

Phosphidoverbrückte Platinmetallkomplexe mit chiral substituierten Diphosphanliganden

Systematische Synthese und strukturelle Betrachtungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Doktor der Naturwissenschaften

an der Naturwissenschaftlichen Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Stephan Dormeier

aus Tann / Eiberg

2001

Diese Arbeit wurde angeleitet von : Prof. Dr. Henri Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 03.07.2001

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Liefländer (Vorsitzender)

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. J. Sauer

Prof. Dr. N. Korber

Das Kolloquium fand am 26.07.2001 statt.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1998 bis Juni 2001 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

danke ich an dieser Stelle für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen,
die interessante Aufgabenstellung, für großzügige Freiheiten in der
Forschung und zahlreiche lehrreiche Diskussionen.

Für Monika und meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Phosphanliganden in der enantioselektiven Katalyse	3
2 Synthese der Liganden	9
2.1 Historische Entwicklung der Phosphanliganden	9
2.2 Darstellung des Ligandengrundkörpers	11
2.2.1 Die enantioselektive Synthese von 8-Phenyldeltacyclen	11
2.2.2 Synthese von 1,2-Bisphosphanylbenzol	14
2.2.3 Die radikalische P-H-Addition an C=C-Doppelbindungen	15
2.2.4 Synthese von P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclen-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (+) _{Dy} -HL	17
2.3 Problematik der Konfigurationsstabilität bei sekundären Phosphanen	22
2.4 Synthese tertiärer Phosphane ausgehend von (+) _{Dy} -HL	24
2.4.1 Synthese von (+) _{Dy} -L ¹	25
2.4.2 Synthese von (+) _{Dy} -L ² , (+) _{Dy} -L ³ und (+) _{Dy} -L ⁴	26
2.4.3 Synthese weiterer (+) _{Dy} -HL-Derivate	29
3 Synthese der Komplexe	30
3.1 Vorbemerkung	30
3.2 Nickelkomplexe	31
3.2.1 Synthese von ((+) _{Dy} -HL)NiBr ₂	31
3.2.2 Synthese von (S _P ,S _P)-[(+) _{Dy} -LNiBr] ₂ und (R _P ,R _P)-[(+) _{Dy} -LNiBr] ₂	33
3.2.3 Synthese von (+) _{Dy} -L ¹ NiBr ₂	35
3.2.4 Synthese von (+) _{Dy} -L ² NiBr ₂	36
3.2.5 Synthese von (+) _{Dy} -L ⁵ NiBr ₂	37
3.3 Platinmetallkomplexe	38
3.3.1 Synthese von ((-) _{Dy} -HL)PdCl ₂ und (R _P ,R _P)-[(-) _{Dy} -LPdCl] ₂	38
3.3.2 Synthese von ((+) _{Dy} -HL)PdCl ₂ und (S _P ,S _P)-[(+) _{Dy} -L ₂ Pd ₃ Cl ₄]	40

3.3.3 Synthese von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdCl]_2$	44
3.3.4 Synthese von $(R_P R_P)-[(+)_Dy-LPdCl]_2$	45
3.3.5 Synthese von $(R_P R_P)-[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$	46
3.3.6 Synthese von $((+)_Dy-HL)PdBr_2$, $(S_P S_P)-[(+)_Dy-L_2Pd_3Br_4]$ und $(R_P R_P)-[(+)_Dy-L_2Pd_3Br_4]$	48
3.3.7 Synthese von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdBr]_2$	50
3.3.8 Synthese von $((+)_Dy-HL)PdI_2$ und $(+)_Dy-L^7PdI_2$	51
3.3.9 Synthese von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdI]_2$	53
3.3.10 Synthese von $(+)_Dy-L^7PdCl_2$	54
3.3.11 Synthese von $(+)_Dy-L^8PdCl_2$	55
3.3.12 Synthese von $(+)_Dy-L^2PdCl_2$ und $(+)_Dy-L^2PdBr_2$	56
3.3.13 Synthese von $((+)_Dy-HL)PtCl_2$	58
3.3.14 Synthese von $[((+)_Dy-HL)_2Rh]Cl$ und $[((+)_Dy-HL)_2Rh]PF_6$	59
3.3.15 Synthese von $[Cp^*((+)_Dy-HL)Ru(NCCH_3)]PF_6$ und $[Cp^*((+)_Dy-HL)Ru(CNC(CH_3)_3)]PF_6$	61
3.3.16 Synthese von $[Cp^*((+)_Dy-HL)Ru(NCCH_3)]BF_4$	63

4 Strukturelle Betrachtungen.....64

4.1 Komplexe mit einem Diphosphanliganden.....	64
4.2 Komplexe mit zwei Diphosphanliganden.....	70
4.2.1 Strukturtypen zweikerniger Komplexe.....	70
4.2.2 NMR-spektroskopische Daten der phosphidoverbrückten Komplexe.....	72
4.2.3 Strukturelle Daten der zweikernigen Verbindungen.....	75
4.2.4 Strukturelle Daten der dreikernigen Verbindungen.....	79
4.3 Strukturen der zwei- und dreikernigen Komplexe.....	81
4.3.1 Struktur von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$	82
4.3.2 Struktur von $(R_P R_P)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$	83
4.3.3 Struktur von $(R_P R_P)-[(-)_Dy-LPdCl]_2$	84
4.3.4 Struktur von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdCl]_2$	85
4.3.5 Struktur von $(R_P R_P)-[(+)_Dy-LPdCl]_2$	86
4.3.6 Struktur von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdBr]_2$	87
4.3.7 Struktur von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-LPdI]_2$	88
4.3.8 Struktur von $(S_P S_P)-[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$	89

4.3.9 Struktur von $(R_p R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$	90
4.3.10 Struktur von $(S_p S_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$	91
4.3.11 Struktur von $(R_p R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$	92
5 Experimenteller Teil	93
5.1 Allgemeiner Teil.....	93
5.1.1 Arbeitsbedingungen.....	93
5.1.2 Analytik.....	94
5.2 Synthese der Liganden.....	95
5.2.1 (+)- bzw. (-)-8-Phenyldeltacyclen.....	95
5.2.2 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol.....	96
5.2.3 1,2-Bisphosphanylbenzol.....	97
5.2.4 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanyl- benzol $(+)\text{-Dy-HL}$	98
5.2.5 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-benzyl-1,2-bis- phosphanylbenzol $(+)\text{-Dy-L}^1$	99
5.2.6 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bis- phosphanylbenzol $(+)\text{-Dy-L}^2$	100
5.2.7 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-diphenylphosphan- benzyl-1,2-bisphosphanylbenzol $(+)\text{-Dy-L}^3$	101
5.2.8 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-6-bromhexyl-1,2-bis- phosphanylbenzol $(+)\text{-Dy-L}^5$	102
5.2.9 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-2-dimethoxymethyl- phenyl-1,2-bisphosphanylbenzol $(+)\text{-Dy-L}^6$	103
5.3 Synthese der Komplexe	104
5.3.1 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis- phosphanylbenzol]nickel(II) $((+)\text{-Dy-HL})\text{NiBr}_2$	104
5.3.2 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-benzyl-1,2-bis- phosphanylbenzol]nickel(II) $(+)\text{-Dy-L}^1\text{NiBr}_2$	105
5.3.3 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl- 1,2-bisphosphanylbenzol]nickel(II) $(+)\text{-Dy-L}^2\text{NiBr}_2$	106
5.3.4 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-6-bromhexyl- 1,2-bisphosphanylbenzol]nickel(II) $(+)\text{-Dy-L}^5\text{NiBr}_2$	107

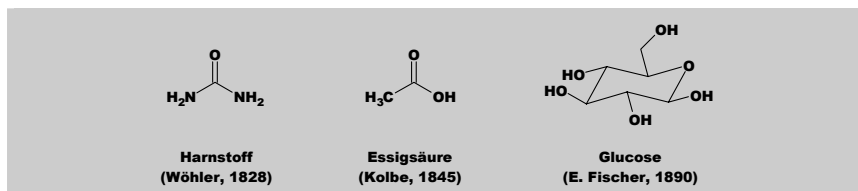
5.3.5 Bis {bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)-phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]nickel(II)} (<i>S_P</i> , <i>S_P</i>)-[(+) _{D_y} -LNiBr] ₂	108
5.3.6 Bis {bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)-phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]nickel(II)} (<i>R_P</i> , <i>R_P</i>)-[(+) _{D_y} -LNiBr] ₂	109
5.3.7 Dichloro[P,P,P'-tris((-)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II) ((-) _{D_y} -HL)PdCl ₂	110
5.3.8 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II) ((+) _{D_y} -HL)PdCl ₂	110
5.3.9 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II) ((+) _{D_y} -HL)PdBr ₂	112
5.3.10 Diiodo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II) ((+) _{D_y} -HL)PdI ₂	113
5.3.11 Diiodo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-chloro-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II) (+) _{D_y} -L ⁷ PdI ₂	114
5.3.12 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-chloro-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II) (+) _{D_y} -L ⁷ PdCl ₂	114
5.3.13 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-prop-2-en-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II) (+) _{D_y} -L ⁸ PdCl ₂	115
5.3.14 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II) (+) _{D_y} -L ² PdCl ₂	116
5.3.15 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II) (+) _{D_y} -L ² PdBr ₂	117
5.3.16 Bis {chloro- μ [(bis((-)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl((-)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]palladium(II)} (<i>R_P</i> , <i>R_P</i>)-[(-) _{D_y} -LPdCl] ₂	118
5.3.17 Bis {chloro- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]palladium(II)} (<i>S_P</i> , <i>S_P</i>)-[(+) _{D_y} -LPdCl] ₂	119
5.3.18 Bis {chloro- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]palladium(II)} (<i>R_P</i> , <i>R_P</i>)-[(+) _{D_y} -LPdCl] ₂	120

5.3.19 Bis {bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]palladium(II)} (S_P, S_P)-[(+) $_{Dy}$ -LPdBr] $_2$	121
5.3.20 Bis {iodo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]palladium(II)} (S_P, S_P)-[(+) $_{Dy}$ -LPdI] $_2$	122
5.3.21 Bis {chloro- μ (chloro)- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)-phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]-palladium(II)}palladium(II) (R_P, R_P)-[(+) $_{Dy}$ -L $_2$ Pd $_3$ Cl $_4$].....	123
5.3.22 Bis {bromo- μ (bromo)- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]-palladium(II)}palladium(II) (S_P, S_P)-[(+) $_{Dy}$ -L $_2$ Pd $_3$ Br $_4$].....	124
5.3.23 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bis-phosphanylbenzol]platin(II) ((+) $_{Dy}$ -HL)PtCl $_2$	124
5.3.24 Bis[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]rhodium(I)-chlorid [((+) $_{Dy}$ -HL) $_2$ Rh]Cl.....	126
5.3.25 Bis[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]rhodium(I)-hexafluorophosphat [((+) $_{Dy}$ -HL) $_2$ Rh]PF $_6$	126
5.3.26 {Pentamethylcyclopentadienyl[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]acetonitril} ruthenium(II)-hexafluorophosphat [Cp * ((+) $_{Dy}$ -HL)Ru(NCCH $_3$)]PF $_6$	127
5.3.27 {Pentamethylcyclopentadienyl[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]acetonitril} ruthenium(II)-tetrafluoroborat [Cp * ((+) $_{Dy}$ -HL)Ru(NCCH $_3$)]BF $_4$	128
6 Zusammenfassung	130
6.1 Allgemeines.....	130
6.2 Synthese der Liganden.....	130
6.3 Synthese und Struktur der Übergangsmetallkomplexe.....	132
7 Anhang	135
7.1 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen.....	135
7.1.1 Röntgenstrukturdaten von (+) $_{Dy}$ -HL.....	135

7.1.2 Röntgenstrukturdaten von $(-)\text{Dy-HL}$	136
7.1.3 Röntgenstrukturdaten von $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$	136
7.1.4 Röntgenstrukturdaten von $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdI}_2$	137
7.1.5 Röntgenstrukturdaten von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$	137
7.1.6 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$	138
7.1.7 Röntgenstrukturdaten von $(R_P R_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$	139
7.1.8 Röntgenstrukturdaten von $(R_P R_P)-[(-)\text{Dy-LPdCl}]_2$	139
7.1.9 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$	140
7.1.10 Röntgenstrukturdaten von $(R_P R_P)-[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$	140
7.1.11 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$	141
7.1.12 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-LPdI}]_2$	142
7.1.13 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$	142
7.1.14 Röntgenstrukturdaten von $(R_P R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$	143
7.1.15 Röntgenstrukturdaten von $(R_P R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$	143
7.1.16 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$	144
8 Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

Die Chemie der Naturstoffe ist eines der faszinierendsten Themengebiete der heutigen Zeit. Bereits 1828 wurde Wöhler mit der Synthese von Harnstoff (durch Erhitzen von Ammoniumisocyanat) zum Begründer der Totalsynthese von Naturstoffen.^[1] Dieser „bewusste“ Aufbau war das erste Beispiel für die Umwandlung einer anorganischen Substanz in ein organisches Molekül. Die Darstellung von Essigsäure (aus elementarem Kohlenstoff, Kolbe 1845), Alizarin (Graebe, Liebermann 1869) und Indigo (Baeyer 1878) begründeten den Aufstieg der deutschen Farbenindustrie.^[2,3,4] Die nach Harnstoff wohl bedeutendste Entwicklung gelang Emil Fischer 1890 mit dem Aufbau von Glucose.^[5] Mit seinen Stereozentren symbolisiert Glucose den Stand der Synthesekunst am Ende des 19. Jahrhunderts (Schema 1).

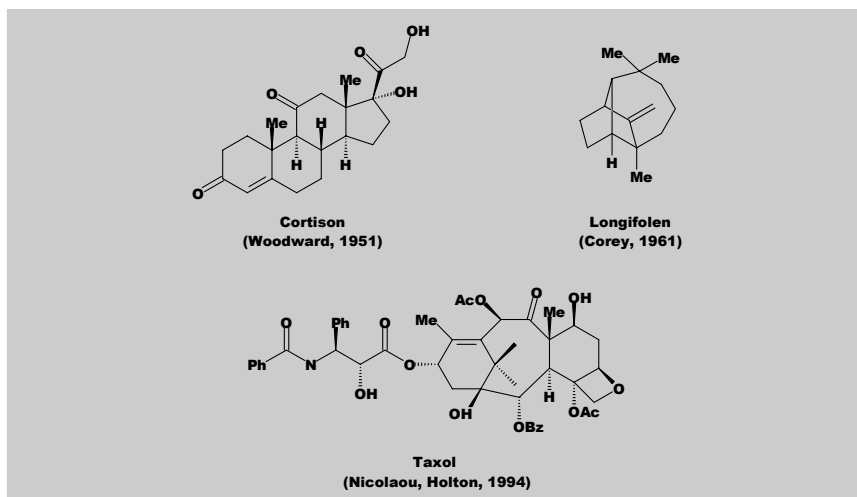


Schema 1:

Meilensteine in der Totalsynthese des 19. Jahrhunderts.

Das 20. Jahrhundert lieferte in beeindruckender Geschwindigkeit und Dichte neue wissenschaftliche und technologische Errungenschaften. Vor allem die Erschließung des Grundstoffs Erdöl trieb die Möglichkeiten in nicht vorhersehbare Höhen. In der organischen Chemie kristallisierte sich immer stärker die Darstellung komplexer Naturstoffe als Hauptantrieb neuer Entwicklungen heraus. Waren die Reaktionen im 19. Jahrhundert verhältnismäßig einfach und meist auf benzoide Verbindungen beschränkt, lieferte das folgende Jahrhundert vielfach komplexere Verbindungstypen und teils gewagte Synthesestrategien. Einige bemerkenswerte Erfolge der Vorkriegszeit stellen Tropinon (Robinson 1917) und Hämin (H. Fischer 1929) dar.^[6,7] In der Nachkriegszeit trieben vor allem Che-

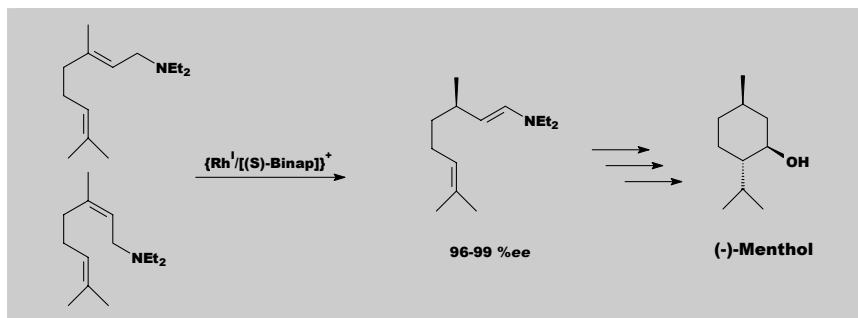
miker wie Woodward und Corey diesen beeindruckenden Zweig der organischen Chemie in großen Schritten voran. Der größte Fortschritt in Woodwards Überlegungen zeigte sich durch die Einführung der stereochemischen Kontrolle und seiner bewussten Bezugnahme auf ablaufende Mechanismen. Produkte seiner genialen Reaktionsabläufe waren - um nur einige wichtige zu nennen - Moleküle wie Cortison (1951), Vitamin B₁₂ (1973, zusammen mit Eschenmoser) und Erythromycin A (1981).^[8,9,10] Corey baute auf Woodwards Errungenschaften auf und ging noch einen Schritt weiter. Mit der Synthese von Longifolen führte er 1961 offiziell den Begriff der retrochemischen Analyse ein.^[11] Diese erlaubte die Darstellung ungewöhnlicher Moleküle wie Glycinoeclepin A (1990) oder Neotripterifordin (1997).^[12,13] Seit den späten 80er Jahren spielen diese Verfahren in der Medizin und Biologie eine immer größere Rolle. Im Rahmen dieser Entwicklung gelang die Darstellung klinisch bedeutender Substanzen wie Taxol, welches nahezu gleichzeitig von Nicolaou und Holton (1994) beschrieben wurde (Schema 2).^[14,15]



Schema 2:
Komplexe Produkte moderner Totalsynthesen.

Neben üblichen organisch-chemischen Reaktionstypen werden zunehmend neue Verfahrenstechniken genutzt. Sowohl Substanzen mit Heteroatomen (Stickstoff, Phosphor, Bor, Schwefel und Silicium) als auch metallorganische Reagenzien und Katalysatoren wurden in immer größerem Maßstab eingesetzt. Die Entdeckung neuer metallinduzierter Prozesse

in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts vereinfacht in eindrucksvoller Weise die Naturstoffsynthese. Zu den bedeutendsten katalytischen Verfahren, die auch den Sprung zur industriellen Anwendung geschafft haben, gehören die palladiumkatalysierten Reaktionen zur C-C-Verknüpfung (Heck-Reaktion) und die Olefinmetathese.^[16,17] Betrachtet man die Entwicklung der stereochemischen Steuerung, zeigt ein Blick auf das 20. Jahrhundert deren beachtliche Fortschritte. Durch die asymmetrische Synthese konnten die klassischen Methoden zur Enantiomerentrennung durch neuartige stereoselektive ersetzt werden. Industriell etablierte Prozesse wie die Darstellung von Menthol (Takasago, Schema 3) oder L-Dopa (Knowles, Monsanto) verwenden Rhodiumkatalysatoren mit chiralen Phosphanliganden und zeigen eindrucksvoll, weshalb bei Naturstoffsynthesen meist nicht mehr auf metallorganische Verbindungen verzichtet werden kann.^[18,19,20]



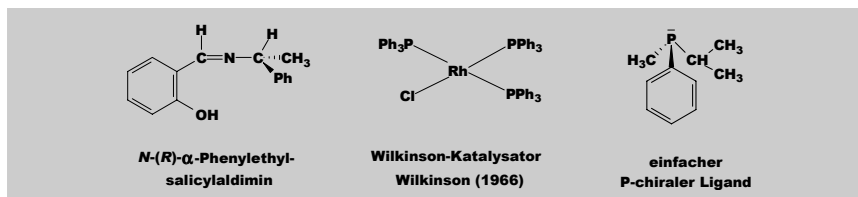
Schema 3:
Takasago-Prozess, Schlüsselschritt zur Darstellung von (-)-Menthol.

1.1 Phosphanliganden in der enantioselektiven Katalyse

Heutzutage spielen katalytische Verfahren vor allem in der organischen Synthese eine herausragende Rolle. Speziell die Organometall-Chemie liefert einen erheblichen Beitrag zum besseren Verständnis.^[21] Eines der Hauptziele der modernen Organik ist die Selektivität, wobei die absolute Konfiguration eindeutig im Vordergrund steht.^[22] Ebenso bedeutsam sind die Reaktivität und Produktivität, wenn ein Verfahren effizient und wirtschaftlich gestaltet werden soll. Ein brauchbares System sollte neben einer hohen Umsatzzahl ($\text{mol}_{\text{Produkt}}/\text{mol}_{\text{Katalysator}}$) auch eine hohe Umsatzfrequenz ($\text{Umsatzzahl}/\text{Zeit}$) aufweisen. Neben diesen eher theoretischen Faktoren ist auf eine einfache und experimentell

sichere Durchführbarkeit genau so zu achten, wie auf ökologisch verträgliche Rahmenbedingungen. Diese Anforderungen können nur durch das Ausarbeiten geeigneter Katalysatoren und Reaktionsbedingungen erreicht werden, was ein weitgehendes Verständnis des Ablaufs voraussetzt. Trotz all dieser hochgreifenden Ansätze beruht die Entdeckung leistungsfähiger Katalysen immer noch hauptsächlich auf von Intuition geprägten Synthesen, auch wenn diesen durchaus ein breites chemisches Verständnis zugrunde gelegt werden kann. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, dass die meisten überzeugenden Systeme eher optimierte Derivate bereits bekannter Vorläufer, als wirkliche Neuentwicklungen darstellen. Bei der Synthese von chiralen Stoffen ist ein immer stärker werdender Einfluss asymmetrischer Parameter zu beobachten. Besonders häufig werden Platinmetalle als zentrale Einheit verwendet. Oft erfüllen Phosphane die Anforderungen, die an brauchbare Liganden gestellt werden.

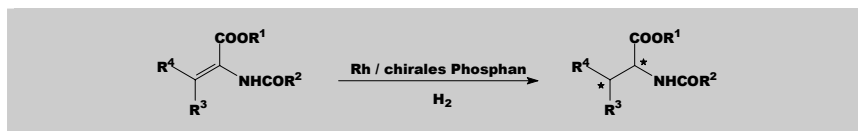
Eine der Hauptaufgaben der modernen organischen Chemie ist die Gewinnung enantiomerenreiner Stoffe. Dies ist sowohl für die Nahrungsmittelindustrie, man denke nur an Zuckeraustauschstoffe und Aromastoffe, als auch für die Pharmaindustrie von existenzieller Bedeutung. Am einfachsten ist es sich aus einem natürlichen Reservoir, dem sogenannten „chiral pool“, zu bedienen. Hierbei handelt es sich meist um Aminosäuren und Zucker. Dies wird im industriellen Maßstab beispielsweise bei der Herstellung eines enantiomerenreinen Phenoxypfansäureherbizids (Hoechst-Prozess) genutzt.^[23] Eine zweite Methode ist die Trennung von Racematen durch Diastereomerenbildung, welche vor allem von der Pharmaindustrie genutzt wird. Etwa 65 % aller enantiomerenreinen Arzneimittel werden auf diese Weise gewonnen. Die jüngste und gleichzeitig eleganteste Methode stellt jedoch die asymmetrische Katalyse dar.^[24] Hierbei nutzt man den Vorteil, mit wenig chiraler Information ein Maximum an Enantiomerenüberschuss (ee = enantiomeric excess) zu erhalten. Dies mindert vor allem die finanzielle Belastung erheblich. Den Anfang machte Noyori 1966 mit der ersten enantioselektiv durchgeführten Cyclopropanierung von Olefinen (mit Diazoessigester, *N*-(*R*)- α -Phenylethylsalicylaldimin und einem Cu-Katalysator mit 6 %ee).^[25] Im gleichen Jahr gelang Wilkinson mit dem noch achiralen Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid als Katalysator erstmals die Hydrierung von C=C-Doppelbindungen mit molekularem Wasserstoff bei Atmosphärendruck.^[26] Horner und Knowles bauten 1968 auf diesen Forschungsergebnissen auf, indem sie den achiralen Wilkinson-Katalysator mit chiralen Phosphanliganden modifizierten (Schema 4).^[27,28]



Schema 4:

Wilkinson-Katalysator (mitte). Links und rechts sind wichtige Liganden aus den Anfängen der asymmetrischen Katalyse abgebildet.

Trotz schlechter, aber reproduzierbarer, optischer Induktionen ($\sim 15\%$ ee) und einer verlustreichen Phosphandarstellung rief diese erste enantioselektive Hydrierung von Olefinen weltweites Interesse hervor. Die Erzeugung chiraler tertiärer Kohlenstoffverbindungen durch Hydrierung gehört zweifelsfrei zu den wichtigen Reaktionen der Organischen Chemie (Schema 5).

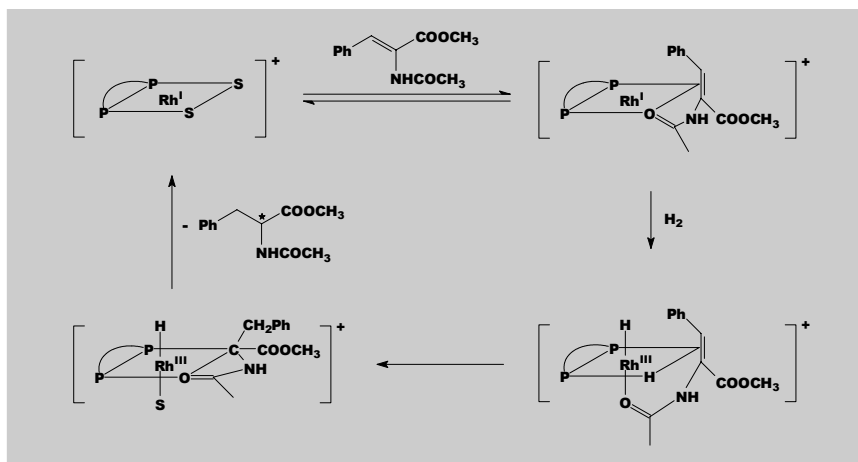


Schema 5:

Allgemeines Schema einer rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung.

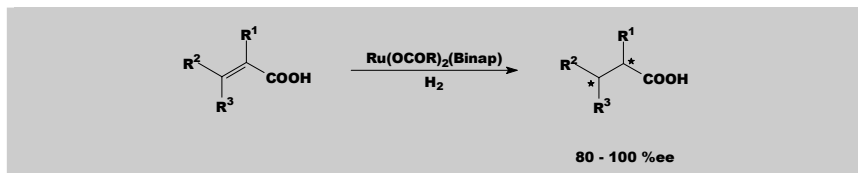
Die Erkenntnis, dass nicht notwendigerweise der Phosphor Träger der Chiralität sein muss, sondern diese auch in den Substituenten verankert sein kann, führte unter Zuhilfenahme von Bausteinen des „chiral pool“ zu einer Fülle von neuen Phosphanliganden. Ein erster Durchbruch gelang Morrison 1971 mit Neomenthyldiphenylphosphan.^[29] Einer der erfolgreichsten, nach diesem Muster synthetisierten Liganden ist das 1971 von Kagan entwickelte Diop.^[30,31] Mittels eines Rhodium-Diop-Komplexes konnten die Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von *Z*- α -*N*-Acetamidozimtsäure auf 81 %ee gesteigert werden.^[32] Der Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung wurde ausführlich am Beispiel des prochiralen Ethyl- bzw. Methyl-(*Z*)-acetamidozimtsäureesters untersucht. In Schema 6 ist der postulierte Mechanismus abgebildet. Dabei wird durch eine oxidative Addition von Wasserstoff am Rhodium eine oktaedrische Zwischenstufe erreicht. Wird ein chiraler Katalysator mit C_2 -Symmetrie verwendet, kann der das Substrat enthaltende Komplex in zwei diastereomeren Formen entstehen. Der Grund hierfür liegt an der Art der Koordination des Olefins (si- bzw. re-Seite).^[33] Diese neue Generation von zweizäh-

nigen, im „back bone“ chiralen Diphosphanliganden zeigte wesentlich bessere Induktionen als alle bisher bekannten einzähnigen Phosphanliganden. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden mehr als zweitausend Liganden dieses Typs beschrieben und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Trotz der großen Entfernung der Chiralität vom eigentlichen Katalysezentrum ergaben sie in der Hydrierung von *Z*- α -*N*-Acetamidozimtsäure nahezu vollkommene Enantioselektivität.^[34,35] Die chirale Information wird dabei über die Anordnung der Phenylringe der Diphenylphosphaneinheiten induziert.



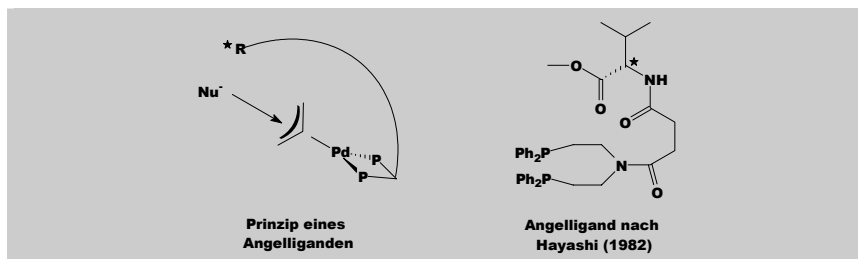
Schema 6:
Postulierter Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung.

Neben Rhodiumkatalysatoren werden auch Rutheniumverbindungen für die hoch enantioselektive Hydrierung von substituierten Acrylsäuren verwendet. Ein Beispiel ist der Ru(II)-dicarboxylat/Binap-Katalysator in Schema 7.



Schema 7:
Schema einer rutheniumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung.

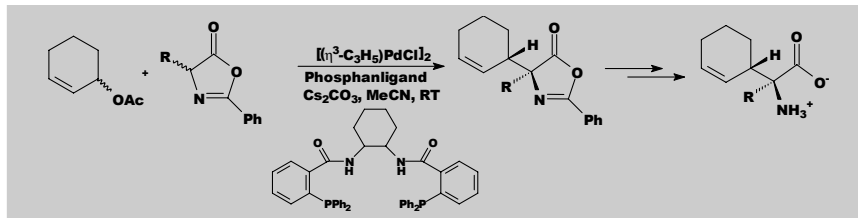
Trotz dieser beeindruckenden Ergebnisse lieferte diese Art von Liganden bei anderen katalytischen Verfahren, wie der palladiumkatalysierten Allylierung von 1,5-Dimethylbarbitursäure mit Allylacetat, keinerlei Selektivität.^[36] Der Grund hierfür liegt an der Position des gebildeten Chiralitätszentrums. Es entsteht nicht am gebundenen Allylsubstrat, sondern am Nukleophil, das auf der dem Liganden gegenüberliegenden Seite angreift. Die chirale Information ist deshalb zu weit vom eigentlichen Zentrum der Reaktion entfernt. Die palladiumkatalysierte Allylierung wandelt sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Synthesemethode der heutigen Zeit. So entstanden bisher über 100 hoch wirksame Systeme für allylische Alkylierungen.^[37] Bedingt durch die spektakulären Ergebnisse und ein immer besseres Verständnis der ablaufenden Schritte, wurden andere enantioselektive Reaktionen mit Palladiumkatalysatoren etwas in den Schatten gestellt,^[38] obwohl sich etwa die asymmetrische Variante der Heck-Reaktion zu einem bemerkenswerten Instrument beim Aufbau von komplexen organischen Strukturen entwickelt.^[39] Einen ersten Ansatz zur Behebung des Nachteils einer zu großen Entfernung der chiralen Information vom eigentlichen Katalysezentrum lieferte Hayashi 1982 mit seinen „Angelliganden“ (Schema 8).^[40,41]



Schema 8:
Wirkungsprinzip und Beispiel eines Angelliganden.

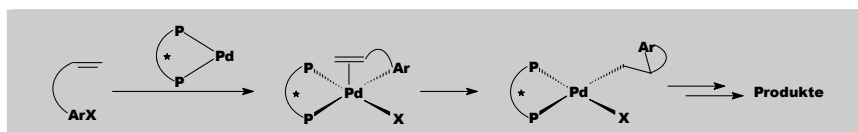
Hier befestigt man an einer achiralen Phosphorchelateinheit einen langen Seitenarm, an dessen Ende die chirale Information sitzt. Dieser „Angelhaken“ soll das angreifende Nukleophil erkennen und entsprechend vororientieren. Die Anordnung, bei der ein flexibler Anker über das Palladium hinweggreift, stellt die unwahrscheinlichste Konformation dar. Sie müsste durch starke Wechselwirkungen zwischen der chiralen Einheit und dem Nukleophil stabilisiert werden. Der Grund für die geringen Enantiomerenüberschüsse liegt vermutlich in zu schwachen Wechselwirkungen.^[33] Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse von B.M. Trost sprechen von einer neuen Art der chiralen Beeinflussung.^[42] Sein

moderner Zugang zu optisch aktiven α -alkylierten Aminosäuren basiert auf dem „chiral pocket“-Konzept. Das angreifende Nukleophil passt in die von einem Diphosphan und einem (η^3 -Allyl)palladium-Komplex erzeugte chirale Tasche. Dadurch wird die Bildung von neuen Stereozentren, sowohl im Allyl- als auch im Nukleophilteil, wirkungsvoll kontrolliert.^[43]



Schema 9:
Beispiel für das „chiral pocket“-Konzept von Trost.

Neuere Arbeiten von Overman et al. konzentrierten sich in letzter Zeit auf die Erklärung des Mechanismus der intramolekularen palladiumkatalysierten Cycloarylierung. Dabei beobachteten sie bei der Verwendung von chiralen Diphosphanliganden eine erhebliche Enantioselektivitätsverbesserung von 43 %ee auf 95 %ee. Dies würde für einen Mechanismus sprechen, in dem keine Phosphandissoziation an den Elementarschritten beteiligt ist.^[44]



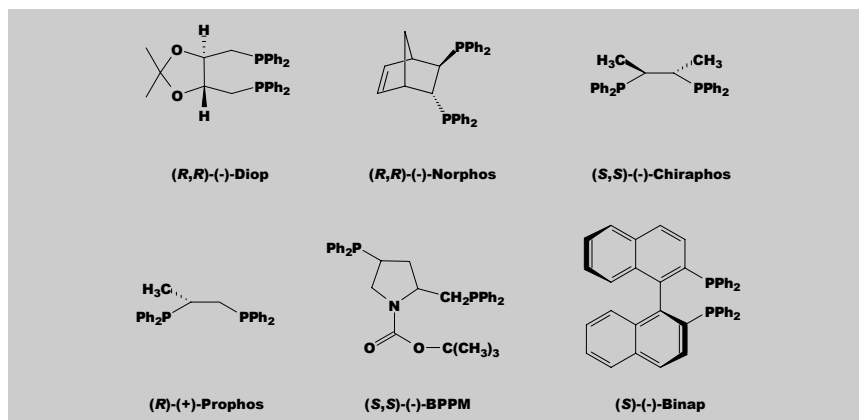
Schema 10:
Mechanismus der intramolekularen Cycloarylierung.

Zusätzlich ist die Anwesenheit freier Halogenidionen einer der entscheidenden Faktoren für die hohe Enantioselektivität. Overman postulierte für diese Cycloarylierung die Bildung eines neutralen, pentakoordinierten Palladiumkomplexes im Übergangszustand (Schema 10). Dabei ist das Iodid (bzw. Triflat) an das Palladiumzentrum gebunden.^[45] Komplexere allylische Substitutionen dieser Art werden in Zukunft sicher an Interesse gewinnen. An diesen historischen und modernen Beispielen enantioselektiver Reaktionen sieht man die große Wirkungsbreite von Platinmetallkatalysatoren, die Phosphane als steuernde Einheiten tragen.

2 Synthese der Liganden

2.1 Historische Entwicklung der Phosphanliganden

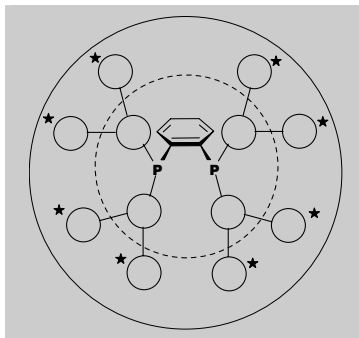
Neben dem Aufbau neuer, effektiver Liganden zählt heute vor allem das „ligand tuning“ zu den großen Herausforderungen des präparativ arbeitenden Chemikers. Die in der modernen asymmetrischen Synthese verwendeten Phosphanliganden tragen höchstens noch die Grundgerüste ihrer „Ur-Väter“. Mit den von Wilkinson und den nachfolgenden Forschern verwendeten einfachen, meist einzähnigen Phosphanen sind sie nicht zu vergleichen. 1971 lieferte Kagan mit Diop das erste, nahezu universell einsetzbare, zweizähnige Phosphan. Aufbauend auf diesem neuartigen Konzept mit chiralem „back bone“ wurden zahlreiche neue Verbindungen entwickelt (Schema 11).



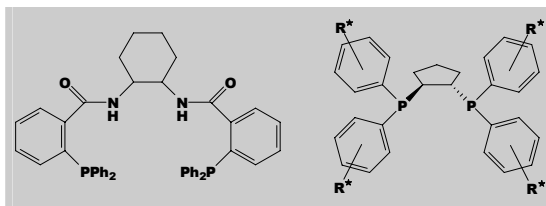
Schema 11:
Wichtige Chelatliganden in der modernen enantioselektiven Katalyse.

Durch Variation von funktionellen Gruppen oder der Aryl- bzw. Alkylgruppen am Phosphor wurde eine große Zahl verwandter Systeme bereits bekannter, gut funktionierender Liganden und Katalysatoren geschaffen.^[22] Eine gezielte Änderung des Zusammenspiels

von sterischen und elektronischen Effekten sowie die Modifikation der Parameter Temperatur, Zeit, Druck und Lösungsmittel können sich ebenfalls positiv auf Aktivität, Regio- und Enantioselektivität auswirken. Die Arbeiten von Hayashi zeigten trotz bescheidener optischer Induktion neue Wege auf. Das Problem bei der Verwendung von Angelliganden ist es, die „Angel“ in Richtung des Substrats zu zwingen. Dies könnte umgangen werden, wenn der Ligand einen dreidimensionalen chiralen Raum (wie im „chiral pocket“-Prinzip von Trost) aufspannen würde, sodass ein gewisser Teil auch das katalytisch aktive Zentrum umspannen muss. Die Chiralität sollte daher vom „back bone“ weg in die Ligandenperipherie verschoben werden. Ein in dieses Schema passender, neuer Ligandentyp wurde vor einiger Zeit in unserer Arbeitsgruppe entwickelt.^[46] Diese nach dem Schalenmodell (Schema 12) expandierten Phosphane sollten vor allem in der palladiumkatalysierten Allylierung von Barbitursäurederivaten neue Wege eröffnen.^[47] Schon früh erkannte man, dass der Einfluss der bekannten chiralen Liganden (z.B. Diop) zu gering ist, um derartige Reaktionen selektiv zu steuern. Durch die Verwendung von expandierten Liganden, die eine bindende Phosphorchelateinheit und weitgreifende Seitenketten mit chiraler Information enthalten, sollten höhere optische Induktionen erzielt werden. In den bisherigen Untersuchungen dieser neuen Klasse wurden Verbindungen synthetisiert, die lediglich in der zweiten Schale Asymmetriezentren enthielten. Deren Einfluss auf verschiedene enantioselektive Katalysesysteme war nicht ausreichend.^[36,48] Neue Strategien verwenden Diphosphanliganden mit chiralen Substituenten im zentralen Bereich. Beispiele hierfür sind das von Trost entwickelte „chiral pocket“-Phosphan oder die 1,2-Bisphosphanylcyclopentan-Derivate, die in unserer Arbeits-



Schema 12:
Schalenmodell: Die Diphosphate besitzen eine achirale erste Schale. Erst in der zweiten Ebene sind chirale Einheiten enthalten.



Schema 13:
Moderne Phosphanliganden.

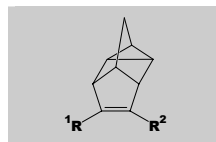
gruppe entwickelt wurden (Schema 13).^[49] Durch das Fehlen der inneren, achiralen Schale verkleinert sich zwar der Wirkungsradius der Moleküle, aber im Gegenzug ist es möglich, chirale Taschen aufzuspannen, die eine chirale Beeinflussung des angreifenden Substrats bewirken könnten. Dies würde zu einer bevorzugten Angriffsrichtung führen, was wiederum einen höheren Enantiomerenüberschuss zur Folge hätte.

Bei den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Liganden handelt es sich um zweizählige Chelatphosphane, deren Phosphoratome orthoständig über einen Phenylring verknüpft sind. Diese 1,2-Stellung erlaubt bei der Kopplung an Metalle die Ausbildung eines Chelatfünfrings, der neben dem Sechsring die stabilsten Komplexe ergibt. Als optisch aktive Substituenten dienen 9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Reste. 8-Phenyldeltacyclen kann nahezu enantiomerenrein (98 %ee) mittels einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion aus Norborna-2,5-dien und Phenylacetylen gewonnen werden. 1,2-Bisphosphanylbenzol wird aus 1,2-Dichlorbenzol und Trimethylphosphit mit anschließender Reduktion zum primären Phosphan hergestellt. Die beiden Edukte werden radikalisch zu P,P,P'-Tris(9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol umgesetzt. Das Grundgerüst besitzt neben drei chiralen Deltacyclanresten noch eine reaktive P-H-Bindung, die sich hervorragend zur Derivatisierung eignet. Diesem Molekül gilt besonderes Augenmerk, da es sich hier um die Stammverbindung einer Reihe von möglichen Liganden handelt. Eine eingehende Untersuchung bezüglich seiner Komplexbildungseigenschaften sollte Erkenntnisse über die gesamte Verbindungsklasse liefern.

2.2 Darstellung des Ligandengrundkörpers

2.2.1 Die enantioselektive Synthese von 8-Phenyldeltacyclen

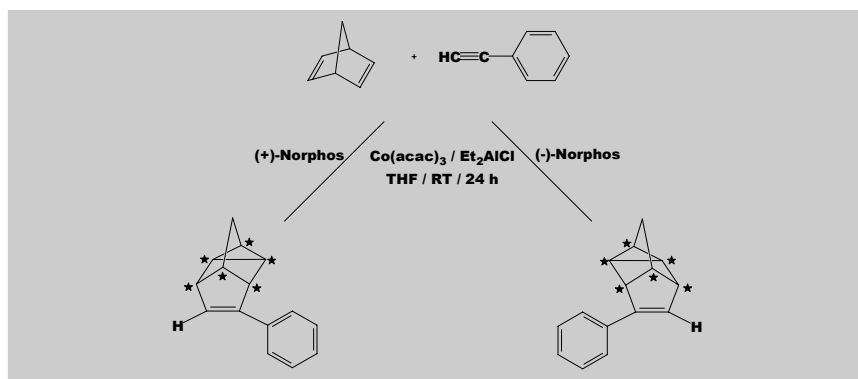
Norborna-2,5-dien kann mit Alkinen neben zahlreichen anderen Reaktionen auch eine [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion eingehen. Dabei entstehen in meist guter Ausbeute Deltacyclene (Schema 14). Eine rein thermische Umsetzung gelingt jedoch nur mit Acetylenen, die stark elektronenziehende Substituenten tragen (z.B. $-\text{NO}_2$).^[50] Um reaktionsträgere Acetylene für diese Art von Reaktion zugänglich zu machen, wurden übergangsmetallkatalysierte Synthesewege getestet. Es zeigte sich, dass bei Verwendung von Cobalt-



Schema 14:
Disubstituiertes
Deltacyclen.

Phosphankomplexen als Katalysatoren die besten Resultate erzielt werden können. Drei Systeme scheinen beachtenswert:

- Bereits 1978 entwickelte die Arbeitsgruppe um Lyons eine brauchbare Vorschrift zur Umwandlung terminaler Acetylene in Deltacyclene.^[51] Dies geschah mit einem Cobalt(III)-acetylacetonat-Katalysator, einem Phosphanliganden und Diethylaluminiumchlorid als Reduktionsmittel. Als reaktive Spezies wurde eine Cobalt(I)-Verbindung postuliert. Bei einem Katalysator/Substratverhältnis von 1/500 wurden in zwölf Stunden (bei Raumtemperatur) Ausbeuten von 80–100 % erreicht. 10 Jahre später ging man dazu über, das zuvor verwendete achirale Triphenylphosphan durch chirale Phosphane zu ersetzen. Eine anschließende, eingehendere Untersuchung zeigte, dass Norphos als Phosphaneinheit in Kombination mit THF als Lösungsmittel die besten Ergebnisse liefert (> 98 %ee).^[52] Diese Synthese funktioniert jedoch nur bei terminalen Acetylenen mit unsubstituierten Alkyl- bzw. Arylresten.
- Eine chinesische Arbeitsgruppe entwickelte 1991 ein neues Katalysesystem ($\text{CoI}_2/\text{Zn}/\text{PPh}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) mit dem erstmals die katalytische Deltacyclenbildung mit substituierten Acetylenen gelang.^[53] Buono ersetzte später das achirale Triphenylphosphan durch chirale Phosphane und erreichte damit Enantiomerenüberschüsse von > 97 %.^[54]
- Zuletzt sollen die Arbeiten von Binger und Albus erwähnt werden, die eine Deltacyclenbildung ohne den Einsatz eines Reduktionsmittels vorstellten.^[55]

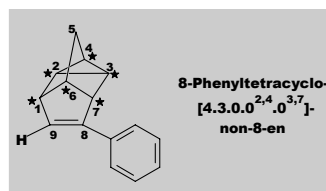


Schema 15:

Enantioselektive Darstellung von 8-Phenyldeltacyclen (markierte Kohlenstoffatome chiral).

Das in dieser Arbeit verwendete 8-Phenyldeltacyclen wurde ausschließlich mit dem Katalysesystem „Co(acac)₃/Norphos/Et₂AlCl/THF“ (Methode 1) hergestellt.^[56] Mit diesen Substanzen wird in 24 Stunden aus Phenylacetylen und Norborna-2,5-dien 8-Phenyldeltacyclen gewonnen (Schema 15). Nach erfolgter Reinigung durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 90 °C kann eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung und die Ermittlung des Enantiomerenüberschusses mittels Gaschromatographie durchgeführt werden. Durch den Einsatz von (+)- bzw. (–)-Norphos gelingt es, in nahezu quantitativer Ausbeute die beiden Enantiomeren mit > 97 %ee zu erhalten.

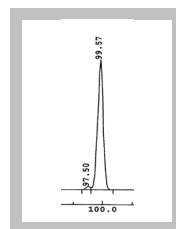
Bei der Deltacyclenbildung durch eine [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion entstehen aus Norbornadien und einem terminalen Acetylen durch die gleichzeitige Ausbildung von drei σ -Bindungen zwei enantiomere Deltacyclene mit je sechs asymmetrischen Zentren (Schema 15). Der Arbeitsgruppe um Lautens gelang 1991 die Aufklärung der absoluten Konfiguration (Schema 16).^[42,57] Diese wird durch



Schema 16:
Struktur und systematischer Name von 8-Phenyldeltacyclen.

