Imidazolylphosphanliganden: Synthese, koordinationschemische Eigenschaften und Versuche zur Anwendung in der Katalyse

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Melanie Bongartz
aus Duisburg

Düsseldorf, November 2014

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent:	Prof. Dr. Dr. W. Kläui
1. Koreferent:	Prof. Dr. C. Ganter
2. Koreferent:	PD. Dr. P. Kunz

Tag der mündlichen Prüfung: 08.01.2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2007 bis November 2014 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von

Prof. Dr. Dr. Wolfgang Kläui

angefertigt. Ihm gilt mein herzlicher Dank für die Möglichkeit an seinem Institut forschen zu können, für die lehrreiche und interessante Zeit und die wertvollen Anregungen.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. C. Ganter für die freundliche Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Kunz, der mir stets mit Anregungen und wertvollen Ratschläge zur Seite stand.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Frank und Dr. B. Spingler (Universität Zürich) bedanke ich mich für die Einkristallstrukturbestimmungen.
Danken möchte ich Herrn Dr. Peters, Herrn P. Behm, Frau B. Rau, Dr. P. Tommes, Herrn R. Bürgel und Herrn D. Frunzke für die Aufnahme der NMR-, Massen- und IR-Spektren.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Dr. Nadine Brückmann, Dr. Corinna Wetzel, Dr. Wilhelm Huber, Dipl.-Chem. Louisa Noffke danke ich für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und eine gute Zusammenarbeit.

Schließlich gilt mein größter Dank meiner Familie, die mich immer unterstützt und mir diesen Weg ermöglicht hat.

Meinen Eltern

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Imidazolylphosphankomplexe auf einen möglichen Einsatz in der homogenen Katalyse untersucht. Dazu wurden Palladiumkomplexe mit verschiedenen Imidazol-2-ylphosphan-, Imidazol-4(5)-ylphosphan- und Imidazol-5-ylphosphanliganden synthetisiert und in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Bromtoluol mit Piperidin sowie in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol mit 1-Octin eingesetzt.

Am Anfang dieser Arbeit stand die Synthese verschiedener Imidazolylphosphanliganden mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern. Es ist gelungen den Monophosphanliganden N-Methylimidazol-5-yldiphenylphosphan (**7a**) und den Bisphosphanliganden Bis(di-N-methylimidazol-2-ylphosphino)ethan (**8**) erstmals darzustellen und vollständig zu charakterisieren.

Sowohl in der Buchwald-Hartwig-Aminierung als auch in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung führen längere Reaktionszeiten zu Nebenreaktionen und somit zu schlechteren Produktausbeuten als in literaturbekannten Katalysatorsystemen. Im Rahmen der untersuchten Verbindungen zeigen die Komplexe der Monoimidazolylphosphanliganden die höchsten katalytischen Aktivitäten.

Neben den palladiumkatalysierten Reaktionen wurden die Bisphosphanliganden **4** und **8** in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen mit Paraformaldehyd untersucht. Hier zeigten die verwendeten Katalysatorsysteme jedoch keine Umsetzung.

Um Aufschlüsse über das Koordinationsverhalten der Liganden zu erhalten, wurden die Palladium- und Rhodiumkomplexe sowie analoge Platinkomplexe synthetisiert und massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht. Im Gegensatz zu der gewünschten Präferenz einer Metall-Phosphor-Bindung steht die Bildung einer Vielzahl von P,N- bzw. N,N-koordinierter Metallkomplexe.

Abstract

Subject of this thesis was the evaluation of possible applications of imidazolylphosphane complexes in homogeneous catalysis. Therefore palladium complexes of various imidazol-2-ylphosphane, imidazole-4(5)-ylphosphane and imidazole-5-ylphosphane ligands were synthesized and employed for Buchwald-Hartwig amination of 4-bromotoluene with piperidine and Sonogashira-Hagihara coupling of 1-octyne with iodobenzene.

First, various imidazolylphosphane ligands with different linking patterns are synthesized. As part of this work the new ligands **7a** and **8** were synthesized and fully characterized.

Due to the required reaction time side reactions in the Buchwald-Hartwig amination as well as in the Sonogashira-Hagihara coupling take place. Hence the new synthesized complexes show lower yields compared to catalysts known to literature. Among the investigated ligands complexes of the monoimidazolylphosphane ligands exhibit the highest level of catalytic activity.

Besides palladium catalyzed reactions bisphosphane ligands **4** and **8** were employed in rhodiumcatalyzed hydroformylation of 1-hexene with paraformaldehyde. However the applied catalyst systems showed no reaction.

To gain information about the coordination behavior of the imidazolylphosphane ligands palladium, rhodium and platinum complexes were synthesized and characterized. A favored metal-phosphorous bond is in conflict with observed P,N- or N,N-coordinated metal complexes.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

1.1 PHOSPHANLIGANDEN 1

1.2 PALLADIUMKOMPLEXE IN DER KATALYSE 3

2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 10

2.1 IMIDAZOLYLPHOSPHANLIGANDEN 10

2.2 SYNTHESEN DER IMIDAZOLYLPHOSPHANLIGANDEN 16

2.2.1 SYNTHESE DER IMIDAZOL-2-YL- UND IMIDAZOL-4- YLPHOSPHANLIGANDEN 16

2.2.2 SYNTHESE DER IMIDAZOL-5-YLPHOSPHANLIGANDEN 19

2.3 KATALYSEVERSUCHE 25

2.3.1 PALLADIUMKATALYSIERTE REAKTIONEN 25

2.3.2 BUCHWALD-HARTWIG-AMINIERUNG 25

2.3.2.1 Allgemein 25

2.3.2.2 Ergebnisse 27

2.3.3 SONOGASHIRA-HAGIHARA-KUPPLUNG 34

2.3.3.1 Allgemein 34

2.3.3.2 Ergebnisse 35

2.3.4 RHODIUMKATALYSIERTE HYDROFORMYLIERUNG 44

2.3.4.1 Allgemein 44

2.3.4.2 Ergebnisse 45

2.4 PALLADIUM(II)-, PLATIN(II)- UND RHODIUM(I)-KOMPLEXE MIT IMIDAZOLBASIERTEN P,N-LIGANDEN 47

2.4.1 METALLKOMPLEXE MIT MONOPHOSPHAN- LIGANDEN 49

2.4.1.1 Komplexe des Liganden 2-mip^{NMe} (1a) 49

2.4.1.2 Komplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (1b) 56

2.4.1.3 Komplexe des Liganden 2-tip^{NMe} (1c) 64

2.4.1.4 Komplexe der Imidazol-4-yl-phosphanliganden 69

2.4.1.5 Metallkomplexe des 5-mip^{NMe} (7a) 75

2.4.2 METALLKOMPLEXE MIT BISPHOSPHANIGANDEN 75

2.4.2.1 Metallkomplexe des 2-dimpe^{NMe} (4) 75

2.4.2.2 Metallkomplexe des 5-dimpe^{NMe} (8) 82

3 ZUSAMMENFASSUNG 86

4 EXPERIMENTELLER TEIL 90
4.1 ALLGEMEIN 90
4.1.1 ALLGEMEINE ARBEITSMETHODEN 90
4.1.2 CHEMIKALIEN 90
4.1.3 ANALYTIK 91
4.2 DARSTELLUNG DER MONO- UND BISPHOSPHAN-LIGANDEN 93
4.2.1 DARSTELLUNG DER MONOPHOSPHANLIGANDEN 93
4.2.2 DARSTELLUNG DER BISPHOSPHANLIGANDEN 95
4.3 KATALYSEN 96
4.3.1 BUCHWALD-HARTWIG-AMINIERUNG 96
4.3.2 SONOGASHIRA-HAGIHARA-KUPPLUNG 96
4.3.3 HYDROFORMYLIERUNG 97
4.4 DARSTELLUNG DER KOMPLEXE 97
4.4.1 PLATINKOMPLEXE 97
4.4.1.1 Platinkomplexe der Monophosphanliganden 97
4.4.1.2 Platinkomplexe der Bisphosphanliganden 101
4.4.2 PALLADIUMKOMPLEXE 103
4.4.2.1 Palladiumkomplexe der Monophosphanliganden 103
4.4.2.2 Palladiumkomplexe der Bisphosphanliganden 105
4.4.3 RHODIUMKOMPLEXE DER BISPHOSPHANLIGANDEN 107
5 LITERATURVERZEICHNIS 108
6 AUSKLAPPTAFELN 112
AUSKLAPPTAFEL I 112
AUSKLAPPTAFEL II 113
AUSKLAPPTAFEL III 114
AUSKLAPPTAFEL IV 114

Abkürzungsverzeichnis

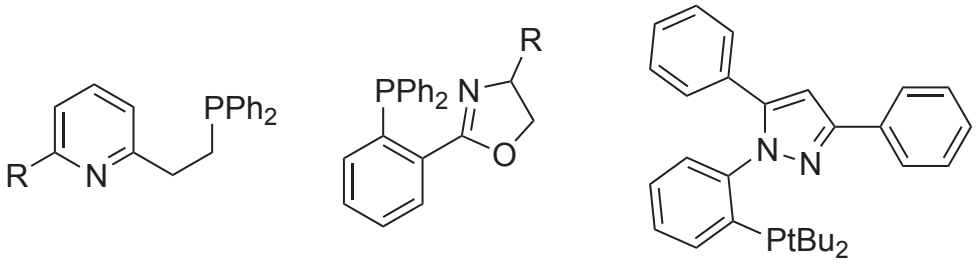
2-mip^{NMe}	N-Methylimidazol-2-yldiphenylphosphan (**1a**)
2-bip^{NMe}	Bis(N-methylimidazol-2-yl)phenylphosphan (**1b**)
2-tip^{NMe}	Tris(N-methylimidazol-2-yl)phosphan (**1c**)
2-dimpe^{NMe}	Bis(di-N-methylimidazol-2-ylphosphino)ethan (**4**)
4-mip$^{i\text{Pr}}$	2-Isopropylimidazol-4(5)-yldiphenylphosphan (**5a**)
4-bip$^{i\text{Pr}}$	Bis-(2-isopropylimidazol-4(5)-yl)phenylphosphan (**5b**)
4-tip$^{i\text{Pr}}$	Tris-(2-isopropylimidazol-4(5)-yl)phosphan (**5c**)
5-mip^{NMe}	N-Methylimidazol-5-yldiphenylphosphan (**7a**)
5-bip^{NMe}	Bis-(N-methylimidazol-5-yl)phenylphosphan (**7b**)
5-tip^{NMe}	Tris-(N-methylimidazol-5-yl)phosphan (**7c**)
5-dimpe^{NMe}	Bis(di-N-methylimidazol-5-ylphosphino)ethan (**8**)

1 Einleitung

1.1 Phosphanliganden

Tertiäre Phosphane PR_3 (R = Alkyl, Aryl) stellen eine Reihe von Liganden dar, deren sterische und elektronische Eigenschaften durch Variation der am Phosphor gebundenen Gruppen vorhersehbar verändert werden können. Zu den wohl am weitesten verbreiteten Konzepten zur Quantifizierung der sterischen Effekte in Monophosphanen gehört der von Tolman eingeführte Kegelwinkel θ.[1] Des weiteren entwickelte Tolman den elektronischen Parameter χ[1] basierend auf der Klassifizierung phosphorhaltiger Liganden in Metallcarbonyl-Derivaten nach Strohmeier.[2]

In Folge dieser Variabilität sind in der Literatur zahlreiche Phosphanliganden zu finden. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei den Liganden gewidmet, die sowohl über das Phosphoratom, als auch über ein weiteres Donoratom, wie zum Beispiel heterozyklische Substituenten am Phosphoratom, an ein Metallzentrum koordinieren können. Die wohl am besten untersuchten Liganden mit N-heterozyklischen Substituenten sind die Pyridylphosphane.[3-8]



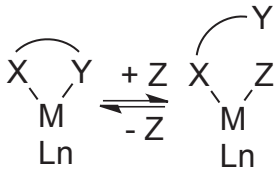
Kamer Pfaltz Singer

Abb. 1: Ausgewählte P,N-Liganden mit heterozyklischen Substituenten nach Kamer[9], Pfaltz[10] und Singer[11].

P,N-Liganden können sowohl über das N-Atom als hartem σ-Donorzentrum als auch

über das P-Atom als weichem σ-Donor/π-Akzeptorzentrum an das Metallzentrum koordinieren. Damit stellen sie polydentate Liganden dar, die Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabilisieren können. Diese nach Rauchfuss auch als hemilabil[12] bezeichneten Donorsysteme koordinieren über stabile M-P-Bindungen an ein weiches Übergangsmetall, wie z. B. Palladium, und bilden unter Einbeziehung der N-Donorgruppe labile Chelatringe.[13]

Das Interesse an hemilabilen Liganden in der metallorganischen Katalyse beruht auf dieser Fähigkeit während der Reaktion freie Koordinationsstellen am Metallzentrum reversibel zur Verfügung zu stellen (Abb. 2). Dadurch können reaktive Intermediate stabilisiert werden. [14-16]



X = inert gebundener Ligand

Y = labil gebundener Ligand

Z = Substrat oder Lösungsmittel

Abb. 2: Bindungsmodi eines hemilabilen Liganden.

Pyridylphosphanliganden wurden z.B. erfolgreich in der regioselektiven palladiumkatalysierten inter- und intramolekularen Alkoxycarbonylierung terminaler Alkine eingesetzt.[17] Bereits Anfang der 90er Jahre entdeckten Forscher bei Shell, dass die Kombination von 2-Pyridyldiphenylphosphan, einer Palladiumquelle sowie Sulfonsäure ein hoch aktives und selektives Katalysatorsystem für die Methoxycarbonylierung von Propin unter milden Bedingungen darstellt.[18,19] Es wird spekuliert, dass hier hohe Selektivitäten durch einen P,N-koordinierten Liganden erzielt werden, während ein weiterer P-koordinierter N-protonierter Ligand einen schnellen Protonentransfer im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Protolyse gewährleistet.[17] Die drastische Verringerung sowohl der katalytischen Aktivität als auch der Selektivität bei Verwendung von Triphenylphosphan als Ligand verdeutlicht die ausschlaggebende Rolle des P,N-Liganden in diesem Prozess.[18]

Die besondere Eignung der dreiwertigen Phosphane als Liganden in Verbindungen der späten Übergangsmetalle führten zur Entwicklung einer Vielzahl hoch effizienter katalytischer Systeme für eine Vielzahl wichtiger organischer Produkte. Insbesondere sind hierbei die verschiedenen C-C-Kupplungsreaktionen wie *Suzuki*-[12], *Heck*-[20,21] und *Sonogashira*-[22]Kupplung zu nennen.

1.2 Palladiumkomplexe in der Katalyse

Palladium gehört zu den seltenen und teuren Übergangsmetallen. Während der Bedarf an Palladium in der chemischen Industrie in den vergangenen 30 Jahren nahezu konstant ist, hat sich die gesamtwirtschaftliche Nachfrage an Palladium verdreifacht (Abb. 3). Insbesondere die Automobilbranche hat einen hohen Bedarf an Palladium, worauf ein abrupter Anstieg der Nachfrage an Palladium im Jahr 1995 folgte.[*]

[*] www.platinum.matthey.com/publications/market-data-tables

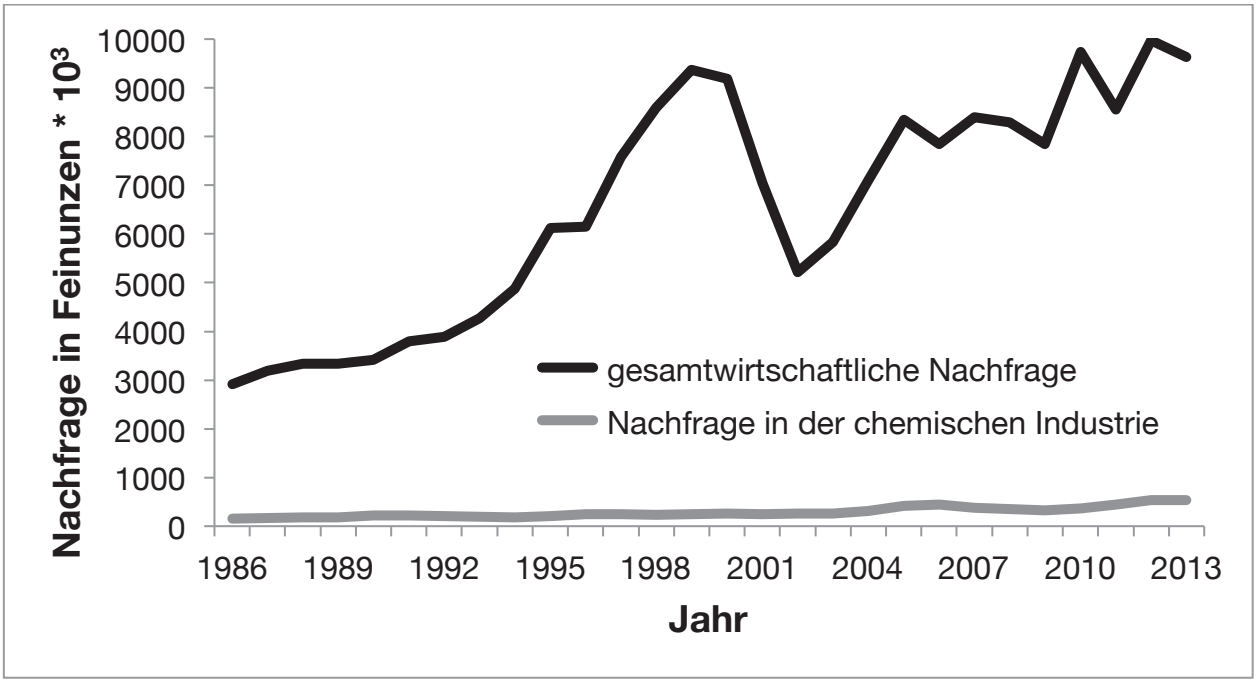


Abb. 3: Gesamtwirtschaftliche Nachfrage an Palladium sowie Nachfrage an Palladium in der chemischen Industrie in Feinunzen.*

In Anlehnung an die Nachfrage schwankt der Palladiumpreis sehr stark (Abb. 4). Von Januar 2001 bis Januar 2004 sank der Preis pro Unze Palladium von rund 1000US$ auf etwa 200US$ und liegt seit Januar 2011 zwischen 600US$ und 800US$.†

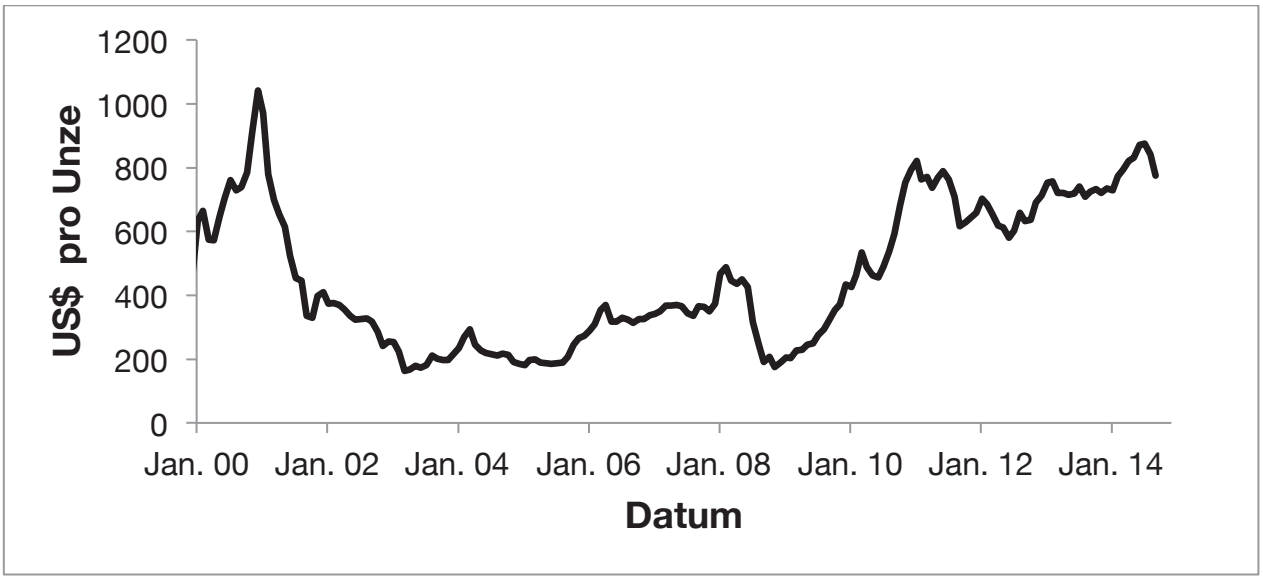


Abb. 4: Preis in US$ pro Unze Palladium.†

† http://www.kitco.com/charts/

Komplexe des leichteren Homologen Nickel katalysieren auch Einelektronen-Prozesse, denen es oft auf Grund von Nebenreaktionen an Selektivität mangelt. Die Komplexe des schwereren Homologen Platin (meist oktaedrische Pt^{IV} Komplexe) weisen eine zu hohe Stabilität auf, was sie als Präkatalysatoren ungeeignet macht.

Im Falle des Palladiums scheinen Aktivität und Stabilität der Komplexe in einem ausgewogenen Verhältnis vorzuliegen. Der einfache Wechsel zwischen den Oxidationsstufen 0 (d^{10}) und +II (d^8) ermöglicht die Bildung und Wiedergewinnung einer aktiven Spezies im Verlauf eines katalytischen Kreislaufs. Durch die Vermeidung von Einelektronen-Prozessen sowie Radikalreaktionen ist eine hohe Chemoselektivität gegeben. Mit der moderaten Größe und der hohen Anzahl an d-Elektronen ist Palladium in den niedrigen Oxidationsstufen 0 und +II gemäß dem HSAB-Prinzip eine weiche Lewissäure. Palladium kann koordinativ ungesättigte Spezies mit 16 oder weniger Valenzelektronen bilden und eine oder mehrere freie Koordinatonsstellen zur Verfügung stellen. Es weist sowohl besetzte als auch unbesetzte nichtbindende Orbitale auf. Somit können Palladiumkomplexe an einer Vielzahl konzertierter Reaktionen mit geringer Aktivierungsenergie teilnehmen. Eine Konsequenz daraus ist die hohe Affinität von Palladium für nichtpolare π-Verbindungen wie Alkine, Alkene und Arene. Außerdem können σ-Bindungen mit N-, P-, S- oder O-haltigen Donoren ausgebildet werden, wie z.B. mit Aminen, Iminen, Nitrilen, Phosphanen oder Phosphiten.

Aus der relativ hohen Elektronegativität nach Pauling von 2.2[23] resultiert eine unpolare Palladium-Kohlenstoff-Bindung. Diese Bindung zeigt eine geringe Reaktivität gegenüber polaren funktionellen Gruppen. Dazu gehören Carbonylverbindungen wie Ketone, Ester und Aldehyde sowie Nitroverbindungen und Halogenalkane.

Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen haben sich zu einer weit verbreiteten Methode zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entwickelt.[24] Die verwendeten Katalysatoren für die Palladium-Kreuzkupplungs-Reaktionen wie z.B. Suzuki-Miyaura-Kupplung oder Sonogashira-Hagihara-Kupplung sind zumeist Palladium-Phosphan Komplexe. Dabei wird in der Regel die aktive Spezies in situ aus einem Palladiumpräkatalysator und dem Phosphan durch Reduktion des Palladiums gebildet. Der dabei resultierende Palladium(0)-Phosphan-Komplex durchläuft nun den

katalytischen Zyklus. In Abb. 5 ist ein solcher Katalysezyklus am Beispiel der Sonogashira-Hagihara-Kupplung dargestellt.

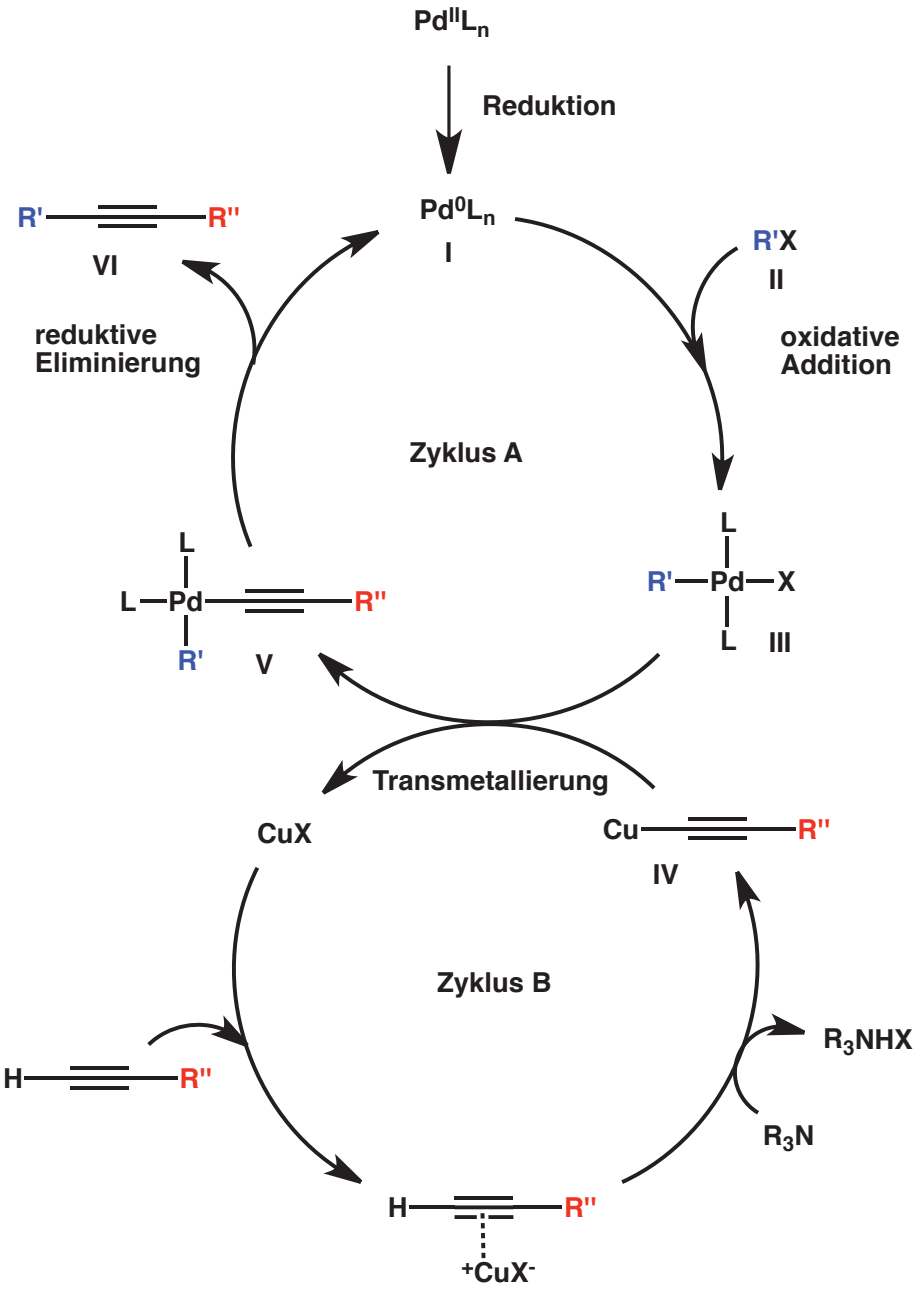


Abb. 5: Katalysezyklus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung nach Chinchilla.[25]

In einer oxidativen Addition wird ein organisches Halogen oder Pseudohalogen **II** (R‘ = Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl; X = Cl, Br, I, OTf) an die aktive Palladium(0)-Spezies **I** gebunden und der Komplex **III** gebildet. Anschließend findet eine Transmetallierung, die Übertragung der organischen Gruppe der metallorganischen Verbindung **IV** (R‘ =

terminales Alkin) von einem Metallzentrum auf das Palladiummetallzentrum, statt. Diese als Nukleophil fungierenden Metallzentren sind in der palladiumkatalysierten Kreuzkupplung in der Regel metallorganische Verbindungen verschiedener Haupt- und Nebengruppenelemente. Dazu zählen unter anderem Magnesium (Kumada-Kupplung)[26], Bor (Suzuki-Miyaura-Kupplung)[27], Zinn (Stille-Kupplung)[28] und Kupfer (Sonogashira-Hagihara-Kupplung)[22] (Abb 6). Vom Komplex **V** ausgehend wird die Aktive Spezies **I** durch reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes **VI** regeneriert. Die reduktive Eliminierung findet nur dann statt, wenn die beiden Abgangsgruppen in *cis*-Position zueinander stehen. Deshalb erfolgt bei monodentaten Phosphanliganden nach der Transmetallierung Isomerisierung. Während der Palladium-Zyklus **A** einer klassischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kreuzkupplung entspricht, ist der Kupfer-Zyklus **B** kaum verstanden. Es wird angenommen, dass die eingesetzte Base die Bildung eines Kupfer-Acetylids über einen π-Alkin-Kupfer-Komplex unterstützt.[25]

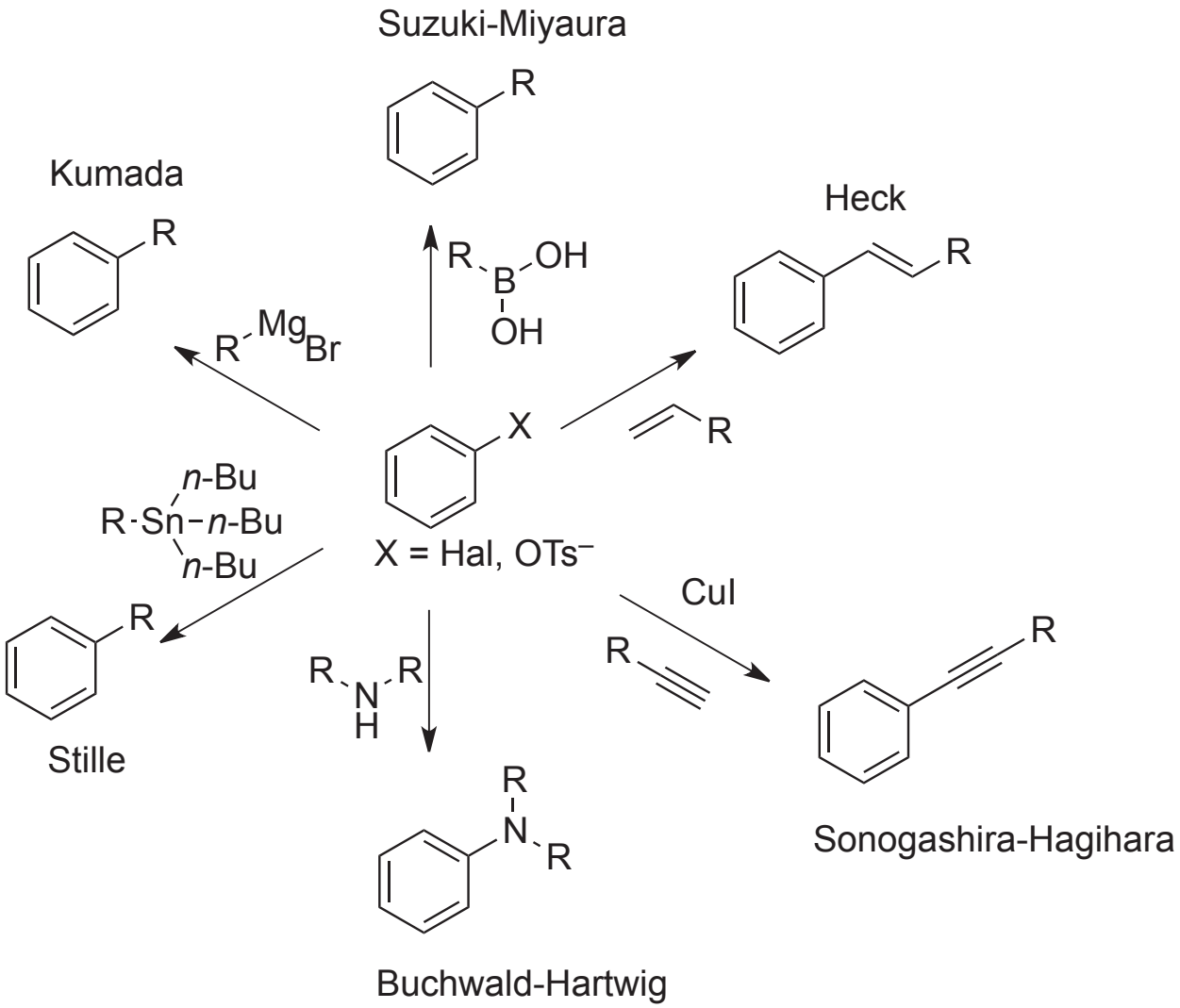
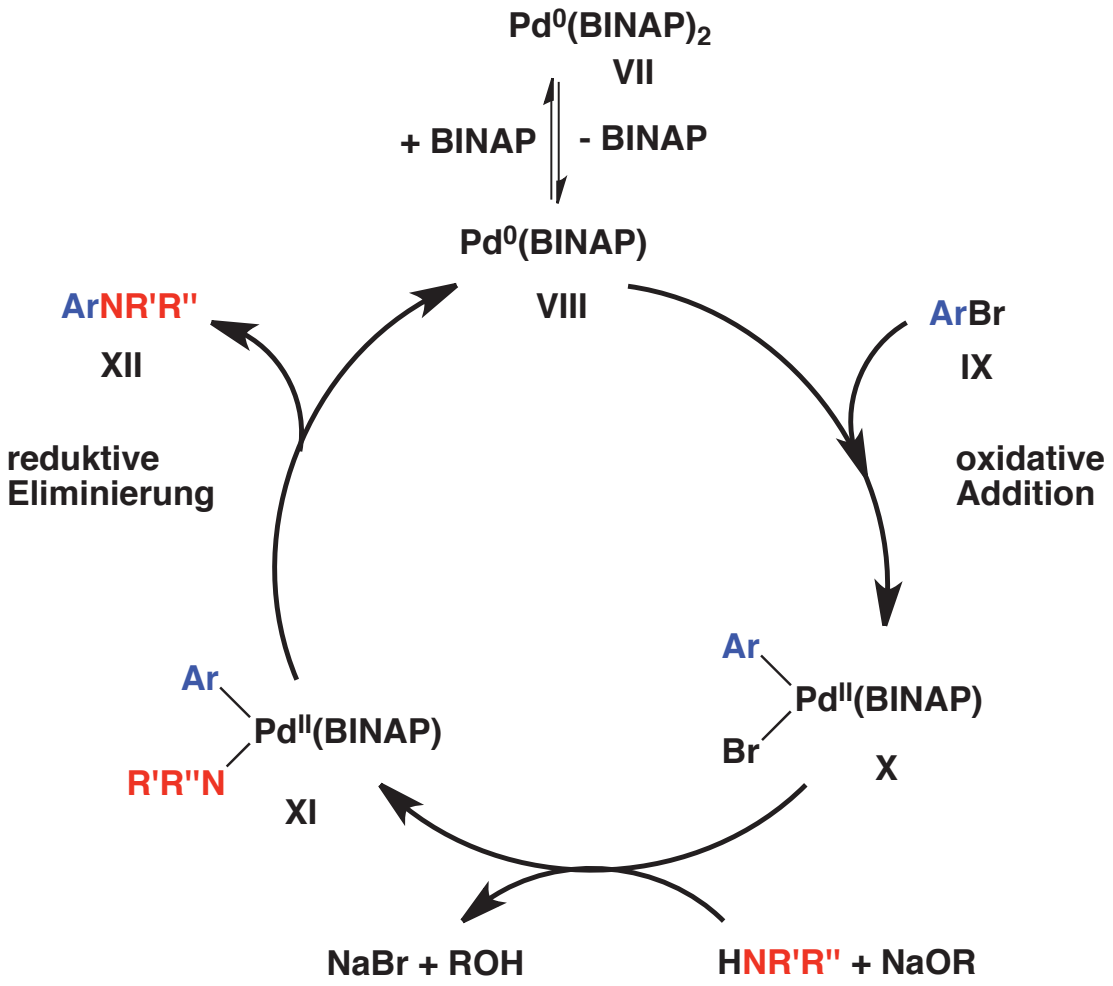


Abb. 6: Auswahl an palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen zum Teil mit als Nukleophil fungierenden metallorganischen Verbindungen.

In Reaktionen, die den palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen sehr ähnlich sind, wird ein analoger Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. So folgt die Buchwald-Hartwig-Aminierung den Prinzipien klassischer Kreuzkupplungsreaktionen. Die reduktive Eliminierung des Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplungsproduktes erfolgt langsamer als die eines entsprechenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsproduktes.

Ein Katalysemechanismus für die Buchwald-Hartwig-Aminierung mit BINAP in der Anwesenheit eines Alkoxids als Base wurde 2006 von Blackmond, Buchwald und Hartwig vorgeschlagen und ist in Abbildung 7 dargestellt.[29]



Aminreaktion

Abb. 7: Katalysezyklus der Buchwald-Hartwig-Aminierung mit BINAP nach Blackmond, Buchwald und Hartwig.[29]

Die aktive Spezies **VIII** ist ein Palladium(0)-Komplex mit einem bidentaten Liganden, hier BINAP. Nach der oxidativen Addition reagiert der Komplex **X** mit einem Amin in Anwesenheit einer Base zum Amidokomplex **XI**. Dieser spaltet in einer reduktiven Eliminierung das arylierte Amin **XII** ab und die katalytisch aktive Spezies **VIII** wird regeneriert. Bidentate Liganden wie BINAP, zwingen die weiteren Liganden in *cis*-Position und begünstigen die reduktive Eliminierung.

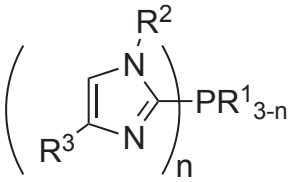
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Imidazolylphosphanliganden

In der vorliegenden Arbeit wurden Imidazolylphosphane als Liganden in palladium- und rhodiumkatalysierten Umsetzungen untersucht. Dabei können die Liganden sowohl über harte σ-Donorzentren (Stickstoff), als auch über weiche σ-Donor/π-Akzeptorzentren (Phosphor) an das Metallzentrum koordinieren. Diese Donorsysteme koordinieren über stabile M-P-Bindungen an das Übergangsmetall und bilden unter Einbeziehung der N-Donorgruppe labile Chelatringe.[12]

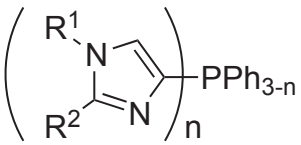
Die chemischen Eigenschaften sowie das Löslichkeitsverhalten der Imidazolylphosphane werden durch die Position, in der der Heterozyklus an das Phosphoratom gebunden ist, und das Substitutionsmuster am Imidazolring bestimmt. Dabei unterscheidet man zwischen drei Regioisomeren: Imidazol-2-yl-, -4-yl-, oder -5-yl-phosphane. Außerdem unterscheidet man Mono- (mip), Bis- (bip) und Tris- (tip) imidazolylphosphane. In Abbildung 8 sind einige literaturbekannte Imidazolylphosphane aufgezeigt.

Imidazol-2-yl-phosphane



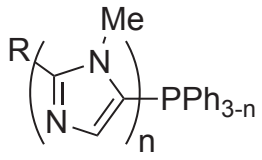
R^1 = Ph, ^{t}Bu, ^{i}Pr
R^2 = Me, H
R^3 = H, ^{t}Bu

Imidazol-4-yl-phosphane



R^1 = H, Me
R^2 = H, iPr

Imidazol-5-yl-phosphane



R = Ph, SMe, NMe

Abb. 8: Ausgewählte literaturbekannte Imidazolylphosphane.[3,4,30-32]

Neben der monodentaten Koordination an das Metallzentrum über das Phosphor- bzw. das Stickstoffatom können auch P,N-Chelate beobachtet werden. Je nach

Beschaffenheit des Metalls bindet dabei gemäß des HSAB-Prinzips nur der Stickstoff oder nur der Phosphor fest an das Metallzentrum. Der mögliche Austausch gegen ein Substrat- oder Lösungsmittelmolekül macht diese hemilabilen Liganden besonders interessant für die Anwendung in der Katalyse.[3,33]

Ein weiteres Bindungsmotiv ist ein verbrückender P,N-Ligand, wobei sowohl homo- als auch heterobinukleare Komplexe möglich sind. So publizierte z.B. Nishikawa[34] bereits 2001 einen homobinuklearen Palladium(I)komplex, der über einen Mono(imidazol-2-yl)phosphanliganden verbrückt wird. Die Bis- und Trisimidazolylphosphane können neben den bereits erwähnten Koordinationsmustern auch N,N- bzw. N,N,N-Chelate bilden. Dies ergibt eine große Vielfalt an möglichen Koordinationsmustern.

