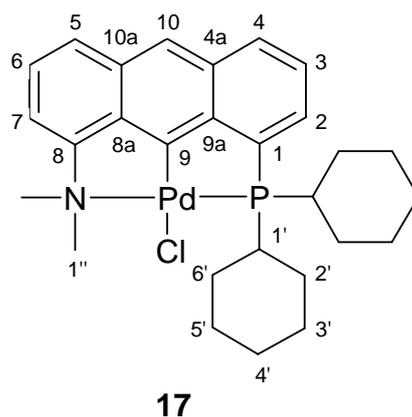


Abb. 78: Molekülstruktur von 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthryl-palladium(II)chlorid **18** (Ansicht von vorne und von oben).

### 6.3.11 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (**17**)



In einem Schlenkgefäß (100 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 113.3 mg (0.27 mmol) 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** und 104 mg (0.27 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid **172** eingewogen. Durch kräftiges Rühren wurden die Feststoffe vermengt. Im Argongegenstrom wurde 5 ml Essigsäure (arg.) zu dem Gemenge gegeben. Die entstandene rote Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das rote Reaktionsgemisch für 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Dabei änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches und es entstand eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden im Argongegenstrom 50 ml dest. Wasser (arg.) und etwas Natriumhydroxid zugegeben. Der ausgefallene dunkelbraune Feststoff wurde über eine Schutzgasfritte filtriert und noch zwei

mal mit etwas dest. Wasser (arg.) und Methanol gewaschen. 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **17** wurde so als bräunliches Pulver mit einer Ausbeute von 74 mg (49 % d. Th.) erhalten.

#### Analysenergebnisse:

$C_{28}H_{35}ClNPPd$  (558,44 g/mol)

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 557 (75) [ $M^+$  mit  $^{35}Cl$  und  $^{106}Pd$ , Isotopenmuster wie berechnet], 522 (30) [ $M^+-Cl$ ], 439 (100) [ $M^+-Cl-C_6H_{11}$ ], 361 (13), 357 (29), 356 (25) [ $M^+-Cl-2C_6H_{11}$ ], 342 (15), 341 (13) [ $M^+-Cl-C_6H_{11}-CH_3$ ], 340 (13), 250 (18), 249 (11), 246 (11), 236 (26), 235 (24) [ $M^+-Cl-2C_6H_{11}-CH_3-Pd$ ], 234 (24), 218 (30) [ $M^+-Cl-2C_6H_{11}-P-Pd-H$ ], 207 (10), 204 (11);  
IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3049$  (w), 3000 (w), 2923 (s), 2849 (s), 2782 (m), 1614 (m), 1544 (m), 1462 (s), 1446 (s), 1309 (m), 887 (m), 851 (m), 766 (m), 740 (m)  $cm^{-1}$ ;

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{28}H_{35}ClNPPd$ : C 60.23, H 6.27, N 2.51, P 5.56; gefunden: C 60.32, H 6.24, N 2.43, P 5.47;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta = 82.32$  (s) ppm;

$^1H$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.11$  (d,  $^5J_{H,P} = 2.4$  Hz, 1H; 10-H), 8.01 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz,  $^5J_{H,P} = 3.3$  Hz, 1H; 4-H), 7.86 (dt,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz, 1H; 5-H), 7.61 (ddd,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^3J_{H,P} = 9.0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.7$  Hz, 1H; 2-H), 7.51 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^4J_{H,P} = 2.7$  Hz, 1H; 3-H), 7.49 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz, 1H; 6-H), 7.45 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.8$  Hz, 1H; 7-H), 3.35 (d,  $^4J_{H,P} = 2.0$  Hz, 6H; 1''-H), 2.48 (dm,  $^2J_{H,P} = 10.3$  Hz, 2H; 1'-H<sub>ax</sub>), 2.25 (m, 2H; 6'-H<sub>eq</sub>), 1.81 (m, 2H; 5'-H<sub>eq</sub>), 1.77 (m, 2H; 2'-H<sub>eq</sub>), 1.74 (m, 2H; 3'-H<sub>eq</sub>), 1.68 (m, 2H; 4'-H<sub>eq</sub>), 1.66 (m,  $^3J_{H,P} = 6.4$  Hz, 2H; 2'-H<sub>ax</sub>), 1.54 (m,  $^3J_{H,P} = 6.4$  Hz, 2H; 6'-H<sub>ax</sub>), 1.39 (qt,  $^2J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.7$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.7$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>), 2H; 5'-H<sub>ax</sub>), 1.31 (qt,  $^2J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>), 2H; 3'-H<sub>ax</sub>), 1.20 (qt,  $^2J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>eq</sub>), 2H; 4'-H<sub>ax</sub>) ppm;

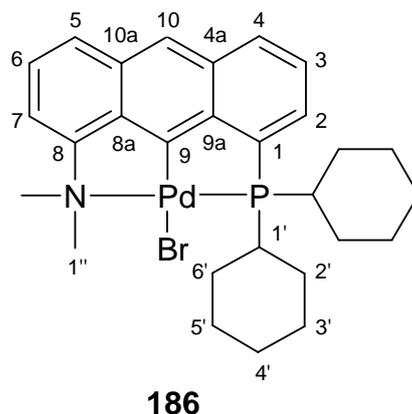
Die Signale von 3'-H<sub>ax</sub> und 5'-H<sub>ax</sub> sind gegenüber den Signalen des  $^1H\{^{31}P\}$  NMR-Spektrums durch eine nicht messbare H,P-Kopplung verbreitert;

$^1H\{^{31}P\}$  NMR (600 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 8.11$  (s, 1H; 10-H), 8.01 (dt,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz, 1H; 4-H), 7.86 (dt,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.6$  Hz, 1H; 5-H), 7.61 (dd,

$^3J_{H,H} = 6.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.7$  Hz, 1H; 2-H), 7.51 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.4$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.76$  Hz, 1H; 3-H), 7.49 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz, 1H; 6-H), 7.45 (dd,  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 0.8$  Hz, 1H; 7-H), 3.35 (s, 6H; 1''-H), 2.48 (tt,  $^3J_{H,H} = 12.3$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.3$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.1$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.1$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>eq</sub>), 2H; 1'-H<sub>ax</sub>), 2.25 (dm, 2H; 6'-H<sub>eq</sub>), 1.81 (m, 2H; 5'-H<sub>eq</sub>), 1.77 (m, 2H; 2'-H<sub>eq</sub>), 1.74 (m, 2H; 3'-H<sub>eq</sub>), 1.68 (m, 2H; 4'-H<sub>eq</sub>), 1.66 (qd,  $^2J_{H,H} = 12.5$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.5$  Hz (Kopplung mit 1'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.5$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.3$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>eq</sub>), 2H; 2'-H<sub>ax</sub>), 1.54 (qd,  $^2J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 1'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.7$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>eq</sub>), 2H; 6'-H<sub>ax</sub>), 1.39 (qt,  $^2J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.7$  Hz (Kopplung mit 6'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.7$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>), 2H; 5'-H<sub>ax</sub>), 1.31 (qt,  $^2J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.7$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 2'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>), 2H; 3'-H<sub>ax</sub>), 1.20 (qt,  $^2J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 4'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 12.8$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>ax</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 3'-H<sub>eq</sub>),  $^3J_{H,H} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 5'-H<sub>eq</sub>), 2H; 4'-H<sub>ax</sub>) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid, 30 °C):  $\delta = 163.46$  (s, s; 9-C), 158.50 (s, d,  $^3J_{C,P} = 2$  Hz; 8-C), 145.22 (s, d,  $^2J_{C,P} = 32$  Hz; 9a-C), 138.45 (s, s; 8a-C), 138.30 (s, d,  $^1J_{C,P} = 40$  Hz; 1-C), 133.68 (s, s; 10a-C), 132.07 (s, d,  $^3J_{C,P} = 17$  Hz; 4a-C), 130.53 (d, d,  $^4J_{C,P} = 2$  Hz; 4-C), 128.77 (d, d,  $^2J_{C,P} = 1$  Hz; 2-C), 127.50 (d, s; 5-C), 126.71 (d, d,  $^3J_{C,P} = 8$  Hz; 3-C), 126.50 (d, s; 6-C), 119.19 (d, s; 10-C), 116.18 (d, s; 7-C), 51.17 (q, d,  $^3J_{C,P} = 2$  Hz; 1''-C), 35.15 (d, d,  $^1J_{C,P} = 24$  Hz; 1'-C), 29.32 (t, d,  $^2J_{C,P} = 3$  Hz; 2'-C), 29.20 (t, d,  $^2J_{C,P} = 1$  Hz; 6'-C), 27.24 (t, d,  $^3J_{C,P} = 14$  Hz; 3'-C), 27.09 (t, d,  $^3J_{C,P} = 12$  Hz; 5'-C), 26.38 (t, d,  $^4J_{C,P} = 1$  Hz; 4'-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **15**.

6.3.12 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)bromid (**186**)

In einem Schlenkgefäß (150 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab, wurden in der Glove-Box 98 mg (0.23 mmol) 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylaminoanthracen **10** und 120 mg (0.24 mmol) Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermischt und im Argongegenstrom mit 8 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die rote Lösung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung nach schwarz-braun eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde für 74 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden im Argongegenstrom 100 ml dest. Wasser (arg.) zugegeben, wodurch ein olivgrüner Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von etwas Natriumhydroxid wurde die Reaktionslösung alkalisch gemacht. Der nun großflockige Feststoff wurde über eine Schutzgasfritte abfiltriert, mit dest. Wasser (arg.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)bromid **186** wurde auf diese Weise als grünes Pulver mit einer Ausbeute von 78 mg (56 % d. Th.) erhalten.

Analysenergebnisse:

$C_{28}H_{35}BrNPPd$  (602.89 g/mol)

Schmelzpunkt : konnte bis 288 °C nicht beobachtet werden;

Zersetzungstemperatur : 288 °C (langsame Zersetzung ab 288 °C);

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 601 (60) [ $M^+$  mit  $^{79}Br$  und  $^{106}Pd$ , Isotopenmuster wie berechnet], 522 (100) [ $M^+-Br$ ], 507 (21) [ $M^+-Br-CH_3$ ], 439 (29) [ $M^+-Br-C_6H_{11}$ ], 433 (15), 357 (14), 356 (11), 342 (11), 340 (11), 260 (11), 250 (15), 236 (21), 235 (20) [ $M^+-Pd-Br-CH_3-2C_6H_{11}$ ], 234 (19), 218 (21), 207 (10), 204 (10);

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3046$  (w), 2927 (s), 2850 (s), 2784 (m), 1615 (m), 1543 (m), 1462 (s), 1447 (s), 1309 (m), 1005 (m), 888 (m), 851 (m), 760 (m), 742 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**Elementaranalyse** (%) berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BrNPPd}$ : C 55.79, H 5.81, N 2.32, P 5.15; gefunden: C 55.66, H 5.75, N 2.28, P 5.08;

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** (121 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 27 °C):  $\delta = 84.33$  (s) ppm;

**$^1\text{H}$  NMR** (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 30 °C):  $\delta = 8.12$  (d,  $^5\text{J}_{\text{H,P}} = 2.5$  Hz, 1H; 10-H), 8.00 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{H,P}} = 3.3$  Hz, 1H; 4-H), 7.84 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; 5-H), 7.70 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 9.0$  Hz, 1H; 2-H), 7.55 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H; 7-H), 7.49 (ddd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{H,P}} = 2.6$  Hz, 1H; 3-H), 7.46 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 1H; 6-H), 3.38 (d,  $^4\text{J}_{\text{H,P}} = 1.9$  Hz, 6H; 1''-H), 2.56 (m, 2H; 1'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.26 (m, 2H; 6'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.79 (m, 2H; 5'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.78 (m, 2H; 2'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.73 (m, 2H; 3'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.71 (m, 2H; 6'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.67 (m, 2H; 2'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.66 (m, 2H; 4'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.39 (m, 2H; 5'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.32 (m, 2H; 3'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.20 (m, 2H; 4'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ) ppm;

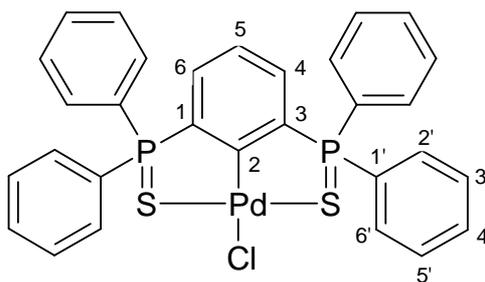
**$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR** (600 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 30 °C):  $\delta = 8.12$  (s, 1H; 10-H), 8.00 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; 4-H), 7.84 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; 5-H), 7.70 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 1H; 2-H), 7.55 (d,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H; 7-H), 7.49 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 1H; 3-H), 7.46 (dd,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1H; 6-H), 3.38 (s, 6H; 1''-H), 2.56 (tt,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz (Kopplung mit 2'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz (Kopplung mit 6'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz (Kopplung mit 2'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.1$  Hz (Kopplung mit 6'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2H; 1'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.26 (m, 2H; 2'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.79 (m, 2H; 5'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.78 (m, 2H; 2'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.73 (m, 2H; 3'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.71 (m, 2H; 6'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.67 (m, 2H; 2'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.66 (m, 2H; 4'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 1.39 (qt,  $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 5'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 6'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 4'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 6'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 4'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2H; 5'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.32 (qt,  $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 3'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 2'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 4'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 2'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 4'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2H; 3'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 1.20 (qt,  $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 4'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 3'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 13.0$  Hz (Kopplung mit 5'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 3'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ),  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 3.5$  Hz (Kopplung mit 5'- $\text{H}_{\text{eq}}$ ), 2H; 4'- $\text{H}_{\text{ax}}$ ) ppm;

**$^{13}\text{C}$  NMR** (151 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 30 °C):  $\delta = 166.13$  (s, d,  $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 2.6$  Hz; 9-C), 159.32 (s, d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz; 8-C), 145.65 (s, d,  $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 32.7$  Hz; 9a-C), 139.70 (s, d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 42.2$  Hz; 1-C), 139.04 (s, d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz; 8a-C), 134.56 (s, s; 10a-C), 132.86 (s, d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 17.5$  Hz; 4a-C), 130.97 (s, d,  $^4\text{J}_{\text{C,P}} = 2.3$  Hz; 4-C), 129.16 (d, d,  $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 1.0$  Hz; 2-C), 127.83 (d, s; 5-C), 127.05 (d, d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 8.0$  Hz; 3-C), 126.88 (d, s; 6-C), 119.53 (d, s; 10-C), 116.76 (d, s; 7-C), 51.59 (q, d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}} = 2.6$  Hz; 1''-C), 35.93 (d, d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 24.7$  Hz; 1'-C), 29.97 (t, d,  $^2\text{J}_{\text{C,P}} = 2.9$  Hz; 6'-C),

29.74 (t, s; 2'-C), 27.76 (t, d,  $^3J_{C,P} = 13.8$  Hz; 5'-C), 27.61 (t, d,  $^3J_{C,P} = 11.8$  Hz; 3'-C), 26.91 (t, d,  $^4J_{C,P} = 1.0$  Hz; 4'-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1-Dicyclohexylphosphino-8-dimethylamino-9-anthrylpalladium(II)chlorid **17**.

### 6.3.13 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid (**19**)



**19**

In einem Schlenkgefäß, ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 202 mg (0.4 mmol) 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** eingewogen. Der Feststoff wurde in der Glove-Box mit 10 ml 2-Methoxyethanol und 151 mg (0.4 mmol) Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid **172** versetzt. Die entstandene ockerfarbene Suspension wurde für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Schlenk-Kolben wurde im Argongegenstrom mit einem sekurierten Rückflusskühler ausgestattet und die Suspension 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Hierbei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung zu einem dunklen Braun. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der braune Feststoff wurde zwei mal mit je 1 ml kaltem 2-Methoxyethanol gewaschen. Die Umkristallisation erfolgte in Chlorbenzol (abs., arg.), wobei 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19** bei Raumtemperatur in Form von kleinen gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 176 mg (68 % d. Th.) ausfiel. Die Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

#### Analysenergebnisse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClP}_2\text{PdS}_2$  (651.46 g/mol)

Schmelzpunkt: konnte bis 340 °C nicht beobachtet werden;

Zersetzungstemperatur: konnte bis 340 °C nicht beobachtet werden;

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 650 (7) [ $M^+$  mit  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{106}\text{Pd}$ , Isotopenmuster wie berechnet], 615 (100) [ $M^+-\text{Cl}$ ], 511 (11), 510 (30), 509 (11) [ $M^+-2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ], 478 (27), 477 (20) [ $M^+-\text{Cl}-\text{Pd}-\text{S}$ ], 446 (18), 369 (14), 257 (14), 217 (16), 185 (13), 184 (13), 183 (56) [ $M^+-\text{Cl}-\text{Pd}-2\text{S}-\text{P}-3\text{C}_6\text{H}_5$ ], 110 (12);

**MS** (ESI,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  615 [ $M^+-\text{Cl}$ ];

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3085$  (w), 3053 (w), 3033 (w), 1584 (w), 1557 (m), 1534 (m), 1479 (m), 1435 (s), 1099 (s), 810 (m), 745 (s), 704 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**Elementaranalyse** (%) berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClP}_2\text{PdS}_2$ : C 55.29, H 3.53, P 9.52, S 9.86; gefunden: C 55.12, H 3.46, P 9.60, S 9.88;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 55.28$  (s) ppm;

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 7.77$  (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.61 (dtt,  $^5J_{\text{H,P}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz, 4H; 4'-H), 7.51 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.00 (m, 3H; 4/6-H, 5-H) ppm;

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 7.77$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.61 (tt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz, 4H; 4'-H), 7.51 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.00 (s, 3H; 4/6-H, 5-H) ppm;

$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 172.23$  (s, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 26.2$  Hz; 2-C), 148.22 (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 106$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 17.5$  Hz; 1/3-C), 133.62 (d, dd,  $^2J_{\text{C,P}} = 15.7$  Hz,  $^4J_{\text{C,P}} = 3.6$  Hz; 4/6-C), 132.98 (d, s; 4'-C), 132.61 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 11.3$  Hz; 2'/6'-C), 129.50 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 81$  Hz; 1'-C), 129.12 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 13.1$  Hz; 3'/5'-C), 121.86 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 11$  Hz; 5-C) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelations-spektroskopie.