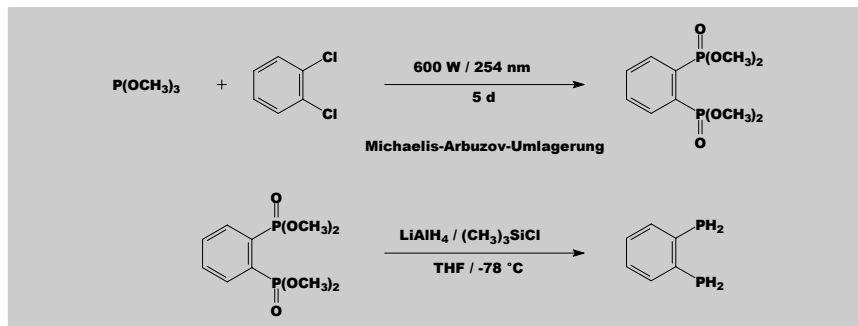
die in dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen bestätigt. In der folgenden Tabelle sind die chemischen Verschiebungen von (+)-8-Phenyldeltacyclen in Deuteriochloroform als Lösungsmittel aufgelistet. Neben der Tabelle ist der Ausschnitt eines GC-Spektrums abgebildet. Das im Überschuss (97.5 %ee) entstehende (+)-Enantiomer wird bei 99.57, die (–)-Form bei 97.50 Minuten detektiert.

Ar-H (5H)	7.44-7.18 ppm (m)	H ₆ (1H)	2.10 ppm (s)
H ₉ (1H)	6.37 ppm (d)	H ₄ (1H)	1.75 ppm (m)
H ₇ (1H)	3.05 ppm (s)	H ₅ (2H)	1.61 ppm (t)
H ₁ (1H)	2.72 ppm (s)	H _{2,3} (2H)	1.41 ppm (m)



2.2.2 Synthese von 1,2-Bisphosphanylbenzol

Die Wahl der chelatbindenden Einheit fiel auf 1,2-Bisphosphanylbenzol. Die Orthostellung der beiden Phosphoratome sollte durch Ausbildung eines Chelatfünfringes eine bestmögliche Koordination an das Metall gewährleisten. Die Verbindung ist relativ einfach über eine zweistufige Synthese aus preisgünstigen Edukten darstellbar. Bestrahlt man 1,2-Dichlorbenzol und einen Überschuss an Trimethylphosphit 5 Tage mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm (Niederdruck-Hg-Lampe, 600 Watt) bildet sich in einer Michaelis-Arbuzov-Umlagerung (siehe Schema 17) das gewünschte Zwischenprodukt 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol.^[58] Trotz der langen Reaktionszeit ist diese Photoreaktion anderen Synthesarten vorzuziehen, da hier eine Ansatzgröße von etwa vier Mol (bezogen auf 1,2-Dichlorbenzol) bewältigt werden kann. Das Rohprodukt wird durch Abziehen der überschüssigen Edukte gewonnen. Kristallisation aus einer Diethylether/Aceton-Mischung liefert das farblose, kristalline Reinprodukt in 42 % Ausbeute.



Schema 17:

Michaelis-Arbuzov-Umlagerung (oben) und Reduktion zum Phosphan mit Lithiumalanat und Chlortrimethylsilan (unten).

Zur Qualitätsprüfung wird die ^{31}P -NMR-Spektroskopie herangezogen, die lediglich ein Singulett bei 18.2 ppm zeigt. Durch die Verwendung des sehr starken Reduktionsmittels Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in THF, in Kombination mit Trimethylsilylchlorid als unterstützende Komponente, gelingt die Freisetzung des primären Phosphans.^[59] Anschließende Aufarbeitung und Destillation über eine kurze verspiegelte Vigreux-Kolonne liefert die pyrophore, wasserklare Flüssigkeit 1,2-Bisphosphanylbenzol in über 70 % Ausbeute. Die Handhabung des primären Phosphans ist wegen seiner Neigung zur spontanen

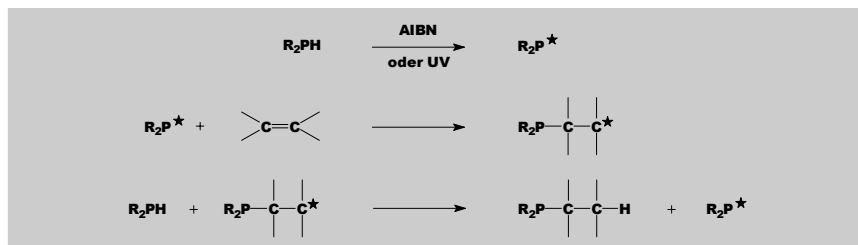
Oxidation mit Spuren von Luftsauerstoff äußerst diffizil. Mit seiner hohen Entzündlichkeit geht vor allem eine enorme Geruchsbelästigung einher. Im ^1H -NMR-Spektrum von 1,2-Bisphosphanylbenzol kann bei 4.05 ppm das zentrierte Multipllett der an den Phosphor gebundenen Protonen mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 209 \text{ Hz}$ detektiert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum ist durch das Auftreten eines einzelnen Singulett bei -123.7 ppm hervorragend zur Reinheitsüberprüfung geeignet. Ein protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt die im Protonenspektrum gemessene Kopplungskonstante.

2.2.3 Die radikalische P-H-Addition an C=C-Doppelbindungen

Wie bereits angedeutet, spielen dreiwertige Phosphorverbindungen in der homogenen Katalyse eine wichtige Rolle. Als geeignete Bausteine eines neuen Ligandentyps stehen das nahezu enantiomerenreine 8-Phenyldeltacyclen und 1,2-Bisphosphanylbenzol zur Verfügung. In der Regel werden tertiäre Phosphane durch nukleophile Substitutionen hergestellt. Dies wäre bei Alkyl- bzw. Aryldeltacyclenen nur dann möglich, wenn eine entsprechende Abgangsgruppe vorhanden wäre. Dabei würde die Kopplung jedoch in größerem Abstand vom Deltacyclangerüst erfolgen als erwünscht. Eine nähere Betrachtung des Moleküls zeigt die C=C-Doppelbindung als die am einfachsten zu derivatisierende Stelle. Diese ist für Additionsreaktionen zugänglich. Erste Untersuchungen zur P-H-Addition an C=C-Doppelbindung nach radikalischem Muster veröffentlichten Brown, Stiles und Mann bereits 1952.^[60] Die bis heute untersuchten Typen können in drei Gruppen zusammengefasst werden:^[61]

- Olefine mit stark aktivierenden Substituenten wie $-\text{NO}_2$. Hier ist bereits die rein thermische Addition möglich.^[62]
- Reaktionsfähige Olefine wie Acrylnitril. Diese reagieren nach einem ionischen Mechanismus in basischem Milieu.^[63]
- Nicht aktivierte Olefine. Bei diesen sind weit drastischere Bedingungen nötig. Ein Radikalmechanismus mit AIBN oder UV-Licht als Radikalstarter ist zu bevorzugen (Schema 18).^[64]

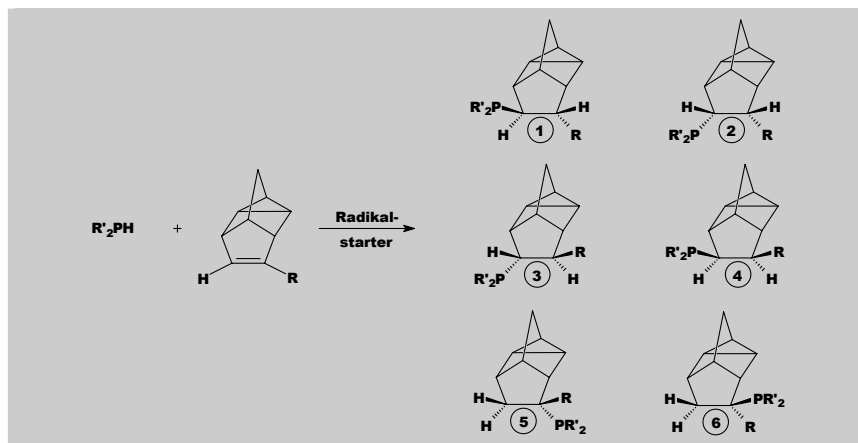
Trotz langer Reaktionszeiten hat die zuletzt genannte Synthesestrategie den Sprung in die industrielle Fertigung bewältigt. Beispielsweise wird Tributylphosphan auf diese Weise aus Phosphorwasserstoff und 1-Buten gewonnen.^[65]



Schema 18:

Radikalmechanismus der Addition eines sekundären Phosphans an ein Olefin.

Bei der radikalischen Addition an unsymmetrisch substituierte Deltacyclene ist das Auftreten von Diastereomeren nicht von vornherein auszuschließen. Um eine Produktvorhersage zu treffen, wurde die Addition von Diphenylphosphan an (+)-8-Phenyldeltacyclen genauer untersucht. Deutlich ist die größte sterische Hinderung bei den Diastereomeren 5 und 6 erkennbar (Schema 19).



Schema 19:

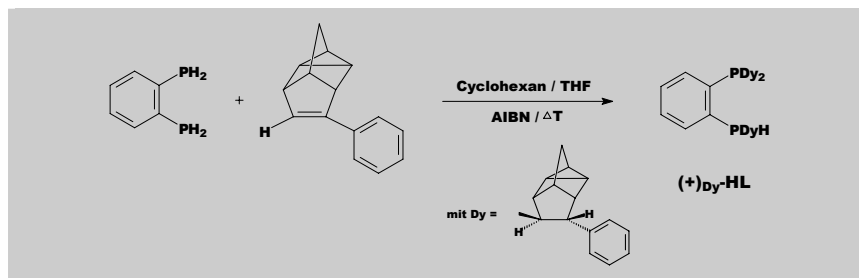
Mögliche Isomere bei der radikalischen Addition von Diphenylphosphan an ein Deltacyclen.

Eine Bildung dieser Isomeren ist somit nahezu auszuschließen. Für die übrigen Strukturen kann eine Vorhersage nicht so einfach getroffen werden. Reimer berechnete mit dem Computerprogramm „PC-Model“ die Energieprofile.^[66] Dabei zeigte sich, dass Struktur 1 die energetisch günstigste Form darstellt und somit am wahrscheinlichsten gebildet wird. Diese Berechnungen konnte er durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersu-

chungen stützen. Anscheinend bietet die exo-Position mehr Raum als die endo-Position, sodass der größere Rest, hier die Diphenylphosphanylgruppe in exo-Richtung steht. Als exo-Position wird die Stellung vor dem Deltacyclankäfig bezeichnet, als endo-Position die Stellung unter dem Käfig. Die auf Berechnungen und spektroskopischen Daten aufbauende Strukturzuordnung wird im Folgenden durch zahlreiche Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

2.2.4 Synthese von P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (**(+)**_{Dy}-**HL**)

Tropft man zu einem dreieinhalbfachen Überschuss an (+)-8-Phenyldeltacyclen (gelöst in Cyclohexan, am Rückfluss erhitzt) eine Lösung von 1,2-Bisphosphanylbenzol und eine katalytische Menge an AIBN (Radikalstarter, gelöst in einem Cyclohexan/THF-Gemisch), erhält man nach 16 Stunden die dreifach substituierte Grundverbindung (**(+)**_{Dy}-**HL**). Kristallisation aus n-Pentan und anschließend aus Ethanol liefert das farblose, in feinen Nadeln kristallisierende Reinprodukt (**(+)**_{Dy}-**HL** in etwa 50 % Ausbeute (bezogen auf 1,2-Bisphosphanylbenzol).



Schema 20:

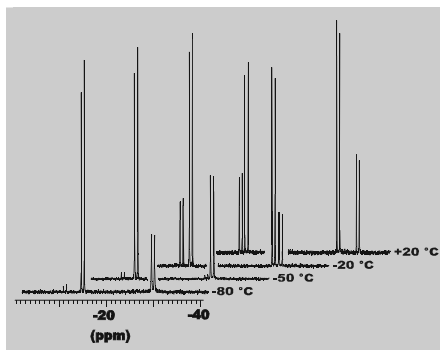
Darstellung von P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol (**(+)**_{Dy}-**HL**).

Eine Belichtung mit UV-Strahlung bei $\lambda = 254$ nm (Niederdruck-Hg-Lampe, 160 W bzw. 180 W) führt mit etwas geringerer Ausbeute zum gleichen Ergebnis. Die vierfach substituierte Verbindung kann auch durch eine deutliche Erhöhung des Deltacyclenüberschusses nicht präparativ gewonnen werden. Lediglich im Massenspektrum kann ihre Existenz nachgewiesen werden. Da nur drei Reste eingebaut werden, entsteht am einfach substituierten Phosphor (P1) ein chirales Zentrum. Somit besitzt (**(+)**_{Dy}-**HL** neben 24

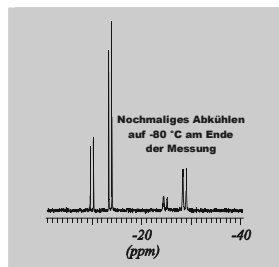
chiralen Kohlenstoffatomen noch ein chirales Phosphoratom, das die Ausbildung von isomeren Strukturen ermöglicht. Ein bei Raumtemperatur angefertigtes ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme. Die beiden Diastereomeren liegen im Verhältnis von 36.5:63.5 (27 %de) vor. Auch wiederholte Kristallisationen aus Ethanol lieferten keine weitere Anreicherung, wenn die kristalline Substanz bei Raumtemperatur gelöst und vermessen wurde. Dies bestätigt frühere Vermutungen eines dynamischen Gleichgewichts.

Bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) kann **(+) D_y -HL** unter geeigneten Bedingungen aus Ethanol in feinen Nadeln kristallisiert werden. Diese Kristallnadeln löst man bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF-d_8 und nimmt ein Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum auf. Dabei ist im Spektrum nur ein Diastereomer (-15.0 ppm und -29.9 ppm , 97 % (A)) vorhanden. Die minimale Verunreinigung (3 %) ist durch pulvrige Bestandteile des Diastereomergemischs von **(+) D_y -HL** zu erklären. Beim Erwärmen auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist keine

Veränderung bezüglich des Isomerenverhältnisses zu beobachten. Erst bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann die Bildung des zweiten Diastereomers (-10.8 ppm und -31.7 ppm , (B)) verfolgt werden. Bei -12.8 ppm und -30.2 ppm finden sich die Signale des bereits vorhandenen Isomers (A). Bei Raumtemperatur liegen die Signale bei -11.3 ppm und -30.7 ppm (A) sowie -10.1 ppm und -34.9 ppm (B). Bei längerem Stehenlassen pendelt sich der Diastereomerenüberschuss auf 27 %de (A) ein. Dies bestätigt die Annahme, dass sich die Diastereomeren von **(+) D_y -HL** bei normalen Temperaturen in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Kühlt man die Probe wieder auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Schema 22), ändert sich das Diastereomerenverhältnis nicht. Lediglich ein



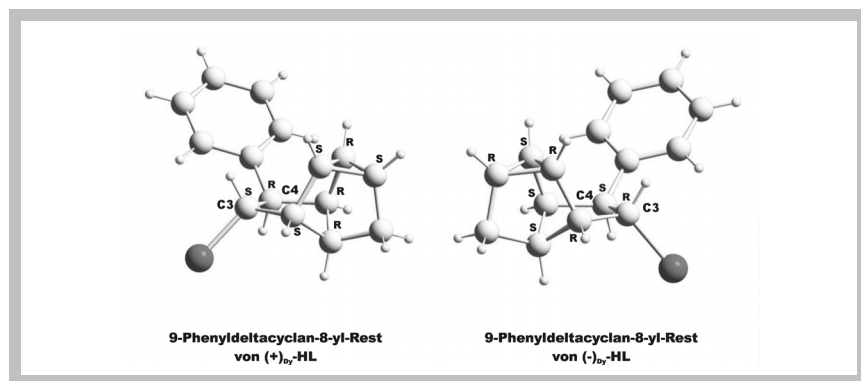
Schema 21:
Gleichgewichtseinstellung zwischen den Isomeren A und B von **(+) D_y -HL** beim Erwärmen von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf RT (^{31}P -NMR-Spektrum in THF-d_8). Mit (A) wird das Diastereomer bezeichnet, das bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorliegt.



Schema 22:
 ^{31}P -NMR-Spektrum (THF-d_8) von **(+) D_y -HL** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dublett des Isomers (B) wird in den Tieffeldbereich auf -26.1 ppm verschoben (-15.0 ppm und -29.9 ppm, 72 % (A); -11.2 ppm und -26.1 ppm, 28 % (B)). Die Synthese von **(-)_{Dy}-HL** erfolgt analog mit **(-)-8-Phenyldeltacyclopentan** und Norbornadien. Die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum entsprechen denen von **(+)_{Dy}-HL**.

Da **(+)_{Dy}-HL** aus Ethanol unter geeigneten Bedingungen in nur einer der beiden möglichen diastereomeren Formen kristallisiert, sollte die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse möglich sein. Damit könnten frühere energetische Berechnungen zur Bindungsstruktur (exo- oder endständige Substituenten) verifiziert werden. Es zeigte sich, dass die feinen Kristallnadeln nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge eingelagertes Ethanol abgeben und rasch verwittern. Diese trüben Kristalle sind röntgenamorph. Erst durch die Verwendung eines perfluorierten Polyethers als Schutzfilm gelang es, das Lösungsmittel im Kristallverbund zu halten und die vorhandene Empfindlichkeit gegen Luft zu umgehen. Mit diesem Trick konnte ein brauchbarer Datensatz erhalten werden. Sowohl von **(+)_{Dy}-HL** als auch von **(-)_{Dy}-HL** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Eine genaue Untersuchung zeigt den enantiomeren Charakter der beiden Substanzen. Um die berechneten Bindungsparameter zu belegen, wird der Deltacyclanrest eingehender untersucht (siehe Schema 23).



Schema 23:

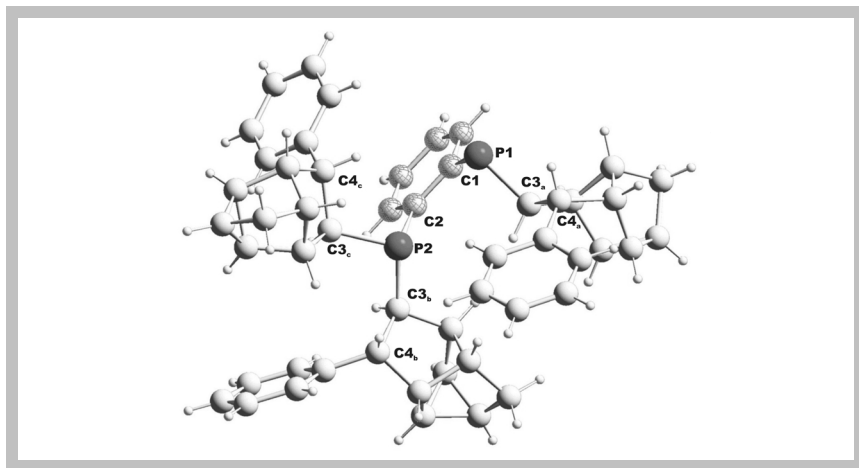
Enantiomere Formen des 9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Restes mit jeweils acht Stereozentren.

Die in **(+)_{Dy}-HL** enthaltenen Phosphoratome sind alle exständig an den Deltacyclanresten gebunden. Der Einfachheit halber verzichtet man bei der Benennung des Restes auf den systematischen Namen Octahydro-6-phenyl-1,2,4-methenopentalen-5-yl und ver-

verwendet statt dessen die einfachere Bezeichnung 9-Phenyldeltacyclan-8-yl. Diese von 8-Phenyldeltacyclen abweichende Bezeichnung resultiert aus einer Änderung der Prioritäten bei der Bindung an den Phosphor. Betrachtet man die Stereochemie der nunmehr jeweils acht stereogenen Zentren, so wird der enantiomere Charakter von **(+)_{Dy}-HL** und **(-)_{Dy}-HL** deutlich. Da eine vollständige Auflistung der Stereozentren des Deltacyclanrestes nur für Verwirrung sorgen würde, wird im Folgenden mit den Bezeichnungen **(+)_{Dy}-HL** und **(-)_{Dy}-HL** gearbeitet. Durch die gewonnenen Daten werden die von Reimer durchgeführten Berechnungen verifiziert.

Neben der Struktur des 9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Restes konnte auch die absolute Konfiguration des chiralen Phosphoratoms von **(+)_{Dy}-HL** und **(-)_{Dy}-HL** durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Das am chiralen Phosphor P1 verbleibende Proton wurde bei der Röntgenstrukturanalyse nicht detektiert. Es zeigt sich aber in einem protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum (-32.3 ppm, ¹J_{PH} = 213.8 Hz). Die Schemata 24 und 25 enthalten die Strukturen der beiden enantiomeren Formen des Liganden P,P,P'-Tris-(9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol **(+)_{Dy}-HL** und **(-)_{Dy}-HL**. Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden Enantiomeren. Auch die Zellkonstanten der, in einer monoklinen Raumgruppe (P2₁) kristallisierenden, enantiomeren Liganden liefern nahezu identische Werte. Der geringe Unterschied ist durch die Einlagerung von dreiviertel Mol Ethanol bei **(+)_{Dy}-HL** gegenüber **(-)_{Dy}-HL** zu erklären, das nur ein halbes Mol Ethanol enthält.

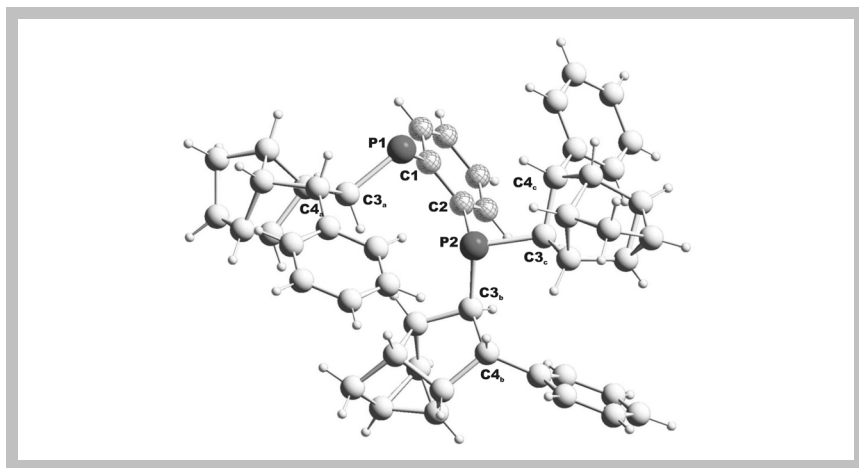
Besonders zu beachten sind die jeweils acht Stereozentren der Deltacyclanreste. In den folgenden Komplexen werden zur Betrachtung nur die beiden chiralen Kohlenstoffatome, die in Schema 23 mit C3 und C4 bezeichnet sind, herangezogen. In Schema 24 und 25 handelt es sich um die Kohlenstoffatome C3_{a-c} und C4_{a-c}. Im Fall von **(+)_{Dy}-HL** sind die an den jeweiligen Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome C3_{a-c} (S)-konfiguriert, die am Phenylring sitzenden C4_{a-c} (R)-konfiguriert; bei **(-)_{Dy}-HL** ist es genau entgegengesetzt. Auf die Betrachtung der übrigen sechs stereogenen Zentren wird im Folgenden verzichtet. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kohlenstoffatome des verknüpfenden Phenylrings in Schema 24 und 25 schraffiert.



Schema 24:

Struktur von **(+)_{dy}-HL** (Diastereomer A). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

P1-P2 = 3.197(6) Å, P1-C1 = 1.827(5) Å, P2-C2 = 1.847(45) Å, P1-C3_a = 1.853(5) Å, P2-C3_b = 1.858(4) Å, P2-C3_c = 1.842(3) Å, C1-P1-C3_a = 102.01(16)°, C2-P2-C3_b = 100.14(19)°, C2-P2-C3_c = 98.85(18)°, C3_b-P2-C3_c = 102.80(14)°, P1-C1-C2-P2 = 2.41(44)°.



Schema 25:

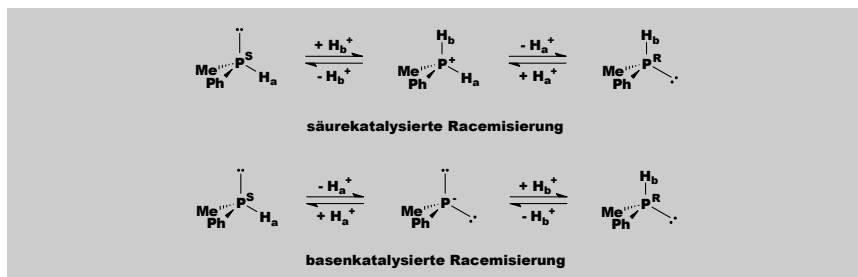
Struktur von **(-)_{dy}-HL** (Diastereomer A). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

P1-P2 = 3.207(9) Å, P1-C1 = 1.853(5) Å, P2-C2 = 1.858(3) Å, P1-C3_a = 1.860(7) Å, P2-C3_b = 1.857(4) Å, P2-C3_c = 1.871(4) Å, C1-P1-C3_a = 100.67(13)°, C2-P2-C3_b = 100.35(13)°, C2-P2-C3_c = 98.37(13)°, C3_b-P2-C3_c = 103.98(13)°, P1-C1-C2-P2 = 1.17(36)°.

Untersucht man den Torsionswinkel P1-C1-C2-P2 sieht man, dass die Anordnung mit einer geringfügigen Abweichung von 2.41° bei **(+)_{Dy}-HL** bzw. 1.17° bei **(-)_{Dy}-HL** nahezu planar ist. Diese Abweichung ist einerseits durch den sterischen Anspruch der Deltacyclanreste, andererseits durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Phosphoratome zu erklären. Die übrigen C-P-C-Winkel bewegen sich um 100° . Unter den beiden Schemata stehen ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Bindungslängen zwischen den beiden Phosphoratomen und ihren Kohlenstoffresten bewegen sich in erwarteten Bereichen. Die Abstände zwischen dem Phosphor und den Deltacyclanresten sind etwas größer als die zum verbrückenden Phenylring.

2.3 Problematik der Konfigurationsstabilität bei sekundären Phosphanen

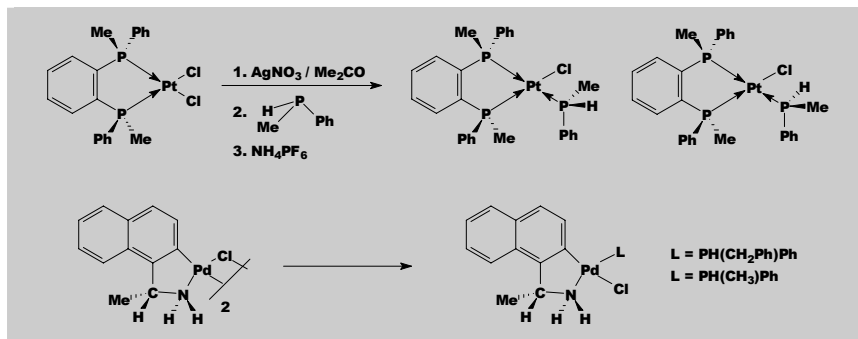
Am Phosphor chirale Organophosphor-Verbindungen fanden in den letzten Jahrzehnten in zahlreichen Forschungsgebieten, wie der Bioorganik, der asymmetrischen Synthese und Katalyse etc., verstärkt Verwendung. Trotz der Tatsache, dass P-chirale Organophosphorverbindungen im „chiral pool“ nicht vorkommen und ihre Synthese mannigfaltige Herausforderungen und Probleme aufwirft, wurden in den letzten drei Jahrzehnten dennoch zahlreiche Vertreter dargestellt.^[67] Besonders interessant sind dabei Moleküle, in denen das zentrale Phosphoratom mit zwei Kohlenstoffresten und einem Wasserstoff gekoppelt ist. Gerade wegen der großen Reaktivität ihrer PH-Bindung sind sekundäre Phosphane vielseitige Ausgangsprodukte bei der Synthese chiraler ein- bzw. zweizähliger Liganden. Die erste Racematspaltung eines einfachen acyclischen tertiären, chiralen Phosphans wurde bereits 1961 beschrieben.^[68] Bis heute konnte jedoch nur ein einziges sekundäres, am Phosphor chirales Phosphan frei isoliert werden. Durch sechs aufeinander folgende fraktionierende Kristallisationen aus Acetonitril wurde 1994 das $[R_p-(1R,2S,5R)]$ -Diastereomer von Menthylmesitylphosphan in 94 % Enantiomerenreinheit gewonnen.^[69] Um die Anreicherung zu ermöglichen, musste Natriumacetylacetonat als Protonenfänger zugesetzt werden. Die amphotere Natur der sekundären Phosphane ist der Hauptgrund für ihre Racemisierungssensibilität (Schema 26). Die geringe Konfigurationsstabilität der P-chiralen sekundären Phosphane wird durch eine säurekatalysierte Racemisierung erklärt, bei der die Protonierung des Phosphans ein achirales Phosphoniumion mit zwei entiotopen Protonen liefert. Eine weitere Möglichkeit ist ein baseninduzierter Mechanismus. Hier wird durch Deprotonierung das Stereozentrum am Phosphor aufgehoben.



Schema 26:

Mögliche Racemisierungsmechanismen sekundärer Phosphane.

Arbeiten der Gruppe um Wild zeigten, dass einfache enantiomerenreine sekundäre Phosphane vom Typ $(\pm)\text{-PHR}^1\text{R}^2$ unter säurefreien Bedingungen inversionsstabil und einem intermolekularen Protonenaustausch nicht zugänglich sind.^[70] Granell et al. gelang im letzten Jahr die Trennung des in Schema 27 unten abgebildeten Palladiumkomplexes in seine Diastereomeren mit anschließender Freisetzung des sekundären Phosphans.



Schema 27:

Lösungsansätze zur Racematspaltung sekundärer Phosphane durch Wild (oben) bzw. Granell (unten).

Die beobachteten Racemisierungszeiten zeigen die Unbeständigkeit von optisch aktiven sekundären Phosphanen.^[71] Nur unter absolut säurefreien Bedingungen bzw. bei tiefen Temperaturen und in Abwesenheit von Basen kann eine Racemisierung unterbunden werden. Tertiäre Phosphane besitzen diese große Bereitschaft zur Racemisierung nicht. Daher können deren Isomere viel einfacher und meist dauerhaft getrennt, oder zumindest

angereichert werden. Naturgemäß werden tertiäre Phosphane gegenüber den inversionslabilen sekundären Phosphanen in der asymmetrischen Katalyse bevorzugt.

2.4 Synthese tertiärer Phosphane ausgehend von (+)_{Dy}-HL

Obwohl es sich bei dem in dieser Arbeit beschriebenen sekundären Diphosphan (+)_{Dy}-HL um Diastereomere handelt, zeigen sich dennoch vergleichbare Probleme wie bei Enantiomeren sekundärer Phosphane. (+)_{Dy}-HL bildet bei Raumtemperatur in Lösung ein Gleichgewicht der beiden Isomeren mit 27 %de aus. Anreicherungsversuche durch chromatographische Aufarbeitung scheiterten. Aus Ethanol kristallisiert bei -40 °C eines der beiden Diastereomere selektiv aus. Jedoch führt eine Erwärmung auf über -20 °C in Lösung zur Gleichgewichtseinstellung. Daher sollte die inversionslabile P-H-Bindung entfernt und gegen einen Kohlenstoffrest ausgetauscht werden.

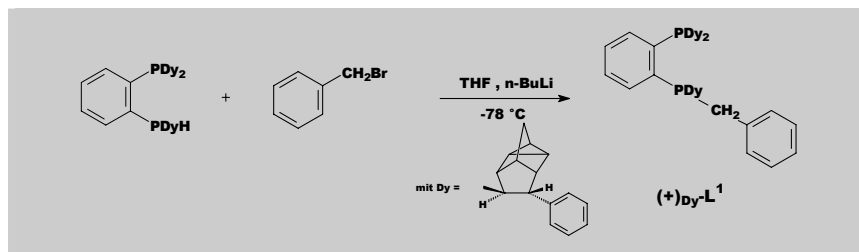
Vorbereitende Arbeiten von Reimer, der an (+)_{Dy}-HL einen Acrolein-Rest unter radikalischen Bedingungen einführen wollte, schlugen fehl.^[37] Bei näherer Betrachtung des Radikalmechanismus erkennt man eine mögliche Ursache. Den Start der Kettenreaktion bildet ein Phosphorradikal, das seinerseits eine C=C-Doppelbindung angreift. Dabei entsteht ein sterisch anspruchsvolles Kohlenstoffradikal. Dies kann nun einerseits eine P-H-Abstraktion, andererseits eine Oligomerenbildung, die energetisch bevorzugt ist, eingehen. Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Reaktionsführung in basischem Milieu am besten geeignet ist. Durch Ausnützen der Acidität der P-H-Bindung gelingt mit starken Basen, wie n-Butyllithium, die Deprotonierung des chiralen Phosphors. Dabei wird die Stereogenität am Phosphoratom aufgehoben. Es bleibt für jede anschließende Alkylierung zu untersuchen, wie das Diastereomerenverhältnis sich im entstehenden Substitutionsprodukt einstellt.

Das tiefrote Phosphidanion ist in der Lage mit Halogenverbindungen nukleophile Reaktionen einzugehen. Zur Reaktion unter Standardbedingungen wird (+)_{Dy}-HL bei Raumtemperatur in THF gelöst und mit einem geringen Überschuss an n-Butyllithium versetzt. Nach 30 Minuten hat sich das tiefrote Phosphidanion gebildet. Man kühlt auf -78 °C ab und tropft die entsprechende Menge der jeweiligen Halogenverbindung zu. Der Verlauf der Reaktion ist durch ein Verblässen der Rotfärbung zu verfolgen. Zur Vervollständigung der Substitution wird im sich erwärmenden Kältebad noch zwölf Stunden gerührt.

Die Reinigung erfolgt wenn möglich durch eine Chromatographie über Kieselgel, andernfalls durch Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln.

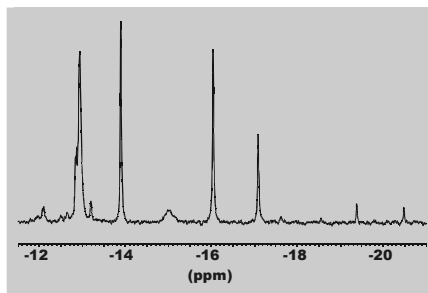
2.4.1 Synthese von $(+)\text{Dy-L}^1$

Die $(+)\text{Dy-HL}$ ähnlichste Struktur wäre ein methylsubstituiertes Diphosphan. Bei dessen Darstellung wurde unter Standardbedingungen ein Produktgemisch erhalten, dass nicht in die einzelnen Bestandteile getrennt werden konnte. Auch eine Variation der Base, des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur änderte nichts an der Produktverteilung. Daher wurden andere Substituenten gewählt. Brauchbar erschien Benzylbromid.



Schema 28:
Darstellung von $(+)\text{Dy-L}^1$ unter Standardbedingungen.

Es enthält mit dem Halogen eine gute Abgangsgruppe und zusätzlich ist der sperrige Phenylrest durch die Methylengruppe etwas vom eigentlichen Reaktionszentrum entfernt. Dadurch ist mit keiner stärkeren Beeinträchtigung der Substitution zu rechnen. Im Gegenzug sollte der Benzylrest sterisch so anspruchsvoll sein, dass er die Anreicherung eines der beiden Diastereomeren unterstützt. Die in Schema 28 dargestellte Reaktion von $(+)\text{Dy-HL}$ mit Benzylbromid ist für alle folgenden Synthesen unter Standardbedingungen beispielhaft. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts zeigt die Signale zweier Diastereomeren im Verhältnis 93:7 (Schema 29). Die beiden Dubletts bei -12.65 ppm ($\Delta J_{\text{PP}} = 178.1\text{ Hz}$, 7 %) und -13.37 ppm ($\Delta J_{\text{PP}} = 170.0\text{ Hz}$, 93 %)



Schema 29:
 ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^1$.

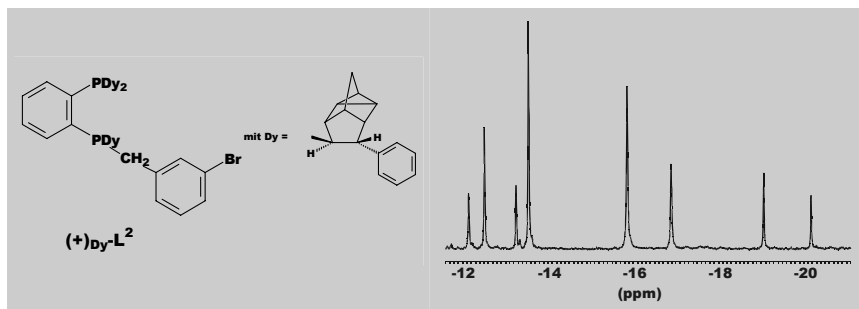
gehören zu dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratom, die beiden Dubletts bei -19.93 ppm ($^3J_{PP} = 178.1$ Hz, 7 %) und -16.56 ppm ($^3J_{PP} = 170.0$ Hz, 93 %) zu dem benzylsubstituierten Phosphoratom. Der Diastereomerenüberschuss von 86 % kann aus einem Integralabgleich ermittelt werden. Eine weitere Anreicherung gelang nicht. Bei einer Chromatographie über Kieselgel wurde lediglich die Zersetzung von **(+)_{Dy}-L¹** beobachtet. Eines der Hauptprobleme dieser Verbindung ist eine auffällig starke Neigung zur Oxidation. Diese konnte schon bei der Synthese nicht gänzlich vermieden werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts sieht man neben dem gewünschten Produkt **(+)_{Dy}-L¹** vor allem eine monooxydierte Verbindung (-20.49 ppm und 26.96 ppm, ca. 40 %). Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln führten nicht zur gewünschten Anreicherung.

Abweichend von der normalen Vorgehensweise wurde auch kristallines und somit diastereomerenreines **(+)_{Dy}-HL** eingesetzt und die Reaktionstemperatur auf -78 °C gesenkt. Dadurch kann man die Isomerisierung von **(+)_{Dy}-HL** unterbinden. Dies ist jedoch ohne Bedeutung für das Diastereomerenverhältnis des Produkts, da die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium ein prochirales Phosphidanion erzeugt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man daher erwartungsgemäß den gleichen Diastereomerenüberschuss wie bei der Verwendung der Diastereomerenmischung von **(+)_{Dy}-HL**. Lediglich die Ausbeuten sinken auf unter 20 %. Besonders auffällig ist die nochmals vermehrte Bildung von oxidischen Nebenprodukten. Dies kann durch eine erleichterte Eindiffusion von Luftsauerstoff bzw. Wasser beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen erklärt werden.

Das benzylsubstituierte Diphosphan **(+)_{Dy}-L¹** ist ein zweizähliger Chelatligand ohne eine weitere, zur Substitution geeignete funktionelle Gruppe. Daher sollte eine neue Verbindung mit zusätzlicher Derivatisierungsstelle entwickelt werden.

2.4.2 Synthese von **(+)_{Dy}-L²**, **(+)_{Dy}-L³** und **(+)_{Dy}-L⁴**

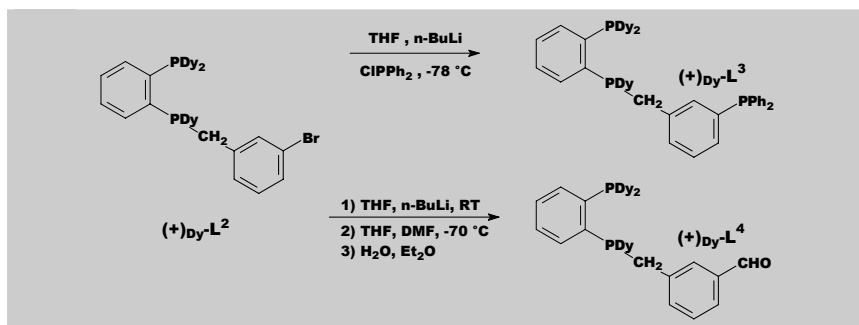
Die Darstellung erfolgt analog **(+)_{Dy}-L¹**. Auch der Ligand **(+)_{Dy}-L²** entsteht als ein Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren mit 71 %de (Schema 30). Allerdings zersetzt sich diese Verbindung nicht bei der Chromatographie über Kieselgel. So gelingt die Reinigung des Produkts durch Eluieren mit einem Diethylether/Petrolether-Gemisch.



Schema 30:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^2$.

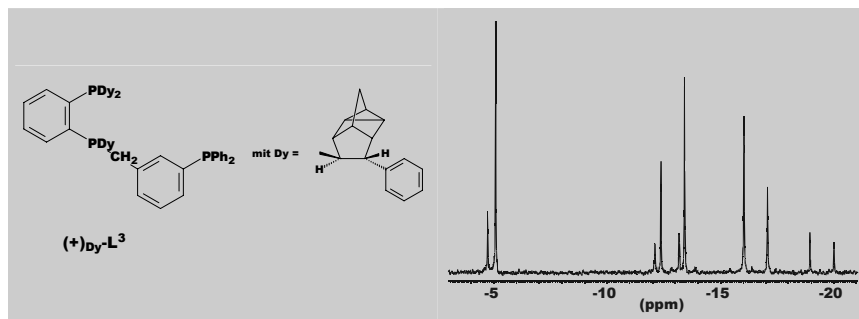
Die beiden Dubletts bei -12.59 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 179.8$ Hz, 14 %) und -12.89 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 167.5$ Hz, 86 %) gehören zu dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratom, die beiden Dubletts bei -19.48 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 179.5$ Hz, 14 %) und -16.21 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 167.5$ Hz, 86 %) zu dem 3-brombenzylsubstituierten Phosphoratom. Eine weitere Anreicherung durch Kristallisation bzw. Chromatographie gelang nicht. Auch die bei $(+)\text{Dy-L}^1$ beschriebene Tieftemperaturreaktion brachte keine positiven Ergebnisse.

$(+)\text{Dy-L}^2$ besitzt im Gegensatz zu $(+)\text{Dy-L}^1$ mit dem metaständigen Brom der Benzylgruppe eine weitere reaktive Gruppe. Eine Metallierung durch *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Halogenverbindungen ermöglicht den Einbau möglicherweise chiraler und mit zusätzlichen Kopplungsstellen versehener Reste. Zur Überprüfung wurden zwei Derivatisierungen durchgeführt (Schema 31).



Schema 31:
Derivatisierung von $(+)\text{Dy-L}^2$ mit Chlordiphenylphosphan zu $(+)\text{Dy-L}^3$ bzw. mit DMF und Wasser zu $(+)\text{Dy-L}^4$.

Ein erstes Beispiel hierfür ist P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-diphenylphosphanbenzyl-1,2-bisphosphanylbenzol **(+)_{Dy}-L³**. Zur Synthese wird **(+)_{Dy}-L²** unter Standardbedingungen mit n-Butyllithium metalliert und nach dem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der entsprechenden Menge an Chlordiphenylphosphan versetzt. Im erhaltenen Rohprodukt sind noch oxidische Nebenprodukte enthalten. Durch eine Kristallisation aus Ethanol gelingt die nahezu vollständige Entfernung der Verunreinigungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **(+)_{Dy}-L³** (Schema 32) sind neben den obligatorischen vier Dubletts noch die beiden Singulets der neu eingeführten Diphenylphosphaneinheit bei -4.73 ppm und -5.09 ppm zu sehen. Eine genaue Untersuchung der Dubletts zeigt eine minimale Hochfeldverschiebung der Peaklagen und Verkleinerung der Kopplungskonstanten im Vergleich zu **(+)_{Dy}-L²**.



Schema 32:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **(+)_{Dy}-L³**.

In einer zweiten Substitution sollte das metaständige Brom durch eine Aldehydgruppe ersetzt werden. Hierzu ist eine etwas aufwändigere Reaktionsabfolge nötig. **(+)_{Dy}-L²** wird in THF gelöst und mit einem Äquivalent n-Butyllithium versetzt. Nach 20 Minuten wird zu der nun orangen Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Überschuss an Dimethylformamid (DMF) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und gibt zwei Äquivalente Wasser (bezogen auf DMF) zu. Eine chromatographische Aufarbeitung liefert das gewünschte Produkt.^[67] Allerdings enthält die gewonnene Verbindung auch nach der Chromatographie noch einige Verunreinigungen. Eine Isolierung des Reinproduktes gelang bisher nicht. Die im ^{31}P -NMR-Spektrum gemessenen Verschiebungen entsprechen denen von **(+)_{Dy}-L²**. Lediglich die Kopplungskonstanten sind um 14 Hz verkleinert. Das Zwischenprodukt **(+)_{Dy}-L⁴** würde zahlreiche Variationsmöglichkeiten bieten. Zum Beispiel sollte eine Umsetzung mit

chiralen Aminen zu Schiff-Basen führen, die eine weit hinausgreifende chirale Gruppe tragen. Dieser „chirale Anker“ könnte neben der chiralen Tasche der Deltacyclanreste die von Hayashi beschriebenen Eigenschaften eines Angelliganden erfüllen.

2.4.3 Synthese weiterer (+)_{Dy}-HL-Derivate

Neben den beiden beschriebenen (+)_{Dy}-HL-Derivaten (+)_{Dy}-L¹ und (+)_{Dy}-L² wurden noch einige weitere hergestellt.^[72] Getestet wurden Derivate aliphatischer Halogenverbindungen wie 1,6-Dibromhexan ((+)_{Dy}-L⁵). Die Ausbeute lag mit etwas über 40 % (89 %de) im Rahmen, jedoch gelang die Entfernung des überschüssigen 1,6-Dibromhexans (kleiner Überschuss für die Reaktion nötig) nur schleppend. Mit 2-Brombenzaldehyddimethylacetal konnte das entsprechende Phosphan (+)_{Dy}-L⁶ in etwa 20 % Ausbeute mit einem Diastereomerenüberschuss von 30 % erhalten werden. Eine Variation der Aldehydschutzgruppe (Glykol) brachte keine signifikante Erhöhung der Ausbeute.

Die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der Liganden (+)_{Dy}-L⁵ und (+)_{Dy}-L⁶ entsprechen im Wesentlichen denen von (+)_{Dy}-L¹, lediglich die Peaklagen des nur mit einem Deltacyclanrest substituierten Phosphoratoms sind erwartungsgemäß etwas in den Hochfeldbereich verschoben. Auch die Kopplungskonstanten fallen etwas geringer aus. In der vorliegenden Arbeit wurden die Phosphane (+)_{Dy}-L¹, (+)_{Dy}-L², (+)_{Dy}-L⁵ und (+)_{Dy}-L⁶ zur Überprüfung dieses Ligandentyps eingesetzt.