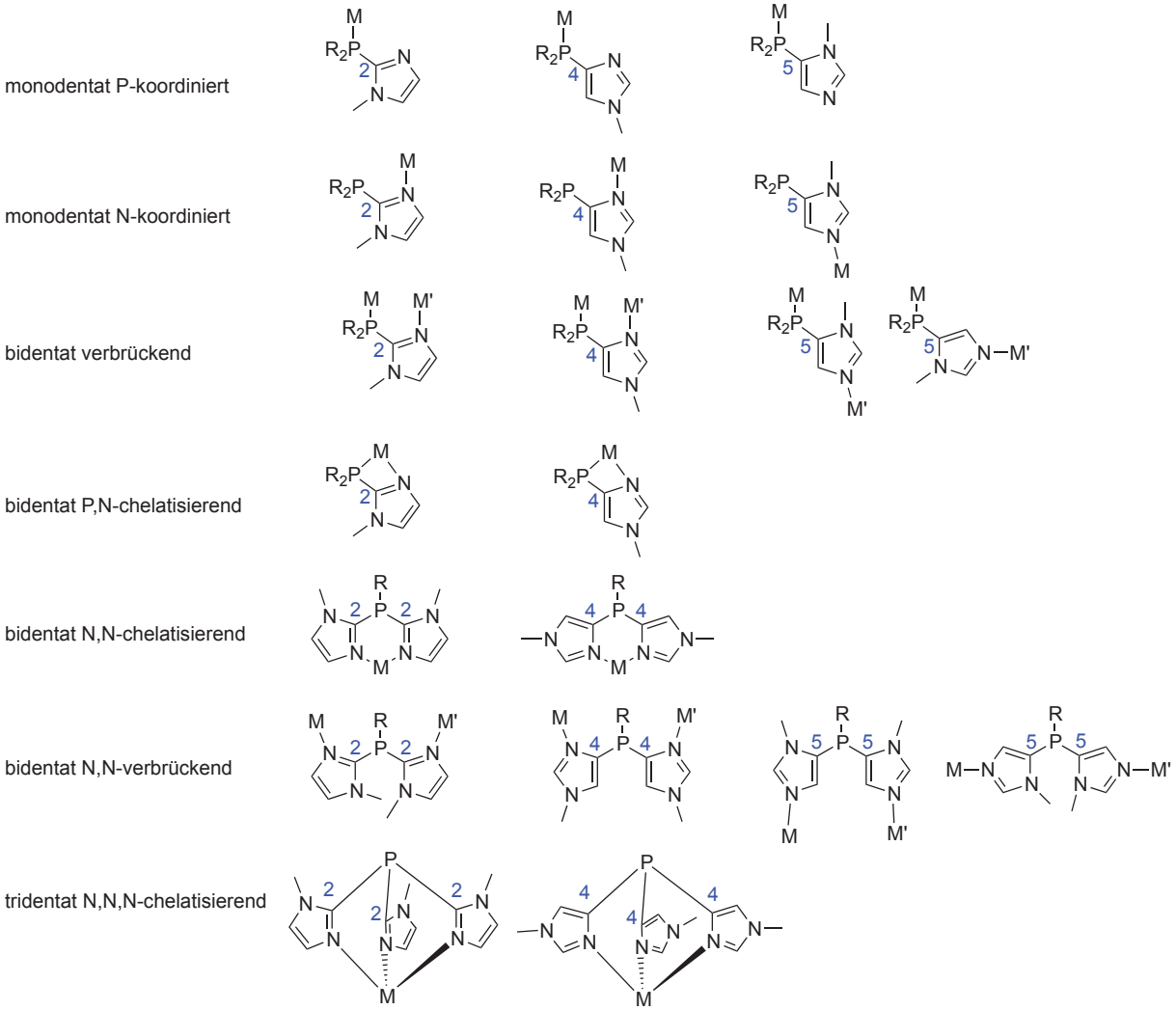


Abb. 9: Unterschiedliche Koordinationsmodi in N-Methylimidazol-2-yl-, -4-yl- und -5-yl-phosphanen.

Aufgrund der kleineren Bindungswinkel im Imidazolring ist der 4-gliedrige Chelatkomplex der P,N-chelatisierenden Komplexe stark gespannt und somit labiler als vergleichbare Pyridylkomplexe. Im Falle der Imidazol-5-ylphosphane wird die P,N-Koordination auf Grund der starren *trans* Anordnung der N3-Position unterbunden. Hier ist auch eine N,N- bzw. N,N,N-Koordination der Bis- und Trisimidazolylphosphane nicht möglich.

Der Begriff Imidazolylphosphane bezieht sich in der Literatur meist auf Imidazol-2-ylphosphane, welche im Vergleich zu den Imidazol-4-yl- und -5-yl-phosphanen deutlich besser untersucht worden sind. Insbesondere Imidazol-5-yl-phosphane sind kaum bekannt. 1998 berichten Bell et al. von der Synthese eines Auranofin analogen Goldkomplexes mit Tris(1-ethyl-2-isopropylimidazol-5-yl)phosphan.[35] Eine 2009 von Pinchuk et al. publizierte Phosphanylierung von 1,2-disubstituierten Imidazolen in der C5-Position zeigt keine Regiospezifität ihrer isolierten Imidazol-5-ylphosphane (Abb. 10).[31]

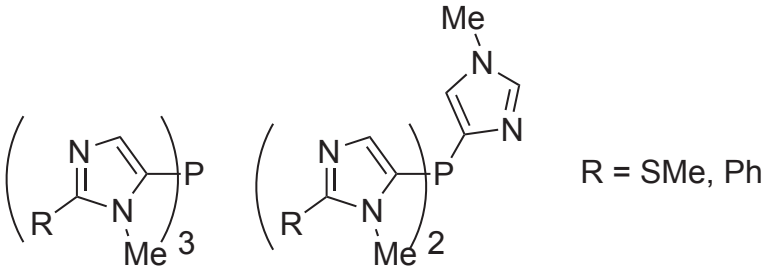


Abb. 10: Isolierte Tris(imidazol-5-yl)phosphane nach Pinchuk et al.[31]

Bisphosphanliganden spielen eine Schlüsselrolle in der homogenen Katalyse. In der Literatur ist eine erstaunliche Vielfalt an Beispielen bekannt. Dies liegt an dem Erfolg solch „ungewöhnlicher“ Liganden, die in der Katalysatorenwicklung einen Meilenstein darstellen.

Variation und Kombination ihrer chemischen Eigenschaften führen zu Systemen mit neuen katalytischen Eigenschaften oder zur Verbesserung bisher bekannter Katalysatorsysteme. Dabei gibt es verschiedene Aspekte, die modifiziert werden können

(Abb. 11).[36]

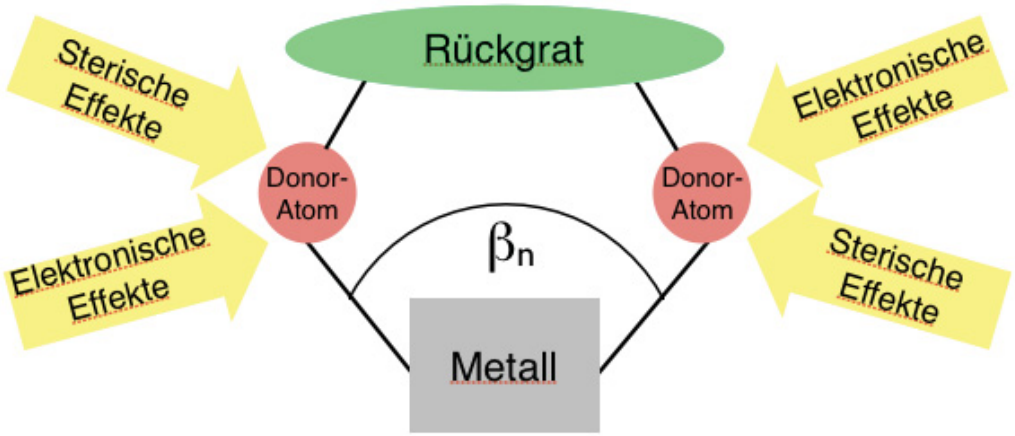


Abb. 11: Variationsmöglichkeiten im Grundgerüst der Bisphosphanliganden.[36]

Die Wahl des Metalls wird durch den Katalysetyp bestimmt, z.B. wird Rhodium klassisch in der Hydroformylierung und Hydrierung verwendet, Palladium in Kreuzkupplungen und der Heck Reaktion. Letztere haben in der organischen Synthesechemie mittlerweile einen so hohen Stellenwert erreicht, dass Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki 2010 für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der C-C-Bindungsknüpfung den Nobelpreis für Chemie erhielten. Obwohl die Forschung intensiv an Alternativen zu den teuren späten Übergangsmetallen wie Palladium und Rhodium arbeitet, werden sie dennoch als Standard den günstigeren und häufiger vorkommenden Metallen, wie z.B. Eisen, vorgezogen.

Der sogenannte Bisswinkel β_n wird sowohl durch die Wahl der Substituenten am Phosphoratom als auch durch die Art des Rückgrats bestimmt. Letzteres kann sowohl aus flexiblen Alkylketten oder starren aromatischen Systemen bestehen, welche ebenso wie die Substituenten am Phosphoratom Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten des Liganden ausüben. Außerdem kann über die Wahl des Rückgrates ein chirales Zentrum eingefügt werden. In Abhängigkeit von der Starrheit und der Länge der Brücke entsteht dann ein mehr oder weniger gespannter Chelatring.

In Abbildung 12 ist eine kleine Anzahl Bisphosphanliganden gezeigt, die diese

strukturelle Vielfalt zeigen.[36]

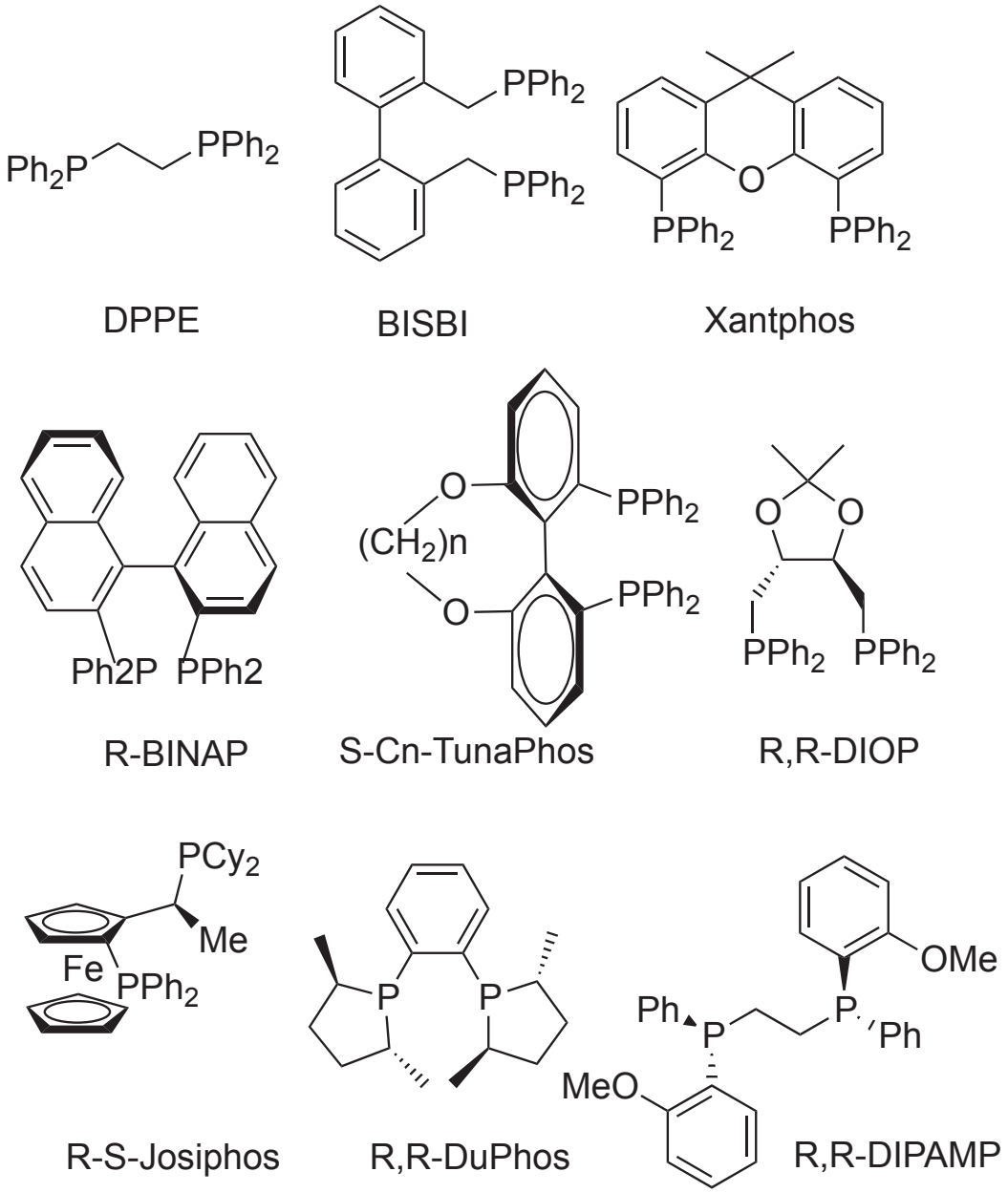


Abb. 12: Auswahl an Bisphosphanliganden mit Anwendung in der Katalyse.[36]

In der ersten Reihe sind drei Beispiele für achirale Liganden gegeben, die in ihren Bisswinkeln und ihrer Flexibilität variieren. In der zweiten Reihe sind Beispiele für Bisphosphane gezeigt, in die über das Rückgrat ein chirales Zentrum eingeführt wurde. In der dritten Reihe liegt nun das chirale Zentrum in α-Position zum Phosphoratom bzw. am Phosphoratom selbst (DIPAMP).

Bereits 1971 publizierten Kagan et al., dass der bidentate Ligand DIOP ein effektiverer enantioselektiverer Ligand für die rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung ist als bisher verwendete monodentate Phosphane.[37] Ein weiterer Durchbruch gelang durch die Entwicklung von DIPAMP[38], welcher industriell zur Synthese von L-DOPA, einer therapeutisch gegen die Parkinsonsche Krankheit wirksamen chiralen Aminosäure, eingesetzt wird (Abb. 13).[39] 2001 erhielten Knowles und Noyori für ihre „Arbeiten über chiral katalysierende Hydrierungsreaktionen“ den Nobelpreis in Chemie.

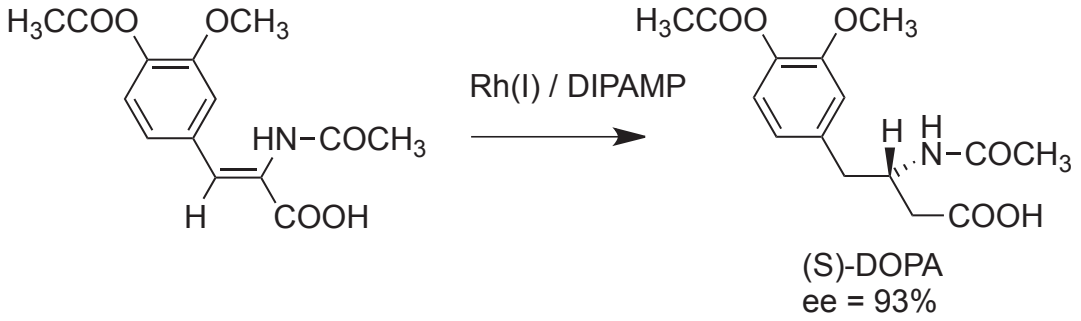


Abb. 13: Synthese von (L)-DOPA.[39]

Neben den zahlreichen Anwendungen in katalytischen Prozessen wurden Bisphosphan-Verbindungen, wie dppe und Derivate, als Liganden in metallbasierten Wirkstoffen verwendet. Insbesondere zeigen Komplexe des Typs $[Au(dppe)_2]Cl$ und $[(dppe)(AuX)_2]$ selektive Zytotoxizität gegenüber bestimmten Krebszelllinien.[37]

In diesem Kontext wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Imidazolylphosphanen entwickelt, die auf das Leitmotiv des Triphenylphosphans sowie des dppe zurückgreifen. Analog zu den Monophosphanliganden sind auch bei den Bisphosphanliganden die drei Regioisomere Imidazol-2-yl-, -4-yl-, und-5-ylbisphosphan zu finden.[40,41]

2.2 Synthesen der Imidazolylphosphanliganden

2.2.1 Synthese der Imidazol-2-yl- und Imidazol-4-ylphosphanliganden

Die Synthese des Mono- (**1a**) und des Bis(N-methylimidazol-2-yl)phosphans (**1b**) wurde nach der Methode nach Tolmachev durchgeführt, bei der N-Methylimidazol mit dem entsprechenden Phosphor(III)chlorid in Pyridin in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase zur Reaktion gebracht wird.[32] Alternativ wurden diese Verbindungen auch nach Vorschriften von Wu und Brown dargestellt. Dabei wird die C2-Position des N-Methylimidazols mittels *n*-Buthyllithium lithiiert und anschließend mit dem entsprechenden Phosphor(III)chorid umgesetzt (Abb. 14).[34,42,43]

Die besten Ausbeuten lieferte insbesondere bei der Synthese des Tris(N-methylimidazol-2-yl)phosphans (**1c**) die Methode nach Moore und Whitesides. Hier wird zunächst N-Methyl-2-trimethylsilylimidazol (**2**) durch Reaktion von N-Methylimidazol mit *n*-Buthyllithium und Chlortrimethylsilan hergestellt. Anschließend wird **2** mit Phosphortrichlorid in Substanz unter Eiskühlung umgesetzt (Abb. 14).[44]

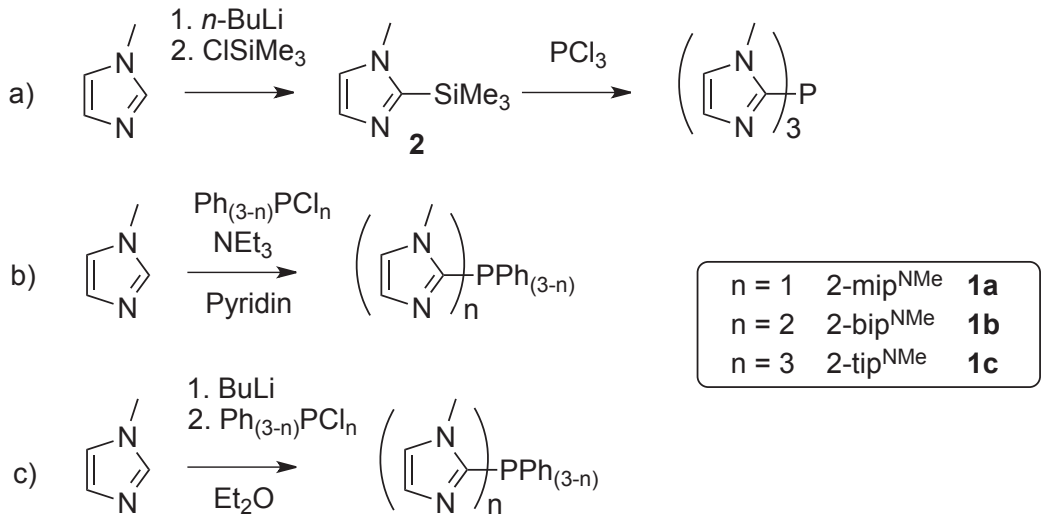


Abb. 14: Verschiedene Syntheserouten führen zu Imidazol-2-ylphosphan-Verbindungen: a) Tris(N-methylimidazol-2-yl)phosphan nach Moore und Whitesides[44], b) N-Methylimidazol-2-ylphosphane nach Tolmachev [32], c) N-Methylimidazol-2-ylphosphane nach Wu und Brown.[42,43]

Als Ausgangsprodukt für die Synthese der dppe analogen diphos Liganden dient 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan (**3**), welches in der Hochdrucksynthese nach Burt und Chatt[45] dargestellt wurde (Abb. 15). Dabei werden weißer Phosphor, Phosphortrichlorid und Ethan in einem Stahlautoklaven auf 210°C erhitzt und das Reaktionsprodukt **3** nach Filtration und Destillation in guten Ausbeuten erhalten.

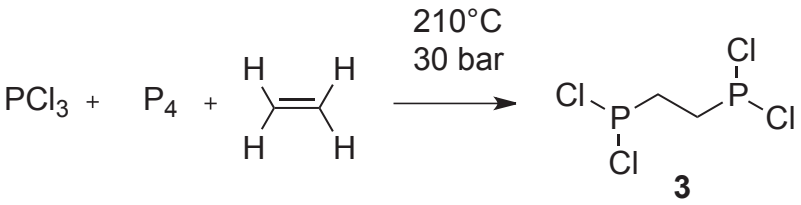


Abb. 15: Synthese von 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan (**3**) nach Burt und Chatt.[45]

Die Synthese des Liganden 1,2-Bis(di-N-methylimidazol-2-ylphosphino)ethan (2-dimpe^{NMe}, **4**) erfolgte, wie bereits durch uns beschrieben, durch Umsetzung von $(Cl_2P)_2C_2H_4$ (**3**) mit **2** (Abb. 16).[40] Verbindung **4** ist gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln, Methanol und Wasser. Allerdings stellte sich heraus, dass auch hier analog zu **1a**, **1b** und **1c** langsam Zersetzung des Liganden in protischen Lösungsmitteln stattfindet.[46]

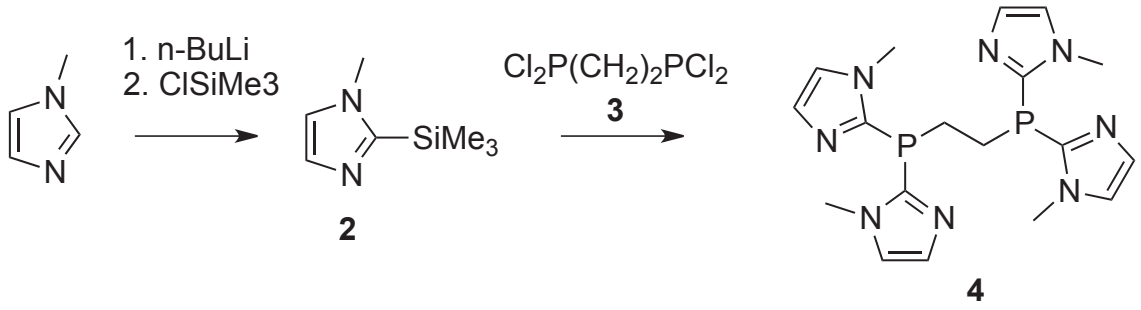


Abb. 16: Synthese von 1,2-Bis(di-N-methylimidazol-2-ylphosphino)ethan (2-dimpe^{NMe}, **4**) nach Moore und Whitesides.[44]

P,N-Liganden mit Imidazol-4-yl- und -5-yl-substituenten sind kaum untersucht; Synthesen von Imidazol-4(5)-yl-phopsphanen wurden in unserem Arbeitskreis ausgearbeitet.[47-49] In Lösung liegt bei den Liganden **5a**, **5b** und **5c** ein Tautomerengleichgewicht zwischen der Imidazol-4-yl- und -5-yl-form vor (Abb. 17).

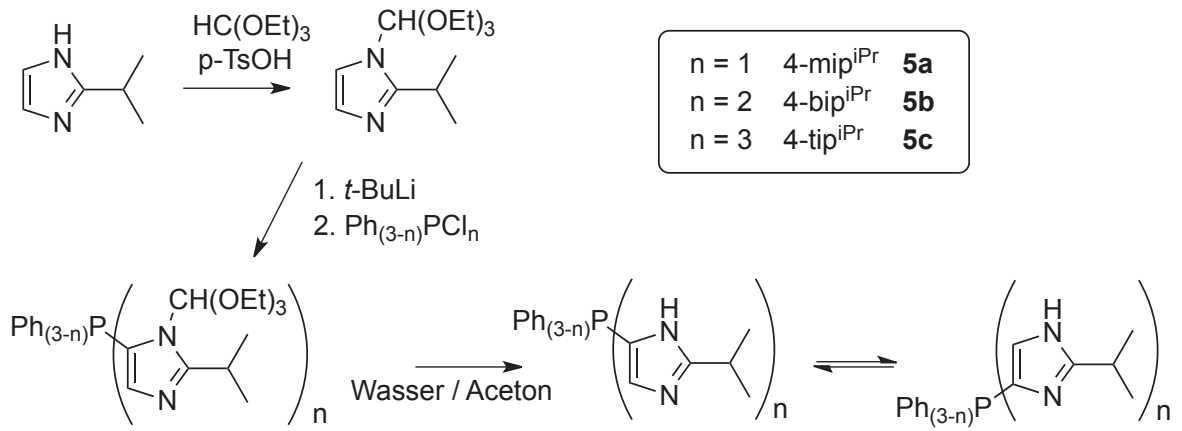


Abb. 17: Syntheseroute der Imidazol-4-ylphosphane nach Kunz.[47,48,50]

In Tabelle 1 sind die NMR-spektroskopischen Daten der Imidazol-2-yl- und Imidazol-4(5)-ylphosphanliganden zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der ^{1}H- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der verwendeten Imidazol-2-yl- und Imidazol-4(5)-ylphosphanliganden (gemessen in [a)] CD_3OD, [b)] $CDCl_3$).

	Ligand	δ_P / ppm	δ_H / ppm
1a	2-mip^{NMe}	–28[b]	3,71 C*H*$_3$, 7,27 *H*$_4$, 7,19 *H*$_5$, 7,30-7,40 *Ph*
1b	2-bip^{NMe}	–46[b]	3,65 C*H*$_3$, 7,22 *H*$_4$, 7,06 *H*$_5$, 7,25-7,45 *Ph*
1c	2-tip^{NMe}	–60[b]	3,54 C*H*$_3$, 7,10 *H*$_4$, 7,00 *H*$_5$
4	2-dimpe^{NMe}	–54[a]	2,63 (C*H*$_2$)$_2$, 3,63 C*H*$_3$, 7,12 *H*$_4$, 7,26 *H*$_5$
5a	4-mip^{iPr}	–31[b]	1,28 CHC*H*$_3$,3,01 C*H*CH$_3$, 6,91*H*$_5$, 7,20-7,40 *Ph*
5b	4-bip^{iPr}	–63[b]	1,35 CHC*H*$_3$, 3,18 C*H*CH$_3$, 7,21 *H*$_5$, 7,25-7,40 *Ph*
5c	4-tip^{iPr}	–80[a]	1,18 CHC*H*$_3$, 2,95 C*H*CH$_3$, 6,86 *H*$_5$

2.2.2 Synthese der Imidazol-5-ylphosphanliganden

2009 publizierten Pinchuk et al. eine Route zur Synthese verschiedener Imidazol-5-ylphosphane mit unterschiedlichen Substituenten in der C2-Position. Dabei setzten sie 1,2-disubstituierte Imidazole in Pyridin mit einem Phosphortrihalogenid um (Abb. 18). Der Reaktionsverlauf war allerdings nicht regioselektiv, es bildeten sich unter anderem auch gemischte Imidazol-4/5-yl-phosphane.[31]

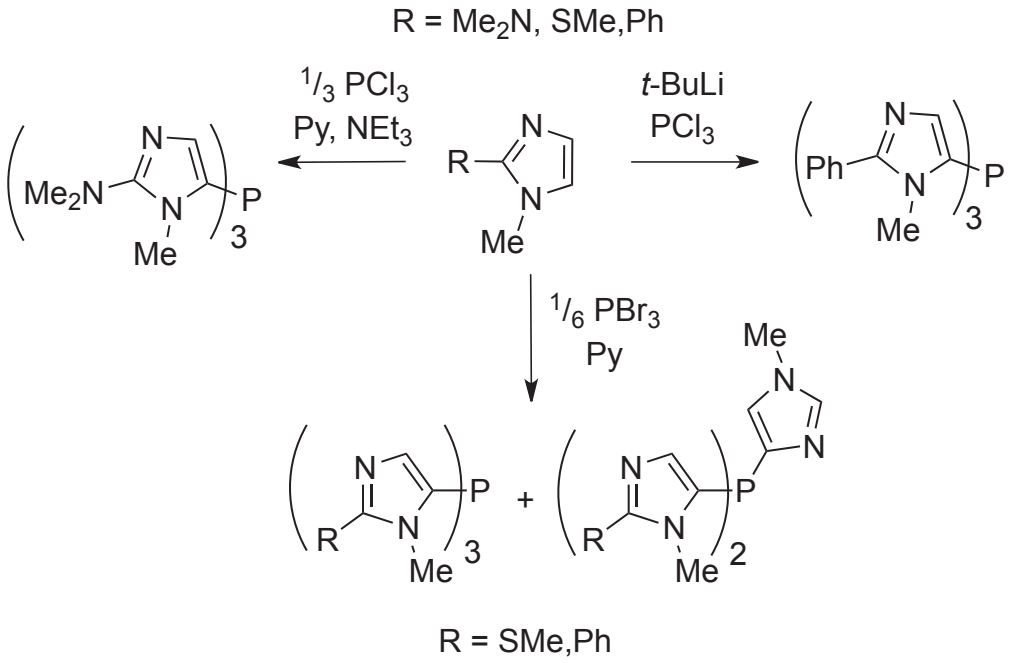


Abb. 18: Syntheseroute der 1,2-disubstituierten Tris(imidazol-5-yl)phosphane nach Pinchuk et al.[31]

Imidazol-5-ylphosphane stellen interessante Regioisomere innerhalb der wasserlöslichen imidazolbasierten P,N-Liganden dar, da hier die chelatisierende P,N-Koordination auf Grund der starren *E*-Anordnung des P-Atoms und des Imin-N3-Atoms nicht möglich ist (Abb. 19).

Bei den mehrfach imidazol-5-yl-substituierten Phosphanen ist auf Grund der Ligandentopologie die chelatisierende N,N- bzw. N,N,N-Koordination ebenfalls nicht möglich

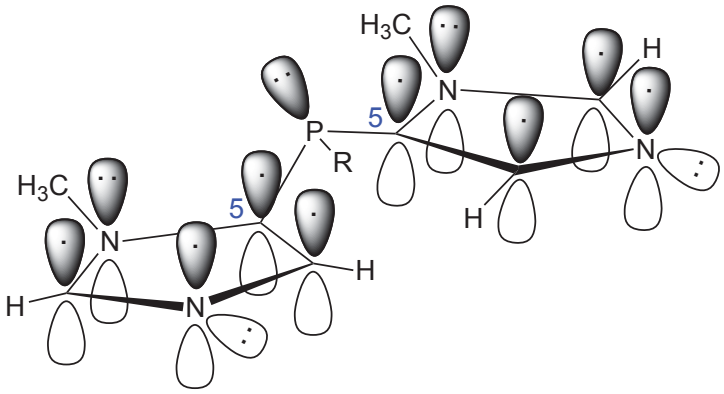
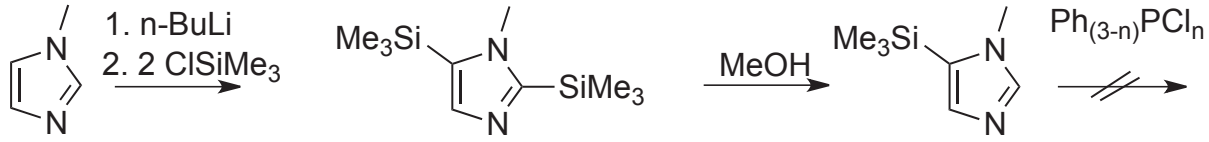


Abb. 19: Die *E*-Anordnung des P-Atoms und des Imin-N3-Atoms in Imidazol-5-ylphosphanliganden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht eine regiospezifische Syntheseroute für Imidazol-5-yl-phosphane zu entwickeln, um eine mögliche P,N-Koordination der Liganden zum Metallzentrum zu unterbinden.

Als Möglichkeit für die P-C-Bindungsknüpfung in C5-Position an N-Methylimidazol bot sich die bereits bei den Imidazol-2-yl-phosphanen beschriebene Route über Silylverbindungen an. Daher wurde zunächst das N-Methyl-2,5-bis(trimethylsilyl)methylimidazol dargestellt und dieses anschließend zu N-Methyl-5-(trimethylsilyl)imidazol (**6**) in Methanol solvolysiert.[51] Allerdings reagiert **6** nicht mit den Chlorphosphanen Ph_2PCl, $PhPCl_2$, PCl_3 und $Cl_2P(CH_2)_2PCl_2$ (**3**) (Abb. 20). Selbst nach mehrtägigem Erhitzen in Toluol zeigte sich keine Umsetzung in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Reaktionslösungen.



6

Abb. 20: Synthese des N-Methyl-5-(trimethylsilyl)imidazol (**6**) und Versuch der Synthese von Imidazol-5-ylphosphanen durch Umsetzung der Chlorphosphane Ph_2PCl, $PhPCl_2$ und PCl_3 mit **6**.

Als erfolgreiche Syntheseroute zur Darstellung von Imidazol-5-ylphosphanen stellt sich die Umsetzung der Chlorphosphane mit in C5-Position metallierten Grignardverbindungen heraus.

Daraufhin wurde in Anlehnung an die Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphan und Tris(3-pyridyl)phosphan eine alternative Route ausprobiert.[52] Hierfür wurde N-Methylimidazol mittels N-Bromsuccinimid in der C5-Position bromiert.[53] Anschließend erfolgt Halogen-Metall-Austausch mit Ethylmagnesiumbromid und die erhaltene in C5-Position metallierte Imidazolverbindung wurde mit den entsprechenden Chlorphosphanen umgesetzt (Abb. 21).

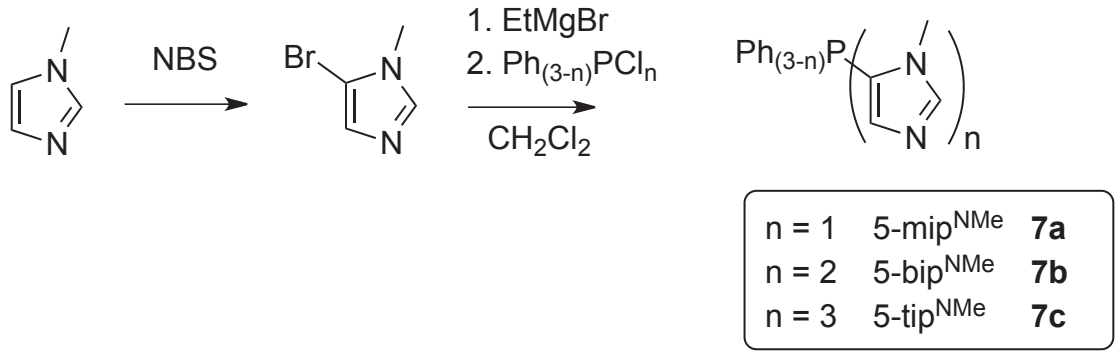


Abb. 21: Syntheseroute der Imidazol-5-ylphosphane **7a**, **7b** und **7c**.

Die Umsetzungen verlaufen jeweils in sehr guten Ausbeuten, allerdings weisen die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen immer zwei Signale bei hohem Feld auf. Diese wurden dem freien Liganden und den entsprechenden Magnesiumkomplexen zugeordnet, wobei letzteren durch die Komplexierung das Signal bei höherem Feld zugeordnet wird; So liegt z.B. das Signal des freien Tris(N-methylimidazol-5-yl)phopsphanliganden (**7c**) bei δ_P = –70 ppm, während der entsprechende Magnesiumkomplex eine Verschiebung von δ_P = –90 ppm aufweist.

Die Isolierung der freien Liganden **7a-c** aus den jeweiligen Magnesiumkomplexen erwies sich, wie bereits bei der Synthese der Pyridylphosphane beobachtet, als schwierig.[54]

Die Einführung der Imidazolsubstituenten erhöhte, wie erwartet und erhofft, die Löslichkeit der Liganden in wässrigen Medien. Die Komplexbildung mit den harten Magnesiumionen erhöhte insbesondere die Wasserlöslichkeit von **7b** und **7c**. Daher konnten die Liganden nicht durch Ausschütteln z.B. in Dichlormethan/Wasser in die organische Phase extrahiert werden. Auch kontinuierliche Extraktion durch Perforation zeigte nach mehreren Tagen keinen freien Liganden in der organischen Phase. Versuche, das Magnesium als Amin-Komplex mittels wässriger Ammoniaklösung oder mit Ammoniak gesättigtem Dichlormethan aus den Liganden zu entfernen, zeigten keinen Erfolg. Auch Versuche einer Ausfällung des Magnesiums mit Na_2CO_3 bzw. NaOH führten nicht zum freien Liganden.

Eine mögliche Lösung weisen Kluwer et al. auf. Sie führen mit Pyridylphosphanen eine Fest-Flüssig-Extraktion des Phosphans nach Beendung der Reaktion mit Diethylamin durch. Dabei konkurriert das Diethylamin mit dem Phosphanliganden um die Koordination am Metallkation.[52] Die Reaktion wird durch Zugabe von H_2O beendet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der verbleibende Feststoff wird für mehrere Tage in Diethylamin bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Feststoff mit weiterem Diethylamin gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in wenig Ethanol aufgenommen, mit Diethylether ausgefällt und erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Lösungsmittel der vereinigten Diethylaminphasen wird ebenfalls im Hochvakuum entfernt und das daraus erhaltene Öl sowie der Feststoff $^{31}P\{^1H\}$-spektroskopisch untersuch.

Dabei zeigt sich, dass der freie Ligand **7a** mit δ_P = –33 ppm im Feststoff mit einer Ausbeute von 16% sauber vorliegt, während im Öl sowohl geringe Mengen des freien Liganden **7a**, das Oxid des Liganden mit δ_P = 21 ppm, der Magnesiumkomplex des Liganden mit δ_P = –61 ppm sowie weitere nicht weiter identifizierte Spezies enthalten sind. Der Versuch, das Gemisch chromatographisch über Kieselgel zu trennen, führte nicht zur Isolierung des freien Liganden oder des Ligandoxids. Somit wurde diese Fraktion verworfen. Auch eine Erhöhung der Ansatzgröße führte nicht zu einer Steigerung der Ausbeute. Stattdessen konnte hier vermehrt das Oxid des Liganden als Nebenprodukt beobachtet werden.

Das GC/MS-Spektrum von **7a** in Methanol weist drei Fraktionen auf. Die Hauptfraktion ist der freie Ligand mit einem Basispeak mit $^{m}/_{z}$ = 266 auf. Des Weiteren sind in geringeren Mengen sowohl das Oxid des freien Liganden mit einem Basispeak mit $^{m}/_{z}$ = 281 sowie des 5-Brom-N-methylimidazols enthalten.

Die Isolierung der freien Bis- und Tris(N-methylimidazol-5-yl)phosphanliganden **7b** und **7c** erwies sich als noch schwieriger. Die Flüssig-Fest-Extraktion mit Diethylamin führte nicht zur Isolierung der freien Liganden. Auch der Versuch die N3-Position in **7c** mit Salzsäure zu protonieren und anschließende Deprotonierung zur Entfernung des Magnesiums zeigte keinen Erfolg.
Die nicht zufriedenstellende Reinheit der Liganden **7b** und **7c** führt dazu, dass diese Liganden in den katalytischen Umsetzungen nicht weiter berücksichtigt wurden.

Zur Darstellung des analogen Liganden 1,2-Bis(di-N-methylimidazol-5-ylphosphino)ethan (5-dimpe^{NMe}, **8**) wurde auch hier die Synthese angelehnt an die Methode nach Moore und Whitesides angewendet.[44] Wie im Falle der Monophosphanliganden konnte auch hier keine Umsetzung von **3** beobachtet werden (Abb. 22).

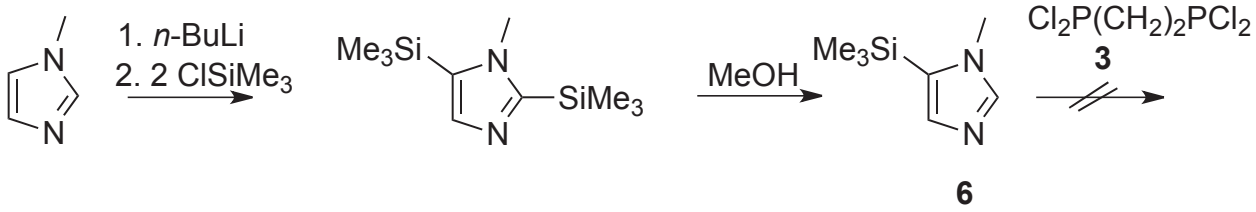


Abb. 22: Syntheseversuch des 5-dimpe^{NMe} (**8**) nach Moore und Whitesides.[44]

So wurde auch hier die Syntheseroute nach Kluwer angewendet.[52] N-Methylimidazol wurde mit N-Bromsuccinimid in der C5-Position bromiert[53] und anschließend in einer Grignard Reaktion mit **3** umgesetzt (Abb. 23).

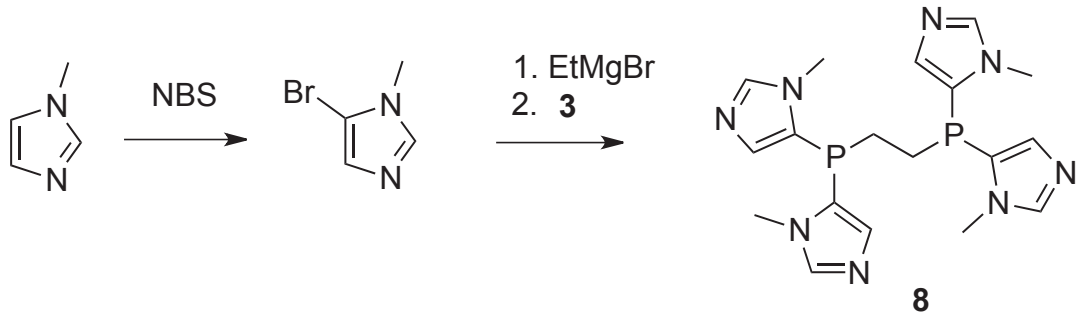


Abb. 23: Synthese von 1,2-Bis(di-N-methylimidazol-5-ylphosphino)ethan (5-dimpe^{NMe}, **8**) in Anlehnung an Kluwer.[52]

Dazu wird unter Eiskühlung zu 5-Brom-N-methylimidazol die äquimolare Menge an 3M Lösung von Ethylmagnesiumbromid in Diethylether gegeben. Nach 1,5 Stunden bei RT wird unter erneuter Eiskühlung das Phosphan zugetropft. Die resultierende beigefarbene Suspension wird über Nacht bei RT gerührt. Durch Zugabe von Wasser wird die Reaktion beendet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende beige Feststoff wird in Diethylamin für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konkurriert Diethylamin mit dem Liganden um die Koordination am Magnesiumkation. Nach Filtration und Trocknung des Feststoffs sowie der Lösung im Hochvakuum konnte festgestellt werden, dass der Großteil des freien Liganden nicht durch das Lösungsmittel extrahiert werden konnte, sondern neben dem Diethylammoniumsalz im Feststoff vorliegt. Durch eine kontinuierliche flüssig-flüssig-Extraktion durch Perforation aus Dichlormethan und Wasser kann der freie Ligand **8** isoliert und charakterisiert werden. **8** ist gut löslich in chlorierten Lösungsmitteln sowie Methanol und Wasser und zeigt in protischen Lösungsmitteln keine Zersetzung. In Tabelle 2 sind die phosphorchemischen Daten der Imidazol-5-ylphosphanliganden zusammengefasst.