**Kristallstruktur** (weitere Daten befinden sich im Anhang)

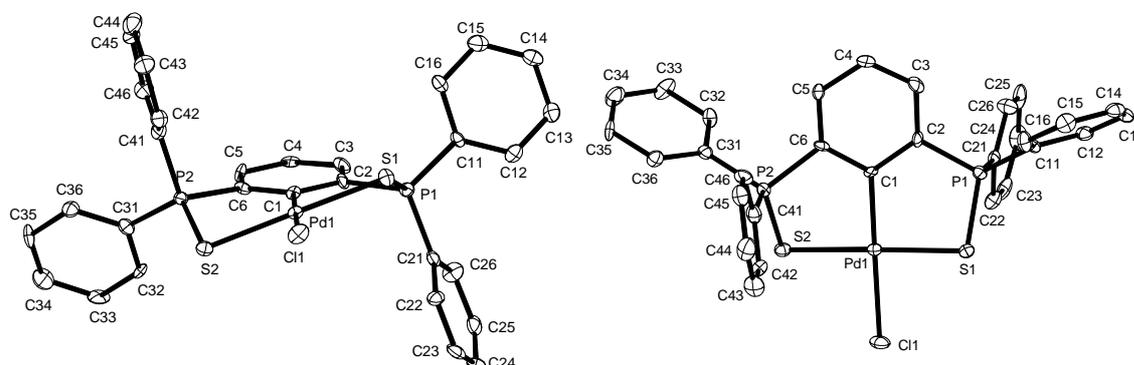
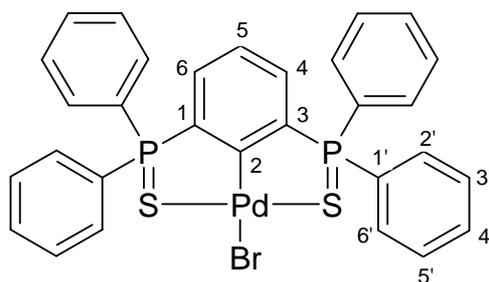


Abb. 83: Molekülstruktur von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid **19** (Ansicht von vorne und von oben).

**6.3.14 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)bromid (184)****184**

In einem Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 101 mg (0.2 mmol) 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 99 mg (0.2 mmol) Kaliumtetrabromopalladat(II) **185** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermengt und im Argongegenstrom mit 5 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die entstandene dunkelrot-braune Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur vorkoordiniert, wobei aber keine Farbänderung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei bildete sich eine ockerfarbene Suspension. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels eines Heberschlauchs in eine Schutzgasfritte überführt und der gelb-braune Feststoff der Suspension abfiltriert. Der Feststoff wurde 2 mal mit je 1 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenyl-palladium(II)bromid **184** wurde auf diese Weise als gelbes Pulver mit einer Ausbeute von 99 mg (71 % d. Th.) erhalten.

Analysenergebnisse:

$C_{30}H_{23}BrP_2PdS_2$  (695.92 g/mol)

Schmelzpunkt (DSC): 370 °C;

Zersetzungstemperatur (DSC): 380 °C (langsame Zersetzung ab 380 °C);

MS (ESI,  $CH_2Cl_2$ ): m/z 615 [ $M^+ - Br$ ];

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 1584 (w), 1556 (w), 1535 (m), 1480 (m), 1436 (s), 1101 (s), 809 (m), 747 (s), 703 (s)  $cm^{-1}$ ;

HRMS (ESI): berechnet für  $C_{30}H_{23}P_2PdS_2$  (Kation): 614.975046 u; gefunden: 614.97578 u;

$^31P\{^1H\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta$  = 59.40 (s) ppm;

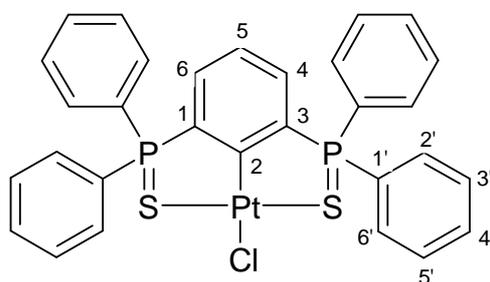
$^1\text{H NMR}$  (600 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 7.76$  (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.60 (dtt,  $^5J_{\text{H,P}} = 1.8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$  Hz, 4H; 4'-H), 7.50 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.06 (m, 2H; 4/6-H), 7.03 (m, 1H; 5-H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz, [D]Chloroform, 30 °C):  $\delta = 175.08$  (s, t,  $^2J_{\text{C,P}} = 27$  Hz; 2-C), 147.63 (s, dd,  $^1J_{\text{C,P}} = 106$  Hz,  $^3J_{\text{C,P}} = 18$  Hz; 1/3-C), 133.55 (d, dd,  $^2J_{\text{C,P}} = 16$  Hz,  $^4J_{\text{C,P}} = 4$  Hz; 4/6-C), 132.98 (d, s; 4'-C), 132.55 (d, d,  $^2J_{\text{C,P}} = 11$  Hz; 2'/6'-C), 129.48 (s, d,  $^1J_{\text{C,P}} = 80 \pm 1$  Hz; 1'-C), 129.17 (d, d,  $^3J_{\text{C,P}} = 13$  Hz; 3'/5'-C), 122.02 (d, t,  $^3J_{\text{C,P}} = 12$  Hz; 5-C) ppm;

Mehrere Signale sind ABX-Spinsysteme (A,B =  $^{31}\text{P}$ ) mit kleinen  $J_{\text{C,P}}$  und  $J_{\text{C,P}'}$ -Kopplungen, die in der Größenordnung der  $J_{\text{P,P}}$ -Kopplung liegen  $\Rightarrow$  Spektren 2. Ordnung. Eine genaue Analyse wird zusätzlich durch Isotopenshifts erschwert.

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgte mit Hilfe von CH-Korrelationspektroskopie sowie durch Vergleich mit den Spektren von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid **19**.

### 6.3.15 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid (**26**)



**26**

In einem evakuierten und mit Argon gefüllten Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden 100 mg (0.2 mmol) 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 82 mg (0.2 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) **198** eingewogen. Das Reaktionsgefäß wurde noch einmal mit den enthaltenen Feststoffen vorsichtig evakuiert und mit Argon geflutet. Durch starkes Rühren wurden die Feststoffe vermengt und im Argongegenstrom mit 5 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur vorkoordiniert, wobei aber keine Farbänderung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei bildete sich eine gelbliche Suspension. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels eines Heberschlauchs in eine Schutzgasfritte überführt und der

gelbe Feststoff der Suspension abfiltriert. Der Feststoff wurde mit 1 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Eine Analyse des Rohproduktes erfolgte mittels NMR- und Massen-Spektroskopie (vgl. Kap. 3.14). Eine Aussage zu der Zusammensetzung der Probe konnte jedoch mit Hilfe der Massen-Spektroskopie wegen des geringen Dampfdrucks der Probe nicht gemacht werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) zeigte die Probe zwei Signale bei  $\delta = 35.2$  und 50.4 ppm im Verhältnis von 1 zu 2. Das Signal bei  $\delta = 35.2$  ppm wurde dem Dimer **199** (vgl. Kap. 6.3.16) zugeordnet. Wegen der unvollständigen Umsetzung zu dem gewünschten Produkt, wurde das gelbe Rohprodukt erneut mit einer Spatelspitze **198** vermengt. Das Reaktionsgefäß wurde erneut evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argongegenstrom wurden 5 ml 2-Methoxyethanol zu dem Gemenge gegeben und die entstandene Suspension für weitere 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die schließlich braun-gelbe Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels eines Heberschlauchs in eine Schutzgasfritte überführt. Der abfiltrierte Feststoff wurde mit 2-Methoxyethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 63 mg des Rohprodukts als hellbraunes Pulver erhalten.

Analysenergebnisse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClP}_2\text{PtS}_2$  (740.12 g/mol)

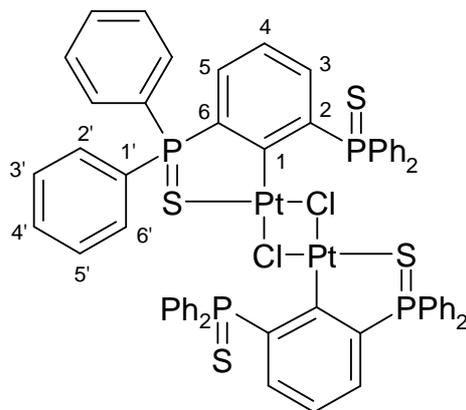
MS (ESI,  $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): m/z 704 [ $\text{M}^+-\text{Cl}$ ];

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 49.5$  (s) ppm;

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta = 7.81$  (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 14.3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$  Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.59 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4H; 4'-H), 7.45 – 7.35 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.16 – 7.08 (m, 3H; 4/6-H, 5-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid **19** und dem Dimer **199** (vgl. Kap. 6.3.16). Die Auswertung der Signale wurde durch Verunreinigungen erschwert.

## 6.3.16 Bildung des Dimers (199)



199

In einem evakuierten und mit Argon gefüllten Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden 100 mg (0.2 mmol) 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 82 mg (0.2 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) **198** eingewogen. Das Reaktionsgefäß wurde noch einmal mit den enthaltenen Feststoffen vorsichtig evakuiert und mit Argon geflutet. Durch starkes Rühren wurden die Feststoffe vermengt und im Argongegenstrom mit 5 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur vorkoordiniert, wobei aber keine Farbänderung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei bildete sich eine gelbliche Suspension. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels eines Heberschlauchs in eine Schutzgasfritte überführt und der gelbe Feststoff der Suspension abfiltriert. Der Feststoff wurde mit 1 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Eine Analyse des Rohproduktes erfolgte mittels NMR- und Massen-Spektroskopie.

Analysenergebnisse:

Die Probe hatte laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die folgende Zusammensetzung:

64 % 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid **26** ( $\delta = 50.4$  ppm)

36 % Dimer **199** ( $\delta = 35.2$  ppm)

$\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_4$  (1480.25 g/mol)

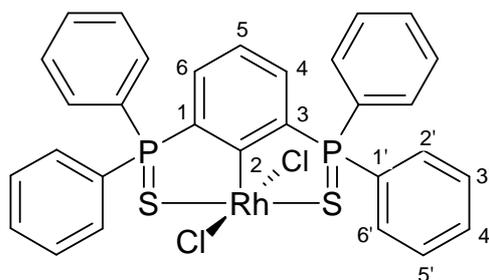
MS (ESI,  $\text{CH}_3\text{CN}+\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $m/z$  1443 [ $\text{M}^+-\text{Cl}$ ];

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121 MHz,  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, 27 °C):  $\delta = 35.2$  (s) ppm;

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{D}]$ Chloroform, 27 °C):  $\delta = 8.13$  (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.9$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.61 (ddd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 4H; 2'/6'-H), 7.59 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4H; 4'-H), 7.45 – 7.35 (m, 8H; 3'/5'-H), 7.16 – 7.08 (m, 3H; 4/6-H, 3/5-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit den Spektren von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)-chlorid **19** und 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylplatin(II)chlorid **26**. Die Auswertung der Signale wurde durch Verunreinigungen erschwert.

### 6.3.17 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylrhodium(III)dichlorid (**28**)



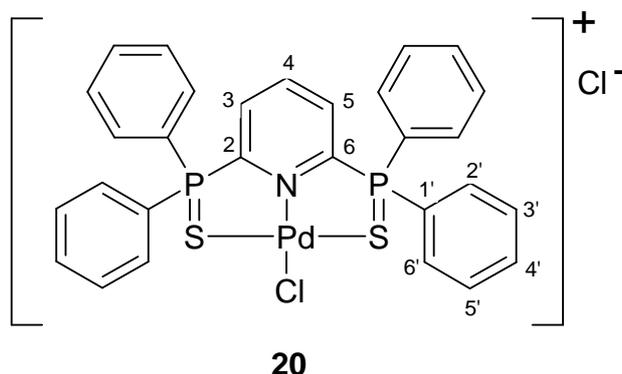
**28**

In einem Schlenkgefäß (50 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 50 mg (0.1 mmol) 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)benzol **11** und 25.8 mg (0.1 mmol) Rhodium(III)chlorid-trihydrat **197** eingewogen und durch starkes Rühren miteinander vermengt. Im Argongegenstrom wurde das Gemenge mit 25 ml *iso*-Propanol (abs., arg.) versetzt und die entstandene dunkelrote Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da keine Farbänderung zu erkennen war, wurde das Reaktionsgefäß im Argongegenstrom mit einem zuvor evakuierten und mit Argon befüllten Rückflusskühler ausgestattet. Das Reaktionsgemisch wurde so für 4 Tage unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die dunkelrote Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels bis zur Trockne eingedunstet und der zurückgebliebene Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

#### Analysenergebnisse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{RhS}_2$  (683.40 g/mol)

MS (ESI,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  647 [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 611 [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$ ].

6.3.18 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridinpalladium(II)chlorid (**20**)

In einem Schlenkgefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 127 mg (0.25 mmol) 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** und 71 mg (0.25 mmol) Pd(COD)Cl<sub>2</sub> **183** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermengt und im Argongegenstrom mit 3 ml 2-Methoxyethanol (abs., arg.) versetzt. Die entstandene gelbliche Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das hellorange Reaktionsgemisch für 4 Tage bei 80 °C gerührt. Dabei intensivte sich die Farbe der Suspension zu Dunkelorange. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, mit Ethanol (abs., arg.) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Analyse des Feststoffes erfolgte mittels NMR-, ESI- und elementaranalytische Untersuchung.

Analysenergebnisse:

C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>PdNP<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (688.91 g/mol)

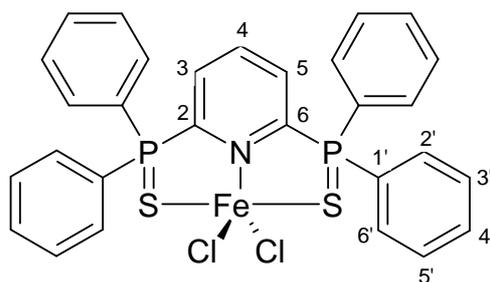
MS (ESI, DMSO): m/z 654 [M<sup>+</sup>-Cl];

Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>PdNP<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 50.56, H 3.36, N 2.03; gefunden: C 50.47, H 3.31, N 2.10;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121 MHz, [D<sub>3</sub>]Acetonitril/Wasser (4:1), 27 °C): δ = 56.37 (s) ppm;

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, [D<sub>3</sub>]Acetonitril/Wasser (4:1), 27 °C): δ = 8.27 – 8.20 (m, 1H; 4-H), 7.90 – 7.84 (m, 6H; 3/5-, 4'-H), 7.86 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 8H; 2'/6'-H), 7.74 – 7.67 (m, 8H; 3'/5'-H) ppm;

Die Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid **19**.

**6.3.19 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridineisen(II)dichlorid (29)****29**

In einem Schlenkgefäß (25 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurden in der Glove-Box 127 mg (0.25 mmol) 2,6-Bis(diphenylthiophosphinyl)pyridin **12** und 56 mg (0.25 mmol) Eisen(II)chlorid **205** eingewogen. Die Feststoffe wurden durch starkes Rühren vermengt und im Argongegenstrom mit 6 ml THF versetzt. Die entstandene braunrote Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 Tage unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der sehr feine Feststoff abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene dunkelbraun-rote Feststoff wurde getrocknet und mittels NMR-Untersuchung, Elementaranalyse und Massenspektroskopie analysiert.

Analysenergebnisse:

$C_{29}H_{23}Cl_2FeNP_2S_2$  (638.34 g/mol)

MS (ESI,  $CH_2Cl_2$ ):  $m/z$  637 [ $M^+$ ], 602 [ $M^+ - Cl$ ];

Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{29}H_{23}Cl_2FeNP_2S_2$ : C 54.57, H 3.63, N 2.19; gefunden: C 54.37, H 3.71, N 2.24;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121 MHz,  $[D_2]$ Methylenchlorid, 25 °C):  $\delta = 82.75$  ppm.

## 6.4 Katalytische Anwendungen

### 6.4.1 Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Heck-Reaktion

In einem Messzylinder (10 ml) wurden in der Glove-Box 0.73 g *n*-Decan und 2.09 g *n*-Hexadecan eingewogen und mit 1,4-Dioxan (arg., abs.) auf 10 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde durch Rühren vermischt und in eine Schlenk-Ampulle überführt (Standard-Lösung A). In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetrührstab (1.5 cm), wurden in der Glove-Box die in Tabelle 1 (Kap. 4.2) angegebenen Mengen des entsprechenden Palladium-Komplexes und 7 mmol der jeweiligen Base eingewogen. Das Gemenge wurde in der Glove-Box mit dem Halogenaromaten **224** und mit einem bezüglich **224** leichten Überschuss an dem Acrylsäure-*n*-butylester **225** versetzt. Im Argongegenstrom wurde zu der Suspension 3 ml des jeweiligen Lösemittels (NMP, 1,4-Dioxan/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit 30 % H<sub>2</sub>O, NMP/H<sub>2</sub>O-Gemisch mit 50 % H<sub>2</sub>O) zugegeben, das Young-Hahn-Gefäß geschlossen und das entstandene Reaktionsgemisch kurz bei Raumtemperatur durch Rühren vermischt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß in den vorgeheizten Aluminium-Block gestellt und bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch aus dem Aluminium-Block genommen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mittels einer Spritze mit 1 ml der Standard-Lösung A (73 mg *n*-Decan, 209 mg *n*-Hexadecan) und etwas 1,4-Dioxan (arg., abs.) im Argongegenstrom versetzt. Die Suspension wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur im geschlossenen Young-Hahn-Gefäß gerührt. Nach Absetzen des Feststoffs wurde eine Probe der Reaktionslösung entnommen und mittels Gaschromatographie und GC/MS-Analyse untersucht. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 1 im Kapitel 4.2 zusammengefasst.