3 Synthese der Komplexe

3.1 Vorbemerkung

Bereits seit einiger Zeit ist die Trennung von Racematen durch Kopplung an chiral substituierte Übergangsmetalle bekannt. In eingeschränktem Sinne gilt dies auch für sekundäre Phosphane.^[61,62] In mehreren Arbeiten gelang die Isolierung der diastereomeren Komplexe. Die Abspaltung des Liganden führte jedoch immer wieder zur Racemisierung. Erst die Arbeitsgruppen um Granell und Wild erzielten erste Erfolge mit Palladium und Platin. Demnach scheint die Isomerentrennung des dargestellten sekundären Phosphans **(+)_{Dy}-HL** durch Kopplung an Metallverbindungen grundsätzlich möglich. Auf die Verwendung von optisch aktiv substituierten Partnern kann hier verzichtet werden, da **(+)_{Dy}-HL** bereits als Diastereomerenpaar vorliegt. Die aus der Reaktion resultierenden, diastereomeren Komplexe sollten bezüglich ihrer unterschiedlichen Eigenschaften bei der Säulenchromatographie bzw. fraktionierten Kristallisation untersucht werden. Obwohl das freie sekundäre Phosphan **(+)_{Dy}-HL** bei Raumtemperatur ein dynamisches Gleichgewicht mit 27 %de ausbildet, könnte das Einfrieren der Gleichgewichtseinstellung durch eine Bindung an Metalle gelingen. Um dies zu untersuchen, wurden unterschiedlich substituierte Übergangsmetallverbindungen zur Überprüfung herangezogen. Besonderes Augenmerk lag neben Nickel auf der Gruppe der Platinmetalle (Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium), die sich durch hervorragende Komplexbildungseigenschaften auszeichnen. Ebenso ist bekannt, dass diese Elemente in der Lage sind, mit Diphosphan-Chelatliganden stabile Verbindungen zu formen. Sie zeigen im Normalfall eine hohe Kristallisationsbereitschaft, was eine Trennung der isomeren Formen erheblich erleichtern sollte. Zusätzlich spielen Übergangsmetallkomplexe - im besonderen Platinmetallkomplexe - als Metallkomponenten von Katalysatoren in der enantioselektiven Synthese eine nicht zu unterschätzende Rolle. Eine eingehende Untersuchung kann daher für den selektiven Aufbau sinnvoll erscheinender Liganden genutzt werden. Reaktionen von **(+)_{Dy}-HL** mit verschiedenen,

katalytisch interessanten Bausteinen sollten besonders gründlich untersucht werden. Um die gewünschten Produkte selektiv darzustellen, wurden sowohl Reaktionsbedingungen als auch Ausgangssubstanzen gezielt variiert. Auf diese Weise konnten zahlreiche einkernige, zweikernige und auch dreikernige Metallkomplexe gewonnen werden. Die Auswertung der analytischen Ergebnisse, vor allem aus der NMR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse, liefert umfassende Befunde, die für das Design von geeigneten Zielmolekülen verwendet werden können. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Untersuchung der strukturellen und koordinativen Eigenschaften, da diese eine Vorhersage über die Bindungseigenschaften und die räumliche Anordnung der Liganden in Katalysatoren erlauben.

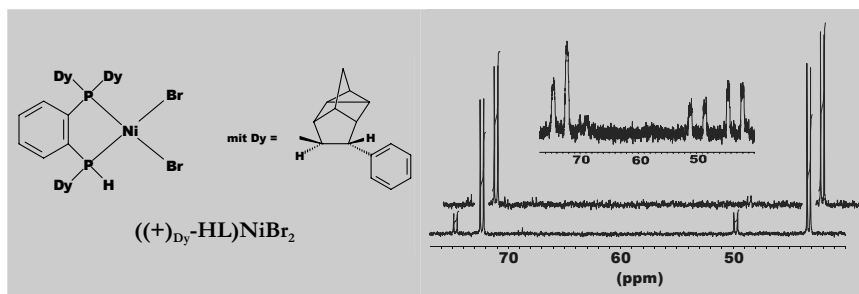
3.2 Nickelkomplexe

Da eine Diastereomerenanreicherung der freien Diphosphane durch Standardmethoden nicht gelang, ruhten die Hoffnungen auf eine Isomerentrennung in einer Komplexierung mit Nickelsalzen. Nickelsalze werden bereits seit einiger Zeit zu diesem Zweck verwendet.^[73] Die resultierenden Komplexe sind im Gegensatz zu den freien Liganden meist luftstabil und ihre Färbung erleichtert die Überwachung des Laufverhaltens bei einer chromatographischen Aufarbeitung. Auch kann die Metallkomponente durch Reaktion mit überschüssigem Natriumcyanid relativ einfach wieder entfernt werden. Neben einem möglichen Anreicherungseffekt ist auch die katalytische Verwendbarkeit zu beachten. Industriell werden Nickelphosphan-Katalysatoren vor allem in der Grignard-Cross-Coupling eingesetzt.^[74,75] Diese Kopplung stellt bei der Vereinigung eines Grignardreagenzes mit einem Aryl- oder Vinylhalogenid eine unerwünschte Nebenreaktion von geringem Ausmaß dar. Durch Zugabe von Nickel- oder auch Palladiumverbindungen kann diese Kopplung zur Hauptreaktion werden.

3.2.1 Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$

$(+)\text{Dy-HL}$ wird in siedendem Ethanol mit einer äquimolaren Menge an NiBr_2 versetzt. Sofort nach der Zugabe ist eine Farbänderung von farblos nach dunkelrot zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird eingeeengt und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Eine anschließende ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des in nahezu quantitativer

Ausbeute erhaltenen Produkts **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂** liefert zwei einfache AB-Signale von zwei Diastereomeren, die im Verhältnis 5.2:1 entstehen (72.34 ppm und 43.27 ppm: 84 %; 74.70 ppm und 49.76 ppm: 16 %). Die Kopplungskonstanten liegen mit $^2J_{PP} = 51.5$ Hz bzw. 50.9 Hz im normalen Bereich (Schema 33). Die chemischen Verschiebungen allein erlauben keine eindeutige Zuordnung der Phosphoratome. In einem protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum werden jedoch die starken $^1J_{PH}$ -Kopplungen sichtbar. Damit kann das sekundäre Phosphoratom diesen Signalen zugewiesen werden. Eine Auswertung dieses Spektrums liefert die P-H-Kopplungskonstanten mit $^1J_{PH} = 408.2$ Hz bzw. $^1J_{PH} = 400.5$ Hz.



Schema 33:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂**; unten 67 %de, oben 85 %de.
Protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂**.

Da die Verbindung in Kristallisationsversuchen bei Raumtemperatur ölige Rückstände lieferte, wurde die Temperatur auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt. Durch das Einkondensieren von n-Pentan in ein Aceton/Dichlormethan/Toluol-Gemisch konnten feine, rote Kristallnadeln isoliert werden. In einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung zeigten sich diese Kristallnadeln jedoch röntgenamorph. Eine mit diesen Kristallen durchgeführte ^{31}P -NMR-spektroskopische Vermessung ergab eine Anreicherung des einkernigen Produkts **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂** auf 85 %de (Schema 33, oben). Mit diesem Produkt wurden weitere Anreicherungsmethoden getestet. Dazu wurde das Rohprodukt auf eine kurze Säule mit Kieselgel aufgetragen und mit gekühltem Ethanol (etwa $-30\text{ }^\circ\text{C}$) eluiert.

Die Ethanol-Fraktion enthält den gewünschten einkernigen Nickelkomplex **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂**. Zu beachten ist, dass dieser einkernige Nickelkomplex in Lösungen teilweise dissoziiert, was sich durch auspulverndes Nickelbromid bei längerem Stehenlassen einer Lösung bemerkbar macht. Dies wurde auch in früheren Arbeiten mit sekundären

Phosphanen schon beobachtet.^[76] In Kristallisationsversuchen wurden mit diesem gereinigten Produkt verschiedene Lösungsmittelmischungen getestet. Am besten geeignet erschien eine Dichlormethan/Diethylether-Mischung. Aber weder durch diese Mischung noch durch eine Dichlormethan/Ethanol-Mischung konnte der einkernige Komplex kristallisiert werden.^[78] Dies könnte mit der reaktiven P-H-Bindung des sekundären Phosphans zusammenhängen.

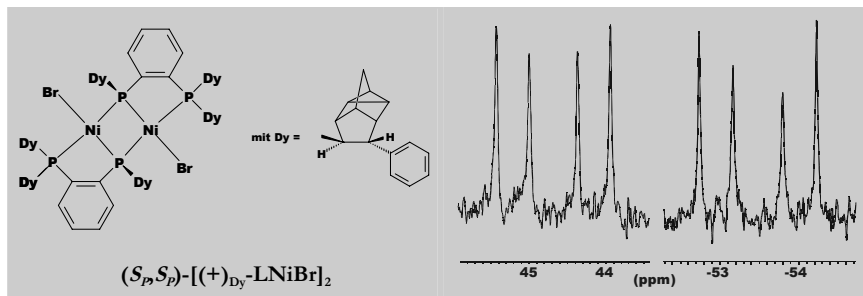
Bei der Kristallisation aus einer Dichlormethan/Diethylether-Mischung bei Raumtemperatur kann die Bildung von feinen, rotbraunen Plättchen beobachtet werden. Für eine NMR-spektroskopische Untersuchung war die isolierte Menge nicht ausreichend. Allerdings konnte mit dieser geringen Menge ein Röntgenbeugungsexperiment durchgeführt werden. Diese Untersuchung brachte ein überraschendes Ergebnis. Bei der kristallisierten Substanz handelt es sich nicht um den erhofften einkernigen Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$, sondern um den zweikernigen Komplex $(S_P, S_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$ (siehe Kapitel 4).

3.2.2 Synthese von $(S_P, S_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$ und $(R_P, R_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$

Da bei den Kristallisationsversuchen mit $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$ zweikernige Formen gefunden wurden, sollte eine selektive Darstellung dieser zweikernigen Verbindungen möglich sein. Um die Bildung des zweikernigen Komplexes bei der Kristallisation von $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$ aus Dichlormethan/Diethylether zu bestätigen, wurde ein zur Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$ identischer Ansatz durchgeführt. Die ethanolische Fraktion der Chromatographie enthielt auch hier eindeutig die einkernige Verbindung $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$. Das erhaltene pulverige Produkt zeigte mit 27 %de nur eine mäßige Anreicherung (protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum, Schema 33).

Aus der ersten Fraktion der Chromatographie (Ethanol) gelingt nach dem Aufnehmen in Dichlormethan durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur die Kristallisation des zweikernigen Produkts $(S_P, S_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$. Die dabei erhaltenen dunkelroten, prismatischen Kristalle zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 34) deutliche Unterschiede zum einkernigen Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die hoch symmetrische Anordnung eines angedeuteten $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrums. Sowohl bei +44.68 ppm als auch bei -53.47 ppm liegen mit gleichen Abständen ($^2J_{\text{P1},\text{P2}'} = 241.3 \text{ Hz}$) jeweils vier Peaks (Zuordnung der Phosphoratome siehe 3.3.1 Schema 40). Da

es sich hier um ein AA'XX'-Spektrum handelt, das nicht erster Ordnung ausgewertet werden darf, können lediglich Näherungswerte der Kopplungskonstanten angegeben werden. Wegen der schlechten Auflösung können nicht alle auftretenden Kopplungen bestimmt werden. Die Art der Aufspaltung und die Lage der Peaks im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen eindeutig, dass es sich bei den verbrückenden Atomen um zwei Phosphoratome (Phosphidobridgen bei -53.47 ppm) handelt. Durch deren chemische Verschiebung kann die Existenz einer möglicherweise auftretenden Ni-Ni-Bindung eindeutig ausgeschlossen werden. Wäre eine solche Metall-Metall-Bindung vorhanden, sollte eine Verschiebung der verbrückenden Phosphoratome in den hohen Tieffeldbereich (Verschiebung $> +150$ ppm) beobachtet werden. Das FD-Massenspektrum liefert einen Molekülpeak bei 1724.8, der auf eine zweikernige Struktur hinweist. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung bestätigt die Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$.



Schema 34:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$

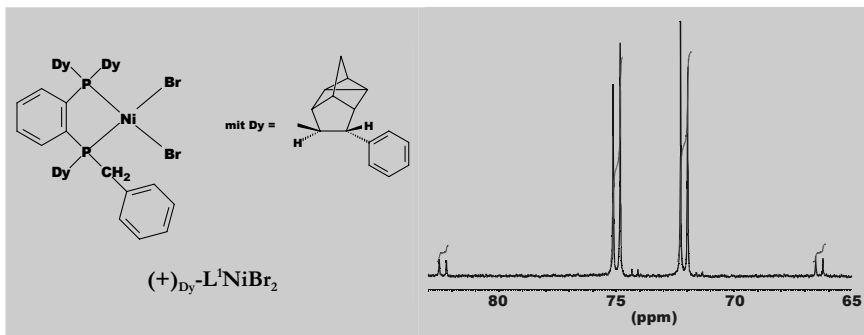
Die bisher gewonnenen zweikernigen Komplexe entstanden in geringer Ausbeute bei der Kristallisation von $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$. Zur Entwicklung einer direkten Synthese wurden verschiedene Basen zur Deprotonierung des sekundären Phosphors getestet. Neben den schwachen Basen Natriumcarbonat und Triethylamin wurden auch Kalium-*tert*-butanolat und *n*-Butyllithium verwendet. Dabei ist zu beobachten, dass bei stärkeren Basen eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten auftritt. Alle Versuche die anfallenden Produktgemische zu trennen, verliefen ergebnislos. Lediglich bei der Verwendung von Natriumcarbonat (als Base) und Ethanol (als Lösungsmittel) kann eine geringe Menge der gewünschten Substanz isoliert werden. Durch Lösen in Dichlormethan und langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gelang die Kristallisation von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$ (rote Kristalle) in geringer Ausbeute. Diese wurden röntgendiffrakto-

metrisch vermessen (siehe Kapitel 4). Die Struktur zeigt Phosphidobrücken. Die Brückenatome sind (*S*)-konfiguriert.

Verwendet man dagegen *n*-Butyllithium als Base und führt die Reaktion in siedendem Dichlormethan durch, wird der zu **(*S_PS_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂** diastereomere Komplex **(*R_PR_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂** in sehr geringer Ausbeute erhalten. Auch hier zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum des Rohprodukts ein Gemisch aus ein- und zweikernigen Komplexen. Die gewünschten Signale der zweikernigen Verbindung **(*R_PR_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂** treten dabei nur in geringer Intensität auf. Durch Aufnehmen in Aceton mit anschließender Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur entwickeln sich sehr langsam feine, braune Plättchen. Das ³¹P-NMR-Spektrum entspricht im allgemeinen der Verbindung **(*S_PS_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂**. Die Signale bilden ein symmetrisches AA'XX'-Spektrum. Lediglich die Peaks der Phosphidobrücken sind gegenüber dem Diastereomer mit -70.62 ppm deutlich hochfeldverschoben. Auch die Kopplungskonstanten von **(*R_PR_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂** sind um 30 Hz vergrößert (²J_{PP} = 269.7 Hz).

3.2.3 Synthese von (+)_{Dy}-L¹NiBr₂

Nachdem die Darstellung von **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂** gelungen war, sollten auch die aus **(+)_{Dy}-HL** aufgebauten tertiären Diphosphane in ihren Komplexbildungseigenschaften mit Nickelbromid untersucht werden. Sie besitzen den Vorteil, nur einkernige Strukturen ausbilden zu können. Der Nickelkomplex **(+)_{Dy}-L¹NiBr₂** wurde analog **((+)_{Dy}-HL)NiBr₂** mit **(+)_{Dy}-L¹** und Nickelbromid in siedendem Ethanol dargestellt.

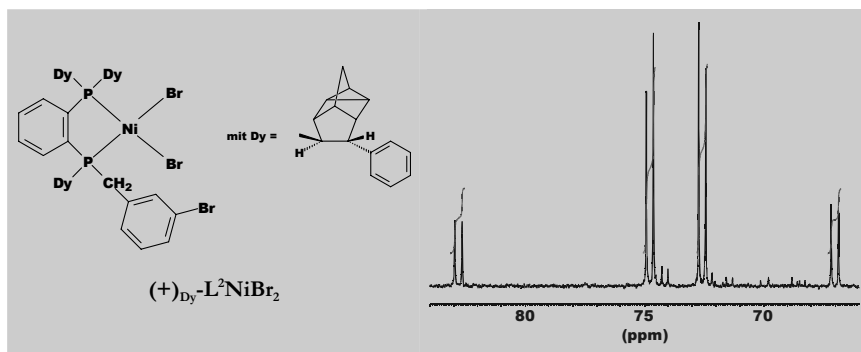


Schema 35:
Struktur und ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **(+)_{Dy}-L¹NiBr₂**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei AB-Signale die zu zwei Diastereomeren im Verhältnis 92:8 gehören (Schema 35). Diese Anreicherung entspricht dem des freien Liganden. Ausgehend von der Fachliteratur und einem Vergleich mit den Spektren von **((+) Dy-HL)NiBr $_2$** und **(+) Dy-L^1** gelingt die Zuordnung.^[77] Im Vergleich zu **((+) Dy-HL)NiBr $_2$** liefern die Diastereomere deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die beiden in Richtung Tieffeld verschobenen Dubletts (82.37 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 50.2$ Hz; 74.99 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 48.3$ Hz) können dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphor zugeordnet werden. Bei den beiden anderen Dubletts (72.13 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 48.3$ Hz; 66.39 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 50.2$ Hz) handelt es sich um den mit dem Benzylrest substituierten Phosphor. Um eine diastereomerenreine Verbindung zu erhalten, wurden Kristallisationsversuche durchgeführt. Diese führten stets zu öligen Produkten.

3.2.4 Synthese von **(+) $\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$**

Zur Komplexbildung wurde zu einer Lösung von **(+) Dy-L^2** in Dichlormethan die äquimolare Menge an Nickelbromid (suspendiert in Dichlormethan) gegeben. Nachdem zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt worden ist, entfernt man das Lösungsmittel. Zur Abtrennung anorganischer Verunreinigungen nimmt man in wenig Toluol auf und filtriert. Das Toluol wird abgezogen, der Rückstand einige Male mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Dabei fällt das gewünschte Produkt **(+) $\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$** als rotes Pulver an.

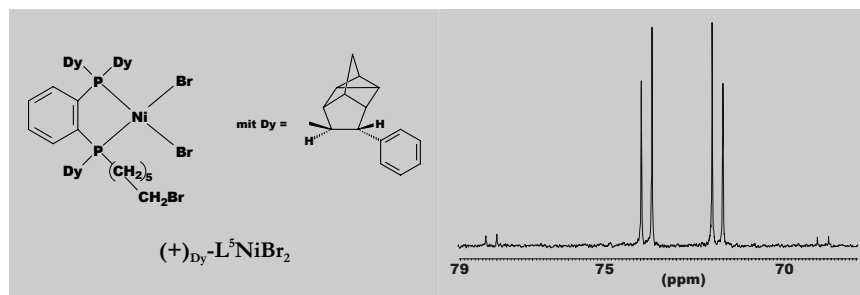


Schema 36:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **(+) $\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$** .

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$ (Schema 36) sind wie bei $(+)\text{Dy-L}^1\text{NiBr}_2$ die Signale von zwei Diastereomeren erkennbar. Bei 82.79 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 49.6$ Hz) und 67.02 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 49.6$ Hz) findet sich das zu 16 % gebildete Diastereomer, bei 74.77 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 47.9$ Hz) und 72.57 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 47.9$ Hz) das im Überschuss (84 %) vorliegende Isomer. Auch hier entsprechen die gefundenen Diastereomerenüberschüsse denen des freien Liganden. Das rote, pulvrige Produkt wurde in Dichlormethan aufgenommen und die rote, klare Lösung mit Ethanol überschichtet. Durch langsames Eindiffundieren des Alkohols in die Komplexlösung bei Raumtemperatur gelang es, $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$ als feine, orangerote Nadeln zu kristallisieren. Eine eingehendere Untersuchung zeigte, dass diese Kristalle tatsächlich dem einkernigen Komplex $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$ entsprechen. Sowohl die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten als auch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen den einkernigen Charakter der Substanz (siehe Kapitel 4). Bei 1112.3 sieht man im FD-Massenspektrum den Molekülpeak. Die Daten der Elementaranalyse stimmen mit den Werten der einkernigen Struktur überein. Ein mit der kristallinen Substanz angefertigtes ^{31}P -NMR-Spektrum liefert nur die Signale eines der beiden Diastereomere. Dabei handelt es sich um das Isomer, das bereits bei der Reaktion im Überschuss gebildet wurde (74.77 ppm und 72.57 ppm).

3.2.5 Synthese von $(+)\text{Dy-L}^5\text{NiBr}_2$

Die Darstellung von $(+)\text{Dy-L}^5\text{NiBr}_2$ erfolgt analog $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$ mit Nickelbromid und $(+)\text{Dy-L}^5$ in siedendem Ethanol.

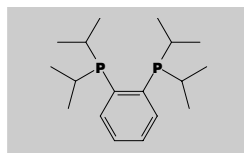


Schema 37:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^5\text{NiBr}_2$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 37) zeigt die vier Dubletts zweier Diastereomere bei 78.14 ppm und 68.92 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 50.1 \text{ Hz}$, 4 %) und bei 73.82 ppm und 71.85 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 48.5 \text{ Hz}$, 96 %). Gegenüber dem freien Liganden ist keine Anreicherung festzustellen. Da auch bei einer Chromatographie über Kieselgel keine Änderung des Diastereomerenverhältnisses erzielt werden konnte, sollte eine Anreicherung über fraktionierte Kristallisation erfolgen. Dabei wurde der Komplex in Dichlormethan gelöst, mit einer Mischung aus Pentan, Aceton und Toluol versetzt und zur Kristallisation gekühlt. So wurden in geringer Menge sehr feine, dunkelrote Kristallnadeln gewonnen, die sich für eine röntgendiffraktometrische Untersuchung als zu filigran erwiesen.

3.3 Platinmetallkomplexe

Chelatliganden bilden in der Regel stabile Metallkomplexe. Daher kann eine Komplexierung an Übergangsmetallionen zu robusten Katalysatoren führen. Zweizählige Verbindungen mit einem starren orthodisubstituierten Phenylen-Rückgrat besitzen einen starken Chelateffekt.^[78] Diese Art von Liganden bindet an nahezu jedes Übergangsmetall und



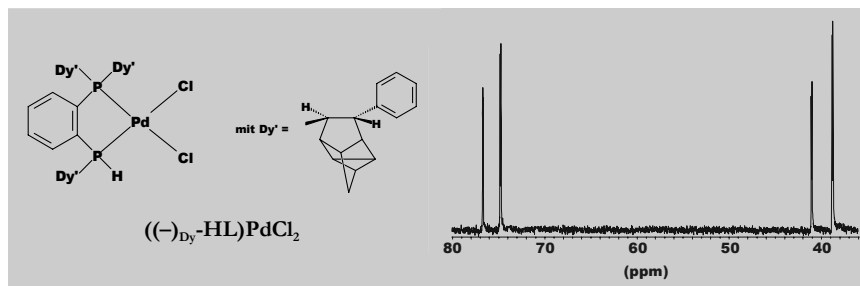
Schema 38:
„deer head“-Phosphan.

ist in der Lage eine große Bandbreite an Oxidationsstufen zu stabilisieren. Ein besonders interessantes Molekül, bei dem sowohl der elektronische als auch der sterische Effekt berücksichtigt werden muss, ist das „deer head“-Phosphan, dessen Name von der Ähnlichkeit mit einem Hirschgeweih herrührt. Hierbei handelt es sich um 1,2-Bis(diisopropyl)phosphanylbenzol (Schema 38). Auch die in dieser Arbeit verwendeten Diphosphane $(+)\text{Dy-HL}$, $(+)\text{Dy-L}^1$, $(+)\text{Dy-L}^2$, $(+)\text{Dy-L}^3$, $(+)\text{Dy-L}^5$ und $(+)\text{Dy-L}^6$ besitzen ein orthodisubstituiertes Phenylen-Grundgerüst und sind somit starke Chelatbildner. Allerdings erhöhen die räumlich expandierten Deltacyclanreste den sterischen Anspruch signifikant, der seinerseits zur Darstellung hoch selektiver Katalysatoren beitragen könnte.

3.3.1 Synthese von $((-)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ und $(R_p,R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$

Bei Raumtemperatur wird ein Ansatz von $(+)\text{Dy-HL}$ und PdCl_2 in Dichlormethan mehrere Tage gerührt. Anschließend filtriert man von nicht umgesetztem PdCl_2 ab und entfernt

das Lösungsmittel. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des gewonnenen gelben Pulvers liefert das Spektrum einer einkernigen Substanz (Schema 39).

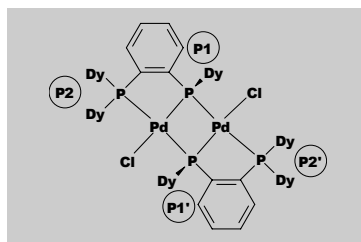


Schema 39:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $((-)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sieht man deutlich zwei Diastereomere im Verhältnis 2:3. Dabei sind die beiden Dubletts bei 76.72 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz) und 74, 79 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 12.0$ Hz) dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphor zuzuordnen, die beiden Dubletts bei 41.07 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz) und 38.80 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 12.0$ Hz) dem Phosphor des sekundären Phosphans. Durch ein protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum können die aus der PH-Bindung resultierenden Kopplungskonstanten ermittelt werden. Die Kopplung berechnet sich zu $^1J_{\text{PH}} = 401.1$ Hz und $^1J_{\text{PH}} = 396.6$ Hz. Im Massenspektrum ist bei 901.3 der Molekülpeak der einkernigen Form $((-)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$ zu finden. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten überein.

Nach dem Aufnehmen von $((-)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan gelingt es, durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gelbliche, teils orange Kristalle zu isolieren. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt, dass es sich, wie bei den beschriebenen Nickelkomplexen, um eine zweikernige Struktur handelt (siehe Kapitel 4). Eine mit den Kristallen durchgeführte ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung liefert die Bestätigung für die Formel $(R_P, R_P)\text{-}[(\text{-})\text{-Dy-LPdCl}]_2$.

Der zweikernige Palladiumkomplex zeigt ein symmetrisches AA'XX'-Spektrum. Die Signale liegen mit 54.74 ppm ($^2J_{\text{P1,P1}'} = 186.0$ Hz, $^2J_{\text{P1,P2}} < 5$ Hz, $^2J_{\text{P1,P2}'} = 411.4$ Hz)



Schema 40:
Struktur von $(R_P, R_P)\text{-}[(\text{-})\text{-Dy-LPdCl}]_2$.
Zuordnung der Phosphoratome.

und -63.39 ppm in den Bereichen, die bei den entsprechenden Nickelverbindungen gemessen wurden. Die Kopplungskonstanten zeigen für phosphidoverbrückte Palladiumkomplexe typische Größen. Eine massenspektroskopische Untersuchung unterstreicht mit dem Molekülpeak bei 1731.1 den Befund.

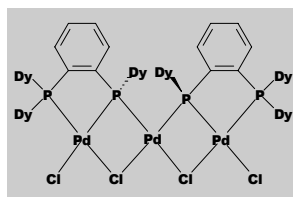
3.3.2 Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ und $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$

Aufgrund der geringen Menge des dargestellten $(-)\text{Dy-HL}$ (Vergleichssubstanz für GC-Analytik) konnten dessen Komplexbildungseigenschaften nicht näher untersucht werden. Das Hauptaugenmerk lag auf Komplexen mit der enantiomeren Form $(+)\text{Dy-HL}$. Bei allen nachfolgend beschriebenen Komplexen wurde ausschließlich mit $(+)\text{Dy-HL}$ gearbeitet.

Das erste Synthesziel war der zum eben beschriebenen $((-)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ analoge Palladiumchloridkomplex $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$. Da bei der Verwendung von PdCl_2 wegen der geringen Löslichkeit lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen, wurden modifizierte Palladiumvorstufen getestet. $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ ist in vielen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Neben dem Löslichkeitsvorteil ist Cyclooctadien ein relativ schwacher Ligand, der einfach aus dem Komplexverbund verdrängt werden kann. Auch die Darstellung der Vorstufe stellt keine große Hürde dar. Die Reaktion wurde nach bekannter Vorschrift mit PdCl_2 und 1,5-Cyclooctadien in ethanolischer HCl durchgeführt.^[79]

Zur Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ wurden $(+)\text{Dy-HL}$ und $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde ein gelboranger Feststoff gewonnen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ein Produktgemisch, in dem, neben dem gewünschten einkernigen Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ (etwa 40 %), mehrkernige Verbindungen auftreten. Auch durch eine Variation des Lösungsmittels bzw. der Reaktionszeit konnte der gewünschte Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ nicht analysenrein isoliert werden. Beim Versuch einer chromatographischen Reinigung war eine Farbvertiefung nach orange zu beobachten. Die Untersuchung der eluierten Substanzen zeigte, dass von der einkernigen Verbindung nichts mehr vorhanden war. Dagegen können im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale beobachtet werden, die sowohl mehrkernigen Verbindungen als auch freiem $(+)\text{Dy-HL}$ zugeordnet werden können.

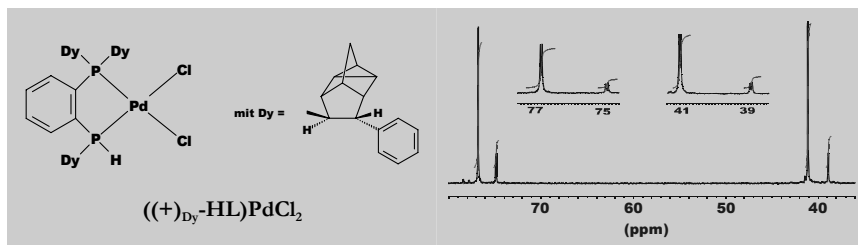
Bei einem weiteren Reinigungsversuch des Rohprodukts durch eine Kristallisation aus Dichlormethan und Diethylether wurden in geringer Ausbeute feine, rote Kristallnadeln erhalten. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab eine dreikernige Verbindung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieses, mit **(S_P, S_P) -[$(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4$]** bezeichneten dreikernigen Komplexes zeigt ein symmetrisches AA'XX'-Spektrum. Bei 101.23 ppm



Schema 41:
Struktur von
 (S_P, S_P) -[$(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4$].

und 71.12 ppm sind jeweils sechs Linien zu sehen. Die Kopplungskonstanten betragen etwa 20 Hz, können aber ohne Simulation nicht exakt angegeben werden. Die kleinen Kopplungskonstanten ergeben sich durch das alleinige Auftreten von cis-ständigen Phosphoratomen. Da keine guten Einkristalle erhalten wurden, gelang zwar die eindeutige Lösung der Struktur, auf eine Verfeinerung der Strukturparameter und die Berechnung der Wasserstoffatome wurde aber verzichtet (siehe Kapitel 4).

Mit $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ konnte **$((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$** nicht selektiv dargestellt werden. Deshalb wurde $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ als Vorstufe für die Synthese einkerniger Komplexe verworfen und durch Natriumtetrachloropalladat ersetzt. Aufgrund der geringeren Löslichkeit wurde Natriumtetrachloropalladat in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, die resultierende dunkelbraune Lösung mit absolutem Ethanol verdünnt und zum Sieden erhitzt. Die Zugabe von HCl beeinflusst neben der Löslichkeit auch die Produktbildung positiv. Durch eine Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration kann die Bildung des zweikernigen Komplexes unterdrückt werden. Am Rückfluss tropft man schließlich in etwas Toluol gelöstes **$((+)\text{Dy-HL})$** zu. Die sich langsam entfärbende Lösung hält man noch eine Stunde am Rückfluss, lässt dann abkühlen und arbeitet auf. Durch diesen Reaktionsablauf gelang erstmals die Darstellung des einkernigen Palladiumchlorid-Komplexes **$((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$** in guten Ausbeuten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **$((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$** (Schema 42) ist die Anreicherung eines der beiden Diastereomeren auf ca. 84 % zu beobachten. Bei 76.75 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz) und 74.83 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11.8$ Hz) finden sich die Signale der beiden mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratome, bei 41.10 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 410.6$ Hz) und 38.82 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11.8$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 406.5$ Hz) die der sekundären Phosphoratome.

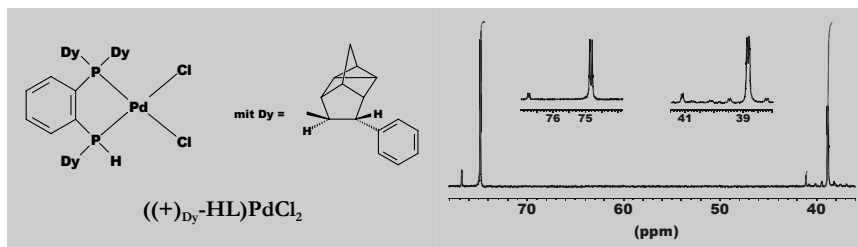


Schema 42:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl₃) von $((+)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$ (68 %de).

Vergleichbare Ausbeuten liefert ein Ansatz mit PdCl₂, wenig HCl_{konz.} und $(+)\text{-Dy-HL}$ in siedendem Toluol. Diese Kombination von Reagenzien und Lösungsmittel führt eindeutig zum einkernigen Produkt $((+)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$. Allerdings muss hier ein nahezu vollständiger Verlust der Diastereomerenanreicherung in Kauf genommen werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen die Signale eine Verringerung der Anreicherung auf nur noch 10 %de.

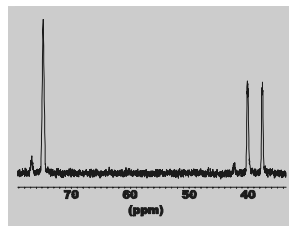
Vielversprechend erschien der Einsatz von kristallinem und somit hoch angereichertem $(+)\text{-Dy-HL}$ (> 97 %de). Dies erforderte eine weitere Variation der Reaktionsparameter. Als Metallkomponente wurde das leicht lösliche Bis(benzonitril)palladiumdichlorid, als Lösungsmittel THF verwendet. Die Reaktionstemperatur wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt. Bei dieser Temperatur löst man $(+)\text{-Dy-HL}$, hält die Temperatur und tropft zu der klaren, farblosen Lösung die entsprechende Menge an Bis(benzonitril)palladiumdichlorid, das in etwas THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde. Der Ansatz wird eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend im sich erwärmenden Kältebad gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird mit n-Hexan gewaschen und getrocknet.



Schema 43:

^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl₃) von $((+)\text{-Dy-HL})\text{PdCl}_2$ (82 %de).

Untersucht man das gewonnene zitronengelbe Pulver ^{31}P -NMR-spektroskopisch, erkennt man die Anreicherung eines der beiden Diastereomeren auf über 90 % (Schema 43). Ein Vergleich mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion mit Natriumtetrachloropalladat in Ethanol (Schema 42) zeigt, dass vermehrt das andere Diastereomer gebildet wird. Die chemischen Verschiebungen entsprechen dem oben diskutierten ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 42) des entgegengesetzt angereicherten Komplexes $((+)\text{Dy-HL})\text{-PdCl}_2$. In einem protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum kann nur die Kopplungskonstante ($J_{\text{PH}} = 406.5 \text{ Hz}$) des angereicherten Diastereomers bestimmt werden (Schema 44).



Schema 44:
Protonengekoppeltes ^{31}P -
NMR-Spektrum (CDCl_3) von
 $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$.

In Kristallisationsversuchen von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ wurden feine, gelbe Kristallnadeln gewonnen, deren ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung auf einen phosphido-verbrückten, zweikernigen Komplex vom Typ $[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ schließen lässt. Um die Bildung dieser Verbindungen näher zu untersuchen, wurden Tests zur Umwandlung von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ in die entsprechende zweikernige Struktur $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass beim Erhitzen eines 1:1-Gemischs der beiden Diastereomeren von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ bereits nach kurzer Zeit erste zweikernige Produkte gebildet werden. Nach drei Stunden sind es 30 %, nach zwei Tagen bereits über 60 %. Verblüffend ist die Tatsache, dass trotz des Einsatzes einer 1:1-Diastereomerenmischung nur einer der möglichen zweikernigen Komplexe, nämlich $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$, entsteht. Eine Temperaturerhöhung ist dem Einsatz von Basen vorzuziehen, da dadurch die Umsetzung auf der Stufe des zweikernigen Moleküls gestoppt werden kann. Erfahrungsgemäß ergibt der Einsatz von Basen ein Gemisch aus zwei- und dreikernigen Komplexen. Im Gegenzug entsteht aus dem zweikernigen Produkt beim Rühren in ethanolischer HCl (3 mol/l) wieder der einkernige Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$. Allerdings treten dabei zahlreiche Neben- und Zersetzungsprodukte auf. Der Hauptgrund für die Probleme bei der Kristallisation liegt in dem reaktiven, sekundären Phosphor des Liganden $(+)\text{Dy-HL}$. Das am Phosphor verbliebene Proton kann relativ leicht entfernt werden. Auch die Chloratome zeichnen sich nicht durch übermäßig starke Bindungen zum Übergangsmetall aus. Dagegen sind Phosphorliganden durch die Möglichkeit einer zusätzlichen π -Akzeptorbindung (zur σ -Donorbindung) sehr gute Liganden. Durch eine phosphido-verbrückte

Struktur erhalten in den zweikernigen Verbindungen beide Palladiumkerne je drei Phosphanliganden im Vergleich zu nur zwei Phosphanliganden bei einkernigen Strukturen. Dies könnte einer der Gründe sein, warum bei den Kristallisationen bevorzugt mehrkernige Strukturen entstehen.

3.3.3 Synthese von $(S_P S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$

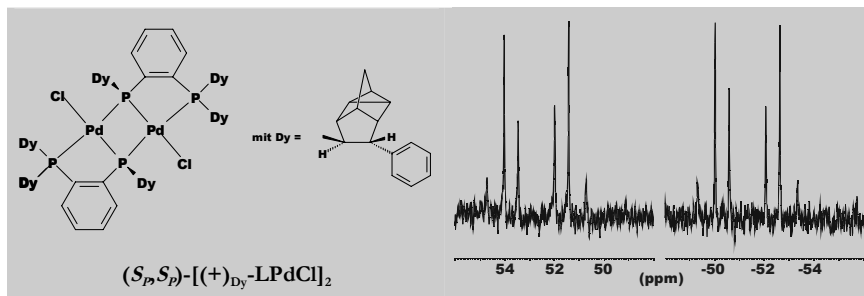
Bei Kristallisationsversuchen des einkernigen Komplexes $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ konnten immer nur mehrkernige Verbindungen isoliert werden. Da nicht viele Beispiele für diesen Strukturtyp bekannt sind, wurden Verfahren gesucht, diese selektiv herzustellen.

In ersten Versuchen wurde der sekundäre Phosphor von $(+)\text{Dy-HL}$ mit Basen (Kalium-*tert*-butanolat bzw. *n*-Butyllithium) deprotoniert. Durch eine anschließende Umsetzung mit Palladiumchlorid sollte der gewünschte zweikernige Komplex vom Typ $[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ isoliert werden können. Tatsächlich entstand die erwartete Verbindung $(S_P S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ aber nur zu etwa 60 %. Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium wurde neben der zweikernigen auch das Auftreten einer dreikernigen Verbindung beobachtet (Charakterisierung siehe 3.3.5).

Bereits 1962 beschrieb Hayter die Umsetzung von sekundären Phosphanen mit Palladiumverbindungen.^[80] Er untersuchte damals die Reaktion von Diphenylphosphan mit Palladiumhalogeniden und Tetrahalogenopalladaten. Durch diesen Artikel angeregt, wurde in einem neuen Ansatz Toluol als Lösungsmittel verwendet. In diesem suspendiert man $(+)\text{Dy-HL}$ und Palladiumchlorid und erhitzt 15 Stunden auf 80 °C. Auf die Einhaltung der Temperatur muss genau geachtet werden, da bei Temperaturen über 80 °C neben der gewünschten zweikernigen auch eine dreikernige Verbindung gebildet wird. Erhöht man die Temperatur gar auf den Siedepunkt von Toluol, entsteht nur die dreikernige Verbindung. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Das Überschieben mit Diethylether und dessen langsame Diffusion in das Lösungsmittel liefert das gewünschte Produkt $(S_P S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ in hellgelben Nadeln. Die Ausbeute liegt mit etwa 90 % im erhofften Bereich.

Ein Ansatz mit $(+)\text{Dy-HL}$ und Natriumtetrachloropalladat in Ethanol bei Raumtemperatur (36 Stunden) gibt ähnlich gute Ausbeuten. Nach dem Filtrieren der orangen Lösung entfernt man das Lösungsmittel, nimmt in Toluol auf und filtriert die anorganischen Bestandteile ab. Durch eine Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether wird das Rein-

produkt $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$ als gelbe Stäbchen in 90 % Ausbeute isoliert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 45) besitzt einen für $AA'XX'$ -Spektren typischen Aufbau. Es zeigt die symmetrische Anordnung von jeweils sechs Linien. Die Signale bei 52.70 ppm ($^2J_{\text{P1,P1}'} = 207.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}} = < 5 \text{ Hz}$ (Linienbreite), $^2J_{\text{P1,P2}'} = 421.9 \text{ Hz}$) entsprechen den terminalen Phosphoratomen, die bei -51.37 ppm den verbrückenden Phosphidogruppen (Zuordnung der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen siehe 3.3.1).



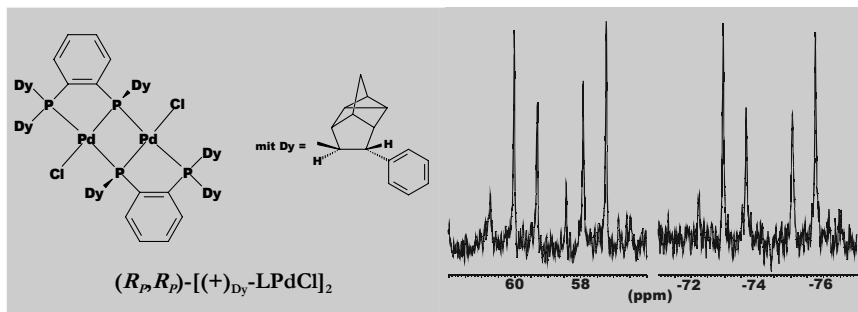
Schema 45:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$.

Mit den gelben Stäbchen gelang die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse, die eine zweikernige, phosphidoverbrückte Struktur ergibt (siehe Kapitel 4). Die Massenspektren (ESI, FD) bestätigen mit einem Molekülpeak bei 1731.3 die zweikernige Struktur. Ein zur Überprüfung der Deprotonierung angefertigtes protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$ zeigt keine Anzeichen einer P-H-Kopplung. Dies spricht für eine vollständige Deprotonierung des sekundären Phosphors. Die chemische Verschiebung der Signale des zweiten Phosphors auf -51.37 ppm weist auf eine Ausbildung von Phosphidobrücken genauso wie auf das Fehlen von Metall-Metallbindungen hin.

3.3.4 Synthese von $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$

Die selektive Darstellung von $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$ gelingt durch die Verwendung von Bis(benzonitril)palladiumdichlorid als Metallkomponente. Zu einer Suspension von $(+)_\text{Dy-HL}$ und Kalium-*tert*-butanolat in THF gibt man die entsprechende Menge Bis(benzonitril)palladiumdichlorid. Mit zunehmender Reaktionsdauer ist eine Farbintensivierung von hellgelb nach rot zu beobachten. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy}-\text{LPdCl}]_2$ als oranges Pulver gewonnen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 46) von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ zeigt ein $\text{AA}'\text{XX}'_2$ -Spektrum, das im Aufbau dem des diastereomeren Komplexes $(S_p, S_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ gleicht. Lediglich die Signale der phosphidoverbrückenden Phosphoratome sind deutlich Richtung Hochfeld verschoben. Bei 58.61 ppm ($^2J_{\text{P1,P1}'} = 231.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}} = < 5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P1,P2}'} = 451.4 \text{ Hz}$) liegen die Signale der endständigen Phosphoratome, bei -74.34 ppm die der verbrückenden Phosphidogruppe.



Schema 46:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$.

Die Werte der massenspektroskopischen Untersuchung und der Elementaranalyse entsprechen denen von $(S_p, S_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$. Kristallisationsversuche aus Aceton lieferten feine, gelbe Kristalle, die röntgendiffraktometrisch vermessen werden konnten. Die Daten bestätigen die Konfiguration von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ (siehe Kapitel 4).

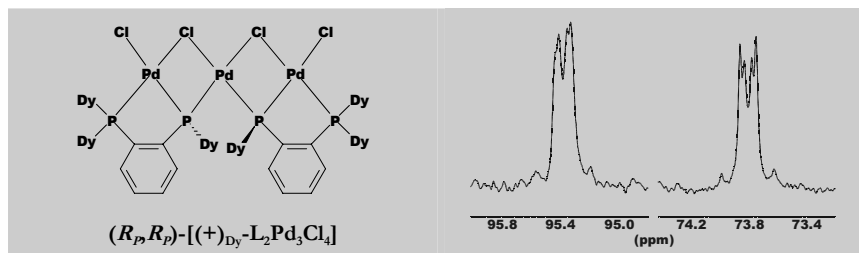
3.3.5 Synthese von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$

Eine dreikernige Verbindung wurde das erste Mal bei Kristallisationsversuchen von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ in geringer Menge beobachtet. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung bestätigte die Struktur als $(S_p, S_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$. Bei der Synthese von $(S_p, S_p)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$ mit *n*-Butyllithium wurde ebenfalls ein dreikerniger Komplex als Nebenprodukt erhalten. Durch die Auswertung der NMR-spektroskopischen und röntgendiffraktometrischen Daten kann der dreikernigen Verbindung die Formel $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ zugewiesen werden. Derartige dreikernige Palladiumkomplexe wurden schon 1980 von Dixon et al. publiziert.^[81] Sie beschrieben die Synthese und Reaktionen von $[\text{Pd}_3\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pd}_3\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{PEt}_3)_2]$. Ihnen gelang jedoch keine Kristal-

lisation der beiden Verbindungen. Lediglich von $[\text{Pd}_3\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_2(\text{PEt}_3)_2]$ konnten NMR-spektroskopische Daten gewonnen werden.

Da $(R_R, R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ und $(S_R, S_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ bereits röntgendiffraktometrisch vermessen werden konnten, sollte eine selektive Darstellung dieser ungewöhnlichen Verbindung folgen. Wie bei den vorher diskutierten Komplexen gezeigt, führt die Verwendung von $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ meist zu mehrkernigen Verbindungen. Daher scheint es eine geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung dreikerniger Metallkomplexe zu sein. In einem ersten Versuch setzt man $(+)\text{Dy-HL}$ und $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur um. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus ein- und mehrkernigen Verbindungen. Durch Kristallisation aus einer Dichlormethan/Diethylether-Mischung wird das dreikernige Produkt $(R_R, R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ in geringer Ausbeute gewonnen. Erhöht man den Anteil an $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ um die Hälfte, können die Ausbeuten leicht gesteigert werden.

Geeigneter erwies sich eine Reaktion mit Toluol als Lösungsmittel. Nachdem ein 1:1-Ansatz von $(+)\text{Dy-HL}$ und $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, trocknet man gründlich. Der resultierende orange Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Bei der Kristallisation beobachtet man zuerst das Auspulvern eines farblosen Feststoffes, bei dem es sich um $(+)\text{Dy-HL}$ handelt. Das ist nicht verwunderlich, denn bei der Darstellung der dreikernigen Verbindung können nur 2/3 der eingesetzten Menge von $(+)\text{Dy-HL}$ präparativ genutzt werden. Abhilfe schafft eine Mengenänderung von $(\text{COD})\text{PdCl}_2$. Erhöht man den Anteil der Metallkomponente auf 150 mol%, kann das gesamte Diphosphan genutzt werden. In den ^{31}P -NMR-Spektren des Rohproduktes ist das zu $(R_R, R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ diastereomere $(S_R, S_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ in geringem Maße aufzufinden. Beim Kristallisieren wird nur die Bildung von $(R_R, R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ beobachtet.