Tabelle 2: NMR-spektroskopische Verschiebungen der verwendeten Imidazol-5-ylphosphanliganden in [a)] CD_3OD, [b)] $CDCl_3$.

Ligand		δ_P / ppm	δH / ppm
(7a)	5-mip^{NMe}	–33[a]	3,54 CH_3, 7,61 H_2, 6,67 H_4, 7,33 *Ph*
(7b)	5-bip^{NMe}	–40[a]	3,67 CH_3, 7,80 H_2, 6,98 H_4, 7,30-7,50 *Ph*
(7c)	5-tip^{NMe}	–70[a]	3,62 CH_3, 7,85 H_2, 7,11 H_4
(8)	5-dimpe^{NMe}	–73[b]	2,20 (CH_2)$_2$, 3,51 CH_3, 7,56 H_2, 7,09 H_4

2.3 Katalyseversuche

2.3.1 Palladiumkatalysierte Reaktionen

Die in Kapitel 2.2 beschriebenen imidazolbasierten P,N-Liganden wurden auf ihre Eignung als Liganden in der palladiumkatalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung sowie in der Sonogashira-Hagihara Kupplung untersucht. Dabei wurde die katalytisch aktive Spezies zum einen in situ aus dem entsprechenden P,N-Liganden und einer Pd(II)-Quelle gebildet, zum anderen wurden isolierte Palladiumkomplexe der Imidazolylphosphanliganden **1a**, **1b**, **1c**, **4** und **8** eingesetzt.

2.3.2 Buchwald-Hartwig-Aminierung

2.3.2.1 Allgemein

Pionierarbeit in der palladiumkatalysierten Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung leisteten Kosugi, Kameyama und Migita in den 1980er Jahren.[55] Sie publizierten die palladiumkatalysierte aromatische Aminierung von Arylbromiden mittels N,N-Diethylamido-tributylzinn. 1995 verbesserten Buchwald und Hartwig unabhängig

voneinander diese Synthese unter Verwendung freier Amine als N-Nukleophile.[56,57] Auf Grund ihrer zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten ist diese Synthese heute unter dem Namen Buchwald-Hartwig-Aminierung bekannt. Die gebildeten Arylamine stellen wichtige Bausteine in der industriellen Produktion dar. Daraus folgt nicht nur ein akademisches, sondern auch ein industrielles Interesse an der Weiterentwicklung der Katalysatorsysteme.[58]

Insgesamt können die Anwendungsgebiete der Buchwald-Hartwig-Aminierung in 4 Bereiche unterteilt werden: 1) Synthese biologisch aktiver Moleküle, 2) Synthese von Materialien im Bereich der Elektronik, 3) Aminierung in organischer Synthese in fester Phase und 4) Synthese neuer Liganden für Übergangsmetalle.[59] Insbesondere die Synthese von Naturstoffen und Wirkstoffen für Arzneimittel oder Agrarerzeugnisse ist von industriellem Interesse.

Eine industrielle Anwendung stellt die von Pfitzer patentierte Synthese von CP 529,414, einem Cholesterinester-Transferprotein- kurz CEPT-Hemmer, dar (Abb. 24). Als Ligand dient dabei Dave-Phos, ein monodentater P,N-Ligand mit Biphenylrückgrat.[60,61] Allerdings stellte Pfitzer die Entwicklung des auf CP 529,414 beruhenden Cholesterinmedikaments Torcetrapib Ende 2006 wieder ein.‡

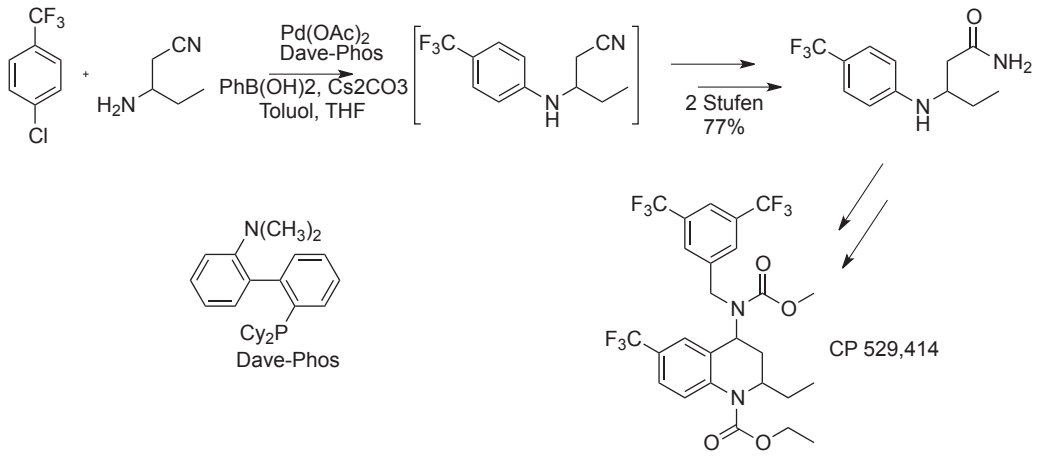


Abb. 24: Anwendung der Buchwald-Hartwig-Aminierung in der Synthese von CP 529,414.

‡ http://www.manager-magazin.de/unternehmen/artikel/a-452253.html

2.3.2.2 Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden wurden auf ihre katalytische Aktivität zur Darstellung arylierter Amine getestet. Dabei wurde die katalytische Kupplung von 4-Bromtoluol mit Piperidin unter Verwendung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Base zu 1-(4-Methylphenyl)piperidin untersucht (Abb. 25). Im Falle der Imidazolyl-2-ylphosphan-Liganden **1a**, **1b** und **1c** sowie der Liganden **4** und **8** wurden die isolierten Komplexe **9**, **10, 11** sowie **12** und **13** verwendet. Die Katalyseversuche mit den Imidazolyl-4(5)-ylphosphanliganden **5a**, **5b** und **5c** sowie des Liganden **7a** erfolgten in Gegenwart eines halben Äquivalent Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) als Palladiumquelle.

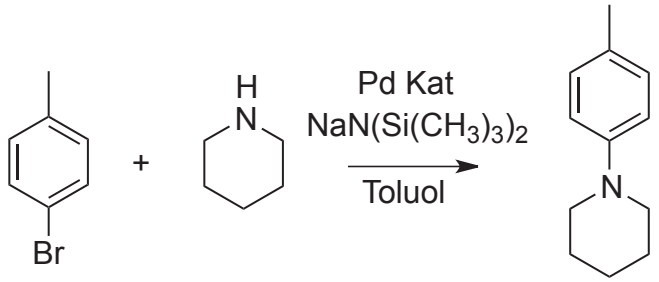


Abb. 25: Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Bromtoluol und Piperidin zu 1-(4-Methylphenyl)piperidin.

Die Umsetzung von 1-Brom-4-methylbenzol mit Piperidin unter Verwendung von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid als Base und $Cl_2Pd(P(o\text{-tol})_3)_2$ als Palladiumkatalysator in Toluol wird nach 2 Stunden bei 100°C mit 89 % angegeben, was unter vorliegenden Bedingungen mit 84 % reproduziert werden konnte.[57] Um eine möglichst gute Ausbeute in der vorliegenden Versuchsreihe zu erreichen, wurden die Reaktionsbedingungen der Katalyseversuche mit $[Cl_2Pd(\mathbf{1a})_2]$ (**9**) verändert. Dabei wurden Reaktionstemperatur und die verwendete Katalysatormenge variiert. (Tab. 3) Da die Ausbeuten nach 2 Stunden nicht zufriedenstellend waren, wurde die Reaktionszeit in den Katalyseversuchen des Liganden-Screenings auf 6 Stunden erhöht.

Tabelle 3: Katalytische Aktivität von **9** in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol in Toluol nach 6 Stunden.

Temperatur (°C)	Mol%	Umsatz Bromtoluol (%)	Ausbeute 1-(4-Methylphenyl)piperidin (%)
80	5	78 ± 4	6 ± 2
100	5	96 ± 1	20 ± 3
120	5	97 ± 1	15 ± 1
100	2,5	96 ± 2	18 ± 1
100	5	96 ± 1	20 ± 3
100	10	92 ± 1	7 ± 1

Sowohl die Erhöhung als auch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur führen zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität, wobei bei 80°C auch der Verbrauch des Eduktes, im Folgenden als Umsatz bezeichnet, deutlich geringer ist (Abb. 26a). Während die Halbierung der Katalysatormenge keine deutliche Veränderung der Menge des erhaltenen Produktes, im Folgenden als Ausbeute bezeichnet, bewirkte, führte die Verdoppelung der Katalysatormenge zu einer signifikanten Verschlechterung der Ausbeute (Abb. 26, b)). Zum einen lag während der Reaktion nicht die gesamte Menge des Katalysators in Lösung vor, zum anderen kann der Palladiumkomplex Nebenreaktionen eingehen. So können z.B. gebildete Pd^0-Spezies mit der Pd^{2+}-Spezies einen literaturbekannten binuklearer Pd^I-komplex, bilden.[34]

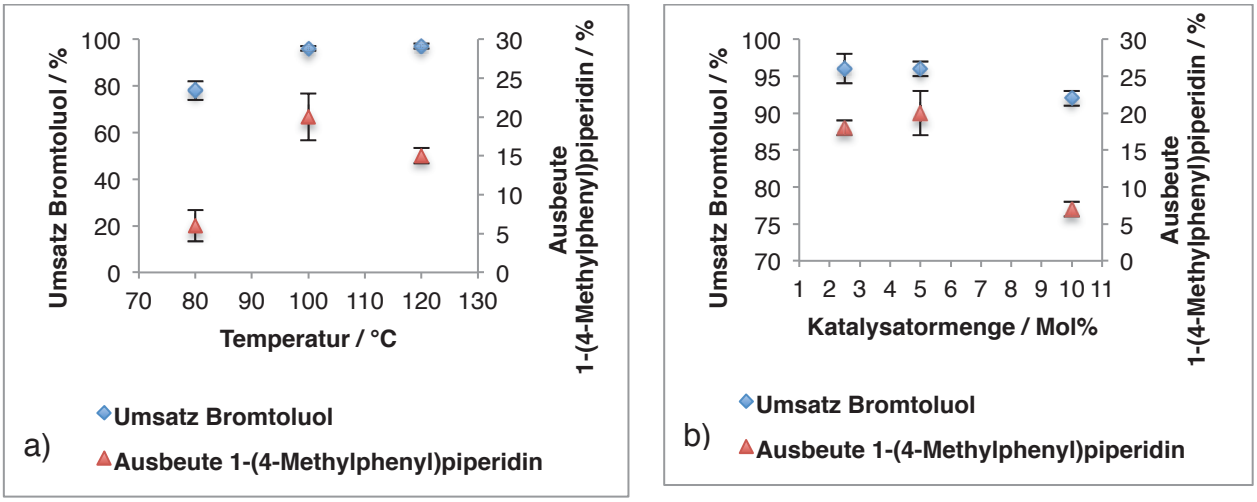


Abb. 26: Grafische Darstellung der Ausbeute an 1-(4-Methylphenyl)piperidin und des Umsatzes von Bromtoluol bei a) variierender Temperatur und b) variierender Katalysatormenge von **9** in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol in Toluol nach 6 Stunden.

Deshalb wurden, angelehnt an das Protokoll von Louie und Hartwig[57], jeweils 5 mol% des Palladiumkomplexes bzw. der Komponenten des Palladiumkatalysators, sowie 1,5 Äquivalente des Amins und 1,2 Äquivalente der Base bezogen auf 4-Bromtoluol, verwendet und die Reaktionsmischung bei 100°C für 6 Stunden in Toluol gerührt. Umsetzung und Ausbeute wurden mittels GC/MS ermittelt unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard. Die Isolierung des 1-(4-Methylphenyl)piperidin erfolgte nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Diethylether.

Zum Vergleich wurden als P,N-Liganden neben den Imidazolylphosphanliganden auch die 2-Pyridylphosphanliganden $Ph_2P(py)$ (**15**), $PhP(py)_2$ (**16**) und $P(py)_3$ (**17**) sowie Triphenylphosphan untersucht (Tab. 4).

Tabelle 4: Katalytische Aktivität der Komplexe $Cl_2Pd\mathbf{L}_2$ mit Monophosphan-Liganden in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol nach 6 Stunden bei 100°C in Toluol unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators.

Ligand	Umsatz Bromtoluol (%)	Ausbeute 1-(4-Methylphenyl)piperidin (%)
PPh_3	98 ± 1	19 ± 1
P(*o*-tol)$_3$[1]	95 ± 1	84 ± 2
15[2]	93 ± 5	13 ± 1
16[2]	89 ± 5	16 ± 1
17[2]	67 ± 1	10 ± 2
1a	96 ± 1	20 ± 3
1b	64 ± 4	19 ± 3
1c	59 ± 6	13 ± 2
5a[2]	93 ± 1	12 ± 1
5b[2]	77 ± 4	3 ± 1
5c[2]	69 ± 4	8 ± 1
7a[2]	98 ± 1	16 ± 1

[1] Reaktionszeit 2 h, [2] in situ Bildung des katalytisch aktiven Komplexes

Bereits die Einführung der Methylgruppe in $[Cl_2Pd(P(o\text{-tol})_3)_2]$ (**18**) führt im Vergleich zu $[Cl_2Pd(PPh_3)_2]$ (**19**) trotz deutlich kürzerer Reaktionszeit zu einer drastischen Zunahme der Ausbeute von 1-(4-Methylphenyl)piperidin.[56] Durch die sterisch anspruchsvolle Gruppe wird die reduktive Eliminierung des Kopplungsproduktes erleichtert und der Katalysator kann schneller neue Substratmoleküle binden. Da die oxidative Addition elektronenreiche Ligandensysteme favorisiert[62], führt die Verwendung eines elektronenärmeren Ligandensystems wie $(2\text{-py})_3P$ im Vergleich zu Triphenylphosphan zu einer Verschlechterung der Ausbeute (Abb. 27). Diese Ergebnisse stimmen damit überein, dass sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Katalysatorsysteme die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion begünstigen.[60]

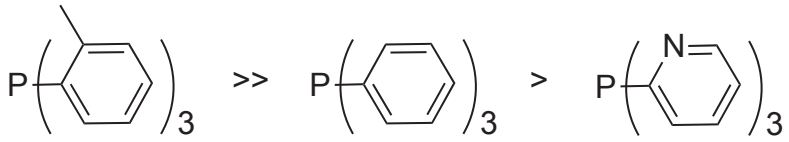


Abb. 27: Aktivität der Liganden im Komplex $Cl_2Pd\mathbf{L}_2$ in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol nach 6 Stunden bei 100°C in Toluol unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators.

Da es sich bei Toluol um ein aprotisches Lösungsmittel handelt, besteht keine Gefahr der Zersetzung der Imidazol-2-ylphosphanliganden durch Solvolyse. Es sind jedoch nicht alle Liganden bzw. Komplexe gleich gut in Toluol löslich. Somit steht unter Umständen nicht die vollständige Katalysatormenge über den gesamten Zeitraum der Reaktion zur Verfügung.
Auffällig ist zudem die große Diskrepanz zwischen dem jeweiligen Umsatz des Bromtoluols und der Ausbeute des Kopplungsproduktes 1-(4-Methylphenyl)piperidin. Die vergleichsweise lange Reaktionszeit von 6 anstatt 2 Stunden bietet möglicherweise Platz für konkurrierende Nebenreaktionen. Als Nebenreaktion ist die β-Hydridelimierung des Amins literaturbekannt, bei der ein Imin sowie ein Aren entstehen. Diese konnten jedoch massenspektrometrisch nicht aus der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung von N-Methylbenzylamin mit 1-Bromo-3,5-dimethylbenzol in Gegenwart einer Base und von $[Pd(dba)_2]/2PPh_3$ beobachteten Buchwald et al. bei vollständiger Umsetzung des Bromids die Bildung von *m*-Xylol.[56] Somit ist in der vorliegenden Reaktion von Bromtoluol mit Piperidin die Bildung von Toluol als Nebenprodukt möglich.

Während bei den Pyridylliganden der Bis-(2-pyridyl)phenylphosphanligand die größte Ausbeute erzielt, zeigen tendenziell die Monoimidazolylphosphanliganden die höchste Aktivität. Ein eindeutiger Trend kann innerhalb eines Verknüpfungsmusters jedoch nicht beobachtet werden. Ein Vergleich der unterschiedlich verknüpften 2-, 4- und 5-mip Liganden (Tab. 4) weist $[(\mathbf{1a})_2PdCl_2]$ (**9**) als aktivstes Katalysatorsystem dieser Reihe aus, wobei jedoch die hier erzielten Ausbeuten von 20 % weit unter den Werten bereits

publizierter Katalysatorsysteme liegen.[59,63]

Werden zum Vergleich des sterischen Anspruches die verschiedenen Monoimidazolylphosphanliganden tabellarisch gegenübergestellt (Tab. 5), spiegelt sich, wie bereits bei dem Vergleich von PPh_3 und $P(o\text{-}tol)_3$, die Bedeutung des sterischen Einflusses der Liganden, z.B. durch Substituenten in ortho-Position zum Phosphoratom, wider (Abb. 28). Bei vergleichbaren sterischen Bedingungen zeigt der vergleichsweise elektronenziehendere Ligand **7a** eine geringere katalytische Aktivität als **1a** auf. Nach elektronischen Gesichtspunkten müsste **5a**, welcher im Vergleich zu **1a** und **7a** der am schwächsten elektronenziehende Ligand ist,[64] eine höhere Ausbeute aufweisen. Allerdings zeigt die Isopropylgruppe vom Phosphoratom weg und somit ist eine sterische anspruchsvolle Umgebung des Phosphoratoms nicht gewährleistet. Dies bedeutet, dass dem sterischen Anspruch anscheinend eine größere Bedeutung zugemessen werden kann als dem elektronischen Einfluss.

Tabelle 5: Katalytische Aktivität der Komplexe von 2-mip^{NMe} (**1a**), 4-mip^{iPr} (**5a**) und 5-mip^{NMe} (**7a**) in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol in Toluol nach 6 Stunden bei 100°C in Toluol unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators.

Ligand	**Umsatz Bromtoluol (%)**	**Ausbeute 1-(4-Methylphenyl)piperidin (%)**
1a	96 ± 1	20 ± 3
5a*	93 ± 1	12 ± 1
7a*	98 ± 1	16 ± 1

* in situ Bildung des katalytisch aktiven Komplexes

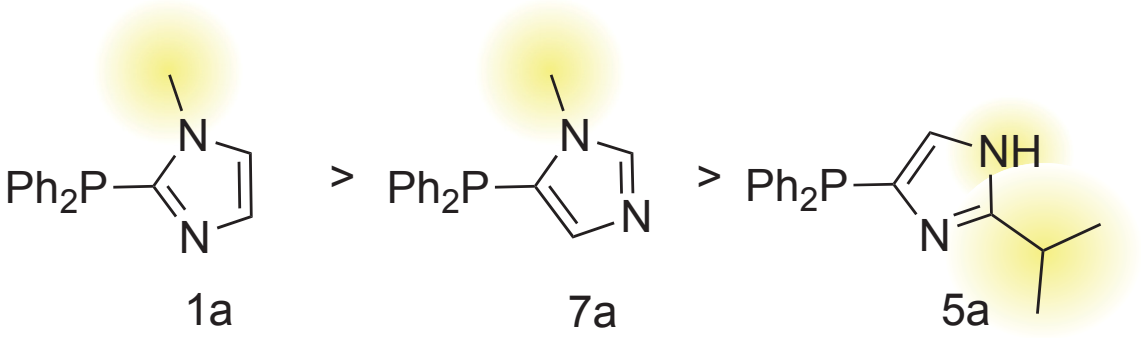


Abb. 28: Aktivität der Liganden in Katalysatorsystemen in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol nach 6 Stunden bei 100°C in Toluol unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators.

Neben den Komplexen der Monophosphanliganden wurden auch die Komplexe **12** [Cl_2Pd(**4**)] und **13** [Cl_2Pd(**8**)] sowie [Cl_2Pd(dppe)] auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die Ergebnisse zu den Aminierungs-Reaktionen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Katalytische Aktivität der Komplexe von dppe, 2-dimpe^{NMe} (**4**) und 5-dimpe^{NMe} (**8**) in der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Piperidin mit 4-Bromtoluol in Toluol nach 6 Stunden bei 100°C in Toluol unter Verwendung von 5 mol% des Katalysators

Komplex		Umsatz Bromtoluol (%)	Ausbeute 1-(4-Methylphenyl)piperidin (%)
[Cl_2Pd(dppe)]		99 ± 1	20 ± 1
12	[Cl_2Pd(**4**)]	55 ± 5	11 ± 1
13	[Cl_2Pd(**8**)]	65 ± 4	20 ± 2

Wie bei den Komplexen der Monophosphanliganden liegen die Ausbeuten an Kopplungsprodukt unter Verwendung der Komplexe der Bisphosphanliganden deutlich unter literaturbekannten Werten. Im Gegensatz zu den Komplexen der Monophosphanliganden zeigt **13** mit dem stärker elektronenziehenden Liganden **8** eine höhere katalytische Aktivität auf als **12**. Der Komplex des Liganden dppe hat bei fast

vollständigem Umsatz nur eine Ausbeute von 20% und liegt damit bei Werten im Bereich des Komplexes **13**. Es ist also kein eindeutiger Trend zu erkennen. Um weitere Aufschlüsse über diese Ergebnisse erhalten zu können, wurden die Komplexe synthetisiert und auf ihre Struktur hin untersucht. Zusätzliche Informationen zu den Strukturen konnten die Platinkomplexe der jeweiligen Liganden liefern (siehe Abschnitt 2.4).

2.3.3 Sonogashira-Hagihara-Kupplung

2.3.3.1 Allgemein

1975 publizierten Sonogashira, Tohda und Hagihara, dass die zuvor von Dieck und Heck[20] sowie Cassar[65] beschriebene palladiumkatalysierte Reaktion eines Alkins mit einem Arylhalogenid unter Verwendung von cokatalytischen Mengen an CuI bereits bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.[22] Obwohl die Zugabe des CuI die Reaktivität des Systems positiv beeinflusst, entstehen dadurch Nachteile wie die in Gegenwart von Sauerstoff stattfindende kupferkatalysierte Glaserkupplung.[66] Der Begriff Sonogashira-Kupplung wird heute sowohl für die kupfercokatalysierte, als auch für die kupferfreie Reaktion eines sp^2- oder sp^3-hybridisierten Halogenids oder Triflats mit einem terminalen Alkin verwendet. Die Produkte dieser Reaktion finden Anwendung in den verschiedensten Bereichen der Chemie wie Farbstoffe, Sensoren, Polymere, Heterozyklensynthese, Naturstoffe und Pharmazeuztika.[25,67,68]

Ein Beispiel für eine Anwendung in großem Maßstab zeigen Pu et al.[69] in der Synthese von ABT-239 (Abb. 29), einem Histamin-H3-Rezeptor Antagonisten, auf, welcher allerdings in klinischen Studien auf Grund von herztoxischen Nebenwirkungen scheiterte.

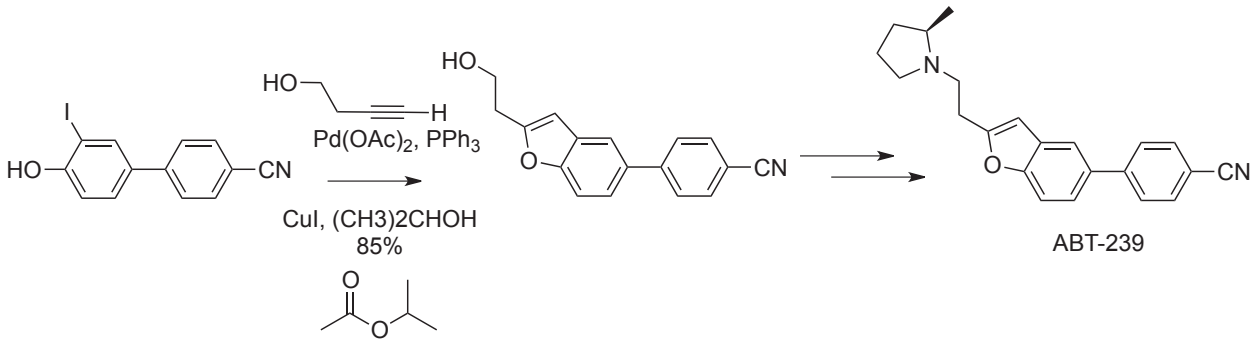


Abb. 29: Anwendung der Sonogashira-Hagihara-Kupplung in der Synthese von ABT-239 nach Pu et al.[69]

2.3.3.2 Ergebnisse

Angelehnt an ein Protokoll von Mori[70] wurden 4 mol% des Palladiumkomplexes, 8 mol% CuI, 1,2 Äquivalente des Alkins, 2 Äquivalente der Base Triethylamin bezogen auf Iodbenzol verwendet und bei 65°C für 24 Stunden in thf gerührt (Abb. 30). Die Ausbeute wurde mittels GC/MS ermittelt unter Zuhilfenahme von Mesitylen als internen Standard.

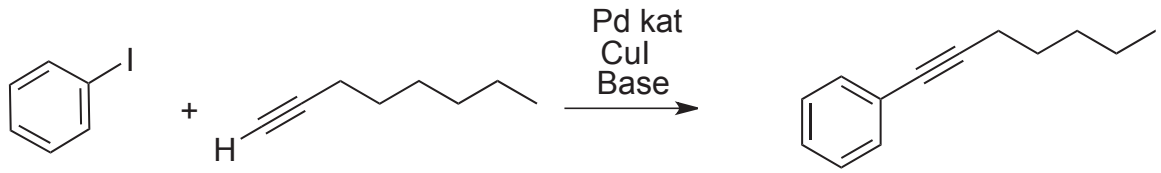


Abb. 30: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin zu 1-Phenyloctin.

Die Isolierung des Produktes zwecks Charakterisierung des 1-Phenyloctins erfolgte durch Filtration über Celite und anschließende Destillation der Reaktionslösung. Es zeigte sich, dass ohne Verwendung des Kupfer-Cokatalysators keine Umsetzung stattfindet. Die Umsetzung mit dem Palladiumkomplex des Triphenylphosphans ergab bereits nach 2 Stunden rühren bei Raumtemperatur eine Ausbeute von 98% des gewünschten Produktes.

Die synthetisierten Imidazol-2-ylphosphanliganden sowie die Bisphosphanliganden

zeigten auch bei einer deutlich längeren Reaktionszeit kaum Umsatz. Für das Katalysatorsystem **5a** und **14** wurden die Katalysatormenge sowie die Reaktionstemperatur variiert (Tab. 7).

Tabelle 7: Variation der katalytischen Bedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von **5a** und $Cl_2Pd(PhCN)_2$ und 2 Äquivalenten des CuI bezogen auf Palladium.

Temperatur (°C)	Mol%	Umsatz Iodbenzol (%)	Ausbeute 1-Phenyloctin (%)
40	4	70 ± 4	67 ± 4
60	4	91 ± 1	82 ± 6
80	4	82 ± 2	55 ± 3
60	2	75 ± 3	26 ± 5
60	4	91 ± 1	82 ± 6
60	8	100	91 ± 5

Sowohl die Erhöhung, als auch die Erniedrigung der Temperatur führt zu einer signifikanten Abnahme des Umsatzes und der Ausbeute (Abb. 31). Auch die Verwendung der halben Menge des Katalysators führt zu einer drastischen Reduzierung der Ausbeute des Kopplungsproduktes.

Eine Verbesserung zeigt die Verdoppelung der Katalysatormenge. Dies führt zu einer vollständigen Umsetzung des Iodbenzols bei einer Ausbeute an Phenyloctin von etwa 90%. Hier setzte sich jedoch Pd^0 ab, sodass für die weiteren Versuche auf eine Verdoppelung der Katalysatormenge verzichtet wurde.

Zudem konnte durch die Zugabe von geringen Mengen von Wasser (2 µl Wasser auf 10 ml thf abs.) die Ausbeute deutlich erhöht werden. Daher wurde das Screening der Monophosphanliganden im Folgenden in thf/H_2O durchgeführt (Tab. 8 und 9).

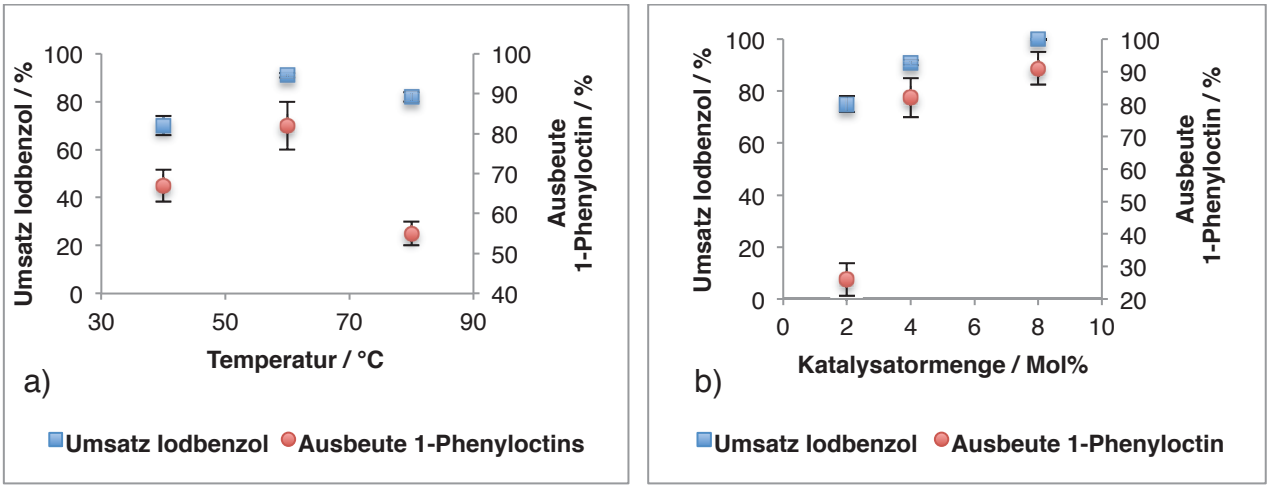


Abb. 31: Grafische Darstellung der Ausbeute an 1-Phenyloctin und des Umsatzes von Iodbenzol bei a) variierenden Temperaturen und b) variierender Katalysatormenge von **5a** in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in thf/Wasser nach 24 Stunden.

Tabelle 8: Katalytische Aktivität der Komplexe mit Mono- und Bisphospanliganden in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin zu 1-Phenyloctin in thf sowie thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators und 8 mol% des CuI.

Ligand	Komplex	Reaktionszeit (h)	Ausbeute thf (%)	Ausbeute thf/H_2O (%)
PPh_3	**19**	2*	96	n.b.
2-mip^{NMe}	[(**1a**)$_2$PdCl$_2$]	24	n.b.	45 ± 1
2-bip^{NMe}	[(**1b**)$_2$Pd]Cl$_2$	24	6 ± 2	17 ± 2
2-tip^{NMe}	[(**1c**)$_2$Pd]Cl$_2$	24	n.b.	< 1
2-dimpe^{NMe}	[(**4**)PdCl$_2$]	24	9 ± 1	15 ± 1
5-dimpe^{NMe}	[(**8**)PdCl$_2$]	24	< 1	17 ± 2

* Raumtemperatur; n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 9: Katalytische Aktivität der Komplexe mit Mono- und Bisphospanliganden in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin zu 1-Phenyloctin in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators und 8 mol% des CuI.

Katalysator	Umsatz Iodbenzol (%)	Ausbeute 1-Phenyloctan* (%)	Ausbeute 1-Phenyloctin (%)
1a + **14**	51 ± 7	n.n.	43 ± 3
1b + **14**	48 ± 6	8 ± 2	17 ± 2
1c + **14**	42 ± 3	2 ± 1	1 ± 1
5a + **14**	91 ± 1	6 ± 1	82 ± 6
5b + **14**	56 ± 3	10 ± 1	15 ± 2
5c + **14**	47 ± 2	n.n.	1 ± 1
7a + **14**	46 ± 2	n.n.	6 ± 1
(**4**)$PdCl_2$	35 ± 7	16 ± 1	15 ± 1
(**8**)$PdCl_2$	41 ± 1	21 ± 2	17 ± 2

n.n.: massenspektrometr. nicht nachweisbar; * massenspektrometr. aus Literaturdaten identifiziert

Insgesamt zeigt sich hier ein eher mäßiger Umsatz des Iodbenzols und eine nicht zufriedenstellende Ausbeute des gewünschten Kopplungsproduktes 1-Phenyloctin. Die Ausnahme bildet der Komplex des Liganden **5a**. Mit einem Umsatz an Iodbenzol von über 90% und einer Ausbeute an Phenyloctin von rund 80% unterscheidet sich dieses Katalysatorsystem deutlich von den anderen getesteten Systemen. Innerhalb eines Verknüpfungsmusters zeigen sich die Komplexe der Monoimidazolylphosphanliganden als aktivste Spezies (Tab. 10). Dabei unterscheiden sich diese deutlich voneinander.

Tabelle 10: Katalytische Aktivität der Komplexe mit Monoimidazolylphosphan-Liganden in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators und 8 mol% des CuI.

Katalysator	Umsatz Iodbenzol (%)	Ausbeute 1-Phenyloctan* (%)	Ausbeute 1-Phenyloctin (%)
(**1a**)$_2$PdCl$_2$	51 ± 7	n.n.	43 ± 3
5a + **14**	91 ± 1	6 ± 1	82 ± 6
7a + **14**	46 ± 2	n.n.	6 ± 1

n.n.: massenspektrometr. nicht nachweisbar; * massenspektrometr. aus Literaturdaten identifiziert

Hier zeigt sich eine deutlich unterschiedliche Präferenz im Vergleich zu den Ergebnissen der Buchwald-Hartwig-Aminierung (Abb. 32). Ligand **5a**, welcher den am schwächsten elektronenziehenden und sterisch am wenigsten anspruchsvollen Liganden in dieser Reihe darstellt, erzielt signifikant höhere Ausbeuten als die beiden sterisch anspruchsvolleren Liganden.

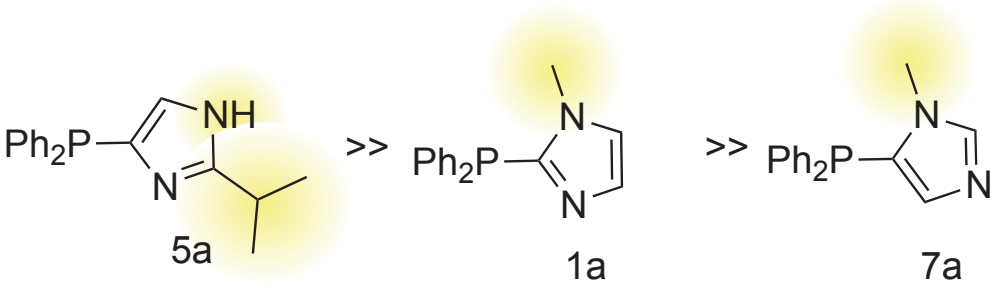


Abb. 32: Aktivität der Liganden in Katalysatorsystemen in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol mit 1-Octin nach 24 Stunden bei 60°C in Toluol unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators.

Sowohl in thf als auch in einem thf-Wasser Gemisch wurde vor allem bei den Komplexen von **4** und **8** die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, welches zum Teil in höheren Ausbeuten erhalten wurde als das gewünschte Kopplungsprodukt. Die massenspektrometrische Charakterisierung dieses Nebenproduktes weist auf

Phenyloctan hin (Abb. 33).

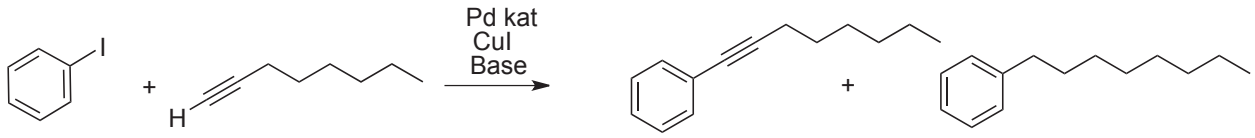


Abb. 33: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% Palladiumkatalysator und 8 mol% CuI.

Um eine Hydrierung des Produktes durch Komponenten des katalytischen Systems auszuschließen, wurde Phenyloctin für 24 Stunden bei 65°C in thf unter Zugabe von (**4**)$_2$PdCl$_2$, (**4**)$_2$PdCl$_2$ und CuI bzw. (**4**)$_2$PdCl$_2$, CuI und Triethylamin gerührt. Da hierbei keine Reaktion beobachtet werden konnte, bedeutet dies, dass das gebildete Alkan während des Katalysezyklus gebildet und abgespalten werden muss. Hierin zeigt sich ein Nachteil der Sonogashira-Hagihara-Kupplung für die großtechnische Anwendung: die Instabilität der Alkinintermediate.[62]
Analog zu den Befunden der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol mit 1-Octin konnte bei der Reaktion von Iodbenzol mit 1-Hexin mit (**4**)PdCl$_2$ Phenylhexan als Nebenprodukt massenspektrometrisch identifiziert werden (Abb. 34).

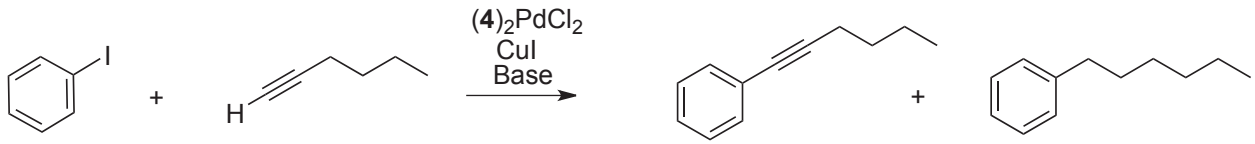


Abb. 34: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Hexin in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% (**4**)$_2$PdCl$_2$ und 8 mol% CuI.

Die Reaktion von Iodbenzol mit Phenylacetylen weist eine solche hydrierte Spezies nicht auf. Stattdessen wird neben dem gewünschten Produkt Diphenylacetylen gebildet, das Produkt der sogenannten Glaserkupplung[66], einer kupferkatalysierten Addition terminaler Alkine in Gegenwart von Sauerstoff (Abb. 35).

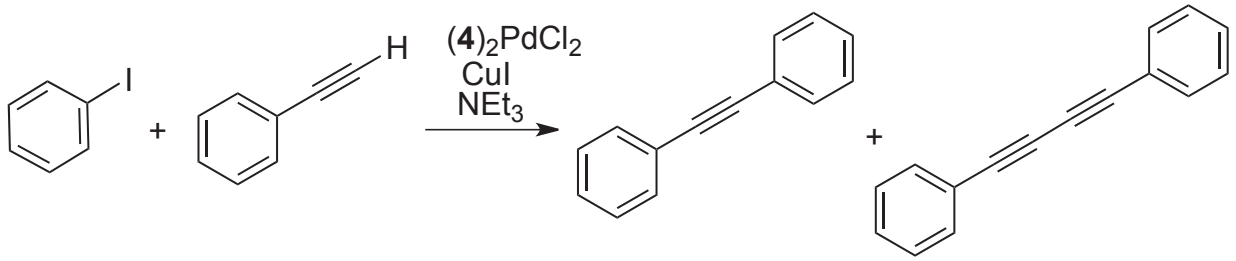


Abb. 35: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und Phenylacetylen in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% (**4**)$_2$PdCl$_2$ und 8 mol% CuI

Auch in der Reaktion von Iodbenzol mit 2-Methyl-3-butin-2-ol wurde im Gegensatz zu den linearen Alkinen kein Nebenprodukt beobachtet (Abb. 36).

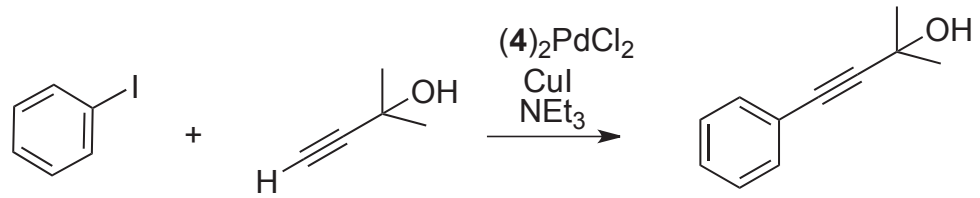


Abb. 36: Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 2-Methyl-3-butin-2-ol in thf/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% (**4**)$_2$PdCl$_2$ und 8 mol% CuI.