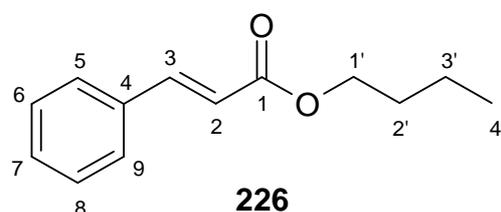
Die TON errechnet sich definitionsgemäß aus dem Quotienten der molaren Stoffmenge des gebildeten Produkts bzw. der Summe der molaren Stoffmengen der gebildeten Produkte und der molaren Stoffmenge des verwendeten Katalysators (vgl. Kap. 4.3, Abb. 108). Im Falle der Bildung des Produkts der zweifachen Heck-Reaktion 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** neben dem eigentlichen Heck-Produkt *trans*-Zimtsäurebutylester **226** wurde die Gesamt-Stoffmenge der in der Reaktion gebildeten Produkte dementsprechend durch Addieren der doppelten molaren Stoffmenge von **227** zu der molaren Stoffmenge von **226** erhalten.

Eine Reaktionslösung wurde nach vollständiger Umsetzung stellvertretend für alle Katalysen durch präparative Gaschromatographie aufgearbeitet (Tab. 4). Die Reaktionsprodukte **226** und **227** konnten so isoliert und mittels NMR-Spektroskopie analysiert werden.

Tabelle 4: Bedingungen für die präparative Gaschromatographie zur Isolierung der Reaktionsprodukte *trans*-Zimtsäurebutylester **226** bzw. 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** nach vollständiger Umsetzung von Brombenzol **224a** mit Acrylsäure-*n*-butylester **225** in der Heck-Reaktion mit dem Pincer-Palladium(II)chlorid-Komplex **46**.

Isolierte Verbindung		<b>226</b>	<b>227</b>
Säule	Länge	10 m	6 m
	Durchmesser	14 mm	14 mm
	Belegung	20 % SE-54 <sup>a</sup>	20 % SE-54
	Trägermaterial	Vol. A4 60-80 mesh <sup>b</sup>	Vol. A4 60-80 mesh
Temperaturen [°C]	Säule	220	230
	Einlass	300	300
	Auslass	150	180
	Detektor	280	280
Durchfluss N <sub>2</sub> [ml/min]		563	560
Aufgabemenge [μl]		200 – 500	100 + 100 Toluol
Betriebsart		PC + BF <sup>c</sup>	PC + BF
Gerät		AMPG-60-2 <sup>d</sup>	AMPG-60-2

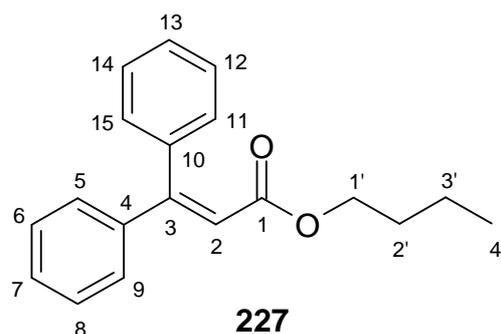
a: Methyl(75%)-Phenyl(5%)-Vinyl(1%)-Silikon; b: synthetisches Trägermaterial Volaspher A4; c: PC = Peakcutting (Ausblenden der Leichtflüchter), BF = Backflushing (Rückspülung der Hochsieder); d: Automatischer multidimensionaler präparativer Gaschromatograph.

Analysenergebnisse:1) *trans*-Zimtsäurebutylester **226**

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta$  = 7.68 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 16.2 Hz, 1H; 3-H), 7.55 – 7.51 (m, 2H; 5/9-H), 7.41 – 7.36 (m, 3H; 6/8-H, 7-H), 6.44 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 16.2 Hz, 1H; 2-H), 4.21 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.4 Hz, 2H; 1'-H), 1.75 – 1.64 (m, 2H; 2'-H), 1.51 – 1.38 (m, 2H; 3'-H), 0.97 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 3H; 4'-H) ppm; (Lit. [170]:  $\delta$  = 7.54 (d,  $J$  = 16 Hz, 1H), 7.30 – 7.40 (m, 5H), 6.30 (d,  $J$  = 16 Hz, 1H), 4.40 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H), 1.40 – 2.05 (m, 4H), 0.90 (t,  $J$  = 6 Hz, 3H) ppm);

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz, [D]Chloroform, 27 °C):  $\delta$  = 167.48 (s; 1-C), 144.91 (d; 3-C), 134.88 (s; 4-C), 130.57 (d; 6/8-C), 129.24 (d; 7-C), 128.42 (d; 5/9-C), 118.70 (d; 2-C), 64.81 (t; 1'-C), 31.16 (t; 2'-C), 19.58 (t; 3'-C), 14.13 (q; 4'-C) ppm;

Die Zuordnung erfolgte nach Berechnung durch Inkrementsysteme [193] sowie durch Vergleich mit dem Spektrum von 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** und der Literatur [169].

2) 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227**

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton, 30 °C):  $\delta$  = 7.41 – 7.29 (m, 10H; 11/15-H, 12/14-H, 13-H, 5/9-H, 6/8-H, 7-H), 6.36 (s, 1H; 2-H), 3.93 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.6 Hz, 2H; 1'-H), 1.45 – 1.37 (m, 2H; 2'-H), 1.24 – 1.15 (m, 2H; 3'-H), 0.83 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 3H; 4'-H) ppm; (Lit. [169]:  $\delta$  = 7.26 – 7.39 (m, 8H, Aromat-Protonen), 7.18 – 7.25 (m, 2H, Aromat-Protonen), 6.36 (s, 1H, Vinyl-Proton), 3.99 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Butyl), 1.40 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Butyl), 1.21 (sextet,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Butyl), 0.85 (t,  $J$  = 4.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-Butyl) ppm);

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C):  $\delta$  = 166.71 (s; 1-C), 156.65 (s; 3-C), 142.22 (s; 10-C), 140.56 (s; 4-C), 130.56 (d; 12/14-C), 130.39 (d; 6/8-C), 129.70 (d; 13-C), 129.37 (d; 7-C), 129.15 (d; 11/15-C), 129.08 (d; 5/9-C), 119.07 (d; 2-C), 64.65 (t; 1'-C), 31.70 (t; 2'-C), 20.12 (t; 3'-C), 14.36 (q; 4'-C) ppm; (Lit. [169]:  $\delta$  = 166.23, 156.22, 140.78, 131.47, 129.29, 129.05, 128.29, 128.19, 127.99, 127.80, 117.51, 63.99, 30.44, 19.01, 13.61 ppm);

Die Zuordnung erfolgte nach Berechnung durch Inkrementsysteme [193] sowie durch Vergleich mit dem Spektrum der Literatur [169].

#### 6.4.2 Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Heck-Reaktion mit Palladium-Pincer-Komplexen

In einem Messzylinder (10 ml) wurden in der Glove-Box 2.0 g *n*-Decan und 2.0 g *n*-Hexadecan eingewogen und mit 1,4-Dioxan (arg., abs.) auf 10 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde durch Rühren vermischt und in eine Schlenk-Ampulle überführt (Standard-Lösung A).

In einem Young-Hahn-Gefäß (10 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab (1.5 cm), wurden in der Glove-Box die in Tabelle 2 (Kap. 4.3) angegebenen Mengen des entsprechenden Palladium-Komplexes und die jeweilige Base eingewogen. Das Gemenge wurde mit der angegebenen Menge Brombenzol **224a**, 1.0 ml (7 mmol) Acrylsäure-*n*-butylester **225** und dem Lösemittel versetzt. Nach der Zugabe von 1.0 ml der Standard-Lösung A (entsprechend 200 mg *n*-Decan, 200 mg *n*-Hexadecan) mittels einer Spritze wurde das Young-Hahn-Gefäß geschlossen und das entstandene Gemisch kurz bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß in den vorgeheizten Aluminium-Block gestellt und bei 140 °C gerührt. Zu verschiedenen Zeiten wurden während der Reaktion mit Hilfe einer Pipette im Argongegenstrom Proben entnommen, diese mit etwas 1,4-Dioxan (arg., abs.) verdünnt und mittels Gaschromatographie und zum Teil auch mittels GC/MS-Analyse untersucht. Die Ergebnisse und Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche sind in den Abbildungen und in der Tabelle 2 des Kapitels 4.3 zusammengefasst.

Die TON errechnet sich definitionsgemäß aus dem Quotienten der molaren Stoffmenge des gebildeten Produkts bzw. der Summe der molaren Stoffmengen der gebildeten Produkte und der molaren Stoffmenge des verwendeten Katalysators (vgl. Kap. 4.3, Abb. 108). Im Falle der Bildung des Produkts der zweifachen Heck-Reaktion 2-Phenyl-zimtsäurebutylester **227** neben dem eigentlichen Heck-Produkt *trans*-Zimtsäurebutylester **226** wurde die Gesamt-Stoffmenge

der in der Reaktion gebildeten Produkte dementsprechend durch Addieren der doppelten molaren Stoffmenge von **227** zu der molaren Stoffmenge von **226** erhalten.

Analysenergebnisse:

Katalyse-Diagramme (Zeit [h], **226** [ $10^{-5}$  mol], **227** [ $10^{-5}$  mol], TON):

Versuch **A**: 0, 0, 0, 0; 0.5, 2.4, 0, 136; 1.0, 2.9, 0, 164; 1.5, 3.7, 0, 209; 2.0, 5.4, 0, 311; 2.5, 6.0, 0, 345; 3.0, 6.3, 0, 359; 4.0, 9.5, 0, 541; 5.0, 9.0, 0, 513; 6.0, 14.7, 0, 838; 7.0, 20.3, 0, 1160; 23.5, 507.1, 22.9, 31598; 26.5, 422.9, 36.9, 28378; 30.5, 443.9, 68.3, 33172; 47.5, 601.9, 125.8, 48766; 50.5, 467.2, 98.2, 37922; 54.5, 420.0, 87.5, 34007; 71.5, 450.7, 95.6, 36683; 76.5, 422.7, 88.0, 34207;

Versuch **B**: 0, 0, 0, 0; 0.5, 0, 0, 0; 1.0, 0, 0, 0; 1.5, 0, 0, 0; 2.0, 0, 0, 0; 5.5, 3.2, 0, 4; 6.5, 0.9, 0, 1; 7.5, 1.6, 0, 2; 8.5, 3.1, 0, 5; 9.5, 3.9, 0, 6; 22.5, 29.3, 0, 40; 24.5, 34.4, 0, 47; 27.0, 45.3, 0, 62; 29.0, 56.4, 0, 78; 41.1, 152.6, 0, 210; 49.0, 153.9, 0, 212; 51.5, 143.9, 0, 198; 54.0, 163.0, 0, 224; 70.5, 169.1, 0, 232; 74.0, 204.0, 0, 280; 77.5, 187.3, 0, 257;

Versuch **G**: 0, 0, 0, 0; 0.5, 0, 0, 0; 1.0, 0, 0, 0; 1.5, 0, 0, 0; 2.5, 0, 0, 0; 3.0, 0, 0, 0; 3.5, 0, 0, 0; 4.0, 0, 0, 0; 4.5, 0, 0, 0; 5.0, 0, 0, 0; 21.0, 6.8, 0, 116; 22.0, 7.4, 0, 126; 23.0, 7.9, 0, 136; 24.0, 8.6, 0, 147; 25.0, 9.2, 0, 158; 27.0, 11.7, 0, 200; 29.0, 9.6, 0, 164; 45.0, 94.2, 0, 1618; 52.0, 260.4, 0, 4475; 70.0, 535.8, 0, 9206;

Versuch **H**: 0, 0, 0, 0; 0.5, 0, 0, 0; 1.0, 0, 0, 0; 1.5, 0, 0, 0; 2.5, 0, 0, 0; 3.0, 0, 0, 0; 3.5, 4.2, 0, 48; 4.0, 12.3, 0, 141; 4.5, 17.9, 0, 205; 5.0, 21.1, 0, 242; 21.3, 524.9, 0, 6013; 22.0, 512.5, 0, 5870; 23.0, 483.4, 0, 5538; 24.0, 481.2, 0, 5512; 25.0, 608.2, 0, 6967; 27.0, 593.8, 0, 6802; 28.0, 655.2, 0, 7506; 29.0, 659.3, 0, 7552; 45.0, 670.0, 0, 7675; 52.0, 663.8, 0, 7603; 70.0, 647.8, 0, 7420;

Versuch **I**: 0, 0, 0, 0; 1.0, 0, 0, 0; 2.0, 0, 0, 0; 3.0, 0, 0, 0; 4.0, 0.3, 0, 1; 5.0, 0.9, 0, 2; 6.0, 1.5, 0, 4; 7.0, 2.2, 0, 6; 23.5, 41.2, 0, 113; 27.5, 95.7, 0, 263; 30.0, 139.4, 0, 383; 95.0, 679.2, 0, 1866;

Versuch **J**: 0.5, 1.6, 0, 24; 1.0, 1.4, 0, 21; 2.0, 1.6, 0, 24; 2.5, 1.6, 0, 24; 3.0, 1.6, 0, 24; 3.5, 1.7, 0, 25; 4.0, 1.8, 0, 27; 4.5, 2.2, 0, 32; 5.0, 2.5, 0, 37; 21.5, 17.6, 0, 260; 22.5, 16.3, 0, 241; 23.5, 17.2, 0, 253; 24.5, 18.2, 0, 268; 27.0, 19.6, 0, 289; 29.0, 25.3, 0, 373; 46.5, 86.9, 0, 1282; 52.1, 171.5, 0, 2530; 64.0, 238.3, 0, 3515;

Versuch **K**: 0, 0.3, 0, 0; 2.2, 13.2, 0, 5; 4.3, 65.6, 0, 23; 20.7, 729.7, 11.3, 259; 23.7, 571.3, 12.2, 196; 26.7, 705.9, 12.0, 251; 28.7, 546.8, 9.5, 194; 45.2, 596.4, 11.4, 213;

48.7, 616.6, 11.9, 220; 52.2, 623.0, 11.6, 222; 68.7, 541.0, 10.8, 193; 75.2, 599.9, 12.3, 215;

Versuch **L**: 0, 1.5, 0, 0; 2.5, 24.3, 0, 6; 5.5, 72.1, 0, 17; 7.8, 105.2, 0, 24; 10.6, 149.7, 0, 34; 21.3, 258.5, 0, 59; 29.5, 301.7, 0, 69; 45.5, 375.3, 0, 86; 69.3, 434.9, 12.5, 105; 93.3, 416.1, 72.5, 128; 141.3, 355.2, 95.1, 125;

Versuch **M**: 0, 5.3, 0, 6; 1.0, 193.1, 0, 221; 2.6, 219.2, 0, 251; 4.0, 234.0, 0, 268; 5.6, 247.2, 0, 283; 7.0, 256.5, 0, 293; 8.4, 264.9, 0, 303; 9.5, 271.5, 0, 311; 24.0, 300.7, 0, 344; 32.0, 315.6, 0, 361; 48.5, 345.9, 0, 396;

Versuch **N**: 0, 0, 0, 0; 1.5, 165.3, 0, 227; 3.0, 224.6, 0, 308; 4.5, 336.5, 0, 462; 6.0, 465.8, 0, 640; 7.5, 532.2, 0, 731; 9.0, 550.0, 5.1, 769; 23.5, 565.6, 9.4, 803; 47.5, 597.3, 18.6, 872;

Versuch **O**: 0, 0, 0, 0; 2.0, 111.8, 0, 187; 4.1, 230.4, 0, 385; 6.0, 233.6, 40.2, 524; 8.0, 212.4, 60.2, 556; 25.0, 154.0, 108.9, 621; 50.0, 138.6, 116.2, 619;

Versuch **P**: 0, 0, 0, 0; 1.1, 10.5, 0, 14; 2.5, 15.4, 0, 21; 4.2, 21.0, 0, 29; 5.5, 22.2, 0, 30; 6.9, 22.4, 0, 31; 23.5, 23.8, 0, 33; 30.8, 24.4, 0, 33.

### 6.4.3 Untersuchung der oxidativen Addition / reduktiven Eliminierung an Palladium-Pincer-Komplexen

In einem Kolben (5 ml), ausgestattet mit Teflonmagnetührstab, wurde in der Glove-Box die in Tabelle 3 angegebene Menge des entsprechenden Komplexes eingewogen und mit dem Arylhalogenid, 0.2 ml [D<sub>6</sub>]Benzol sowie NMP (0.3 oder 0.5 ml) als Lösemittel versetzt. Die entstandene Lösung wurde durch Rühren vermischt und mit einer Pipette in ein abschmelzbares NMR-Rohr überführt. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohres wurde dieses in einem Ölbad auf die angegebene Temperatur erhitzt. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung wurde verfolgt, indem in Intervallen die NMR-Röhrchen aus dem geheizten Ölbad herausgenommen und die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren gemessen wurden. Nachdem ein vollständiger Umsatz erreicht worden war, wurde das NMR-Rohr geöffnet und eine Probe der Reaktionslösung mittels Gaschromatographie und GC/MS-Kopplung analysiert. Das Lösemittel der restlichen Reaktionslösung wurde im Hochvakuum abdestilliert und der zurückgebliebene Feststoff mittels Massenspektroskopie untersucht. Die nachgewiesenen Reaktionsprodukte der jeweiligen Versuche sind in Tabelle 3, Kapitel 4.5 zusammengefasst.