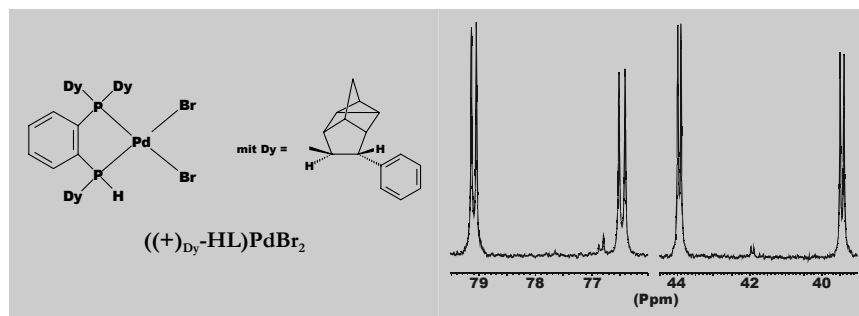
Schema 47:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(R_R, R_P)-[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des kristallinen $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ zeigen zwei Signale das Entstehen eines Diastereomers an (Schema 47). Dabei handelt es sich um eine $\text{AA}'\text{XX}'$ -Aufspaltung. Bei 95.38 ppm und 73.80 ppm sind jeweils sechs Linien zu sehen. Die Kopplungskonstanten liegen zwischen 15 Hz und 25 Hz. Eine exakte Bestimmung der Kopplungskonstanten wäre auch hier nur über umfangreiche Simulationen und Berechnungen möglich. Im FD-Massenspektrum findet man den Molekülpeak bei 1908.5. Dies stützt ebenfalls den dreikernigen Charakter der Verbindung.

3.3.6 Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$, $(S_p, S_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$ und $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$

Da alle Versuche, einkerniges $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$ zu kristallisieren, scheiterten, wurden Experimente mit dem nächsthöheren Halogen durchgeführt. Wie Palladiumchlorid ist auch Palladiumbromid in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Daher rührt man einen Ansatz aus $(+)\text{Dy-HL}$ und Palladiumbromid vier Tage bei Raumtemperatur. Anschließend filtriert man nicht umgesetztes Palladiumbromid ab und wäscht nach dem Abziehen des Lösungsmittels das erhaltene $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$ mit n-Hexan nach.

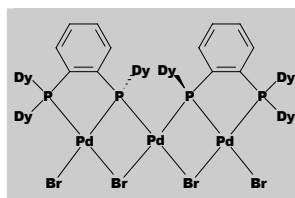


Schema 48:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$.

Betrachtet man das ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 48) von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$, sieht man zwei diastereomere Formen, die AB-Spektren bilden und in nahezu gleichen Anteilen entstehen (55:45). Die Dubletts bei 79.10 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 14.5$ Hz) und 76.52 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 17.6$ Hz) sind analog zur Chlorverbindung dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratom zuzuordnen. Die beiden Dubletts des sekundären Phosphors finden sich

bei 43.96 ppm ($^2J_{PP} = 14.5$ Hz) und 39.45 ppm ($^2J_{PP} = 17.6$ Hz). Im Vergleich zu **((+)_{Dy}-HL)PdCl₂** sind die Signale nur minimal verschoben. Bei den Kopplungskonstanten ist jedoch eine Aufweitung um etwa 5 Hz zu beobachten. Durch die Aufnahme eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums gelingt die Zuordnung der PH-Bindungen der beiden Diastereomeren mit den zugehörigen Kopplungskonstanten von $^1J_{PH} = 413.9$ Hz bzw. $^1J_{PH} = 408.8$ Hz. Auch die $^1J_{PH}$ -Kopplung ist im Vergleich zur Chlorverbindung um einige Hz erweitert.

Zur Kristallisation wird **((+)_{Dy}-HL)PdBr₂** in Benzol unter Zusatz von etwas Dichlormethan gelöst und mit Methanol überschichtet. Nach einer Woche haben sich bei Raumtemperatur langsam feine, orange Prismen gebildet. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung liefert den Datensatz eines dreikernigen Komplexes, der neben drei Palladiumatomen vier Bromatome und zwei Diphosphanliganden enthält. Diese Verbindung wird mit **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]** (Schema 49) be-



Schema 49:
Struktur von
(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]

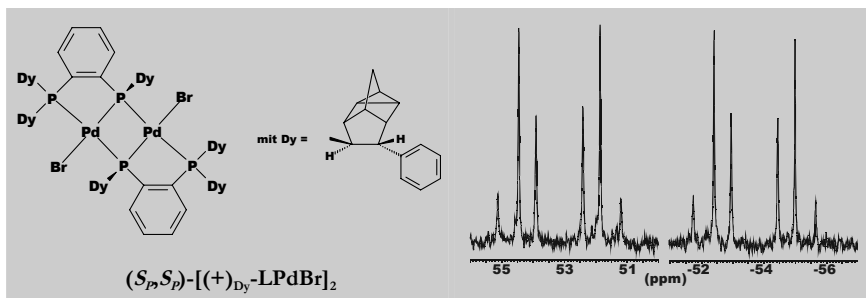
zeichnet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der kristallinen Substanz **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]** zeigt wie das Spektrum von **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Cl₄]** eine AA'XX'-Aufspaltung. Die symmetrischen Signale werden bei 104.43 ppm und 73.74 ppm mit jeweils sechs Linien detektiert. Die genäherten Kopplungskonstanten liegen mit etwa 20 Hz in dem Bereich der entsprechenden Chlorverbindung.

Ein zweiter, analog durchgeführter Ansatz von **((+)_{Dy}-HL)PdBr₂** sollte für eine Diastereomerenanreicherung chromatographiert werden. Dabei wurde keine scharfe Zonentrennung beobachtet. Beim Lösen des Rohprodukts in Aceton verblieb **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]** als gelber Rückstand (siehe 3.3.7). Aus der Lösung bildeten sich bei Raumtemperatur feine, rote Kristalle. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigte, dass auch hier eine dreikernige Verbindung entsteht. Dabei handelt es sich um den zu **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]** diastereomeren Komplex **(*R_P*,*R_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]** (siehe Kapitel 4). Ein ^{31}P -NMR-Spektrum konnte wegen einer raschen Zersetzung der Kristalle nicht angefertigt werden.

3.3.7 Synthese von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$

Bei Synthesen von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$ konnte das Auftreten einer zweikernigen Verbindung beobachtet werden. Daher sollten Wege gesucht werden, diese selektiv herzustellen. In einem ersten Ansatz wurde Kalium-*tert*-butanolat als Base verwendet. Dieses suspendiert man in Dichlormethan, gibt $(+)\text{Dy-HL}$ zu und rührt zwei Stunden zur Vervollständigung der Deprotonierung. Zu der nun blassgelben, klaren Lösung gibt man die entsprechende Menge, in wenig Dichlormethan suspendiertes Palladiumbromid. Die Komplexbildung ist durch eine allmählich auftretende Verdunklung der Lösung zu verfolgen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Palladiumbromid wird die Reaktionszeit auf vier Tage verlängert. Im Anschluss filtriert man nicht umgesetztes Palladiumbromid ab und entfernt das Lösungsmittel. Dabei fällt der gewünschte zweikernige Komplex $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$ als feines, oranges Pulver an. Zur Kristallisation wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Durch langsames Eindiffundieren des Diethylethers in Dichlormethan bei Raumtemperatur bilden sich feine, gelbe Kristalle. Die Ausbeute liegt knapp über 70 %.

In einem verbesserten Ansatz dient Natriumtetrachloropalladat als Ausgangssubstanz. Durch einen zwölffachen Überschuss an Lithiumbromid wird in Ethanol umhalogeniert.^[80] Dieser Vorgang kann durch die Farbveränderung von gelb nach dunkelrot verfolgt werden. Nach 30 Minuten ist dieser Vorgang beendet und die Phosphorkomponente $(+)\text{Dy-HL}$ wird zugegeben. Mit zunehmender Reaktionsdauer hellt die Lösung immer weiter auf. Nach 16 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die anorganischen Salze werden abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man den gewünschten zweikernigen Komplex $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$ in über 90 % Ausbeute.



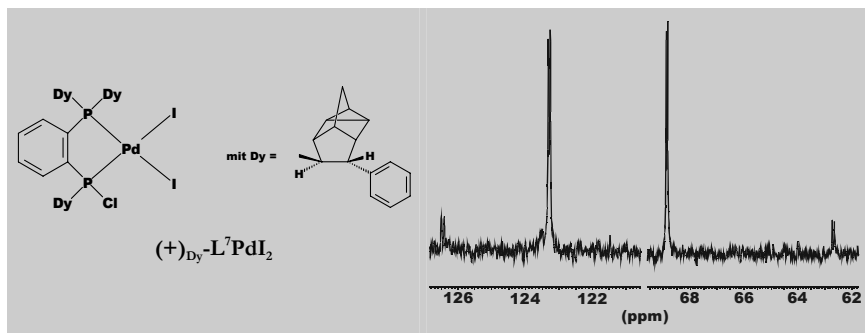
Schema 50:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **(S_P,S_P)-[(+)_{Dy}-LPdBr]₂** (Schema 50) ist wie bei der entsprechenden Chlorverbindung ein hoch symmetrisches AA'XX'-Spektrum erkennbar. Die chemischen Verschiebungen liegen bei 53.15 ppm ($^2J_{\text{P1,P1}'} = 196.5$ Hz, $^2J_{\text{P1,P2}} = < 6$ Hz (Linienbreite), $^2J_{\text{P1,P2}'} = 419.2$ Hz) für das endständige Phosphoratom und bei -53.70 ppm für das verbrückende Phosphidoatom.

3.3.8 Synthese von **((+)_{Dy}-HL)PdI₂** und **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂**

Da bei der Kristallisation des einkernigen Palladiumchlorid- und Palladiumbromidkomplexes immer mehrkernige Verbindungen erhalten wurden, sollte die Halogenreihe durch die Verwendung von Palladiumiodid fortgesetzt werden. Dazu wurden äquimolare Mengen **(+)_{Dy}-HL** und Palladiumiodid in Dichlormethan bei Raumtemperatur suspendiert. Nach drei Tagen Rühren wurde die Lösung über eine kurze Säule mit Kieselgel von nicht abreagiertem PdI₂ abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden neben den erhofften Signalen von **((+)_{Dy}-HL)PdI₂** noch weitere detektiert. Da sich eine chromatographische Reinigung als erfolglos erwies, wurde das rote Pulver in wenig Dichlormethan aufgenommen und die dunkelrote Lösung zur Kristallisation mit Diethylether überschichtet. Bereits nach zwölf Stunden hatten sich wenige, feine, dunkelrote Kristallnadeln gebildet. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung lieferte eine erstaunliche Struktur. In diesem Fall kristallisierte ein einkerniger Komplex. Erwartet man jedoch ein komplexiertes sekundäres Phosphan, sieht man sich getäuscht. Statt des Protons ist an das entsprechende Phosphoratom P1 ein Chloratom gebunden. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der dunkelroten Kristalle von **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** zeigt ein Spektrum mit vier Dubletts (Schema 51). Es handelt sich eindeutig um einen einkernigen Komplex, der in einem angereicherten Diastereomerenverhältnis von 84:16 vorliegt. Die beiden in Richtung Tieffeld verschobenen Dubletts bei 126.46 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz, 16 %) und 123.29 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 8.8$ Hz, 84.0 %) gehören zu dem chlosubstituierten Phosphoratom, die beiden Signale bei 68.87 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 8.8$ Hz, 84.0 %) und 62.68 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.54$ Hz, 16 %) zu dem mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratom. Ein protonengekoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum von **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** zeigt keine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung.

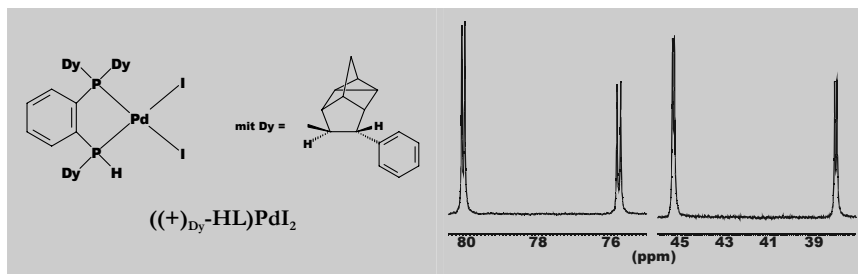


Schema 51:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdI}_2$.

Im ESI-Massenspektrum ist bei 1151.3 der Molekülpeak der Verbindung (mit angelagertem Methanol) zu sehen. Die Werte der Elementaranalyse entsprechen dieser Struktur.

Die Verbindung $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdI}_2$ kann nur durch einen Wasserstoff-Chlor-Austausch zwischen dem Komplex und dem Lösungsmittel (Dichlormethan) entstehen. Um diesen Austausch zu unterbinden, wird anstelle von Dichlormethan Toluol als Lösungsmittel verwendet. Dieser Ansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und anschließend von nicht abreagiertem PdI_2 abfiltriert. Durch diese Änderung des Lösungsmittels kann $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$ mit 70 % Ausbeute isoliert werden. Auch sind im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Nebenprodukte zu finden.

Um die Ausbeute auf über 90 % zu steigern, werden äquimolare Mengen an $(+)\text{Dy-HL}$ und Palladiumiodid in Benzol suspendiert und vier Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit hat alles Palladiumiodid abreagiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der dunkelrote, pulverige Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 52) zeigt den gewünschten einkernigen Komplex $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$. Das in quantitativer Ausbeute entstehende Produkt liegt als Diastereomerenmischung im Verhältnis 58:42 vor. Die Dubletts des mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratoms liegen bei 80.09 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.5 \text{ Hz}$) und 75.77 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 16.5 \text{ Hz}$), die des sekundären Phosphoratoms bei 45.29 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.5 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 407.2 \text{ Hz}$) und 38.02 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 16.5 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 404.7 \text{ Hz}$). Die Kopplungskonstanten sind im Vergleich zu den entsprechenden Kopplungen der niederen Halogene vergrößert. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen mit über 400 Hz im Bereich der Chlorkomplexe.

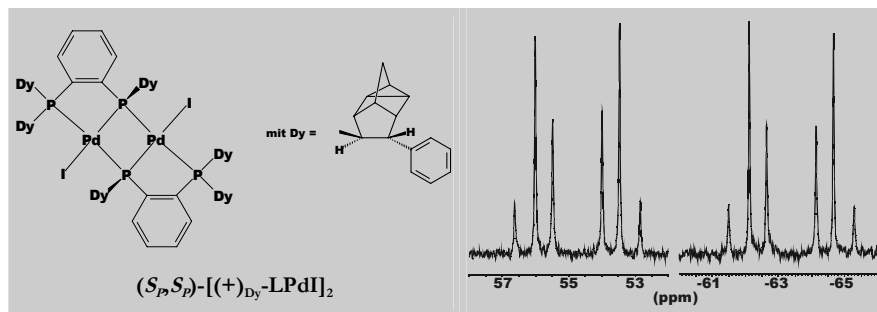


Schema 52:
Struktur und ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃) von ((+)_{Dy}-HL)PdI₂.

Erste Kristallisationsversuche zeigten auch hier das Entstehen phosphidoverbrückter Komplexe. In einem weiteren Kristallisationsversuch wurde ((+)_{Dy}-HL)PdI₂ in Dichlormethan gelöst und mit der fünffachen Menge Methanol überschichtet. Bereits nach drei Tagen hatten sich feste, rote Stäbchen gebildet. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die einkernige Struktur der Verbindung (Kapitel 4). Somit gelang erstmals die Kristallisation eines einkernigen Komplexes des sekundären Phosphans (+)_{Dy}-HL.

3.3.9 Synthese von (*S_PS_P*)-[(+)_{Dy}-LPdI]₂

Wie bei den übrigen Halogenverbindungen sollte auch der phosphidoverbrückte Palladiumiodidkomplex synthetisierbar sein. Dazu werden Palladiumiodid und (+)_{Dy}-HL in Toluol suspendiert und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss filtriert man das nicht abreagierte Palladiumiodid ab und entfernt das Lösungsmittel. Kristallisiert wird durch Lösen des Komplexes in Dichlormethan und Überschichten mit Diethylether. Beim langsamen Eindiffundieren des Ethers in Dichlormethan entstehen feine, rote Kristalle. Die Untersuchung der spektroskopischen Daten zeigt den gewünschten phosphidoverbrückten, zweikernigen Komplex. Im ³¹P-NMR-Spektrum von (*S_PS_P*)-[(+)_{Dy}-LPdI]₂ sieht man analog zu den vorher beschriebenen Halogenkomplexen ein hoch symmetrisches AA'XX'-Spektrum. Es treten jeweils sechs Linien mit identischen Kopplungskonstanten auf. Bei 54.74 ppm (²J_{P1,P1'} = 186.0 Hz, ²J_{P1,P2} = < 7 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 411.4 Hz) findet sich das endständige Phosphoratom, bei -63.39 ppm das verbrückende Phosphidoatom (Schema 53). Eine dreikernige Verbindung wird nicht beobachtet.



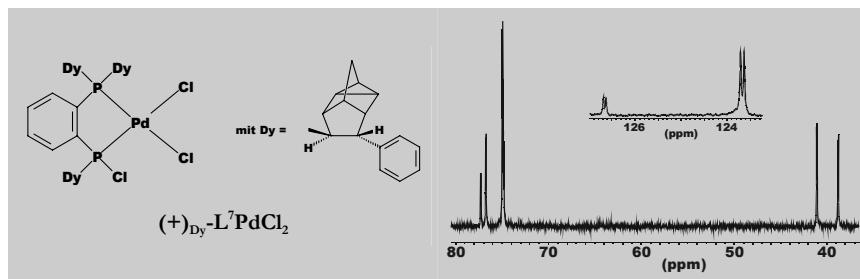
Schema 53:

Struktur und ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃) von (S_PS_P)-[(+)_{Dy}-LPdI]₂.

3.3.10 Synthese von (+)_{Dy}-L⁷PdCl₂

Zahlreiche Versuche, das Proton des sekundären Phosphans durch ein Halogen zu ersetzen, scheiterten. Diese Substitution würde eine nachfolgende Derivatisierung deutlich vereinfachen. Daher wurde auf Triphosgen als Chlorierungsreagenz übergegangen. Dazu wurde (+)_{Dy}-HL in THF bei 50 °C mit einem fünffachen Überschuss an Triphosgen 16 Stunden gerührt. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des resultierenden, leicht gelblichen Feststoffs zeigte ein Produktgemisch. Dieses konnte durch Chromatographie und Kristallisation nicht getrennt werden. Auch war der Anteil der gewünschten Chlorverbindung (+)_{Dy}-L⁷ mit etwa 20 % nicht ausreichend.

Erste Anhaltspunkte für eine Modifikation der Reaktion lieferte das Nebenprodukt (+)_{Dy}-L⁷PdI₂ bei der Darstellung von ((+)_{Dy}-HL)PdI₂. Dabei schien schon das Lösungsmittel eine Substitution zu ermöglichen. Daher wird der entsprechende einkernige Palladiumchloridkomplex ((+)_{Dy}-HL)PdCl₂ in THF gelöst und auf 50 °C erhitzt. Ist die Temperatur erreicht, gibt man vier Äquivalente Triphosgen zu und rührt 16 Stunden bei 50 °C. Man lässt abkühlen, zieht das Lösungsmittel ab und untersucht das entstandene dunkelgelbe Pulver NMR-spektroskopisch. Es zeigt sich, dass nach 16 Stunden ein Umsatz von 50 % erreicht ist (Schema 54). Dabei sind die Signale bei 126.66 ppm und 76.74 ppm (²J_{PP} = 9.0 Hz) bzw. 123.67 ppm und 74.96 (²J_{PP} = 12.6 Hz) den beiden Diastereomeren der gewünschten chloersubstituierten Verbindung (+)_{Dy}-L⁷PdCl₂ zuzuordnen. Die übrigen vier Dubletts entsprechen sowohl in der Verschiebung als auch in den Kopplungskonstanten dem Edukt ((+)_{Dy}-HL)PdCl₂.



Schema 54:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdCl}_2$.

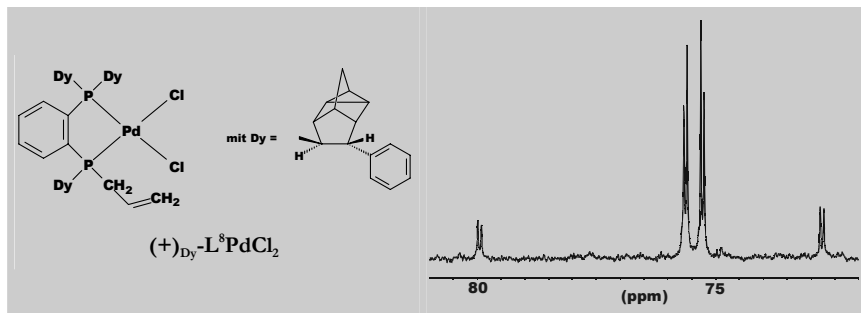
Eine vollständige Reinigung der substituierten Substanz gelang bisher nicht. Allerdings zeigt dieser Test, dass eine Chlorierung des sekundären Phosphors am Metall einfacher und vor allem ohne das Entstehen von Neben- und Zersetzungsprodukten durchzuführen ist. Darüber hinaus wurde durch die bei dieser Verbindung gemessenen Verschiebungen und Kopplungskonstanten die Identität von $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdI}_2$ bestätigt.

3.3.11 Synthese von $(+)\text{Dy-L}^8\text{PdCl}_2$

Neben den Palladiumhalogeniden sollten noch weitere Palladiumverbindungen auf ihre Komplexbildungseigenschaften mit Deltacyclansubstituierten Phosphanen untersucht werden. Eine wichtige Verbindung stellt hier ohne Frage Allylpalladiumchlorid-Dimer dar. Diese Verbindung wird wie Palladiumacetylacetonat oder Palladiumacetat bei palladiumkatalysierten Allylierungen gerne als Metallvorstufe verwendet. Auf die Komplexierung mit Palladiumacetylacetonat wird hier nicht näher eingegangen, da bei ersten Versuchen ebenso wie bei den Komplexierungen mit Nickelacetylacetonat Produktgemische entstanden, die nicht getrennt werden konnten. Bei der Verwendung von Allylpalladiumchlorid-Dimer hingegen wurde nur eine Verbindung erhalten. Dabei wurde $(+)\text{Dy-HL}$ mit einem halben Mol $(\eta^3\text{-Allyl})\text{palladiumchlorid-Dimer}$ in wenig Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung zieht man das Lösungsmittel ab, wäscht mehrmals mit n-Hexan und trocknet. Ein anschließend angefertigtes ^{31}P -NMR-Spektrum liefert ein unerwartetes Ergebnis.

Betrachtet man das ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 55) des gewonnenen Komplexes $(+)\text{Dy-L}^8\text{PdCl}_2$, so zeigt sich eine auffällige Ähnlichkeit zu den einkernigen Komplexen der ter-

tiären Phosphane. Das Spektrum enthält lediglich die vier Dubletts einer Diastereomerenmischung, wobei eines der beiden Diastereomeren mit 75 % im Überschuss gebildet wird. Die Signale bei 79.95 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 12.4$ Hz) und 75.63 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz) können den mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratomen zugeordnet werden, die Signale bei 75.27 ppm und 72.77 ppm den anderweitig substituierten Phosphoratomen.



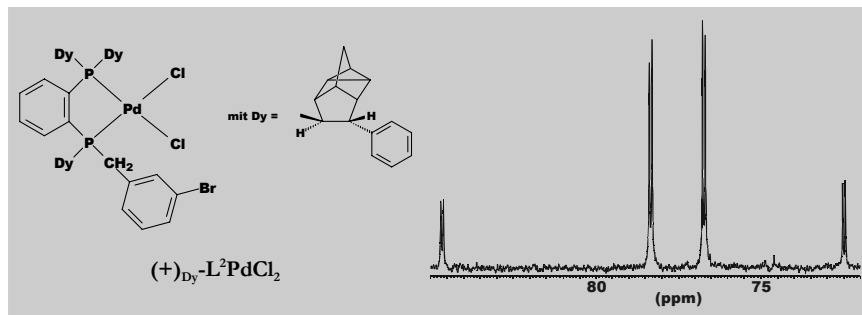
Schema 55:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{-Dy-L}^*\text{PdCl}_2$.

Die chemischen Verschiebungen können nur bedeuten, dass an dem vormalig sekundären Phosphor nun ein zusätzlicher Kohlenstoffrest gebunden ist. Eine derartige Struktur lässt sich nur durch eine Substitution des Protons durch ein Allyl erhalten. Sowohl ESI-Massenspektren als auch die Elementaranalyse liefern bestätigende Werte.

3.3.12 Synthese von $(+)\text{-Dy-L}^2\text{PdCl}_2$ und $(+)\text{-Dy-L}^2\text{PdBr}_2$

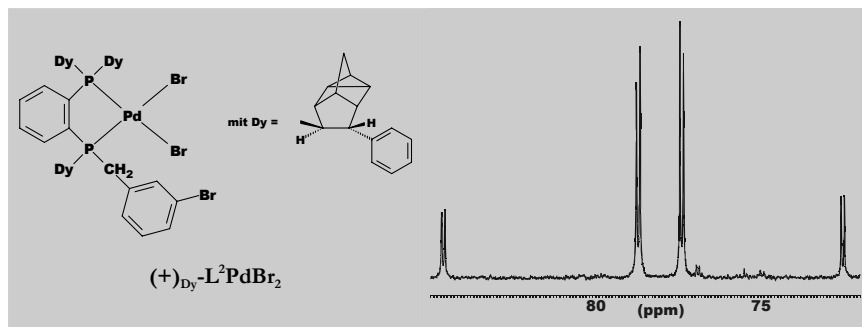
Da von den tertiären Phosphanen bereits Nickelbromidkomplexe synthetisiert werden konnten, sollten auch die Komplexierungseigenschaften mit Palladiumhalogenverbindungen untersucht werden. Dazu wird in einem ersten Ansatz $(+)\text{-Dy-L}^2$ in Dichlormethan gelöst und mit $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ versetzt. Die klare, gelbe Lösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und wäscht mit n-Hexan nach. In einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung von $(+)\text{-Dy-L}^2\text{PdCl}_2$ sieht man die vier Dubletts einer Diastereomerenmischung (Schema 56). Eines der beiden Diastereomere entsteht dabei im dreifachen Überschuss. Die Signale bei 84.65 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.0$ Hz) und 78.34 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz) können den mit zwei Deltacyclanresten substituierten Phosphoratomen zugeordnet werden, die Signale bei

76.73 ppm und 72.46 ppm den benzylsubstituierten Phosphoratomen. Die Aufspaltung der Signale von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdCl}_2$ gleicht den Nickelbromidkomplexen der tertiären Phosphane. Lediglich die Kopplungskonstanten und Verschiebungen sind denen von Palladiumkomplexen angepasst.



Schema 56:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdCl}_2$.

Bei der Synthese der entsprechenden Bromverbindung löst man $(+)\text{Dy-L}^2$ ebenfalls in Dichlormethan. Als Metallkomponente wird Palladiumbromid verwendet. Wegen der schlechten Löslichkeit dieser Übergangsmetallverbindung muss die Reaktionsdauer auf fünf Tage erweitert werden. Anschließend filtriert man die dunkelorange Lösung von nicht umgesetztem Palladiumbromid ab und entfernt das Lösungsmittel. Auch hier wird mit n-Hexan gewaschen, um eine vollständige Trocknung zu erreichen. Die Ausbeute ist mit ca. 70 % etwas niedriger als die von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdCl}_2$.



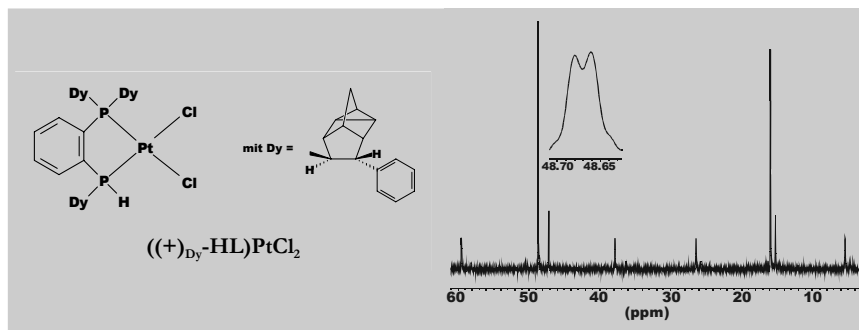
Schema 57:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdBr}_2$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdBr}_2$ (Schema 57) sind wie bei der Chlorverbindung vier Dublettensignale sichtbar. Die chemischen Verschiebungen entsprechen mit 84.62 ppm und 78.72 ppm bzw. 78.72 ppm 72.52 ppm denen von $(+)\text{Dy-L}^2\text{PdCl}_2$, die Kopplungskonstanten sind mit $^2J_{\text{PP}} = 16.2 \text{ Hz}$ bzw. $^2J_{\text{PP}} = 17.7 \text{ Hz}$ um etwa 4 Hz größer. Der Diastereomerenüberschuss ist mit 50 % vergleichbar.

3.3.13 Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{PtCl}_2$

Von Platinkomplexen ist bekannt, dass sie auch mit sekundären Phosphanen sehr starke Bindungen eingehen können. Daher bestand die Hoffnung, mit Platin als Zentralatom einen einkernigen Komplex von $(+)\text{Dy-HL}$ in kristalliner Form zu erhalten. Ein erster Versuch wird analog zu der entsprechenden Palladiumverbindung mit Kaliumtetrachloroplatinat in Ethanol am Rückfluss durchgeführt. Nach einigen Stunden Erhitzen und analoger Aufarbeitung erhält man die gewünschte einkernige Verbindung in 60 % Ausbeute (ohne Diastereomerenanreicherung). Ein Problem ist die schlechte Löslichkeit der Platinsalze.

Durch den Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure kann die Ausbeute des cremefarbenen Produkts $((+)\text{Dy-HL})\text{PtCl}_2$ auf 83 % gesteigert werden. Zusätzlich beobachtet man eine deutliche Anreicherung eines der Diastereomeren auf 80 %.



Schema 58:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $((+)\text{Dy-HL})\text{PtCl}_2$.

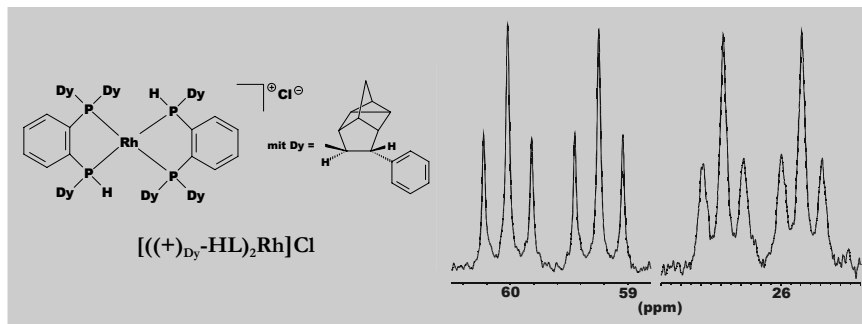
Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die hoch symmetrischen Signale eines AXM-Spektrums (Schema 58). Durch den Spin des ^{125}Pt -Kerns tritt eine zusätzliche Komplexität des Spektrums auf. Man sieht die Dubletts des angereicherten Diastereomers mit Satelliten

bei 48.67 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 3.1$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 3508$ Hz) und 15.90 ppm, die Signale des zweiten Diastereomers bei 47.20 ppm und 15.23 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 2.5$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 3531$ Hz). Mit Hilfe eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums gelingt die Bestimmung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten mit 414 Hz für das angereicherte Diastereomer und 416 Hz für das andere. Im ESI-Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei 987.5. Auch dies spricht für eine einkernige Struktur. Bringt man die Verbindung durch Aufnehmen in Dichlormethan und Übersichten mit Methanol zur Kristallisation, können feine, gelbe Stäbchen isoliert werden. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt jedoch nicht den erwarteten einkernigen Komplex, sondern eine den Palladiumverbindungen entsprechende dreikernige Struktur. Dieser Befund wird durch die Tatsache, dass während der Kristallisation eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte, gestützt. Die Strukturlösung gelang nicht vollständig, da die gebildeten Kristalle trotz eines guten Aussehens stark verwachsen waren.

3.3.14 Synthese von $[(\text{++})_{\text{Dy}}\text{-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$ und $[(\text{++})_{\text{Dy}}\text{-HL})_2\text{Rh}]\text{PF}_6$

Neben den bereits beschriebenen Übergangsmetallen erfreut sich auch Rhodium eines großen industriellen Zuspruchs. In zahlreichen katalytischen Verfahren gehören heutzutage Rhodiumkatalysatoren zu den gebräuchlichsten und besten ihrer Art. Schon Wilkinson zeigte 1966 mit dem (nach ihm benannten) Wilkinson-Katalysator die hervorragende Eignung für die Katalyse. Für die dargestellten Diphosphanliganden wurde eine katalytische Testung angestrebt. Durch die chiralen Reste sollte eine asymmetrische Aktivierung bestehender Reaktionen im Bereich des Möglichen liegen. Eine der gängigsten Rhodiumvorstufen für enantioselektive Hydrierungen ist $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$. Diese vor allem in situ-Katalysatoren verwendete Metallkomponente ist eine geeignete Ausgangssubstanz zur Darstellung von Rhodiumphosphan-Komplexen. In ersten Versuchen wurde $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ äquimolar zu $(\text{++})_{\text{Dy}}\text{-HL}$ eingesetzt. Ziel dieser Tests war ein quadratisch planar koordinierter Rhodiumkomplex, der neben dem Diphosphanliganden noch ein Molekül COD enthält. Chlorid sollte als Gegenion die positive Ladung des Rhodiums abfangen. Diese Art von Komplexen konnte bereits mit einer Vielzahl von Diphosphanliganden realisiert werden. Eine Untersuchung der erhaltenen Produkte zeigte kein einheitliches Bild. Die erwarteten Signale des gewünschten Produkts konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum nur in geringer Intensität gefunden werden. Eine massenspektroskopische Un-

tersuchung, die einen Molekülpeak bei 1551.3 zeigt, lieferte erste Anhaltspunkte auf das entstandene Produkt. Summiert man die Molmassen zweier Moleküle $(+)\text{Dy-HL}$ und einem Rhodium, erhält man 1551 g/mol. Dazu müsste ein zweites Molekül $(+)\text{Dy-HL}$ den Liganden COD aus dem Komplex verdrängen. Dies beinhaltet einen hohen sterischen Anspruch durch die weitgreifenden Deltacyclanreste. Die Beobachtung, dass bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rohprodukts von $[(+)\text{Dy-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$ freies, aber kein metallgebundenes COD gefunden wird, stützt diese Vermutung. Man erhält das Produkt nach dem Entfernen von Dichlormethan nicht als feines Pulver, sondern als Harz bzw. glasigen Rückstand. Das verbliebene COD kann durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan entfernt werden. Durch eine Änderung des Metall/Phosphan-Verhältnisses auf 1:2 gelingt in Dichlormethan schon nach einstündiger Reaktionszeit die Isolierung des reinen Metallkomplexes $[(+)\text{Dy-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$.



Schema 59:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $[(+)\text{Dy-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[(+)\text{Dy-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$ (Schema 59) liefert ein weiteres Indiz für ein Rhodiumkation mit zwei Diphosphanliganden. Die Signale der Phosphoratome lassen auf eine symmetrische Anordnung der Liganden im Komplex schließen. Sie liegen bei 59.63 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 125.8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 33.2 \text{ Hz}$) und 26.15 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 125.8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 33.2 \text{ Hz}$). Durch die Auswertung eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums kann den Signalen bei 26.15 ppm eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PH}} = 238.8 \text{ Hz}$ zugeordnet werden. Diese Signale entsprechen den sekundären Phosphoratomen. Die jeweils auftretenden sechs Linien erklären sich durch ein Dublett vom Triplet. Eine derartige Aufspaltung wird von einem $\text{A}_2\text{X}_2\text{M}$ -Spektrum hervorgerufen. Die Triplets entstehen durch Phosphor-Phosphorkopplungen, die übergeordneten Dubletts durch die Rhodium-

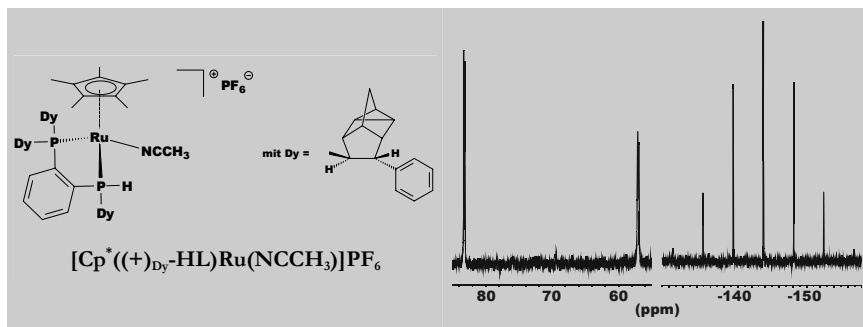
Phosphorkopplung. Eine trans-Position der beiden sekundären Phosphoratome scheint aus sterischer Sicht begünstigt. Die Stellung der Deltacyclanreste zueinander kann durch die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten nicht ermittelt werden. Auch die deutliche Aufweitung der Halbwertsbreite der Peaks der Phosphidogruppen liefert keinen zwingenden Hinweis.

Aus einer Lösung von $[(\text{++})_{\text{Dy}}\text{-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$ in Dichlormethan kann durch Übersichten mit einer wässrigen Natriumhexafluorophosphat-Lösung die entsprechende Verbindung $[(\text{++})_{\text{Dy}}\text{-HL})_2\text{Rh}]\text{PF}_6$ mit PF_6^- als Gegenion isoliert werden. Diese zeigt im Gegensatz zu der Chlorverbindung im ^{31}P -NMR-Spektrum zusätzlich das Septett des PF_6^- -Anions bei -141.90 ppm. Durch einen Abgleich der Integrale kann eindeutig bewiesen werden, dass am Rhodiumkation vier Phosphoratome gebunden sein müssen. Da keine der beiden Verbindungen kristallisierte, wurden durch Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen weitere Derivate hergestellt. So gelang die Einführung von Tetrafluoroborat und Perchlorat als Gegenion. Mit Tetrafluoroborat als Gegenion konnten Kristalle erhalten werden. Diese kristallisierten in so feinen, dünnen Plättchen, dass eine röntgenographische Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte. Alle anderen Verbindungen pulverten lediglich aus.

3.3.15 Synthese von $[\text{Cp}^*(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ und $[\text{Cp}^*(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL})\text{Ru}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$

Außer den schon beschriebenen Rhodiumverbindungen finden vor allem Substanzen mit Ruthenium als Zentralatom Verwendung in enantioselektiven Hydrierungen. Häufig setzt man Halbsandwichkomplexe als Ausgangssubstanzen ein. Als geeignete Metallvorstufe wird (Pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(trisacetonitril)-hexafluorophosphat verwendet. Aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HC}_5(\text{CH}_3)_5$ wird in einem ersten Schritt der polymere Komplex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_n$ hergestellt.^[82] Durch die Umsetzung mit Zink und Natriumhexafluorophosphat in Acetonitril erhält man die gewünschte Ausgangsverbindung $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$.^[83] Die Rutheniumverbindung wird mit $(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL}$ in Dichlormethan gelöst und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist die Farbänderung von dunkelgrün (Rutheniumvorstufe) nach gelbbraun der beste Indikator für den korrekten Verlauf der Reaktion. Durch Waschen mit n-Hexan gelingt die Isolierung des Reinkprodukts.

Theoretisch sind vier verschiedene Isomere denkbar, zum einen durch den Einsatz der Diastereomerenmischung von **(+)_{Dy}-HL**, zum anderen durch die bei der Komplexbildung auftretenden unterschiedlichen Konfigurationen am Metall.



Schema 60:

Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 60) von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ findet man neben dem Septett des PF₆-Anions jedoch nur zwei weitere Dubletts bei 83.22 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz) und 57.02 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz). Dies weist auf die Entstehung von nur einem der möglichen Isomere hin. Durch den sterischen Anspruch der Deltacyclanreste scheint eine der beiden möglichen Ausrichtungen des sekundären Phosphors so bevorzugt zu sein, dass erstmals die Bildung eines diastereomerenreinen Komplexes mit **(+)_{Dy}-HL** als Ligand beobachtet werden konnte.

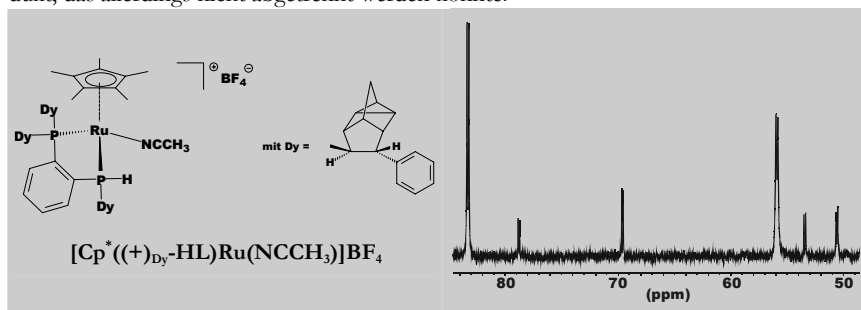
Mit $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ wurden ebenfalls Kristallisationsversuche durchgeführt. Dabei wurden bei Raumtemperatur regelmäßig pulvrige, in der Kälte stets ölige Produkte isoliert. Deshalb wurde eine Substitution des Acetonitrils angestrebt. In ersten Versuchen wurde Tetraalkylammoniumbromid verwendet. Bei dieser Derivatisierung konnte jedoch kein analysenreines Produkt erhalten werden.

In einem weiteren Versuch sollte Acetonitril gegen ein Isonitril ausgetauscht werden. Zur Synthese werden entsprechende Mengen von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$ und **(+)_{Dy}-HL** in Dichlormethan gelöst. Nach dreistündiger Reaktionsdauer wird mittels einer Spritze die äquivalente Menge an *tert*-Butylisonitril zugegeben. Die Reaktion wird innerhalb von 16 Stunden beendet. Nach der Aufarbeitung zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)]\text{PF}_6$ ähnliche Signale wie bei der mit Acetonitril substituierten Verbindung. Im Massenspektrum sieht man deutlich den Molekülpeak des Ka-

tions bei 1044.5. Auch mit dieser modifizierten Rutheniumverbindung gelang keine Kristallisation.

3.3.16 Synthese von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$

Mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ als Vorstufe gelingt die Darstellung von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$. Das gewünschte Produkt entsteht in zu $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ analogen Ausbeuten, lediglich der Farbton des Pulvers besitzt einen kräftigeren Gelbton. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ sieht man nur die Signale eines Diastereomeren. Zu etwa 10 % entsteht ein Nebenprodukt, das allerdings nicht abgetrennt werden konnte.



Schema 61:
Struktur und ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$.

$[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum (Schema 61) zwei Dubletts. Diese Signale finden sich bei 83.28 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz) und 55.93 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz). Durch eine P-H-Kopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum gelingt die Bestimmung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante mit 330.7 Hz.

4 Strukturelle Betrachtungen

4.1 Komplexe mit einem Diphosphanliganden

Die in der Literatur beschriebenen einkernigen Komplexe mit d⁸-Metallen tragen meist tertiäre Diphosphane als Liganden. Von Nickel existieren sowohl tetraedrische als auch quadratisch planare Strukturen, die bekanntermaßen die bevorzugte Umgebung für Palladium(II) darstellen.^[84] Das Gleichgewicht zwischen beiden Strukturen wurde für tetrakordiniertes Nickel eingehend untersucht. Dabei stellte man fest, dass die Ausrichtung entscheidend von der Natur der Phosphanliganden und somit auch von der Ausbildung der M-P- π -Bindung gesteuert wird. Für Platin und Rhodium kann man bei vierfach substituierten Metallzentren von einer planaren Anordnung ausgehen. Eine Vielzahl von Substanzen mit tertiären Phosphanen ist bekannt. Mit sekundären Phosphanen wird jedoch nur selten Komplexchemie betrieben. Eines der wenigen Beispiele wurde von Wild et al. hergestellt.^[71] Diese spärlichen Beispiele mit sekundären Phosphanen bilden, wie auch weitere mit tertiären Phosphorliganden, eine Grundlage zur Abschätzung möglicher Strukturen von den in dieser Arbeit dargestellten Komplexen.

Nachfolgend sind die wichtigsten spektroskopischen Daten dieser Metaldiphosphanverbindungen aufgeführt. Bei allen Verbindungen, mit Ausnahme von **[Cp*((+)Dy-HL)Ru(NCCH₃)]PF₆**, ist mit der Ausbildung einer quadratisch planaren Struktur zu rechnen. **[Cp*((+)Dy-HL)-Ru(NCCH₃)]PF₆** ist ein Halbsandwichkomplex. Die gemessenen Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum liegen, wie auch die Kopplungskonstanten, im typischen Bereich für einkernige Komplexe. Alle Substanzen zeigen einfache AB-Linienmuster. Nur die Verbindung **((+)Dy-HL)PtCl₂** liefert aufgrund einer zusätzlichen Platin-Phosphorkopplung ein AXM-Muster.

Mit A und B werden die beiden diastereomeren Formen des jeweiligen Komplexes bezeichnet. A entspricht dabei den stärker tieffeldverschobenen PDy₂-Signalen.