Um die Bildung des Nebenprodukts bei der Reaktion mit 1-Octin möglicherweise zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel für die Katalyse variiert. Die Wahl fiel zunächst auf n-Heptan. Trotz vollständigen Lösens der Katalysatorkomponenten in der Hitze zeigten sich hier allerdings keine nennenswerten katalytischen Aktivitäten der eingesetzten Palladiumkomplexe. In Folge dessen wurde ein biphasisches System aus n-Heptan und Wasser im Verhältnis von 1:1 gewählt. Die Ergebnisse dieser biphasischen Katalysen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Katalytische Aktivität der Komplexe mit Imidazolylphosphanliganden in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in n-Heptan/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators und 8 mol% des CuI.

Katalysator	Umsatz Iodbenzol (%)	Ausbeute 1-Phenyloctin (%)
19	78 ± 5	35 ± 5
(**1a**)$_2$PdCl$_2$	43 ± 4	16 ± 4
(**1b**)$_2$PdCl$_2$	40 ± 5	5 ± 4
(**1c**)$_2$PdCl$_2$	45 ± 3	5 ± 3
5a + **14***	64 ± 5	32 ± 4
5b + **14***	49 ± 7	n.n.
5c + **14***	53 ± 9	n.n.
7a + **14***	68 ± 7	49 ± 5
(dppe)PdCl$_2$	48 ± 1	23 ± 1
(**4**)PdCl$_2$	45 ± 4	6 ± 3
(**8**)PdCl$_2$	58 ± 4	16 ± 3

* in situ Bildung des katalytisch aktiven Komplexes; n.n.: massenspektrometrisch nicht nachweisbar

Im Gegensatz zur Reaktion in thf zeigen die Komplexe der Imidazol-4(5)-ylphosphanliganden eine deutlich schlechtere bzw. gar keine Aktivität in der Umsetzung von Iodbenzol mit 1-Octin. Auch die Imidazol-2-ylphosphanliganden zeigen eine geringere Aktivität. Eine signifikante Steigerung erfährt das Katalysatorsystem des Liganden **7a**. Dieser erzielt in der biphasischen Katalyse die höchste Ausbeute unter den Imidazolylphosphanligand basierten Katalysatoren und ist deutlich aktiver als der Triphenylphosphan basierte Komplex (**19**).

Im Vergleich der mip-Komplexe zeigt sich keine deutliche Präferenz bezogen auf sterischen und elektronischen Anspruch.

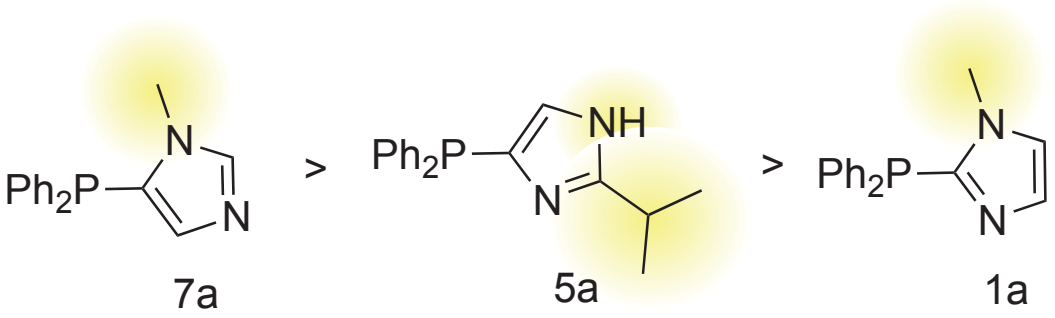


Abb. 37: Aktivität der Liganden in Katalysatorsystemen in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol mit 1-Octin in n-Heptan/Wasser nach 24 Stunden bei 60°C unter Verwendung von 4 mol% des Katalysators.

Um eine Optimierung der Ausbeuten für das System des Liganden **7a** zu erzielen, wurden auch hier Temperatur und Katalysatormenge variiert (Tab. 12).

Tabelle 12: Variation der katalytischen Bedingungen für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung von Iodbenzol und 1-Octin in n-Heptan/Wasser nach 24 Stunden unter Verwendung von **7a** und **14** und 2 Äquivalenten des CuI.

Temperatur / °C	**Mol%**	**Umsatz Iodbenzol (%)**	**Ausbeute 1-Phenyloctin (%)**
40	4	39 ± 2	2 ± 1
60	4	68 ± 7	49 ± 5
80	4	70 ± 1	65 ± 2
60	2	65 ± 2	8 ± 1
60	4	68 ± 7	49 ± 5
60	8	70 ± 2	7 ± 1

Die Erniedrigung der Temperatur um 20°C führt zu einer deutlichen Verringerung sowohl des Umsatzes, als auch der Ausbeute. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt bei konstantem Umsatz zu einer Steigerung der Ausbeute auf 65%.
Sowohl die Erniedrigung, als auch die Erhöhung der Katalysatormenge führt bei

konstantem Umsatz zu einer drastischen Verschlechterung der Ausbeute an Kopplungsprodukt. Zudem ist bei der Reaktion mit 8 mol% des Katalysators das Absetzten eines Palladiumspiegels zu beobachten.

Wie bereits für die Buchwald-Hartwig-Aminierung beschrieben, ist auch hier kein eindeutiger Trend zu erkennen. Um weitere Aufschlüsse erhalten zu können, müssen die Komplexe auf ihre Struktur hin untersucht werden (siehe Abschnitt 2.4).

2.3.4 Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung

2.3.4.1 Allgemein

Bisphosphanliganden finden neben den palladiumkatalysierten Umsetzungen z.B. auch in rhodiumkatalysierten Reaktionen, wie der Hydroformylierung, Anwendung. Die Hydroformylierung oder die sogenannte Oxo-Synthese ist die Reaktion eines Olefins mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid unter Bildung von linearen und verzweigten Aldehyden (Abb. 38).

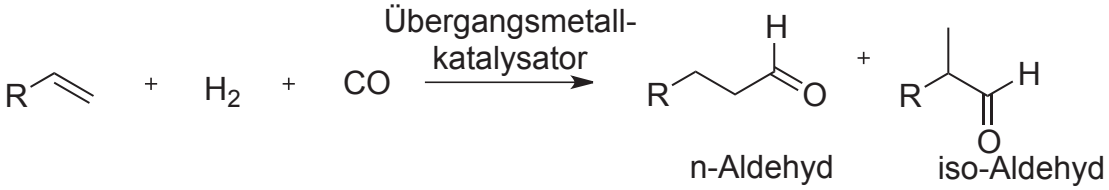
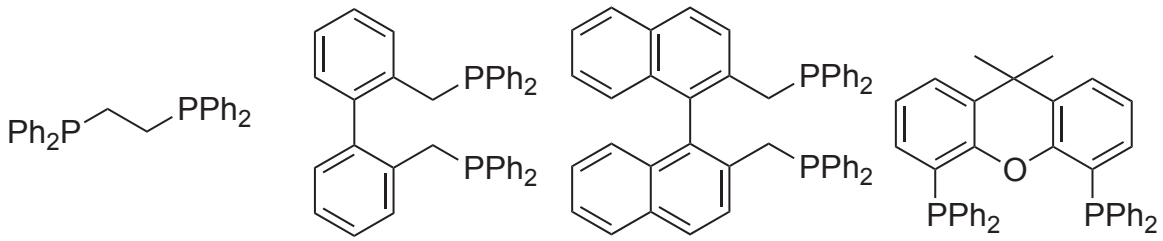


Abb. 38: Hydroformylierung eines Alkens.

Sie wurde 1938 von Otto Roelen entdeckt, der diese zum Patent anmeldete und auch an der späteren technischen Realisierung des Verfahrens im Werk Ruhrchemie/Oberhausen der Hoechst AG beteiligt war.[71] Die zunächst eingesetzten kobalthaltigen Katalysatoren wurden seit Mitte der 1970er Jahre durch rhodiumhaltige Wilkinson-Katalysatoren verdrängt.[72] Die in situ gebildeten Rhodiumkomplexe des Typs $RhH(CO)(PR_3)_3$, wobei in der Regel aromatische Phosphane wie Triphenylphosphan

oder dessen wasserlösliche sulfonierte Derivate Verwendung finden, zeigen geringere Selektivitäten als Rhodiumkomplexe mit Bisphosphanliganden (Abb. 39).[73,74]



DPPE BISBI NAPHOS Xantphos

Abb. 39: Chelatliganden mit hoher Selektivität in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung. [75]

2.3.4.2 Ergebnisse

Als Ausgangsverbindung für die Synthese der Rhodiumkomplexe diente Dichlorotetracarbonyldirhodium $[\{(CO)_2RhCl\}_2]$ (**20**). Der binukleare Precursor wurde nach einer Literaturvorschrift[76] synthetisiert und in Dichlormethan mit den Bisphosphanliganden 2-dimpe^{NMe} (**4**) bzw. 5-dimpe^{NMe} (**8**) umgesetzt.

Die Katalyse wurde nach einem von Rosales[75] publizierten Verfahren durchgeführt. Dabei kann durch Ersatz durch kostengünstiges Formaldehyd auf die Verwendung von Hochdruck-Equipment sowie Synthesegas verzichtet werden. Bisher wurde Formaldehyd als Ersatz für Synthesegas nur wenig Beachtung geschenkt.[77-79] Ahn et al. berichten von der Hydroformylierung von verschiedenen C_6-Olefinen mit Paraformaldehyd unter der Verwendung von $RhH(CO)(PPh_3)_3$ als Katalysator. Es zeigte sich eine gute Selektivität zu Gunsten des linearen Aldehyds für Olefine mit einem Sauerstoffatom in β-Position zur Doppelbindung. Allerdings lag die Ausbeute nach 7 Stunden bei 100°C unter 25%.[78] In Studien verglichen Rosales et al. die

Hydroformylierung von C_6-Olefinen mittels Paraformaldehyd in Dioxan unter Rhodiumkatalyse mit mono- (PPh_3), bi- (dppe, dppp und dppb) und tridentaten (triphos) Phosphanliganden. Die höchste Aktivität in der Hydroformylierung von 1-Hexen mit einem n/i-Verhältnis von etwa 2 wurde bei 130°C unter Verwendung eines $[Rh(dppe)_2]^+$ Systems erhalten, welches in situ aus $[Rh(acac)(CO)_2]$ (**21**) und 2 Äquivalenten dppe gebildet wurde.[75,80]

Als Zielstruktur für die in der Hydroformylierung eingesetzten Rhodiumkomplexe dienen die in Abbildung 40 dargestellten Bisphosphankomplexe. Bei der äquimolaren Umsetzung von dppe mit dem Rhodiumkomplex $[\{(CO)_2RhCl\}_2]$ (**20**) bildet sich ein mononuklearer quadratisch planarer Chelatkomplex, dessen $^{31}P\{^1H\}$-NMR ein Dublett von einem Dublett aufweist. Die Carbonylbande des IR-Spektrums liegt um ca. 50 Wellenzahlen höher als bei den dppm-, dppp- und dppb-Komplexen, die binukleare transverbrückte Komplexe bilden.[81,82]

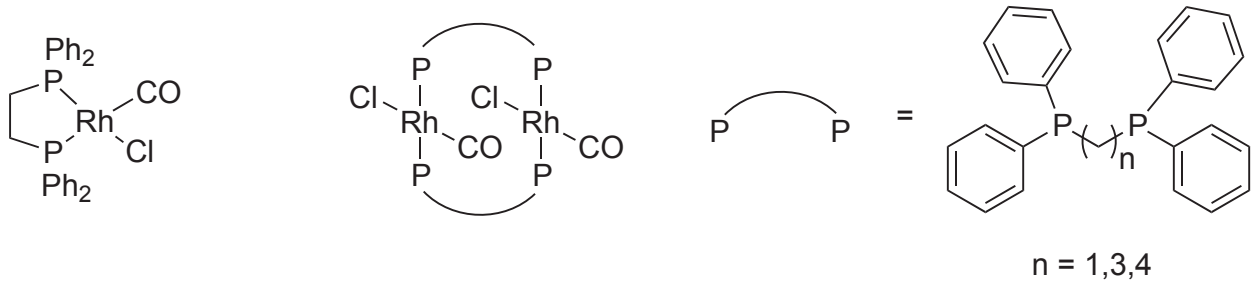


Abb. 40: Rhodiumkomplexe der Bisphosphanliganden dppm, dppe, dppp und dppb.

In Folge dessen wurden die Liganden **4** und **8** mit dem Rhodiumprecursor **20** ebenso wie die isolierten Feststoffe in den Katalyseversuchen verwendet. Der Ligand und **20** bzw. die isolierten Komplexe wurden in ein Schlenkrohr eingewogen und evakuiert. In einem Gesamtvolumen von 15 ml wurden 15 mmol *n*-Hexen und 1,20 g Paraformaldehyd in Dioxan bei 130 °C für 4 Stunden gerührt (Abb. 41). Für die Analyse wurde die Reaktionslösung in einem Eisbad auf Raumtemperatur gekühlt, filtriert und mittels Gaschromatographie untersucht. Als interner Standard diente Dodecan. Jede Katalyse wurde mindestens dreimal wiederholt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Ein Testlauf, bei dem nur **20** eingesetzt wurde, zeigte keine Umsetzung.

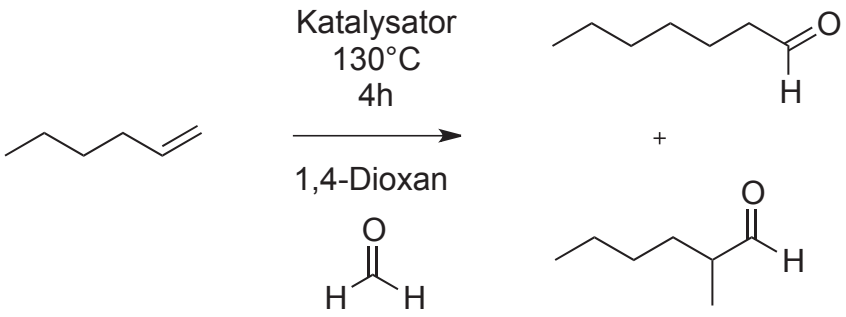


Abb. 41: Hydroformylierung von 1-Hexen in 1,4-Dioxan mit Paraformaldehyd.

Die Katalysatorsysteme sowohl mit **4** als auch mit **8** zeigten weder bei in situ Bildung noch bei Einsatz der isolierten Feststoffe eine Umsetzung des 1-Hexens. Um Aufschlüsse über die Ursache dieser Ergebnisse zu erhalten wurden auch die Rhodiumkomplexe gezielt synthetisiert, charakterisiert und zum Teil kristallographisch untersucht (Abschnitt 4.2).

2.4 Palladium(II)-, Platin(II)- und Rhodium(I)-Komplexe mit imidazolbasierten P,N-Liganden

Um Aufschlüsse über die in Abschnitt 2.3 erhaltenen Ergebnisse der verschiedenen katalytischen Anwendungen der Imidazolylphosphanliganden zu erhalten, wurden gezielt die Komplexe synthetisiert und NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) erwies sich als besonders gut geeignete Ausgangsverbindung für die Reaktionen. Palladiumacetat, ebenfalls ein gebräuchlicher Precursor für die Synthese von Palladiumverbindungen, zeigte in den untersuchten Reaktionen einen weniger einheitlichen Reaktionsverlauf.

Um weitere Aufschlüsse über das Koordinationsverhalten der Liganden zu erhalten, wurden aus den folgenden Gründen die entsprechenden Platinkomplexe im NMR-Maßstab synthetisiert. Platin, das schwerere Homologe zu Palladium, ist in seinen Eigenschaften dem Palladium ähnlich und bildet in der Regel inertere Verbindungen.

Zusätzlich erhält man durch den NMR-aktiven ^{195}Pt-Kern eine aussagekräftige Sonde. Von den sechs natürlich vorkommenden Platinisotopen ist lediglich der ^{195}Pt-Kern mit einer Häufigkeit von 33,8 % und einem Kernspin I = $^1/_2$ NMR-aktiv. Daraus folgt für die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass nur 33,8 % der dargestellten Komplexmoleküle einen NMR-aktiven ^{195}Pt-Kern beinhalten. Durch Kopplung mit anderen NMR-aktiven Kernen wie z.B. ^{31}P (Häufigkeit 100 %, I = $^1/_2$) führt dies zu einer Aufspaltung des Signals. Die verbleibenden 66,2 % der Komplexmoleküle, die keinen NMR-aktiven Kern tragen, können keine Kopplungen mit anderen NMR-aktiven Kernen eingehen. Insgesamt erscheint ein mit Platin koppelndes Signal in einem aufgenommenen ^{31}P{^{1}H} Spektrum als Pseudotriplett; ein zentrales Signal mit einer 66,2 %igen Intensität sowie zwei Satelliten mit insgesamt 33,8 %iger Intensität.
Außerdem lassen sich aus der chemischen Verschiebung und den Kopplungskonstanten der aufgenommenen ^{31}P{^{1}H}-Spektren Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe ziehen. So ist die Größe der $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstante von dem zum Phosphor trans-stehenden Liganden abhängig. Durch die Lockerung der Phosphor-Platin-Bindung bewirkt ein Ligand mit starkem trans-Effekt eine Reduzierung des Betrags der Kopplungskonstanten. CH_3^- stellt einen stärker *trans*-dirigierenden Liganden dar als Cl^- (Abb. 42).

$$OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-, CO, C_2H_4, CH_3^- < I^- < PR_3 < H^-$$

Abb. 42: *trans*-dirigierende Reihe typischer Pt(II)-Systeme.[83]

Die $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstanten der *cis*-Dichlorobis(phosphan)platin(II)komplexe betragen in der Regel über 3500 Hz, die der *trans*-Isomere liegen in der Größenordnung von 2500 Hz. Bei den *cis*-Dimethylbis(phosphan)platin(II)-Komplexen liegen die $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstanten im Bereich von 1750 bis 1900 Hz. Die $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstanten der *trans*-Dialkyl- und *trans*-Diaryl(bisphosphan)platin(II)komplexe sind deutlich größer als die der korrespondierenden *cis*-Komplexe. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 13 ausgesuchte $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstanten korrespondierender *cis*- und *trans*-Komplexe aufgezeigt.

Tabelle 13: $^{1}J_{PtP}$-Kopplungskonstanten ausgewählter Pt(II)komplexe.

Verbindung	$^{1}J_{PtP}$ (Hz)	
	cis	trans
$PtCl_2(PPh_3)_2$	3681 [84]	2626[84]
$Pt(CH_3)_2(PPh_3)_2$	1899[85]	
cis-$PtPh_2(PPh_3)_2$	1704[73]	2848[86]

Ebenfalls Einfluss auf die Größe der Kopplungskonstanten weist der Koordinationsmodus potentiell chelatisierender P,N-Liganden in ihren Pt(II)-Komplexen auf.[87]

2.4.1 Metallkomplexe mit Monophosphan- Liganden

2.4.1.1 Komplexe des Liganden 2-mip^{NMe} (1a)

Palladiumkomplexe des Liganden 2-mip^{NMe} (1a)

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid mit zwei Äquivalenten 2-mip^{NMe} (**1a**) führt zum κP-koordinierten Komplex **9** (Abb. 43). Die Synthese von **9** wurde bereits 2001 von Jalil et al. veröffentlicht.[34] Während im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **9** in $CDCl_3$ zwei Resonanzen für das phosphorkoordinierte *cis*- und das *trans*-Isomer bei 81,5 und 79,6 ppm im Verhältnis 5:1 beobachtet werden, zeigten meine Untersuchungen, dass in dmso-d_6 nur ein Singulett bei 80 ppm vorliegt. Jalil et al. beschrieben außerdem die Bildung des binuklearen Palladium(I)komplexes $[Pd_2Cl_2(\mathbf{1a})_2]$ (**9a**) durch Komproportionierung nach Zugabe der Palladium(0)verbindung $Pd(dba)_2$. Die Bildung dieses homobinuklearen κ^2PN-koordinierten Komplexes **9a** konnte im Rahmen dieser

Arbeit durch Rühren in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur erzielt werden (Abb. 43). Die Verbindung **9a** weist im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ ein Singulett mit einer Verschiebung von 4,9 ppm auf, was auf das Vorliegen nur eines Isomers hindeutet. Die spektroskopischen Daten können nicht zwischen den beiden *head-to-head* und *head-to-tail* Isomeren unterscheiden. Jalil et al. postulieren, dass, in Anlehnung an den analogen Silber(I)komplex $\{[Ag_2(\mathbf{1a})_2(NO_3)](NO_3)\}_n$[34], die Bildung des *head-to-tail* Isomers wahrscheinlicher ist.

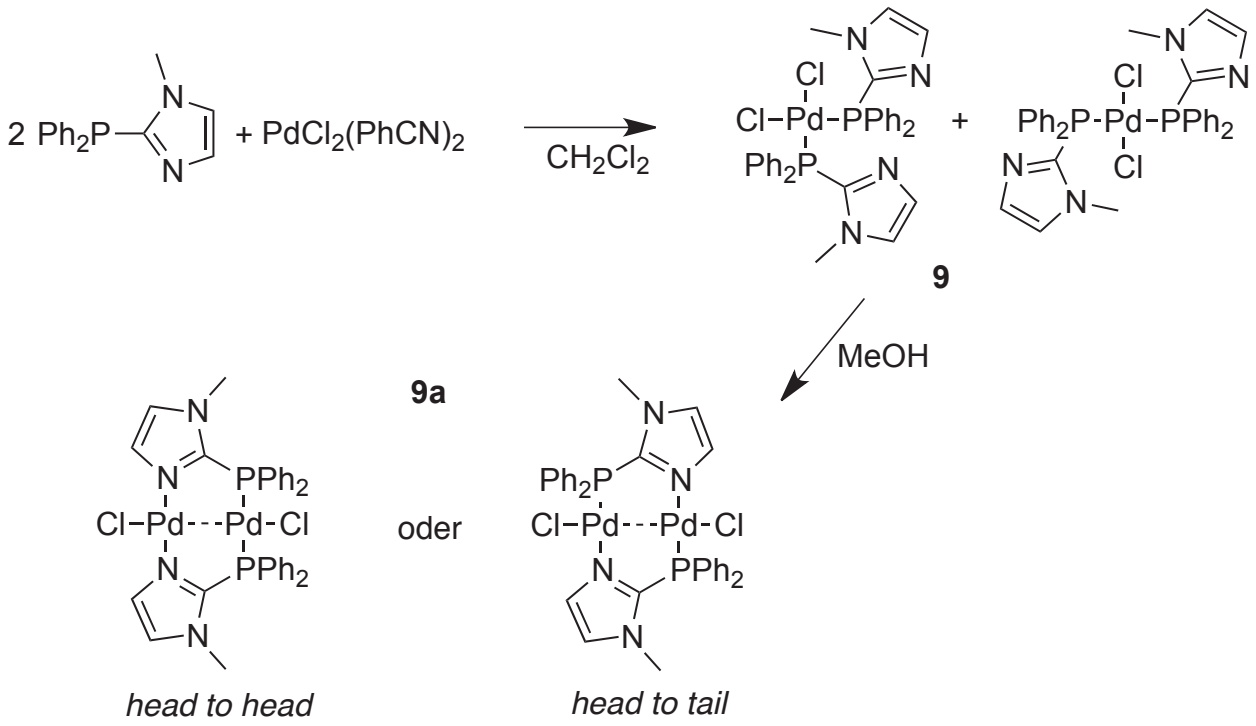


Abb. 43: Synthese des κP-koordinierten Komplexes **9** und des κ^2PN-koordinierten binuklearen Komplexes **9a**.

Die MALDI-MS-Spektren von **9** (Abb. 44), wie auch von **9a** zeigen Signale sowohl für binukleare, als auch mononukleare Spezies auf.

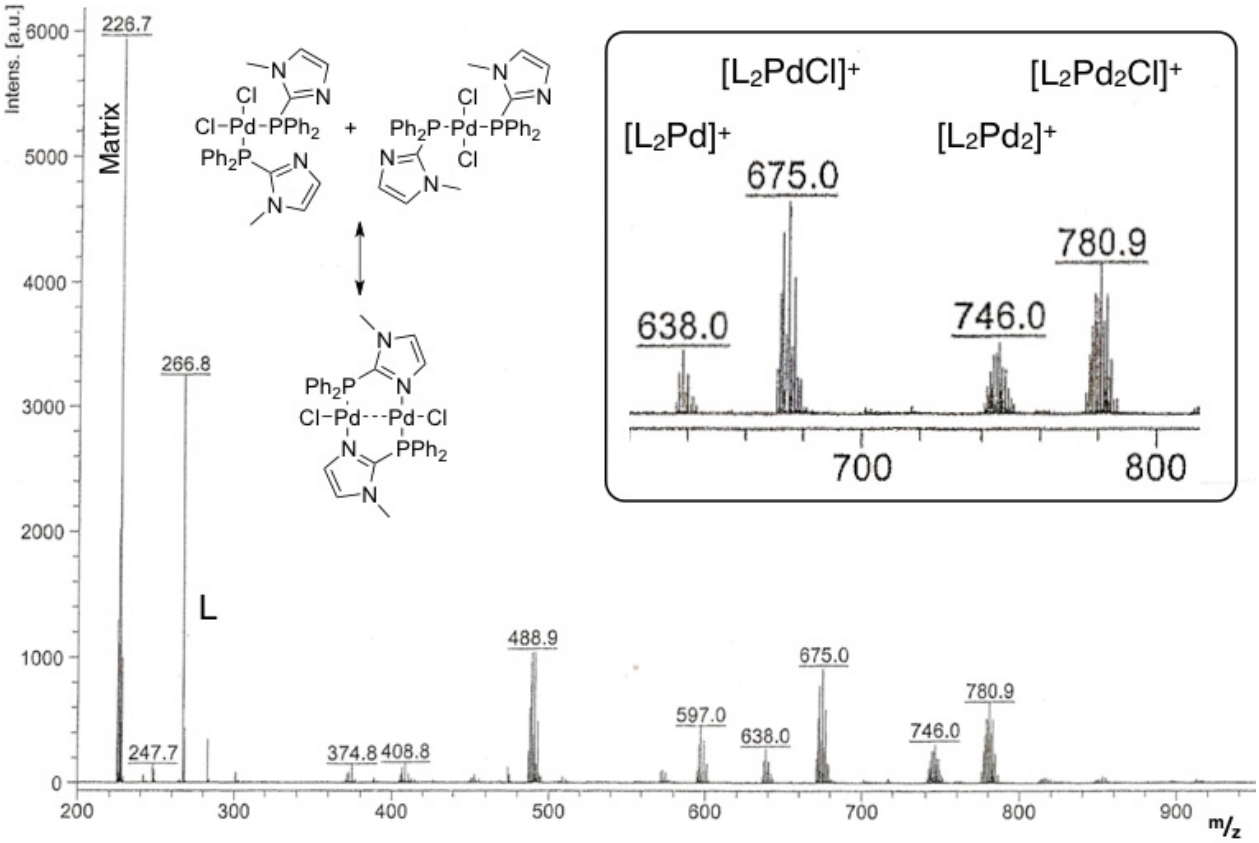
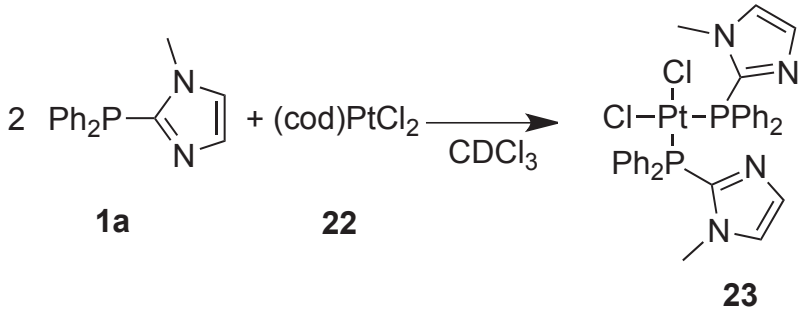


Abb. 44: Maldi TOF Spektrum des Komplexes **9** in $CHCl_3$.

Platinkomplexe des Liganden 2-mip^{NMe} (1a)

In einem NMR-Experiment wurde (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) mit 2-mip^{NMe} (**1a**) umgesetzt. Dazu wurden der Platinprecursor und der Ligand in einem Verhältnis von 1:2 in ein NMR-Röhrchen eingewogen und unter Schutzgasatmosphäre in $CDCl_3$ gelöst (Abb. 45).



1a **22** **23**

Abb. 45: Reaktion von (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid **22** mit zwei Äquivalenten **1a** zu **23**.

Die Reaktionslösung zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Singuletts bei 2.4 und 5.6 ppm für nicht koordiniertes cod sowie einen Satz an Signalen für das Imidazolylphosphan. Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei δ_P = 0 ppm mit dazugehörigen Platinsatelliten im Verhältnis 1:4:1 und einer $^{1}J_{PtP}$-Kopplungskontanten von 3610 Hz zu sehen. Die Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zum freien Liganden mit $\Delta\delta_P$ = 28 ppm entspricht einem κP-koordinierten Komplex, die Größe der Kopplung entspricht einem Bisligandkomplex mit einer *cis*-Anordnung der beiden Phosphanliganden (Abb. 45). Das MALDI-MS-Spektrum von **23** bestätigt die Zusammensetzung (**1a**)$_2$PtCl$_2$.

Kürzlich berichteten Sauerbrey et al. über Pt(II)-Komplexe mit (N-*tert*Butyl-imidazol-2-yl)diphenylphosphan als P,N-Ligand (Abb. 46).[87] Im Gleichgewicht liegen ein κ^{2}PN-koordinierter *cis*-Chelatkomplex und ein κP-koordinierter Komplex in einem Verhältnis von 3:1 nebeneinander vor. Der *cis*-κ^{2}PN-Chelatkomplex weist eine Resonanz im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum bei –25.4 ppm mit einer $^{1}J_{PtP}$ Kopplungskontanten von 3756 Hz, der κP-koordinierte Komplex eine Verschiebung von 10.9 ppm mit einer $^{1}J_{PtP}$ Kopplungskontanten von 3899 Hz auf. Dieses Beispiel zeigt, dass die Bildung eines κ^{2}PN-Chelatkomplexes, verglichen mit einer korrespondierenden κP-koordinierten Verbindung, zu einer Hochfeldverschiebung sowie zu einer Abnahme der Kopplungskonstanten führt.

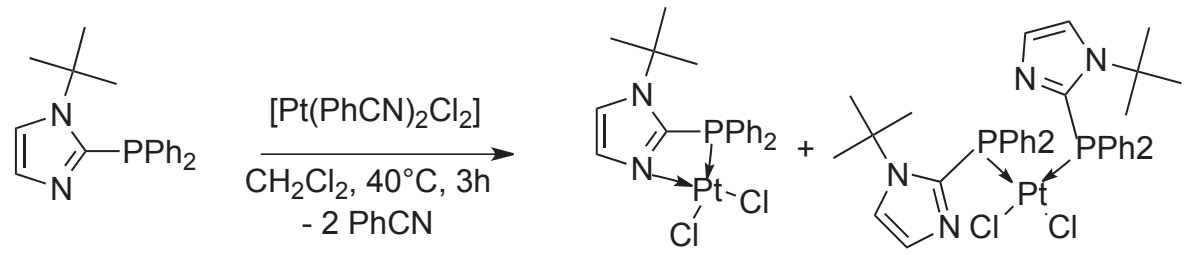
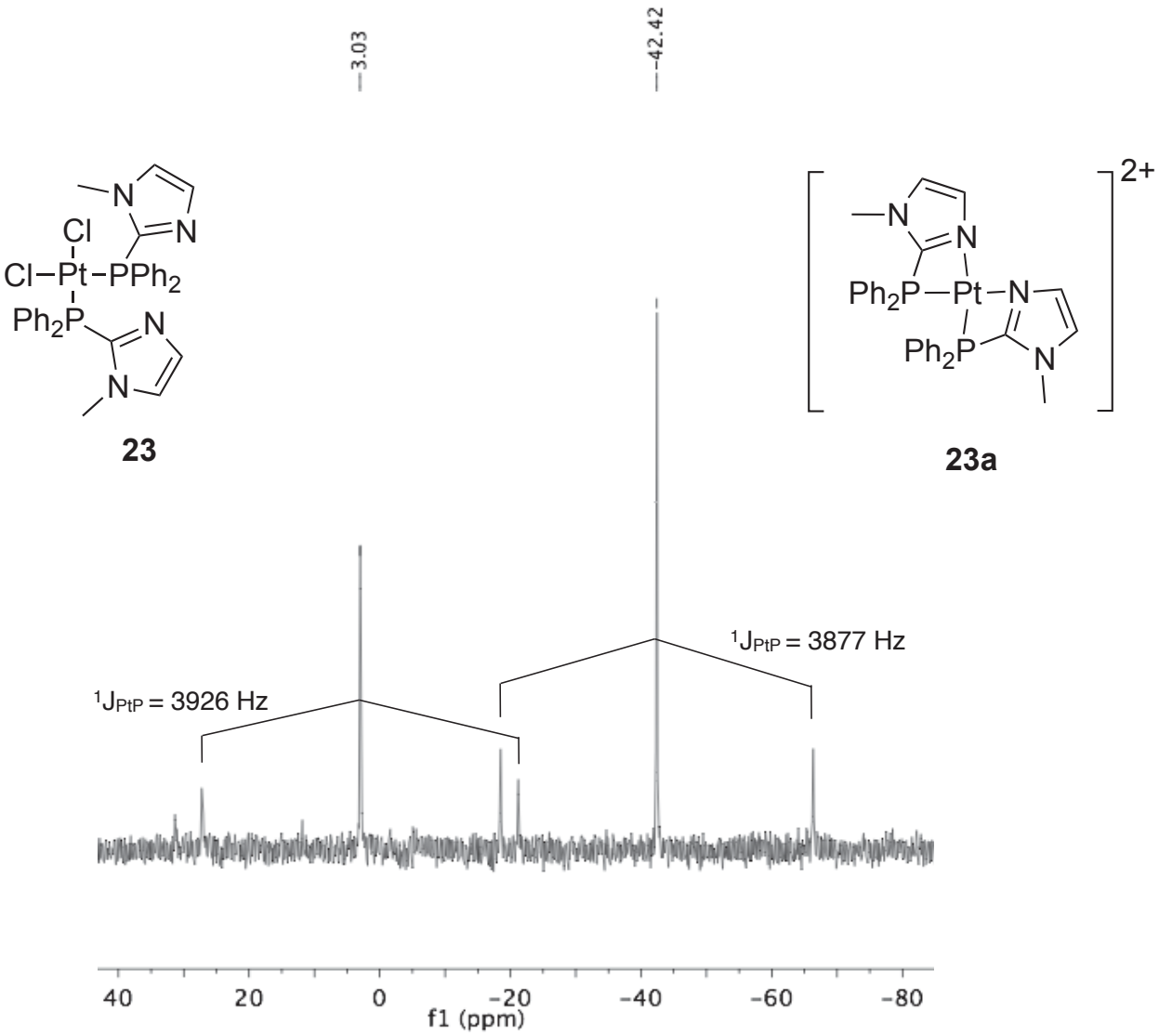


Abb 46: Von Sauerbrey et al. publizierte Komplexe des (N-^{tert}Butyl-imidazol-2-yl)diphenylphosphan.[87]

In einem $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Experiment konnte durch Chlorid-Abstraktion aus dem Komplex mittels Zugabe von $TlNO_3$ die Bildung eines *cis*-κ^{2}PN-Chelatkomplexes (**23a**) beobachtet werden, dessen Phosphorresonanz im Vergleich zu der des freien Liganden

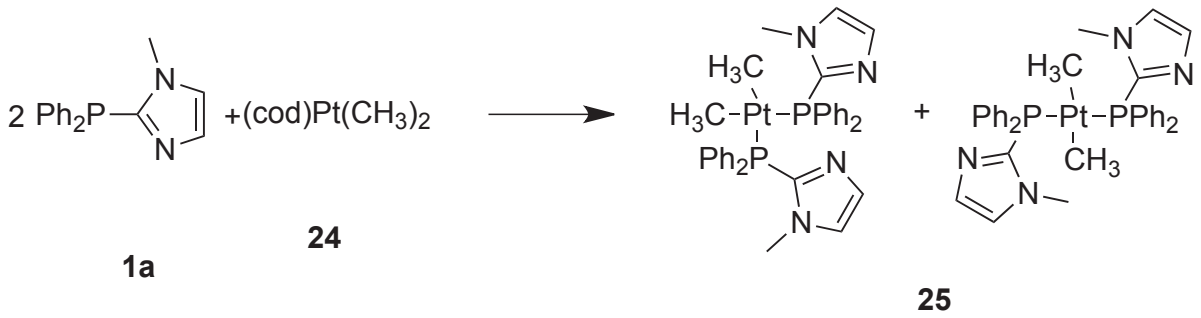
1a um $\Delta\delta_P$ = 14 ppm zu höherem Feld verschoben ist (Abb. 47). Mit δ_P = –42 ppm mit einer $^1J_{PtP}$-Kopplung von 3877 Hz erfährt die Resonanz von **23a** im Vergleich zu **23** mit δ_P = –3 ppm mit einer $^1J_{PtP}$-Kopplungskontanten von 3926 Hz in dem Lösungsmittelgemisch $CDCl_3/CD_3CN$ die von Sauerbrey et al. beschriebene Verschiebung zu höherem Feld sowie die Abnahme der Kopplungskonstanten.



23 **23a**

Abb. 47: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $[Cl_2Pt(\mathbf{1a})_2]$ **23** neben $[Pt(\mathbf{1a})_2]X_2$ **23a** in $CDCl_3/CD_3CN$.

Neben **22** wurde auch (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) mit zwei Äquivalenten von **1a** im NMR-Maßstab in $CDCl_3$ umgesetzt (Abb. 48).



1a **24** **25**

Abb. 48: Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten von **1a** zu [$(CH_3)_2$Pt(**1a**)$_2$] (**25**).

Die Reaktionslösung zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Singuletts bei 2.4 und 5.6 ppm für unkoordiniertes cod sowie zwei Sätze an Signalen von Imidazolylphosphanliganden im Verhältnis von 1:3. Dieses Verhältnis findet sich auch im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum wieder (Abb. 49). Aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten wird dem Signal bei 16.2 ppm ($^1J_{PtP}$ = 3102 Hz, Intensität 1) das *trans*-Isomer ***trans*-25** zugeordnet, dem Signal bei 15.4 ppm ($^1J_{PtP}$ = 1828 Hz, Intensität 3) das *cis*-Isomer ***cis*-25**.

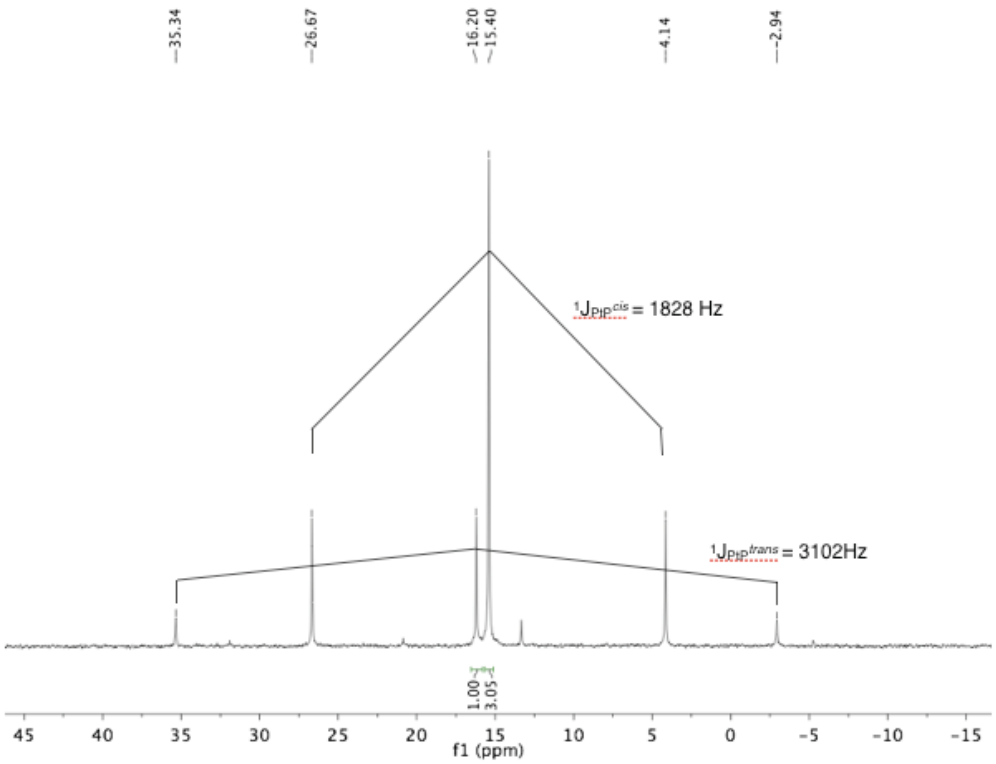


Abb. 49: ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum von **25** in $CDCl_3$. ***cis*-25** bei 15,4 ppm ($^1J_{PtP}$ = 1828 Hz) und ***trans*-25** bei 16,2 ppm ($^1J_{PtP}$ = 3102 Hz).

Im Gegensatz zu dem sich sehr schnell zersetzenden Komplex **23** ist **25** über mehrere Tage in dmso stabil. Das entsprechende $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **25** in dmso-d_6 zeigt lediglich eine Spezies bei δ_P = 14.8 ppm mit $^1J_{PtP}$ = 3078 Hz, was auf das Vorliegen von ***trans*-25** hindeutet.

In Tabelle 14 sind die phosphorchemischen Verschiebungen der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dem Liganden **1a** zusammengefasst. Sowohl Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) als auch (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) bilden ein *cis*-/*trans*-Isomerengemisch, während im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) mit **1a** nur das *cis*-Isomer zu beobachten ist.
Palladium bildet einen binuklearen κ^2PN-koordinierten Palladium(I)komplex, in dem der Ligand die zwei Metallzentren *head-to-tail* verbrückt. Eine binukleare Spezies mit verbrückenden Liganden sowie ein *cis*-Chelatkomplex wurden in den NMR-Experimenten der Platinkomplexe nicht beobachtet.

