Amidometallchemie später Übergangsmetalle -Ligand- und Komplexsynthesen sowie katalytische Studien

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines Doktors der

Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stefan Deeken

geboren am 26. Juli 1970 in Friesoythe

Gutachter:

Prof. Dr. R. Kempe	Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität			
	Bayreuth,			
Prof. Dr. R. Beckhaus	Institut für Reine und Angewandte Chemie der			
	Universität Oldenburg			

Tag der Disputation: 05. 12. 2005

Meiner Mutter

Dank

Mein größter Dank gilt Herrn *Prof. Dr. R. Kempe* für die Aufnahme in sein Team und die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, die fruchtbaren Anregungen und freundlichen Diskussionen, die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalysen sowie alle anderen Unterstützungen während der Promotion.

Besonders danken möchte ich auch Herrn *Prof. Dr. R. Beckhaus* für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit.

Ferner danken möchte ich Herrn *Dr. T. Irrgang* für die stete Hilfsbereitschaft und die zahlreichen förderlichen Diskussionen und Denkanstösse.

Herrn *Dipl. Chem. Sebastian Proch* danke ich für die Unterstützung der kinetischen Berechnungen und Herrn *Dr. Oleg Tok* für die Hilfe bei NMR-Problemen.

Für die Hilfe bei der Vorbereitung und die Durchführung der magnetischen Messungen danke ich Herrn *Eugenio Casini*.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern und Mitstreitern der Anorganischen Chemie II der Universität Bayreuth (besonders *Anna Dietel, Walter Kremnitz, Heidi Maisel, Marlies Schilling*) und der Anorganischen Chemie der Universität Oldenburg für die kollegiale und freundliche Zusammenarbeit, die stete Hilfsbereitschaft und dem guten Klima danken.

Ganz besonders danke ich auch *Sabina Hartwig* für ihre Unterstützung und ihre Geduld.

Zusammenfassung

Die Amidometallchemie der frühen Übergangsmetalle hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Im Vergleich dazu ist die Amidometallchemie mit den späten Übergangsmetallen nur sehr wenig repräsentiert.

Durch zusätzliche N-Donorfunktionen am Liganden können die Amido-Metall-Bindungen solcher Komplexe stabilisiert werden. Eine geeignete Ligandenklasse bilden Aminopyridine, die in der deprotonierten Form hauptsächlich zur Stabilisierung früher Übergangsmetallkomplexe eingesetzt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue 2-Aminopyridinato-Liganden dargestellt, die zur Komplexbildung mit späten Übergangsmetallen (Ni, Pd, Ru) herangezogen werden können. Weiterhin sollte das katalytische Potential, dass sich aus den besonderen, gespannten Bindungsverhältnissen zwischen den "harten" Amido-Liganden und den "weichen" Metallen dieser Triaden ergibt, untersucht werden. Es konnten eine Reihe ungewöhnlicher, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Metallkomplexe dargestellt werden, für deren Charakterisierung die Röntgenkristallstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und magnetische Messungen angewandt wurden.

Die durch effektive Synthesewege gewonnenen Liganden bilden in den entstehenden einoder zweikernigen Verbindungen tendenziell einen chelatisierenden, gespannten Bindungsmodus. Aus dieser Bindungssituation heraus können die Komplexe reaktiv sein, woraus sich ein großes Potential für katalytische Aktivitäten ableiten lässt. Als Anwendung der Verbindungen wurde für Reaktivitätsstudien die Suzuki-Kreuzkupplung von Halogenarylen mit Benzolboronsäure näher untersucht. Dabei sind die Palladium- und Nickelverbindungen bei der Miteinbeziehung von Phosphanen als Ko-Liganden mit moderaten bis guten Umsätzen aktiv. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass ein neuer dinuclearer, homoleptischer Amido-Nickelkomplex als seltenes Beispiel ohne die stabilisierenden Effekte zusätzlicher Phosphanliganden die Kreuzkupplung von 3-Chlorpyridin mit Benzolboronsäure katalysieren kann. Zur Aufklärung mechanistischer Aspekte wurden kinetische Studien durchgeführt.

Summary

Amido metal chemistry of the early transition metals has been investigated intensively over the past decades. However, in comparison with these the late transition metal amido chemistry is much less investigated. The amido-metal bond can be stabilized due to additional N-donor functions at the ligand. The class of aminopyridines, after deprotonation, has been extensively used for the stabilization of the early transition metals since several years. One aim of this work was the synthesis of the modified 2-aminopyridinato ligands and their complexation with late transition metals (Ni, Pd, Ru). And another object of the work was to explore the reactivity due to highly strained binding situation of the "hard" aminopyridinato ligands with the "weak" metals of these triads which suggest that these reactive compounds might be efficiently converted into catalytically active species.

A series of novel, unusual highly air and moisture sensitive metal complexes were synthesized. They were characterized by single crystal X-ray analysis, NMR spectroscopy, elemental analysis and magnetic measurements. The ligands formed by effective routes of synthesize constitute one or two nuclear compounds with a chelating bond type. The applications of some of the synthesised complexes for Suzuki type cross coupling reactions, activation of aryl halides, are described. It was observed that some of the synthesized Palladium and Nickel compounds were reactive for Suzuki type cross coupling reaction after using phosphine ligands as co-ligands for additional stabilization. The activation of the C-CI-bond and coupling with phenylboronic acid were mostly investigated. It could be demonstrated that a new dinuclear Nickel complex is a rare example which effectively catalyses the cross coupling between 3-chloropyidine with phenylboronic acid without the additional stabilizing effects of phosphine ligands. Some aspects of the mechanism of this reaction were investigated via kinetic studies.