Komplex	A : B [%]	σ_{PDy_2} (A, B) [ppm]	σ_{PDyH} (A, B) [ppm]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
---------	--------------	---	--	------------------------	------------------------

Komplexe mit dem sekundären Diphosphan (+)_{Dy}-HL bzw. (-)_{Dy}-HL

((+) _{Dy} -HL)NiBr ₂	16 84	74.70 72.34	49.76 43.27	51.5 50.9	408 401
((-) _{Dy} -HL)PdCl ₂	40 60	76.72 74.79	41.07 38.80	9.0 12.0	401 397
((+) _{Dy} -HL)PdCl ₂	9 91	76.75 74.83	41.10 38.82	9.0 11.8	411 406
((+) _{Dy} -HL)PdBr ₂	55 45	79.10 76.52	43.96 39.45	14.5 17.6	419 411
((+) _{Dy} -HL)PdI ₂	58 42	80.09 75.77	45.29 38.02	13.5 16.5	414 405
((+) _{Dy} -HL)PtCl ₂ ^{a)}	80 20	48.67 47.20	15.90 15.23	3.1 2.5	414 416
[Cp [*] ((+) _{Dy} -HL)-Ru(NCCH ₃)]PF ₆	100	83.22	57.02	26.7	330

Komplex	A : B [%]	σ_{PDy_2} (A, B) [ppm]	σ_{PDyR} (A, B) [ppm]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
---------	--------------	---	--	------------------------	------------------------

Komplexe mit tertiären Phosphanen

(+) _{Dy} -L ¹ NiBr ₂	8 92	82.37 74.99	66.39 72.13	50.2 48.3	-- --
(+) _{Dy} -L ² NiBr ₂	16 84	82.79 74.77	67.02 72.57	49.6 47.9	-- --
(+) _{Dy} -L ⁵ NiBr ₂	4 96	78.14 73.82	68.92 71.85	50.1 48.5	-- --
(+) _{Dy} -L ⁷ PdI ₂	15 85	126.46 123.29	62.68 68.87	13.2 8.8	-- --
(+) _{Dy} -L ⁷ PdCl ₂	25 75	126.66 123.67	76.74 74.96	9.0 12.6	-- --
(+) _{Dy} -L ⁸ PdCl ₂	22 78	79.95 75.63	72.77 75.27	12.4 11.1	-- --
(+) _{Dy} -L ² PdCl ₂	25 75	84.65 78.34	72.49 76.73	13.0 13.5	-- --
(+) _{Dy} -L ² PdBr ₂	24 76	84.62 78.72	72.52 77.40	16.2 17.7	-- --

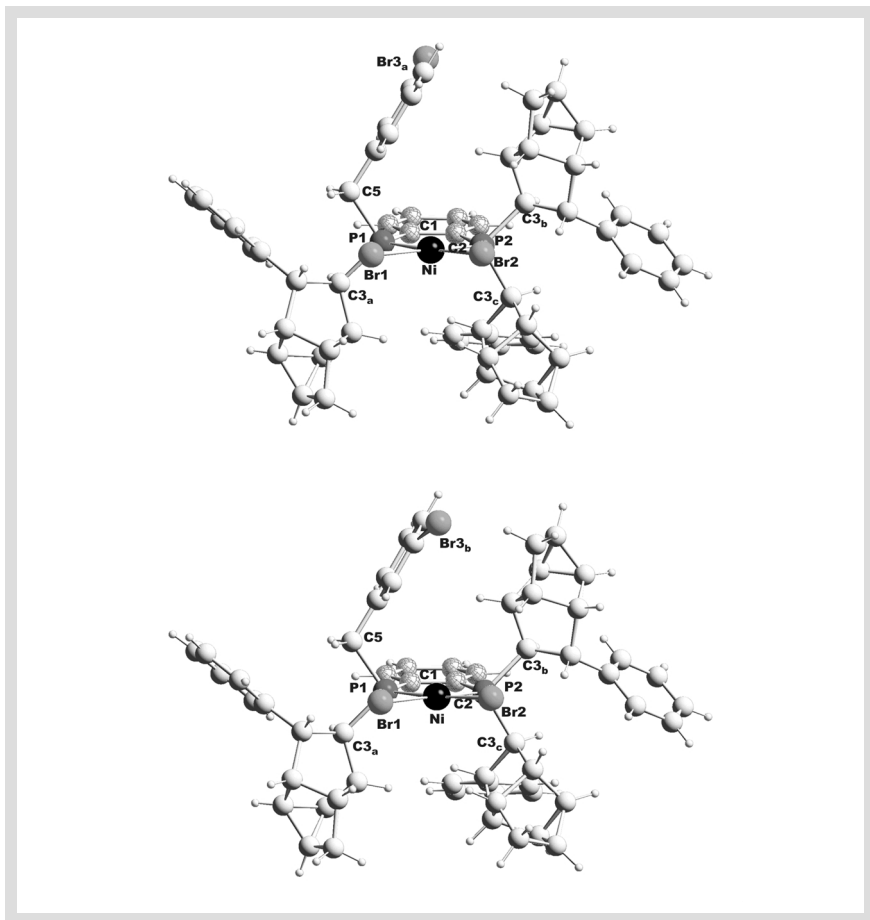
Tabelle 1: ³¹P-NMR-Daten von den Komplexen mit einem Diphosphanliganden^{a)} $^1J_{\text{PtP}} = 3508 \text{ Hz}$ bzw. 3531 Hz

Die gemessenen Diastereomerenanteile der (+)_{Dy}-HL-Komplexe zeigen unterschiedliche Tendenzen. Ein Beispiel hierfür ist der Palladiumchloridkomplex ((+)_{Dy}-HL)PdCl₂. Bei dessen Darstellung wurden mehrere Lösungsmittel-Temperaturkombinationen getestet. Führt man die Reaktion in siedendem Toluol durch, bildet sich vermehrt das Diastereomer A. Die Reaktion von diastereomerenreinem (+)_{Dy}-HL mit (Bisbenzonitril)palladiumdichlorid bei -78 °C liefert überwiegend die diastereomere Form B (91 %). Deren Ent-

stehen ist durch die Unterbindung der Isomerisierung von **(+)_{Dy}-HL** bei niedrigen Temperaturen zu erklären. Die Frage ist, welche Bedeutung diesen Unterschieden zukommt. In den Synthesen wurden unterschiedliche Metallvorstufen, Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen verwendet. Ebenso mussten die erhaltenen Rohprodukte vor einer NMR-spektroskopischen Untersuchung gereinigt werden, um verwertbare Daten zu erhalten. Dies könnte eine Veränderung der Diastereomerenverhältnisse bewirken.

Die einkernigen Verbindungen **(+)_{Dy}-L²NiBr₂**, **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** und **((+)_{Dy}-HL)PdI₂** konnten röntgendiffraktometrisch untersucht und die Strukturen gelöst werden (Schema 62, 63, 64). Mit **(+)_{Dy}-L²NiBr₂** gelang die Kristallisation eines diastereomerenreinen Nickelbromidkomplexes mit einem tertiären Diphosphanliganden, mit **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** die einer ebenfalls diastereomerenreinen Palladiumiodidverbindungen mit einem chlorierten Phosphor. Bei **((+)_{Dy}-HL)PdI₂** handelt es sich um den Palladiumiodidkomplex des sekundären Phosphans **(+)_{Dy}-HL**, der als 1:1 Diastereomerenmischung kristallisiert.

(+)_{Dy}-L²NiBr₂ (Schema 62) hat eine quadratisch planare Struktur. Eine Messung des Diederwinkels P1-P2-Br2-Br1 zeigt mit 2.82° nur eine minimale Abweichung von einer ideal planaren Form. Die gefundene Struktur weist allerdings eine Fehlordnung auf. Das am Benzylrest gebundene Brom kann zwei verschiedene Positionen besetzen. Davon wird eine mit über 92 % bevorzugt (Schema 62, oben). Diese Stellung mit einem dem Nickel abgewandten Brom stellt die günstigste Form dar. Ein denkbarer Grund für das Entstehen der zweiten Konformation ist die Möglichkeit, mit einem Proton des benachbarten Deltacyclanrests eine Wasserstoffbrückenbindung einzugehen (Br_{3b}-H = 2.432 Å). Die Phosphor-Kohlenstoffabstände zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Deltacyclan- und dem Benzylrest. Sie liegen mit ca. 1.84 Å in dem Bereich, der für diese Elemente erwartet wird. Auch die Nickel-Brom- (mit 2.34 Å) und Nickel-Phosphor-entfernungen (mit 2.16 Å) liefern für Nickel-Phosphankomplexe typische Werte.^[85] Die Ebene P1-C1-C2-P2 ist mit 2.66° ebenfalls leicht verzerrt. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung, die mit der kristallinen Substanz durchgeführt wurde, zeigt nur eines der beiden Diastereomere bei 74.77 ppm und 72.57 ppm. Mit Hilfe der röntgenspektroskopischen Daten kann diesem Komplex die Konfiguration **(+)_{Dy},R_P** zugeordnet werden.



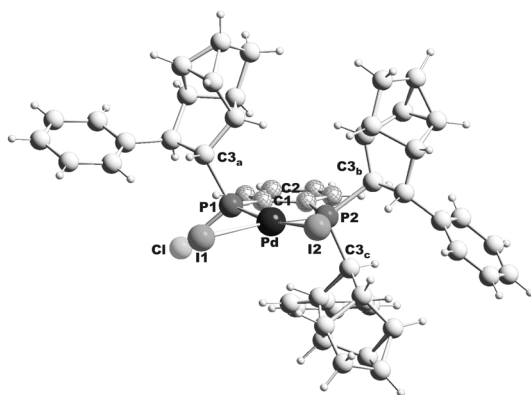
Schema 62:

Struktur von **(+)_{D7}-L²NiBr₂**: Abbildung der beiden Stellungsisomeren.

Isomer mit Br3_a: 92.3 %, Br3_b: 7.7 %. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Ni-Br1 = 2.342(1) Å, Ni-Br2 = 2.334(2) Å, Ni-P1 = 2.151(2) Å, Ni-P2 = 2.172(2) Å, P1-C1 = 1.817(6) Å, P2-C2 = 1.841(6) Å, P1-C3_a = 1.858(7) Å, P1-C5 = 1.839(7) Å, P2-C3_b = 1.844(7) Å, P2-C3_c = 1.842(7) Å, C5-P1-C3_a = 101.66(29)°, C1-P1-C3_a = 103.20(23)°, C1-P1-C5 = 102.24(29)°, C3_c-P2-C3_b = 104.95(28)°, C2-P2-C3_c = 100.61(26)°, C2-P2-C3_b = 100.52(22)°, P1-Ni-Br1 = 86.13(5)°, P1-Ni-P2 = 89.24(6)°, P2-Ni-Br2 = 92.21(4)°, Br2-Ni-Br1 = 92.44(3)°, P1-C1-C2-P2 = 2.66(60)°, P1-P2-Br2-Br1 = 2.82(4)°.

Eine röntgendiffraktometrische Analyse der Verbindung **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** (Schema 63) liefert nur eines der beiden möglichen Diastereomere. Durch eine mit aufgelösten Kristallen durchgeführte ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung können dem **(+)_{Dy},*S_P***-Isomer die chemischen Verschiebungen 123.67 und 74.96 ppm zugeordnet werden. Eine Messung des Diederwinkels P1-P2-I2-I1 zeigt mit 13.78° eine verzerrte Struktur der Metallumgebung. Die Bindungsabstände und -winkel bewegen sich im erwarteten Rahmen.

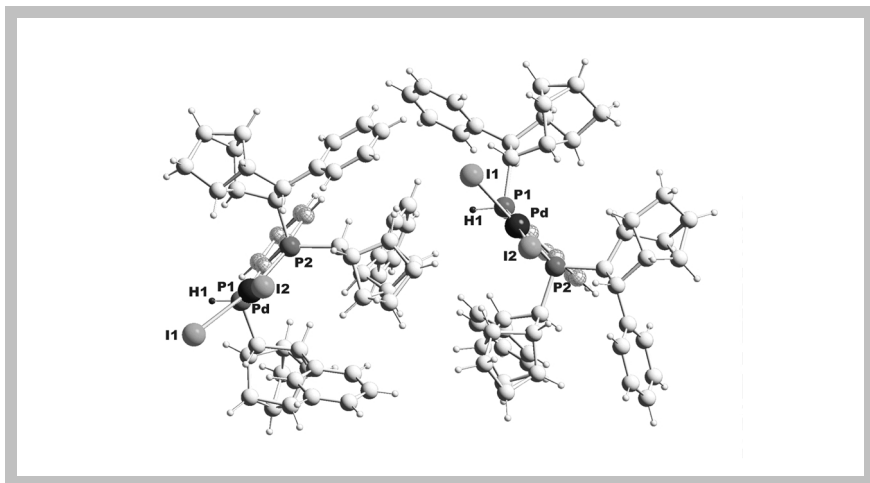


Schema 63:

Struktur von **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂**: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd-I1 = 2.647(2) Å, Pd-I2 = 2.653(2) Å, Pd-P1 = 2.228(2) Å, Pd-P2 = 2.275(3) Å, I1···Cl = 3.901(4) Å, P1-C1 = 1.818(10) Å, P2-C2 = 1.836(9) Å, P1-C3_a = 1.815(8) Å, P1-Cl = 2.231(14) Å, P2-C3_b = 1.838(13) Å, P2-C3_c = 1.828(8) Å, Cl-P1-C3_a = 103.70(29)°, C1-P1-C3_a = 110.10(38)°, C1-P1-Cl = 100.16(28)°, C3_c-P2-C3_b = 103.79(37)°, C2-P2-C3_c = 102.67(37)°, C2-P2-C3_b = 101.46(38)°, P1-Pd-P2 = 85.84(8)°, P2-Pd-I2 = 97.66(6)°, I2-Pd-I1 = 90.07(2)°, I1-Pd-P1 = 88.19(6)°, P1-C1-C2-P2 = 4.15(89)°, P1-P2-I2-I1 = 13.78(5)°.

Die in Schema 64 abgebildete Struktur von **((+)_{Dy}-HL)⁺PdI₂** ist eine Besonderheit. Alle anderen Versuche, einen einkernigen Komplex mit dem sekundären Diphosphan **(+)_{Dy}-HL** zu kristallisieren, scheiterten und führten statt dessen zu mehrkernigen Verbindungen. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die vermessenen Kristalle aus einer 1:1-Mischung der beiden Diastereomeren aufgebaut sind. Die Kristallgüte war so hoch, dass das am Phosphor P1 verbliebene Proton detektiert werden konnte. Dieses ist in Schema 64 zur besseren Übersichtlichkeit dunkel eingefärbt.



Schema 64:

Struktur von **((+)_{Dy}-HL)PdI₂**: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd-I1 = 2.659(1) Å, Pd-I2 = 2.646(1) Å, Pd-P1 = 2.244(1) Å, Pd-P2 = 2.269(2) Å, P1-C1 = 1.818(5) Å, P2-C2 = 1.835(5) Å, P1-C3_a = 1.842(3) Å, P1-H1 = 1.219(47) Å, P2-C3_b = 1.842(6) Å, P2-C3_c = 1.844(3) Å, H1-P1-C3_a = 99.87(202)°, C1-P1-C3_a = 112.15(15)°, C1-P1-H1 = 105.52(234)°, C3_c-P2-C3_b = 104.89(15)°, C2-P2-C3_c = 99.57(15)°, C2-P2-C3_b = 101.26(16)°, P1-Pd-P2 = 86.15(3)°, P2-Pd-I2 = 95.73(3)°, I2-Pd-I1 = 90.66(1)°, I1-Pd-P1 = 87.47(2)°, P1-C1-C2-P2 = 11.11(41)°, P1-P2-I2-I1 = 1.28(2)°.

Die im Kristall vorliegende 1:1-Mischung der beiden Isomere wird in einem, mit der gelösten kristallinen Substanz durchgeführten ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt. Auch hier zeigt eine Messung des Diederwinkels P1-P2-I2-I1 mit 1.28° eine leichte Verzerrung der planaren Metallumgebung. Die Palladium-Iodabstände (mit 2.66 Å) stimmen wie auch die Palladium-Phosphorentfernungen (mit 2.25 Å) mit in der Literatur beschriebenen Komplexen überein.^[86]

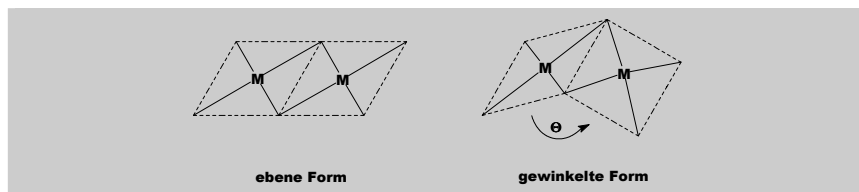
Die Kristalle der drei Komplexe **(+)_{Dy}-L²NiBr₂**, **(+)_{Dy}-L⁷PdI₂** und **((+)_{Dy}-HL)PdI₂** wurden nach der röntgendiffraktometrischen Untersuchung bei Raumtemperatur in Deuterochloroform gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei konnte bei keiner der drei Verbindungen eine Isomerisierung beobachtet werden. Besonders interessant ist dies bei **((+)_{Dy}-HL)PdI₂**, das die 1:1-Mischung des Kristalls beibehält und nicht, wie der ursprünglich entstehende Komplex ein 58:42-Verhältnis einstellt.

4.2 Komplexe mit zwei Diphosphanliganden

4.2.1 Strukturtypen zweikerniger Komplexe

Angeführt von Issleib und Wenschuh wurde in den frühen sechziger Jahren eine Vielzahl von Palladiumkomplexen des Typs $[\text{PdX}(\mu\text{-PR}'_2)(\text{PR}_3)]_2$ hergestellt.^[87] Diese Arbeiten zeigten, dass sekundäre Phosphane R_2PH (mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) mit einer Reihe von d^8 -Übergangsmetallhalogeniden stabile Verbindungen, manchmal von unerwarteter Struktur, ausbilden. Erst Hayter et al. beobachteten das Verhalten des verbliebenen Protons in unterschiedlichen Reaktionen. Besonders in Komplexen vom Typ $[\text{MX}_n(\text{HPR}_2)_n]$ existiert die Möglichkeit einer inter- wie auch intramolekularen Säureabsplattung.^[88]

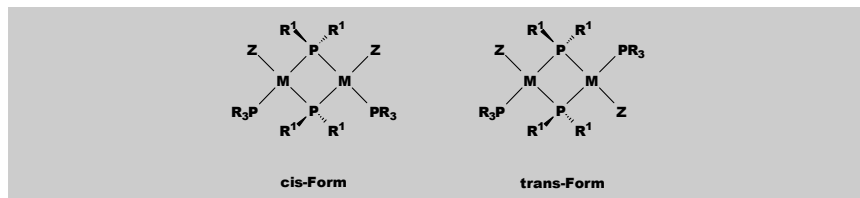
Bereits seit den frühen sechziger Jahren war bekannt, dass bei der Reaktion von Palladiumchlorid mit 2-4 mol Diphenylphosphan in Benzol ein gelber zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $[\text{PdCl}(\text{PPh}_2)(\text{HPPH}_2)]_2$ entsteht. Hayter zeigte später, dass es sich um einen phosphidoverbrückten, zweikernigen Komplex handeln muss. Durch ausführliche Experimente mit verschiedenen Palladiumvorstufen, Lösungsmitteln und Molverhältnissen gelang ihm die Darstellung zahlreicher ein- und zweikerniger Palladiumkomplexe mit Diphenylphosphaneinheiten. Dixon et al. führte 1980 die ersten ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an zweikernigen Verbindungen durch. Er konnte zeigen, dass phosphidoverbrückte Komplexe ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrum ausbilden.^[89] Heutzutage ist eine große Zahl von kantenverbrückten, quadratisch planaren d^8 -Übergangsmetallkomplexen mit zwei Metallzentren bekannt. Diese können in zwei verschiedenen Strukturen, der gewinkelten (Dachform) und der ebenen Form, entstehen (Schema 65).



Schema 65:
Mögliche Anordnung kantenverknüpfter Quadrate.

Die meisten der bekannten diphosphidoverbrückten Komplexe haben ebene Strukturen.^[90] Bis 1998 waren nur einige wenige Rhodium(I)- und Platin(II)-Verbindungen mit

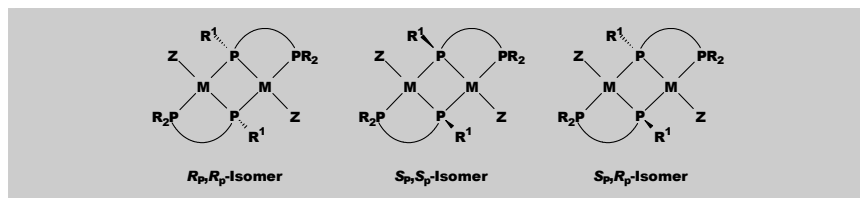
Phosphidobrücken bekannt, die eine Dachform ausbilden.^[91] Phosphidoverbrückte Komplexe von planaren Metallen des Typs $[MZ(PR_3)(\mu-PR_2)]_2$ können in zwei verschiedenen isomeren Formen auftreten. Zum einem mit cis-ständigem Z (meist Halogen), zum anderen mit trans-ständigem Z (Schema 66).



Schema 66:

Unterschiedliche Isomere phosphidoverbrückter Dimetallkomplexe.

1984 veröffentlichten Glaser und Meek stereochemische Untersuchungen von chelatisierenden, verbrückenden Phosphanyl-Phosphidoliganden mit Platin- und Palladiumvorstufen.^[92] Dabei ist die verbrückende Phosphidogruppe über eine Chelatbrücke mit dem terminalen Phosphor verbunden und es kann nur das trans-Isomer entstehen. Durch die vier verschiedenen Substituenten der Phosphidobrücken kommt es zur Ausbildung von Chiralitätszentren. Die resultierenden Strukturen wurden ausführlich am Beispiel des Dichlorobis {[3-(dicyclohexylphosphanyl)propyl]phenylphosphido}diplatin(II) studiert. Mittels DC-Chromatographie konnte die Existenz zweier unterschiedlicher Diastereomere festgestellt werden, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten. Die eine Fraktion besteht aus der meso-Form (S_P, R_P), die andere aus dem Racemat (R_P, R_P) und (S_P, S_P), das als Konglomerat kristallisiert (Schema 67). Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass die beiden Quadrate des (S_P, S_P)-Isomers ein Dach aufspannen. Der meso-Komplex (R_P, S_P) bildet dagegen ein ebenes Diquadrat.



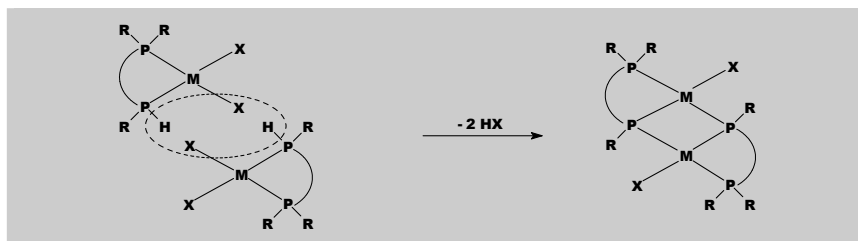
Schema 67:

Mögliche Isomere von Dimetallkomplexen mit Diphosphanliganden mit Brücke zwischen dem Phosphido-Phosphor und dem terminalen Phosphor.

Gleichzeitig lieferten die mit den unterschiedlichen Kernen durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen die zugehörigen chemischen Verschiebungen. Enthalten die Reste R^1 an dem verbrückenden Phosphido-Phosphor enantiomerenreine Bestandteile (wie in der vorliegenden Arbeit), entstehen anstatt der Enantiomere zwei diastereomere Formen, die sich trennen lassen sollten.

4.2.2 NMR-spektroskopische Daten der phosphidoverbrückten Komplexe

Viele der durchgeführten Kristallisationsversuche lieferten zweikernige Strukturen. Um diesen Strukturtyp zu erhalten, muss es zu einer HX-Abspaltung kommen. Nur wenn zwei Moleküle einer einkernigen Verbindung durch die Abspaltung von zwei Mol HX verknüpft werden, können diese zweikernigen Verbindungen gebildet werden (Schema 68).



Schema 68:
Schema der Entstehung von $[R_2P-PR)MX]_2$.

Um die zweikernigen Verbindungen selektiv zu erzeugen, muss gezielt nach Möglichkeiten gesucht werden, die HX-Entfernung zu beschleunigen. Die Eliminierung hängt stark von den jeweiligen Metallhalogenvorstufen ab. Bei der Reaktion von **(+)_{Dy}-HL** mit Palladiumchlorid genügt schon eine Erhöhung der Temperatur. So erhält man beispielsweise bei einer Umsetzung in siedendem Benzol nur die zweikernige Verbindung **(*S_P*,*S_P*)-[(+)_{Dy}-LPdCl]₂**. Auch durch längeres Erhitzen der einkernigen Verbindung **(+)_{Dy}-HL**)PdCl₂ in Ethanol kann die HCl-Abspaltung induziert werden. Bei den höheren Halogenen gelingt dies nicht so einfach. Hier muss die Eliminierung durch eine Base unterstützt werden. Gleiches gilt für die Darstellung der zweikernigen Nickelbromidkomplexe. Betrachtet man die erhaltenen Strukturen genauer, sieht man, dass nur die beiden „chiralen“ Formen (*R_P*,*R_P*) und (*S_P*,*S_P*) gebildet werden. Dabei entstehen durch das zusätzliche

Chiralitätszentrum am verbrückenden Phosphidoatom zwei Diastereomere. Die gleichseitige Anordnung der Deltacyclanreste führt zu einer gewinkelten Stellung der beiden kantenverknüpften planaren Metallquadrate.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der zweikernigen Komplexe zusammengefasst. Alle dargestellten zweikernigen Übergangsmetallverbindungen bilden Phosphidobrücken. Im Vergleich zu den neutralen, einkernigen Komplexen und den endständigen Phosphoratomen bei verbrückten Komplexen wird für verbrückende Phosphidogruppen eine starke Hochfeldverschiebung gemessen. Dies führt zu einer Differenz der unterschiedlichen Peaklagen der verbrückenden und terminalen Phosphorsignale von mehr als 100 ppm. Bei planaren meso-Formen ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt.^[91] Eine solche meso-Form wurde bei Komplexen mit **(+)_{Dy}-L** jedoch nicht beobachtet.

Komplex	σ_p (P2,P2') ^{a)} [ppm]	σ_p (P1,P1') ^{a)} [ppm]	$^2J_{PP}$ (P1,P1') ^{a)} [Hz]	$^2J_{PP}$ (P1,P2) [Hz]	$^2J_{PP}$ (P1,P2') [Hz]	$^4J_{PP}$ (P2,P2') [Hz]
Phosphidoverbrückte zweikernige Komplexe						
(S_p,S_p)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂	44.68	-54.53	nb ^{b)}	< 5	241.3	nb ^{b)}
(R_p,R_p)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂	44.43	-70.62	nb ^{b)}	< 5	269.7	nb ^{b)}
(R_p,R_p)-[(-)_{Dy}-LPdCl]₂	52.56	-52.08	206.8	< 5	421.5	nb ^{b)}
(S_p,S_p)-[(+)_{Dy}-LPdCl]₂	52.70	-51.37	207.6	< 5	421.9	nb ^{b)}
(R_p,R_p)-[(+)_{Dy}-LPdCl]₂	58.61	-74.34	231.0	< 5	451.4	nb ^{b)}
(S_p,S_p)-[(+)_{Dy}-LPdBr]₂	53.15	-53.70	196.7	< 6	419.2	nb ^{b)}
(S_p,S_p)-[(+)_{Dy}-LPdI]₂	54.74	-63.39	186.0	< 7	411.4	nb ^{b)}

Tabelle 2: ³¹P-NMR-Daten der Komplexe mit zwei Diphosphanliganden.

^{a)} Die Zuordnung der Phosphoratome kann Schema 69 entnommen werden;

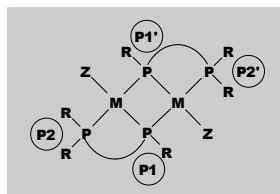
^{b)} nb = nicht beobachtet.

Für phosphidoverbrückte zweikernige Metallkomplexe erwartet man im ³¹P-NMR-Spektrum eine AA'XX'-Aufspaltung. Eine derartige Signalverteilung besteht theoretisch aus zwanzig Linien. Zehn Linien repräsentieren die verbrückenden Phosphidogruppen, die anderen zehn Linien die terminalen Phosphanylgruppen. Von den zwanzig Linien findet man bei den Palladiumkomplexen zwölf Linien, bei den Nickelkomplexen nur acht Linien. Eine vollständige Erklärung des Spektrums scheitert an der Auflösung der Signale. Ein AA'XX'-Spektrum ist kein Spektrum erster Ordnung und kann deshalb nicht durch

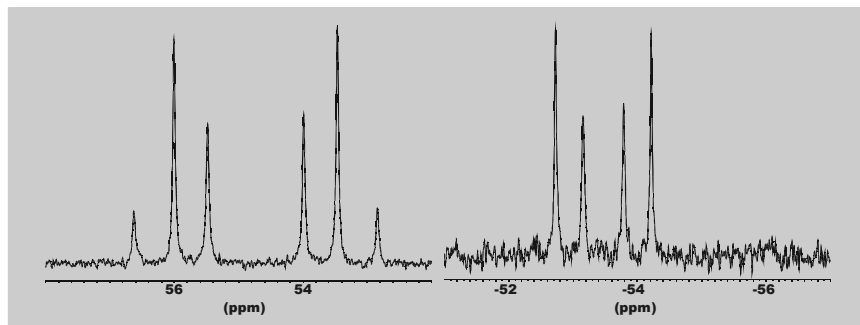
Standardmethoden ausgewertet werden. Für eine exakte Bestimmung der Peaklagen und vor allem der resultierenden Kopplungskonstanten sind intensive Simulationen und Berechnungen nötig. Aus diesem Grund sind die hier angegebenen NMR-spektroskopischen Daten lediglich als Näherungswerte zu verstehen.

Durch einen Vergleich mit literaturbekannten Palladium- und Platinverbindungen kann die Identität der Komplexe geklärt werden.^[91,92] Ein Vergleich der Verschiebungen zeigt deutliche Unterschiede zwischen den beiden diastereomeren Formen. So sind die Phosphidosignale für die (R_P, R_P) -konfigurierten Verbindungen um etwa 20 ppm hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstanten folgen diesem Trend mit einer Aufweitung von ca. 30 Hz. Zu Vergleichszwecken wurde mit $(-)\text{-Dy-HL}$ der zu $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$ enantiomere Komplex $(R_P, R_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$ dargestellt. Erwartungsgemäß erhält man identische spektroskopische Daten.

Vergleicht man die (S_P, S_P) -Palladiumhalogenverbindungen, stellt sich mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens eine Verschiebung der Phosphidosignale in den Hochfeldbereich ein. Gleichzeitig nimmt die Größe der Kopplungskonstanten leicht ab. Besonders auffällig sind die deutlich verringerten Werte der Kopplungskonstanten der Nickelbromidkomplexe (Schema 70).



Schema 69:
Zuordnung der Phosphoratome.

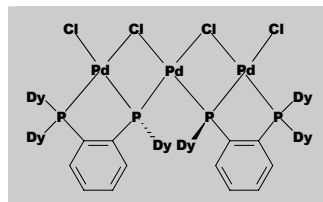


Schema 70:
Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren (CDCl_3) von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdI}]_2$ und $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LNiBr}]_2$. Um die Unterschiede zu zeigen, ist der Maßstab gleich gewählt.

Durch die kleineren Kopplungskonstanten kommt es zu einer Stauchung des ^{31}P -NMR-Spektrums, d.h. die einzelnen Peaks schieben sich aufeinander zu. Dabei gewinnen die mittleren Signale an Intensität, während die äußeren an Intensität verlieren. Dies erklärt das Verschwinden der beiden schwachen äußeren Signale.

Als Beispiel für die dreikernigen Komplexe ist in Schema 71 die Struktur von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ gezeigt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindungsklasse sieht man ebenfalls eine angedeutete AA'XX'-Anordnung. Die zusätzlichen Chlorbrücken beeinflussen entscheidend die Verschiebung der Phosphidogruppen. Im Gegensatz zu der starken Hochfeldverschiebung der zweikernigen Komplexe (–50 bis –70 ppm) ist eine zusätzliche Tieffeldverschiebung (100 bis 90 ppm) zu beobachten. Die gemessenen Kopplungskonstanten sind alle viel kleiner. Dies verwundert nicht, da durch die Anordnung der Phosphoratome in der Struktur nur cis-Kopplungen auftreten können, die erfahrungsgemäß viel geringere Werte als trans-Kopplungen besitzen. Transständige Phosphoratome können durch das Auftreten von Kopplungskonstanten < 30 Hz definitiv ausgeschlossen werden.

Sowohl von der Palladiumchlorid- als auch der Palladiumbromidverbindung konnten je zwei Isomere erhalten werden, das (S_p, S_p) - und das (R_p, R_p) -Isomer. Zwischen den beiden diastereomeren Formen der Palladiumchlorid- und Palladiumbromidkomplexe ist kein großer Unterschied bei den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten festzustellen.



Schema 71:
Struktur von
 $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$.

4.2.3 Strukturelle Daten der zweikernigen Verbindungen

Im Folgenden werden die erhaltenen Strukturdaten der zweikernigen Komplexe näher betrachtet und miteinander verglichen. Besonderes Augenmerk liegt auf den Unterschieden, die die jeweiligen isomeren Formen zeigen. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Parameter, Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Um einen Vergleich zu erleichtern, sind alle in der Auflistung verwendeten Daten gerundet und ohne Fehler angegeben. Die erhaltenen Kristallstrukturen haben alle eine monokline Zelle der Raumgruppe $P2_1$. Eine Aus-

nahme bildet nur der Komplex $(R_P, R_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$, bei dem eine triklin Zelle gefunden wird.

Komplex	$[(+)\text{Dy-L-NiBr}]_2$	$[(+)\text{Dy-L-NiBr}]_2^a)$	$[(-)\text{Dy-L-PdCl}]_2$	$[(+)\text{Dy-L-PdCl}]_2$	$[(+)\text{Dy-L-PdCl}]_2$	$[(+)\text{Dy-L-PdBr}]_2$	$[(+)\text{Dy-L-PdI}]_2$
---------	---------------------------	------------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------

Strukturparameter

Konfig. Raumgr.	(S_P, S_P) $P2_1$	(R_P, R_P) $P1$	(R_P, R_P) $P2_1$	(S_P, S_P) $P2_1$	(R_P, R_P) $P2_1$	(S_P, S_P) $P2_1$	(S_P, S_P) $P2_1$
Typ	monoklin	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
a [Å]	11.174	10.385	11.194	11.215	10.348	11.210	11.266
b [Å]	25.144	14.156	25.175	25.228	26.203	25.173	25.182
c [Å]	15.524	16.832	15.634	15.609	18.048	15.650	15.671
β [°]	94.157	95.405	93.788	93.020	91.314	93.853	93.332
Z	2	1	2	2	2	2	2
δ [g/cm ³]	1.446	1.279	1.436	1.304	1.234	1.500	1.559
V [Å ³]	4350.2	2239.8	4369.0	4409.8	4892.4	4406.2	4439.2

Bindungslängen [Å]

M-M'	3.277	3.454	3.428	3.422	3.580	3.419	3.410
M-Z	2.349	2.344	2.394	2.396	2.387	2.518	2.674
M-P1	2.181	2.181	2.270	2.266	2.257	2.273	2.284
M-P2	2.207	2.201	2.303	2.299	2.297	2.302	2.300
M-P1'	2.217	2.223	2.329	2.327	2.328	2.337	2.341
P1-C1	1.854	1.811	1.825	1.847	1.836	1.831	1.846
P2-C2	1.813	1.843	1.830	1.839	1.827	1.825	1.817
P1-C3 _a	1.885	1.838	1.863	1.849	1.868	1.871	1.875
P2-C3 _b	1.853	1.880	1.840	1.844	1.848	1.850	1.853
P2-C3 _c	1.865	1.864	1.840	1.854	1.844	1.852	1.856

Winkel [°]

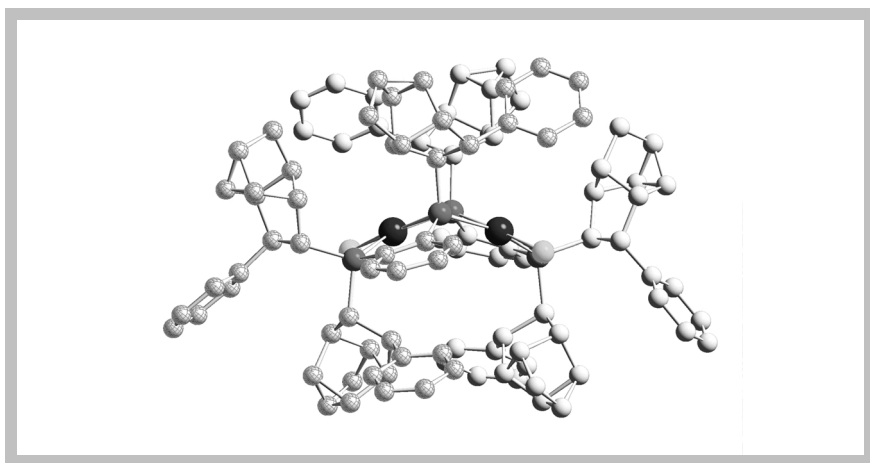
C1-P1-C3 _a	102.09	109.18	103.01	102.63	108.00	103.29	103.86
C2-P2-C3 _b	104.23	104.19	107.13	107.56	107.68	104.68	105.00
C2-P2-C3 _c	98.89	99.25	100.17	99.77	99.28	99.78	99.32
C3 _c -P2-C3 _b	102.13	102.50	102.07	101.83	101.56	103.18	101.42

Diederwinkel [°]

P1-C1-C2-P2	9.49	0.65	19.65	18.93	5.29	20.82	15.87
P2-P1-P1'-Z	7.71	25.97	7.54	7.33	22.92	7.72	7.92
M-P1-P1'-M'	140.84	156.53	141.37	141.31	156.40	140.59	139.35

Tabelle 3: Strukturelle Daten der phosphidoverbrückten zweikernigen Komplexe. ^{a)} Bei $(R_P, R_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$ handelt es sich um einen triklinen Strukturtyp: $\alpha = 107.957(7)^\circ$, $\beta = 95.405(7)^\circ$, $\gamma = 104.448(7)^\circ$.

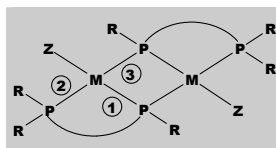
Als Anschauungsobjekt ist in Schema 72 die vereinfachte Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{D}_Y\text{-LPdCl}]_2$ abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und einer der beiden Diphosphanliganden anders gefärbt. Mit dieser Verbindung wurden im Laufe dieser Dissertation die meisten Experimente durchgeführt. Durch Kristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln konnten mehrmals Kristalle gewonnen und Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass diese zweikernigen Verbindungen in der Lage sind, eine Vielzahl von verschiedenen Lösungsmitteln einzulagern. Alle Metallzentren der vermessenen Komplexe besitzen eine quadratisch planare Umgebung. Die beiden Quadrate sind über eine von den beiden verbrückenden Phosphidogruppen gebildete Kante verknüpft. In Schema 72 sieht man deutlich die durch eine gleichseitige Stellung der beiden Deltacyclanreste an den verbrückenden Phosphidatomen erzeugte Dachform. In der Mitte der μ -Phosphidobrücken ist eine C_2 -Achse vorhanden.



Schema 72:
Vereinfachte Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{D}_Y\text{-LPdCl}]_2$.

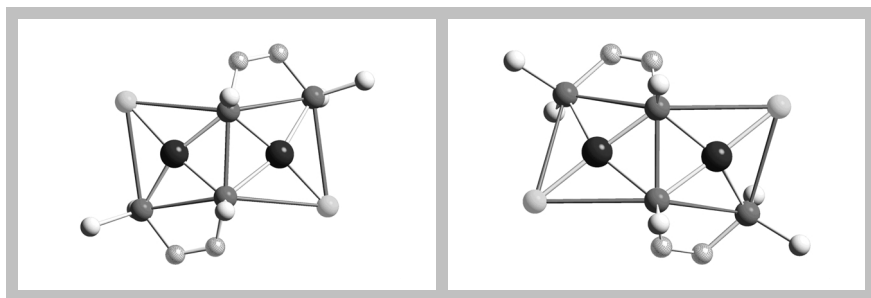
Den Dachwinkel, den die beiden Metallumgebungen aufspannen, ermittelt man aus dem Diederwinkel $M1\text{-}P1\text{-}P1'\text{-}M1'$. Alle Metall-Halogenabstände liegen, wie die Kohlenstoff-Phosphorbindungen (um 1.85 Å), im erwarteten Bereich.

Bei einer phosphidoverbrückten Struktur findet man drei verschiedene Phosphor-Metallbindungen. Die beiden Abstände zu den verbrückenden Phosphidgruppen und eine zu dem terminalen Phosphoratom. In Schema 73 sind den unterschiedlichen Bindungen Zahlen zugeordnet. Eine Auswertung der röntgendiffraktometrischen Daten zeigt, dass bei den zweikernigen Komplexen Bindung (1) immer am kürzesten und Bindung (3) am längsten ist.



Schema 73:
Zuordnung der Metall-
Phosphor-Bindungen.

In einer Aufsicht auf die beiden verknüpften „planaren“ Metallumgebungen wird die von den unterschiedlichen Bindungslängen verursachte Verzerrung der quadratischen Form sichtbar (Schema 74).



Schema 74:
Aufsicht auf die Zentralmetallumgebung von
 (S,S,S,S) - $[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$ (links) und (R,R,R,R) - $[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$ (rechts).

Diese Verzerrung stimmt mit den Beobachtungen überein, die 1984 von Glaser und Meek beschrieben wurden.^[92] Misst man die Diederwinkel $M1-P1-P1'-M1'$, zeigen die (S,S,S,S) -konfigurierten Komplexe mit etwa 140° deutlich steilere Dachwinkel als ihre Diastereomeren, die ihrerseits eine starke Verzerrung ($> 20^\circ$) der Metallumgebung aufweisen. Bei den (R,R,R,R) -konfigurierten Strukturen stellt man eine Abflachung des Dachwinkels auf etwa 156° fest (Schema 75). In Schema 74 sieht man deutlich, dass sich die beiden Deltacyclanreste der Phosphidobrücken der (R,R,R,R) -konfigurierten Strukturen voneinander entfernen. Dies könnte eine mögliche Ursache für deren flachere Dachwinkel sein.

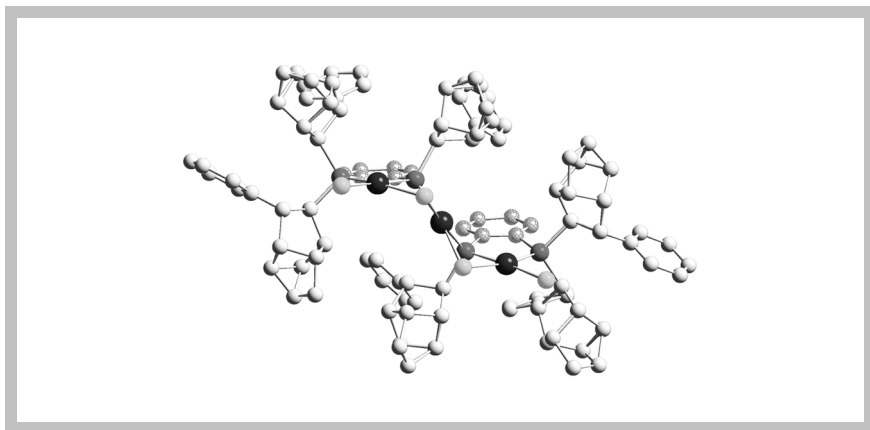


Schema 75:

Dachformen mit unterschiedlichen Diederwinkeln M1-P1-P1'-M1' von (S_P, S_P) - $[(+)_Dy-LPdCl]_2$ (141.31° , links) und (R_P, R_P) - $[(+)_Dy-LPdCl]_2$ (156.40° , rechts).

4.2.4 Strukturelle Daten der dreikernigen Verbindungen

Alle vier dreikernigen Verbindungen kristallisieren orthorhombisch. Die Kristalle von (S_P, S_P) - $[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$ waren alle keine sauber gewachsenen Einkristalle. Durch leichte Verwachsungen war es nicht möglich, einen guten Datensatz zu erhalten. Die Verbindung ist ohne Wasserstoffatome abgebildet, da aufgrund der Qualität des Datensatzes auf eine Berechnung der Wasserstoffatome verzichtet wurde. Als Vergleichsobjekt dient die vereinfachte Struktur von (R_P, R_P) - $[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$ (Schema 76).



Schema 76:

Vereinfachte Struktur von (R_P, R_P) - $[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$.

Im Bild ist deutlich die stufenförmige Anordnung der drei Quadrate des Komplexes zu sehen. Interessant ist die Anordnung der Liganden. Beide Diphosphanliganden befinden sich auf einer Seite, die vier Halogene auf der anderen. Die Deltacyclanreste an den verbrückenden Phosphido-Phosphoratomen stehen in entgegengesetzte Richtungen. Dadurch dass die Deltacyclanreste der Phosphidogruppen in entgegengesetzte Richtungen zeigen, entstehen nur die diastereomeren Formen (R_P, R_P) und (S_P, S_P). Die meso-Form (R_P, S_P) wird nicht beobachtet. In Tabelle 4 sind einige ausgewählte Strukturparameter, Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Komplex	$[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$	$[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$	$[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$	$[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$
Strukturparameter				
Konfig.	(S_P, S_P)	(R_P, R_P)	(S_P, S_P)	(R_P, R_P)
Raumgr.	P22 ₁ 2 ₁	C222 ₁	P22 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Typ	orthorhomb.	orthorhomb.	orthorhomb.	orthorhomb.
a [Å]	16.115	15.157	10.883	10.523
b [Å]	23.404	19.826	16.832	29.328
c [Å]	26.315	37.340	29.529	32.663
β [°]	90	90	90	90
Z; δ [g/cm ³]	4; 1.277	4; 1.242	2; 1.525	4; 1.472
V [Å ³]	9924.9	11221.0	5408.9	10080.5
Bindungslängen [Å]				
M1-M2	3.223	3.157	3.156	2.934
M1-Z1	2.374	2.378	2.508	2.498
M1-Z2	2.429	2.424	2.549	2.540
M2-Z2	2.415	2.437	2.567	2.612
M1-P1	2.241	2.236	2.243	2.252
M1-P2	2.222	2.210	2.239	2.241
M2-P1	2.258	2.254	2.260	2.239
P1-C1	1.79	1.833	1.823	1.822
P2-C2	1.838	1.834	1.834	1.786
P1-C3 _a	1.876	1.863	1.868	1.802
P2-C3 _b	1.854	1.847	1.854	1.840
P2-C3 _c	1.835	1.833	1.834	1.816
Diederwinkel [°]				
P1-C1-C2-P2	11.21	3.56	3.30	6.20
P2-P1-Z1-Z2	4.81	6.84	14.83	4.36
P1-P1'-Z2'-Z2	0.68	6.31	20.24	35.27
M1-P1-Z2-M2	132.02	128.69	124.02	109.64

Tabelle 4: Strukturelle Daten der phosphidoverbrückten dreikernigen Komplexe

Besonders interessant sind beim dreikernigen Strukturtyp die Dachwinkel $M-P1-Z2-M'$. Für die vier Verbindungen liegen sie zwischen 130° und 110° . Die „Dächer“ der Palladiumchloridkomplexe sind etwas flacher. Während bei den Palladiumchloridkomplexen die Metallumgebung vergleichsweise geringfügig verzerrt ist, zeigen die bromhaltigen eine deutliche Deformation. Die Metall-Metallabstände sind mit etwa 3 \AA zu groß für echte Bindungen. Ein gemeinsamer Trend bei den Bindungslängen zwischen Metall und Halogenen ist feststellbar. Während die Abstände zu den terminalen Halogenen am kürzesten ausfallen, sind die zwischen dem mittleren Metall M2 und dem verbrückenden Halogen Z2 am längsten. Bei den Phosphor-Metallabständen ist dies nicht mehr der Fall. Sie entwickeln sich folgendermaßen:

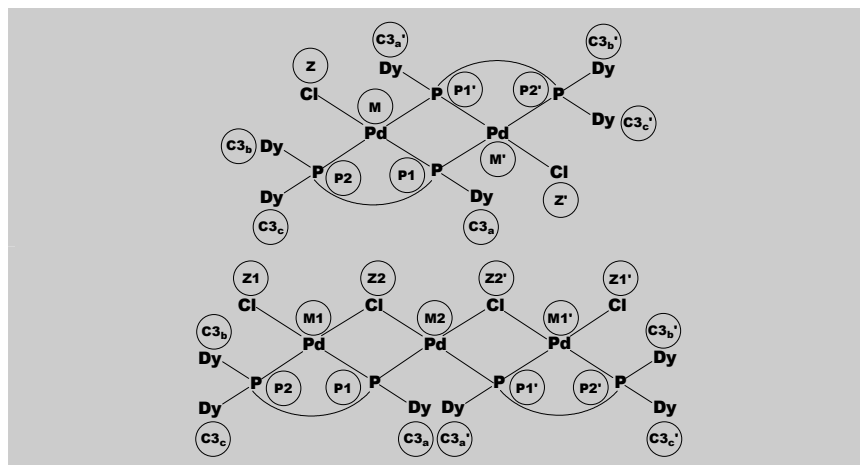
$M1-P2 < M1-P1 < M2-P1$ für die Chlorverbindungen und die (S_P, S_P) -Bromverbindung.

$M2-P1 < M1-P2 < M1-P1$ für die (R_P, R_P) -Bromverbindung.

Alle gemessenen Phosphor-Kohlenstoffabstände liegen im normalen Bereich.

4.3 Strukturen der zwei- und dreikernigen Komplexe

Im folgenden Teil sind alle erhaltenen Strukturen der zwei- und dreikernigen Verbindungen abgebildet.