Tabelle 14: Phosphorchemische Verschiebungen der Komplexe des Liganden 2-mip^{NMe} (**1a**) in $CDCl_3$

Komplex		δ_P / ppm ($^1J_{PtP}$ / Hz)	Δ δ_P / ppm
[(**1a**)$_2$PdCl$_2$]	(**9**)	82	110
		80	108
[(**1a**)$_2$Pd$_2$Cl$_2$]	(**9a**)	5	33
[(**1a**)$_2$PtCl$_2$]	(**23**)	0 (3610)	28
[(**1a**)$_2$Pt]X$_2$	(**23a**)	–42 (3877)[a]	14
[(**1a**)$_2$Pt(CH$_3$)$_2$]	(**25**)	16 (3102)	44
		15 (1828)	43

[a] in $CDCl_3/CD_3CN$

2.4.1.2 Komplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (1b)

Palladiumkomplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (1b)

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) mit zwei Äquivalenten des Liganden **1b** führt zu Verbindung **26**, die im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ein Singulett bei einer Verschiebung von δ_P = –56 ppm zeigt (Abb. 50). Im Vergleich zum freien Liganden ist diese Resonanz um 10 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies weist darauf hin, dass statt einer P-Koordination eine N-Koordination des Liganden vorliegt. Im ^1H-NMR-Spektrum findet sich ein Satz Signale für die Imidazolprotonen, was eine κ^2PN-Koordination ausschließt und auf eine κ^2NN-Koordination hinweist. Verglichen mit dem freien Liganden zeigen die Protonensignale des Imidazolyls in Komplex **26** eine deutliche Verschiebung auf. Das Signal des Imidazolylprotons H_4 ist um 0,7 ppm zu höherem Feld verschoben, das Signal des Protons H_5 ist um 0,7 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Komplexes deutet darauf hin, dass Ligand und Metall in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen. In dem MALDI-MS-Spektrum finden sich Molekülfragmente der Zusammensetzungen $[(\mathbf{1b})_2Pd_2]^+$, $[(\mathbf{1b})_2PdCl]^+$ und $[(\mathbf{1b})_2Pd]^+$(Abb. 50).

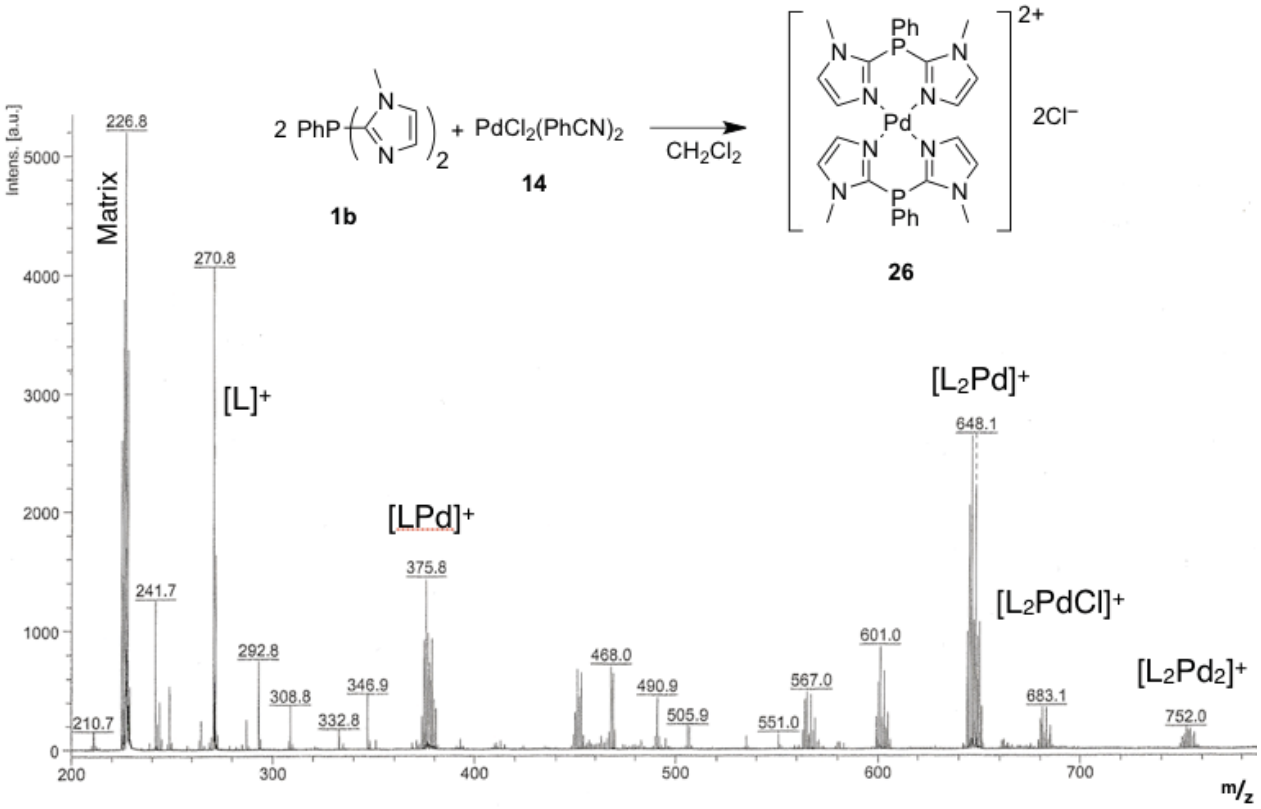


Abb. 50: Maldi-TOF der Umsetzung von **1b** mit **14** zu Komplex **26** in MeOH (ohne Matrixsuppression)

Während der entsprechende 2-mip^{NMe}-Komplex **9** bereits nach wenigen Stunden in methanolischer Lösung den homobinuklearen Komplex [Pd_2Cl_2(**1a**)$_2$] (**9a**) bildet, ist Komplex **26** in Methanol über mehrere Monate stabil.

Nach Zugabe von $TlPF_6$ zu einer Lösung des Komplexes **26** in DMF konnten mittels Diffusionskristallisation Kristalle erhalten werden, deren Festkörperstruktur bestimmt wurde (Abb. 51).
Die Verbindung [(**1b**)$_2$Pd](PF_6)$_2$ (**26a**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*bca und liegt als Tetrakis(DMF)solvat des Hexafluorophosphats vor.

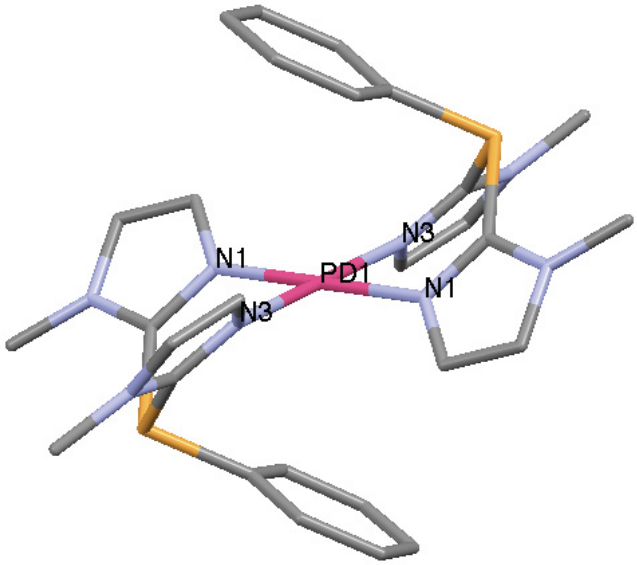


Abb. 51: Festkörperstruktur des Kations von **26a.** Zur besseren Übersicht wurden Gegenionen sowie Lösungsmittel nicht dargestellt.

Die Kristallstruktur bestätigt die Koordination der Liganden über die Imin-N3-Atome. Das Palladiumatom liegt in **26a** in quadratisch planarer Koordination vor. Die Bindungslängen und Bindungswinkel in **26a** liegen im dem Bereich der literaturbekannten κ^2NN-koordinierten Komplexe $[Pd\{HB(pz)_3\}_2]$, $[Pd\{(pz)_3CH\}_2][BF_4]_2$ und $[Pd\{(py)_3CH\}_2][NO_3]_2$.[88] (Tab. 15).

Tabelle 15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **26a** mit literaturbekannten Verbindungen.[88]

	26a	$[Pd\{HB(pz)_3\}_2]$	$[Pd\{(pz)_3CH\}_2][BF_4]_2$	$[Pd\{(py)_3CH\}_2][NO_3]_2$
d(Pd-N)	2,008(3)	2,010(3)	2,006(9)	2,029(4)
	2,013(3)	2,025(2)	1,987(8)	2,024(3)
N-Pd-N	89,32(11)	90,1(1)	87,4(3)	87,0(1)
	90,68(11)	89,9(1)	92,6(3)	93,0(1)

Platinkomplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (1b)

Auch 2-bip^{NMe} (**1b**) wurde sowohl mit (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) als auch (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) umgesetzt.

Die Reaktion von **22** mit zwei Äquivalenten von **1b** in $CDCl_3$ führt zunächst zur Bildung einer phosphorkoordinierten Spezies **27** mit δ_P = –19 ppm ($^1J_{PtP}$ = 3573 Hz, *cis*-Koordination). Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich ein Singulett für die N-Methylgruppe, jeweils ein Singulett für die aromatischen Imidazolylprotonen sowie ein Multiplett für die Protonen des Phenylrings. Binnen der ersten Stunde entstehen neue Spezies mit je einem Singulett bei δ_P = –7 ppm und δ_P = –67 ppm (Abb. 53), was für eine N-Koordination des Liganden spricht. Das Vorliegen von zwei phosphorchemischen Resonanzen deutet darauf hin, dass sich hier nicht oder nicht nur der dem Komplex **26** analoge κ^{2}NN-koordinierte Platinkomplex gebildet hat.

Das MALDI-MS-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt ausschließlich die Molekülfragmente der Zusammensetzung [(**1b**)$_2$PtCl]$^+$ sowie [(**1b**)$_2$PtOH]$^+$, deren Isotopenmuster mit den simulierten Spektren übereinstimmen (Abb. 52).

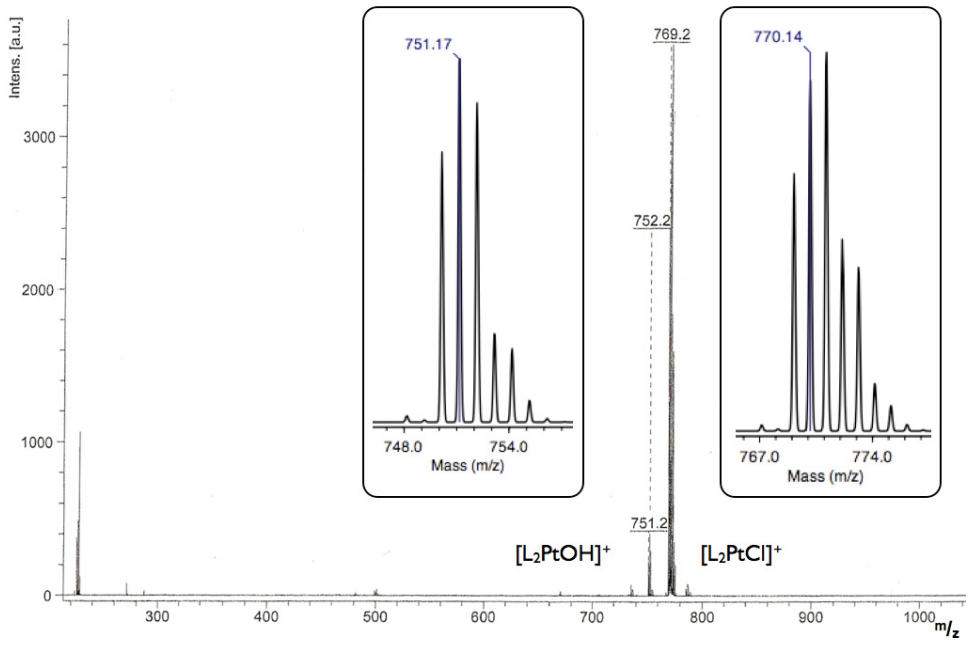
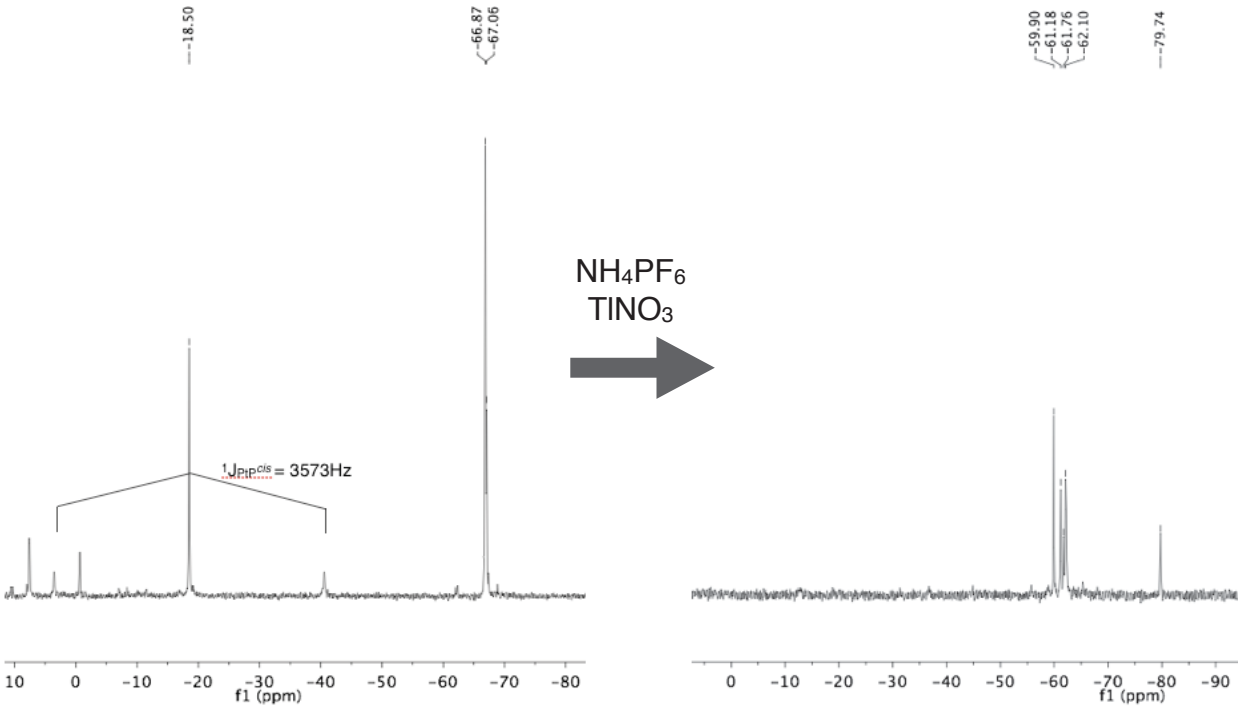


Abb. 52: MALDI TOF der Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) mit zwei Äquivalenten von 2-bip^{NMe} (**1b**) in $CHCl_3$ sowie simulierte Isotopenmuster der Fragmente.

Während sich nach Erhitzen auf 60°C ein unlöslicher Niederschlag bildet, führen mehrtägiges Rühren bei Raumtemperatur sowie Erwärmen auf 40°C weder zur Ausbildung nur einer bevorzugten Spezies noch zum Ausfallen eines Niederschlages. Nach Zugabe von $TlNO_3$ oder NH_4PF_6 in CD_3CN ist das Signal bei –19 ppm nicht mehr zu beobachten und es bilden sind mehrere Spezies mit Resonanzen von –60 bis –80 ppm (Abb. 53). Über Nacht fällt ein unlöslicher Niederschlag aus.



a) b)

Abb. 53: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren a) der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **1b** in $CDCl_3$ b) nach Zugabe von NH_4PF_6 und $TlNO_3$ in $CDCl_3/CD_3CN$.

Da eine Reihe N-verbrückter Platinkomplexe mit Pyrazolyl- und Pyridylderivaten bereits literaturbekannt sind[89-94], wäre hier eine Bildung N-koordinierter Dimere und Oligomere denkbar (Abb. 54). Dies wäre auch in Übereinstimmung mit dem Befund, dass sich der isolierte Feststoff nicht wieder in Lösung bringen lässt. Auch die Gegenwart mehrerer Spezies bei einer phosphorchemischen Verschiebung von δ_P = –67 ppm (Abb. 53, a)) bzw. δ_P = –60 ppm (Abb. 53, b)) deutet auf eine Vielzahl N-koordinierter Spezies als Vorstufe von Oligomeren hin.

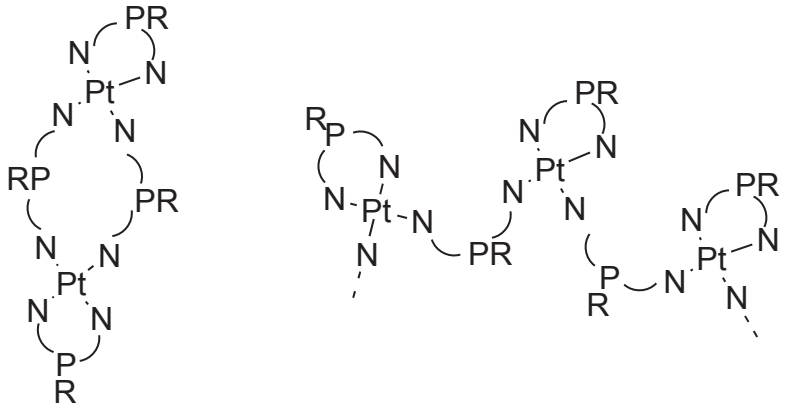


Abb. 54: Schematische Darstellung eines möglichen Platindimers und Platinoligomers.

Die Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten von **1b** in $CDCl_3$ führt zunächst zur Bildung einer P-koordinierten Spezies ***cis*-28** mit δ_P = 3 ppm ($^1J_{PtP}$ = 1790 Hz). Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich ein Singulett für die N-Methylgruppe auf sowie jeweils ein Singulett für die Imidazolylprotonen und ein Multiplett für den Phenylring. Das MALDI-MS-Spektrum des isolierten Feststoffes in $CHCl_3$ zeigt im wesentlichen das Molekülfragment der Zusammensetzung [(**1b**)$_2$PtCH$_3$] (Abb. 55).

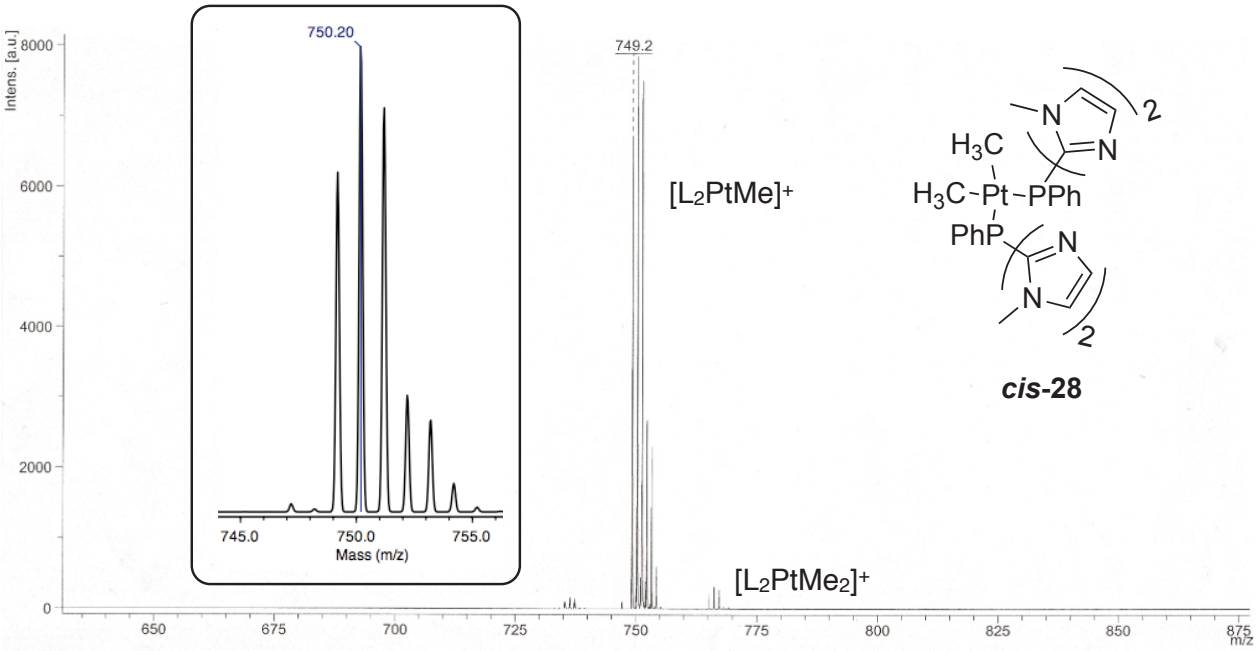


Abb. 55: MALDI-TOF-Spektrum der Umsetzung von **24** mit 2 Äquivalenten **1b** zu ***cis*-28** in $CHCl_3$ sowie simuliertes Isotopenmuster des Fragments [(**1b**)$_2$PtCH$_3$] und Struktur von ***cis*-28**.

In Lösung bilden sich binnen Stunden zwei weitere Spezies mit einem Singulett bei δ_P = –8 ppm ($^1J_{PtP}$ = 4270 Hz) ***trans*-28** bzw. δ_P = –65 ppm **29** (Abb. 56). Nach einer Woche bei Raumtemperatur ist Komplex **28** vollständig zu ***trans*-28** und **29** umgesetzt.

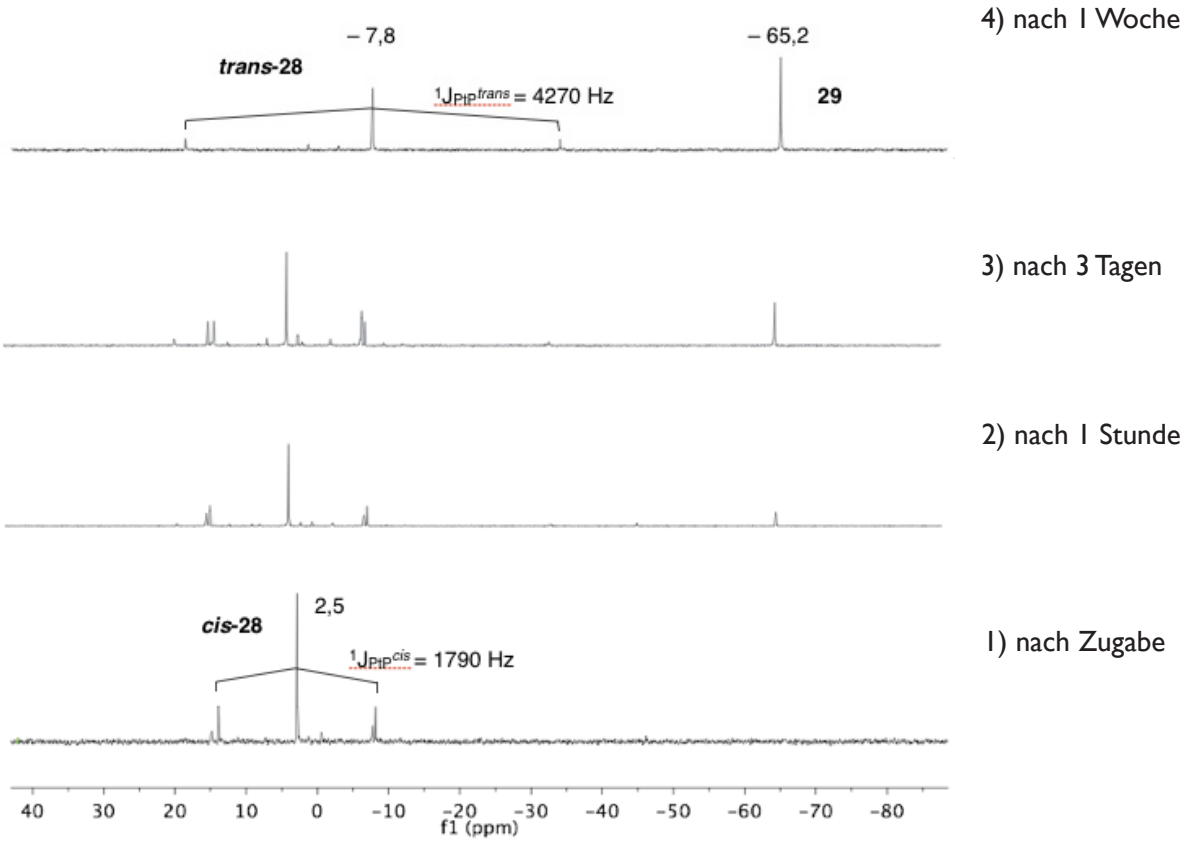
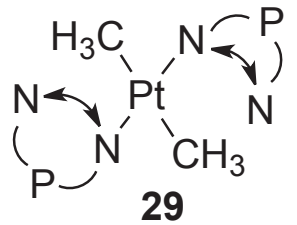


Abb. 56: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten **1b** in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur 1) nach Zugabe 2) nach 1 Stunde 3) nach 3 Tagen 4) nach einer Woche.

Komplex **29** stellt einen Platinkomplex dar, dessen Phosphoratom unkoordiniert vorliegt. Die Lage der Resonanz im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ist typisch für eine κ^2N,N-Koordination des Liganden. Es ist kein frei werdender Ligand zu beobachten, Metall und Ligand liegen in einem Verhältnis von 1:2 vor. **1b** ist über das Imin-N3-Atom des Imidazols an das Metall koordiniert, wobei es mit dem freien Imidazol schnell austauschen kann. Eine mögliche Struktur für **29** ist in Abbildung 57 dargestellt. Im Gegensatz zur Umsetzung von **22** mit **1b** entsteht hier kein schwerlöslicher Niederschlag, was gegen die Bildung von Oligomeren spricht.



29

Abb. 57: Schematische Darstellung der möglichen Struktur von **29**.

In Tabelle 16 sind die phosphorchemischen Verschiebungen der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (**1b**) zusammengefasst. Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) bildet einen κ^2NN-koordinierten Palladiumkomplex, dessen Festkörperstruktur bestimmt werden konnte.
Bei der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **1b** entstehen neben dem P-koordinierten Komplex **27** eine Reihe N-koordinierter Platinoligomere. Bei der Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten **1b** entsteht zunächst der P-koordinierte Komplex ***cis*-28**, der sich langsam in ***trans*-28** sowie den N-koordinierten Komplex **29** umwandelt.

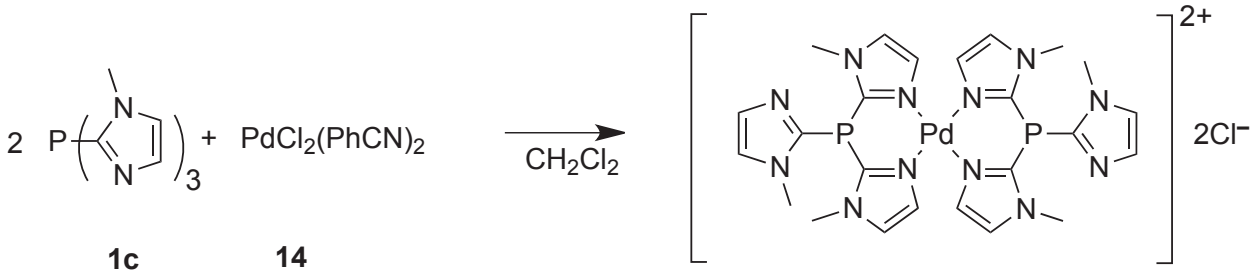
Tabelle 16: Phosphorchemische Verschiebungen der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe des Liganden 2-bip^{NMe} (**1b**) in $CDCl_3$.

Komplex		**δP / ppm ($^1J_{PtP}$ / Hz)**	**ΔδP / ppm**
[(**1b**)$_2$Pd]Cl$_2$	(**26**)	–56	10
[(**1b**)$_2$PtCl$_2$]	(**27**)	–19 (3573)	27
[(**1b**)$_2$Pt(CH$_3$)$_2$]	(***cis*-28**)	3 (1790)	49
[(**1b**)$_2$Pt(CH$_3$)$_2$]	(***trans*-28**)	–8 (4270)	38
[(**1b**)$_2$Pt(CH$_3$)$_2$]	(**29**)	–65	19

2.4.1.3 Komplexe des Liganden 2-tip^{NMe} (1c)

Palladiumkomplexe des Liganden 2-tip^{NMe} (1c)

Die Umsetzung von **14** mit zwei Äquivalenten des Liganden 2-tip^{NMe} (**1c**) führt zur Bildung eines dem Komplex **26** analogen κ^2NN-koordinierten Palladiumkomplexes **30** (Abb. 58).



1c **14** **30**

Abb. 58: Bildung des Komplexes **30** durch Umsetzung von **14** mit zwei Äquivalenten **1c** in Dichlormethan.

Die Reaktionslösung wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag filtriert, in Methanol aufgenommen und mit Diethylether gefällt.

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **30** zeigt ein Singulett mit einer Verschiebung von δ_P = –81 ppm. Im Vergleich zum freien Liganden ist diese Resonanz um 21 ppm zu höherem Feld verschoben, was auf eine κ^2NN-Koordination des Liganden an das Metall deutet. Das Entfernen der Chloride durch Zugabe von $TlPF_6$ hatte keine Verschiebung der Resonanz zur Folge. Damit ist eine Koordination der Chloridionen an das Metall unwahrscheinlich.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum finden sich zwei Sätze an Signalen für die Imidazolylprotonen im Verhältnis 1:2 (Abb. 59). Die massenspektrometrische Untersuchung des Komplexes bestätigt ein Metall:Ligand Verhältnis von 2:1.

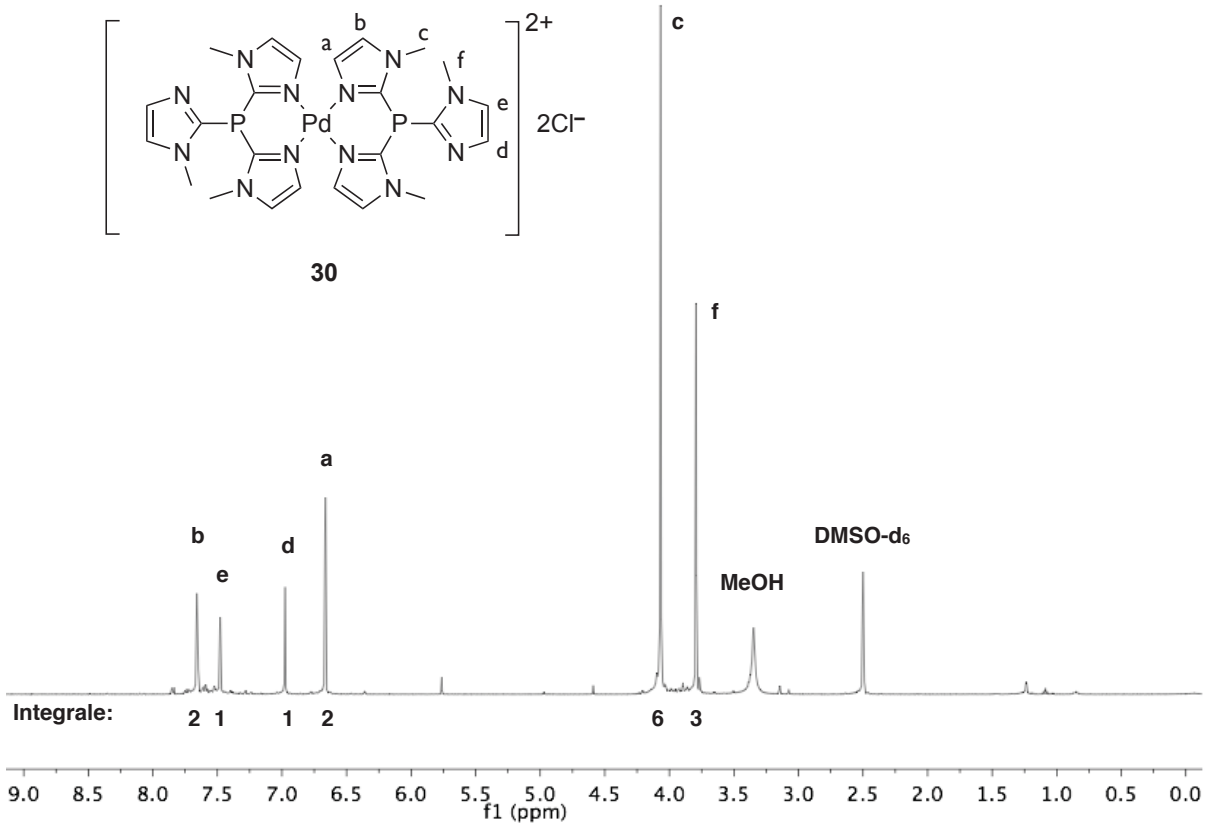


Abb. 59: ^{1}H-NMR-Spektrum von **30** in dmso-d_6.

Platinkomplexe des Liganden 2-tip^{NMe} (1c)

Die Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten von **1c** in $CDCl_3$ zeigt im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zwei Singuletts bei –116 ppm und –70 ppm auf. Die phosphorchemische Verschiebung von δ_P = –70 ppm weist auf eine κ^2N,N-Koordination des Liganden hin, δ_P = –116 ppm auf eine Geometrie am Phosphoratom, die einer κ^3N,N,N-Koordination entspricht. In Abbildung 60 sind mögliche Koordinationen von **1c** an das Metallzentrum schematisch dargestellt.

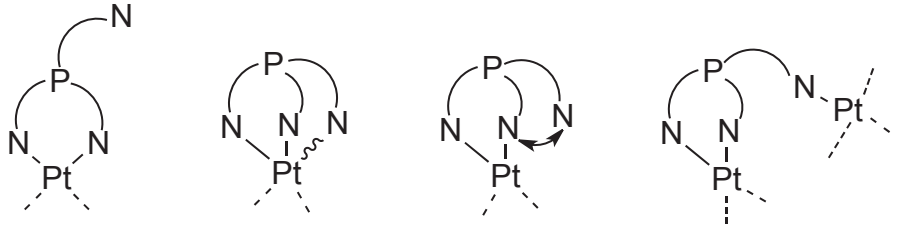


Abb. 60: Schematische Darstellung möglicher Koordinationen von **1c** an Platin.

Da binnen weniger Minuten ein nicht löslicher Niederschlag ausfällt, wurde der Reaktionslösung im weiteren Verlauf Methanol-d_4 zugesetzt, wodurch das Ausfallen des Niederschlages verzögert wurde. Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum sind nun im Bereich der zwei Singuletts weitere Signale zu erkennen, das ^1H-NMR-Spektrum zeigt mehrere Sätze an Signalen des Imidazols (Abb. 61). Dies deutet auf einen Austausch des labilen Chloridliganden gegen Solvensmoleküle hin.

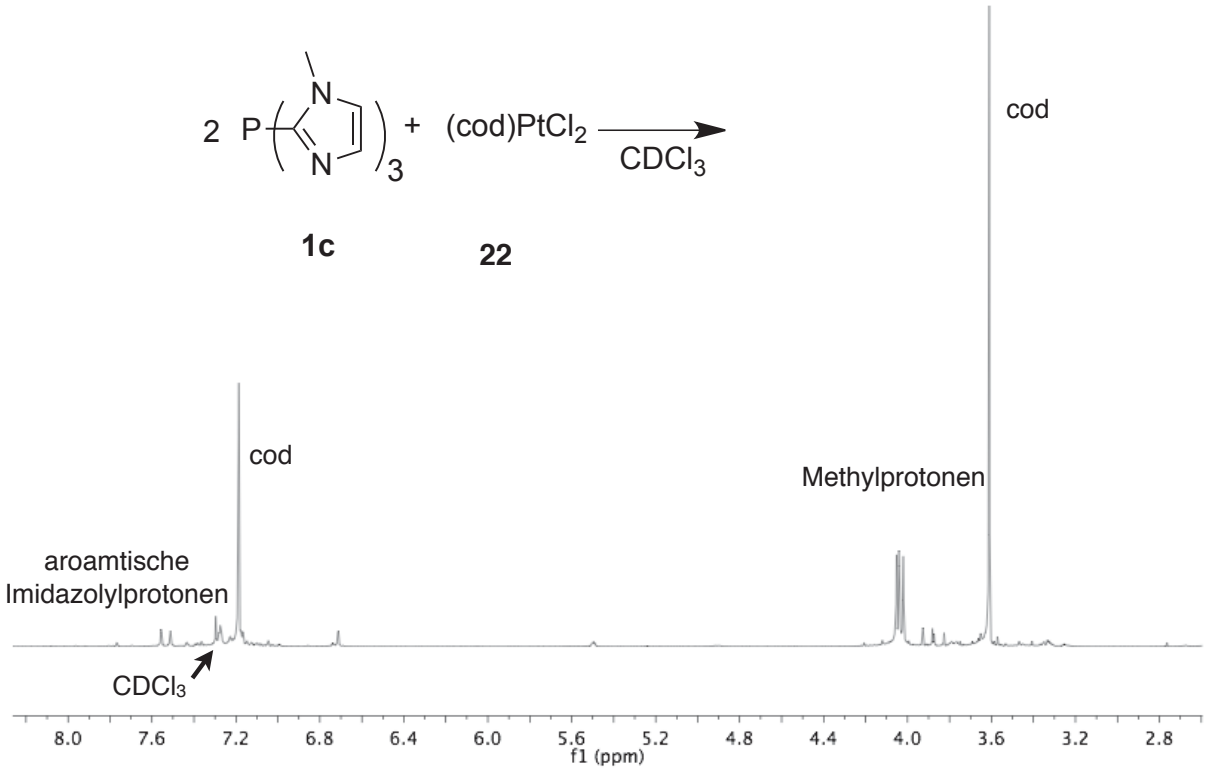


Abb. 61: ^1H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **1c** mit **22** in $CDCl_3$/MeOD-d_4.

In VT-$^{31}P\{^1H\}$-NMR-Messungen wird das Verhältnis der Signalgruppen zu Gunsten der Spezies bei δ_P = –116 ppm verschoben (Abb. 62). Eine weitere spektroskopische Charakterisierung ist auf Grund der Bildung des Niederschlages nicht möglich.

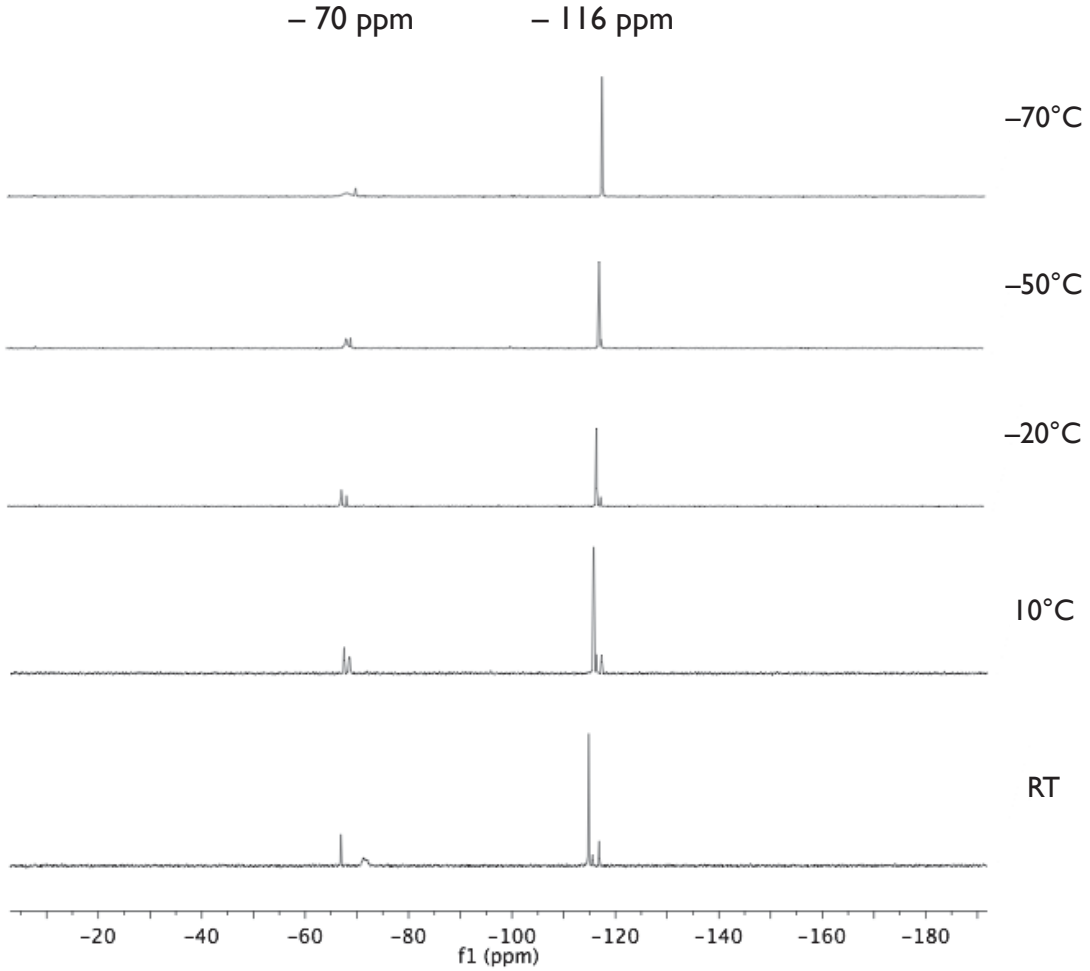


Abb. 62: VT-$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Messungen der Umsetzung von **1c** mit **22** in $CDCl_3$/MeOD-d_4.