## 7. Literatur

---

---

- [1] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH, Weinheim 1996.
- [2] Falbe, *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980.
- [3] Pearce, Patterson, *Catalysis an Chemical Processes*, Leonard Hill 1981.
- [4] W. A. Hermann, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, 1, 22 - 42.
- [5] M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 1. Aufl., J. Wiley & Sons, London 1972.
- [6] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4. Ed., Wiley-Interscience, London 1993.
- [7] G. Elsner, *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. E1*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1982.
- [8] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020 - 1024.
- [9] M. W. Haenel, S. Oevers, S. Hillebrand, W. C. Kaska, *DGMK-Conference "The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry"*, Vol. Tagungsbericht 9903, Erlangen 1999.
- [10] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759 - 1792.
- [11] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3866 - 3898.
- [12] F. Sedlatzek, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**.
- [13] M. Doux, C. Bouet, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, 21, 2785 - 2788.
- [14] M. Mehring, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics* **1998**, 17, 1227 - 1236.
- [15] J. Vicente, A. Arcas, M.-A. Blasco, J. Lozano, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics* **1998**, 17, 5374 - 5383.
- [16] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335 - 422.
- [17] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1239 - 1272.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313 - 348.
- [19] B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307 - 318.
- [20] J. Emsley, D. Hall, *The chemistry of Phosphorus*, Harper and Row, London 1976.
- [21] F. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Fanta, A. Mehdi, C. Reye, *Organometallics* **1995**, 14, 194 - 198.
- [22] T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, 15, 5687 - 5694.
- [23] M. H. P. Rietveld, D. M. Grove, G. van Koten, *New J. Chem.* **1997**, 21, 751 - 771.
- [24] M. Contel, D. Nobel, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, 19, 3288 - 3295.

- [25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH, Weinheim 1967.
- [26] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235 - 271.
- [27] M. W. Haenel, D. Jakubik, E. Rothenberger, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1705 - 1710.
- [28] M. W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 333 - 336.
- [29] E. M. Vogl, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 249 - 252.
- [30] E. M. Vogl, J. Bruckmann, M. Kessler, C. Krüger, M. W. Haenel, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1315 - 1319.
- [31] M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 301 - 303.
- [32] M. W. Haenel, S. Oevers, S. Hillebrand, W. C. Kaska, *DGMK* (Erlangen), Polycyclic Arenes and Heteroarenes as Backbones of Diphosphine/amine Ligands for Thermostable Homogeneous Catalysts, pp. 185 - 192 (1999).
- [33] M. W. Haenel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [34] S. Oevers, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2000**.
- [35] E. Roßkamp, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2003**.
- [36] K. Akiba, M. Yamashita, Y. Yamamoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10644 - 10645.
- [37] M. Yamashita, K. Watanabe, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Soc. Jap., Chem. Letters* **2001**, 1104 - 1105.
- [38] M. Yamashita, Y. Yamamoto, K. Akiba, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4221 - 4224.
- [39] M. Yamashita, K. Kamura, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2976 - 2979.
- [40] L. Echegoyen, Y. Hafez, R. C. Lawson, J. de Mendoza, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2009 - 2012.
- [41] H. O. House, N. I. Ghali, J. L. Haack, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1807 - 1817.
- [42] H. C. E. McFarlane, M. W., *Polyhedron* **1988**, *7*, 1875 - 1879.
- [43] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, A. S. Muir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1757 - 1764.
- [44] D. Jakubik, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1990**.
- [45] W.-W. du Mont, M. Grenz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 66 - 85.
- [46] M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 73 - 82.

- [47] E. C. Ashby, R. Gurumurthy, R. W. Riddlehuber, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5832 - 5837.
- [48] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9 - C10.
- [49] S. Oevers, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1997**.
- [50] F. W. Bergstrom, I. M. Granara, V. Erickson, *J. Org. Chem.* **1942**, *7*, 98 - 102.
- [51] E. Roßkamp, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [52] S. Thomas, C. J. Collins, C. T. Goralski, B. Singaram, *Chemical Innovation* **2000**, *30*, 31 - 36.
- [53] G. B. Fisher, J. C. Fuller, J. Harrison, S. G. Alvarez, E. R. Burkhardt, C. T. Goralski, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6378 - 6385.
- [54] C. J. Collins, G. B. Fisher, A. Reem, C. T. Goralski, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 529 - 532.
- [55] R. O. Hutchins, K. Learn, F. El-Telbany, Y. P. Stercho, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2438 - 2443.
- [56] P. C. Keller, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1973**, *3*, 307 - 312.
- [57] R. A. Benkeser, C. E. DeBoer, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 281 - 284.
- [58] O. Provot, J.-F. Berrien, H. Moskowitz, J. Mayrargue, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 185 - 187.
- [59] B.-A. Feit, S. Shapira, A. Herbst, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 317 - 328.
- [60] H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2327 - 2335.
- [61] F. Ramirez, D. Rhum, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 894.
- [62] D. L. Herring, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*,
- [63] M. Evlet, D. Freeman, R. J. Wagner, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2192 - 2197.
- [64] H. Zorn, H. Schindlbauer, H. Hagen, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2431 - 2437.
- [65] R. A. Baldwin, M. t. Cheng, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1572 - 1577.
- [66] C. L. Raston, G. Salem, *Preperation and use of Grignard and Group II Organometallics in organic synthesis, Vol. 4*, J. Wiley Sons, Chichester - New York 1987.
- [67] R. T. Rieke, S. E. Bales, P. M. Hudnall, G. S. Pointdexter, *Org. Synth.* **1980**, *59*, 85.
- [68] B. Bogdanovic, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 261 - 267.
- [69] P. Barbier, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1899**, *128*, 110 - 111.
- [70] T. Urbanski, *Chem. Br.* **1976**, *12*, 191 - 192.
- [71] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1900**, *130*, 1322.
- [72] C. Blomberg, F. A. Harton, *Synthesis* **1977**, 18 - 30.
- [73] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 953 - 954.

- [74] V. Bazant, M. Cerny, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, *39*, 1728, 1735, 1780.
- [75] F. Effenberger, D. Häbich, *Lieb. Ann. Chem.* **1979**, 842.
- [76] G. R. Newkome, J. M. Ropper, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 147 - 153.
- [77] G. R. Newkome, D. C. Hager, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 947 - 949.
- [78] H. Schindlbauer, H. Hagen, *Mh. Chem.* **1965**, *96*, 285 - 299.
- [79] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2117 - 2127.
- [80] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, *51*, 51 - 54.
- [81] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 3*, Georg Thieme, Stuttgart, New York 1993.
- [82] R. W. Reed, B. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4292 - 4300.
- [83] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 748 - 753.
- [84] H. Jendralla, C. H. Li, E. Paulus, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1297 - 1320.
- [85] Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 807 - 811.
- [86] S. E. Cremer, R. J. Chorrat, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 4066 - 4070.
- [87] F. E. Wood, J. Hvoslef, H. Hope, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4309 - 4315.
- [88] G. R. Newkome, D. W. Evans, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3500 - 3506.
- [89] A. L. Balch, F. Hope, F. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6936 - 6941.
- [90] J.-K. Zhang, Z.-M. Zhang, A. Yu, S.-L. Zhao, W.-D. Zhang, Z.-Z. Zhang, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2583 - 2585.
- [91] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4611 - 4616.
- [92] F. E. Wood, J. Hvoslef, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6986 - 6987.
- [93] J. S. Field, R. J. Haines, B. Warwick, M. M. Zulu, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3741 - 3748.
- [94] R. Sevcik, M. Necas, J. Novosad, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1585 - 1593.
- [95] S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247 - 4257.
- [96] D. M. Minahan, W. E. Hill, C. A. McAuliffe, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 31 - 54.
- [97] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer, Frankfurt a. M., Berlin, München, Aarau, Salzburg 1979.
- [98] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544 - 1545.
- [99] M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75 - 89.
- [100] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139 - 144.
- [101] M. Nonoyama, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 115 - 120.

- [102] H. tom Dieck, M. Svoboda, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1657 - 1664.
- [103] A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3833 - 3842.
- [104] C. E. Jones, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 992 - 999.
- [105] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215 - 1221.
- [106] M. I. Bruce, B. L. Goodall, *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Wiley, London 1975.
- [107] B. Martín-Matute, C. Mateo, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2341 - 2348.
- [108] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California 1980, 213 - 223.
- [109] M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 81 - 89.
- [110] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2820 - 2828.
- [111] R. W. Siekman, D. L. Weaver, *Chem. Commun.* **1968**, 1021 - 1022.
- [112] D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2250 - 2258.
- [113] B. Crociani, T. Boschi, R. Pietropaolo, U. Belluco, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 531 - 535.
- [114] J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 229 - 232.
- [115] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 261 - 291.
- [116] G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451 - 489.
- [117] E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 317 - 330.
- [118] H. Werner, J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 73 - 93.
- [119] N. Vaughn, K. A. Krein, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1986**, *5*, 936 - 942.
- [120] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 171 - 185.
- [121] R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 292 - 293.
- [122] B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3856 - 3857.
- [123] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1921**, 305, 951.
- [124] B. Capon, S. P. McManus, *Neighbouring Group Participation, Vol. 1*, Plenum Press, New York, London 1976.
- [125] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137 - 167.
- [126] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403 - 424.

- [127] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 2000.
- [128] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2915 - 2916.
- [129] M. I. Bruce, B. L. Goodall, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 558 - 559.
- [130] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 151 - 154.
- [131] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406 - 413.
- [132] H. Rimml, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6 - C7.
- [133] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Organometallics* **1999**, *18*, 3337 - 3341.
- [134] M. A. Bennett, D. L. Milner, *Chem. Commun.* **1967**, 581 - 582.
- [135] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 639 - 643.
- [136] E. W. Ainscough, S. D. Robinson, J. J. Levison, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3413 - 3424.
- [137] M. Henn, K. Jurkschat, R. Ludwig, M. Mehring, K. Peveling, M. Schürmann, *Z. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 2940 - 2947.
- [138] M. Doux, C. Bouet, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, *21*, 2785 - 2788.
- [139] D. R. Evans, M. Huang, W. M. Seganish, J. C. Fettinger, T. L. Williams, *Organometallics* **2002**, *21*, 893 - 900.
- [140] R. P. Hughes, A. Williamson, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2001**, *20*, 4741 - 4744.
- [141] D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels, K. Vrieze, L. C. Niemann, C. H. Stam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 717 - 724.
- [142] J. R. Phillips, J. C. Poat, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woolins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2369 - 2375.
- [143] P. J. Heard, A. E. Aliev, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3981 - 3987.
- [144] A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2629 - 2638.
- [145] A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1252 - 1260.
- [146] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327 - 352.
- [147] M. A. Schneider, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2003**.
- [148] H. Alper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C62 - C64.
- [149] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909 - 913.
- [150] S. T. Babik, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2003**.

- [151] I. Omae, *Organometallic Intramolecular-coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- [152] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101 Aufl.*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [153] R. B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1994.
- [154] H. P. Dijkstra, M. Q. Slagt, A. McDonald, C. A. Kruithof, R. Kreiter, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Spek, W. Klopper, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 830 - 838.
- [155] M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822 - 11833.
- [156] C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C41 - C45.
- [157] A. Togni, L. Venanzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497 - 526.
- [158] M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3981 - 3986.
- [159] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- [160] R. F. Heck, J. P. Nolly, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320 - 2322.
- [161] R. F. Heck, *Vinyl Substitutions with Organopalladium Intermediates, Comprehensive Organic Synthesis, Bd. 4*, Pergamon, Oxford 1991.
- [162] K. Kiewel, Y. S. Liu, D. E. Bergbreiter, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 8945 - 8948.
- [163] D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 958 - 963.
- [164] D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 1619 - 1620.
- [165] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009 - 3066.
- [166] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687 - 11688.
- [167] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531 - 9538.
- [168] A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287 - 1290.
- [169] V. Calò, A. Nacci, A. Monopoli, L. Lopez, A. di Cosmo, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6071 - 6077.

- [170] M. Yamada, Y. S., T. Yamano, Y. Nakatani, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 824 - 829.
- [171] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4191 - 4197.
- [172] J. Louie, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2359 - 2361.
- [173] F. Miyazaki, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7379 - 7383.
- [174] B. L. Shaw, *New. J. Chem.* **1998**, 77 - 79.
- [175] B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.* **1998**, 1361 - 1362.
- [176] A. Sundermann, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1703 - 1711.
- [177] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4981 - 4991.
- [178] A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4933 - 4941.
- [179] A. Moravsky, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4182 - 4186.
- [180] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C13 - C16.
- [181] M. Catellani, F. Frignani, A. Rangomi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 119 - 122.
- [182] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 10, 434 - 442.
- [183] E. G. Samsel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5505 - 5512.
- [184] T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thilbeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3801 - 3812.
- [185] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6707 - 6714.
- [186] C. Di Bugno, M. Pasquali, P. Leone, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chim.* **1989**, 28, 1390.
- [187] M. R. Eberhard, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2125 - 2128.
- [188] D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, J. D. Frels, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 172 - 184.
- [189] K. Yu, W. Sommer, J. M. Richardson, M. Weck, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 161 - 171.
- [190] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, 14, 1810 - 1817.
- [191] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1988.
- [192] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1993.
- [193] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1991.



## 8. Anhang

---

---



Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0458$	$wR^2 = 0.1282$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0577$	$wR^2 = 0.1399$
Largest diff. peak and hole	1.165 and -0.621 e · Å <sup>-3</sup>	

**Bond lengths [Å]**

P(1)-C(21)	1.8313(10)	P(1)-C(11)	1.8353(11)
P(1)-C(1)	1.8369(10)	N(1)-C(8)	1.3951(14)
N(1)-C(31)	1.4724(14)	N(1)-C(34)	1.4811(15)
C(1)-C(2)	1.3751(14)	C(1)-C(9A)	1.4453(14)
C(2)-C(3)	1.4230(15)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.3621(15)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4A)-C(10)	1.3989(15)	C(4A)-C(4)	1.4311(15)
C(4A)-C(9A)	1.4356(14)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.3634(17)	C(5)-C(10A)	1.4277(15)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.4172(17)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.3888(15)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(8A)	1.4558(14)
C(8A)-C(9)	1.4051(14)	C(8A)-C(10A)	1.4379(15)
C(9A)-C(9)	1.4037(14)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10A)-C(10)	1.4012(15)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.3994(14)	C(11)-C(16)	1.4033(15)
C(12)-C(13)	1.3979(16)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.3881(18)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.3957(18)	C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.3886(16)	C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500	C(21)-C(22)	1.3992(14)
C(21)-C(26)	1.4011(14)	C(22)-C(23)	1.3933(15)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.3902(17)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.3912(17)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.3963(15)
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-H(26)	0.9500
C(31)-C(32)	1.5187(17)	C(31)-H(31A)	0.9900
C(31)-H(31B)	0.9900	C(32)-C(33)	1.5299(16)
C(32)-H(32A)	0.9900	C(32)-H(32B)	0.9900
C(33)-C(34)	1.5204(17)	C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900	C(34)-H(34A)	0.9900
C(34)-H(34B)	0.9900		

**Bond angles [°]**

---

C(21)-P(1)-C(11)	102.42(5)	C(21)-P(1)-C(1)	102.36(5)
C(11)-P(1)-C(1)	101.96(5)	C(8)-N(1)-C(31)	117.79(9)
C(8)-N(1)-C(34)	122.20(9)	C(31)-N(1)-C(34)	108.60(9)
C(2)-C(1)-C(9A)	119.10(9)	C(2)-C(1)-P(1)	122.19(8)
C(9A)-C(1)-P(1)	118.69(7)	C(1)-C(2)-C(3)	121.70(10)
C(1)-C(2)-H(2)	119.2	C(3)-C(2)-H(2)	119.2
C(4)-C(3)-C(2)	120.59(10)	C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(2)-C(3)-H(3)	119.7	C(10)-C(4A)-C(4)	121.46(10)
C(10)-C(4A)-C(9A)	118.91(9)	C(4)-C(4A)-C(9A)	119.62(9)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.19(10)	C(3)-C(4)-H(4)	119.9
C(4A)-C(4)-H(4)	119.9	C(6)-C(5)-C(10A)	119.37(10)
C(6)-C(5)-H(5)	120.3	C(10A)-C(5)-H(5)	120.3
C(5)-C(6)-C(7)	121.47(10)	C(5)-C(6)-H(6)	119.3
C(7)-C(6)-H(6)	119.3	C(8)-C(7)-C(6)	121.83(10)
C(8)-C(7)-H(7)	119.1	C(6)-C(7)-H(7)	119.1
C(7)-C(8)-N(1)	121.42(10)	C(7)-C(8)-C(8A)	117.84(10)
N(1)-C(8)-C(8A)	120.71(9)	C(9)-C(8A)-C(10A)	118.21(9)
C(9)-C(8A)-C(8)	122.81(9)	C(10A)-C(8A)-C(8)	118.92(9)
C(9)-C(9A)-C(4A)	118.92(9)	C(9)-C(9A)-C(1)	122.29(9)
C(4A)-C(9A)-C(1)	118.77(9)	C(9A)-C(9)-C(8A)	122.28(9)
C(9A)-C(9)-H(9)	118.9	C(8A)-C(9)-H(9)	118.9
C(10)-C(10A)-C(5)	120.45(10)	C(10)-C(10A)-C(8A)	119.36(9)
C(5)-C(10A)-C(8A)	120.16(10)	C(4A)-C(10)-C(10A)	122.03(10)
C(4A)-C(10)-H(10)	119.0	C(10A)-C(10)-H(10)	119.0
C(12)-C(11)-C(16)	118.59(10)	C(12)-C(11)-P(1)	124.26(8)
C(16)-C(11)-P(1)	117.04(8)	C(13)-C(12)-C(11)	120.41(10)
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(14)-C(13)-C(12)	120.33(11)	C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(12)-C(13)-H(13)	119.8	C(13)-C(14)-C(15)	119.77(11)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(16)-C(15)-C(14)	119.96(11)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(14)-C(15)-H(15)	120.0	C(15)-C(16)-C(11)	120.94(10)
C(15)-C(16)-H(16)	119.5	C(11)-C(16)-H(16)	119.5
C(22)-C(21)-C(26)	118.98(9)	C(22)-C(21)-P(1)	116.55(8)
C(26)-C(21)-P(1)	124.46(8)	C(23)-C(22)-C(21)	120.58(10)
C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(21)-C(22)-H(22)	119.7
C(24)-C(23)-C(22)	119.95(10)	C(24)-C(23)-H(23)	120.0
C(22)-C(23)-H(23)	120.0	C(25)-C(24)-C(23)	120.14(10)
C(25)-C(24)-H(24)	119.9	C(23)-C(24)-H(24)	119.9