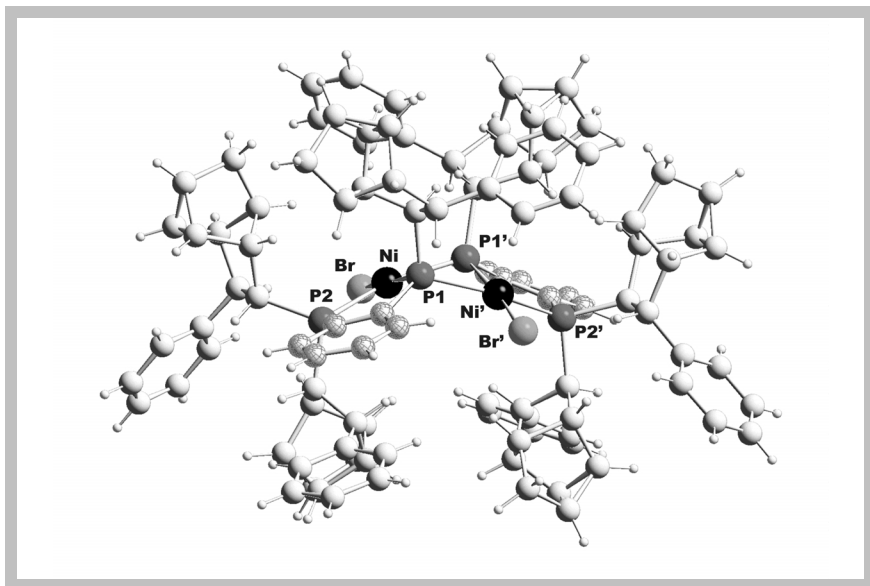


Schema 77:

Auswerteschablonen für die zwei und dreikernigen Komplexe

Bei $(S_P, S_P)-[(+)_Dy-L_2Pd_3Cl_4]$ handelt es sich um einem Datensatz, bei dem aus Qualitätsgründen keine Berechnung der Wasserstoffatome durchgeführt wurde. Aus Schema 77 werden die Zuordnungen für die zwei- und dreikernigen Verbindungen ersichtlich.

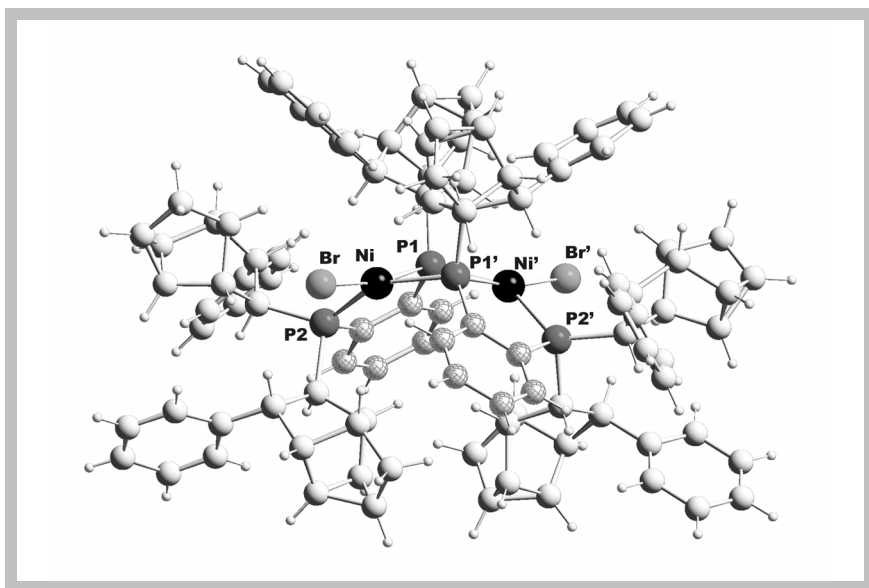
4.3.1 Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$



Schema 78:

Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Ni-Ni' = 3.277(12) Å, Ni-Br = 2.349(1) Å, Ni'-Br' = 2.345(3) Å, Ni-P1 = 2.181(3) Å, Ni-P1' = 2.217(1) Å, Ni'-P1' = 2.184(5) Å, Ni'-P1 = 2.211(1) Å, Ni-P2 = 2.207(3) Å, Ni'-P2' = 2.208(5) Å, P1-C1 = 1.854(5) Å, P1'-C1' = 1.840(7) Å, P2-C2 = 1.813(3) Å, P2'-C2' = 1.822(4) Å, P1-C3_a = 1.885(4) Å, P2-C3_b = 1.853(5) Å, P2-C3_c = 1.865(3) Å, P1'-C3_a' = 1.881(3) Å, P2'-C3_b' = 1.837(5) Å, P2'-C3_c' = 1.859(3) Å, C1-P1-C3_a = 102.09(15)°, C2-P2-C3_b = 104.23(15)°, C2-P2-C3_c = 98.89(15)°, C3_c-P2-C3_b = 102.13(14)°, C1'-P1'-C3_a' = 101.66(14)°, C2'-P2'-C3_b' = 104.94(15)°, C2'-P2'-C3_c' = 99.50(15)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 100.63(15)°, Br-Ni-P1' = 97.60(3)°, P1'-Ni-P1 = 75.39(4)°, P1-Ni-P2 = 88.39(4)°, P2-Ni-Br = 98.30(3)°, Br'-Ni'-P1' = 97.36(3)°, P1-Ni'-P1' = 75.45(4)°, P1'-Ni'-P2' = 88.46(4)°, P2'-Ni'-Br' = 98.59(3)°, P1-C1-C2-P2 = 9.49(35)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 17.69(34)°, Ni-P1-P1'-Ni' = 140.84(4)°, P2-P1-P1'-Br = 7.71(3)°, P2'-P1'-P1-Br' = 8.29(3)°.

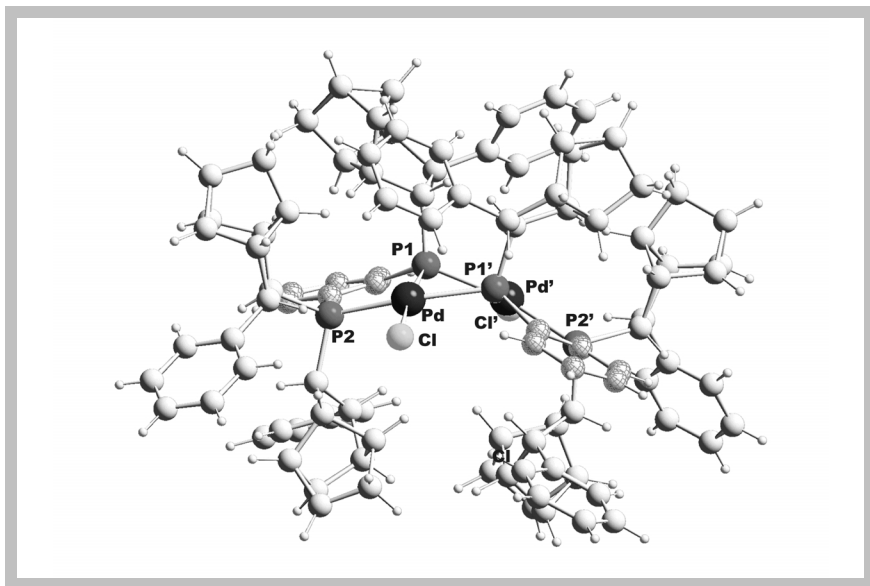
4.3.2 Struktur von $(R_p,R_p)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$ 

Schema 79:

Struktur von $(R_p,R_p)-[(+)_Dy-LNiBr]_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Ni-Ni' = 3.454(21) Å, Ni-Br = 2.344(4) Å, Ni'-Br' = 2.349(4) Å, Ni-P1 = 2.181(4) Å, Ni-P1' = 2.223(10) Å, Ni'-P1' = 2.181(6) Å, Ni'-P1 = 2.237(13) Å, Ni-P2 = 2.201(4) Å, Ni'-P2' = 2.201(10) Å, P1-C1 = 1.811(13) Å, P1'-C1' = 1.804(13) Å, P2-C2 = 1.843(13) Å, P2'-C2' = 1.832(14) Å, P1-C3_a = 1.838(14) Å, P2-C3_b = 1.880(15) Å, P2-C3_c = 1.864(16) Å, P1'-C3'_a = 1.887(15) Å, P2'-C3'_b = 1.878(13) Å, P2'-C3'_c = 1.856(16) Å, C1-P1-C3_a = 109.18(51)°, C2-P2-C3_b = 104.19(55)°, C2-P2-C3_c = 99.25(54)°, C3_c-P2-C3_b = 102.50(56)°, C1'-P1'-C3'_a = 107.41(54)°, C2'-P2'-C3'_b = 104.87(53)°, C2'-P2'-C3'_c = 99.57(59)°, C3'_c-P2'-C3'_b = 98.62(54)°, Br-Ni-P1' = 102.93(10)°, P1'-Ni-P1 = 73.96(1)°, P1-Ni-P2 = 90.19(2)°, P2-Ni-Br = 97.36(10)°, Br'-Ni'-P1 = 103.48(10)°, P1'-Ni'-P1' = 73.69(11)°, P1'-Ni'-P2' = 90.36(12)°, P2'-Ni'-Br' = 96.90(1)°, P1-C1-C2-P2 = 2.26(126)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 0.65(131)°, Ni-P1-P1'-Ni' = 156.53(15)°, P2-P1-P1'-Br = 25.97(10)°, P2'-P1'-P1-Br' = 25.92(1)°.

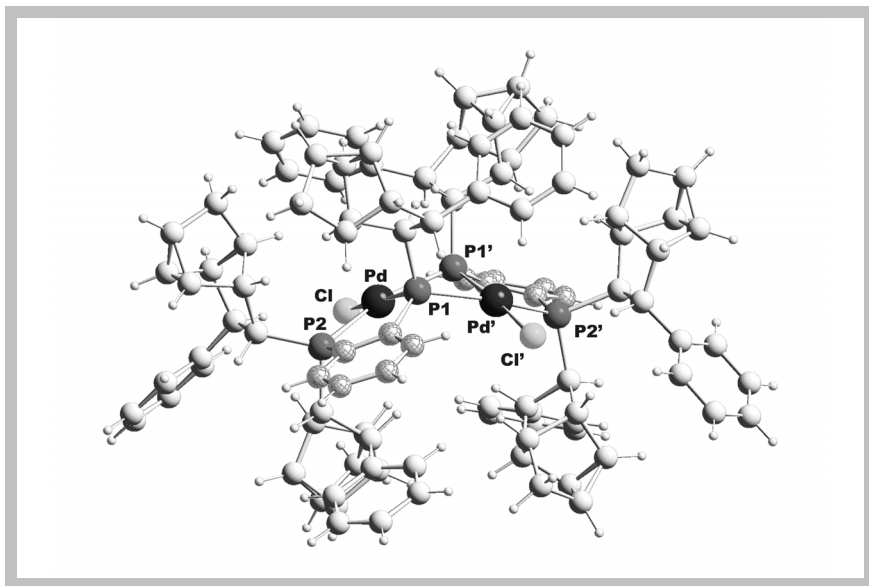
4.3.3 Struktur von $(R_p, R_p)-[(-)_{Dy}-LPdCl]_2$



Schema 80:

Struktur von $(R_p, R_p)-[(-)_{Dy}-LPdCl]_2$; Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd-Pd' = 3.428(10) Å, Pd-Cl = 2.394(3) Å, Pd'-Cl' = 2.399(1) Å, Pd-P1 = 2.270(4) Å, Pd-P1' = 2.329(1) Å, Pd'-P1' = 2.268(2) Å, Pd'-P1 = 2.335(1) Å, Pd-P2 = 2.303(4) Å, Pd'-P2' = 2.302(3) Å, P1-C1 = 1.825(6) Å, P1'-C1' = 1.831(5) Å, P2-C2 = 1.830(4) Å, P2'-C2' = 1.821(3) Å, P1-C3_a = 1.863(3) Å, P2-C3_b = 1.840(5) Å, P2-C3_c = 1.840(3) Å, P1'-C3_a' = 1.862(4) Å, P2'-C3_b' = 1.840(5) Å, P2'-C3_c' = 1.851(4) Å, C1-P1-C3_a = 103.01(14)°, C2-P2-C3_b = 107.13(15)°, C2-P2-C3_c = 100.17(15)°, C3_c-P2-C3_b = 102.07(14)°, C1'-P1'-C3_a' = 103.18(5)°, C2'-P2'-C3_b' = 105.53(15)°, C2'-P2'-C3_c' = 100.52(16)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 102.91(16)°, Cl-Pd-P1' = 97.57(3)°, P1'-Pd-P1 = 75.79(3)°, P1-Pd-P2 = 86.51(3)°, P2-Pd-Cl = 99.67(3)°, Cl'-Pd'-P1 = 98.07(3)°, P1-Pd'-P1' = 75.71(3)°, P1'-Pd'-P2' = 86.59(3)°, P2'-Pd'-Cl' = 99.16(3)°, P1-C1-C2-P2 = 19.65(35)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 21.45(36)°, Pd-P1-P1'-Pd' = 141.37(4)°, P2-P1-P1'-Cl = 7.54(3)°, P2'-P1'-P1-Cl' = 7.54(4)°.

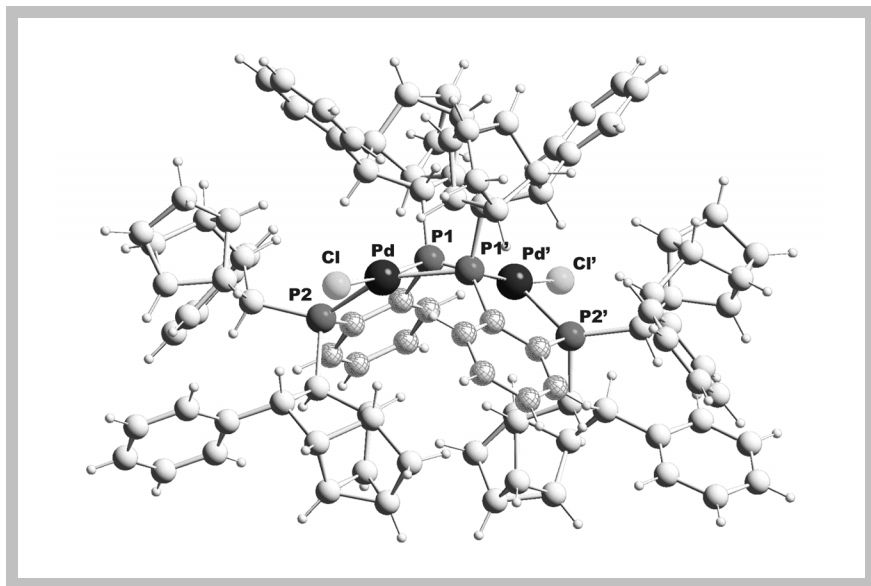
4.3.4 Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_D]-LPdCl)_2$ 

Schema 81:

Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_D]-LPdCl)_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd-Pd' = 3.422(14) Å, Pd-Cl = 2.396(4) Å, Pd'-Cl' = 2.398(2) Å, Pd-P1 = 2.266(5) Å, Pd-P1' = 2.327(1) Å, Pd'-P1' = 2.262(3) Å, Pd'-P1 = 2.332(1) Å, Pd-P2 = 2.299(6) Å, Pd'-P2' = 2.296(4) Å, P1-C1 = 1.847(8) Å, P1'-C1' = 1.850(7) Å, P2-C2 = 1.839(5) Å, P2'-C2' = 1.846(6) Å, P1-C3_a = 1.849(5) Å, P2-C3_b = 1.844(6) Å, P2-C3_c = 1.854(4) Å, P1'-C3_a' = 1.857(5) Å, P2'-C3_b' = 1.833(8) Å, P2'-C3_c' = 1.852(5) Å, C1-P1-C3_a = 102.63(21)°, C2-P2-C3_b = 107.56(21)°, C2-P2-C3_c = 99.77(21)°, C3_c-P2-C3_b = 101.83(20)°, C1'-P1'-C3_a' = 102.53(22)°, C2'-P2'-C3_b' = 105.48(27)°, C2'-P2'-C3_c' = 100.48(24)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 102.40(26)°, Cl-Pd-P1' = 97.44(4)°, P1'-Pd-P1 = 75.76(4)°, P1-Pd-P2 = 86.50(4)°, P2-Pd-Cl = 99.81(4)°, Cl'-Pd'-P1 = 98.00(5)°, P1-Pd'-P1' = 75.75(4)°, P1'-Pd'-P2' = 86.66(5)°, P2'-Pd'-Cl' = 99.17(5)°, P1-C1-C2-P2 = 18.93(50)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 20.34(58)°, Pd-P1-P1'-Pd' = 141.31(5)°, P2-P1-P1'-Cl = 7.33(5)°, P2'-P1'-P1-Cl' = 7.66(5)°.

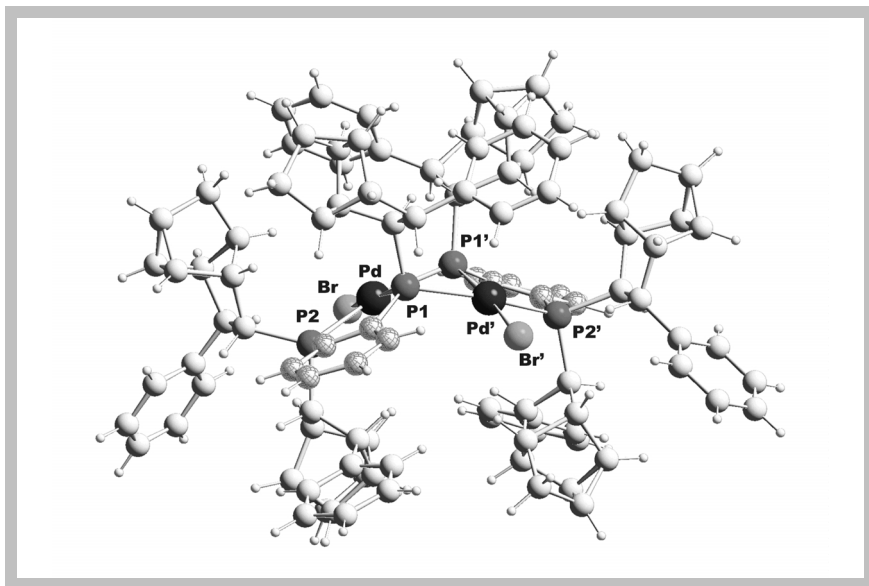
4.3.5 Struktur von $(R_p,R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$



Schema 82:

Struktur von $(R_p,R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

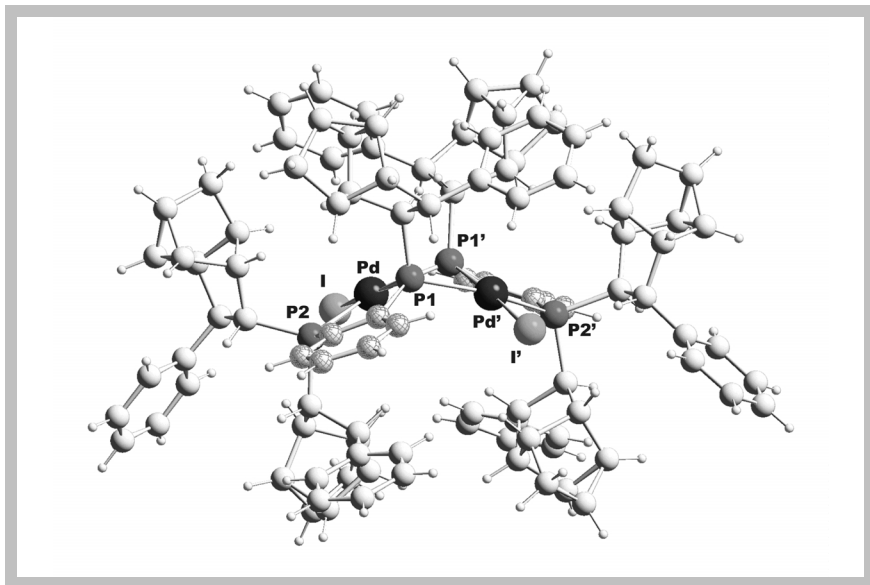
Pd-Pd' = 3.580(14) Å, Pd-Cl = 2.387(3) Å, Pd'-Cl' = 2.382(3) Å, Pd-P1 = 2.257(4) Å, Pd-P1' = 2.328(1) Å, Pd'-P1' = 2.251(4) Å, Pd'-P1 = 2.331(1) Å, Pd-P2 = 2.297(4) Å, Pd'-P2' = 2.304(4) Å, P1-C1 = 1.836(6) Å, P1'-C1' = 1.837(5) Å, P2-C2 = 1.827(5) Å, P2'-C2' = 1.834(5) Å, P1-C3_a = 1.868(4) Å, P2-C3_b = 1.848(4) Å, P2-C3_c = 1.844(4) Å, P1'-C3_a' = 1.860(4) Å, P2'-C3_b' = 1.865(4) Å, P2'-C3_c' = 1.852(4) Å, C1-P1-C3_a = 108.00(16)°, C2-P2-C3_b = 107.68(18)°, C2-P2-C3_c = 99.28(18)°, C3_c-P2-C3_b = 101.56(17)°, C1'-P1'-C3_a' = 108.25(15)°, C2'-P2'-C3_b' = 106.62(17)°, C2'-P2'-C3_c' = 100.31(18)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 101.16(17)°, Cl-Pd-P1' = 102.48(3)°, P1'-Pd-P1 = 74.12(3)°, P1-Pd-P2 = 88.80(3)°, P2-Pd-Cl = 97.07(3)°, Cl'-Pd'-P1' = 102.31(3)°, P1'-Pd'-P1' = 74.17(3)°, P1'-Pd'-P2' = 88.42(3)°, P2'-Pd'-Cl' = 97.85(3)°, P1-C1-C2-P2 = 5.29(43)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 4.85(40)°, Pd-P1-P1'-Pd' = 156.40(4)°, P2-P1-P1'-Cl = 22.92(3)°, P2'-P1'-P1-Cl' = 24.17(3)°.

4.3.6 Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_D]-LPdBr)_2$ 

Schema 83:

Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_D]-LPdBr)_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

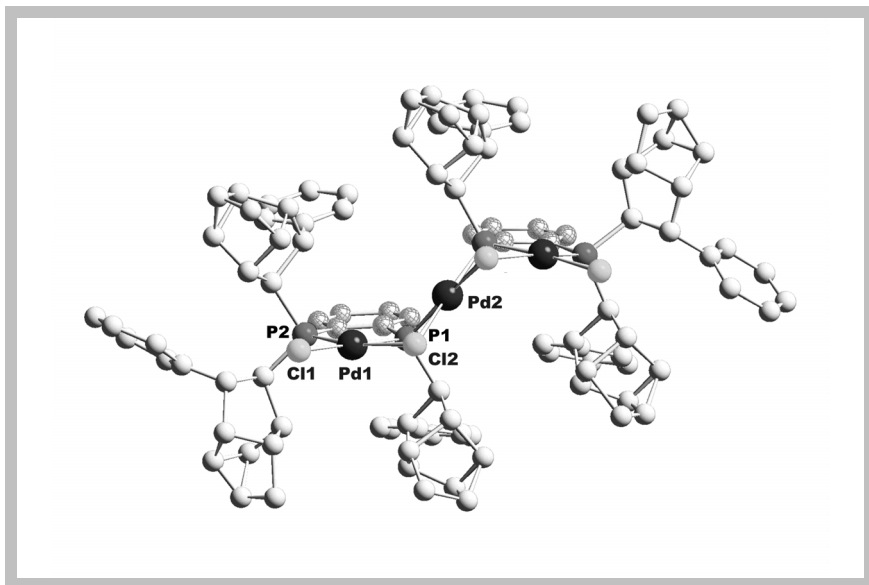
Pd-Pd' = 3.419(14) Å, Pd-Br = 2.518(1) Å, Pd'-Br' = 2.513(4) Å, Pd-P1 = 2.273(3) Å, Pd-P1' = 2.337(1) Å, Pd'-P1' = 2.277(5) Å, Pd'-P1 = 2.332(1) Å, Pd-P2 = 2.302(4) Å, Pd'-P2' = 2.302(6) Å, P1-C1 = 1.831(4) Å, P1'-C1' = 1.837(7) Å, P2-C2 = 1.825(2) Å, P2'-C2' = 1.821(3) Å, P1-C3_a = 1.871(2) Å, P2-C3_b = 1.850(5) Å, P2-C3_c = 1.852(3) Å, P1'-C3_a' = 1.863(2) Å, P2'-C3_b' = 1.845(5) Å, P2'-C3_c' = 1.845(2) Å, C1-P1-C3_a = 103.29(11)°, C2-P2-C3_b = 104.68(11)°, C2-P2-C3_c = 99.78(11)°, C3_c-P2-C3_b = 103.18(14)°, C1'-P1'-C3_a' = 102.93(11)°, C2'-P2'-C3_b' = 105.60(1)°, C2'-P2'-C3_c' = 99.93(10)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 101.99(16)°, Br-Pd-P1' = 97.69(2)°, P1'-Pd-P1 = 76.02(2)°, P1-Pd-P2 = 86.61(2)°, P2-Pd-Br = 99.29(2)°, Br'-Pd'-P1 = 97.40(2)°, P1-Pd'-P1' = 76.05(2)°, P1'-Pd'-P2' = 86.72(2)°, P2'-Pd'-Br' = 99.46(2)°, P1-C1-C2-P2 = 20.82(26)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 18.85(25)°, Pd-P1-P1'-Pd' = 140.59(3)°, P2-P1-P1'-Cl = 7.72(2)°, P2'-P1'-P1-Cl' = 7.66(2)°.

4.3.7 Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdI}]_2$ 

Schema 84:

Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdI}]_2$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd-Pd' = 3.410(7) Å, Pd-I = 2.674(2) Å, Pd'-I' = 2.685(1) Å, Pd-P1 = 2.284(3) Å, Pd-P1' = 2.341(2) Å, Pd'-P1' = 2.282(2) Å, Pd'-P1 = 2.339(2) Å, Pd-P2 = 2.300(3) Å, Pd'-P2' = 2.308(3) Å, P1-C1 = 1.846(9) Å, P1'-C1' = 1.844(7) Å, P2-C2 = 1.817(8) Å, P2'-C2' = 1.798(9) Å, P1-C3_a = 1.875(8) Å, P2-C3_b = 1.853(8) Å, P2-C3_c = 1.856(8) Å, P1'-C3_a' = 1.867(8) Å, P2'-C3_b' = 1.832(10) Å, P2'-C3_c' = 1.863(8) Å, C1-P1-C3_a = 103.86(32)°, C2-P2-C3_b = 105.00(37)°, C2-P2-C3_c = 99.32(31)°, C3_c-P2-C3_b = 101.42(36)°, C1'-P1'-C3_a' = 103.02(31)°, C2'-P2'-C3_b' = 104.34(42)°, C2'-P2'-C3_c' = 99.09(36)°, C3_c'-P2'-C3_b' = 103.56(38)°, I-Pd-P1' = 97.29(6)°, P1'-Pd-P1 = 76.24(8)°, P1-Pd-P2 = 86.93(8)°, P2-Pd-I = 99.33(5)°, I'-Pd'-P1 = 97.25(5)°, P1-Pd'-P1' = 76.33(7)°, P1'-Pd'-P2' = 86.86(8)°, P2'-Pd'-I' = 99.37(6)°, P1-C1-C2-P2 = 15.87(80)°, P1'-C1'-C2'-P2' = 18.17(90)°, Pd-P1-P1'-Pd' = 139.35(9)°, P2-P1-P1'-C1 = 7.92(7)°, P2'-P1'-C1' = 7.95(7)°.

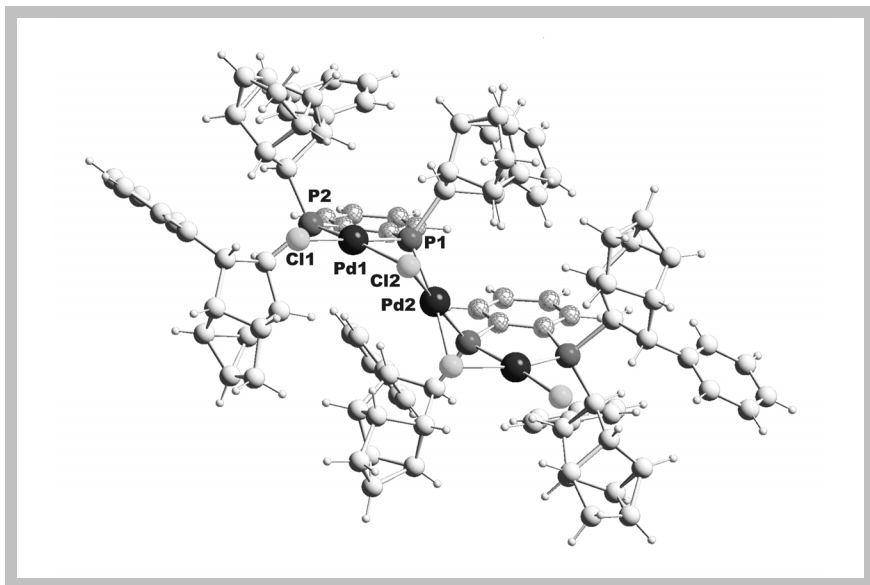
4.3.8 Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ 

Schema 85:

Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd1-Pd2 = 3.223(0) Å, Pd1-Cl1 = 2.374(0) Å, Pd1-Cl2 = 2.429(0) Å, Pd2-Cl2 = 2.415(0) Å, Pd1-P1 = 2.241(0) Å, Pd2-P1 = 2.258(0) Å, Pd1-P2 = 2.222(0) Å, P1-C1 = 1.79(0) Å, P2-C2 = 1.838(0) Å, P1-C3_a = 1.876(0) Å, P2-C3_b = 1.854(0) Å, P2-C3_c = 1.835(0) Å, C1-P1-C3_a = 102.03(1)°, C2-P2-C3_b = 102.09(1)°, C2-P2-C3_c = 102.97(1)°, C3_c-P2-C3_b = 102.10(1)°, P2-Pd-P1 = 87.47(1)°, P1-Pd-Cl2 = 81.66(1)°, Cl2-Pd-Cl1 = 93.44(1)°, Cl1-Pd-P2 = 97.30(1)°, P1-Pd2-P1' = 109.11(1)°, P1'-Pd2-Cl2' = 81.49(1)°, Cl2'-Pd2-Cl2 = 87.79(0)°, Cl2-Pd2-P1 = 81.62(1)°, P1-C1-C2-P2 = 11.21(1)°, Pd1-P1-Cl2-Pd2 = 132.02(1)°, P2-P1-Cl1-Cl2 = 4.81(0)°, P1-P1'-Cl2-Cl2' = 0.68(0)°.

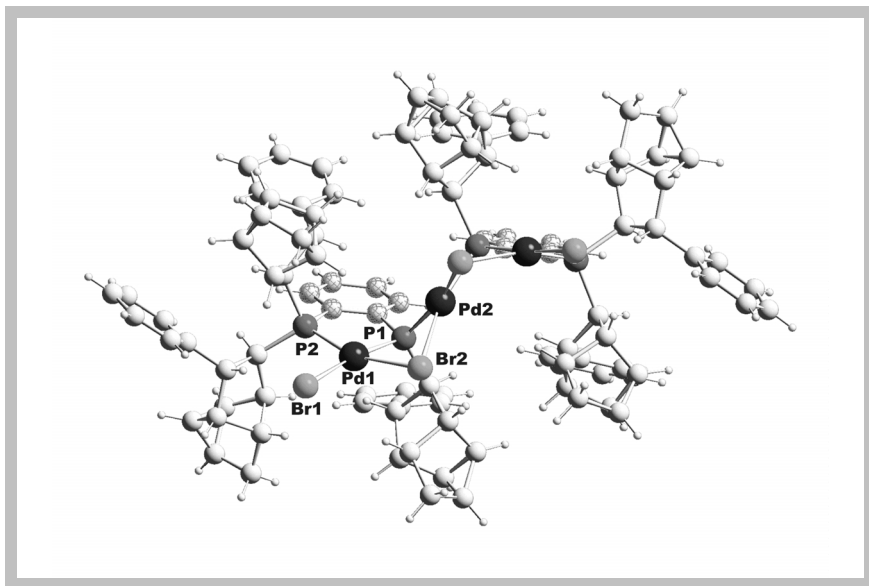
4.3.9 Struktur von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$



Schema 86:

Struktur von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd1-Pd2 = 3.157(0) Å, Pd1-Cl1 = 2.378(1) Å, Pd1-Cl2 = 2.424(1) Å, Pd2-Cl2 = 2.437(1) Å, Pd1-P1 = 2.236(1) Å, Pd2-P1 = 2.254(1) Å, Pd1-P2 = 2.210(1) Å, P1-C1 = 1.833(3) Å, P2-C2 = 1.834(3) Å, P1-C3_a = 1.863(3) Å, P2-C3_b = 1.847(3) Å, P2-C3_c = 1.833(3) Å, C1-P1-C3_a = 101.54(13)°, C2-P2-C3_b = 102.62(14)°, C2-P2-C3_c = 103.53(14)°, C3_c-P2-C3_b = 105.26(14)°, P2-Pd-P1 = 86.86(3)°, P1-Pd-Cl2 = 82.97(3)°, Cl2-Pd-Cl1 = 92.37(3)°, Cl1-Pd-P2 = 98.07(3)°, P1-Pd2-P1' = 108.40(3)°, P1'-Pd2-Cl2' = 82.32(3)°, Cl2'-Pd2-Cl2 = 87.34(3)°, Cl2-Pd2-P1 = 82.32(1)°, P1-C1-C2-P2 = 3.56(31)°, Pd1-P1-Cl2-Pd2 = 128.69(3)°, P2-P1-Cl1-C2 = 6.84(3)°, P1-P1'-Cl2-Cl2 = 6.31(3)°.

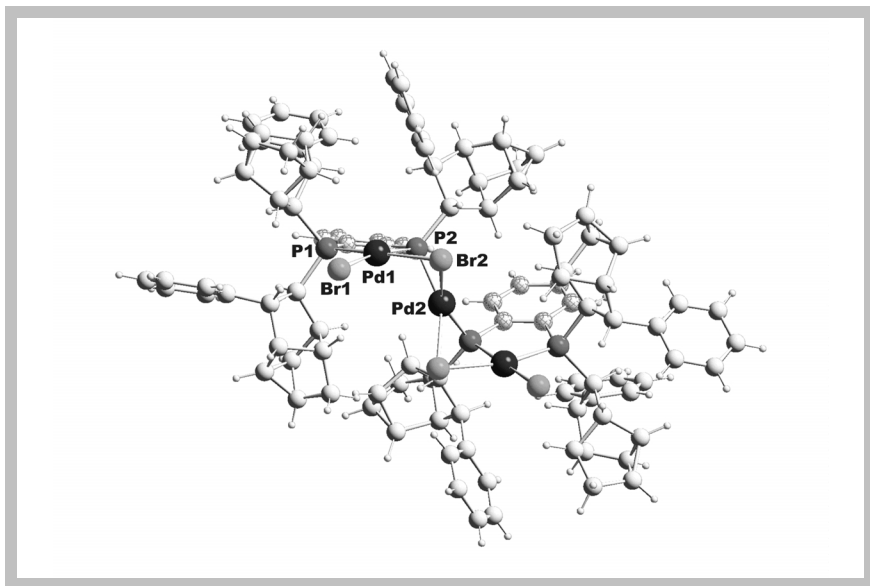
4.3.10 Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$ 

Schema 87:

Struktur von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd1-Pd2 = 3.156(0) Å, Pd1-Br1 = 2.508(0) Å, Pd1-Br2 = 2.549(0) Å, Pd2-Br2 = 2.567(0) Å, Pd1-P1 = 2.243(1) Å, Pd2-P1 = 2.260(1) Å, Pd1-P2 = 2.239(1) Å, P1-C1 = 1.823(3) Å, P2-C2 = 1.834(3) Å, P1-C3_a = 1.868(3) Å, P2-C3_b = 1.854(3) Å, P2-C3_c = 1.834(4) Å, C1-P1-C3_a = 100.04(16)°, C2-P2-C3_b = 105.11(15)°, C2-P2-C3_c = 103.45(16)°, C3_c-P2-C3_b = 103.40(16)°, P2-Pd-P1 = 86.48(3)°, P1-Pd-Br2 = 83.51(2)°, Br2-Pd-Br1 = 90.43(1)°, Br1-Pd-P2 = 100.83(3)°, P1-Pd2-P1' = 109.74(3)°, P1'-Pd2-Br2' = 82.78(2)°, Br2'-Pd2-Br2 = 87.81(1)°, Br2-Pd2-P1 = 82.78(2)°, P1-C1-C2-P2 = 3.30(36)°, Pd1-P1-Br2-Pd2 = 124.02(3)°, P2-P1-Br1-Br2 = 14.83(3)°, P1-P1'-Br2-Br2' = 20.24(2)°.

4.3.11 Struktur von (R_p, R_p) - $[(+)_Dy-L_2Pd_3Br_4]$



Schema 88:

Struktur von (R_p, R_p) - $[(+)_Dy-L_2Pd_3Br_4]$: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel:

Pd1-Pd2 = 2.934(1) Å, Pd1-Br1 = 2.498(1) Å, Pd1-Br2 = 2.540(1) Å, Pd2-Br2 = 2.612(1) Å, Pd1-P1 = 2.252(3) Å, Pd2-P1 = 2.239(2) Å, Pd1-P2 = 2.241(2) Å, P1-C1 = 1.822(12) Å, P2-C2 = 1.786(10) Å, P1-C3_a = 1.802(11) Å, P2-C3_b = 1.840(11) Å, P2-C3_c = 1.816(10) Å, C1-P1-C3_a = 108.60(49)°, C2-P2-C3_b = 105.50(49)°, C2-P2-C3_c = 101.32(45)°, C3_c-P2-C3_b = 106.12(47)°, P2-Pd-P1 = 86.87(9)°, P1-Pd-Br2 = 83.50(7)°, Br2-Pd-Br1 = 90.43(5)°, Br1-Pd-P2 = 98.76(7)°, P1-Pd2-P1' = 111.12(9)°, P1'-Pd2-Br2' = 83.74(7)°, Br2'-Pd2-Br2 = 92.94(4)°, Br2-Pd2-P1 = 82.11(7)°, P1-C1-C2-P2 = 6.20(12)°, Pd1-P1-Br2-Pd2 = 109.64(9)°, P2-P1-Br1-Br2 = 4.36(7)°, P1-P1'-Br2-Br2' = 35.27(6)°.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeiner Teil

5.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten mit Metallkomplexen oder Phosphorverbindungen erfolgten unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik mit trockenem, nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas. Käufliche Feststoffe wurden, wenn nötig durch Kristallisation gereinigt, andernfalls ohne Reinigung direkt eingesetzt. Flüssige Stoffe wurden vor der Verwendung destilliert und falls nötig mit Stickstoff gesättigt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Rückflusskochen über den angegebenen Trockenmitteln getrocknet und stickstoffgesättigt:

<i>Ethanol, 2-Propanol, Toluol</i>	<i>Natrium</i>
<i>THF</i>	<i>1.) Natrium-Kalium-Legierung 2.) LiAlH_4</i>
<i>Diethylether, Petrolether, Cyclohexan, n-Hexan, n-Pentan</i>	<i>Natrium-Kalium-Legierung</i>
<i>Benzol</i>	<i>Calciumhydrid</i>
<i>Aceton</i>	<i>Calciumchlorid</i>
<i>Dichlormethan, Trichlormethan</i>	<i>Sicapen[®], P_2O_5</i>

Für die beschriebenen Säulenchromatographien wurde Kieselgel 60 (63-200 μm , Merck) verwendet. Um eine Kontamination mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde das verwendete Kieselgel im Hochvakuum vom Sauerstoff befreit und mit Schutzgas gesättigt. Bei

der Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufolien, beschichtet mit 0.2 mm Kieselgel 60 (mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄) der Fa. Merck eingesetzt.

Bei Kugelrohrdestillationen wurde mit der Apparatur Büchi GKR-50 gearbeitet.

5.1.2 Analytik

Schmelzpunkte (Schmp.): Büchi SMP 20 (unkorrigierte Werte in offenen Kapillaren)

¹H-NMR-Spektroskopie: Bruker AC-250, 250 MHz, T = 24°C
Bruker ARX 400, 400 MHz, T = 21°C
Interner bzw. externer Standard: *TMS* oder angegebenes Lösungsmittel (verwendet wurden vollständig deuterierte Lösungsmittel der Firmen Aldrich und Deutero)

³¹P-NMR-Spektroskopie: Bruker ARX 400, 162 MHz
externer Standard: H₃PO₄ 85%ig. Für Tieftemperaturmessungen wurde vollständig deuteriertes CD₂Cl₂ bzw. THF-*d*₈ verwendet.

Chem. Verschiebung in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, ggf. Kopplungskonstanten, Zuordnung)

Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, zm = zentriertes Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, ...

Massenspektroskopie (MS): Finnigan Mat 95 (FD und FAB)
Thermo Quest TSQ 7000 (ESI)

Elementaranalysen: Durchführung im Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg

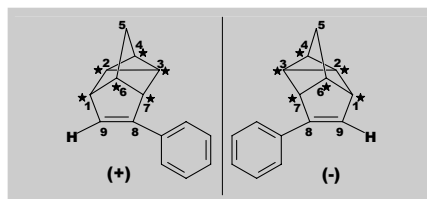
Gaschromatographie:	HEWLETT PACKARD HP-5890 II Detektor: FID (250°C), Integrator: SP 4270, Säule: Lipodex C, Ofentemp.: 107°C, Trägergas: Wasserstoff H ₂ (2.1 bar)
Drehwerte:	Perkin-Elmer Polarimeter 241
Röntgenstrukturanalysen:	Durchführung von Dr. M. Zabel; Zentrale Analytik der Universität Regensburg

5.2 Synthese der Liganden

5.2.1 (+)- bzw. (-)-8-Phenyldeltacyclen

8-Phenyldeltacyclen

C₁₅H₁₄ (194.28 g/mol)



0.07 g (0.15 mmol) (+)-Norphos und 0.04 g (0.1 mmol) Co(acac)₃ werden eingewogen, evakuiert und mit Stickstoff gesättigt. Man gibt 4.60 g (50 mmol) 2,5-Norbornadien, 5 ml THF und 5.10 g (50 mmol) Phenylacetylen zu. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt. Um die Reaktion zu starten, spritzt man 20 ml einer 1 mol/l Et₂AlCl-Lösung in Hexan zu der dunkelgrünen Lösung. Eine allmähliche Farbänderung nach rotbraun zeigt das Entstehen der katalytisch aktiven Spezies an. Im sich erwärmenden Eisbad wird 24 h gerührt. Durch Zugabe von 20 ml 2-Propanol wird die Reaktion durch Zerstörung des Katalysators gestoppt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Reinprodukt durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gewonnen.

Ausbeute: 5.73 g (36 mmol, 72 %); zähe, farblose Flüssigkeit

Sdp.: 80 °C (Hochvakuum)

$[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ (CHCl_3 , c 1): + bzw. -56.4°

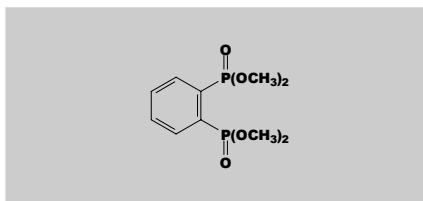
ee-Werte: 97.5 %

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 7.44-7.18 (m, 5H, Ar-H), 6.37 (d, 1H, $^3J = 2.8$ Hz, **H**₉),
3.05 (s, 1H, **H**₇), 2.72 (s, 1H, **H**₁), 2.10 (s, 1H, **H**₆), 1.75 (m, 1H, **H**₄),
1.61 (t, 2H, $^3J = 1.3$ Hz, **H**₅), 1.41 (m, 2H, **H**_{2,3})

5.2.2 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol

1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}_2$ (294.18 g/mol)



In einem zylindrischen Kolben mit Gasableitung, Innenthermometer und einem Quarzglaseinsatz für eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe (600 W, $\lambda = 254$ nm) werden 1.55 kg (12.50 mol) Trimethylphosphit und 0.57 kg (3.88 mol) 1,2-Dichlorbenzol 5 d unter Rühren bestrahlt. Mittels der Wasserkühlung des Einsatzes wird die Innentemperatur auf 60°C eingestellt. Nach 3 d empfiehlt es sich, die am Quarzglas abgeschiedene orange Substanz abzukratzen. Am Ende der Belichtung wird die leicht orange gefärbte Suspension eingeengt und über Nacht zur Kristallisation in die Kühltruhe gegeben. Nach anschließender Filtration versetzt man das ölige Filtrat mit 2 l Aceton. Nach erfolgreichem Lösen wird wiederum auf ca. -20°C abgekühlt. Dadurch kann weiteres Rohprodukt gewonnen werden. Kristallisation aus einem Aceton-Ether-Gemisch liefert das farblose kristalline Reinprodukt.

Ausbeute: 482 g (1.60 mol, 42 %); farblose Kristalle

Schmp.: $80-81^\circ\text{C}$

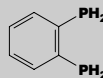
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.25-7.55 (m, 4H, Ar-H), 3.84 (d, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, CH_3O)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 19.8 (s)

5.2.3 1,2-Bisphosphanylbenzol

1,2-Bisphosphanylbenzol

$\text{C}_6\text{H}_8\text{P}_2$ (142.10 g/mol)



Ein Dreihalskolben mit Stickstoffhahn wird mit einem Tieftemperaturthermometer, einem 500 ml Tropftrichter und einem KPG-Rührer bestückt. Nun werden 34.40 g (1.23 mol) LiAlH_4 -Pulver in 800 ml THF suspendiert. Nach dem Abkühlen auf -78°C werden innerhalb von 2 h 133.60 g (1.23 mol) Trimethylsilylchlorid unter starkem Rühren zuge tropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 2 h. Bei -40°C wird eine Lösung von 61.20 g (208.0 mmol) 1,2-Bis(dimethoxyphosphoryl)benzol in 150 ml THF langsam zugegeben. Im sich erwärmenden Kältebad wird mindestens 36 h gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse mit 40 % KOH wird abdekantiert und der weiße, flockige Rückstand noch dreimal mit je 250 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittelgemisch im Ölpumpenvakuum abgezogen. Anschließend destilliert man das leicht gelbliche, etwas trübe Rohprodukt fraktionierend über eine kurze Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 21.6 g (0.15 mol, 72 %); wasserklare, pyrophore Flüssigkeit

Sdp.: 69°C (Ölpumpenvakuum)

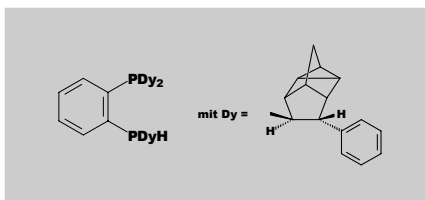
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.55 (ddd, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 9.5\text{ Hz}$, $^3J_{3,4} = 5.5\text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 3.4\text{ Hz}$, **H**_{3,6}), 7.22 (dd, 2H, $^3J_{4,3} = 5.5\text{ Hz}$, $^4J_{5,3} = 3.4\text{ Hz}$, **H**_{4,5}), 4.05 (zm, 4H, $^1J_{\text{PH}} = 209\text{ Hz}$, **PH**₂)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): -123.5 (s)

5.2.4 P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol

(+)_{Dy}-HL

C₅₁H₅₀P₂ (724.90 g/mol)



4.90 g (25.0 mmol) (+)-8-Phenyldeltacyclen werden in 20 ml Cyclohexan zum Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Lösung tropft man mittels eines Tropftrichters langsam eine Lösung von 0.16 g (1.0 mmol) AIBN und 1.00 g (7.0 mmol) 1,2-Bisphosphanylbenzol in 20 ml Cyclohexan und 20 ml THF. Nach 16 h Rückflusskochen werden die Lösungsmittel abgezogen, 50 ml Pentan zugegeben und es wird für 1 h auf -20°C abgekühlt. Das dabei ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt und durch Kristallisation aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 3.05 g (4.2 mmol, 45 %); feine, farblose Nadeln

Schmp.: 105-110 $^{\circ}\text{C}$

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.63-6.43 (m, 19H, Ar-H), 4.27 (zm, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 213.8$ Hz, PH), 3.76-0.39 (m, 30H, aliph. H)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): -11.3 (d, $^3J_{\text{PP}} = 116.8$ Hz, 36 % PDy_2), -12.3 (d, $^3J_{\text{PP}} = 105.9$ Hz, 64 % PDy_2), -32.3 (d, $^3J_{\text{PP}} = 105.9$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 213.8$ Hz), 64 % PDyH), -38.8 (d, $^3J_{\text{PP}} = 116.8$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 213.8$ Hz), 36 % PDyH)

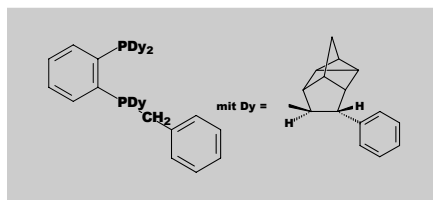
MS (FD, CH_2Cl_2): 724.3 (M), 530.3 (M-Dy)

Elementaranalyse: C: 84.19 % (ber. 84.50 %) H: 7.25 % (ber. 6.95 %)

5.2.5 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-benzyl-1,2-bisphosphanylbenzol

(+)_{Dy}-L^I

C₅₈H₅₆P₂ (815.01 g/mol)



1.3 g (1.7 mmol) (+)_{Dy}-HL werden in einem Schlenkrohr unter Schutzgas in 20 ml THF gelöst. Die klare Lösung wird mittels einer Spritze mit 1.26 ml (1.7 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 1 h kühlt man auf -78°C ab und gibt 0.30 g (1.8 mmol, 0.2 ml) Benzylbromid, gelöst in etwas THF, zu. Der Ansatz wird im sich erwärmenden Kältebad noch 12 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbliche Rückstand in Toluol aufgenommen und über eine kurze Säule gefüllt mit Kieselgel filtriert. Das Toluol wird abgezogen und das farblose, feinpulvrige Reinprodukt kann durch eine Kristallisation aus Petrolether/Toluol (10/1) gewonnen werden.