Bei dem nicht oder nur sehr schlecht löslichen Niederschlag handelt es sich vermutlich erneut um N-verbrückte Platinoligomere (Abb. 63).

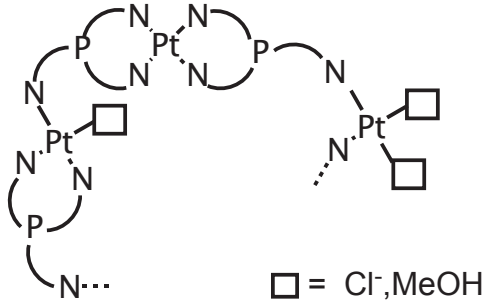


Abb. 63: Schematische Darstellung eines Ausschnitts möglicher N-verbrückter Platinoligomere.

Die Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten von **1c** zu *cis*-[Pt(**1c**)$_2$(CH$_3$)$_2$] (**31**) zeigt hingegen einen einheitlichen Reaktionsverlauf und wurde in Diethylether/Methanol bereits 1982 von Moore und Whitesides veröffentlicht.[44]Auch bei der Umsetzung in $CDCl_3$ bildet sich **31** mit δ_P = –11,5 ppm und einer $^1J_{PtP}$-Kopplungskonstante von 1800 Hz (Abb. 64).

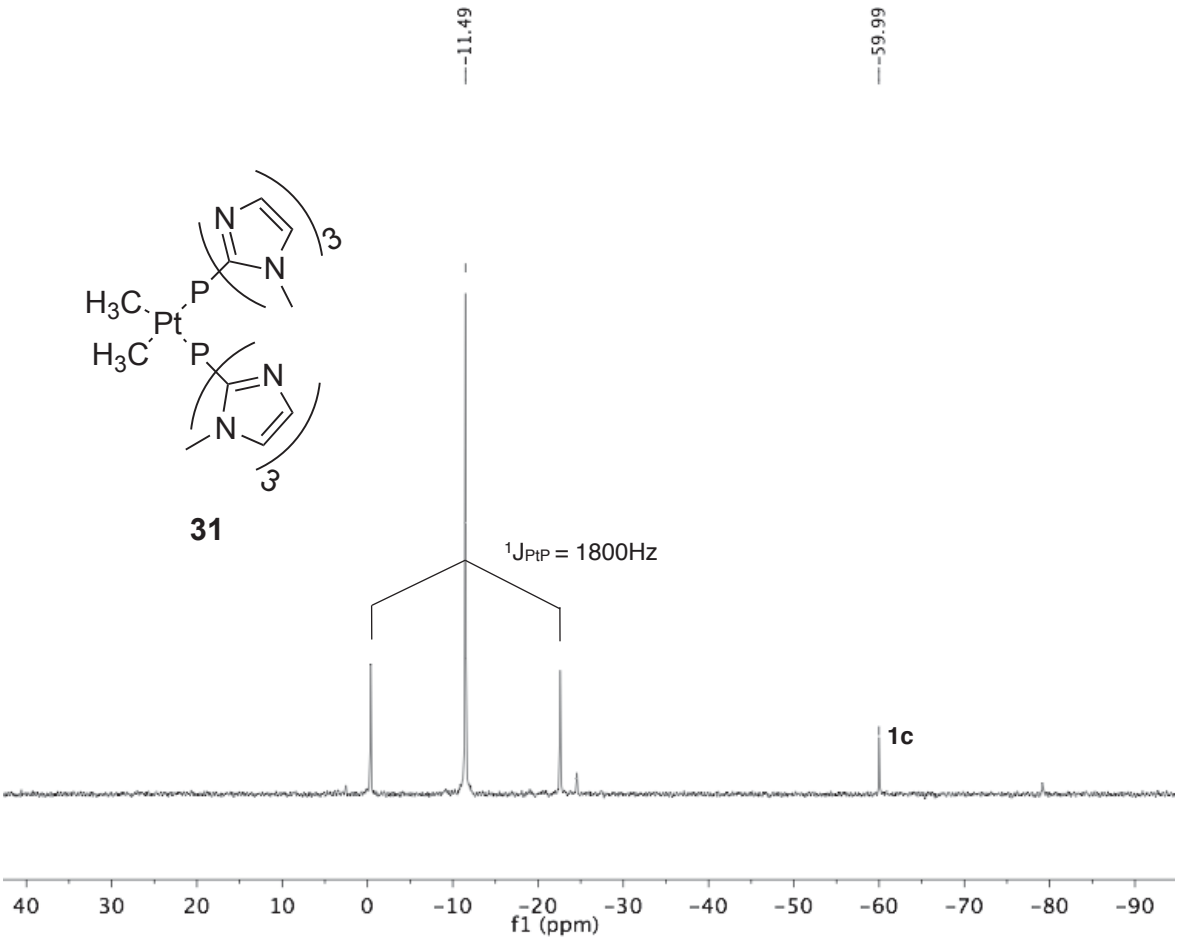


Abb. 64: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten **1c** zu **31** in $CDCl_3$.

In Tabelle 17 sind die phosphorchemischen Verschiebungen der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dem Liganden 2-tip^{NMe} (**1c**) zusammengefasst. Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) bildet einen κ^2NN-koordinierten Palladiumkomplex (**30**).

Bei der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **1c** entstehen zunächst zwei Spezies

mit phosphorchemischen Verschiebungen von δ_P = –116 ppm und δ_P = –70 . Diese sind in Lösung jedoch nicht stabil und es kommt zur Bildung N-verbrückter Platinoligomere. Bei der Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten **1c** entsteht in einem einheitlichen Reaktionsverlauf der stabile κP-koordinierte Komplex **31**.

Tabelle 17: Phosphorchemische Verschiebungen der Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe des Liganden 2-tip^{NMe} (**1c**) sowie deren Verschiebung zum freien Liganden.

Komplex		δP / ppm ($^1J_{PtP}$ / Hz)	ΔδP / ppm
[(**1c**)$_2$Pd]Cl$_2$	(**30**)	–81[a]	23
[(**1c**)$_2$Pt(CH$_3$)$_2$]	(**31**)	–12 (1800)[b]	48

[a]dmso-d$_6$, [b]CDCl$_3$

2.4.1.4 Komplexe der Imidazol-4-yl-phosphanliganden

Palladiumkomplexe der Imidazol-4-yl-phosphanliganden

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) mit zwei Äquivalenten 4-mip^{iPr} (**5a**) in CH_2Cl_2 führt zunächst zur Bildung mehrerer P-koordinierter Spezies. Nachdem für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde mit Et_2O gefällt und der erhaltene Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Bei dem isolierten Komplex **32** liegt ein Ligand in einer κP-Koordination vor, der andere in einer κ^{2}P,N-Koordination. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des isolierten Niederschlags in Methanol-d$_4$ zeigt zwei Dubletts bei δ_P = 21 ppm und δ_P = 5 ppm mit Kopplungskonstanten von 5 Hz, wobei das Signal bei höherem Feld dem chelatisierenden Liganden zugeschrieben werden kann. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei nicht äquivalente Imidazolylgruppen (Abb. 65).

Die aufgezeigte Struktur von **32** wird durch das MALDI-MS-Spektrum des isolierten Feststoffes in $CH_3CN/CHCl_3$ bestätigt, welches neben binuklearen Fragmenten Molekülfragmente der Zusammensetzung [(**5a**)$_2$PdCl] sowie [(**5a**)$_2$Pd] zeigt.

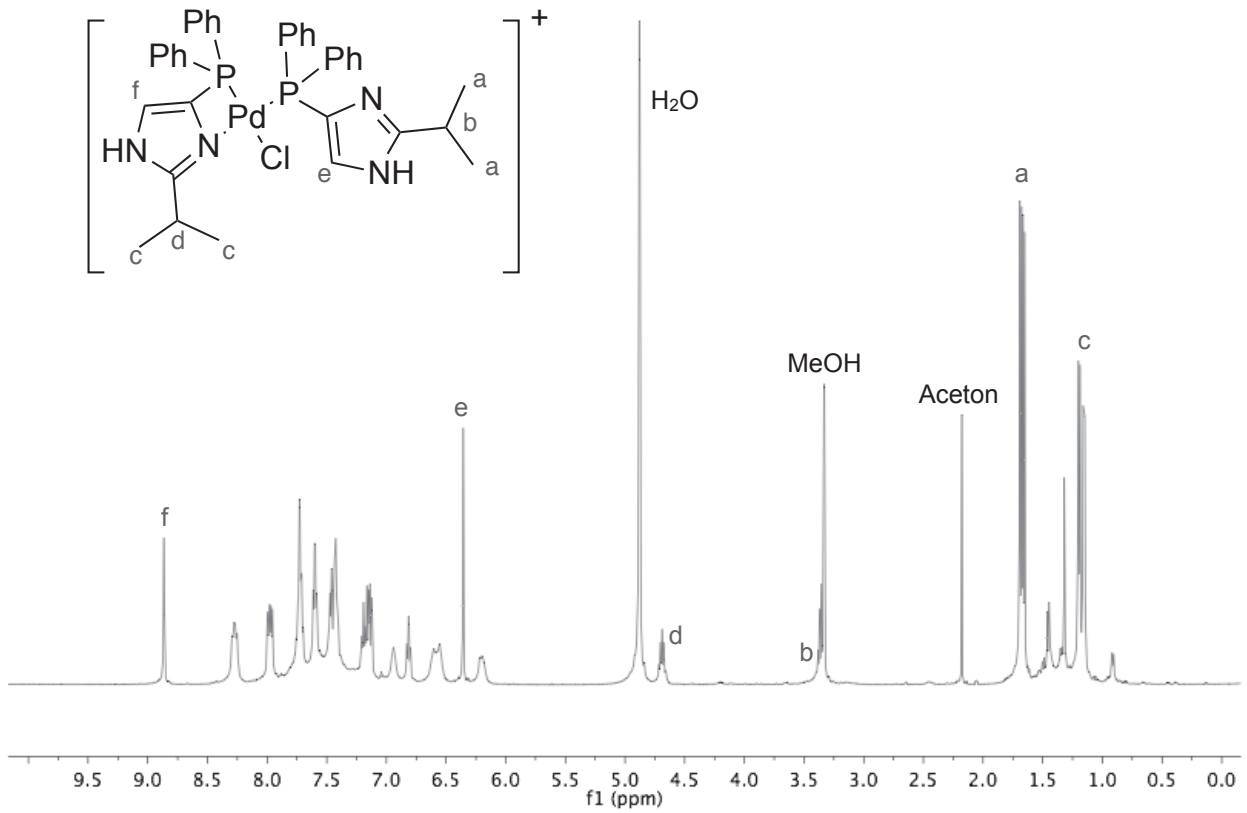
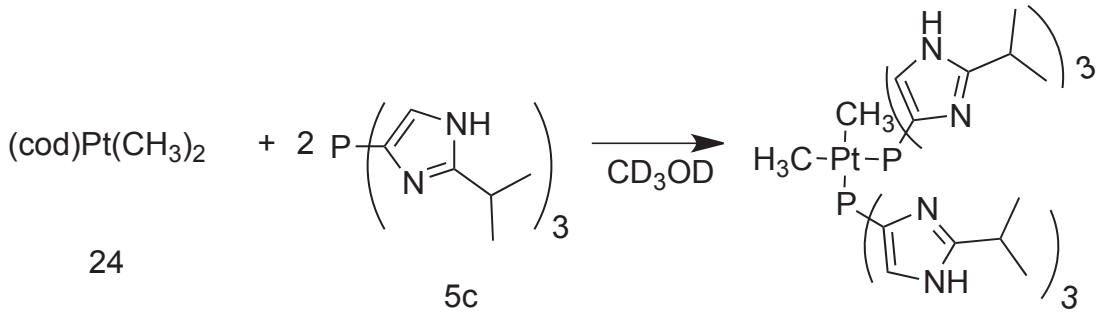


Abb. 65: ^{1}H-NMR-Spektrum und Zuordnung der Signale des Kations des Komplexes **32** in MeOD-d_4.

Die Umsetzung der Liganden **5b** sowie **5c** mit **14** verliefen hingegen nicht einheitlich. In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren sind eine Vielzahl an Singuletts und Dubletts im Bereich von –10 bis 50 ppm bzw. –30 bis 30 ppm zu sehen. MALDI-MS-Spektren isolierter Feststoffe weisen neben mononuklearen Molekülfragmenten eine Reihe binuklearer Molekülfragmente auf. Neben κP-koordinierten und κP,N-koordinierten Komplexen sind ligandverbrückte binukleare Spezies denkbar. So zeigen die Umsetzungen von **14** mit nur einem Äquivalent **5b** bzw. **5c** im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum Singuletts zwischen 15 und –10 ppm bzw. –15 bis –35 ppm auf. Sowohl Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel als auch chromatographische Aufarbeitung konnten zu keinem einheitlichen Produkt führen.

Platinkomplexe der Imidazol-4-yl-phosphanliganden

Eine Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24)** mit zwei Äquivalenten 4-tip$^{i\text{Pr}}$ (**5c)** in CD_3OD führt zur Bildung des κP-koordinierten Komplexes [*cis*-Pt$(CH_3)_2$(**5c**)$_2$] **33** (Abb. 66).



24 5c **33**

Abb. 66: Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten **5c** zu **33**.

Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ist ein Singulett mit δ_P = –27 ppm und einer $^1J_{PtP}$-Kopplungskontanten von 1830 Hz zu beobachten. Im Vergleich dazu liegt das Signal des freien Liganden bei δ_P = –80 ppm. Diese Tieffeldverschiebung von 53 ppm deutet auf eine Koordination des Phosphors an das Metallzentrum, die Größe der $^1J_{PtP}$-Kopplung spricht für einen *cis*-Komplex. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **33** ist ein Satz an Signalen für den 4-tip$^{i\text{Pr}}$-Liganden (**5c**) zu beobachten. Verglichen mit den freien Liganden ist nur eine sehr geringe Verschiebung der Protonensignale (maximal 0,04 ppm) des Komplexes zu beobachten (Abb. 67).

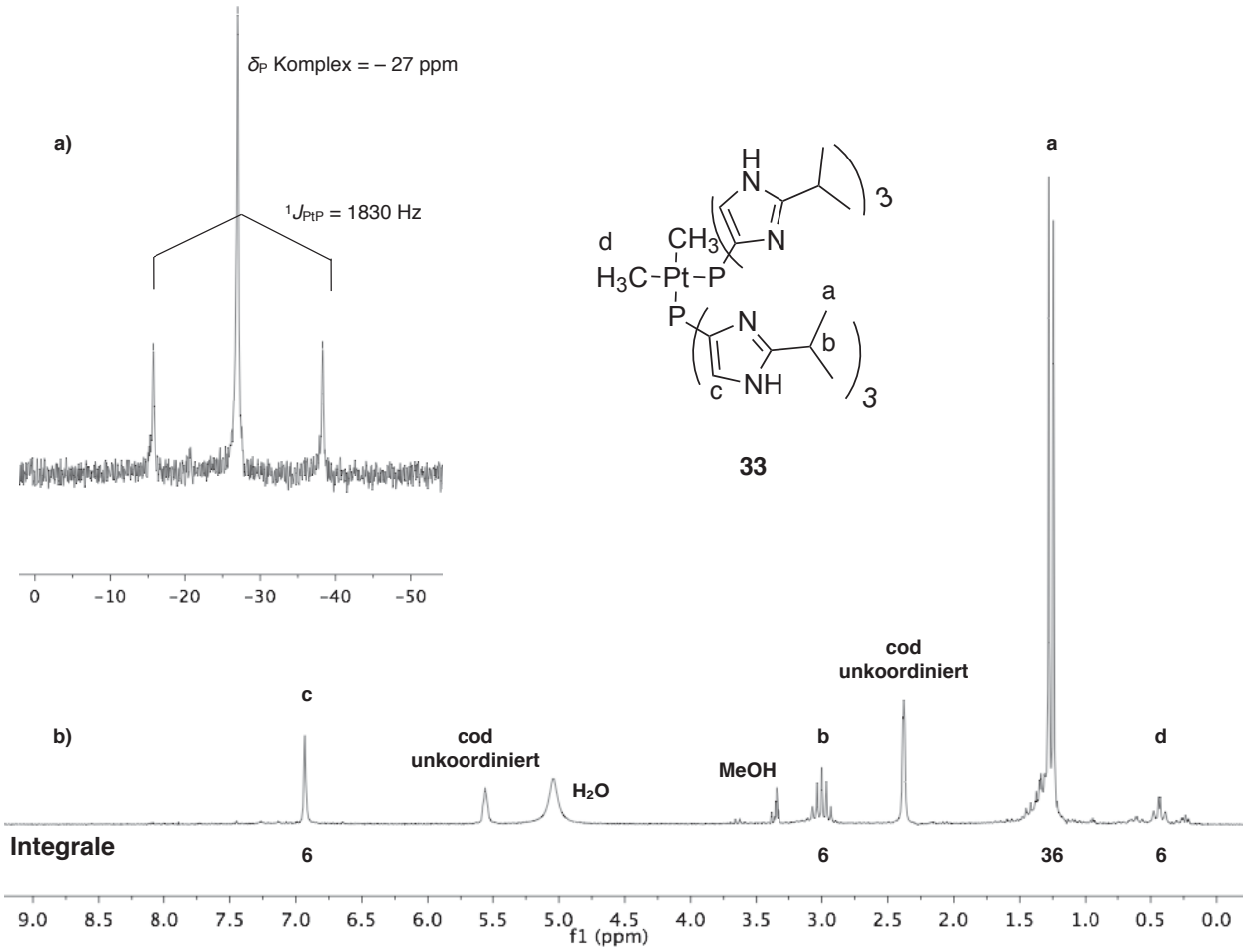


Abb. 67: a) $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum und b) ^{1}H-NMR-Spektrum von **33** in CD_3OD

Das MALDI-MS-Spektrum von **33** zeigt Molekülfragmente des Molekülions sowie schrittweise Abspaltung der Methylliganden. Die Isotopenmuster der Fragmente stimmen mit den simulierten Isotopenmustern der Verbindungen überein.

Die Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) mit den Liganden 4-mip$^{i\text{Pr}}$ (**5a**), 4-bip$^{i\text{Pr}}$ (**5b**) und 4-tip$^{i\text{Pr}}$ (**5c**) sowie die Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) mit den Liganden **5a und 5b** führten zu keinem einheitlichen Reaktionsverlauf. Ein schlechtes Signal-Rausch Verhältnis macht eine Zuordnung von Platinsatelliten zu den jeweiligen Resonanzen im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nicht möglich. Z.B. zeigt die Reaktionslösung der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **5a** in $CDCl_3$ im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen mit

Resonanzen zwischen 30 und –45 ppm (Abb. 68) Hier wird eine P-Koordination des Liganden angedeutet, die Zuordnung von Platinsatelliten ist jedoch auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig möglich. Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegen im Bereich der Isopropylgruppe sowie im Aromatenbereich stark verbreiterte Multipletts sowie zwei Singuletts bei 2.4 und 5.6 ppm für freies, unkoordiniertes cod vor.

In Methanol zeigt die Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **5c** im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum die Bildung des Komplexes **34** mit nicht äquivalenten Phosphoratomen (Abb. 69). Es liegen zwei Dubletts mit einer Kopplung von 20 Hz im Verhältnis 1:1 bei δ_P = 0 ppm ($^{1}J_{PtP}$ = 3710 Hz) und δ_P = –16 ppm ($^{1}J_{PtP}$ = 3342 Hz) vor. Auf Grund der chemischen Verschiebung und der Größe der Kopplungskonstanten kann dem Signal bei tieferem Feld ein κP-koordinierter Ligand zugeordnet werden, während die Resonanz bei höherem Feld einem κ^{2}PN-Chelatliganden zugewiesen wird. Eine weitere spektroskopische Charakterisierung ist auf Grund des Ausfallens eines unlöslichen Niederschlages nicht möglich.

Die unterschiedlich guten Auflösungen des Signal-Rausch-Verhältnisses in den Abbildungen 68 und 69 weist darauf hin, dass die Neigung zur Ausbildung von Aggregaten in aprotischen Lösungsmitteln wie Chloroform höher ist als in protischen Lösungsmitteln. Dies kann dadurch erklärt werden, dass auf Grund der Ausbildung nicht kovalenter Bindungen die Komplexe in Lösung durch protische Lösungsmittel besser solvolysiert werden.
Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **5a** konnten keine NMR-Spektren der Umsetzung von **5a** mit **22** vermessen werden.

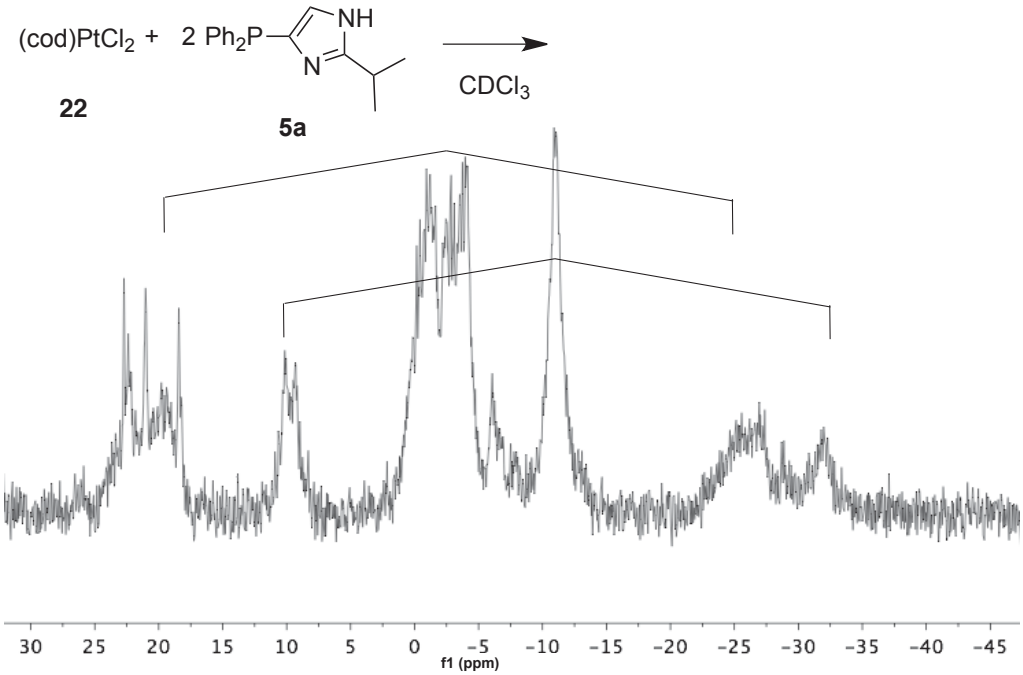


Abb. 68: Ausschnitt des $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums aus der Reaktionslösung der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **5a** in $CDCl_3$.

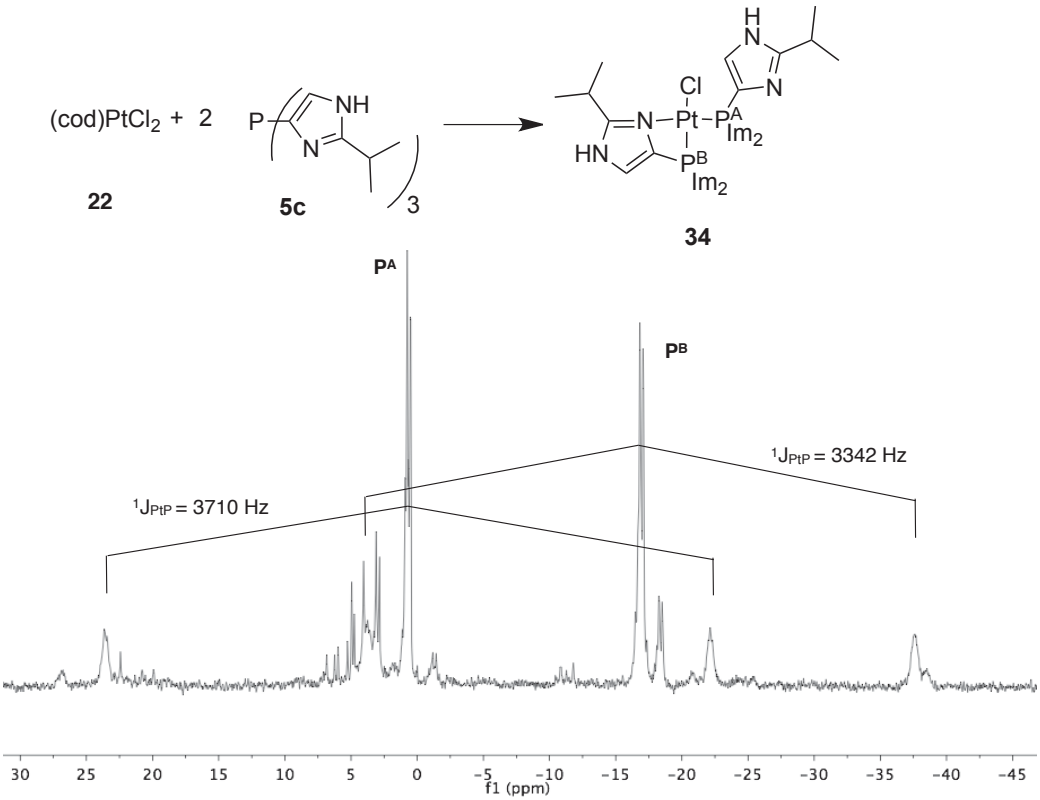


Abb. 69: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der Umsetzung von **22** mit zwei Äquivalenten **5c** in Methanol.

2.4.1.5 Palladium- und Platinkomplexe des Liganden 5-mip^{NMe} (7a)

Sowohl die Umsetzung von **14** mit **7a** als auch von **22** und **24** mit **7a** führt binnen weniger Minuten zum Ausfallen eines nicht löslichen Niederschlages. Wie bereits in der Umsetzung von **1b** und **1c** mit **22** beobachtet, fungiert hier **7a** als verbrückender P,N-Ligand und führt somit zur Bildung unlöslicher Platinoligomere (Abb. 70).

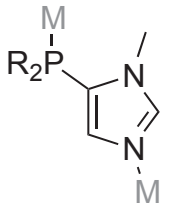


Abb. 70: Schematische Darstellung der Koordinationsstellen des Liganden **7a** in Oligomeren.

2.4.2 Komplexe mit Bisphosphanliganden

2.4.2.1 Komplexe des Liganden 2-dimpe^{NMe} (4)

Palladiumkomplex des Liganden 2-dimpe^{NMe} (4)

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) mit einem Äquivalenten des Liganden **4** führt im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zu Verbindung **12** (Abb. 71), die ein Singulett bei einer Verschiebung von δ_P = 36 ppm zeigt. Im Vergleich zum freien Liganden ist diese Resonanz um 90 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies weist darauf hin, dass beide Phosphoratome an das Metallzentrum koordiniert sind. Im ^1H-NMR-Spektrum findet sich ein Satz Signale für die Imidazolylprotonen, die im Vergleich mit dem freien Liganden eine Verschiebung zu tieferem Feld aufweisen; Das Signal des Imidazolylprotons H_4 ist um 0,2 ppm, das Signal des Protons H_5 ist um 0,4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

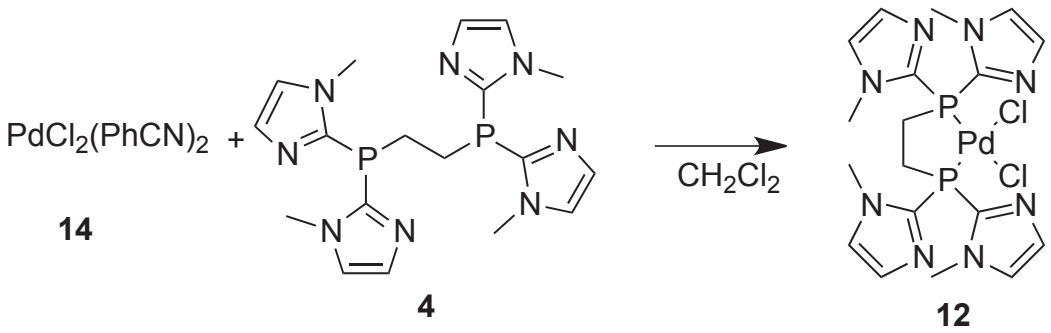


Abb. 71: Umsetzung von **14** mit einem Äquivalent **4** zu **12**.

Im MALDI-MS-Spektrum der Verbindung **12** finden sich neben Molekülfragmenten der Zusammensetzungen $[(\mathbf{4})PdCl_2]^+$, $[(\mathbf{4})PdCl]^+$ und $[(\mathbf{4})Pd]^+$ auch binukleare Spezies der Zusammensetzung $[(\mathbf{4})_2Pd_2]^+$, $[(\mathbf{4})_2Pd_2Cl]^+$, $[(\mathbf{4})_2Pd_2Cl_2]^+$ und $[(\mathbf{4})_2Pd_2Cl_3]^+$ (Abb. 72).

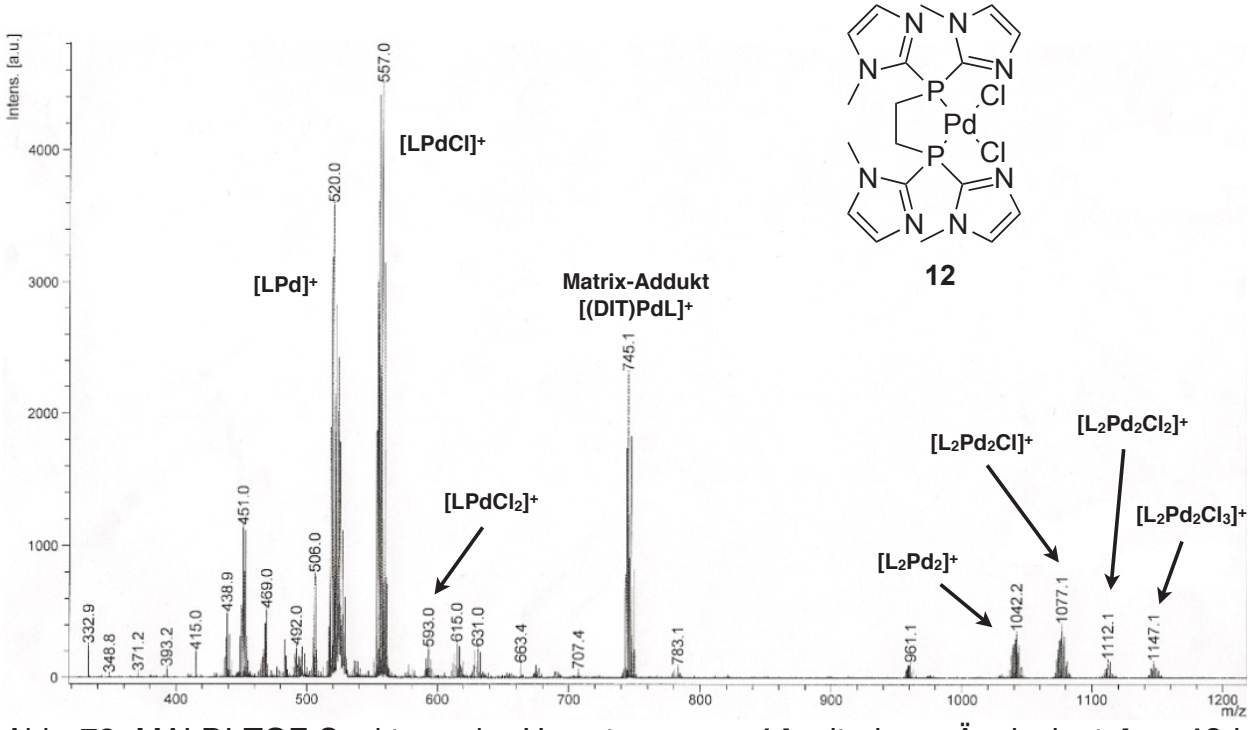


Abb. 72: MALDI-TOF-Spektrum der Umsetzung von **14** mit einem Äquivalent **4** zu **12** in $CH_3CN/CHCl_3$.

Die ^{31}P-chemische Verschiebung des Komplexes $(dppe)PdCl_2$ im Vergleich zum freien Liganden dppe beträgt 80 ppm zu tieferem Feld und liegt damit in der Größenordnung der hier gefundenen Werte.

Platinkomplexe des Liganden 2-dimpe^{NMe} (4)

Um eine mögliche N-Koordination des Liganden an das Platinzentrum zu verhindern, wurde in einem NMR-Experiment **4** zunächst mit zwei Äquivalenten $ZnCl_2$ versetzt. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ_P = –71 ppm. Die Verschiebung der Resonanz um 16 ppm zu höherem Feld deutet auf einen κ^2NN-koordinierten Zinkkomplex. Nach Zugabe von **24** zeigte sich jedoch kein weiterer Umsatz zu einer Platinkoordinierten Spezies (Abb. 73).

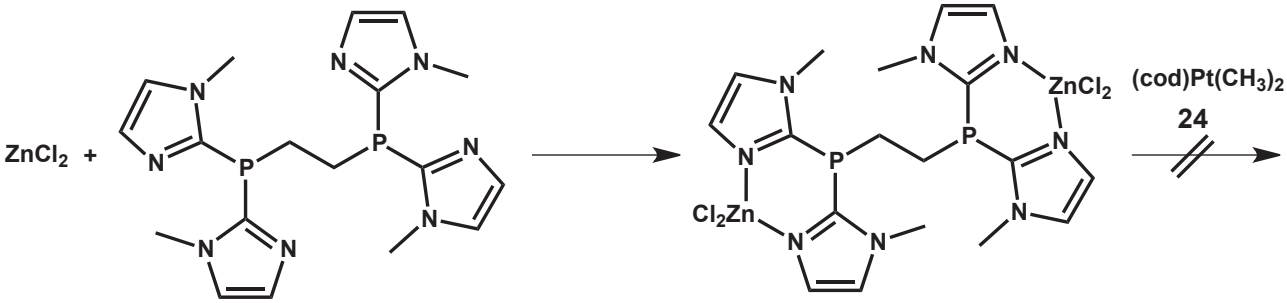


Abb. 73: Reaktion von **4** mit $ZnCl_2$ in CH_2Cl_2/MeOH.

So wurde 2-dimpe^{NMe} (**4**) sowohl mit (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) als auch (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) umgesetzt.

Die Reaktion von **22** mit einem Äquivalent von **4** in $CDCl_3$ führt zur Bildung einer P-koordinierten Spezies **35** mit δ_P = 17 ppm ($^1J_{PtP}$ = 3540 Hz, *cis*-Koordination) (Abb. 74). Die Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden beträgt 51 ppm zu tieferem Feld.

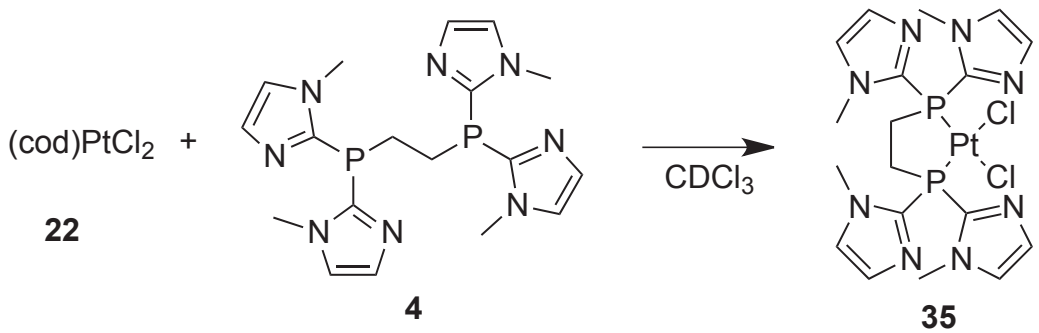


Abb. 74: Umsetzung von **22** mit einem Äquivalent **4** zu **35** in $CDCl_3$.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt sich ein Singulett für die N-Methylgruppe auf, sowie jeweils ein Singulett für die Imidazolylprotonen und ein Multiplett für die CH_2-Einheiten der Ethylenbrücke (Abb. 75, a)). Durch die Koordination erfahren die Protonen der Ethylenbrücke (0,4 ppm) und das Imidazolylproton H_4 (0,1 ppm) eine Verschiebung zu tieferem Feld, während die Resonanz für das H_5-Proton um 0,1 ppm zu höherem Feld verschoben wird.

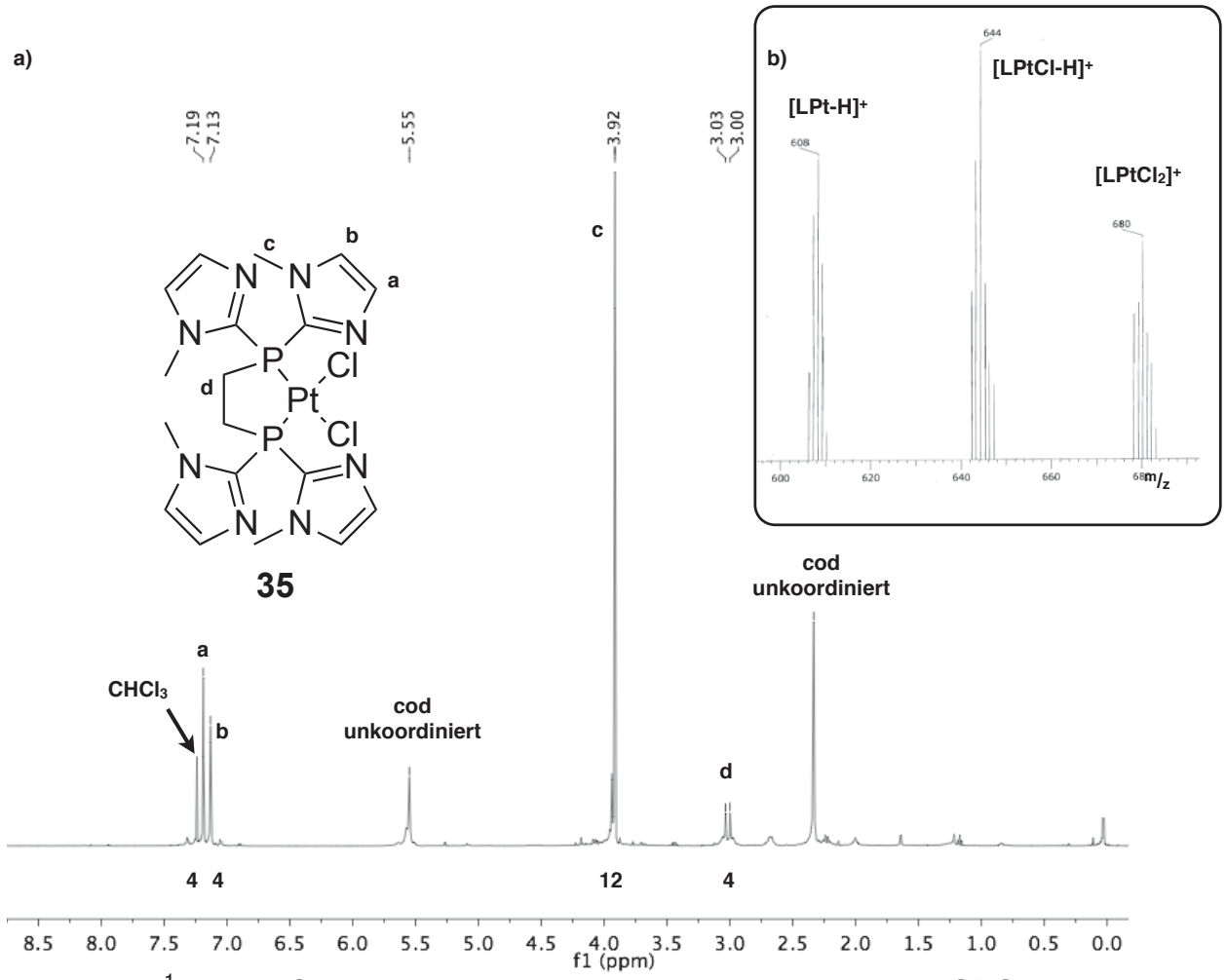


Abb. 75: a) ^{1}H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **22** mit **4** zu **35** in $CDCl_3$ b) Ausschnitt aus dem EI-Spektrum von **35**.

Das EI-Spektrum des Komplexes **35** zeigt die Molekülfragmente der Zusammensetzung $[(\mathbf{4})Pt\text{-}H]^+$, $[(\mathbf{4})PtCl\text{-}H]^+$ sowie $[(\mathbf{4})PtCl_2]^+$, deren Isotopenmuster mit den simulierten Spektren übereinstimmen (Abb. 75, b)).

Die Verschiebung des Komplexes (dppe)$PtCl_2$ im Vergleich zum freien Liganden dppe beträgt 56 ppm zu tieferem Feld[95,96] und liegt damit in der Größenordnung der hier gefundenen Werte.

Analog zur Bildung des Komplexes **35** erfolgt die Umsetzung von **24** mit einem Äquivalent von **4** in $CDCl_3$ zum P-koordinierten Komplex **36** mit δ_P = 23 ppm ($^1J_{PtP}$ = 1635 Hz) (Abb. 76).