---

---

C(24)-C(25)-C(26)	119.99(10)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(26)-C(25)-H(25)	120.0	C(25)-C(26)-C(21)	120.34(10)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8	C(21)-C(26)-H(26)	119.8
N(1)-C(31)-C(32)	103.45(9)	N(1)-C(31)-H(31A)	111.1
C(32)-C(31)-H(31A)	111.1	N(1)-C(31)-H(31B)	111.1
C(32)-C(31)-H(31B)	111.1	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.0
C(31)-C(32)-C(33)	101.98(9)	C(31)-C(32)-H(32A)	111.4
C(33)-C(32)-H(32A)	111.4	C(31)-C(32)-H(32B)	111.4
C(33)-C(32)-H(32B)	111.4	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.2
C(34)-C(33)-C(32)	102.91(9)	C(34)-C(33)-H(33A)	111.2
C(32)-C(33)-H(33A)	111.2	C(34)-C(33)-H(33B)	111.2
C(32)-C(33)-H(33B)	111.2	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.1
N(1)-C(34)-C(33)	105.92(10)	N(1)-C(34)-H(34A)	110.6
C(33)-C(34)-H(34A)	110.6	N(1)-C(34)-H(34B)	110.6
C(33)-C(34)-H(34B)	110.6	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.7

---

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
P(1)	0.0554(1)	0.0550(1)	0.3716(1)	0.015(1)
N(1)	0.2784(1)	0.2803(1)	0.4360(1)	0.018(1)
C(1)	-0.0157(1)	0.1473(1)	0.3585(1)	0.015(1)
C(2)	-0.0975(1)	0.1385(1)	0.3325(1)	0.018(1)
C(3)	-0.1533(1)	0.2100(1)	0.3256(1)	0.020(1)
C(4A)	-0.0421(1)	0.3033(1)	0.3712(1)	0.017(1)
C(4)	-0.1270(1)	0.2900(1)	0.3449(1)	0.020(1)
C(5)	0.0954(1)	0.4818(1)	0.4412(1)	0.023(1)
C(6)	0.1761(1)	0.4933(1)	0.4670(1)	0.024(1)
C(7)	0.2369(1)	0.4260(1)	0.4662(1)	0.022(1)
C(8)	0.2171(1)	0.3450(1)	0.4397(1)	0.017(1)
C(8A)	0.1294(1)	0.3287(1)	0.4178(1)	0.016(1)
C(9A)	0.0149(1)	0.2317(1)	0.3778(1)	0.015(1)
C(9)	0.0989(1)	0.2463(1)	0.4011(1)	0.015(1)
C(10A)	0.0700(1)	0.3989(1)	0.4162(1)	0.018(1)
C(10)	-0.0136(1)	0.3846(1)	0.3922(1)	0.019(1)
C(11)	-0.0187(1)	-0.0355(1)	0.3625(1)	0.016(1)
C(12)	-0.0220(1)	-0.0900(1)	0.3022(1)	0.021(1)
C(13)	-0.0763(1)	-0.1611(1)	0.3020(1)	0.025(1)
C(14)	-0.1282(1)	-0.1779(1)	0.3614(1)	0.025(1)
C(15)	-0.1259(1)	-0.1237(1)	0.4217(1)	0.024(1)
C(16)	-0.0713(1)	-0.0535(1)	0.4222(1)	0.020(1)
C(21)	0.1139(1)	0.0515(1)	0.2856(1)	0.016(1)
C(22)	0.1891(1)	0.0031(1)	0.2848(1)	0.020(1)
C(23)	0.2359(1)	-0.0064(1)	0.2210(1)	0.024(1)
C(24)	0.2087(1)	0.0337(1)	0.1576(1)	0.023(1)
C(25)	0.1348(1)	0.0831(1)	0.1578(1)	0.022(1)
C(26)	0.0874(1)	0.0919(1)	0.2215(1)	0.018(1)
C(31)	0.3645(1)	0.2997(1)	0.4634(1)	0.021(1)
C(32)	0.4170(1)	0.2233(1)	0.4386(1)	0.024(1)
C(33)	0.3813(1)	0.2070(1)	0.3625(1)	0.026(1)
C(34)	0.2863(1)	0.2230(1)	0.3722(1)	0.033(1)

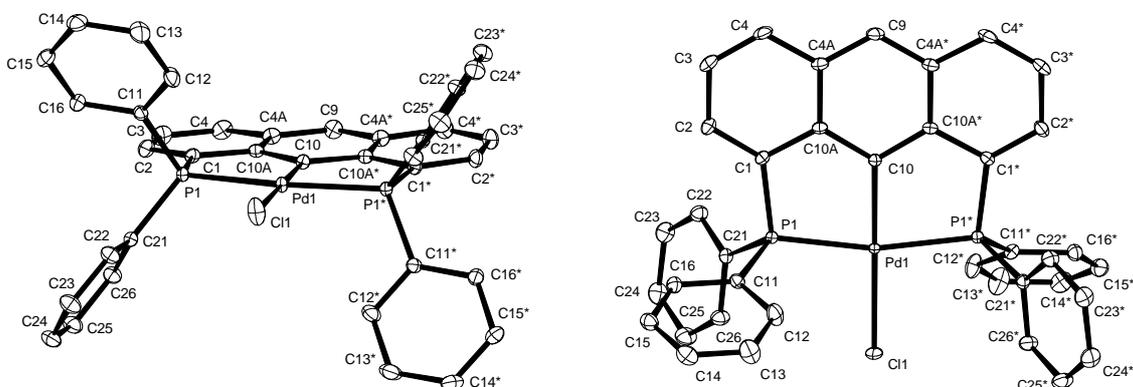
**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P(1)	0.014(1)	0.015(1)	0.015(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.001(1)
N(1)	0.016(1)	0.019(1)	0.018(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
C(1)	0.014(1)	0.016(1)	0.016(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.002(1)
C(2)	0.015(1)	0.018(1)	0.020(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.001(1)
C(3)	0.015(1)	0.022(1)	0.023(1)	0.000(1)	-0.002(1)	0.002(1)
C(4A)	0.017(1)	0.016(1)	0.018(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.002(1)
C(4)	0.016(1)	0.020(1)	0.023(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.004(1)
C(5)	0.026(1)	0.015(1)	0.027(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(6)	0.029(1)	0.017(1)	0.028(1)	-0.004(1)	0.000(1)	-0.003(1)
C(7)	0.023(1)	0.019(1)	0.023(1)	-0.003(1)	-0.001(1)	-0.004(1)
C(8)	0.018(1)	0.018(1)	0.016(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.002(1)
C(8A)	0.017(1)	0.016(1)	0.015(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(9A)	0.015(1)	0.015(1)	0.015(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.001(1)
C(9)	0.015(1)	0.015(1)	0.016(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(10A)	0.021(1)	0.014(1)	0.019(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.000(1)
C(10)	0.021(1)	0.015(1)	0.022(1)	0.001(1)	0.001(1)	0.003(1)
C(11)	0.016(1)	0.015(1)	0.017(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(12)	0.021(1)	0.019(1)	0.022(1)	-0.004(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C(13)	0.025(1)	0.019(1)	0.031(1)	-0.006(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
C(14)	0.020(1)	0.018(1)	0.036(1)	0.003(1)	-0.003(1)	-0.002(1)
C(15)	0.020(1)	0.025(1)	0.026(1)	0.006(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(16)	0.020(1)	0.023(1)	0.018(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(21)	0.014(1)	0.016(1)	0.018(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(22)	0.016(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.003(1)
C(23)	0.017(1)	0.024(1)	0.030(1)	-0.003(1)	0.005(1)	0.001(1)
C(24)	0.020(1)	0.025(1)	0.024(1)	-0.004(1)	0.007(1)	-0.005(1)
C(25)	0.023(1)	0.022(1)	0.020(1)	0.000(1)	0.002(1)	-0.003(1)
C(26)	0.017(1)	0.019(1)	0.019(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(31)	0.018(1)	0.022(1)	0.022(1)	-0.002(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
C(32)	0.019(1)	0.027(1)	0.027(1)	-0.003(1)	-0.004(1)	0.001(1)
C(33)	0.019(1)	0.034(1)	0.024(1)	-0.005(1)	0.001(1)	0.002(1)
C(34)	0.020(1)	0.046(1)	0.032(1)	-0.020(1)	-0.005(1)	0.006(1)

## 8.2 Kristallstrukturdaten von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)chlorid (46)



### Crystal data and structure refinement

Identification code	5107	
Empirical formula	$C_{38}H_{27}ClP_2Pd$	
Color	yellow	
Formula weight	$687.39\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<b>Fdd2, (no. 43)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 26.1857(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 12.4463(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 18.4237(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$6004.6(3) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	$1.521\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$0.841 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2784 e	
Crystal size	$0.4 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$3.62$ to $31.51^\circ$ .	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38$ , $-18 \leq k \leq 18$ , $-27 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	20743	
Independent reflections	4840 [ $R_{\text{int}} = 0.0190$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	4831	
Completeness to $\theta = 27.75^\circ$	96.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	

Data / restraints / parameters	4840 / 1 / 192	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.067	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0139$	$wR^2 = 0.0381$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0140$	$wR^2 = 0.0382$
Absolute structure parameter	0.013(10)	
Largest diff. peak and hole	0.487 and -0.480 e · Å <sup>-3</sup>	

### Bond lengths [Å]

Pd(1)-C(10)	2.0046(19)	Pd(1)-P(1)	2.2776(2)
Pd(1)-P(1)*	2.2776(2)	Pd(1)-Cl(1)	2.3792(5)
P(1)-C(1)	1.8104(11)	P(1)-C(21)	1.8132(10)
P(1)-C(11)	1.8226(10)	C(1)-C(2)	1.3754(13)
C(1)-C(10A)	1.4331(14)	C(2)-C(3)	1.4228(15)
C(3)-C(4)	1.3703(15)	C(4)-C(4A)	1.4303(14)
C(4A)-C(9)	1.3994(13)	C(4A)-C(10A)	1.4408(14)
C(9)-C(4A)*	1.3994(13)	C(10)-C(10A)	1.4167(14)
C(10)-C(10A)*	1.4167(14)	C(11)-C(12)	1.3965(14)
C(11)-C(16)	1.3982(13)	C(12)-C(13)	1.3987(16)
C(13)-C(14)	1.3872(17)	C(14)-C(15)	1.3896(16)
C(15)-C(16)	1.3914(14)	C(21)-C(22)	1.3974(14)
C(21)-C(26)	1.4021(16)	C(22)-C(23)	1.3948(15)
C(23)-C(24)	1.3901(17)	C(24)-C(25)	1.3946(16)
C(25)-C(26)	1.3893(15)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

\* -x, -y+2, z

**Bond angles [°]**

C(10)-Pd(1)-P(1)	83.614(7)	C(10)-Pd(1)-P(1)*	83.615(7)
P(1)-Pd(1)-P(1)*	167.230(14)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	96.386(7)
P(1)*-Pd(1)-Cl(1)	96.385(7)	C(1)-P(1)-C(21)	107.94(5)
C(1)-P(1)-C(11)	109.65(5)	C(21)-P(1)-C(11)	103.72(5)
C(1)-P(1)-Pd(1)	103.06(3)	C(21)-P(1)-Pd(1)	119.09(3)
C(11)-P(1)-Pd(1)	113.19(3)	C(2)-C(1)-C(10A)	121.32(10)
C(2)-C(1)-P(1)	126.91(8)	C(10A)-C(1)-P(1)	111.74(7)
C(1)-C(2)-C(3)	120.05(10)	C(4)-C(3)-C(2)	120.31(10)
C(3)-C(4)-C(4A)	121.46(10)	C(9)-C(4A)-C(4)	122.10(10)
C(9)-C(4A)-C(10A)	119.49(10)	C(4)-C(4A)-C(10A)	118.40(9)
C(4A)*-C(9)-C(4A)	120.78(14)	C(10A)-C(10)-C(10A)*	118.05(16)
C(10A)-C(10)-Pd(1)	120.97(8)	C(10A)*-C(10)-Pd(1)	120.97(8)
C(10)-C(10A)-C(1)	120.56(11)	C(10)-C(10A)-C(4A)	121.01(10)
C(1)-C(10A)-C(4A)	118.40(9)	C(12)-C(11)-C(16)	119.27(9)
C(12)-C(11)-P(1)	118.59(8)	C(16)-C(11)-P(1)	122.03(8)
C(11)-C(12)-C(13)	119.94(10)	C(14)-C(13)-C(12)	120.34(11)
C(13)-C(14)-C(15)	119.92(10)	C(14)-C(15)-C(16)	120.06(10)
C(15)-C(16)-C(11)	120.47(10)	C(22)-C(21)-C(26)	119.41(10)
C(22)-C(21)-P(1)	124.25(8)	C(26)-C(21)-P(1)	116.29(8)
C(23)-C(22)-C(21)	120.02(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.25(10)
C(23)-C(24)-C(25)	119.97(10)	C(26)-C(25)-C(24)	120.01(11)
C(25)-C(26)-C(21)	120.30(10)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

\* -x,-y+2,z

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pd(1)	0.0000	1.0000	0.6119(1)	0.008(1)
Cl(1)	0.0000	1.0000	0.4827(1)	0.020(1)
P(1)	-0.0144(1)	0.8207(1)	0.6256(1)	0.009(1)
C(1)	-0.0179(1)	0.8048(1)	0.7232(1)	0.010(1)
C(2)	-0.0293(1)	0.7122(1)	0.7606(1)	0.014(1)
C(3)	-0.0320(1)	0.7137(1)	0.8378(1)	0.016(1)
C(4)	-0.0229(1)	0.8070(1)	0.8752(1)	0.015(1)
C(4A)	-0.0102(1)	0.9046(1)	0.8384(1)	0.012(1)
C(9)	0.0000	1.0000	0.8760(1)	0.014(1)
C(10)	0.0000	1.0000	0.7207(1)	0.009(1)
C(10A)	-0.0087(1)	0.9041(1)	0.7602(1)	0.009(1)
C(11)	0.0369(1)	0.7375(1)	0.5896(1)	0.011(1)
C(12)	0.0798(1)	0.7880(1)	0.5602(1)	0.020(1)
C(13)	0.1184(1)	0.7266(1)	0.5280(1)	0.024(1)
C(14)	0.1144(1)	0.6156(1)	0.5253(1)	0.019(1)
C(15)	0.0719(1)	0.5649(1)	0.5548(1)	0.016(1)
C(16)	0.0333(1)	0.6255(1)	0.5867(1)	0.013(1)
C(21)	-0.0716(1)	0.7623(1)	0.5867(1)	0.010(1)
C(22)	-0.1144(1)	0.7312(1)	0.6269(1)	0.014(1)
C(23)	-0.1569(1)	0.6880(1)	0.5918(1)	0.017(1)
C(24)	-0.1570(1)	0.6757(1)	0.5168(1)	0.019(1)
C(25)	-0.1148(1)	0.7085(1)	0.4763(1)	0.019(1)
C(26)	-0.0725(1)	0.7526(1)	0.5109(1)	0.015(1)

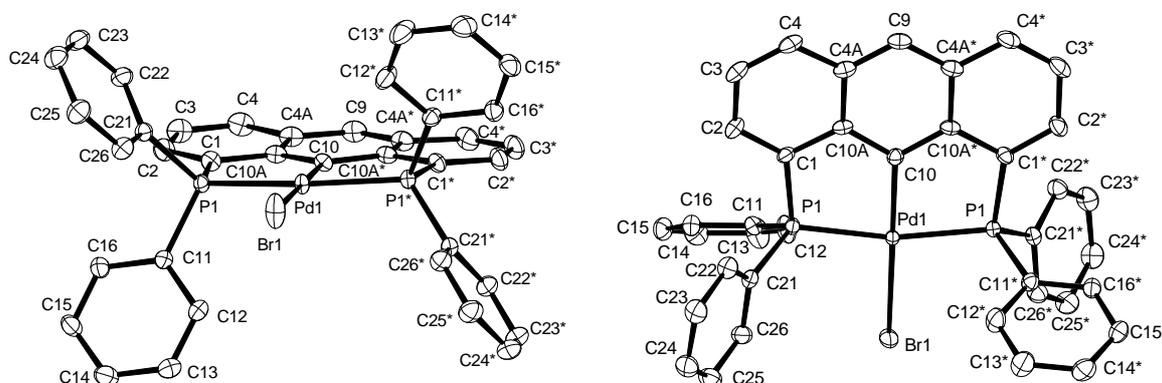
**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pd(1)	0.012(1)	0.007(1)	0.005(1)	0.000	0.000	-0.001(1)
Cl(1)	0.038(1)	0.017(1)	0.006(1)	0.000	0.000	-0.008(1)
P(1)	0.010(1)	0.007(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C(1)	0.011(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C(2)	0.016(1)	0.011(1)	0.013(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(3)	0.020(1)	0.016(1)	0.013(1)	0.008(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(4)	0.020(1)	0.018(1)	0.008(1)	0.005(1)	0.001(1)	0.002(1)
C(4A)	0.014(1)	0.015(1)	0.007(1)	0.002(1)	0.000(1)	0.001(1)
C(9)	0.018(1)	0.017(1)	0.007(1)	0.000	0.000	0.001(1)
C(10)	0.011(1)	0.009(1)	0.007(1)	0.000	0.000	0.000(1)
C(10A)	0.009(1)	0.012(1)	0.007(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(11)	0.010(1)	0.011(1)	0.011(1)	-0.002(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C(12)	0.014(1)	0.016(1)	0.028(1)	-0.005(1)	0.005(1)	-0.005(1)
C(13)	0.014(1)	0.024(1)	0.035(1)	-0.007(1)	0.009(1)	-0.004(1)
C(14)	0.013(1)	0.022(1)	0.021(1)	-0.004(1)	0.002(1)	0.004(1)
C(15)	0.018(1)	0.014(1)	0.015(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.004(1)
C(16)	0.014(1)	0.011(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.001(1)
C(21)	0.011(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.000(1)	-0.001(1)	0.000(1)
C(22)	0.013(1)	0.016(1)	0.013(1)	0.000(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C(23)	0.012(1)	0.019(1)	0.021(1)	0.001(1)	0.000(1)	-0.002(1)
C(24)	0.014(1)	0.020(1)	0.023(1)	0.000(1)	-0.006(1)	-0.003(1)
C(25)	0.018(1)	0.024(1)	0.013(1)	-0.001(1)	-0.005(1)	-0.003(1)
C(26)	0.014(1)	0.019(1)	0.011(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.002(1)