Ausbeute: 0.53 g (0.65 mmol, 38 %); feines, farbloses Pulver

Schmp.: 129-132 $^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.54-5.95 (m, 24H, Ar-H), 4.07-0.34 (m, 32H, aliph. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -12.65 (d, ³J_{PP} = 178.1 Hz, 7 % PDy₂), -13.37 (d, ³J_{PP} = 170.0 Hz, 93 % PDy₂), -16.56 (d, ³J_{PP} = 170.0 Hz, 93 % PDyR), -19.93 (d, ³J_{PP} = 178.1 Hz, 7 % PDyR)

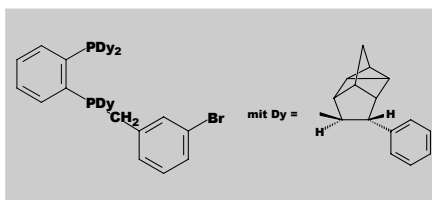
MS (FD, CH₂Cl₂): 814.1 (M)

Elementaranalyse: C: 84.73 % (ber. 85.47 %) H: 7.67 % (ber. 6.93 %)

5.2.6 P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bis-phosphanylbenzol

(+)_{Dy}-L²

C₅₈H₅₅BrP₂ (893.91 g/mol)



3.3 g (4.6 mmol) (+)_{Dy}-HL werden in 20 ml THF gelöst. Die klare Lösung wird mit 3.55 ml (5.1 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 1 h kühlt man auf -78 °C ab und gibt 1.3 g (5.1 mmol) 3-Brombenzylbromid gelöst in etwas THF zu. Der Ansatz wird im sich erwärmenden Kältebad noch 12 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbliche Rückstand in Petrolether aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule (3 x 20 cm) aufgebracht. Mit Petrolether können nicht umgesetzte Edukte abgetrennt werden. Mit einem Petrolether/Ether-Gemisch (100/7) wird das gewünschte Produkt in 42 % Ausbeute eluiert. Eine anschließende Kristallisation aus Petrolether/Toluol (10/1) liefert das farblose, feinpulvrige Reinprodukt.

Ausbeute: 1.63 g (1.8 mmol, 42 %); feines, farbloses Pulver

Schmp.: 121-127 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.54-5.95 (m, 23H, Ar-H), 3.76-0.43 (m, 32H, aliph. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -12.59 (d, ³J_{PP} = 179.8 Hz, 14 % PDy₂), -12.89 (d, ³J_{PP} = 167.5 Hz, 86 % PDy₂), -16.21 (d, ³J_{PP} = 167.5 Hz, 86 % PDyR), -19.48 (d, ³J_{PP} = 179.8 Hz, 14 % PDyR)

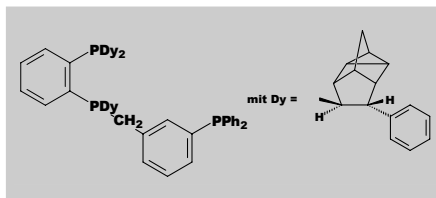
MS (FD, CH₂Cl₂): 892.3 (M)

Elementaranalyse: C: 77.88 % (ber. 77.93 %) H: 6.80 % (ber. 6.20 %)

5.2.7 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-diphenylphosphanbenzyl-1,2-bisphosphanylbenzol

(+)_{Dy}-L³

C₇₀H₆₅P₃ (999.19 g/mol)



0.22 g (0.25 mmol) (+)_{Dy}-L² werden in 10 ml THF gelöst. Die klare Lösung wird mit 0.17 ml (0.25 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach dem Abkühlen auf –78 °C werden 55.2 mg (0.25 mmol) Chlordiphenylphosphan gelöst in etwas THF zugegeben. Der Ansatz wird im sich erwärmenden Kältebad noch 12 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der gelbliche Rückstand in Toluol aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule filtriert. Durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan werden letzte Spuren an Toluol beseitigt. Eine anschließende Kristallisation aus Ethanol liefert das farblose, feinpulvrige Reinprodukt.

Ausbeute: 0.15 g (0.15 mmol, 60 %); feines, farbloses Pulver

Schmp.: 110-113 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.85-5.59 (m, 33H, Ar-H), 4.63-0.37 (m, 32H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): –4.73 (s, 22 % PPh₂), –5.09 (s, 78 % PPh₂), –12.65 (d, ³J_{PP} = 171.8 Hz, 22 % PDy₂), –12.90 (d, ³J_{PP} = 168.5 Hz, 78 % PDy₂), –16.56 (d, ³J_{PP} = 168.5 Hz, 78 % PDyR), –19.48 (d, ³J_{PP} = 171.8 Hz, 22 % PDyR)

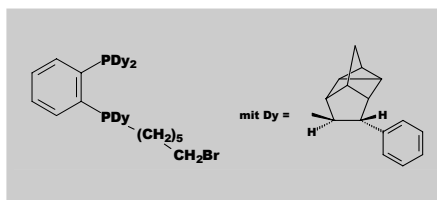
MS (ESI, CH₃OH): 998.6 (M)

Elementaranalyse: C: 83.31 % (ber. 84.14 %) H: 6.95 % (ber. 6.56 %)

5.2.8 P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-6-bromhexyl-1,2-bis-phosphanylbenzol

(+)_{Dy}-L⁵

C₅₇H₆₁BrP₂ (887.95 g/mol)



1.7 g (2.3 mmol) (+)_{Dy}-**HL** werden in 20 ml THF gelöst. Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die klare Lösung mit 1.65 ml (2.3 mmol) n-BuLi (1.6 M, Lösung in Hexan) versetzt. Man hält die Temperatur bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt nach etwa 1 h 0.60 g (2.6 mmol, 0.37 ml) 1,6-Dibromhexan zu der tiefroten Lösung. Im sich erwärmenden Kältebad wird noch 16 h gerührt. Das verbleibende THF wird im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in Petrol-ether aufgenommen und mit Toluol/Petrolether 1/10 über eine kurze Säule chromatographiert. Auch nach der chromatographischen Aufarbeitung ist immer noch 1,6-Dibromhexan als Verunreinigung vorhanden. Durch mehrmaliges Waschen mit n-Pentan gelang die Reinigung.

Ausbeute: 0.90 g (1.0 mmol, 45 %); feines, farbloses Pulver

Schmp.: 205-210 $^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.46-6.47 (m, 19H, Ar-**H**), 3.72-0.38 (m, 42H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -12.90 (d, ³J_{PP} = 164.5 Hz, 5 % PDy₂), -15.00 (d, ³J_{PP} = 158.6 Hz, 95 % PDy₂), -22.57 (d, ³J_{PP} = 158.6 Hz, 95 % PDyR), -25.80 (d, ³J_{PP} = 164.5 Hz, 5 % PDyR)

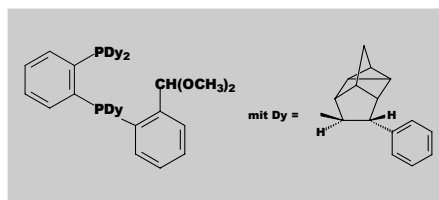
MS (FD, CH₂Cl₂): 889.1 (MH)

Elementaranalyse: C: 77.15 % (ber. 77.10 %) H: 6.91 % (ber. 6.92 %)

5.2.9 P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-2-dimethoxymethylphenyl-1,2-bisphosphanylbenzol

(+)_{Dy}-L⁶

C₆₀H₆₀O₂P₂ (875.06 g/mol)



1.7 g (2.3 mmol) (+)_{Dy}-**HL** werden in 20 ml THF gelöst. Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die klare Lösung mit 1.65 ml (2.3 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt. Man hält die Temperatur bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und gibt nach etwa 1 h 0.6 g (2.6 mmol) 2-Brombenzaldehyddimethylacetal zu der tiefroten Lösung. Im sich erwärmenden Kältebad wird noch 16 h gerührt. Nach chromatographischer Aufarbeitung liegt (+)_{Dy}-L⁶ als cremefarbener Feststoff vor. Eine Kristallisation aus heißem Aceton liefert das farblose Reinprodukt.

Ausbeute: 0.40 g (0.5 mmol, 20 %); feines, farbloses Pulver

Schmp.: 143-155 $^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.73-6.28 (m, 23H, Ar-H), 5.57 (s, 1H, CH(OCH₃)₂), 3.76-0.53 (m, 36H, aliph. H)

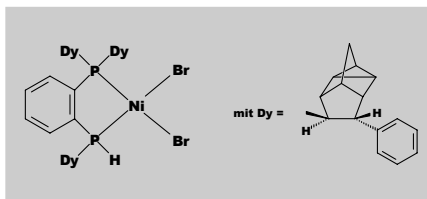
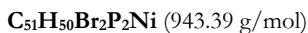
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -14.90 (d, ³J_{PP} = 126.7 Hz, 37 % PDy₂), -16.24 (d, ³J_{PP} = 116.3 Hz, 63 % PDy₂), -18.84 (d, ³J_{PP} = 126.7 Hz, 37 % PDyR), -29.29 (d, ³J_{PP} = 116.3 Hz, 63 % PDyR)

MS (FD, CH₂Cl₂): 874.3 (M), 724.2 (M-C₆H₄CH(OCH₃)₂)

Elementaranalyse: C: 82.27 % (ber. 82.35 %) H: 6.99 % (ber. 6.91 %)

5.3 Synthese der Komplexe

5.3.1 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]nickel(II)



Zu einer siedenden Lösung von 0.15 g (0.21 mmol) **(+)-Dy-HL** in Ethanol gibt man 0.048 mg (0.21 mmol) wasserfreies NiBr_2 (suspendiert in Ethanol). Ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelrot zeigt die Bildung des gewünschten Komplexes an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch etwa 30 min am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man die rote Lösung über eine kurze Säule (3x10 cm) mit Kieselgel. Das rote Produkt wird mit gekühltem Ethanol eluiert. Diese Fraktion enthält den gewünschten einkernigen Komplex.

Ausbeute: 0.16 g (0.17 mmol, 83 %); dunkelrotes, feinkristallines Pulver

Schmp.: 153-155 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.72-6.34 (m, 19H, Ar-**H**), 3.54-0.64 (m, 30H, aliphat. **H**), die Signale des **PH** werden teilweise überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 74.70 (d, $^2J_{\text{PP}} = 51.5 \text{ Hz}$, 16 % PDy_2), 72.34 (d, $^2J_{\text{PP}} = 50.9 \text{ Hz}$, 84 % PDy_2), 49.76 (d, $^2J_{\text{PP}} = 51.5 \text{ Hz}$ ($^1J_{\text{PH}} = 408.2 \text{ Hz}$), 16 % PDyH), 43.27 (d, $^2J_{\text{PP}} = 50.9 \text{ Hz}$ ($^1J_{\text{PH}} = 400.5 \text{ Hz}$), 84 % PDyH)

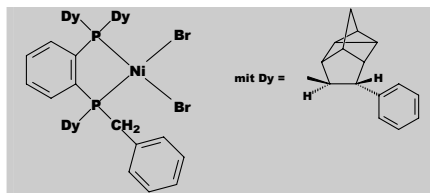
MS (FD, CH_2Cl_2): 944.5 (MH)

Elementaranalyse: **C:** 64.72 % (ber. 64.93 %) **H:** 5.61 % (ber. 5.34 %)

5.3.2 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-benzyl-1,2-bis-phosphanylbenzol]-nickel(II)

(+)_{Dy}-L¹NiBr₂

C₅₈H₅₆Br₂P₂Ni (1033.51 g/mol)



0.17 g (0.21 mmol) (+)_{Dy}-L¹ werden in 10 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit einer Suspension von 47.75 mg (0.22 mmol) wasserfreiem NiBr₂ in wenig Ethanol versetzt. Ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelrot zeigt das Entstehen des gewünschten Komplexes an. Nach dem Abkühlen wird über eine kurze Säule, gefüllt mit Kieselgel, mit gekühltem Ethanol als Laufmittel, filtriert. Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert das als hellviolette Pulver anfallende Rohprodukt. Durch Aufnahme in Toluol und nochmalige Filtration gelingt die Abtrennung vorhandener Oxide und anorganischer Salze. Im Produkt verbleibendes Toluol kann durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan beseitigt werden.

Ausbeute: 0.21 g (0.20 mmol, 97 %); rotes Pulver

Schmp.: 170-172 °C (Zersetzung)

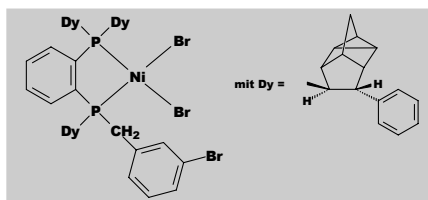
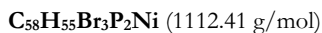
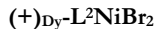
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.84-6.23 (m, 24H, Ar-H), 3.34-0.12 (m, 32H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 82.37 (d, ²J_{PP} = 50.2 Hz, 8 % PDy₂), 74.99 (d, ²J_{PP} = 48.3 Hz, 92 % PDy₂), 72.13 (d, ²J_{PP} = 48.3 Hz, 92 % PDyR), 66.39 (d, ²J_{PP} = 50.2 Hz, 8 % PDyR)

MS (FD, CH₂Cl₂): 1032.3 (M), 953.4 (M-Br)

Elementaranalyse: C: 67.96 % (ber. 67.40 %) H: 6.98% (ber. 5.46 %)

5.3.3 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bis-phosphanylbenzol]nickel(II)



0.39 g (0.44 mmol) **(+)_{Dy}-L²** werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu der Lösung gibt man 0.096 g (0.44 mmol) NiBr₂ wasserfrei. Nach 2 h Reaktionszeit folgt eine Filtration über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Säule. Durch Abziehen des Lösungsmittels fällt das Rohprodukt als rotes Pulver an. Neben dem gewünschten Produkt liegt noch etwas oxidisches Nebenprodukt vor. Durch Aufnehmen in wenig Ethanol gelingt es, die Hauptmenge an Oxid zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird in Toluol aufgenommen, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0.46 g (0.41 mmol, 93 %); rotes Pulver

Schmp.: 162-165 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.18-5.57 (m, 23H, Ar-**H**), 3.91-0.28 (m, 32H, aliph. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 82.79 (d, ²J_{PP} = 49.6 Hz, 16 % PD_y₂), 74.77 (d, ²J_{PP} = 47.9 Hz, 84 % PD_y₂), 72.57 (d, ²J_{PP} = 47.9 Hz, 16 % PD_yR), 67.02 (d, ²J_{PP} = 49.6 Hz, 84 % PD_yR)

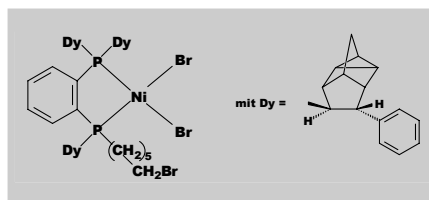
MS (FD, CH₂Cl₂): 1112.3 (M)

Elementaranalyse: **C:** 62.27 % (ber. 62.62 %) **H:** 4.91 % (ber. 4.98 %)

5.3.4 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-6-bromhexyl-1,2-bis-phosphanylbenzol]nickel(II)

(+)_{Dy}-L⁵NiBr₂

C₅₇H₆₁Br₃P₂Ni (1106.45 g/mol)



0.18 g (0.2 mmol) (+)_{Dy}-L⁵ werden in 10 ml Ethanol am Rückfluss erhitzt. Zu der klaren Lösung gibt man 0.044 g (0.2 mmol) NiBr₂ wasserfrei, in wenig Ethanol suspendiert. Nach 1 h am Rückfluss wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine kurze Säule gefüllt mit Kieselgel filtriert. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in Toluol auf und filtriert ab. Nach dem Entfernen des Toluols werden durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan letzte Reste an Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 0.19 g (0.17 mmol, 84 %); dunkelrotes Pulver

Schmp.: 160-163 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.51-6.53 (m, 19H, Ar-H), 3.14 (t, 1J = 6.7 Hz, 2H, CH₂Br), 3.21-0.60 (m, 40H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 78.14 (d, ²J_{PP} = 50.1 Hz, 4 % PDy₂), 73.82 (d, ²J_{PP} = 48.5 Hz, 96 % PDy₂), 71.85 (d, ²J_{PP} = 48.5 Hz, 96 % PDyR), 68.92 (d, ²J_{PP} = 50.1 Hz, 4 % PDyR)

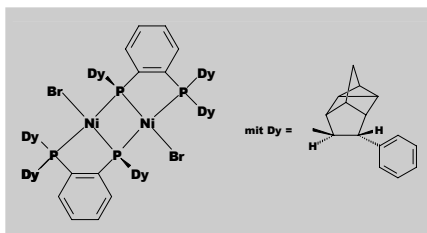
MS (FD, CH₂Cl₂): 1106.3 (M)

Elementaranalyse: C: 61.76 % (ber. 61.87 %) H: 5.66 % (ber. 5.56 %)

5.3.5 Bis {bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]nickel(II)

(*S_P,S_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂

C₁₀₂H₉₈Br₂P₄Ni₂ (1724.96 g/mol)



Methode 1:

Durchführung siehe 5.3.1 (Synthese von **((+)_{Dy}-LH)NiBr₂**). Aus der mit EtOH eluierten Fraktion kristallisiert nach dem Aufnehmen in CH₂Cl₂ die zweikernige Verbindung **(*S_P,S_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂** in feinen, roten Plättchen aus (etwa 10 % Ausbeute).

Methode 2:

Man erhitzt eine Lösung von 0.57 g (0.77 mmol) **(+)_{Dy}-HL** in 150 ml EtOH zum Sieden. Zu der klaren Lösung gibt man 0.18 g (0.77 mmol) wasserfreies NiBr₂ und 2 g Na₂CO₃. Nach 5 min färbt sich die Lösung rot und nimmt beim längeren Erhitzen eine immer bräunlichere Farbe an. Nach 30 min am Rückfluss lässt man abkühlen und filtriert vom ungelösten braunen Rückstand ab. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der rotbraune Rückstand in Aceton aufgenommen. Man filtriert von nicht löslichen Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel. Zur weiteren Reinigung wird aus wenig CH₂Cl₂ kristallisiert (Ausbeute 30 %).

Ausbeute: 0.20 g (0.12 mmol, 30 %); rote Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.91-6.34 (m, 38H, Ar-**H**), 3.48-0.38 (m, 60H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*,

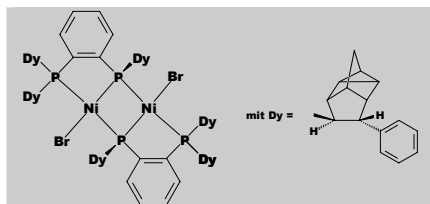
44.68 (m, ²J_{P1,P1'} = nicht bestimmbar, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite),
²J_{P1,P2'} = 241.3 Hz, PD_{y2}), -53.47 (m, ²J_{P1,P1'} = nicht bestimmbar,
²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 241.3 Hz, PD_y)

MS (FD, CH₂Cl₂): 1724.6 (M)

5.3.6 Bis {bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]nickel(II)}

(*R_P,R_P*)-[(+)_{Dy}-LNiBr]₂

C₁₀₂H₉₈Br₂P₄Ni₂ (1724.96 g/mol)



0.32 g (0.44 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.10 g (0.44 mmol) wasserfreies NiBr₂ werden in 50 ml CH₂Cl₂ zum Sieden erhitzt. Nach 1 h werden 0.5 ml (0.74 mmol) n-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) zugetropft. Anschließend hält man die Lösung noch 30 min. am Rückfluss, lässt abkühlen und filtriert von nicht umgesetztem NiBr₂ ab. Abziehen des Lösungsmittels liefert das Produkt als rotes, schimmerndes Pulver. Bei der Kristallisation aus Aceton entstehen braunrote Plättchen.

Ausbeute: 0.20 g (0.12 mmol, 54 %); bräunlich rote Plättchen

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.90-5.90 (m, 38H, Ar-**H**), 3.73-0.64 (m, 60H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*,

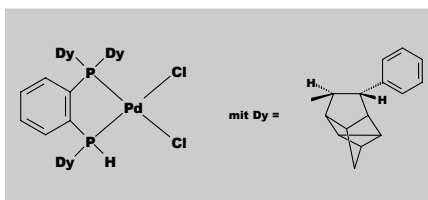
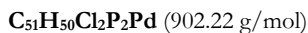
44.43 (m, ²J_{P1,P1'} = nicht bestimmbar, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite),

²J_{P1,P2'} = 269.7 Hz, PDy₂), -70.62 (m, ²J_{P1,P1'} = nicht bestimmbar,

²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 269.7 Hz, PDy)

MS (FD, CH₂Cl₂): 1724.3 (M)

5.3.7 Dichloro[P,P,P'-tris((-)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)



0.15 g (0.20 mmol) **(-)_{Dy}-HL** werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 35.50 mg (0.20 mmol) PdCl₂. Nach 3 d Rühren hat das meiste PdCl₂ abreagiert. Die Lösung wird mit etwas CH₂Cl₂ verdünnt und über eine kurze Säule filtriert. Abziehen des Lösungsmittels liefert das gelbe, pulvrige Produkt.

Ausbeute: 0.17 g (0.19 mmol, 95 %); gelbes Pulver

Schmp.: 162-168 °C (Zersetzung)

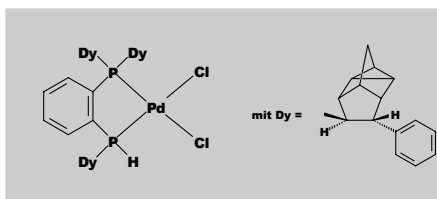
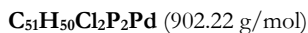
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.65-6.22 (m, 19H, Ar-**H**), 4.87 (zm, 1H, ¹J_{PH} = 395.10 Hz, **PH**), 3.65-0.80 (m, 30H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 76.72 (d, ²J_{PP} = 9.0 Hz, 41 % PDy₂), 74.79 (d, ²J_{PP} = 12.0 Hz, 59 % PDy₂), 41.07 (d, ²J_{PP} = 9.0 Hz (¹J_{PH} = 401.1 Hz), 41 % PDyH), 38.80 (d, ²J_{PP} = 12.0 Hz (¹J_{PH} = 396.6 Hz), 59 % PDyH)

MS (FD, CH₂Cl₂): 901.3 (M), 866.5 (M-Cl), 831.5 (M-2Cl)

Elementaranalyse: **C:** 68.18 % (ber. 67.89 %) **H:** 5.63 % (ber. 5.59 %)

5.3.8 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)



Methode 1:

0.11 g (0.37 mmol) Na_2PdCl_4 werden in 20 ml ethanolischer HCl ($c_{\text{HCl}} = 3 \text{ mol/l}$) gelöst. Nach dem Verdünnen mit 50 ml Ethanol wird zum Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Lösung tropft man 0.27 g (0.37 mmol) **(+)_{Dy}-HL**, gelöst in 10 ml Toluol. Die Lösung wird noch 1 h am Rückfluss gehalten. Anschließend werden die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Beim Filtrieren ist eine Farbintensivierung von nahezu farblos nach zitronengelb zu beobachten. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zitronengelbes Pulver in 95 % Ausbeute mit einem Diastereomerenüberschuss von 68 %.

Methode 2:

0.50 g (0.70 mmol) kristallines, diastereomerenreines **(+)_{Dy}-HL** werden bei -78°C in THF gelöst. Bei dieser Temperatur gibt man zu der klaren Lösung 0.27 g (0.70 mmol) $\text{Pd}(\text{NCPH})_2\text{Cl}_2$ und rührt, im sich erwärmenden Kältebad, so lange, bis die Lösung wieder bei Raumtemperatur ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Das Produkt fällt als zitronengelbes Pulver an (Ausbeute 98 %, 82 %de (anderes Diastereomer als bei Methode 1)).

Ausbeute: 0.62 g (0.69 mmol, 98 %); zitronengelbes Pulver

Schmp.: 169°C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.67-5.33 (m, 19H, Ar-**H**), 3.62-0.05 (m, 30H, aliphat. **H**), die Signale des **PH** sind teilweise überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 76.75 (d, $^2J_{\text{PP}} = 9.0 \text{ Hz}$, 9 % PDy_2), 74.83 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.8 \text{ Hz}$, 91 % PDy_2), 41.10 (d, $^2J_{\text{PP}} = 9.0 \text{ Hz}$ ($^1J_{\text{PH}} = 410.6 \text{ Hz}$), 9 % PDyH), 38.82 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.8 \text{ Hz}$ ($^1J_{\text{PH}} = 406.5 \text{ Hz}$), 91 % PDyH)

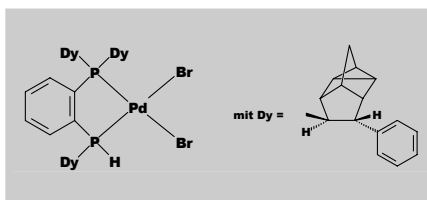
MS (FD, CH_2Cl_2): 900.8 (M)

Elementaranalyse: **C:** 68.11 % (ber. 67.89 %) **H:** 5.62 % (ber. 5.59 %)

5.3.9 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)

((+)_{Dy}-HL)PdBr₂

C₅₁H₅₀Br₂P₂Pd (991.12 g/mol)



In CH₂Cl₂ werden bei Raumtemperatur 0.37 g (0.51 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.14 g (0.51 mmol) PdBr₂ suspendiert. Da PdBr₂ in CH₂Cl₂ nur mäßig löslich ist, muss 4 d gerührt werden. Anschließend wird die dunkelorange Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es wird einige Male mit n-Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,49 g (0,49 mmol, 97 %); oranges Pulver

Schmp.: 175 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.53-5.19 (m, 19H, Ar-**H**), 3.70-0.19 (m, 30H, aliphat. **H**), die Signale des **PH** sind teilweise überlagert.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 79.10 (d, ²J_{PP} = 14.5 Hz, 55 % PDy₂), 76.52 (d, ²J_{PP} = 17.6 Hz, 45 % PDy₂), 43.96 (d, ²J_{PP} = 14.5 Hz (¹J_{PH} = 419.0 Hz), 55 % PDyH), 39.45 (d, ²J_{PP} = 17.6 Hz (¹J_{PH} = 410.6 Hz), 45 % PDyH)

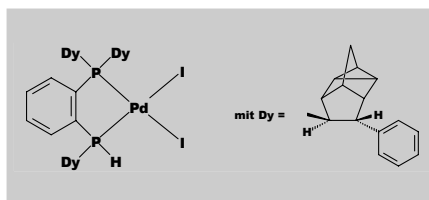
MS (FD, CH₂Cl₂): 990.4 (M)

Elementaranalyse: **C:** 61.16 % (ber. 61.80 %) **H:** 5.72 % (ber. 5.08 %)

5.3.10 Diiodo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)



$\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{I}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (1085.11 g/mol)



Methode 1:

0.59 g (0.81 mmol) **(+)-Dy-HL** und 0.29 g (0.81 mmol) PdI_2 werden in CH_2Cl_2 gerührt. Nach 3 d wird über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Im Rohprodukt ist das erwartete Produkt **((+)-Dy-HL) PdI_2** zu 60 % enthalten.

Methode 2:

0.50 g (0.70 mmol) **(+)-Dy-HL** und 0.25 g (0.70 mmol) PdI_2 werden in Benzol erhitzt. Diese Lösung hält man 4 h am Rückfluss. Anschließend lässt man Abkühlen, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Um Benzolreste zu entfernen, wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 99 %).

Ausbeute: 0.75 g (0.69 mmol, 99 %); rotes Pulver

Schmp.: 183 °C (Zersetzung)

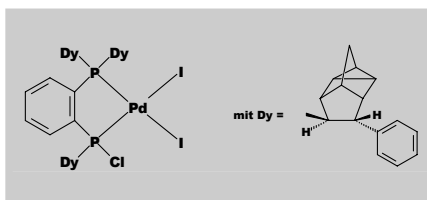
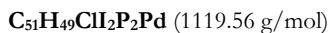
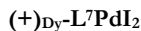
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.63-6.29 (m, 19H, Ar-**H**), 4.99 (zm, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 413.8$ Hz, **PH** 57.7 %), 4.45 (zm, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 404.9$ Hz, **PH** 42.3 %), 3.35-0.08 (m, 30H, aliphat. **H**)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 80.09 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz, 58 % PDy_2), 75.77 (d, $^2J_{\text{PP}} = 16.5$ Hz, 42 % PDy_2), 45.29 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 413.8$ Hz), 58 % PDyH), 38.02 (d, $^2J_{\text{PP}} = 16.5$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 404.9$ Hz), 42 % PDyH)

MS (FD, CH_2Cl_2): 1084.5 (M), 957.3 (M-I)

Elementaranalyse: C: 56.43 % (ber. 56.45 %) H: 4.86 % (ber. 4.64 %)

5.3.11 Diiodo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-chloro-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II)



Bei der Synthese von **((+)-Dy-HL)PdI₂** in CH₂Cl₂ (siehe 5.3.10, Methode 1) entsteht **(+)-Dy-L⁷PdI₂** in 10 % Ausbeute als Nebenprodukt. Bei der Kristallisation des erhaltenen Rohprodukts kristallisiert aus CH₂Cl₂/Et₂O nur **(+)-Dy-L⁷PdI₂** in dunkelroten Kristallen.

Ausbeute: 0.08 g (0.07 mmol, 10 %); dunkelrote Kristalle

Schmp.: 188 °C (Zersetzung)

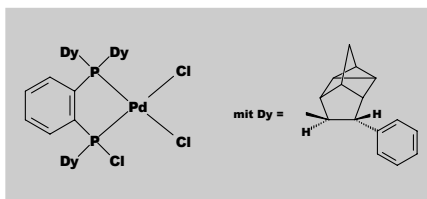
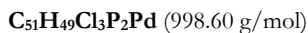
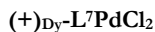
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.65-6.38 (m, 19H, Ar-**H**), 3.50-0.08 (m, 30H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 126.46 (d, ²J_{PP} = 13.2 Hz, 15 % PDyCl), 123.29 (d, ²J_{PP} = 8.8 Hz, 85 % PDyCl), 68.87 (d, ²J_{PP} = 8.8 Hz, 85 % PDy₂), 62.68 (d, ²J_{PP} = 13.2 Hz, 15 % PDy₂)

MS (ESI, CH₃OH): 1151.3 (M+MeOH)

Elementaranalyse: **C:** 55.46 % (ber. 54.71 %) **H:** 4.99 % (ber. 4.41 %)

5.3.12 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-chloro-1,2-bis-phosphanylbenzol]palladium(II)



0.15 g (0.17 mmol) **((+)_{Dy}-HL)PdCl₂** werden in THF gelöst und auf 50 °C erhitzt. Man tropft 34.6 mg (0.11 mmol, 4 eq.) Triphosgen (Cl₃CO)₂CO, gelöst in etwas THF zu, und hält die Mischung 16 h bei 50 °C. Dabei ist eine leichte Farbvertiefung festzustellen. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und wäscht zum vollständigem Entfernen des Lösungsmittels mehrmals mit n-Hexan nach.

Ausbeute: 0.095 g (0.095 mmol, 50 %); dunkelgelbes Pulver;
der Rest ist nicht umgesetztes **((+)_{Dy}-HL)PdCl₂**

Schmp.: 182 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.59-5.64 (m, 19H, Ar-H), 3.62-0.21 (m, 30H, aliphat. H)

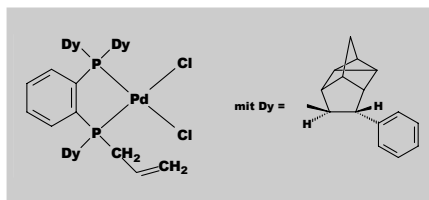
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 126.66 (d, ²J_{PP} = 9.0 Hz, 25 % PDyCl), 123.67 (d, ²J_{PP} = 12.6 Hz, 75 % PDyCl), 76.74 (d, ²J_{PP} = 9.0 Hz, 25 % PDy₂), 74.96 (d, ²J_{PP} = 12.6 Hz, 75 % PDy₂)

MS (ESI, CH₃OH): 997.9 (M)

5.3.13 Dichloro[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-prop-2-en-1-yl]-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)

(+)_{Dy}-L⁸PdCl₂

C₅₄H₅₄Cl₂P₂Pd (942.28 g/mol)



0.20 g (0.28 mmol) **(+)_{Dy}-HL** werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst. Bei Raumtemperatur gibt man 0.051 g (0.14 mmol) [(η³-C₃H₅)PdCl]₂ zu der klaren Lösung und rührt die nun gelborange Lösung 1 h. Dabei dunkelt die Lösung merklich nach. Die nun rote Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan erhält man ein blaßoranges Pulver.

Ausbeute: 0.104 g (0.11 mmol, 79 %); helloranges Pulver

Schmp.: 154-156 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.87-4.31 (m, 19H, Ar-**H**), 4.85 (m, 3H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 3.76-0.20 (m, 32H, aliphat. **H**)

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): 79.95 (d, $^2J_{\text{PP}} = 12.4$ Hz, 25 % PDy_2), 75.63 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz, 75 % PDy_2), 75.27 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.1$ Hz, 75 % PDyR), 72.77 (d, $^2J_{\text{PP}} = 12.4$ Hz, 25 % PDyR)

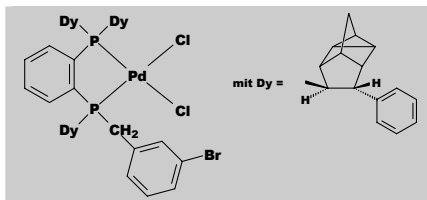
MS (ESI, CH_3OH): 907.2 (M-Cl)

Elementaranalyse: **C:** 68.50 % (ber. 68.83 %) **H:** 6.11 % (ber. 5.78 %)

5.3.14 Dichloro[P,P',P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl]-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)

(+) $\text{Dy-L}^2\text{PdCl}_2$

$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{BrCl}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (1071.23 g/mol)



0.13 g (0.15 mmol) (+) Dy-L^2 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der klaren Lösung gibt man 0.042 g (0.15 mmol) (COD) PdCl_2 , gelöst in wenig CH_2Cl_2 , und rührt die klare gelbe Lösung 3 h bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und wäscht mit n-Hexan nach.

Ausbeute: 0.14 g (0.13 mmol, 88 %); gelbes Pulver

Schmp.: 172-174 °C

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.89-6.39 (m, 23H, Ar-**H**), 4.95-0.20 (m, 32H, aliphat. **H**)

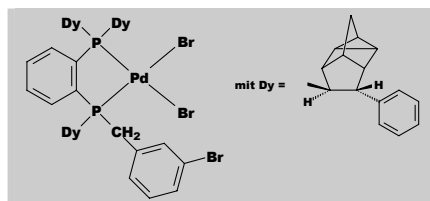
^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): 84.65 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.0$ Hz, 25 % PDyR), 78.34 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz, 75 % PDyR), 76.73 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.5$ Hz, 75 % PDy_2), 72.49 (d, $^2J_{\text{PP}} = 13.0$ Hz, 25 % PDy_2)

MS (FD, CH_2Cl_2): 1035.2 (M-Cl)

5.3.15 Dibromo[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-P'-3-brombenzyl-1,2-bisphosphanylbenzol]palladium(II)

(+)_{Dy}-L²PdBr₂

C₅₈H₅₅Br₃P₂Pd (1160.13 g/mol)



0.16 g (0.18 mmol) (+)_{Dy}-L² werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zu der klaren Lösung gibt man 0.05 g (0.18 mmol) PdBr₂. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von PdBr₂ muss die Reaktionszeit auf 5 d erweitert werden. Man erhält eine dunkelorange gefärbte Lösung, die einen grauschwarzen Niederschlag enthält (vermutlich PdBr₂). Dieser Rückstand wird durch eine Filtration über eine kurze Säule mit Kieselgel beseitigt. Anschließend kann das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit n-Hexan gewaschen werden.

Ausbeute: 0.15 g (0.13 mmol, 72 %); cremefarbenes Pulver

Schmp.: 178-179 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.89-6.39 (m, 23H, Ar-H), 4.95-0.20 (m, 32H, aliphat. H)

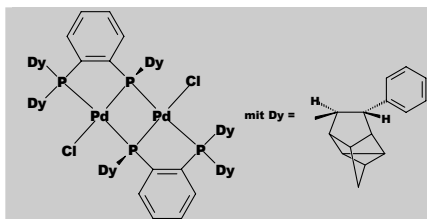
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 84.62 (d, ²J_{PP} = 16.2 Hz, 24 % PDyR), 78.72 (d, ²J_{PP} = 17.7 Hz, 76 % PDyR), 77.40 (d, ²J_{PP} = 17.7 Hz, 76 % PDy₂), 72.52 (d, ²J_{PP} = 16.2 Hz, 24 % PDy₂)

MS (FAB, CH₂Cl₂): 1079.1 (M-Br)

5.3.16 Bis {chloro- μ [(bis((-)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-((-)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]palladium(II)}

(*R,R,R*)-[(-)_{Dy}-LPdCl]₂

C₁₀₂H₉₈Cl₂P₄Pd₂ (1731.52 g/mol)



Die zweikernige Verbindung entsteht bei der Kristallisation von **((-)_{Dy}-HL)PdCl₂** (siehe 5.3.7) aus CH₂Cl₂. Durch langsames Verdunsten (etwa 3 Monate) von CH₂Cl₂ entsteht quantitativ **(*R,R,R*)-[(-)_{Dy}-LPdCl]₂** als gelbe bis gelborange Kristalle.

Ausbeute: gelborange Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.89-6.39 (m, 38H, Ar-**H**), 4.95-0.20 (m, 60H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*,

52.56 (²J_{P1,P1'} = 206.8 Hz, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 421.5 Hz, PDy₂), -52.08 (²J_{P1,P1'} = 206.8 Hz, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 421.5 Hz, PDy)

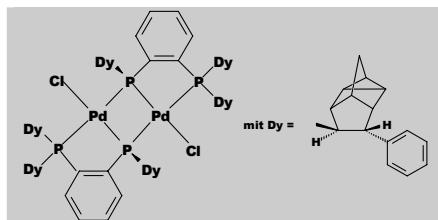
MS (FAB, CH₂Cl₂): 1731.3 (M)

Elementaranalyse: **C:** 70.60 % (ber. 70.75 %) **H:** 5.84 % (ber. 5.70 %)

5.3.17 Bis{chloro- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]palladium(II)}

($S_B S_P$)-[(+) Dy -LPdCl] $_2$

$C_{102}H_{98}Cl_2P_4Pd_2$ (1731.52 g/mol)



Methode 1:

0.23 g (0.32 mmol) **(+) Dy -HL** und 0.057 mg (0.32 mmol) $PdCl_2$ werden in 50 ml Toluol suspendiert und 15 h auf 80 °C erhitzt. Eine höhere Temperatur muss vermieden werden. Anschließend wird die gelbe Lösung von einem braunen Rückstand abfiltriert und eingengt. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Et_2O überschichtet. Aus dieser Mischung kann bei Raumtemperatur das Reinprodukt als hellgelbe Nadeln erhalten werden (Ausbeute 90 %).

Methode 2:

0.34 g (0.47 mmol) **(+) Dy -HL** und 0.14 g (0.47 mmol) Na_2PdCl_4 werden in EtOH 36 h gerührt. Anschließend filtriert man die orange Lösung vom Bodensatz ab und entfernt das Lösungsmittel. Nachdem in Toluol aufgenommen und nochmals filtriert wurde, wird die Substanz mehrmals mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. Eine Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O liefert das Reinprodukt als gelbe Nadeln (Ausbeute 95 %).

Ausbeute: 0.39 g (0.22 mmol, 95 %); hellgelbe Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): 7.87-6.39 (m, 38H, Ar-H), 4.95-0.20 (m, 60H, aliph. H)

^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $AA'XX'$ -Spektrum,

52.70 (m, $^2J_{P1,P1'} = 207.6$ Hz, $^2J_{P1,P2} < 5$ Hz (Linienbreite), $^2J_{P1,P2'} = 421.9$ Hz, PDy_2), -51.37 (m, $^2J_{P1,P1'} = 207.6$ Hz, $^2J_{P1,P2} < 5$ Hz (Linienbreite), $^2J_{P1,P2'} = 421.9$ Hz, PDy)

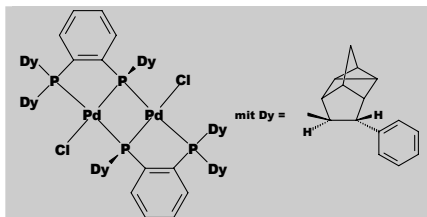
MS (FAB, CH₂Cl₂): 1731.3 (M)

Elementaranalyse: **C:** 70.63 % (ber. 70.75 %) **H:** 5.82 % (ber. 5.70 %)

5.3.18 Bis {chloro-μ[(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl-κP)phenyl-((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido-κ(R)P)]palladium(II)}

(R_p,R_p)-[(+)_{Dy}-LPdCl]₂

C₁₀₂H₉₈Cl₂P₄Pd₂ (1731.52 g/mol)



0.18 g (0.25 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.03 g (0.25 mmol) KO^tBu werden in THF 1 h gerührt. Anschließend gibt man 0.095 g (0.25 mmol) (PhCN)₂PdCl₂ zu. Im Laufe der Reaktion ist eine Farbänderung von hellgelb nach dunkelrot zu beobachten. Nachdem noch 16 h gerührt wurde, wird das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 0.20 g (0.12 mmol, 93 %); dunkelorange Pulver

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.89-6.39 (m, 38H, Ar-H), 4.95-0.20 (m, 60H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*,

58.61 (m, ²J_{P1,P1'} = 231.0 Hz, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 451.4 Hz, PDy₂), -74.34 (m, ²J_{P1,P1'} = 231.0 Hz, ²J_{P1,P2} = < 5 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 451.4 Hz, PDy)

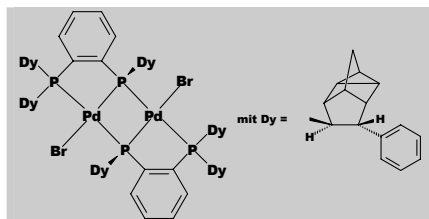
MS (FAB, CH₂Cl₂): 1731.3 (M)

Elementaranalyse: **C:** 70.57 % (ber. 70.75 %) **H:** 5.88 % (ber. 5.70 %)

5.3.19 Bis{bromo- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)phenyl-(+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (*S*)P]}palladium(II)}

(*S_BS_P*)-[(+)-Dy-LPdBr]₂

C₁₀₂H₉₈Br₂P₄Pd₂ (1820.42 g/mol)



Methode 1:

0.48 mg (0.66 mmol) **(+)-Dy-HL** und 0.11 g (0.66 mmol) KO^tBu werden in 30 ml CH₂Cl₂ 2 h gerührt. Zu der nun blassgelben, klaren Lösung gibt man 0.18 g (0.66 mmol) PdBr₂, suspendiert in wenig CH₂Cl₂. Allmählich ist eine Verdunklung der Lösung nach dunkelbraun zu beobachten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von PdBr₂ wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wird durch eine Filtration von nicht umgesetztem PdBr₂ befreit. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man die gewünschte Verbindung als oranges Pulver. Eine Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O liefert das Reinprodukt als feine orangefarbene Kristalle in 74 % Ausbeute.

Methode 2:

0.094 g (0.32 mmol) Na₂PdCl₄ werden mit der 12-fachen Menge (0.34 g) LiBr₂ in 20 ml EtOH suspendiert. Nach 30 min Rühren werden 0.23 g (0.32 mmol) **(+)-Dy-HL**, suspendiert in wenig EtOH, zugegeben. Die anfangs dunkelrote, kirschfarbene Lösung hellt mit zunehmender Reaktionsdauer merklich auf. Nach 16 h Reaktionsdauer filtriert man von den anorganischen Feststoffen ab und entfernt das Lösungsmittel (Ausbeute 94 %).

Ausbeute: 0.274 g (0.15 mmol, 94 %); orangefarbene Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.86-6.36 (m, 38H, Ar-**H**), 5.05-0.15 (m, 60H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*, kein Spektrum erster Ordnung

53.15 (m, ²J_{P1,P1'} = 196.7 Hz, ²J_{P1,P2} = < 6 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 419.2 Hz, PDy₂), -53.70 (m, ²J_{P1,P1'} = 196.7 Hz, ²J_{P1,P2} = < 6 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 419.2 Hz, PDy)

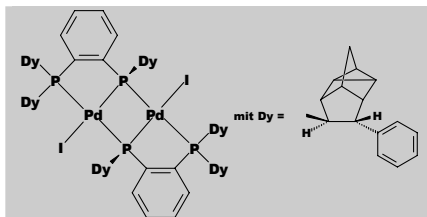
MS (ESI, CH₃OH): 1820.2 (M)

Elementaranalyse: C: 67.05 % (ber. 67.30 %) H: 5.59 % (ber. 5.43%)

5.3.20 Bis {iodo-μ[(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl-κP)phenyl-((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido-κ(S)P)]palladium(II)}

(S_P,S_P)-[(+)_{Dy}-LPdI]₂

C₁₀₂H₉₈I₂P₄Pd₂ (1914.44 g/mol)



0.24 g (0.33 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.12 g (0.33 mmol) PdI₂ werden in Toluol suspendiert. Bei Raumtemperatur wird über Nacht gerührt, von nicht abreagiertem PdI₂ abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O liefert das Reinprodukt als feine, rote Kristalle.