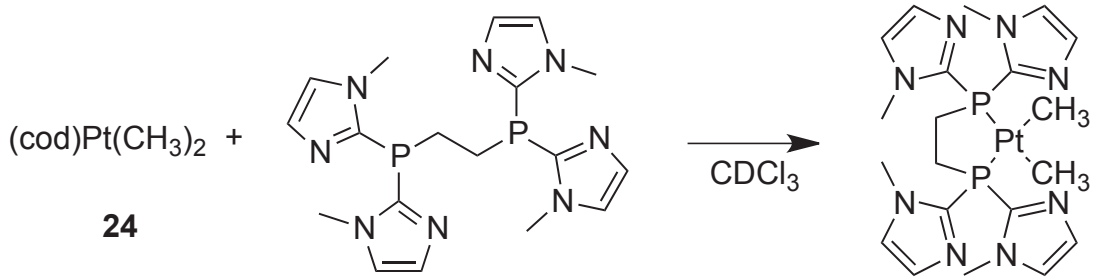


Abb. 76: Umsetzung von **24** mit **4** zu **36** in $CDCl_3$.

Rhodiumkomplexe des Liganden 2-dimpe^{NMe} (4)

Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Umsetzung von **20** mit einem Äquivalent **4** zeigt ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 34 ppm mit einer Kopplungskonstanten J_{Rh-P} von 126 Hz. Diese liegt in der Größenordnung der Kopplungskonstanten des dppp- (125 Hz) sowie des dppb-Komplexes (121 Hz).[81,82] Das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit von koordinierten CO-Liganden. Des weiteren zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Sätze von nicht äquivalenten aromatischen Imidazolprotonen im Verhältnis von 1:1 (Abb. 77). Auch die Verwendung des Rhodiumprecursors $[(cod)RhCl]_2$ führte zur Bildung von **37**.

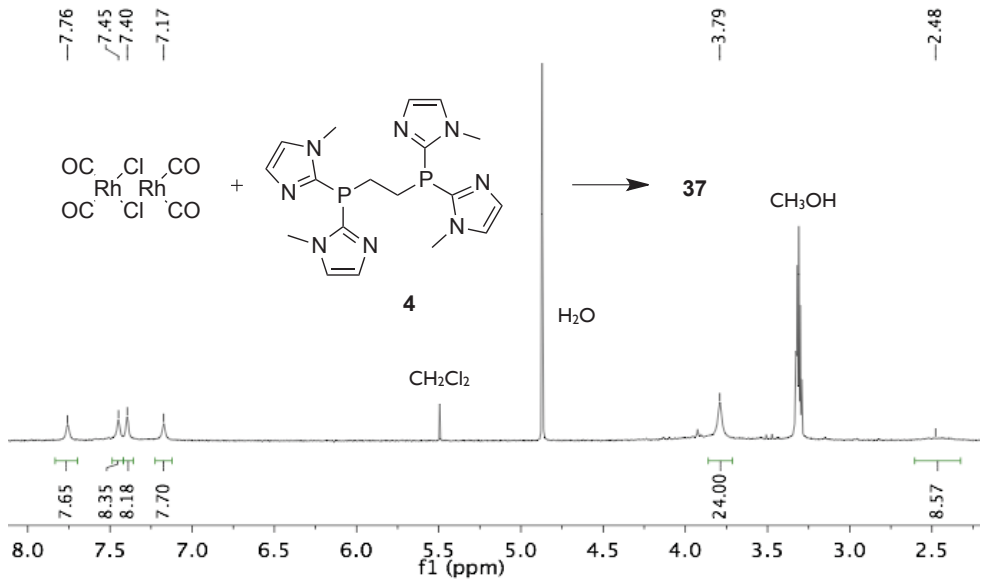


Abb. 77: ^{1}H-NMR-Spektrum Komplex **37** in MeOD-d_4.

Das Isotopenmuster des Maldi-Spektrums des isolierten Reaktionsproduktes **37** deutet auf einen binuklearen Komplex mit zwei Liganden hin (Abb. 78, a)). Die sogenannte „Double-A-Frame“-Geometrie stellt eine mögliche Struktur des Komplexes **37** dar und wurde bereits beim Rhodiumkomplex des analogen Liganden Bis-(benzthiazolylphosphino)ethan gefunden.[97,98] Abb. 78, b) zeigt die zur Übersichtlichkeit vereinfachte Struktur.

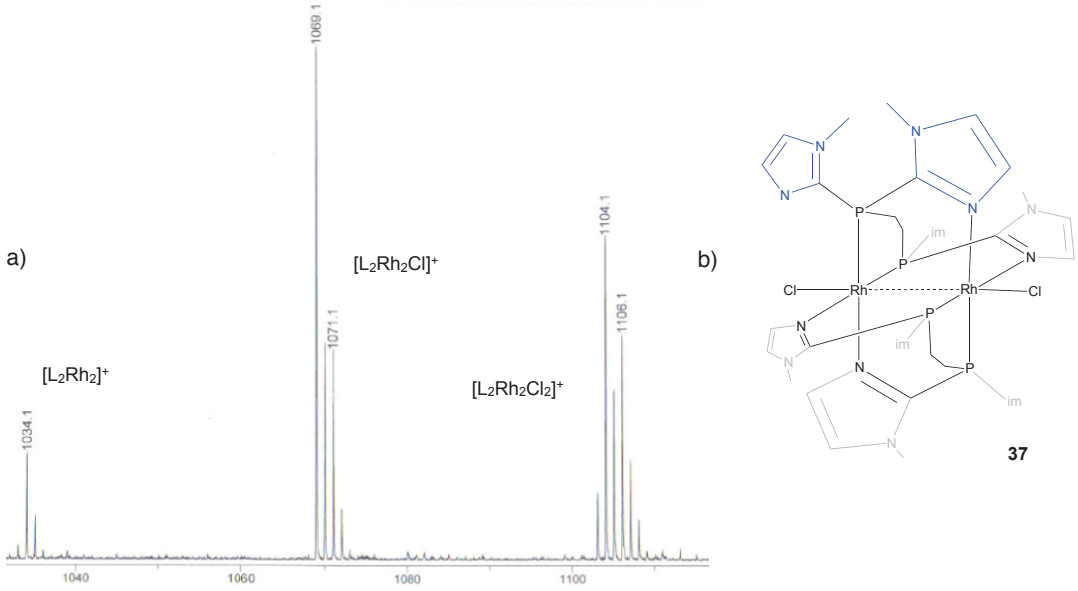


Abb. 78: a) Ausschnitt des Maldi-TOF-Spektrums von **37** in MeOH; b) vereinfachte Darstellung der Struktur von **37**.

Bei der Diffusion von thf in eine ethanolische Lösung des Komplexes **37** bildeten sich rote Kristalle, die isoliert und deren Festkörperstruktur bestimmt werden konnte. Abb. 79 zeigt die Struktur des Kations, welches 2010 bereits von uns publiziert wurde.[40] Anionen, Lösungsmittelmoleküle sowie Wasserstoffatome wurden auf Grund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

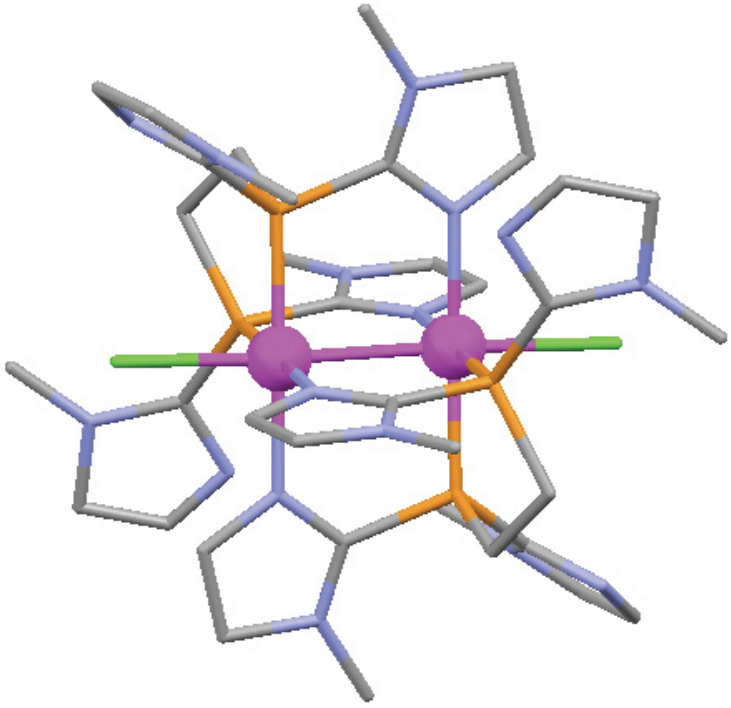


Abb. 79: Struktur des Kations $[\{RhCl(\mathbf{4})\}_2]^{2+}$ im Festkörper. Zur besseren Übersicht wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Gegenionen nicht dargestellt.

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Oxidation des Rhodiums, wahrscheinlich durch das Lösungsmittel, führte zur Bildung eines binuklearen Rhodium(II)komplexes. In dessen Kation wird jedes Rhodiumzentrum von einem Liganden **4** über die Phosphoratome chelatisiert. Von jedem Phosphoratom aus koordiniert eine der zwei Imidazolylgruppen über das Imin-N3-Stickstoffatom an das andere Rhodiumzentrum. Die Koordinationsumgebung der Metallzentren ist ein leicht verzerrtes Oktaeder. Der Rhodium-Rhodium-Abstand von 2,66 Å liegt in der Größenordnung einer Rhodium-Rhodium-Einfachbindung.

2.4.2.2 Metallkomplexe des 5-dimpe^{NMe} (8)

Palladiumkomplex des 5-dimpe^{NMe} (8)

Die Umsetzung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**14**) mit einem Äquivalent des Liganden **8** führt im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zu Verbindung **13** (Abb. 80), die ein Singulett bei einer Verschiebung von δ_P = 20 ppm zeigt. Im Vergleich zum freien Liganden ist diese Resonanz um 92 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies weist darauf hin, dass beide Phosphoratome an das Metallzentrum koordiniert sind. Im ^1H-NMR-Spektrum findet sich ein Satz Signale für die Imidazolylprotonen. Im Vergleich mit dem freien Liganden sind die Signale der Imidazolylprotonen H_4 und H_5 um 0,5 ppm, zu tieferem Feld verschoben.

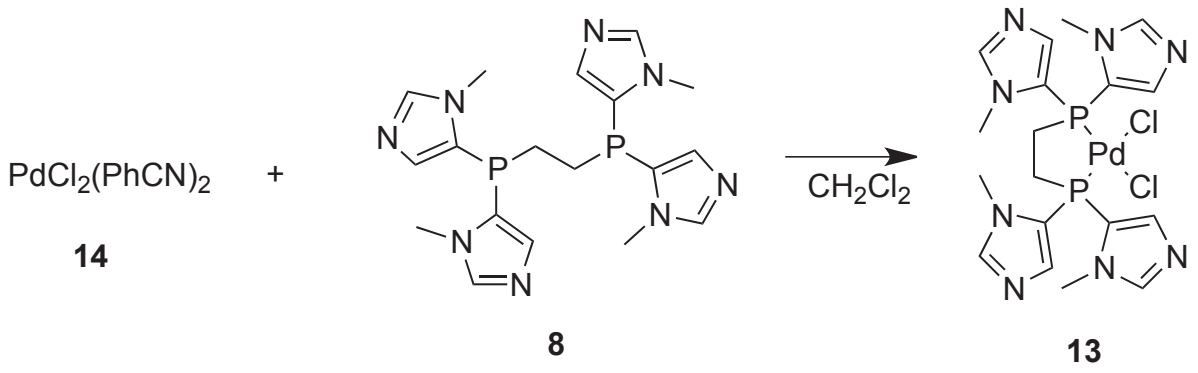


Abb. 80: Umsetzung von **14** mit einem Äquivalent **8** zu **13**.

Im MALDI-MS-Spektrum der Verbindung **13** finden sich wie im Spektrum der Verbindung **12** neben Molekülfragmenten der Zusammensetzungen $[(\mathbf{8})PdCl_2]^+$, $[(\mathbf{8})PdCl]^+$ und $[(\mathbf{8})Pd]^+$ binukleare Spezies der Zusammensetzung $[(\mathbf{8})_2Pd_2Cl]^+$, $[(\mathbf{8})_2Pd_2Cl_2]^+$ und $[(\mathbf{8})_2Pd_2Cl_3]^+$ (Abb. 81).

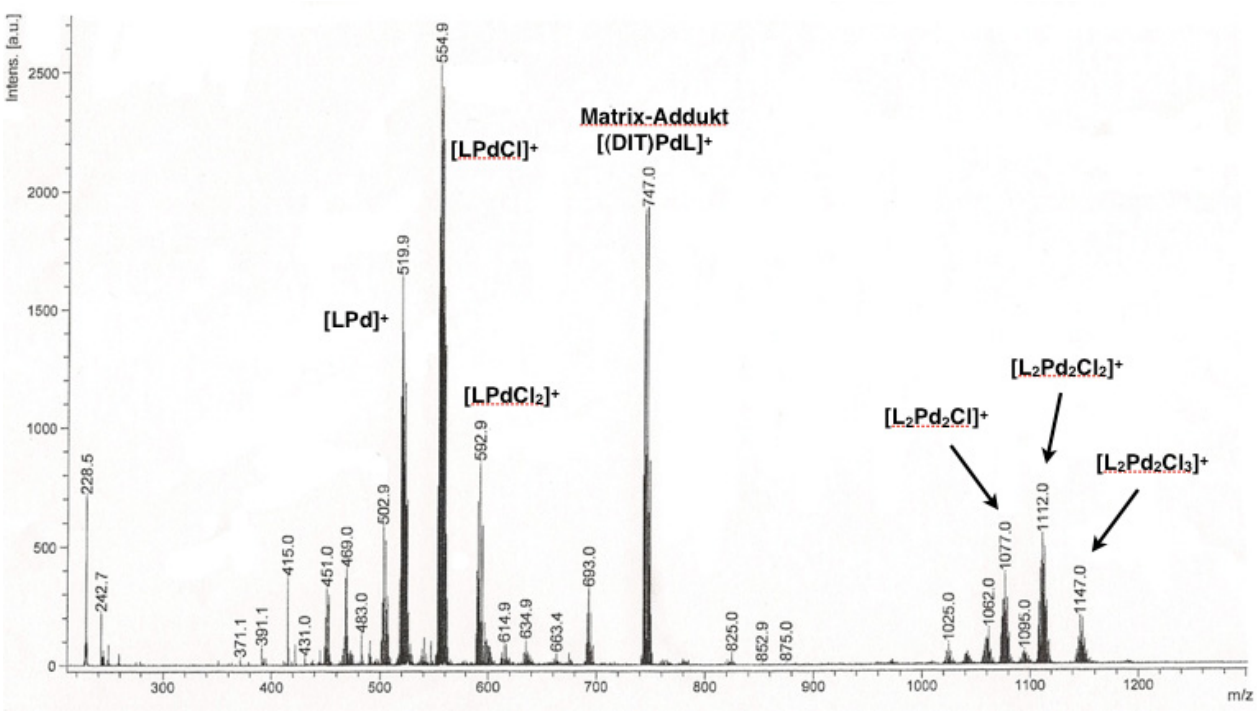


Abb. 81: MALDI-TOF-Spektrum der Umsetzung von **14** mit einem Äquivalent **8** zu **13** in $CH_3CN/CHCl_3$.

Platinkomplexe des 5-dimpe^{NMe} (8)

Sowohl die Umsetzung von (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) als auch von (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) mit **8** führen binnen weniger Minuten zur Bildung eines Niederschlages, der sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst. Dies legt die Bildung von ligandverbrückten Koordinationsoligomeren nahe (Abb. 82), wie sie bereits bei den Umsetzungen von **7a** gefunden werden konnten. Dabei verfügt Ligand **8** über sechs potentielle Koordinationsstellen.

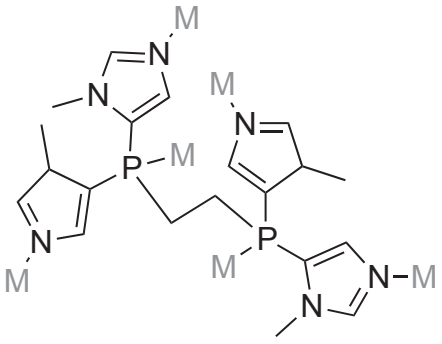


Abb. 82: Mögliche Koordinationsstellen des Liganden **8** in Oligomeren.

Rhodiumkomplex des 5-dimpe^{NMe} (8)

Sowohl bei der Umsetzung von [(acac)Rh(CO)$_2$] (**21**) als auch von [(PPh$_3$)$_3$RhCl] mit **8** findet kein Ligandenaustausch statt. Bei der Umsetzung von [(cod)$_2$RhBF$_4$] mit **8** fällt sofort ein unlöslicher orangegelber Niederschlag aus. Die Umsetzung von [{(cod)RhCl}$_2$] mit **8** zeigt keinen einheitlichen Reaktionsverlauf. Das ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl an verbreiterten Signalen im Bereich zwischen 0 und 50 ppm auf. Ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis des nur schwer löslichen Komplexes sowie das Ausfallen eines Niederschlages machen eine weitere spektroskopische Auswertung nicht möglich(Abb. 83, b)). Die Umsetzung von [{(CO)$_2$RhCl}$_2$] (**20**) mit **8** in Dichlormethan weist ein ähnliches ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum auf. IR-spektroskopisch konnte, wie bereits in Komplex **37,** keine Carbonylbande nachgewiesen werden. Wird die Reaktion in Methanol durchgeführt, zeigt das ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle ein verbreitertes Signal bei δ_P = 31 ppm (Abb. 83, a)). Eine dem Komplex **37** analoge Struktur konnte jedoch massenspektrometrisch nicht identifiziert werden.

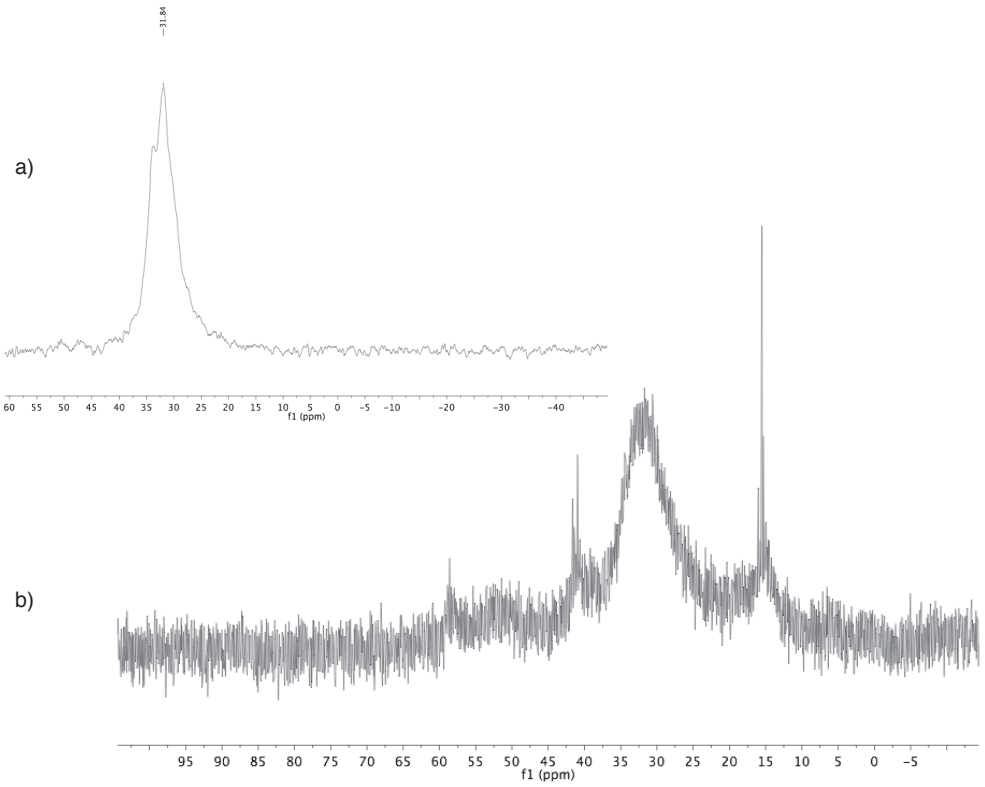


Abb. 83: a) Umsetzung von **8** mit [(cod)RhBF$_4$] in MeOH, b) Umsetzung von **8** mit **20** in MeOH.

Durch die Vielzahl der möglichen Koordinationen des Liganden an ein oder mehrere Metallzentren (Abb. 84) und der damit verbundenen Bildung von Di- und Oligomeren konnte auch hier kein einheitlicher Reaktionsverlauf beobachtet werden.

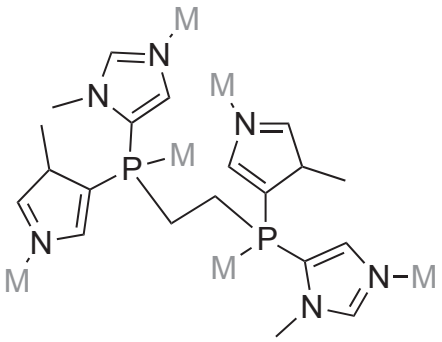


Abb. 84: Mögliche Koordinationsstellen des Liganden **8** in Oligomeren.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Imidazolylphosphanliganden synthetisiert und auf mögliche Anwendungen in der homogenen Katalyse untersucht.

Die chemischen Eigenschaften sowie das Löslichkeitsverhalten der Imidazolylphosphane werden durch das Substitutionsmuster am Imidazolring stark beeinflusst. Man unterscheidet zwischen drei Regioisomeren: Imidazol-2-yl-, -4-yl-, oder -5-yl-phosphane. Außerdem unterscheidet man Mono- (mip), Bis- (bip) und Tris-imidazolylphosphane (tip). Im Gegensatz zu den Imidazol-2-ylphosphanen sind Imidazol-4-yl- und -5-yl-phosphane kaum untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Monophosphanligand N-Methylimidazol-5-yldiphenylphosphan (**7a**) und der Bisphosphanligand Bis(di-N-methylimidazol-5-ylphosphino)ethan (**8**) erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert.

Sowohl Palladium- als auch Rhodiumkomplexe der verschiedenen Imidazol-2-yl-, -4-yl-, und -5-yl-phosphane wurden in Hinblick auf eine Verwendung in Kreuzkupplungsreaktionen bzw. in der Hydroformylierung synthetisiert.

Trotz des hemilabilen Charakters der Liganden, der sie als Komponente von Katalysatorsystemen interessant macht, liegen die erhaltenen katalytischen Aktivitäten sowohl der Palladiumkomplexe der unterschiedlichen Monophosphanliganden als auch der Bisphosphanliganden in allen durchgeführten Katalysen unter denen literaturbekannter Katalysatorsysteme. Außerdem sind die Reaktionen nicht selektiv und vergleichsweise lange Reaktionszeiten erhöhen die Wahrscheinlichkeit für konkurrierende Nebenreaktionen. So wurden bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung linearer Alkine hydrierte Kopplungsprodukte massenspektrometrisch nachgewiesen. In Anlehnung an Beobachtungen von Buchwald et al. bei der Aminierung von 1-Bromo-3,5-dimethylbenzol mit N-Methylbenzylamin unter Verwendung von Triphenylphosphan als Phosphankomponente des Katalysatorsystems[56] entsteht hier vermutlich Toluol als Nebenprodukt der Buchwald-Hartwig-Aminierung von Brombenzol mit Piperidin. Dieses konnte jedoch spektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Somit erweist sich insgesamt, dass die Einführung der Imidazolylgruppen keine Verbesserung der

untersuchten Katalysesysteme gebracht haben.

Um das Koordinationsverhalten der Imidazolylphosphanliganden besser zu verstehen, wurden die Palladiumkomplexe gezielt dargestellt und charakterisiert sowie die entsprechenden Platinkomplexe im NMR-Maßstab synthetisiert. Neben der ^{31}P-Verschiebung der aufgenommenen NMR-Spektren stehen hier auch die Pt-P-Kopplungskonstanten für weitere Rückschlüsse auf die Struktur zur Verfügung. Die Charakterisierung der Metallkomplexe zeigt ein vielfältiges Koordinationsverhalten der Imidazolylphosphanliganden an das Metallzentrum auf. Abbildung 9 (S. 11) zeigt die möglichen Koordinationsmuster der Liganden auf.
Wir haben beobachtet, dass die Bildung von Chelatkomplexen fast immer gegenüber einer monodentaten Metall-Phosphor-Bindung vorgezogen wird. Dies hat eine Blockierung von Koordinationsstellen am Metall zur Folge und damit katalytische Inaktivität. Damit in Übereinstimmung haben wir beobachtet, dass fast immer die Monoimidazolylphosphanliganden die höchsten Aktivitäten aufweisen.

Nach Umsetzung von **14** mit zwei Äquivalenten **1b** konnten durch Diffusionskristallisation Kristalle des Komplexes **26a** erhalten werden, deren Festkörperstruktur bestimmt wurde (Abb. 86).

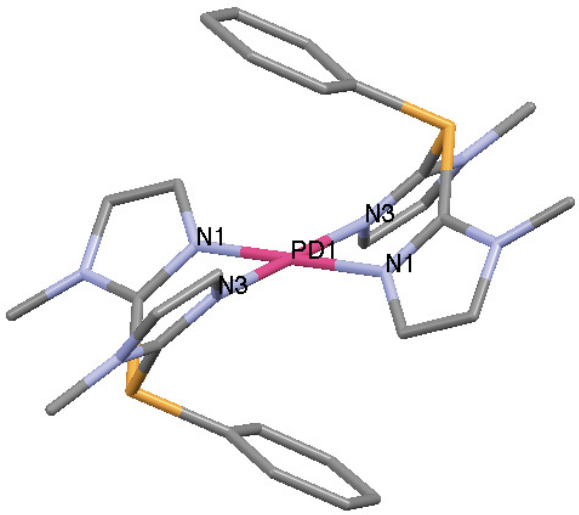


Abb. 86: Festkörperstruktur des Kations von **26a.** Zur besseren Übersicht wurden Gegenionen sowie Lösungsmittel nicht dargestellt.

Die Festkörperstruktur des Kations von Komplex **26a** zeigt die Bevorzugung der κ^2N,N-Koordination. Auch die Umsetzung von **1c** mit **14** führt zu einem analogen κ^2N,N-koordinierten Palladiumkomplex. Die Platinkomplexe der Liganden **1b** und **1c** führen in Anwesenheit eines labilen Chloridliganden zur Bildung schwerlöslicher Oligomere.

Sowohl die Palladium- als auch die Platinkomplexe der Imidazol-4(5)-yl-phosphanliganden zeigen meist keinen einheitlichen Reaktionsverlauf und führen in der Regel zur Bildung N-koordinierter Spezies.

Auch die Synthese von imidazol-5-yl-substituierten Phosphanen, deren Ligandentopologie eine chelatisierende N,N- bzw. N,N,N-Koordination nicht zulässt (Abb. 87), führte nicht zur Bildung P-koordinierter Komplexe.

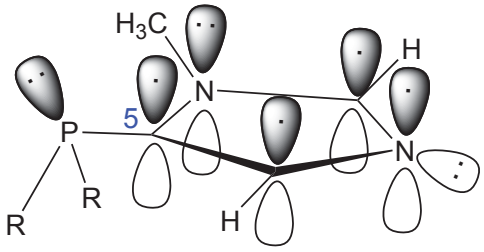


Abb. 87: *E*-Anordnung des P-Atoms und des Imin-N3-Atoms in N-Methylimidazol-5-ylphosphan.

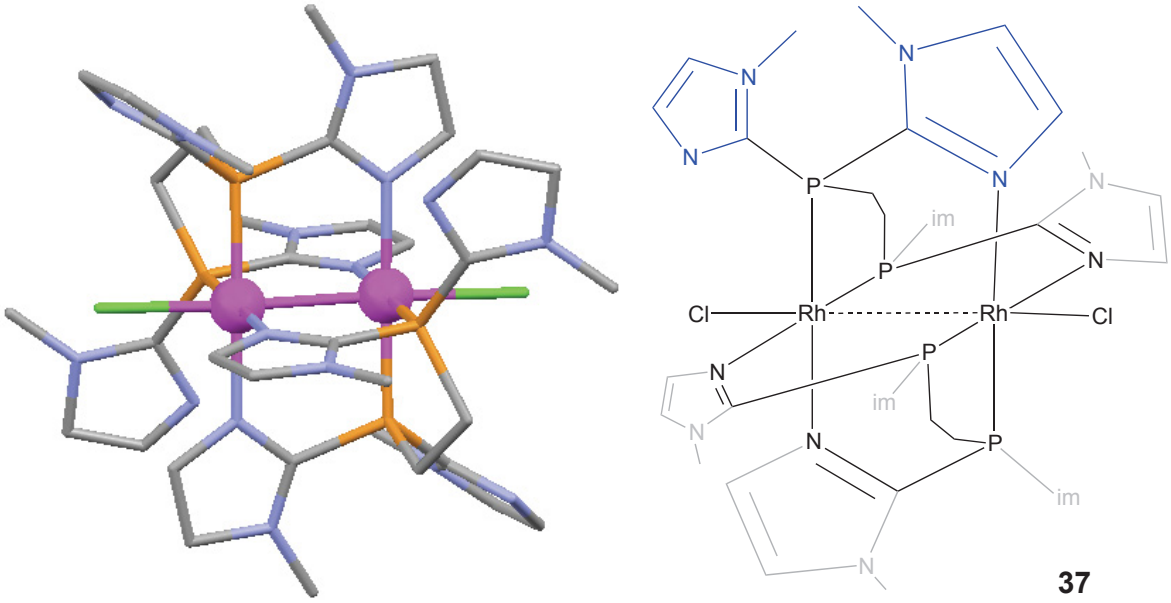
Stattdessen führte die *E*-Anordnung des P-Atoms und des Imin-N3-Atoms bei der Umsetzung von **7a** mit **14** sowie mit **22** oder **24** zur sofortigen Bildung von schwerlöslichen Oligomeren. Auch die Reaktion des Bisphosphanliganden **8** mit **22** sowie **24** führte zur Ausfällung von Platinoligomeren.

Überraschenderweise zeigte der Ligand **7a** bzw. **5a** in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 1-Octin mit Iodbenzol je nach Lösungsmittel in der Reihe der getesteten Katalysatoren die höchsten Ausbeuten an 1-Phenyloctin. Da sich bei der Synthese viele verschiedene Komplexe bilden, kann an dieser Stelle keine Aussage über die aktive Spezies gemacht werden.

Die Rhodiumkomplexe der beiden Bisphosphanliganden zeigten in der Hydroformylierung keinen Umsatz des Eduktes. Die Vermutung, dass die gewünschte Zielstruktur nach Vorbild des Komplexes $[Rh(dppe)_2]$ nicht gebildet wurde, wird durch die Festkörperstruktur des Komplexes **37** bestätigt (Abb. 88).

Eine analoge Struktur des Rhodiumkomplexes von **8** konnte nicht identifiziert werden.

a) b)



37

Abb. 88: a) Festkörperstruktur des Kations $[\{RhCl(\mathbf{4})\}_2]^{2+}$. Zur besseren Übersicht wurden Lösungsmittelmoleküle sowie Gegenionen nicht dargestellt; b) vereinfachte Darstellung der Struktur von **37**.

Insgesamt erwiesen sich die verwendeten Imidazolylphosphanliganden für die untersuchten Katalysereaktionen aus den genannten Gründen als nicht oder nur wenig geeignet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemein

4.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Versuche unter Sauerstoffausschluss in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff an einer Standard-Vakuumlinie durchgeführt. Dabei wurden Spritzen- und Schlenktechnik angewendet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

4.1.2 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in den käuflich erwerblichen Reinheiten eingesetzt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

Trimethyl(N-methyl-2-imidazolyl)silan nach *JUTZI* [99]
Trimethyl(N-methyl-5-trimethylsilyl-2-imidazolyl)silan nach *JUTZI* [99]
N-Methyl-5-(trimethylsilyl)imidazol nach *EFFENBERGER* [51]
5-Bromo-N-methylimidazol nach *HOLDEN* [53]
N-Methylimidazol-2-yldiphenylphosphan (2-mip^{NMe}) nach *TOLMACHEV* [32]
Bis(N-methylimidazol-2-yl)phenylphosphan (2-bip^{NMe}) nach *KUNZ* [47]
Tris(N-methylimidazol-2-yl)phosphan (2-tip^{NMe}) nach MOORE und *WHITESIDES* [44]
2-Isopropylimidazol-4(5)-yldiphenylphosphan (4-mip^{iPr}) nach *KUNZ* [47]
Bis(2-isopropylimidazol-4(5)-yl)phenylphosphan (4-bip^{iPr}) nach *KUNZ* [50]
Tris(2-isopropylimidazol-4(5)-yl)phosphan (4-tip^{iPr}) nach *KUNZ* [48]
1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan nach *BURT und CHATT* [45]

Dichlorotetracarbonylrhodium(I) nach *McCLEVERTY UND WILKINSON* [76]

Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) nach DREW und *DOYLE* [100]

Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid nach *ANDERSON und LIN* [101]

Bis(N-methylimidazol-2-yldiphenylphosphan)palladium(II)chlorid nach *NISHIKAWA* [34]

4.1.3 Analytik

NMR-Spektroskopie

^{1}H- sowie $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance DRX 200 Spektrometer aufgenommen, $^{13}C\{^{1}H\}$ sowie Korrelationsspektren an einem Bruker Avance DRX 500. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und auf den nicht deuterierten Anteil des Lösungsmittels bzw. im Fall der $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren auf NH_4PF_6 referenziert. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz [Hz] in Form ihrer Beträge angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quartett und m für Multiplett.

Massenspektrometrie

EI- und FAB-Massenspektren wurden mit einem MAT 8200 Spektrometer der Firma FINNIGAN in einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix aufgezeichnet.

GC/MS(EI)-Spektren wurden auf einem Thermo FINNIGAN Trace GC-Ultra Trace DSQ aufgenommen. Der Gaschromatograph enthielt eine 15 m lange Säule mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer DB5MS Phase. Die Injektionstemperatur betrug 220 °C, die Säulentemperatur wurde beginnend bei 50 °C mit 20 °C min^{-1} auf 250 °C erhöht. Als Intensität des Signals im Gaschromatogramm wird jeweils die prozentuale Fläche (% Area) aufgeführt.

Die Messung der MALDI-TOF-Spektren erfolgte auf einem *Bruker Daltonics* Gerät unter Verwendung einer Dithranol-Matrix (1,8-Dihydroxy-10H-anthrachen-9-on).

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Typ IFS 66 aufgenommen. Die Lage der gemessenen Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen v [cm^{-1}] angegeben. Für die Beschreibung der Intensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: w (engl. weak: schwach), m (engl. medium: mittel), s (engl. strong: stark) und vs (engl. very strong: sehr stark)

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem Elementaranalysator 2400 der Firma Perkin-Elmer angefertigt. Die Angaben sind in Gewichtsprozent, die Messungenauigkeit liegt bei ± 0,3%.

Röntgenstrukturanalysen

Röntgenographische Bestimmungen wurden sowohl an der Universität Zürich an einem Oxford Diffraction Xcalibur System als auch im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank an einem Diffraktometer der Firma Stoe und Cie GmbH durchgeführt.

4.2 Darstellung der Mono- und Bisphosphan-liganden

4.2.1 Darstellung der Monophosphanliganden

Darstellung von N-Methylimidazol-5-yldiphenylphosphan (**5-mip^{NMe}; 7a**)

Unter Eiskühlung werden zu 1,0 g (6,4 mmol) des 5-Brom-N-methylimidazols in Dichlormethan 2,0 ml (6,0 mmol) 3M Ethylmagnesiumbromid in Diethylether zugetropft und 15 Minuten gerührt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird erneut mittels Eisbad gekühlt und 1,1 ml (6,0 mmol) Chlordiphenylphosphan in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten wird das Eisbad entfernt und bei RT über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 5 ml H_2O bidest. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand getrocknet. Zum Feststoff werden ca. 60 ml Diethylamin gegeben und übers Wochenende bei RT gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Feststoff getrocknet, mehrfach in wenig Ethanol aufgenommen, mit Diethylether gefällt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,26 g (16%)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 3.54 (s, 3H, CH_3), 6.67 (s, 1H, H_4), 7.33 (m, 10H, C_6H_5), 7.61 (s, 1H, H_2).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 32.8 (NCH_3), 138.2 (C_4), 141.9 (C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, CD3OD): δ –33 (s).

EI MS (Pt 180°C): $^{m}/_{z}$ = 266 $[M]^+$, 189 $[M\text{-}Ph]^+$, 108 $[M\text{-}im\text{-}Ph]^+$.

Darstellung von Bis-(N-methylimidazol-5-yl)phenylphosphan (**5-bip^{NMe}**;**7b**) und Tris-(N-methylimidazol-5-yl)phosphan (**5-tip^{NMe}**;**7c**)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von **5-mip^{NMe}** (**7a**) unter Verwendung von Dichlorphenylphosphan bzw. Trichlorphosphan. Die isolierten Produkte sind durch Magnesium- und Ammoniumsalze verunreinigt und konnten nicht zufriedenstellend charakterisiert werden.

5-bip^{NMe} (**7b**)

5-Brom-N-methylimidazol	2,13 g	(13,4 mmol)
3M Ethylmagnesiumbromid in Diethylether	4,50 ml	(13,4 mmol)
Dichlorphenylphosphan	0,84 ml	(6,2 mmol)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, CD_3OD): δ = 3.67 (s, 6H, NCH_3), 6.98 (s, 2H, H_4), 7.80 (s, 2H, H_2), 7.30-7.50 (m, 5H, Ph).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, CD_3OD): δ = –40 (s).

EI MS (Pt 180°C): $^{m}/_{z}$ = 270 $[M]^+$, 286 $[MO]^+$.

5-tip^{NMe} (**7c**)

5-Brom-N-methylimidazol	2,03 g	(12,6 mmol)
3M Ethylmagnesiumbromid in Diethylether	4,20 ml	(12,6 mmol)
Trichlorphosphan	0,35 ml	(4,1 mmol)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, CD_3OD): δ = 3.62 (s, 9H, NCH_3), 7.11 (s, 3H, H_4), 7.85 (s, 3H, H_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, CD_3OD): δ = –70 (s).

EI MS (Pt 180°C): $^{m}/_{z}$ = 290 $[MO]^+$.

4.2.2 Darstellung der Bisphosphanliganden

Darstellung von Bis(di-N-methylimidazol-5-ylphosphino)ethan (**5-dimpe^{NMe}; 8**)

Zu einer Lösung von 2,13 g (13,2 mmol) 5-Brom-N-methylimidazol in Dichlormethan werden unter Eiskühlung 4,40 ml (13,2 mmol) einer 3M Lösung von Ethylmagnesiumbromid in Diethylether zugetropft. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird erneut mittels Eisbad gekühlt und 0,40 ml (2,6 mmol) Bis-(dichlorophosphino)ethan in 10 ml Dichlormethan zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wird das Eisbad entfernt und bei RT über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 5 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff über Nacht in Diethylamin gerührt. Der Niederschlag wird filtriert und getrocknet. Durch eine kontinuierliche flüssig-flüssig-Extraktion durch Perforation aus Dichlormethan und Wasser kann der freie Ligand **8** isoliert werden.

Ausbeute: 570 mg (62%)

^{1}H-NMR (500 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 2.20 (m, 4H, (CH_2)$_2$), 3.51(s, 12H, NCH_3), 7.09 (s, 4H, H_4), 7.56 (s, 4H, H_2).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 22.4 ((CH_2)$_2$), 32.8 (NCH_3), 124.4 (C_5), 137.3 (C_4), 142.3(C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = –73 (s).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^{m}/_{z}$ = 415.0 $[M+H]^+$, 431.0 $[M+H+O]^+$.

EA: $C_{18}H_{24}N_8P_2 \cdot 2MeOH \cdot H_2O$ (450.41): ber. C 48.4 H 6.9 N 22.6; gef. C 48.1 H 6.3 N 22.3.

4.3 Katalysen

Alle Katalysen werden in einer Stickstoffatmosphäre in einem Schlenkrohr unter magnetischer Rührung durchgeführt. Volumina werden mit Einwegspritzen mit geeigneten Gesamtvolumina oder Eppendorf Pipetten abgemessen.
Um Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurden die Katalysen mindestens dreimal durchgeführt.
Die Auswertung des Verbrauches an Edukt (Umsatz) und Erhalt an Produkt (Ausbeute) wurde mit Hilfe eines internen Standards durchgeführt. Dazu wurden die jeweiligen Stoffmengen mit Hilfe von Eichgeraden berechnet.

4.3.1 Buchwald-Hartwig-Aminierung

Angelehnt an das Protokoll von Louie und Hartwig[57] wurden jeweils 5 mol% des Palladiumkomplexes bzw. der Komponenten des Palladiumkatalysators in ein Schlenkrohr eingewogen. Nach dreimaligem Sekurieren werden im Stickstoffgegenstrom 1,5 Äquivalente Piperidin (75 µl) und 1,2 Äquivalente einer 1M Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid (1 ml) bezogen auf 4-Bromtoluol (60 µl), verwendet und die Reaktionsmischung bei 100°C in Toluol abs. gerührt. Nach 6 Stunden wurde die Reaktionslösung abgekühlt. Umsetzung und Ausbeute wurden nach Filtration mittels GC/MS ermittelt unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard.

4.3.2 Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Angelehnt an ein Protokoll von Mori[70] wurden 4 mol% des Palladiumkomplexes bzw. 8 mol% Ligand und 4 mol% Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid, 8 mol% (7,6 mg) CuI, 1,2 Äquivalente des Alkins, 2 Äquivalente (125 µl) Triethylamin bezogen auf Iodbenzol (56 µl) verwendet und bei 60°C für 24 Stunden in 5 ml thf bzw. 6 ml eines 1:1 Gemisches aus n-Heptan und H_2O bidest. gerührt. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS ermittelt unter Zuhilfenahme von Mesitylen als internen Standard.