### 8.3 Kristallstrukturdaten von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-9-anthrylpalladium(II)bromid (21)



#### Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$C_{38}H_{27}BrP_2Pd$
Color	colorless
Formula weight	$731.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperature	100 K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<b>Fdd2, (no. 43)</b>
Unit cell dimensions	$a = 26.2193(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.44980(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 18.6048(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$6073.07(11) \text{ \AA}^3$
Z	8
Density (calculated)	$1.601 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorption coefficient	$2.059 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2928 e
Crystal size	$0.37 \times 0.32 \times 0.11 \text{ mm}^3$
$\theta$ range for data collection	$4.23$ to $33.13^\circ$
Index ranges	$-36 \leq h \leq 40$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-28 \leq l \leq 28$
Reflections collected	29222
Independent reflections	5756 [ $R_{\text{int}} = 0.0583$ ]
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	5615
Completeness to $\theta = 27.55^\circ$	99.1 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.81 and 0.46
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$

Data / restraints / parameters	5756 / 1 / 192	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.016	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0255$	$wR^2 = 0.0654$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0264$	$wR^2 = 0.0660$
Absolute structure parameter	0.014(5)	
Largest diff. peak and hole	0.595 and -0.831 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ]**

Pd(1)-C(10)	2.001(3)	Pd(1)-P(1)#1	2.2773(4)
Pd(1)-P(1)	2.2774(4)	Pd(1)-Br(1)	2.4869(3)
P(1)-C(1)	1.8068(17)	P(1)-C(21)	1.8165(17)
P(1)-C(11)	1.8230(18)	C(1)-C(2)	1.375(2)
C(1)-C(10A)	1.435(2)	C(2)-C(3)	1.425(3)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.364(3)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(4A)	1.425(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(4A)-C(9)	1.396(2)
C(4A)-C(10A)	1.443(2)	C(9)-C(4A)#1	1.396(2)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(10A)	1.416(2)
C(10)-C(10A)#1	1.416(2)	C(11)-C(12)	1.393(2)
C(11)-C(16)	1.396(2)	C(12)-C(13)	1.390(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-C(14)	1.384(3)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.383(3)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.394(2)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-H(16)	0.9500
C(21)-C(22)	1.395(2)	C(21)-C(26)	1.399(3)
C(22)-C(23)	1.396(3)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.387(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.389(3)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.387(3)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x-1/2,-y-3/2,z

**Bond angles [°]**

C(10)-Pd(1)-P(1)#1	83.764(12)	C(10)-Pd(1)-P(1)	83.764(12)
P(1)#1-Pd(1)-P(1)	167.53(2)	C(10)-Pd(1)-Br(1)	180.0
P(1)#1-Pd(1)-Br(1)	96.236(12)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	96.236(12)
C(1)-P(1)-C(21)	108.28(8)	C(1)-P(1)-C(11)	109.56(8)
C(21)-P(1)-C(11)	103.18(8)	C(1)-P(1)-Pd(1)	102.85(5)
C(21)-P(1)-Pd(1)	119.65(5)	C(11)-P(1)-Pd(1)	113.13(6)
C(2)-C(1)-C(10A)	120.98(16)	C(2)-C(1)-P(1)	127.04(14)
C(10A)-C(1)-P(1)	111.96(11)	C(1)-C(2)-C(3)	120.13(18)
C(1)-C(2)-H(2)	119.9	C(3)-C(2)-H(2)	119.9
C(4)-C(3)-C(2)	120.27(18)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(3)-C(4)-C(4A)	121.79(18)
C(3)-C(4)-H(4)	119.1	C(4A)-C(4)-H(4)	119.1
C(9)-C(4A)-C(4)	122.62(18)	C(9)-C(4A)-C(10A)	119.13(18)
C(4)-C(4A)-C(10A)	118.24(17)	C(4A)#1-C(9)-C(4A)	121.4(3)
C(4A)#1-C(9)-H(9)	119.3	C(4A)-C(9)-H(9)	119.3
C(10A)-C(10)-C(10A)#1	118.1(2)	C(10A)-C(10)-Pd(1)	120.96(12)
C(10A)#1-C(10)-Pd(1)	120.97(12)	C(10)-C(10A)-C(1)	120.38(16)
C(10)-C(10A)-C(4A)	121.06(17)	C(1)-C(10A)-C(4A)	118.52(15)
C(12)-C(11)-C(16)	119.08(17)	C(12)-C(11)-P(1)	118.99(13)
C(16)-C(11)-P(1)	121.81(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.17(18)
C(13)-C(12)-H(12)	119.9	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(14)-C(13)-C(12)	120.49(19)	C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(12)-C(13)-H(13)	119.8	C(13)-C(14)-C(15)	119.87(18)
C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(14)-C(15)-C(16)	120.01(17)	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(16)-C(15)-H(15)	120.0	C(15)-C(16)-C(11)	120.38(17)
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(11)-C(16)-H(16)	119.8
C(22)-C(21)-C(26)	119.27(16)	C(22)-C(21)-P(1)	124.26(14)
C(26)-C(21)-P(1)	116.43(13)	C(21)-C(22)-C(23)	120.03(18)
C(21)-C(22)-H(22)	120.0	C(23)-C(22)-H(22)	120.0
C(24)-C(23)-C(22)	120.11(18)	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(23)-C(24)-C(25)	120.13(18)
C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(25)-C(24)-H(24)	119.9
C(26)-C(25)-C(24)	119.95(18)	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
C(24)-C(25)-H(25)	120.0	C(25)-C(26)-C(21)	120.48(18)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8	C(21)-C(26)-H(26)	119.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x-1/2,-y-3/2,z

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pd(1)	-0.2500	-0.7500	-0.1323(1)	0.013(1)
Br(1)	-0.2500	-0.7500	0.0013(1)	0.031(1)
P(1)	-0.2354(1)	-0.5708(1)	-0.1456(1)	0.014(1)
C(1)	-0.2315(1)	-0.5552(1)	-0.2420(1)	0.016(1)
C(2)	-0.2198(1)	-0.4631(1)	-0.2793(1)	0.022(1)
C(3)	-0.2170(1)	-0.4648(2)	-0.3558(1)	0.025(1)
C(4)	-0.2263(1)	-0.5576(2)	-0.3925(1)	0.024(1)
C(4A)	-0.2395(1)	-0.6548(2)	-0.3565(1)	0.020(1)
C(9)	-0.2500	-0.7500	-0.3933(2)	0.022(1)
C(10)	-0.2500	-0.7500	-0.2399(2)	0.015(1)
C(10A)	-0.2410(1)	-0.6543(1)	-0.2790(1)	0.016(1)
C(11)	-0.2871(1)	-0.4877(1)	-0.1108(1)	0.017(1)
C(12)	-0.3304(1)	-0.5375(2)	-0.0831(1)	0.027(1)
C(13)	-0.3688(1)	-0.4765(2)	-0.0516(1)	0.032(1)
C(14)	-0.3645(1)	-0.3659(2)	-0.0477(1)	0.027(1)
C(15)	-0.3218(1)	-0.3154(1)	-0.0755(1)	0.024(1)
C(16)	-0.2831(1)	-0.3760(1)	-0.1070(1)	0.020(1)
C(21)	-0.1789(1)	-0.5108(1)	-0.1059(1)	0.016(1)
C(22)	-0.1358(1)	-0.4799(1)	-0.1447(1)	0.021(1)
C(23)	-0.0940(1)	-0.4352(2)	-0.1091(1)	0.026(1)
C(24)	-0.0951(1)	-0.4221(2)	-0.0351(1)	0.027(1)
C(25)	-0.1375(1)	-0.4548(2)	0.0040(1)	0.026(1)
C(26)	-0.1790(1)	-0.4995(1)	-0.0311(1)	0.021(1)

**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

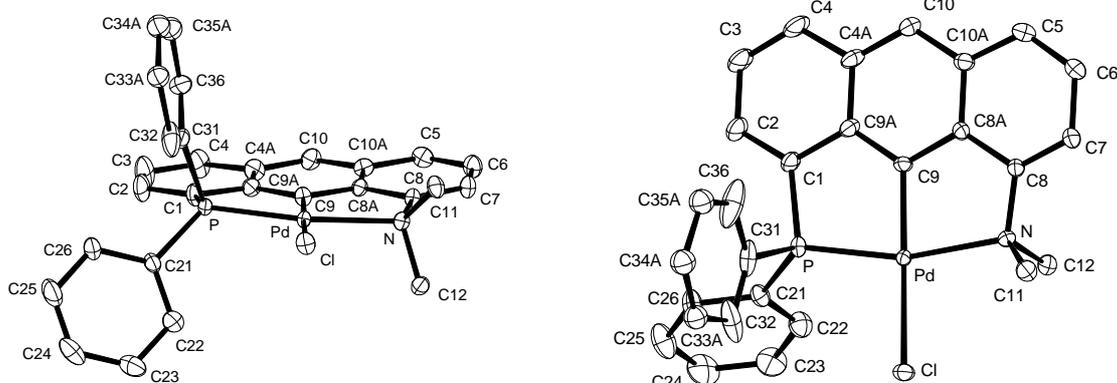
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pd(1)	0.020(1)	0.011(1)	0.010(1)	0.000	0.000	-0.002(1)
Br(1)	0.060(1)	0.021(1)	0.011(1)	0.000	0.000	-0.010(1)
P(1)	0.017(1)	0.011(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(1)	0.019(1)	0.016(1)	0.013(1)	0.004(1)	-0.001(1)	0.001(1)
C(2)	0.025(1)	0.017(1)	0.023(1)	0.007(1)	0.001(1)	0.002(1)
C(3)	0.028(1)	0.025(1)	0.023(1)	0.012(1)	0.003(1)	0.002(1)
C(4)	0.028(1)	0.029(1)	0.015(1)	0.008(1)	0.002(1)	0.004(1)
C(4A)	0.020(1)	0.026(1)	0.014(1)	0.003(1)	0.001(1)	0.002(1)
C(9)	0.022(1)	0.030(1)	0.012(1)	0.000	0.000	0.001(1)
C(10)	0.016(1)	0.015(1)	0.015(1)	0.000	0.000	0.002(1)
C(10A)	0.015(1)	0.021(1)	0.011(1)	0.002(1)	0.000(1)	0.002(1)
C(11)	0.016(1)	0.017(1)	0.019(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(12)	0.020(1)	0.022(1)	0.040(1)	-0.005(1)	0.006(1)	-0.006(1)
C(13)	0.020(1)	0.030(1)	0.046(1)	-0.008(1)	0.010(1)	-0.005(1)
C(14)	0.021(1)	0.029(1)	0.031(1)	-0.005(1)	0.003(1)	0.004(1)
C(15)	0.025(1)	0.019(1)	0.027(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.005(1)
C(16)	0.022(1)	0.016(1)	0.023(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.000(1)
C(21)	0.016(1)	0.013(1)	0.019(1)	0.002(1)	0.000(1)	0.000(1)
C(22)	0.017(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.002(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C(23)	0.017(1)	0.027(1)	0.033(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.004(1)
C(24)	0.020(1)	0.028(1)	0.032(1)	-0.001(1)	-0.007(1)	-0.003(1)
C(25)	0.025(1)	0.030(1)	0.023(1)	-0.001(1)	-0.005(1)	-0.003(1)
C(26)	0.022(1)	0.024(1)	0.018(1)	0.001(1)	-0.002(1)	-0.002(1)

## 8.4 Kristallstrukturdaten von

## 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (15)



## Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$C_{28}H_{23}ClNPd$
Color	yellow
Formula weight	$546.29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperature	100 K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Crystal system	Monoclinic
Space group	<b>Cc, (no. 9)</b>
Unit cell dimensions	$a = 16.7956(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.9927(2) \text{ \AA}$ $\beta = 97.5700(10)^\circ$ $c = 10.9244(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2363.15(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$1.535 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorption coefficient	$0.982 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1104 e
Crystal size	$0.47 \times 0.20 \times 0.16 \text{ mm}^3$
$\theta$ range for data collection	$1.99$ to $33.15^\circ$ .
Index ranges	$-25 \leq h \leq 25$ , $-19 \leq k \leq 19$ , $-16 \leq l \leq 10$
Reflections collected	13403
Independent reflections	6871 [ $R_{\text{int}} = 0.0305$ ]
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	6783
Completeness to $\theta = 33.15^\circ$	99.5 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.780 and 0.934
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$

Data / restraints / parameters	6871 / 2 / 286	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.341	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0311$	$wR^2 = 0.0977$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0410$	$wR^2 = 0.1383$
Absolute structure parameter	-0.03(3)	
Largest diff. peak and hole	0.986 and -2.971 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ]**

C(1)-C(2)	1.369(5)	C(1)-C(9A)	1.430(6)
C(1)-P	1.820(4)	C(2)-C(3)	1.427(6)
C(3)-C(4)	1.380(7)	C(4)-C(4A)	1.424(5)
C(4A)-C(10)	1.401(6)	C(4A)-C(9A)	1.429(6)
C(5)-C(6)	1.363(5)	C(5)-C(10A)	1.428(5)
C(6)-C(7)	1.426(5)	C(7)-C(8)	1.358(5)
C(8)-C(8A)	1.420(4)	C(8)-N	1.478(4)
C(8A)-C(9)	1.413(5)	C(8A)-C(10A)	1.426(5)
C(9)-C(9A)	1.397(5)	C(9)-Pd	1.944(4)
C(10)-C(10A)	1.403(5)	C(11)-N	1.487(4)
C(12)-N	1.501(4)	C(21)-C(26)	1.398(5)
C(21)-C(22)	1.398(5)	C(21)-P	1.807(3)
C(22)-C(23)	1.405(6)	C(23)-C(24)	1.403(9)
C(24)-C(25)	1.391(9)	C(25)-C(26)	1.393(6)
C(31)-C(32)	1.388(10)	C(31)-C(36)	1.417(10)
C(31)-P	1.809(4)	C(32)-C(33B)	1.329(14)
C(32)-C(33A)	1.501(12)	C(33A)-C(34A)	1.374(14)
C(34A)-C(35A)	1.374(14)	C(35A)-C(36)	1.345(12)
C(33B)-C(34B)	1.375(18)	C(34B)-C(35B)	1.35(2)
C(35B)-C(36)	1.577(17)	N-Pd	2.195(3)
P-Pd	2.2251(8)	Cl-Pd	2.3880(9)

**Bond angles [°]**

C(2)-C(1)-C(9A)	120.6(4)	C(2)-C(1)-P	129.1(3)
C(9A)-C(1)-P	110.0(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.4(4)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.1(4)
C(10)-C(4A)-C(4)	123.5(4)	C(10)-C(4A)-C(9A)	119.5(3)
C(4)-C(4A)-C(9A)	117.1(4)	C(6)-C(5)-C(10A)	121.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.4(3)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.6(3)	C(7)-C(8)-N	124.7(3)
C(8A)-C(8)-N	114.7(3)	C(9)-C(8A)-C(8)	118.3(3)
C(9)-C(8A)-C(10A)	121.1(3)	C(8)-C(8A)-C(10A)	120.5(3)
C(9A)-C(9)-C(8A)	118.2(3)	C(9A)-C(9)-Pd	125.0(3)
C(8A)-C(9)-Pd	116.8(2)	C(9)-C(9A)-C(4A)	121.4(4)
C(9)-C(9A)-C(1)	117.8(4)	C(4A)-C(9A)-C(1)	120.7(3)
C(4A)-C(10)-C(10A)	120.2(3)	C(10)-C(10A)-C(8A)	119.4(3)
C(10)-C(10A)-C(5)	123.4(3)	C(8A)-C(10A)-C(5)	117.2(3)
C(26)-C(21)-C(22)	120.3(3)	C(26)-C(21)-P	121.3(3)
C(22)-C(21)-P	118.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(4)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(5)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(4)
C(32)-C(31)-C(36)	122.2(7)	C(32)-C(31)-P	118.8(5)
C(36)-C(31)-P	118.7(6)	C(33B)-C(32)-C(31)	130.6(10)
C(33B)-C(32)-C(33A)	22.8(6)	C(31)-C(32)-C(33A)	107.9(8)
C(34A)-C(33A)-C(32)	126.7(9)	C(35A)-C(34A)-C(33A)	122.2(9)
C(36)-C(35A)-C(34A)	112.1(10)	C(32)-C(33B)-C(34B)	111.9(12)
C(35B)-C(34B)-C(33B)	124.1(13)	C(34B)-C(35B)-C(36)	124.4(11)
C(35A)-C(36)-C(31)	128.9(12)	C(35A)-C(36)-C(35B)	22.3(5)
C(31)-C(36)-C(35B)	106.7(10)	C(8)-N-C(11)	111.4(3)
C(8)-N-C(12)	108.7(3)	C(11)-N-C(12)	109.5(3)
C(8)-N-Pd	108.09(19)	C(11)-N-Pd	112.3(2)
C(12)-N-Pd	106.6(2)	C(21)-P-C(31)	105.0(2)
C(21)-P-C(1)	108.91(17)	C(31)-P-C(1)	106.3(2)
C(21)-P-Pd	121.46(12)	C(31)-P-Pd	110.36(15)
C(1)-P-Pd	103.93(12)	C(9)-Pd-N	81.55(14)
C(9)-Pd-P	82.34(12)	N-Pd-P	163.77(8)
C(9)-Pd-Cl	177.87(12)	N-Pd-Cl	98.34(8)
P-Pd-Cl	97.68(3)		