Ausbeute: 0.25 g (0.13 mmol, 78 %); rote Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.84-6.42 (m, 38H, Ar-H), 5.25-0.14 (m, 60H, aliphat. H)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): *AA'XX'-Spektrum*,

54.73 (²J_{P1,P1'} = 186.0 Hz, ²J_{P1,P2} = < 7 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 411.4 Hz, PDy₂), -51.37 (²J_{P1,P1'} = 186.0 Hz, ²J_{P1,P2} = < 7 Hz (Linienbreite), ²J_{P1,P2'} = 411.4 Hz, PDy)

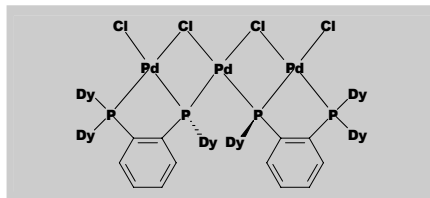
MS (ESI, CH₂Cl₂): 1914.9 (M)

Elementaranalyse: C: 64.04 % (ber. 63.90 %) H: 5.17 % (ber. 5.30 %)

5.3.21 Bis{chloro- μ (chloro)- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphan-yl- κ P)-phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (R)P)]palladium(II)}-palladium(II)

(*R_R,R_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Cl₄]

C₁₀₂H₉₈Cl₄P₄Pd₃ (1908.84 g/mol)



Methode 1:

0.21 g (0.29 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.083 g (0.29 mmol) (COD)PdCl₂ werden in 20 ml Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur rührt man 2 h, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet. Der orange Rückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Übersichten mit Et₂O zur Kristallisation gebracht. Dabei bilden sich starke, orange Nadeln (Ausbeute 48 %).

Methode 2:

0.20 g (0.28 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.05 g (0.28 mmol) PdCl₂ werden in 50 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung dunkelt immer stärker ab. Nach 16 h am Rückfluss lässt man die nun dunkelrote Lösung abkühlen, filtriert und entfernt das Lösungsmittel. Eine Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O liefert orange Kristalle in ca. 50 % Ausbeute.

Ausbeute: 0.178 g (0.093 mmol, 52 %); orange Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.89-6.39 (m, 38H, Ar-**H**), 4.95-0.20 (m, 60H, aliphat. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 95.38 (m, Auswertung der Kopplungen nicht möglich, PDy), 73.80 (m, Auswertung der Kopplungen nicht möglich, PDy₂)

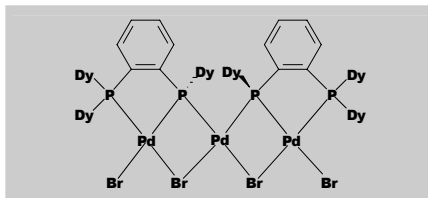
MS (FAB, CH₂Cl₂): 1908.5 (M)

Elementaranalyse: C: 64.05 % (ber. 64.18 %) H: 5.30 % (ber. 5.17 %)

5.3.22 Bis {bromo- μ (bromo)- μ [(bis((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)phosphanyl- κ P)-phenyl((+)-9-phenyldeltacyclan-8-ylphosphido- κ (S)P)]palladium(II)}-palladium(II)

(*S_P,S_P*)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]

C₁₀₂H₉₈Br₄P₄Pd₃ (2086.64 g/mol)



Entsteht selektiv bei der Kristallisation von ((+)_{Dy}-LH)PdBr₂ aus CH₂Cl₂/Et₂O.

Ausbeute: rote Kristalle

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.89-6.39 (m, 38H, Ar-**H**), 4.95-0.20 (m, 60H, aliph. **H**)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): 104.43 (m, Auswertung der Kopplungen nicht möglich, PDy), 73.74 (m, Auswertung der Kopplungen nicht möglich, PDy₂)

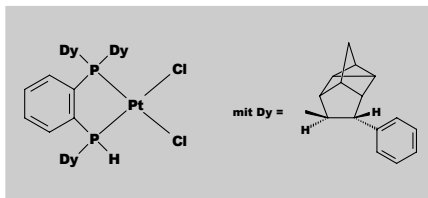
MS (ESI, CH₃OH): 2086.2 (M)

Elementaranalyse: C: 58.22 % (ber. 58.71 %) H: 5.10 % (ber. 4.73 %)

5.3.23 Dichloro[P,P,P'-tris(9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]platin(II)

((+)_{Dy}-HL)PtCl₂

C₅₁H₅₀Cl₂P₂Pt (990.87 g/mol)



Methode 1:

0.27 g (0.37 mmol) **(+)_{Dy}-HL** und 0.155 g (0.37 mmol) K_2PtCl_4 werden in 40 ml Ethanol so lange am Rückfluss erhitzt bis alle Feststoffe in Lösung gegangen sind. Man erhitzt noch eine weitere Stunde, lässt abkühlen und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in Toluol aufgenommen, filtriert und evakuiert. Anschließend wird zur vollständigen Entfernung von Toluol einige Male mit n-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man **((+)_{Dy}-HL)PtCl₂** als leicht beigefarbenen Feststoff (Ausbeute 60 %).

Methode 2:

0.155 g (0.37 mmol) K_2PtCl_4 werden in 10 ml $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ gelöst und mit 40 ml Ethanol verdünnt. Man erhitzt die Lösung zum Sieden. Man tropft 0.27 g (0.37 mmol) **(+)_{Dy}-HL**, gelöst in 10 ml Toluol, zu. Nach 3 h Sieden lässt man abkühlen, filtriert die Lösung und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und nochmals filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird mit n-Hexan gewaschen und getrocknet (Ausbeute 83 %).

Ausbeute: 0.304 g (0.307 mmol, 83 %); cremefarbenes Pulver

Schmp.: 225 °C (Zersetzung)

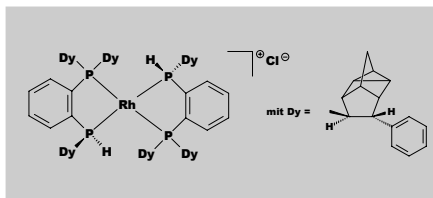
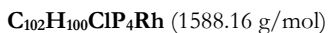
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.87-6.39 (m, 19H, Ar-**H**), 5.03-0.15 (m, 30H, aliphat. **H**), die Signale des **PH** sind teilweise überlagert.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl_3): 48.67 (d, $^2J_{\text{PP}} = 3.1$ Hz ($^1J_{\text{PP}} = 3508$ Hz), 80 % PDy_2); 47.20 (d, $^2J_{\text{PP}} = 2.5$ Hz ($^1J_{\text{PP}} = 3531$ Hz), 20 % PDy_2); 15.90 (d, $^2J_{\text{PP}} = 3.1$ Hz ($^1J_{\text{PP}} = 3508$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 414$ Hz), 80 % PHDy); 15.23 (d, $^2J_{\text{PP}} = 2.5$ Hz ($^1J_{\text{PP}} = 3531$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 416$ Hz), 20 % PHDy)

MS (FD, CH_2Cl_2): 987.5 (M)

Elementaranalyse: C: 62.24 % (ber. 61.82 %) H: 5.02 % (ber. 5.09 %)

5.3.24 Bis[P,P',P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]-rhodium(I)-chlorid



0.20 g (0.28 mmol) **(+)-Dy-HL** werden in 12 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.034 g (0.07 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0.207 g (0.13 mmol, 93 %); hellbraunes Pulver

Schmp.: 210 °C (Zersetzung)

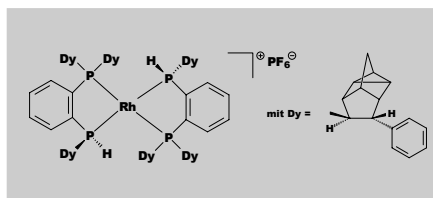
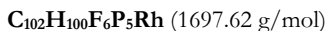
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.83-6.38 (m, 38H, Ar-H), 4.38-0.12 (m, 60H, aliph. H), die Signale der beiden PH sind teilweise überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 59.63 (dt, $^2J_{\text{PP}} = 33.2 \text{ Hz}$ ($^1J_{\text{RhP}} = 125.8 \text{ Hz}$), PDy_2), 26.15 (dt, $^2J_{\text{PP}} = 33.2 \text{ Hz}$, ($^1J_{\text{RhP}} = 125.8 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 238.8 \text{ Hz}$), PDyH)

MS (ESI, CH_3OH): 1587.8 (M), 1552.9 (M-Cl)

Elementaranalyse: C: 76.71 % (ber. 77.14 %) H: 6.57 % (ber. 6.14 %)

5.3.25 Bis[P,P',P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]-rhodium(I)-hexafluorophosphat



Durchführung analog $[(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL})_2\text{Rh}]\text{Cl}$ mit 0.18 g (0.24 mmol) $(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL}$ und 0.03 g (0.06 mmol) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$. Im Anschluss wird mit einer wässrigen NaPF_6 -Lösung (etwa 0.05 g NaPF_6) überschichtet und heftig gerührt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wird in Toluol aufgenommen und von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 0.16 g (0.1 mmol, 81 %); braunes Pulver

Schmp.: 198 °C (Zersetzung)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.89-6.39 (m, 38H, Ar-H), 4.95-0.20 (m, 60H, aliphat. H), die Signale der beiden PH sind teilweise überlagert

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): 59.63 (dt, $^2J_{\text{PP}} = 33.2$ Hz ($^1J_{\text{RHP}} = 125.8$ Hz), PDy_2), 26.15 (dt, $^2J_{\text{PP}} = 33.2$ Hz ($^1J_{\text{RHP}} = 125.8$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 238.8$ Hz), PDyH), -141.90 (sept., PF_6)

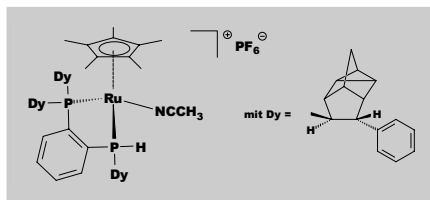
MS (FD, CH_2Cl_2): 1552.1 (M- PF_6)

Elementaranalyse: C: 72.06 % (ber. 72.16 %) H: 6.39 % (ber. 5.94 %)

5.3.26 {Pentamethylcyclopentadienyl}[P,P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]acetonitril} ruthenium(II)-hexafluorophosphat

$[\text{Cp}^*(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$

$\text{C}_{63}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{NP}_3\text{Ru}$ (1147.16 g/mol)



0.20 g (0.40 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung gibt man 0.29 g (0.40 mmol) $(\text{+})_{\text{Dy}}\text{-HL}$, gelöst in wenig CH_2Cl_2 . Eine sofortige Farbänderung nach gelbbraun ist zu beobachten. Nach weiteren 3 h Rüh-

ren zieht man das Lösungsmittel ab. Waschen mit n-Hexan und Trocknen liefert das Reinprodukt als hellbraunes Pulver

Ausbeute: 0,424 g (0.37 mmol, 93 %); hellbraunes Pulver

Schmp.: 208 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.89-6.39 (m, 19H, Ar-**H**), 3.25 (zm, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 329.8$ Hz, **PH**), 1.88 (s, 15H, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$), 4.95-0.20 (m, 33H, aliphat. **H**)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 83.22 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz, 100 % PDy_2), 57.02 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 329.8$ Hz), 100 % PDyH), -145.37 ppm (sept., PF_6)

MS (ESI, CH_3OH): 961.5 (Kation- NCCH_3)

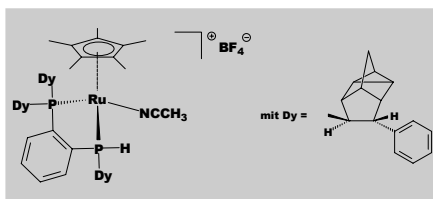
Elementaranalyse: **C:** 66.13 % (ber. 65.96 %) **H:** 6.10 % (ber. 5.97 %)

N: 1.03 % (ber. 1.22 %)

5.3.27 {Pentamethylcyclopentadienyl[P,P'-tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol]acetonitril} ruthenium(II)-tetrafluoroborat

$[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$

$\text{C}_{63}\text{H}_{68}\text{BF}_4\text{NP}_2\text{Ru}$ (1089.02 g/mol)



Darstellung analog $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ mit 0.15 g (0.21 mmol) $(+)\text{Dy-HL}$ und 0.094 g (0.21 mmol) $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3\text{BF}_4$.

Ausbeute: 0,204 g (0.19 mmol, 89 %), gelbbraunes Pulver

Schmp.: 210 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.89-6.39 (m, 19H, Ar-**H**), 1.87 (s, 15H, $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5$), 4.95-0.20 (m, 33H, aliphat. **H**), die Signale des **PH** sind teilweise überlagert

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): 83.28 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz, 100 % PDy_2), 55.93 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz ($^1J_{\text{PH}} = 330.7$ Hz), 100 % PDyH).

MS (ESI, CH_3OH): 961.5 (Kation- NCCH_3)

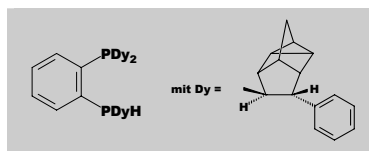
Elementaranalyse: **C:** 69.38 % (ber. 69.48 %) **H:** 6.49 % (ber. 6.29 %)

N: 1.19 % (ber. 1.29 %)

6 Zusammenfassung

6.1 Allgemeines

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Diphosphanliganden sowie deren gezielte Umsetzung mit ausgewählten Übergangsmetallverbindungen. Die Stammverbindung der zweizähligen Phosphane, P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-1,2-bisphosphanylbenzol **(+)_{Dy}-HL**, wurde nach Deprotonierung (mit n-Butyllithium) mit geeigneten Halogenverbindungen zu tertiären Diphosphanen umgesetzt. Dadurch entstehen sterisch besonders anspruchsvolle Liganden, die unter Umständen in der homogenen enantioselektiven Katalyse Fuss fassen könnten. Mit dem 1,2-Bisphosphanylbenzol-Grundgerüst steht ein Chelatrahmen zur Verfügung, der in der Lage ist, durch die Ausbildung von planaren Fünfringen starke Bindungen mit Übergangsmetallzentren einzugehen. Die drei, in der Stammverbindung **(+)_{Dy}-HL** enthaltenen (+)-9-Phenyldeltacyclan-8-yl-Reste besitzen jeweils acht Stereozentren. Zusätzlich entsteht am sekundären Phosphor ein stereogenes Zentrum. Dies führt zur Ausbildung eines Diastereomerenpaares, das bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht von 27 %de einstellt (Schema 1).

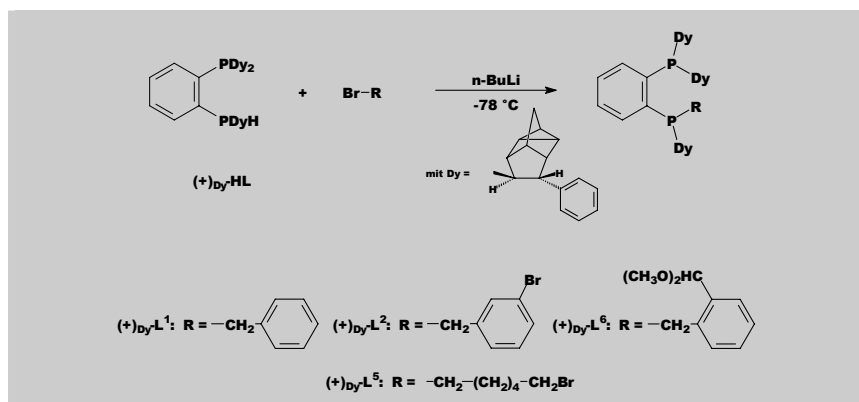


Schema 1:
P,P,P'-Tris((+)-9-phenyldeltacyclan-8-yl)-
1,2-bisphosphanylbenzol **(+)_{Dy}-HL**.

6.2 Synthese der Liganden

Das enantiomerenreine (+)-8-Phenyldeltacyclen (97.5 %ee) wurde nach bekannter Vorschrift aus Norbornadien und Phenylacetylen durch eine cobaltkatalysierte [2+2+2]-Homo-Diels-Alder-Reaktion dargestellt. In einer anschließenden Radikalreaktion mit AIBN als Starter wurde 1,2-Bisphosphanylbenzol mit (+)-8-Phenyldeltacyclen in etwa 50 % Ausbeute zum Ligandengrundkörper **(+)_{Dy}-HL** umgesetzt. Analog erhält man

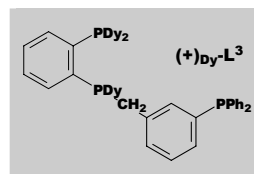
(-)_{Dy}-HL durch den Einsatz von (-)-8-Phenyldeltacyclen. Mit aus Ethanol erhaltenen Kristallen konnten von beiden Liganden die Strukturen gelöst werden. Im basischen Milieu wurde (+)_{Dy}-HL mit Halogenverbindungen zu neuen tertiären Phosphanen umgesetzt (Schema 2). Für diese Arbeit wurden die Liganden (+)_{Dy}-L¹, (+)_{Dy}-L², (+)_{Dy}-L⁵ und (+)_{Dy}-L⁶ gewählt. Deren Darstellung gelingt mit bis zu 50 % Ausbeute. Alle Liganden mit Ausnahme von (+)_{Dy}-L⁶ entstanden in einer höheren Diastereomerenanreicherung als (+)_{Dy}-HL. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie bzw. Kristallisation.



Schema 2:

Darstellung tertiärer Diphosphanliganden ausgehend von (+)_{Dy}-HL.

Der Ligand (+)_{Dy}-L² besitzt mit dem metaständigen Brom eine für weitere Substitutionen geeignete Position. Zu diesem Zweck wurden zwei Tests durchgeführt. Erfolgreich war der Austausch gegen eine Diphenylphosphaneinheit nach Metallierung mit n-Butyllithium und Zugabe von Chlor-diphenylphosphan bei -78 °C. Eine Kristallisation aus Ethanol lieferte (+)_{Dy}-L³ in 60 % Ausbeute (Schema 3). Eine Substitution durch eine Carbonylfunktion würde zu einer weiteren Variationsstelle führen, läuft aber nicht so sauber wie die vorherige Reaktion. Es gelang keine vollständige Reinigung des Produkts (+)_{Dy}-L⁴. Die dargestellten Diphosphate (-)_{Dy}-HL, (+)_{Dy}-HL, (+)_{Dy}-L¹, (+)_{Dy}-L², (+)_{Dy}-L⁵ und (+)_{Dy}-L⁶ wurden hinsichtlich ihrer Komplexbildungseigenschaften untersucht.



Schema 3:

Struktur von (+)_{Dy}-L³.

6.3 Synthese und Struktur der Übergangsmetallkomplexe

Als erste Metallkomponente kam Nickelbromid zum Einsatz. Mit allen tertiären Phosphanen bis auf $(+)\text{Dy-L}^6$ gelang die Isolierung der erwarteten einkernigen Dibromonickel-Diphosphankomplexe in guten Ausbeuten. Aus diesen einkernigen Komplexen ist besonders $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$ hervorzuheben. Einkristalle konnten durch eine Kristallisation aus Dichlormethan/Ethanol isoliert werden. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung bestätigte die einkernige Struktur und ergab $((+)\text{Dy}, R_P)$ -Konfiguration. Diese in einer monoklinen Raumgruppe kristallisierende Verbindung besitzt eine nahezu planare Metallumgebung.

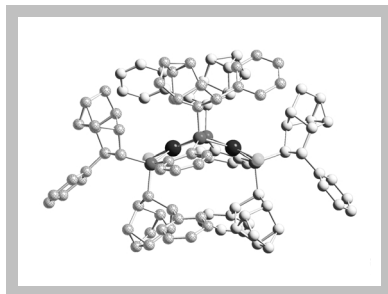
Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag allerdings auf Komplexen mit dem sekundären Diphosphanliganden $(+)\text{Dy-HL}$. Bei Kristallisationsversuchen des Nickelbromidkomplexes $((+)\text{Dy-HL})\text{NiBr}_2$ wurde keine einkernige Verbindung isoliert. Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass die gewonnenen Kristalle zweikernige Strukturen enthielten. Eine Modifikation der Reaktionsparameter gestattete die Synthese der beiden diastereomeren zweikernigen Komplexe $(S_P, S_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$ und $(R_P, R_P)-[(+)\text{Dy-LNiBr}]_2$. Von beiden Verbindungen konnten Einkristalle röntgendiffraktometrisch vermessen werden. Die Auswertung der Daten zeigte eine kantenverbrückte Dachform, deren Kante von zwei Phosphidogruppen gebildet wird.

Neben Nickel wurden weitere Übergangsmetalle in Reaktionen mit dem sekundären Phosphan $(+)\text{Dy-HL}$ getestet. Die Wahl fiel auf die Platinmetalle, die sich durch hervorragende Komplexbildungseigenschaften ausweisen. Ein Großteil der Versuche wurde mit $(+)\text{Dy-HL}$ und Palladiumhalogeniden durchgeführt. Mit Chlor, Brom und Iod als Halogenkomponente gelang die Synthese und Isolierung der erwarteten einkernigen Komplexe $((-)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$, $((+)\text{Dy-HL})\text{PdCl}_2$, $((+)\text{Dy-HL})\text{PdBr}_2$ und $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$. Von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$ wurden Einkristalle erhalten. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung lieferte die Bestätigung der einkernigen Natur der Verbindung, die im Kristall als 1:1 Diastereomerenmischung vorliegt.

Bei der Synthese von $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$ mit $(+)\text{Dy-HL}$ und Palladiumiodid in Dichlormethan wurde eine Reaktion des Komplexes $((+)\text{Dy-HL})\text{PdI}_2$ mit dem Lösungsmittel beobachtet. Die resultierende Verbindung $(+)\text{Dy-L}^7\text{PdI}_2$ kristallisierte in braunen Plättchen. Eine durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltene Struktur zeigt Chlor anstelle

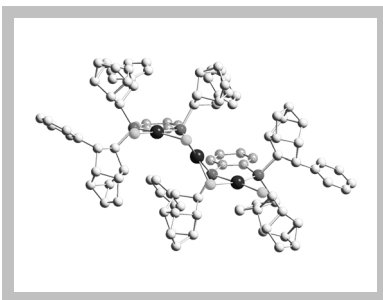
von Wasserstoff am ehemaligen sekundären Phosphoratom. Dieses kann nur aus dem Lösungsmittel stammen.

Auch mit Palladiumhalogeniden konnten phosphidoverbrückte, zweikernige Verbindungen dargestellt werden. Es wurden fünf zweikernige Komplexe isoliert und die erhaltenen Kristalle röntgendiffraktometrisch vermessen. Bei Verwendung von Palladiumbromid und -iodid findet man jeweils eines der beiden möglichen Diastereomere $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-LPdBr}]_2$ bzw. $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-LPdI}]_2$, bei Palladiumchlorid sogar beide isomeren Formen $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-LPdCl}]_2$ und $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy-LPdCl}]_2$. In Schema 4 ist exemplarisch die Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-LPdCl}]_2$ abgebildet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Man sieht deutlich die beiden verbrückenden Phosphidogruppen und die Dachform, die auch die übrigen zweikernigen Palladiumverbindungen ausbilden.



Schema 4:
Struktur von $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-LPdCl}]_2$.

Neben diesen zweikernigen Komplexen wurden bei Reaktionen von $(+)_\text{Dy-HL}$ mit Palladiumchlorid und -bromid auch dreikernige Strukturen gefunden. Es gelang die röntgendiffraktometrische Strukturaufklärung der beiden jeweils möglichen Diastereomere $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ und $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$ bzw. $(S_P, S_P)-[(+)_\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$ und $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$. Diese Komplexe bilden gewinkelte Strukturen, die entfernt an Treppenstufen erinnern (Schema 5).



Schema 5:
Struktur von $(R_P, R_P)-[(+)_\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$.

Neben Palladium kamen noch andere Platinmetalle zum Einsatz. Bei der Reaktion von Kaliumtetrachloroplatinat mit $(+)_\text{Dy-HL}$ entstand nur der einkernige Komplex $((+)_\text{Dy-HL})\text{PtCl}_2$. Auch die Komplexierung von $(+)_\text{Dy-HL}$ mit $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ führte zu einer einkernigen Verbindung $(((+)\text{Dy-L})_2\text{RhCl})$. Dabei trägt das Rhodiumkation zwei Diphosphan-Liganden. Bei der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCCH}_3)\text{PF}_6$ und $(+)_\text{Dy-HL}$ in Di-

chlormethan entstand der Halbsandwichkomplex $[\text{Cp}^*((+)\text{Dy-HL})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$, dessen NMR-Spektren überraschenderweise nur einen Satz von Signalen zeigten.

Diphosphane werden gerne als Liganden in enantioselektiven Katalysen verwendet. Erste Versuche mit $(+)\text{Dy-HL}$ und $(+)\text{Dy-L}^2$ zeigten bei der Hydrierung von Ketopantolacton zu R/S-Pantolacton positive Tendenzen. Mit $(+)\text{Dy-HL}$ und $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ erreichte man 21 %ee (R) bei allerdings geringem Umsatz. Das tertiäre Phosphan $(+)\text{Dy-L}^2$ lieferte unter gleichen Bedingungen 32 %ee (S).

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen

Die angegebenen Röntgenstrukturdaten wurden mit einem STOE-IPDS Diffraktometer ermittelt. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Programme SHELXS-97 und SIR-97 gelöst. Die Bilder der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Schkal 97 erzeugt.

7.1.1 Röntgenstrukturdaten von (+)_{Dy}-HL

Summenformel	C ₅₁ H ₅₀ P ₂ · 0.75 C ₂ H ₅ OH
Molmasse [g/mol]	758.40
Farbe und Habitus der Kristalle	farblos, klar, nadelförmig
Größe [mm · mm · mm]	0.24 · 0.10 · 0.06
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, P2 ₁
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	14.032(5), 10.574(5), 28.351(5)
α, β, γ [°]	90, 91.79(0), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K _α); Graphit
Z; V [Å ³]; d _{ber} [g·cm ⁻³]	4; 4205(3); 1.198
F(000)	1618
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.1
Messbereich; Scan	2.01° < Θ < 25.25°; Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	52421, 15114 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit I>2.0σ	7489
Zahl der LS-Parameter	955
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.167, max. 0.318
R; R _w (I>2.0σ)	0.0436; 0.0719

7.1.2 Röntgenstrukturdaten von $(-)\text{Dy-HL}$

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{P}_2 \cdot 0.5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Molmasse [g/mol]	746.88
Farbe und Habitus der Kristalle	farblos, klar, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	0.36 · 0.16 · 0.04
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, P2_1
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	14.0246(9), 10.5729(4), 28.3559(18)
α, β, γ [°]	90, 91.924(8), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo $\text{K}\alpha$); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	4; 4202.3(4); 1.181
F(000)	1592
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.14
Messbereich; Scan	$2.01^\circ < \Theta < 25.79^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	59527, 16024 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	9900
Zahl der LS-Parameter	955
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.195, max. 0.27
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0450; 0.0763

7.1.3 Röntgenstrukturdaten von $(+)\text{Dy-L}^2\text{NiBr}_2$

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{Br}_3\text{Ni}$
Molmasse [g/mol]	1112.32
Farbe und Habitus der Kristalle	orange, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	0.18 · 0.08 · 0.03
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, P2_1
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.2507(5), 21.4953(14), 11.2945(5)
α, β, γ [°]	90, 92.277(6), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo $\text{K}\alpha$); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	2; 2486.7(2); 1.486
F(000)	1132
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.902

Messbereich; Scan	$1.89^\circ < \Theta < 25.81^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	23851, 9505 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	6391
Zahl der LS-Parameter	587
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.282 , max. 0.749
R ; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0452 ; 0.0763

7.1.4 Röntgenstrukturdaten von $((+)\text{Dy-L}^7)\text{PdI}_2$

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{P}_2\text{ClI}_2\text{Pd}$
Molmasse [g/mol]	1119.52
Farbe und Habitus der Kristalle	braun, Plättchen
Größe [mm \cdot mm \cdot mm]	$0.40 \cdot 0.24 \cdot 0.20$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	11.1979(8), 26.5169(13), 17.2105(13)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 107.596(9), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 \AA (Mo $K\alpha$); Graphit
Z; V [\AA^3]; d_{ber} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4; 4871.3(6); 1.526
$F(000)$	2216
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.80
Messbereich; Scan	$1.94^\circ < \Theta < 25.23^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	42020, 16817 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	13587
Zahl der LS-Parameter	1027
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.476 , max. 1.489
R ; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0420 ; 0.0914

7.1.5 Röntgenstrukturdaten von $[(+)\text{-HL}]\text{PdI}_2$

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{I}_2\text{Pd} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse [g/mol]	1170.00
Farbe und Habitus der Kristalle	durchsichtig, orange, Plättchen
Größe [mm \cdot mm \cdot mm]	$0.70, 0.68, 0.09$

Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	17.4832(10), 25.0485(16), 10.8323(6)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 81.189(6), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 \AA (Mo K_α); Graphit
Z; V [\AA^3]; d_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4, 4687.8(5), 1.658
F(000)	2320
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.931
Messbereich; Scan	$1.9^\circ < \Theta < 25.75^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	65722, 16715 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	16267
Zahl der LS-Parameter	1069
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	min. -0.839 , max. 0.949
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0259, 0.0680

7.1.6 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LNiBr}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse [g/mol]	1894.72
Farbe und Habitus der Kristalle	rot, klar, Prismen
Groe [$\text{mm} \cdot \text{mm} \cdot \text{mm}$]	$0.30 \cdot 0.26 \cdot 0.18$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	11.1744(7), 25.1435(11), 15.5240(9)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 94.157(7), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 \AA (Mo K_α); Graphit
Z; V [\AA^3]; d_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2; 4350.2(4); 1.446
F(000)	1960
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.60
Messbereich; Scan	$2.0^\circ < \Theta < 25.5^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	39823, 16334 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	14147
Zahl der LS-Parameter	1045
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	min. -0.383 , max. 1.028
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0323; 0.0618

7.1.7 Röntgenstrukturdaten von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-LNiBr}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Br}_2\text{Ni}_2$
Molmasse [g/mol]	1724.87
Farbe und Habitus der Kristalle	braun, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	$0.24 \cdot 0.16 \cdot 0.04$
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin, P1
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.3853(6), 14.1556(8), 16.8320(11)
α, β, γ [°]	107.957(7), 95.405(7), 104.448(7)
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo $\text{K}\alpha$); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	1; 2239.8(3); 1.279
F(000)	896
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.43
Messbereich; Scan	$2.22^\circ < \Theta < 25.17^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	12586, 11690 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	6183
Zahl der LS-Parameter	991
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.656, max. 0.582
$R; R_w$ ($I > 2.0\sigma$)	0.0605; 0.1301

7.1.8 Röntgenstrukturdaten von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdCl}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse [g/mol]	1901.28
Farbe und Habitus der Kristalle	gelb, klar, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	$0.24 \cdot 0.16 \cdot 0.12$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, P2 ₁
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.1940(6), 25.1747(15), 15.6337(6)
α, β, γ [°]	90, 93.788(6), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo $\text{K}\alpha$); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	2; 4396.0(6); 1.436
F(000)	1960
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.71

Messbereich; Scan	$1.82^\circ < \Theta < 25.80^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	62142, 16569 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	13861
Zahl der LS-Parameter	1045
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^3$]	min. -0.195 , max. 0.27
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0295; 0.0638

7.1.9 Röntgenstrukturdaten von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2$
Molmasse [g/mol]	1731.43
Farbe und Habitus der Kristalle	farblos, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	$0.30 \cdot 0.15 \cdot 0.06$
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	11.2145(9), 25.2275(12), 15.6089(10)
α, β, γ [$^\circ$]	90, 93.020(8), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 \AA (Mo $K\alpha$); Graphit
Z; V [\AA^3]; d_{ber} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2; 4409.8(5); 1.304
F(000)	1792
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.59
Messbereich; Scan	$1.99^\circ < \Theta < 25.78^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	39695, 16357 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	13803
Zahl der LS-Parameter	991
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^3$]	min. -0.627 , max. 1.865
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0458; 0.1035

7.1.10 Röntgenstrukturdaten von $(R_P, R_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdCl}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Pd}_2 \cdot 1.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Molmasse [g/mol]	1818.50
Farbe und Habitus der Kristalle	gelb, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	$0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.25$

Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.3483(7), 26.2025(12), 18.0479(12)
α, β, γ [°]	90, 91.314(8), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K_α); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	2; 4892.4(5); 1.234
F(000)	1888
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.534
Messbereich; Scan	$1.92^\circ < \Theta < 25.19^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	52100, 17488 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	14440
Zahl der LS-Parameter	1002
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.474, max. 2.459
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0362; 0.0904

7.1.11 Röntgenstrukturdaten von $(S_P S_P)\text{-}[(+)\text{Dy-LPdBr}]_2$

Summenformel	$C_{102}H_{98}P_4Br_2Pd_2 \cdot 2 CH_2Cl_2$
Molmasse [g/mol]	1990.18
Farbe und Habitus der Kristalle	gelb, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	0.65 · 0.40 · 0.12
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.2099(7), 25.1732(11), 15.6498(10)
α, β, γ [°]	90, 93.853(8), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K_α); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	2; 4406.2(4); 1.500
F(000)	2032
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.56
Messbereich; Scan	$2.08^\circ < \Theta < 25.81^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	62739, 16897 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	15985
Zahl der LS-Parameter	1045
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.389, max. 0.644
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0221; 0.0520

7.1.12 Röntgenstrukturdaten von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-LPdI}]_2$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{I}_2\text{Pd}_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse [g/mol]	2084.15
Farbe und Habitus der Kristalle	gelb, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	0.12 · 0.08 · 0.04
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.2658(4), 25.1820(13), 15.6705(5)
α, β, γ [°]	90, 93.332(4), 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K_α); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	2; 4439.2(3); 1.559
F(000)	2104
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.34
Messbereich; Scan	$2.00^\circ < \Theta < 25.50^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	59527, 15618 unabhängig
Zahl der unabhä. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	9593
Zahl der LS-Parameter	1045
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.786, max. 0.593
R; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0396; 0.0593

7.1.13 Röntgenstrukturdaten von $(S_P, S_P)\text{-}[(+)\text{-Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_3$
Molmasse [g/mol]	1908.68
Farbe und Habitus der Kristalle	durchsichtig, fahlrot, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	-- · -- · --
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_1$
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	16.1149(15), 23.404(4), 26.315(3)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K_α); Graphit
Z; V [Å ³]; d_{ber} [g·cm ⁻³]	4; 9925(2); 1.277
F(000)	3904
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.752

Messbereich; Scan	$2.00^\circ < \Theta < 25.99^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	69751, 18994 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	13910
Zahl der LS-Parameter	497
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -1.097 , max. 6.233
R ; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.1171; 0.2913

7.1.14 Röntgenstrukturdaten von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Cl}_4]$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Pd}_3 \cdot 3.25 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Molmasse [g/mol]	2097.61
Farbe und Habitus der Kristalle	rot, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	$0.40 \cdot 0.24 \cdot 0.20$
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch, $C22_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	15.1572(7), 19.8262(8), 37.3399(19)
α , β , γ [$^\circ$]	90, 90, 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 \AA (Mo $K\alpha$); Graphit
Z ; V [\AA^3]; d_{ber} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4; 11221.0(9); 1.242
$F(000)$	4320
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.674
Messbereich; Scan	$2.01^\circ < \Theta < 25.14^\circ$, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	35924, 9999 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit $I > 2.0\sigma$	9690
Zahl der LS-Parameter	518
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.675 , max. 0.792
R ; R_w ($I > 2.0\sigma$)	0.0278; 0.0831

7.1.15 Röntgenstrukturdaten von $(R_p, R_p)\text{-}[(+)\text{Dy-L}_2\text{Pd}_3\text{Br}_4]$

Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{P}_4\text{Br}_4\text{Pd}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Molmasse [g/mol]	2308.88
Farbe und Habitus der Kristalle	rot, Plättchen
Größe [mm · mm · mm]	$0.26 \cdot 0.10 \cdot 0.03$

Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.5228(6), 29.3284(14), 32.6634(17)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K α); Graphit
Z; V [Å ³]; d _{ber} [g·cm ⁻³]	4; 10080.5(9); 1.472
F(000)	4528
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.23
Messbereich; Scan	1.87° < Θ < 24.78°, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	69645, 17170 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit I>2.0 σ	11165
Zahl der LS-Parameter	1058
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.639, max. 1.272
R; R _w (I>2.0 σ)	0.0567; 0.1029

7.1.16 Röntgenstrukturdaten von (S_P,S_P)-[(+)_{Dy}-L₂Pd₃Br₄]

Summenformel	C ₁₀₂ H ₉₈ P ₄ Br ₄ Pd ₃ · 4 C ₆ H ₆ · 2 CH ₂ Cl ₂
Molmasse [g/mol]	2483.91
Farbe und Habitus der Kristalle	orange, Prismen
Größe [mm · mm · mm]	0.20 · 0.10 · 0.08
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₂ 2 ₁
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.8826(4), 16.8315(10), 29.5292(12)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Messtemp.; Wellenlänge; Monochrom.	173(1); 0.71073 Å (Mo K α); Graphit
Z; V [Å ³]; d _{ber} [g·cm ⁻³]	2; 5408.9(4); 1.525
F(000)	2516
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.13
Messbereich; Scan	1.83° < Θ < 25.26°, Rotation
Zahl der gemessenen Reflexe	40151, 9693 unabhängig
Zahl der unabhäng. Reflexe mit I>2.0 σ	8775
Zahl der LS-Parameter	632
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.650, max. 0.487
R; R _w (I>2.0 σ)	0.0261; 0.0601

Literaturverzeichnis

- [¹] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, 12, 253.
- [²] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1845**, 54, 145.
- [³] C. Graebe, C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 332.
- [⁴] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1296.
- [⁵] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 977.
- [⁶] R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1904**, 85, 654.
- [⁷] H. Fischer, K. Zeile, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 468, 98.
- [⁸] R.B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W.M. McLamore, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4223.
- [⁹] a) R.B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 145; b) A. Eschenmoser, C.E. Wintner, *Science* **1977**, 196, 1410.
- [¹⁰] R.B. Woodward, E. Logusch, K.P. Nambiar, K. Sakan, D.E. Ward, B.W. Au-Yeung, P. Balaram, L.J. Browne, P.J. Card, C.H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3210, 3213, 3215.
- [¹¹] E.J. Corey, M. Ohno, P.A. Vatakencherry, R.B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1251.
- [¹²] E.J. Corey, I.N. Houpis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8997.
- [¹³] E.J. Corey, K. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9929.
- [¹⁴] K.C. Nicolaou, R.K. Guy, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2079.
- [¹⁵] R.A. Holton, C. Somoza, K.B. Kim, F. Liang, R.J. Biediger, P.D. Boatman, M. Shindo, C.C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K.K. Murthi, L.N. Gentile, J.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1597, 1599.
- [¹⁶] R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**.
- [¹⁷] S.K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371.
- [¹⁸] H.B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 846.
- [¹⁹] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567.
- [²⁰] K.C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P.S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 47; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 44.
- [²¹] a) J.P. Collman, L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1980**; b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40.

- [22] a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; b) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Synthesis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [23] J.W. Scott in *Asymmetric Synthesis Vol. 4*, J.D. Morrison, Hrsg., Academic Press, Orlando, **1994**.
- [24] S. Kotha, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3639.
- [25] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239.
- [26] J.A Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711.
- [27] W.S. Knowles, M.J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [28] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 942.
- [29] J.D. Morrison, R.E. Burnett, A.M. Aguiar, C.J. Morrow, C. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1301.
- [30] H.B. Kagan, T.-P. Dang, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [31] H.B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
- [32] T.-P. Dang, J.C. Poulin, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 105.
- [33] R. Noyori, M. Kitamura, *Mod. Synth. Methods* **1989**, *Vol. 5*, 116.
- [34] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, **2000**, 1.
- [35] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129.
- [36] J. Fürst, *Dissertation* **1993**, Universität Regensburg.
- [37] A. Heumann in *Transition Metals for Organic Synthesis Vol. 1*, M. Beller, Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 251.
- [38] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2108.
- [39] a) A. Ashimori, B. Bachand, L.E. Overman, D.J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6477; b) A. Ashimori, B. Bachand, M.A. Calter, S.P. Govek, L.E. Overman, D.J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488; c) T. Matsuura, L.E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6500.
- [40] T. Hayashi, K. Kanekira, H. Tsuchiya, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1162.
- [41] T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Hagihara, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 191.
- [42] B.M. Trost, X. Ariza, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2635.
- [43] B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355.
- [44] L.E. Overman, D.J. Poon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 518.
- [45] B.M. Trost, D.L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
- [46] a) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39; b) A. Reimer, *Dissertation* **1997**, Universität Regensburg.
- [47] H. Brunner, I. Deml, B. Nuber, W. Reißer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 43.
- [48] M. Janura, *Dissertation* **1997**, Universität Regensburg.
- [49] S. Stefaniak, *Dissertation* **1999**, Universität Regensburg.

- [50] M. Lautens, W. Tam, J.C. Lautens, L.G. Edwards, C.M. Crudden, A.C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6863.
- [51] J.E. Lyons, H.K. Myers, A. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 636.
- [52] a) M. Lautens, J.C. Lautens, A.C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5627; b) H. Brunner, F. Prester, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 401.
- [53] I.F. Duan, C.H. Cheng, J.S. Shaw, S.S. Cheng, K.F. Lion, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1347.
- [54] O. Pardigon, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1977.
- [55] P. Binger, S. Albus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C6.
- [56] F. Prester, *Dissertation* **1991**, Universität Regensburg.
- [57] J.C. Lautens, M. Lautens, A.J. Lough, *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 2725.
- [58] E.P. Kuba, S.-T. Liu, R.L. Harris, *Organometallics* **1983**, *2*, 1877.
- [59] a) L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds Vol.1*, G.M. Kosolapoff, L. Maier, Hrsg., Wiley, New York, **1972**; b) H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1681.
- [60] a) H.C. Brown, *US-Patent 2 584 112*, **1952**; b) A.R. Stiles, F.F. Rust, W.E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3282; c) F.G. Mann, I.T. Millar, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4453.
- [61] W. Wolfsberger, *Chemiker-Zeitung* **1988**, *112*, 53.
- [62] H. Takayanagi, M. Yamashita, K. Seo, H. Yoshida, T. Ogata, S. Inokawa, *Carbohydr. Res.* **1974**, *38*, C19.
- [63] M.M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H.A. Currier, F.C. Schaeffer, V.P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1103.
- [64] M.M. Rauhut, H.A. Currier, A.M. Semsel, V.P. Wystrach, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5138.
- [65] Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., *Jap. Pat.* **80122790**, **1984**.
- [66] A. Reimer, *Diplomarbeit* **1994**, Universität Regensburg.
- [67] K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375.
- [68] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.
- [69] a) A. Bader, M. Pabel, S.B. Wild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1405; b) A. Bader, M. Pabel, A.C. Willis, S.B. Wild, *Inorg. Chem.* **1995**, *35*, 3874.
- [70] A. Bader, T. Nullmeyers, M. Pabel, G. Salem, A.C. Willis, S.B. Wild, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 384.
- [71] J. Albert, J.M. Cadena, J. Granell, G. Muller, D. Panyella, C. Snudo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1283.
- [72] S. Dormeier, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Regensburg.
- [73] D.L. Allen, V.G. Gibson, M.L.H. Green, J.F. Skinner, J. Bashkin, P.D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.
- [74] a) G. Consiglio, O. Piccolo, F. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, C13; b) G. Consiglio, F. Morandini, O. Piccolo, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 987; c) G. Consiglio, F. Morandini, O. Piccolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1846.

- [75] A. Terfort, *Dissertation* **1990**, Universität Regensburg.
- [76] K. Issleib, G. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 305, 1.
- [77] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [78] S.-T. Liu, J.-T. Chen, S.-M. Peng, Y.-L. Hsiao, M.-C. Cheng, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1169.
- [79] D. Drew, J.R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 47.
- [80] R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3046.
- [81] S.J. Cartwright, K.R. Dixon, A.D. Rattray, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1120.
- [82] T.D. Tilley, R.H. Grubbs, J.E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, 3, 274.
- [83] B. Steinmetz, W.A. Schenk, *Organometallics* **1999**, 18, 943.
- [84] a) J.A.J. Jarvis, P.H.B. Mais, P.G. Owston, D.T. Thomson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 622; b) G.R. Davies, P.H.B. Mais, P.G. Owston, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1750; c) W.A. Spofford, P.D. Carfagua, E.L. Amma, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1533; d) B. Crociani, T. Boschi, B. Pietropaolo, U. Beluco, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 531.
- [85] L. Manojlovic-Muir, B.R. Lloyd, R.S. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 201.
- [86] N.R. Champeness, W. Levason, S.R. Preece, M. Webster, C.S. Frampton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 244, 65.
- [87] K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 305, 15.
- [88] a) R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3046; b) R.G. Hayter, F.S. Humiec, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 306; c) R.G. Hayter, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 301.
- [89] J.B. Bradley, K.R. Dixon, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1188.
- [90] a) R.A. Jones, T.C. Wright, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *Organometallics* **1983**, 2, 470; b) A.J. Carthy, F. Hartstock, N.J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1349; c) R. Glaser, D.J. Kountz, J.C. Gallucci, D.W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L207; d) P. Look, R. Schmutzler, R. Goodfellow, M. Murray, D. Schomburg, *Polyhedron* **1988**, 7, 505; e) I.P. Parkin, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, D.J. Woollins, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 172, 159; f) T. Gebauer, G. Frenzen, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1505; g) D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1113; h) J. Fornies, C. Fortuno, R. Navarro, F. Martinez, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 643; i) G. Bekiaris, G.V. Rochenthaler, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 153; j) E. Alonso, J. Fornies, C. Fortuno, M. Tomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3777; k) I.V. Kourkine, M.B. Chapman, D.S. Glueck, K. Eichele, R.E. Wasylishen, G.P.A. Yap, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1478.
- [91] a) W.C. Fultz, A.L. Rheingold, P.E. Kreter, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 860; b) R. Uriarte, T.J. Mazanec, K.D. Tau, D.W. Meek, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 79; c) D.W. Meek, R. Waid, K.D. Tau, R.M. Kirchner, C.N. Morimoto, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, L221.
- [92] R. Glaser, D.J. Kountz, R.D. Waid, J.C. Gallucci, D.W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6324.

Dank

An dieser Stelle möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Ihre Kollegialität und Hilfsbereitschaft danken.

Mein besonderer Dank gilt darüber hinaus:

Meinem Laborkollegen Georg Kreutzer für die angenehme Zusammenarbeit, viele fachliche Diskussionen und das freundschaftliche Verhältnis.

Meinen Kollegen in der Experimentalvorlesung Markus Arndt, Stefan Stefaniak, Christian Zettler und Georg Kreutzer für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau N. Pustet, Frau A. Schramm, Frau G. Stühler, Frau R. Brunner-Ploss für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

Herrn G. Wandinger, Frau B. Baumann, Herrn H. Schüller und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. K.K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Meinen Studienkollegen und Freunden Markus Niemetz, Wolfgang Seidl, Thomas Schottenhammer und Tobias Potzner für ihre Freundschaft und zahlreiche außeruniversitäre Unternehmungen.

Herrn Vincent Cesar für die Unterstützung bei der Synthese und Reinigung der tertiären Phosphane, Herrn M. Muschiol für die Bereitstellung des benötigten Norphos.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Freundin Monika, ohne deren Rückhalt manch kritische Situation nicht zu meistern gewesen wäre.