4.3.3 Hydroformylierung

1,20 g Paraformaldehyd sowie der Ligand und (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) (**21**) bzw. der isolierte Komplex wurden in ein Schlenkrohr eingewogen. Nach mehrfachem Sekurieren werden 15 mmol n-Hexen in einem Gesamtvolumen von 15 ml Dioxan bei 130°C für 4 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Eisbad wird die Reaktionslösung filtriert und mittels Gaschromatographie unter Zuhilfenahme von Dodecan als internen Standard untersucht.

4.4 Darstellung der Komplexe

4.4.1 Platinkomplexe

4.4.1.1 Platinkomplexe der Monophosphanliganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In NMR-Experimenten wurden etwa 0,05 mmol (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) bzw. (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Imidazolylphosphanliganden umgesetzt. Dazu wurden der Platinprecursor und der Ligand in ein NMR-Röhrchen eingewogen, unter Schutzgasatmosphäre in $CDCl_3$ gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Komplexe wurden anschließend mit Diethylether oder n-Hexan ausgefällt und getrocknet.

$(2\text{-mip}^{NMe})_2PtCl_2$ (23)

20 mg	(0,056 mmol)	**22**
28 mg	(0,11 mmol)	**1a**

Ausbeute: 36 mg (81 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 3.77 (s, 6H, NCH_3), 6.95 (s, 2H, H_5), 7.03 (s, 2H, H_4), 7.13-7.80 (m, 20H, Phenyl).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 36.8 (NCH$_3$), 126.3 (C_5), 128.3 (Phenyl), 129.7 (C_4), 131.6 (Phenyl), 135.11 (Phenyl) 138.2(C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = –0,2 ($^{1}J_{PtP}$ = 3610 Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^{m}/_{z}$ = 762.2 [M-Cl]$^{+}$, 744.2 [M-2Cl+OH]$^{+}$, 728.2 [M-2Cl+H]$^{+}$.

$C_{32}H_{30}N_4Cl_2P_2Pt{\cdot}2H_2O$ (833.12): ber. C 46.1 H 4.1 N 6.7; gef. C 45.9 H 3.8 N 6.5.

(2-mip^{NMe})$_2$PtMe$_2$ (25)

18 mg	(0,053 mmol)	**24**
29 mg	(0,11 mmol)	**1a**

Ausbeute: 37 mg (92 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 0.10-0.75 (m, 8H, PtCH_3-trans, PtCH_3-cis), 3.66 (s, 6H, NCH_3-trans), 3.86 (s, 2H, NCH_3-cis), 6.87 (s, 2H, H_{im}-trans), 7.07 (s, 1H, H_{im}-cis), 7.11 (s, 2H, H_{im}-trans), 7.15-7.95 (m, 27H, Phenyl-trans, Phenyl-cis, H_{im}-cis).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 5.2 (PtCH$_3$), 6.0 (CH$_3$), 35.0 (NCH$_3$-trans), 35.5, (NCH$_3$-cis), 124.6 (C_{im}), 125.3 (C_{im}), 128.0 (C_{im}), 128.4 (Phenyl), 134.8 (Phenyl), 135.2 (Phenyl) 141.4 (C_{im}), 142.0 (C_{im}).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 16.2 ($^{1}J_{PtP}$ = 3102 Hz), 15.4 ($^{1}J_{PtP}$ = 1828 Hz) (1:3).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 762.1 $[M\text{-}2CH_3\text{+}Cl]^+$, 741.2 $[M\text{-}CH_3]^+$, 728.1 $[M\text{-}2CH_3\text{+}H]^+$.

$C_{34}H_{36}N_4P_2Pt{\cdot}3H_2O{\cdot}½CDCl_3$ (870.70): ber. C 47.5 H 5.0 N 6.4; gef. C 47.3 H 5.0 N 6.1.

$(2\text{-}bip^{NMe})_2PtMe_2$ (28)

18 mg	(0,053 mmol)	**24**
29 mg	(0,11 mmol)	**1b**

Ausbeute: 31 mg (76 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 0.35-0.55 (m, 5H, $PtCH_3$ $^2J_{PtH}$ = 70 Hz), 3.41(s, 12H, NCH_3), 6.83 (s, 4H, H_5), 7.02 (s, 4H, H_4), 7.25-7.75 (m, 10H, Phenyl).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 4.9 ($PtCH_3$), 5.7 (CH_3), 34.8 (NCH_3), 125.0 (C_5), 128.2 (Phenyl), 129.8 (C_4), 131.0 (Phenyl), 136.0 (Phenyl), 140.3 (C_2), 140.9 (Phenyl).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 2.5 ($^1J_{PtP}$ = 1790 Hz), –7.8 ($^1J_{PtP}$ = 4270 Hz), –65,1 (s).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 765.2 $[M]^+$, 750.2 $[M\text{-}CH_3]^+$.

$C_{30}H_{36}N_8P_2Pt*3CH_2Cl_2{\cdot}H_2O$ (1035.09): ber. C 38.2 H 4.3 N 10.8 gef. C 38.5 H 4.8 N 10.5.

(2-tip^{NMe})$_2$PtMe$_2$ (31)

18 mg	(0,053 mmol)	**24**
30 mg	(0,11 mmol)	**1c**

Ausbeute: 29 mg (71 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 0.25-0.45 (m, 6H, PtC*H*$_3$), 3.45(s, 12H, NC*H*$_3$, br.), 3.58 (s, 6H, NC*H*$_3$), 6.90 (s, 4H, H_{im}), 6.95 (s, 4H, H_{im}), 7.03 (s, 2H, H_5), 7.15 (s, 2H, H_4).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 3.5 ($PtCH_3$), 34.6 (NCH_3), 35.2 (NCH_3), 125.3 (C_5), 125.4 (C_5), 131.0 (C_4), 131.1 (C_4) 140.6 (C_2), 140.7 (C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ= –11,5 ($^1J_{PtP}$ = 1800 Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 774.2 $[M+H]^+$, 757.2 $[M\text{-}CH_3]^+$, 743.2 $[M\text{-}2\ CH_3]^+$.

$C_{26}H_{36}N_{12}P_2Pt\cdot{}^2/_3CDCl_3\cdot{}^2/_3Et_2O$ (901.89): ber. C 39.0 H 4.9 N 18.6; gef. C 38.8 H 5.3 N 18.7.

(4-tip^{iPr})$_2$PtMe$_2$ (33)

12 mg (0,036 mmol) (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) und 25 mg (0,071 mmol) 4-tip^{iPr} (**5c**) werden in ein NMR-Röhrchen eingewogen, unter Schutzgasatmosphäre in CD_3OD gelöst. Anschließend wird der Komplex mit Diethylether ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 26 mg (93 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, CD_3OD): δ = 0.31-0.48 (m, 6H, CH_3), 1.20(d, 36H, CHC*H*$_3$), 2.96 (sept, 6H, C*H* CH_3), 6.90 (s, 6H, H_5).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, CD_3OD): δ = 6.6 ($PtCH_3$), 22.1 (CH*C*H_3), 29.2 (*C*HCH_3), 132.6 (C_5), 158.1 (C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, CD_3OD): δ = –27 (s) ($^{1}J_{PtP}$ = 1830 Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^{m}/_{z}$ = 942.4 $[M+H]^+$, 926.4 $[M-CH_3]^+$.

$C_{38}H_{60}N_{12}P_2Pt{\cdot}3CDCl_3$(1298.19): ber. C 37.8 H 5.1 N 12.9; gef. C 37.5 H 5.1 N 13.1.

4.4.1.2 Platinkomplexe des Bisphosphanliganden 2-dimpe^{NMe} (4)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In NMR-Experimenten wurden etwa 0,05 mmol (1,5-Cyclooctadien)platin(II)chlorid (**22**) bzw. (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) (**24**) mit einem Äquivalent 2-dimpe^{NMe} (**4**) umgesetzt. Dazu wurden der Platinprecursor und der Ligand in ein NMR-Röhrchen eingewogen, unter Schutzgasatmosphäre in $CDCl_3$ gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Komplexe wurden anschließend mit Diethylether oder n-Hexan ausgefällt und getrocknet.

(2-dimpe^{NMe})$PtCl_2$ (35)

15 mg	(0,040 mmol)	**22**
17 mg	(0,040 mmol)	**4**

Ausbeute: 22 mg (81 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 3.01 (m, 4H, CH_2, br.), 3.92 (s, 12H, NCH_3), 7.13 (s, 4H, H_5), 7.19 (s, 4H, H_4).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 28.2 ($(CH_2)_2$), 36.8 (NCH_3), 127.6 (C_5), 131.3 (C_4) 132.9(C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 17 ($^{1}J_{PtP}$ = 3540 Hz).

EI MS (Pt, 320°C): $^{m}/_{z}$ = 680 (7,3) $[M+H]^+$, 644 (13,8) $[M-Cl+H]^+$, 608 (10,1) $[M-2Cl+H]^+$.

$C_{18}H_{24}N_8P_2PtCl_2 \cdot H_2O \cdot MeOH$ (729.10): ber. C 31.2 H 4.1 N 15.3; gef. C 31.5 H 3.9 N 15.4.

(2-dimpe^{NMe})PtMe$_2$ (**36**)

13 mg	(0,039 mmol)	**24**
16 mg	(0,039 mmol)	**4**

Ausbeute: 16 mg (64 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 0.6-0.8 (m, 6H, C*H*$_3$), 2.35 (m, 4H, C*H*$_2$, br.), 3.73 (s, 12H, NC*H*$_3$), 7,24 (s, 4H, H_4), 7,70 (s, 4H, H_5).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 1.22 (Pt*C*H_3), 35.4 ((*C*$H_2)_2$), 35.9 (N*C*H_3), 126.4 (C_5), 131.0 (C_4), 131.1(C_2).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, $CDCl_3$): δ = 23 ($^{1}J_{PtP}$ = 1635 Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^{m}/_{z}$ = 644.1 $[M-Cl]^+$, 624.1 $[LPtO]^+$.

$C_{20}H_{30}N_8P_2Pt \cdot ½CHCl_3 \cdot 7/2H_2O$ (761.17): ber. C 32.3 H 5.0 N 14.7; gef. C 32.5 H 5.4 N 14.4.

4.4.2 Palladiumkomplexe

4.4.2.1 Palladiumkomplexe der Monophosphanliganden

(2-bip^{NMe})$_2$PdCl$_2$ (26)

0,18 g (0,47 mmol) $(PhCN)_2PdCl_2$ (**14**) sowie 0,26 g (0,95 mmol) 2-bip^{NMe} (**1b**) werden inert separat in Dichlormethan gelöst, die Lösungen vereinigt und 1 Stunde bei RT gerührt. Zur vollständigen Fällung des Produktes wird mit Diethylether versetzt, filtriert, erneut mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,29 g (0,40 mmol) (86%)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = 4.07(s, 12H, NC*H*$_3$), 6.47 (s, 4H, H$_4$), 7.27-7.50 (m, 10H, Ph), 7.72 (s, 4H, H$_5$).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = 36.4 (N*C*H$_3$), 126.3 (*C*$_5$), 130.0 (Phenyl), 130.6 (*C*$_4$), 131.0 (Phenyl), 136.45 (Phenyl), 146.6 (*C*$_2$).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = –56 (s).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 682.1 [M-Cl]$^+$, 647.1 [M-2Cl]$^+$, 377.8 [M-L-2Cl]$^+$, 270.8 [L]$^+$.

$C_{28}H_{30}N_8P_2PdCl_2 \cdot CH_2Cl_2$ (801.00): ber. C 43.4 H 4,0 N 14.0; gef. C 43.5 H 4.3 N 14.0.

(2-tip^{NMe})$_2$PdCl$_2$ (30)

0,17 g (0,43 mmol) (PhCN)$_2$PdCl$_2$ (**14**) sowie 0,23 g (0,85 mmol) 2-tip^{NMe} (**1c**) werden inert separat in Dichlormethan gelöst, die Lösungen vereinigt und 2 Stunden bei RT gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert, in Methanol aufgenommen und mit Diethylether gefällt, mit Chloroform gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,25 g (0,35 mmol) (81%)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = 3.79 (s, 3H, NCH$_3$, unkoordiniert), 4.06 (s, 6H, NCH$_3$, koordiniert), 6.67 (s, 2H, H$_4$, koordiniert), 6.97 (s, 1H, H$_4$, unkoordiniert), 7.47 (s, 1H, H$_5$, unkoordiniert), 7.63 (s, 2H, H$_5$, koordiniert).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = 33.8 (N*C*H$_3$, unkoordiniert), 36.3 (N*C*H$_3$, koordiniert), 126.0 (*C*$_5$, koordiniert), 126.3 (*C*$_5$, unkoordiniert), 130.2 (*C*$_4$, koordiniert), 131.0 (*C*$_4$, unkoordiniert), 140.2 (*C*$_2$, unkoordiniert), 140.6 (*C*$_2$,koordiniert).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, dmso-d$_6$): δ = –81 (s).

MALDI TOF (DIT, CH$_3$OH:CHCl$_3$ 1:10): $^m/_z$ = 654.0 [M-2Cl]$^+$, 605.0 [M-2Cl-im+OCH$_3$]$^+$, 555.0 [M-2Cl-2im+2OCH$_3$]$^+$.

$C_{24}H_{30}N_{12}P_2PdCl_2 \cdot CHCl_3 \cdot CH_3OH$ (875.00): ber. C 35.6 H 4.0 N 19.2; gef. C 35.6 H 4.0 N 19.0.

(4-mip^{iPr})$_2$PdCl$_2$ (32)

51 mg (0,13 mmol) (PhCN)$_2$PdCl$_2$ (**14**) sowie 0,15 g (0,26 mmol) 4-mip^{iPr} (**5a**) werden inert in Dichlormethan gelöst, die Lösungen vereinigt und 1 Stunde bei RT gerührt.

Anschließend wird mit Diethylether versetzt, filtriert, der Rückstand in Methanol aufgenommen, mit Diethylether gefällt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 89 mg (0,12 mmol) (89%)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 1.10-1.20 (dd,$^{3}J_{HH}$ 7 Hz, 6H, CHC*H*$_3$), 1.60-1.70 (dd,$^{3}J_{HH}$ 7 Hz, 6H, CHC*H*$_3$), 3.33 (sept, 1H, C*H*), 4.67 (sept, 1H, C*H*), 6.20-8.30 (m, 20 H, Phenyl), 6.33 (s, 1H, H_5), 8.84 (s, 1H, H_5).

^{13}C {^{1}H} NMR (125MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 19.0 (CH*C*H$_3$), 20.6 (CH*C*H$_3$), 28.5 (*C*H), 30.5 (*C*$_H$),125.3 (C_5), 143.7 (*C*$_5$).

^{31}P {^{1}H} NMR (81MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 5 (d, 5 Hz), 21 (d, 5 Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^{m}/_{z}$ = 731.1 $[M\text{-}Cl]^+$, 694.1 $[M\text{-}2Cl]^+$.

$C_{36}H_{38}N_4P_2PdCl_2 \cdot H_2O$ (783.1): ber. C 55.1 H 5.1 N 7.1; gef. C 55.1 H 4.7 N 7.1.

4.4.2.2 Palladiumkomplexe der Bisphosphanliganden

(2-dimpe^{NMe})$PdCl_2$ (12)

0,049 g (0,13 mmol) $(PhCN)_2PdCl_2$ (**14**) und 0,055 g (0,13 mmol) 2-dimpe^{NMe} (**4**) werden separat in Dichlormethan gelöst und die Lösungen vereinigt. Nach 2 Stunden rühren bei RT wird mit Diethylether vollständig gefällt, filtriert, der gelbe Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,063 g (83%)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 3.02 (m, 4H, CH_2, br.), 3.81(s, 12H, NCH_3),

7.28 (s, 4H, H_4), 7.65 (s, 4H, H_5).

^{13}C {^1H} NMR (125MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 30.2 ((CH_2)$_2$), 35.7 (NCH_3), 128.5 (C_5), 130.9 (C_4), 133.2 (C_2).

^{31}P {^1H} NMR (81MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 36 (s).

MALDI TOF (DIT, CH_3CN, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 593.0 $[M+H]^+$, 557.0 $[M-Cl]^+$, 520.0 $[M-2Cl]^+$.

$C_{18}H_{24}N_8P_2PdCl_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ (727.98): ber. C 31.3 H 4.3 N 15.4; gef. C 31.2 H 4.3 N 15.4.

(5-dimpe^{NMe})$PdCl_2$ (13)

0,10 g (0,26 mmol) $(PhCN)_2PdCl_2$ (**14**) und 0,11 g (0,26 mmol) 5-dimpe^{NMe} (**8**) werden separat inert in Dichlormethan gelöst, die Lösungen vereinigt und 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird mit Diethylether vollständig gefällt, die überstehende Lösung abzentrifugiert, der gelbe Feststoff mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,14 g (0,24 mmol) (91%)

^1H-NMR (200 MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 2.85 (m, 4H, CH_2, br.), 3.67(s, 12H, NCH_3), 7.60 (s, 4H, H_4), 8.11 (s, 4H, H_2).

^{13}C {^1H} NMR (125MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 28.5 ((CH_2)$_2$), 34.6 (NCH_3), 142.9 (C_4), 146.6 (C_2).

^{31}P {^1H} NMR (81MHz, 296K, dmso-d_6): δ = 20 (s).

MALDI TOF (DIT, CH_3CN, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 592.9 $[M+H]^+$, 554.9 $[M-Cl]^+$, 519.9 $[M-2Cl]^+$. $C_{18}H_{24}N_8P_2PdCl_2 \cdot CHCl_3 \cdot Et_2O \cdot H_2O$ (801.00): ber. C 34.4 H 4.6 N 14.0; gef. C 34.1 H 4.6 N 14.2.

4.4.3 Rhodiumkomplexe des Bisphosphanliganden

$[(2\text{-dimpe}^{NMe})_2Rh_2Cl_2]Cl_2$ (37)

30 mg $[\{(CO)_2RhCl\}_2]$ (77 µmol) wurden zu einer Lösung des Liganden 2-dimpe^{NMe} (**4**) (63,9 mg, 154 µmol) in Chloroform (abs.) gegeben. Nachdem 1,5 Stunden bei RT gerührt wurde wird das Volumen auf $^1/_3$ eingeengt, mit n-Hexan gefällt und im Vakuum getrocknet. Mittels Diffusionskristallisation aus Ethanol/Tetrahydrofuran konnten Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 19 mg (21 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, 296K, MeOD-d_4): δ = 2.47 (m, 4H, CH_2, br.), 3.79(s, 12H, NCH_3, br.), 7.17 (s, 4H, H_{im}), 7.40 (s, 4H, H_{im}) 7.45 (s, 4H, H_{im}), 7.76 (s, 4H, H_{im}).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (125MHz, 296K, MeOD-d_4): δ = 25.0 ($(CH_2)_2$), 33.5 (NCH_3), 27.0 (C_{im}, 2 Signale), 129.3 (C_{im}), 130.2 (C_{im}).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (81MHz, 296K, MeOD-d_4): δ = 34 (d, J = 126Hz).

MALDI TOF (DIT, $CHCl_3$): $^m/_z$ = 1034.1 $[L_2Rh_2]^+$, 1069.1 $[L_2Rh_2Cl]^+$, 1104.1 $[L_2Rh_2Cl_2]^+$.

$C_{36}H_{48}N_{16}Cl_4P_4Rh_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ (1333.40): ber. C 33.3 H 4.4 N 16.8; gef. C 33.4 H 4.5 N 16.5.

IR (KBr): v/cm^{-1} 3395(s, broad), 3102 (m), 2956 (m), 1281 (m), 773 (m), 565 (s), 513 (m).

5 Literaturverzeichnis

(1) Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
(2) Strohmeier, W.; Müller, F.-J., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1967**, *100*, 2812–2821.
(3) Grotjahn, D. B., *Dalton Trans.* **2008**, 6497–6508.
(4) Grotjahn, D. B.; Gong, Y.; Zakharov, L.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 438–453.
(5) Newkome, G., *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067–2089.
(6) Newkome, G.; Hager, D., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 947–949.
(7) Newkome, G. R.; Evans, D. W.; Fronczek, F. R., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3500–3506.
(8) Zhang, Z.; Cheng, H., *Coordin. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 1–39.
(9) Flapper, J.; Wormald, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W.; Elsevier, C. J.; Kamer, P. C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4968–4976.
(10) Ullah, E.; Mcnulty, J.; Kennedy, C.; Robertson, A., *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4421–4424.
(11) Singer, R. A.; Dore, M.; Sieser, J. E.; Berliner, M. A., *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3727–3731.
(12) Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B., *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
(13) Grützmacher, H., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842.
(14) Braunstein, P.; Naud, F., *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, *40*, 680–699.
(15) Moldes, I.; la Encarnación, de, E.; Ros, J.; Alvarez-Larena, Á.; Piniella, J., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *566*, 165–174.
(16) Krampe, O.; Song, C. E.; Kläui, W., *Organometallics* **1993**, *12*, 4949–4954.
(17) Doherty, S.; Knight, J. G.; Betham, M., *Chem. Commun.* **2006**, 88–90.
(18) Drent, E.; Arnoldy, P.; Budzelaar, P., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 247–253.
(19) Drent, E.; Arnoldy, P.; Budzelaar, P., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 57–63.
(20) Dieck, H. A.; Heck, F. R., *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259–263.
(21) Heck, R. F.; Nolley, J. P., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
(22) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
(23) Allred, A. L., *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1961**, *17*, 215–221.
(24) Molnar, A., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2251–2320.
(25) Chinchilla, R.; Najera, C., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084–5121.
(26) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376.
(27) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
(28) Milstein, D.; Stille, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.

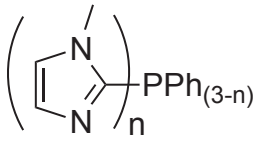
(29) Singh, U.; Strieter, E.; Blackmond, D.; Buchwald, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14104–14114.
(30) Grotjahn, D. B.; Gong, Y.; DiPasquale, A. G.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L., *Organometallics* **2006**, *25*, 5693–5695.
(31) Yurchenko, A. A.; Huryeva, A. N.; Zarudnitskii, E. V.; Marchenko, A. P.; Koidan, G. N.; Pinchuk, A. M., *Heteroat. Chem.* **2009**, *20*, 289–308.
(32) Tolmachev, A.; Yurchenko, A.; Merculov, A.; Semenova, M.; Zarudnitskii, E.; Ivanov, V.; Pinchuk, A., *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 585–597.
(33) Jalil, M.; Fujinami, S.; Nishikawa, H., *J. Chem. Soc. Dalton* **2001**, 1091–1098.
(34) Jalil, M. A.; Yamada, T.; Fujinami, S.; Honjo, T.; Nishikawa, H., *Polyhedron* **2001**, *20*, 627–633.
(35) Bell, R.; Lock, C.; Scholten, C.; Valliant, J., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 137–142.
(36) Gillespie, J. A.; Dodds, D. L.; Kamer, P. C. J., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2751–2764.
(37) Honaker, M.; Hovland, J.; Salvatore, N., *Curr. Org. Syn.* **2007**, *4*, 31–45.
(38) Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L.; Weinkauff, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952.
(39) Christen, H. R.; Vögtle, F., *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung*; 1st Ed.; Salle und Sauerländer: Frankfurt am Main, Aarau, Salzburg, 1990; Band II.
(40) Kunz, P. C.; Wetzel, C.; Bongartz, M.; Noffke, A. L.; Spingler, B., *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1891–1897.
(41) Wetzel, C.; Kunz, P. C.; Kassack, M. U.; Hamacher, A.; Böhler, P.; Wätjen, W.; Ott, I.; Rubbiani, R.; Spingler, B., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9212–9220.
(42) Wu, F. J.; Kurtz, D. M., Jr; Hagen, K. S.; Nyman, P. D.; Debrunner, P. G.; Vankai, V. A., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5174–5183.
(43) Curtis, N. J.; Brown, R. S., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4038–4040.
(44) Moore, S.; Whitesides, G., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1489–1493.
(45) Burt, R. J.; Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G. J., *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203–206.
(46) Huber, W. *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2011.
(47) Kunz, P. C.; Kassack, M. U.; Hamacher, A.; Spingler, B., *Dalton Trans.* **2009**, 7741–7747.
(48) Kunz, P. C.; Reiß, G. J.; Frank, W.; Kläui, W., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3945–3951.
(49) Kunz, P. C. *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2003.
(50) Kunz, P. C.; Huber, W.; Spingler, B., *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 105–110.
(51) Effenberger, F.; Roos, M.; Ahmad, R.; Krebs, A., *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1639–1650.

(52) Kluwer, A.; Ahmad, I.; Reek, J., *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2999–3001.
(53) Holden, K. G.; Mattson, M. N.; Cha, K. H.; Rapoport, H., *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5913–5918.
(54) Bowen, R.; Garner, A.; Berners-Price, S.; Jenkins, I.; Sue, R., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 181–184.
(55) Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T., *Chem. Lett.* **1983**, 927–928.
(56) Guram, A.; Rennels, R. A.; Buchwald, S., *Angew. Chem. Int. Edit.* **1995**, *34*, 1348–1350.
(57) Louie, J.; Hartwig, J. F., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609–3612.
(58) Schlummer, B.; Scholz, U., *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599–1626.
(59) Buchwald, S. L.; Guram, A., Massachusetts Institute of Technology, US 5576460 A, **1996**.
(60) Christmann, U.; Vilar, R., *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 366–374.
(61) Wolfe, J. P.; Buchwald, S., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6359–6362.
(62) Torborg, C. *Dissertation*, Universität Rostock, 2009.
(63) Buchwald, S.; Mauger, C.; Mignani, G.; Scholz, U., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23–39.
(64) Beckmann, U.; Süslüyan, D.; Kunz, P. C., *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2011**, *186*, 2061–2070.
(65) Cassar, L., *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257.
(66) Glaser, C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1869**, *2*, 422–424.
(67) Chinchilla, R.; Najera, C., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
(68) Torborg, C.; Huang, J.; Schulz, T.; Schaeffner, B.; Zapf, A.; Spannenberg, A.; Boerner, A.; Beller, M., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329–1336.
(69) Pu, Y.; Grieme, T.; Gupta, A.; Plata, D.; Bhatia, A.; Covart, M.; Ku, Y., *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 45–50.
(70) Mori, A.; Shimada, T.; Kondo, T.; Sekiguchi, A., *Synlett* **2001**, 649–651.
(71) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238.
(72) In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Claver, C., Eds.; Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moskau, 2002; 76–106.
(73) Gleich, D.; Schmid, R.; Herrmann, W., *Organometallics* **1998**, *17*, 2141–2143.
(74) Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E.; Kamer, P. C.; van Leeuwen, P. W.; Goubitz, K.; Fraanje, J., *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089.
(75) Rosales, M.; Gonzalez, Á.; Gonzalez, B.; Moratinos, C.; Perez, H.; Urdaneta, J.; Sanchez-Delgado, R., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3095–3098.
(76) McCleverty, J. A.; Wilkinson, G.; Lipson, L. G.; Maddox, M. L.; Kaesz, H. D., *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 84–86.
(77) Blackborow, J. R.; Daroda, R. J.; Wilkinson, G., *Coordin. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 17–38.

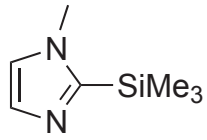
(78) Ahn, H.; Han, S.; Uhm, S.; Seok, W.; Lee, H.; Korneeva, G., *J. Mol. Catal. A-Chem* **1999**, *144*, 295–306.
(79) Lassaletta, J.; Fernandez, R.; Gasch, C.; Vazquez, J., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9143–9160.
(80) Rosales, M.; Arrieta, F.; Baricelli, P.; Gonzalez, Á.; González, B.; Guerrero, Y.; Moratinos, C.; Pacheco, I.; Pérez, H.; Urdaneta, J., *Catal. Lett.* **2008**, *126*, 367–370.
(81) Sanger, A. R., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 893–894.
(82) Sanger, A. R., *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 120–129.
(83) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 4 ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2005, 6–8.
(84) Snelders, D. J. M.; Siegler, M. A.; Chrzanowski, Von, L. S.; Spek, A. L.; Van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2588–2600.
(85) Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A., *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 758–760.
(86) Heaton, B. T.; Pidcock, A., *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 235–237.
(87) Sauerbrey, S.; Majhi, P. K.; Daniels, J.; Schnakenburg, G.; Brändle, G. M.; Scherer, K.; Streubel, R., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 793–799.
(88) Canty, A. J.; Minchin, N. J.; Engelhardt, L. M.; Skelton, B.; White, A. H., *J. Chem. Soc. Dalton* **1986**, 645–650.
(89) Schnebeck, R. D.; Randaccio, L.; Zangrando, E.; Lippert, B., *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37*, 119–121.
(90) Stang, P. J.; Olenyuk, B., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518.
(91) Fujita, M., *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417–425.
(92) Jain, V. K.; Kannan, S.; Tiekink, E. R. T., *J. Chem. Soc. Dalton* **1993**, 3625–3628.
(93) Goel, A. B.; Goel, Sarla; Vanderveer, D., *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, L9–L10.
(94) Minghetti, G.; Banditelli, G.; Bonati, F., *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 1851–1856.
(95) Sanger, A., *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1971–1976.
(96) Berthod, M.; Favre-Réguillon, A.; Mohamad, J.; Mignani, G.; Docherty, G.; Lemaire, M., *Synlett* **2007**, *2007*, 1545–1548.
(97) Al-Dulaymmi, M. F.; Hitchcock, P. B.; Richards, R. L., *Polyhedron* **1989**, *8*, 1876–1878.
(98) Al-Dulaymmi, M. F.; Hills, A.; Hitchcock, P. B.; Hughes, D. L.; Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 241–248.
(99) Jutzi, P.; Sakriss, W., *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2815–2824.
(100) Drew, D.; Doyle, J. R.; G, S. A., *Inorg. Syn.* **1990**, *28*, 346–349.
(101) Anderson, K.; Buchwald, S., *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 6173–6177.

6 Ausklapptafeln

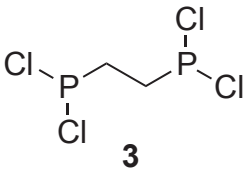
Ausklapptafel I



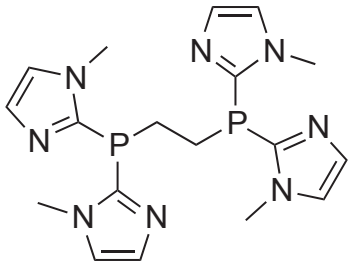
n = 1	2-mip^{NMe}	**1a**
n = 2	2-bip^{NMe}	**1b**
n = 3	2-tip^{NMe}	**1c**



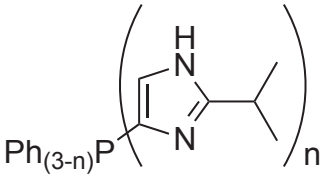
2



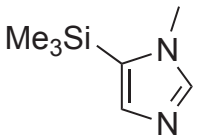
3



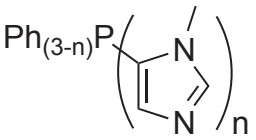
4



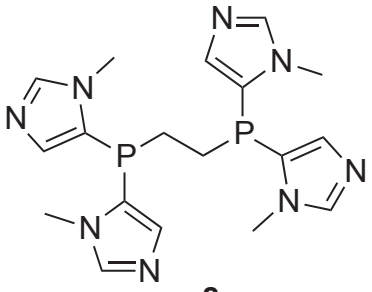
n = 1	4-mip^{iPr}	**5a**
n = 2	4-bip^{iPr}	**5b**
n = 3	4-tip^{iPr}	**5c**



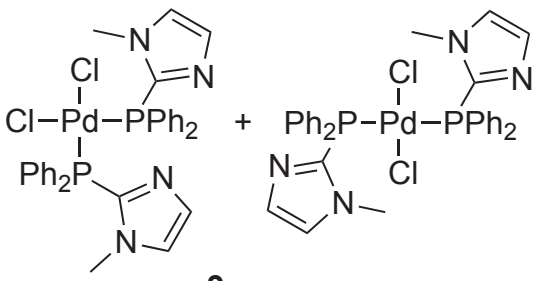
6



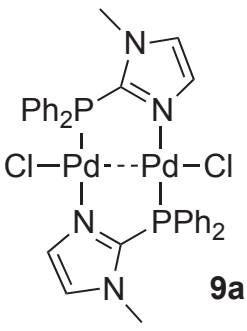
n = 1	5-mip^{NMe}	**7a**
n = 2	5-bip^{NMe}	**7b**
n = 3	5-tip^{NMe}	**7c**



8

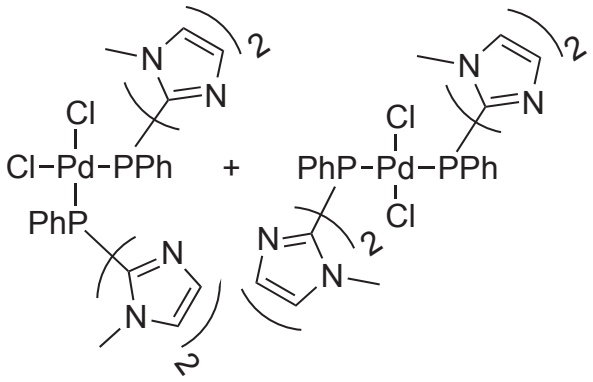


9

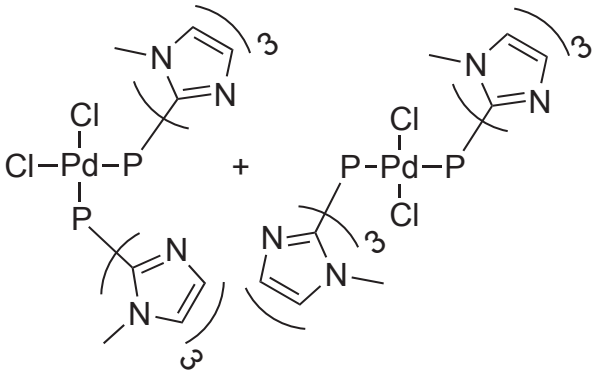


9a

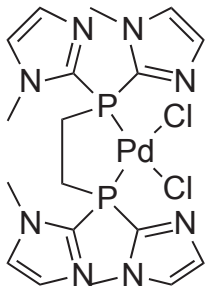
Ausklapptafel II



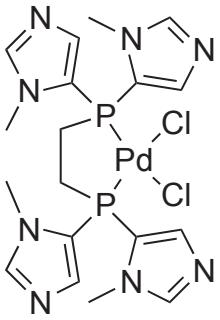
10



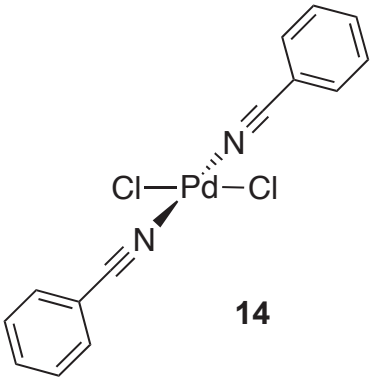
11



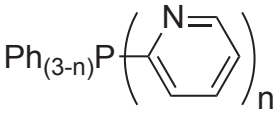
12



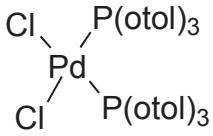
13



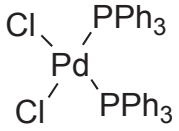
14



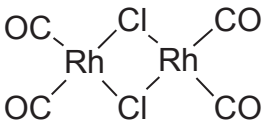
n = 1	**15**
n = 2	**16**
n = 3	**17**



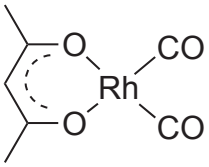
18



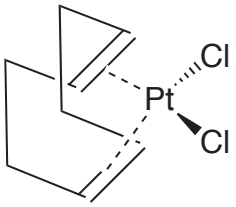
19



20

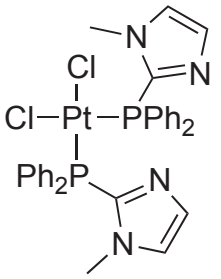


21

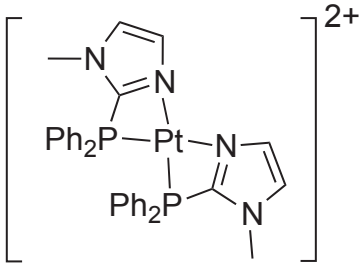


22

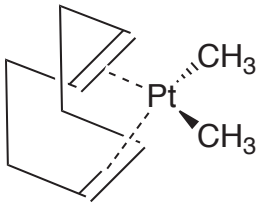
Ausklapptafel III



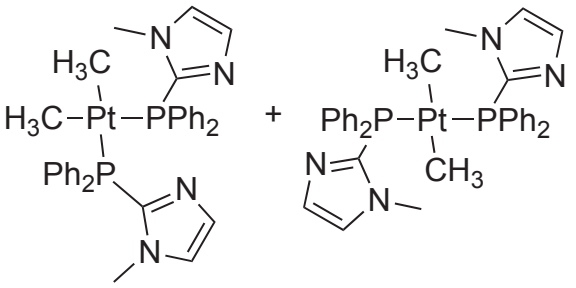
23



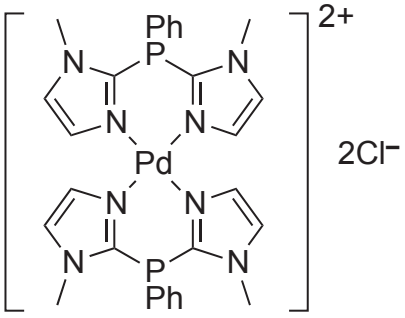
23a



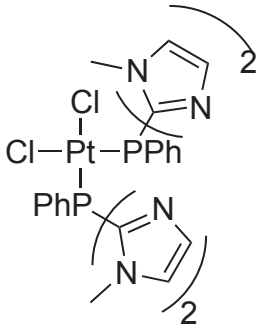
24



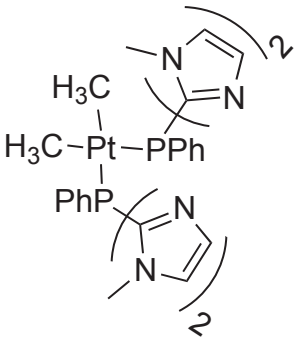
25



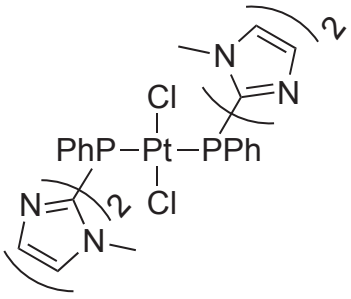
26



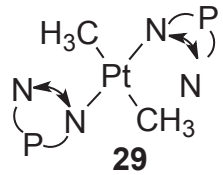
27



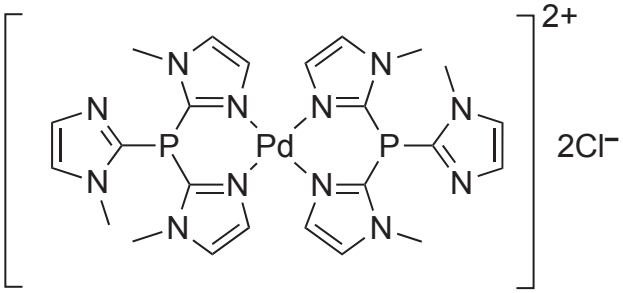
***cis*-28**



***trans*-28**

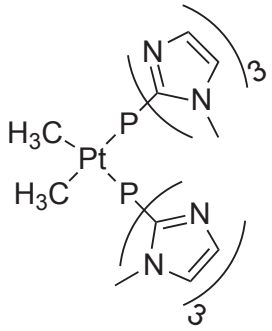


29

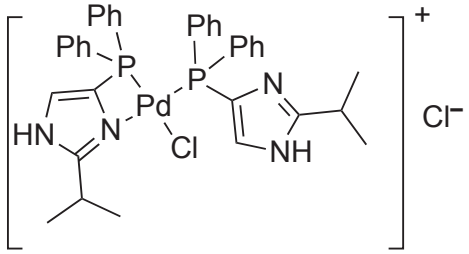


30

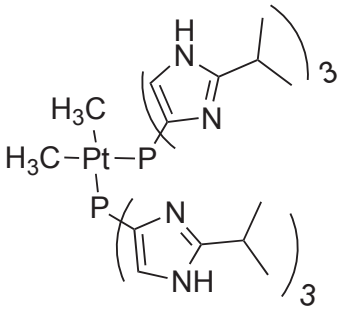
Ausklapptafel IV



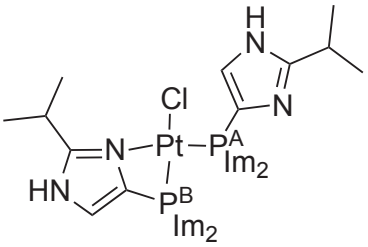
31



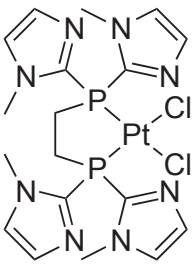
32



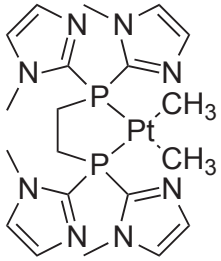
33



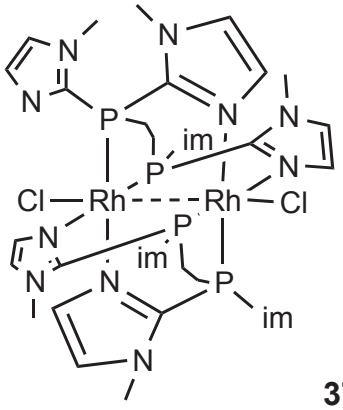
34



35



36



37

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation selbst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe. Ich habe bislang keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.