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	1.1247(2)	0.8839(3)	0.7910(4)	0.020(1)
C(2)	1.1718(2)	0.9701(3)	0.8072(5)	0.028(1)
C(3)	1.2404(3)	0.9779(4)	0.7435(6)	0.035(1)
C(4)	1.2607(2)	0.9000(3)	0.6676(5)	0.030(1)
C(4A)	1.2137(3)	0.8087(3)	0.6497(5)	0.021(1)
C(5)	1.1992(2)	0.5514(3)	0.4904(4)	0.020(1)
C(6)	1.1479(2)	0.4696(3)	0.4776(4)	0.021(1)
C(7)	1.0762(2)	0.4690(3)	0.5343(4)	0.019(1)
C(8)	1.0582(2)	0.5516(3)	0.6017(3)	0.014(1)
C(8A)	1.1113(2)	0.6370(3)	0.6188(3)	0.014(1)
C(9)	1.0918(2)	0.7186(3)	0.6952(4)	0.014(1)
C(9A)	1.1435(2)	0.8031(2)	0.7105(5)	0.017(1)
C(10)	1.2332(2)	0.7256(4)	0.5775(4)	0.020(1)
C(10A)	1.1830(2)	0.6391(3)	0.5619(3)	0.017(1)
C(11)	0.9704(2)	0.4686(3)	0.7344(4)	0.019(1)
C(12)	0.9145(2)	0.5786(3)	0.5632(3)	0.018(1)
C(21)	0.9756(2)	0.9560(3)	0.8791(3)	0.018(1)
C(22)	0.9063(2)	0.9636(3)	0.7933(4)	0.026(1)
C(23)	0.8558(3)	1.0494(4)	0.7974(5)	0.034(1)
C(24)	0.8750(3)	1.1261(4)	0.8869(6)	0.040(1)
C(25)	0.9438(4)	1.1174(4)	0.9723(6)	0.039(1)
C(26)	0.9940(3)	1.0324(3)	0.9683(4)	0.026(1)
C(31)	1.0820(3)	0.8193(4)	1.0283(4)	0.028(1)
C(32)	1.0302(6)	0.8132(4)	1.1173(5)	0.046(2)
C(33A)	1.0785(6)	0.7807(8)	1.2364(9)	0.024(2)
C(34A)	1.1590(6)	0.7576(7)	1.2548(9)	0.027(2)
C(35A)	1.2064(6)	0.7640(7)	1.1617(9)	0.027(2)
C(33B)	1.0440(8)	0.7866(9)	1.2356(12)	0.033(2)
C(34B)	1.1235(8)	0.7633(10)	1.2716(13)	0.041(2)
C(35B)	1.1803(8)	0.7646(10)	1.1955(13)	0.039(2)
C(36)	1.1648(6)	0.7957(3)	1.0548(10)	0.054(3)
N	0.9847(2)	0.5619(2)	0.6614(3)	0.014(1)
P	1.0405(1)	0.8461(1)	0.8702(1)	0.014(1)
Cl	0.8808(1)	0.6775(1)	0.8790(1)	0.019(1)
Pd	0.9958(1)	0.7018(1)	0.7751(1)	0.012(1)

**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

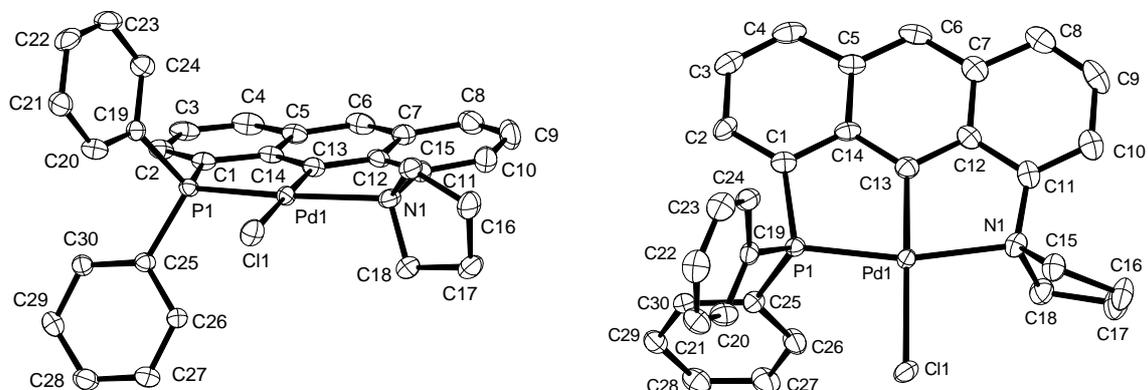
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.017(1)	0.013(1)	0.030(2)	-0.004(1)	0.005(1)	-0.004(1)
C(2)	0.024(2)	0.017(2)	0.044(2)	-0.008(2)	0.008(2)	-0.008(1)
C(3)	0.029(2)	0.020(2)	0.060(3)	-0.009(2)	0.016(2)	-0.014(1)
C(4)	0.022(2)	0.022(2)	0.048(3)	-0.002(2)	0.012(2)	-0.011(1)
C(4A)	0.016(2)	0.019(2)	0.028(2)	0.003(1)	0.005(2)	-0.006(1)
C(5)	0.019(1)	0.023(2)	0.020(2)	0.001(1)	0.007(1)	0.002(1)
C(6)	0.022(1)	0.022(2)	0.022(2)	-0.005(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(7)	0.021(1)	0.017(1)	0.020(2)	-0.006(1)	0.006(1)	-0.003(1)
C(8)	0.016(1)	0.014(1)	0.014(1)	-0.002(1)	0.004(1)	-0.002(1)
C(8A)	0.015(1)	0.015(1)	0.012(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.001(1)
C(9)	0.014(1)	0.014(1)	0.016(2)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.002(1)
C(9A)	0.014(2)	0.016(2)	0.021(2)	0.000(1)	0.002(1)	-0.002(1)
C(10)	0.016(1)	0.023(2)	0.022(2)	-0.001(2)	0.005(1)	-0.005(1)
C(10A)	0.015(1)	0.021(2)	0.015(1)	0.000(1)	0.004(1)	0.000(1)
C(11)	0.026(2)	0.013(1)	0.019(2)	0.001(1)	0.008(1)	-0.003(1)
C(12)	0.017(1)	0.019(1)	0.017(2)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(21)	0.023(2)	0.013(1)	0.018(2)	-0.001(1)	0.004(1)	0.002(1)
C(22)	0.027(2)	0.023(2)	0.026(2)	-0.002(2)	0.001(1)	0.004(1)
C(23)	0.030(2)	0.030(2)	0.041(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.011(2)
C(24)	0.043(3)	0.024(2)	0.054(3)	0.001(2)	0.010(2)	0.015(2)
C(25)	0.057(3)	0.021(2)	0.037(3)	-0.007(2)	0.005(2)	0.011(2)
C(26)	0.035(2)	0.016(2)	0.026(2)	-0.005(1)	-0.001(2)	0.003(1)
C(31)	0.047(2)	0.013(1)	0.019(2)	0.000(2)	-0.014(2)	-0.004(2)
C(32)	0.100(6)	0.020(2)	0.017(2)	-0.003(2)	0.009(3)	-0.010(3)
C(36)	0.057(4)	0.023(3)	0.068(6)	-0.002(2)	-0.042(4)	0.002(2)
N	0.014(1)	0.014(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.004(1)	-0.003(1)
P	0.017(1)	0.012(1)	0.014(1)	-0.002(1)	0.000(1)	-0.001(1)
Cl	0.018(1)	0.019(1)	0.023(1)	-0.002(1)	0.009(1)	-0.002(1)
Pd	0.013(1)	0.011(1)	0.012(1)	-0.001(1)	0.002(1)	-0.002(1)

## 8.5 Kristallstrukturdaten von

## 1-Diphenylphosphino-8-pyrrolidino-9-anthrylpalladium(II)chlorid (18)



## Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$C_{30}H_{25}ClNPd$	
Color	pale brown	
Formula weight	$572.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100 K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<b><math>P2_1/n</math>, (no. 14)</b>	
Unit cell dimensions	$a = 12.1680(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3961(6) \text{ \AA}$	$\beta = 98.796(2)^\circ$
	$c = 17.7160(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2427.7(2) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.566 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$0.960 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1160 e	
Crystal size	$0.31 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$1.90$ to $33.17^\circ$	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 14$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-27 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	26457	
Independent reflections	8941 [ $R_{\text{int}} = 0.1210$ ]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	4451	
Completeness to $\theta = 33.17^\circ$	96.1 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.95 and 0.73	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	

Data / restraints / parameters	8941 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.776	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0605$	$wR^2 = 0.1252$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1610$	$wR^2 = 0.1663$
Largest diff. peak and hole	1.445 and -1.325 e · Å <sup>-3</sup>	

**Bond lengths [Å]**

C(1)-C(2)	1.377(6)	C(1)-C(14)	1.426(6)
C(1)-P(1)	1.823(4)	C(2)-C(3)	1.415(7)
C(3)-C(4)	1.352(7)	C(4)-C(5)	1.434(7)
C(5)-C(6)	1.396(7)	C(5)-C(14)	1.428(6)
C(6)-C(7)	1.409(7)	C(7)-C(8)	1.426(7)
C(7)-C(12)	1.438(6)	C(8)-C(9)	1.365(8)
C(9)-C(10)	1.426(8)	C(10)-C(11)	1.370(6)
C(11)-C(12)	1.429(7)	C(11)-N(1)	1.482(6)
C(12)-C(13)	1.379(6)	C(13)-C(14)	1.421(6)
C(13)-Pd(1)	1.946(5)	C(15)-N(1)	1.499(6)
C(15)-C(16)	1.530(6)	C(16)-C(17)	1.533(7)
C(17)-C(18)	1.522(7)	C(18)-N(1)	1.511(6)
C(19)-C(20)	1.390(6)	C(19)-C(24)	1.393(6)
C(19)-P(1)	1.810(4)	C(20)-C(21)	1.379(7)
C(21)-C(22)	1.395(7)	C(22)-C(23)	1.357(7)
C(23)-C(24)	1.391(7)	C(25)-C(30)	1.384(6)
C(25)-C(26)	1.389(6)	C(25)-P(1)	1.819(4)
C(26)-C(27)	1.395(7)	C(27)-C(28)	1.371(7)
C(28)-C(29)	1.388(7)	C(29)-C(30)	1.393(6)
N(1)-Pd(1)	2.182(4)	P(1)-Pd(1)	2.2215(12)
Cl(1)-Pd(1)	2.3985(11)		

**Bond angles [°]**

C(2)-C(1)-C(14)	119.6(4)	C(2)-C(1)-P(1)	129.9(4)
C(14)-C(1)-P(1)	110.5(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.8(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(5)	C(3)-C(4)-C(5)	121.8(5)
C(6)-C(5)-C(14)	119.0(4)	C(6)-C(5)-C(4)	124.5(4)
C(14)-C(5)-C(4)	116.4(4)	C(5)-C(6)-C(7)	121.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)	123.5(5)	C(6)-C(7)-C(12)	118.5(4)
C(8)-C(7)-C(12)	118.1(5)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(5)
C(8)-C(9)-C(10)	122.2(5)	C(11)-C(10)-C(9)	119.4(5)
C(10)-C(11)-C(12)	120.1(5)	C(10)-C(11)-N(1)	125.2(4)
C(12)-C(11)-N(1)	114.6(4)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(4)
C(13)-C(12)-C(7)	121.5(4)	C(11)-C(12)-C(7)	120.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119.1(4)	C(12)-C(13)-Pd(1)	117.2(3)
C(14)-C(13)-Pd(1)	123.8(3)	C(13)-C(14)-C(1)	118.3(4)
C(13)-C(14)-C(5)	120.7(4)	C(1)-C(14)-C(5)	121.0(4)
N(1)-C(15)-C(16)	107.7(4)	C(15)-C(16)-C(17)	105.6(4)
C(18)-C(17)-C(16)	105.2(4)	N(1)-C(18)-C(17)	106.0(4)
C(20)-C(19)-C(24)	119.1(4)	C(20)-C(19)-P(1)	120.6(4)
C(24)-C(19)-P(1)	119.7(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(5)
C(20)-C(21)-C(22)	119.8(5)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(5)	C(23)-C(24)-C(19)	120.1(5)
C(30)-C(25)-C(26)	119.9(4)	C(30)-C(25)-P(1)	122.3(3)
C(26)-C(25)-P(1)	117.8(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(5)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(5)	C(27)-C(28)-C(29)	120.9(5)
C(28)-C(29)-C(30)	119.5(4)	C(25)-C(30)-C(29)	120.0(4)
C(11)-N(1)-C(15)	113.5(4)	C(11)-N(1)-C(18)	111.4(3)
C(15)-N(1)-C(18)	102.8(4)	C(11)-N(1)-Pd(1)	107.6(3)
C(15)-N(1)-Pd(1)	114.3(3)	C(18)-N(1)-Pd(1)	107.2(3)
C(19)-P(1)-C(25)	107.2(2)	C(19)-P(1)-C(1)	107.9(2)
C(25)-P(1)-C(1)	106.5(2)	C(19)-P(1)-Pd(1)	115.60(15)
C(25)-P(1)-Pd(1)	114.86(15)	C(1)-P(1)-Pd(1)	104.15(15)
C(13)-Pd(1)-N(1)	81.77(17)	C(13)-Pd(1)-P(1)	83.27(14)
N(1)-Pd(1)-P(1)	164.93(10)	C(13)-Pd(1)-Cl(1)	179.26(14)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	98.14(10)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	96.80(4)

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	0.7408(4)	-0.1543(4)	0.8122(2)	0.020(1)
C(2)	0.8197(4)	-0.2404(4)	0.8102(3)	0.023(1)
C(3)	0.9057(4)	-0.2547(4)	0.8730(3)	0.026(1)
C(4)	0.9130(4)	-0.1846(4)	0.9351(3)	0.029(1)
C(5)	0.8352(4)	-0.0914(4)	0.9401(3)	0.022(1)
C(6)	0.8419(4)	-0.0118(4)	1.0006(3)	0.027(1)
C(7)	0.7620(4)	0.0775(4)	1.0014(3)	0.025(1)
C(8)	0.7676(4)	0.1640(5)	1.0600(3)	0.031(1)
C(9)	0.6867(5)	0.2475(5)	1.0571(3)	0.036(1)
C(10)	0.5946(5)	0.2520(4)	0.9968(3)	0.031(1)
C(11)	0.5869(4)	0.1709(4)	0.9391(3)	0.023(1)
C(12)	0.6710(4)	0.0832(4)	0.9394(2)	0.021(1)
C(13)	0.6639(4)	0.0076(4)	0.8781(3)	0.021(1)
C(14)	0.7467(4)	-0.0802(4)	0.8776(2)	0.019(1)
C(15)	0.4634(4)	0.2792(4)	0.8371(3)	0.025(1)
C(16)	0.3742(4)	0.3338(5)	0.8783(3)	0.034(1)
C(17)	0.3338(5)	0.2343(4)	0.9254(3)	0.034(1)
C(18)	0.3881(4)	0.1237(4)	0.9001(3)	0.027(1)
C(19)	0.6667(4)	-0.0842(4)	0.6530(2)	0.019(1)
C(20)	0.5978(4)	-0.1026(4)	0.5839(3)	0.026(1)
C(21)	0.6287(4)	-0.0630(4)	0.5166(3)	0.028(1)
C(22)	0.7289(4)	-0.0030(4)	0.5180(3)	0.031(1)
C(23)	0.7967(4)	0.0155(4)	0.5852(3)	0.030(1)
C(24)	0.7668(4)	-0.0248(4)	0.6533(3)	0.024(1)
C(25)	0.5360(4)	-0.2508(4)	0.7278(2)	0.018(1)
C(26)	0.4368(4)	-0.2542(4)	0.7575(3)	0.028(1)
C(27)	0.3739(4)	-0.3570(5)	0.7527(3)	0.033(1)
C(28)	0.4105(4)	-0.4544(4)	0.7185(3)	0.028(1)
C(29)	0.5090(4)	-0.4519(4)	0.6882(3)	0.023(1)
C(30)	0.5710(4)	-0.3488(4)	0.6919(2)	0.020(1)
N(1)	0.4948(3)	0.1631(3)	0.8741(2)	0.021(1)
P(1)	0.6193(1)	-0.1179(1)	0.7425(1)	0.016(1)
Cl(1)	0.3851(1)	0.0545(1)	0.6958(1)	0.026(1)
Pd(1)	0.5397(1)	0.0293(1)	0.7961(1)	0.017(1)

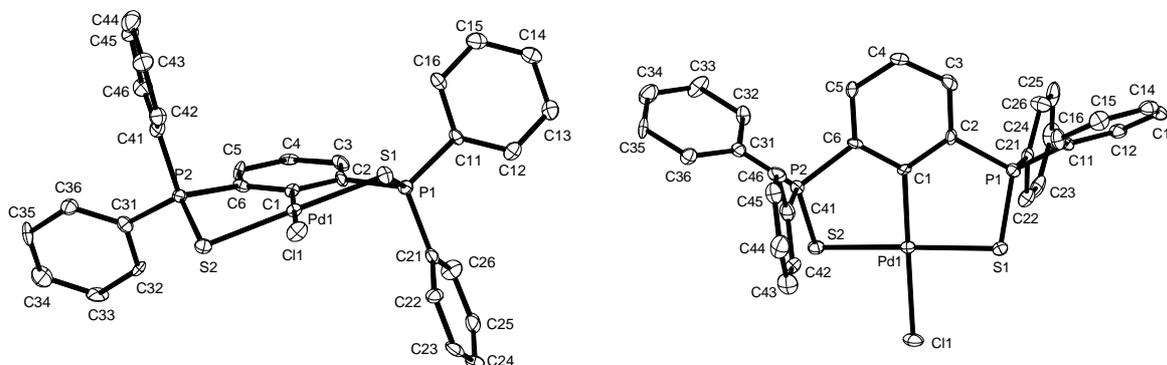
**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.019(2)	0.020(2)	0.022(2)	0.004(2)	0.003(2)	-0.004(2)
C(2)	0.018(2)	0.015(2)	0.035(3)	0.003(2)	0.005(2)	0.001(2)
C(3)	0.017(2)	0.019(2)	0.043(3)	0.009(2)	0.004(2)	0.000(2)
C(4)	0.021(2)	0.030(3)	0.034(3)	0.013(2)	-0.004(2)	-0.002(2)
C(5)	0.019(2)	0.023(2)	0.023(2)	0.005(2)	-0.001(2)	-0.004(2)
C(6)	0.025(2)	0.032(3)	0.021(2)	0.007(2)	-0.005(2)	-0.009(2)
C(7)	0.028(3)	0.025(2)	0.024(2)	0.000(2)	0.007(2)	-0.007(2)
C(8)	0.035(3)	0.033(3)	0.024(2)	-0.001(2)	0.003(2)	-0.011(2)
C(9)	0.056(4)	0.032(3)	0.021(2)	-0.008(2)	0.008(2)	-0.008(3)
C(10)	0.038(3)	0.028(3)	0.028(3)	-0.004(2)	0.010(2)	-0.002(2)
C(11)	0.030(3)	0.019(2)	0.023(2)	-0.001(2)	0.010(2)	-0.003(2)
C(12)	0.024(2)	0.017(2)	0.021(2)	0.001(2)	0.005(2)	-0.007(2)
C(13)	0.019(2)	0.020(2)	0.024(2)	0.000(2)	0.004(2)	-0.003(2)
C(14)	0.015(2)	0.019(2)	0.023(2)	0.006(2)	0.000(2)	-0.004(2)
C(15)	0.027(3)	0.022(2)	0.029(3)	0.000(2)	0.011(2)	-0.001(2)
C(16)	0.035(3)	0.026(3)	0.042(3)	-0.004(2)	0.016(2)	0.007(2)
C(17)	0.034(3)	0.031(3)	0.042(3)	-0.003(2)	0.022(2)	-0.001(2)
C(18)	0.023(2)	0.029(3)	0.031(3)	-0.003(2)	0.010(2)	-0.001(2)
C(19)	0.019(2)	0.015(2)	0.024(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.002(2)
C(20)	0.022(2)	0.026(3)	0.030(2)	0.002(2)	0.003(2)	-0.005(2)
C(21)	0.033(3)	0.029(3)	0.021(2)	0.000(2)	0.003(2)	-0.005(2)
C(22)	0.038(3)	0.030(3)	0.029(3)	0.007(2)	0.018(2)	-0.002(2)
C(23)	0.028(3)	0.024(3)	0.040(3)	0.004(2)	0.012(2)	-0.006(2)
C(24)	0.019(2)	0.023(2)	0.030(2)	0.000(2)	0.002(2)	0.001(2)
C(25)	0.018(2)	0.016(2)	0.021(2)	0.002(2)	0.004(2)	0.000(2)
C(26)	0.024(3)	0.031(3)	0.030(3)	-0.012(2)	0.012(2)	-0.010(2)
C(27)	0.027(3)	0.037(3)	0.037(3)	-0.010(2)	0.010(2)	-0.014(2)
C(28)	0.029(3)	0.029(3)	0.027(2)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.010(2)
C(29)	0.027(2)	0.019(2)	0.021(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.000(2)
C(30)	0.016(2)	0.021(2)	0.022(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.000(2)
N(1)	0.021(2)	0.019(2)	0.025(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.000(2)
P(1)	0.014(1)	0.015(1)	0.020(1)	-0.001(1)	0.003(1)	-0.001(1)
Cl(1)	0.018(1)	0.034(1)	0.026(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.008(1)
Pd(1)	0.015(1)	0.016(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.003(1)	0.001(1)

## 8.6 Kristallstrukturdaten von 1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-2-phenylpalladium(II)chlorid (19)



### Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	$C_{30}H_{23}ClP_2PdS_2$
Color	light yellow
Formula weight	$651.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperature	100 K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<b>Pna2<sub>1</sub></b> , (no. 33)
Unit cell dimensions	$a = 17.8799(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.6652(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 14.5440(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2773.44(14) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$1.560 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Absorption coefficient	$1.050 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1312 e
Crystal size	$0.07 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$
$\theta$ range for data collection	$3.82$ to $31.59^\circ$ .
Index ranges	$-26 \leq h \leq 26$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	27629
Independent reflections	8872 [ $R_{\text{int}} = 0.1202$ ]
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	6099
Completeness to $\theta = 31.59^\circ$	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	8872 / 1 / 325

Goodness-of-fit on $F^2$	0.941	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0687$	$wR^2 = 0.1502$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1171$	$wR^2 = 0.1787$
Absolute structure parameter	0.07(5)	
Largest diff. peak and hole	1.803 and -0.736 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Bond lengths [ $\text{\AA}$ ]**

C(1)-C(6)	1.406(9)	C(1)-C(2)	1.418(9)
C(1)-Pd(1)	1.985(6)	C(2)-C(3)	1.397(8)
C(2)-P(1)	1.789(6)	C(3)-C(4)	1.390(9)
C(4)-C(5)	1.397(9)	C(5)-C(6)	1.386(9)
C(6)-P(2)	1.799(7)	C(11)-C(12)	1.395(10)
C(11)-C(16)	1.401(10)	C(11)-P(1)	1.798(7)
C(12)-C(13)	1.381(10)	C(13)-C(14)	1.392(10)
C(14)-C(15)	1.369(11)	C(15)-C(16)	1.379(11)
C(21)-C(22)	1.393(10)	C(21)-C(26)	1.396(11)
C(21)-P(1)	1.799(7)	C(22)-C(23)	1.391(10)
C(23)-C(24)	1.382(12)	C(24)-C(25)	1.375(12)
C(25)-C(26)	1.387(11)	C(31)-C(36)	1.387(11)
C(31)-C(32)	1.403(10)	C(31)-P(2)	1.785(7)
C(32)-C(33)	1.401(10)	C(33)-C(34)	1.390(12)
C(34)-C(35)	1.365(12)	C(35)-C(36)	1.412(10)
C(41)-C(42)	1.384(10)	C(41)-C(46)	1.392(11)
C(41)-P(2)	1.802(7)	C(42)-C(43)	1.411(10)
C(43)-C(44)	1.376(13)	C(44)-C(45)	1.361(11)
C(45)-C(46)	1.406(10)	P(1)-S(1)	2.005(2)
P(2)-S(2)	2.005(2)	S(1)-Pd(1)	2.3212(19)
S(2)-Pd(1)	2.3272(19)	Cl(1)-Pd(1)	2.3615(16)

**Bond angles [°]**

---

C(6)-C(1)-C(2)	115.1(5)	C(6)-C(1)-Pd(1)	122.5(5)
C(2)-C(1)-Pd(1)	122.4(5)	C(3)-C(2)-C(1)	123.1(6)
C(3)-C(2)-P(1)	122.7(5)	C(1)-C(2)-P(1)	114.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(6)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(6)	C(5)-C(6)-C(1)	123.2(6)
C(5)-C(6)-P(2)	123.1(5)	C(1)-C(6)-P(2)	113.6(4)
C(12)-C(11)-C(16)	120.1(7)	C(12)-C(11)-P(1)	122.3(6)
C(16)-C(11)-P(1)	117.5(6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.8(7)
C(12)-C(13)-C(14)	119.1(7)	C(15)-C(14)-C(13)	121.6(7)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(7)	C(15)-C(16)-C(11)	119.6(8)
C(22)-C(21)-C(26)	119.8(7)	C(22)-C(21)-P(1)	119.9(6)
C(26)-C(21)-P(1)	120.2(6)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(7)	C(25)-C(24)-C(23)	120.6(7)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(8)	C(25)-C(26)-C(21)	119.5(8)
C(36)-C(31)-C(32)	119.6(7)	C(36)-C(31)-P(2)	122.4(5)
C(32)-C(31)-P(2)	117.9(6)	C(33)-C(32)-C(31)	120.6(7)
C(34)-C(33)-C(32)	118.7(7)	C(35)-C(34)-C(33)	121.3(8)
C(34)-C(35)-C(36)	120.4(8)	C(31)-C(36)-C(35)	119.4(7)
C(42)-C(41)-C(46)	120.2(7)	C(42)-C(41)-P(2)	120.6(6)
C(46)-C(41)-P(2)	119.1(6)	C(41)-C(42)-C(43)	119.7(7)
C(44)-C(43)-C(42)	119.7(8)	C(45)-C(44)-C(43)	120.5(8)
C(44)-C(45)-C(46)	121.0(8)	C(41)-C(46)-C(45)	118.8(7)
C(2)-P(1)-C(11)	109.2(3)	C(2)-P(1)-C(21)	107.6(4)
C(11)-P(1)-C(21)	108.7(3)	C(2)-P(1)-S(1)	105.8(2)
C(11)-P(1)-S(1)	111.9(3)	C(21)-P(1)-S(1)	113.4(2)
C(31)-P(2)-C(6)	108.9(3)	C(31)-P(2)-C(41)	108.7(4)
C(6)-P(2)-C(41)	107.6(3)	C(31)-P(2)-S(2)	113.9(2)
C(6)-P(2)-S(2)	105.9(2)	C(41)-P(2)-S(2)	111.7(3)
P(1)-S(1)-Pd(1)	95.83(9)	P(2)-S(2)-Pd(1)	94.68(9)
C(1)-Pd(1)-S(1)	90.6(2)	C(1)-Pd(1)-S(2)	90.5(2)
S(1)-Pd(1)-S(2)	178.79(6)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	178.8(3)
S(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.65(7)	S(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.19(7)

---

**Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

$U_{\text{eq}}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	0.3816(4)	0.5444(5)	1.0072(6)	0.010(1)
C(2)	0.4480(3)	0.4726(6)	1.0003(6)	0.013(1)
C(3)	0.4487(4)	0.3416(6)	1.0023(6)	0.016(1)
C(4)	0.3814(4)	0.2779(6)	1.0134(4)	0.013(1)
C(5)	0.3143(4)	0.3443(6)	1.0206(5)	0.014(1)
C(6)	0.3155(4)	0.4742(6)	1.0177(4)	0.011(1)
C(11)	0.5976(4)	0.4821(6)	0.9190(5)	0.012(1)
C(12)	0.6731(4)	0.4718(7)	0.9421(5)	0.017(2)
C(13)	0.7219(4)	0.4126(7)	0.8827(5)	0.017(2)
C(14)	0.6945(5)	0.3637(7)	0.8006(5)	0.018(2)
C(15)	0.6207(5)	0.3743(8)	0.7768(5)	0.022(2)
C(16)	0.5716(5)	0.4342(8)	0.8352(5)	0.020(2)
C(21)	0.5706(4)	0.5802(7)	1.1038(5)	0.014(1)
C(22)	0.5737(4)	0.6978(7)	1.1453(5)	0.017(2)
C(23)	0.6037(5)	0.7099(8)	1.2331(5)	0.021(2)
C(24)	0.6332(4)	0.6062(8)	1.2770(5)	0.023(2)
C(25)	0.6309(4)	0.4902(9)	1.2360(6)	0.025(2)
C(26)	0.5996(5)	0.4757(8)	1.1494(6)	0.022(2)
C(31)	0.1630(4)	0.4928(6)	1.0873(5)	0.014(1)
C(32)	0.1851(4)	0.4459(7)	1.1732(5)	0.015(2)
C(33)	0.1328(5)	0.3909(8)	1.2325(5)	0.022(2)
C(34)	0.0583(5)	0.3868(8)	1.2057(6)	0.026(2)
C(35)	0.0358(4)	0.4332(7)	1.1227(6)	0.022(2)
C(36)	0.0883(4)	0.4870(7)	1.0619(5)	0.016(1)
C(41)	0.1982(4)	0.5767(7)	0.9016(5)	0.018(2)
C(42)	0.1957(4)	0.6901(7)	0.8555(5)	0.017(2)
C(43)	0.1727(5)	0.6937(8)	0.7627(5)	0.025(2)
C(44)	0.1566(5)	0.5836(8)	0.7175(6)	0.027(2)
C(45)	0.1584(5)	0.4722(8)	0.7632(5)	0.020(2)
C(46)	0.1785(5)	0.4664(8)	0.8565(5)	0.019(2)
P(1)	0.5316(1)	0.5641(1)	0.9904(1)	0.012(1)
P(2)	0.2320(1)	0.5684(2)	1.0182(1)	0.011(1)
S(1)	0.5001(1)	0.7276(2)	0.9345(1)	0.015(1)
S(2)	0.2630(1)	0.7373(2)	1.0653(1)	0.014(1)
Cl(1)	0.3821(1)	0.9510(1)	0.9868(2)	0.020(1)
Pd(1)	0.3815(1)	0.7302(1)	0.9995(1)	0.011(1)

**Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ].$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.012(3)	0.011(2)	0.007(3)	0.007(3)	-0.002(2)	-0.001(2)
C(2)	0.009(3)	0.018(3)	0.011(3)	0.003(3)	0.004(3)	0.000(2)
C(3)	0.017(3)	0.015(3)	0.017(3)	-0.004(3)	0.004(3)	0.006(2)
C(4)	0.022(3)	0.012(3)	0.004(4)	0.004(2)	-0.002(2)	0.003(3)
C(5)	0.007(3)	0.016(3)	0.020(4)	0.001(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
C(6)	0.016(3)	0.007(3)	0.010(3)	0.000(2)	0.002(2)	0.004(2)
C(11)	0.012(3)	0.009(3)	0.016(3)	-0.003(2)	0.004(3)	0.002(2)
C(12)	0.018(4)	0.011(3)	0.021(4)	-0.001(3)	-0.004(3)	-0.002(3)
C(13)	0.016(4)	0.016(3)	0.020(4)	0.005(3)	-0.001(3)	0.004(3)
C(14)	0.025(4)	0.012(3)	0.017(3)	-0.001(3)	0.004(3)	0.001(3)
C(15)	0.026(4)	0.024(4)	0.015(3)	-0.001(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C(16)	0.015(4)	0.028(4)	0.017(4)	-0.002(3)	0.005(3)	0.003(3)
C(21)	0.011(3)	0.017(3)	0.015(3)	-0.001(3)	0.005(3)	-0.001(3)
C(22)	0.018(4)	0.021(4)	0.011(3)	0.001(3)	0.000(3)	-0.006(3)
C(23)	0.022(4)	0.025(4)	0.017(3)	-0.009(3)	0.012(3)	-0.011(3)
C(24)	0.021(5)	0.042(5)	0.008(3)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.002(3)
C(25)	0.013(4)	0.044(5)	0.017(4)	0.007(3)	0.004(3)	-0.003(3)
C(26)	0.025(5)	0.016(4)	0.023(4)	0.001(3)	-0.005(3)	0.003(3)
C(31)	0.015(4)	0.012(3)	0.016(3)	0.000(3)	0.003(3)	0.002(3)
C(32)	0.010(4)	0.023(4)	0.013(3)	-0.002(3)	-0.006(3)	-0.001(3)
C(33)	0.030(5)	0.031(4)	0.006(3)	0.006(3)	0.003(3)	-0.010(3)
C(34)	0.027(5)	0.028(4)	0.022(4)	0.007(3)	0.006(3)	-0.005(3)
C(35)	0.007(3)	0.028(4)	0.031(4)	0.003(3)	0.006(3)	-0.003(3)
C(36)	0.017(4)	0.019(4)	0.013(3)	0.003(3)	-0.001(3)	-0.002(3)
C(41)	0.013(4)	0.025(4)	0.016(3)	0.002(3)	-0.002(3)	0.002(3)
C(42)	0.017(4)	0.016(3)	0.018(3)	0.002(3)	0.002(3)	-0.004(3)
C(43)	0.024(5)	0.035(5)	0.015(3)	0.009(3)	-0.004(3)	0.004(4)
C(44)	0.021(5)	0.040(5)	0.022(4)	0.008(3)	-0.005(3)	-0.003(4)
C(45)	0.016(4)	0.028(4)	0.015(3)	-0.003(3)	-0.003(3)	0.001(3)
C(46)	0.021(4)	0.020(4)	0.015(4)	0.008(3)	-0.002(3)	0.006(3)
P(1)	0.013(1)	0.013(1)	0.012(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.001(1)
P(2)	0.012(1)	0.012(1)	0.010(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
S(1)	0.015(1)	0.014(1)	0.016(1)	0.005(1)	0.002(1)	0.000(1)
S(2)	0.017(1)	0.011(1)	0.014(1)	-0.002(1)	0.000(1)	0.000(1)
Cl(1)	0.024(1)	0.009(1)	0.026(1)	-0.001(1)	-0.006(1)	0.001(1)
Pd(1)	0.013(1)	0.009(1)	0.010(1)	0.000(1)	-0.002(1)	0.000(1)

---

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Mülheim a. d. Ruhr, den 30.08.2005

(Frank Sedlatzek)