In this thesis the preparation and reactivity of new interesting amido metal compounds with late transition metals exhibiting partially unusual structural properties are being reported. This class of compounds have attracted attention due to their reactivity and their potential to act as intermediates in further various types of catalytic reactions.

Inhaltsverzeichnis

1.0 Einleitung und Problemstellung	1
2.0 Amidometallchemie später Übergangsmetalle	5
2.1 Beispiele mit Nickel und Palladium:	5
2.2 Beispiele für Cobalt, Eisen und Ruthenium	11
3.0 Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Ap-Ligandensynthesen durch Pd-katalysierte Arylaminierung	17
3.2 Synthese der Ligandenvorläufer	19
3.2 Nickel- und Palladium- Komplexe	22
3.3 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen	37
3.4 Kinetik und mechanistische Betrachtungen	50
3.5 Palladium- und Nickelkomplexe mit Ap ^{lpro} -H(3)	58
3.6 Ruthenium-Aminopyridinato-Komplexe	62
4.0 Zusammenfassung und Ausblick	68
5.0 Experimenteller Teil	74
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	74
5.2 Ligandensynthesen	76
5.3 Komplexsynthesen	78
5.4 Katalytische Studien	89
5.4.1 Screeningversuche	89
5.4.2 Kinetische Untersuchungen	90
6.0 Literaturverzeichnis	92

Abkürzungsverzeichnis

Ар	2-Aminopyridinato
Ap-H	2-Aminopyridin
Ar	Aryl
BINAP	rac 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl
BDPP	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
br	breit
COD/(cod)	1,5-Cyclooktadien / (koordiniert)
Ср	Cyclopentadienylanion
Су	Cyclohexyl
Cy₂PhCl	Dicyclohexylphosphanchlorid
d	Duplett
dba	Dibenzylidenaceton
DME/(dme)	Dimethoxyethan
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
К	Kelvin
kJ	Kilojoule
L	Ligand
m	Multiplett
М	Metall
Ме	Methyl
μ _{eff}	effektives magnetisches Moment
μ _B	Bohrsches Magnetron
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
Ph ₂ PCI	Diphenylphosphanchlorid
ⁱ Pr	Isopropyl
Ру	Pyridin
q	Quadruplett
R	(organischer) Rest
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse

RT	Raumtemperatur			
S	Singulett			
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl			
<i>t</i> Bu₂PCI	Ditertbutylphosphanchlorid			
THF	Tetrahydrofuran			
TMS	Trimethylsilan			
TON	Turn over number			
TOF	Turn over frequency			
T <i>t</i> BP	Tri <i>tert</i> butylphosphan			
ÜM	Übergangsmetall			
χ	Suszeptibilität			

Zahlen Dezimalzahlen sind durch . getrennt

1.0 Einleitung und Problemstellung

Die Geburtsstunde der Amidometallchemie lag in den sechziger Jahren, in denen die Gruppen um Bürger^[1], Wannagath^[2], Bradley^[3] und Lappert^[4] begannen, die Reaktivität der Amidobindung zu erkunden. Die frühen Arbeiten auf diesem Gebiet waren vorwiegend auf das Erkunden der Amido-Metall-Bindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Metall-Bindung ausgerichtet. Was man bei diesen Untersuchungen herausfand war zunächst allerdings eher ernüchternd. Die Amido-Metall-Bindung ist kinetisch inert und thermodynamisch stabil und demzufolge längst nicht so interessant in Hinblick auf weitergehende Reaktivitätsstudien.

Das hat dazu geführt, dass der Amido-Metall-Bindung in den darauf folgenden Jahren deutlich weniger Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Nach dem Beginn der Amido-Metallchemie Ende der 60er, Anfang der 70er Jahre gab es in der Publikationsdichte keine wesentliche Abnahme aber auch keine Zunahme bis zur Mitte der 80er Jahre. Hier begann die Zeit der Cp-analogen Liganden, also die Zeit in der versucht wurde, Liganden zu entwickeln, die besser sind als das Cp-Fragment, das mit der Entdeckung des Ferrocens seit 1951 eine zentrale Rolle als Ligand in der metallorganischen Synthesechemie eingenommen hat^[5]. Ab der Mitte der 90er Jahre gab es dann einen gewaltigen Anstieg der Publikationsaktivitäten, der auch als die Renaissance der Amido-Metallchemie bezeichnet werden kann^[6]. In den Blickpunkt rückten hierbei nun vielmehr die d. h. Vorteile der Amido-Liganden, die besonders vielfältigen Variationsmöglichkeiten zum gezielten Aufbau definierter Übergangsmetallkomplexfragmente. In der Mannigfaltigkeit der Publikationen. die diese Renaissance ausmachen, sind eine ganze Reihe hochinteressanter Themengebiete eingeschlossen. Diese beinhalten die Gebiete der homogenen Katalyse, die Heterobimetallchemie, die lebende Olefinpolymerisation, die Aktivierung von Stickstoffbindungen, Synthesen von Heterocyclen oder auch die Stabilisierung ungewöhnlicher Metall-Ligand-Mehrfachbindungen. Alle diese zahlreichen und vielfältigen Publikationen haben jedoch eines gemeinsam, man beschäftigt sich mit der Amido-Metallchemie früher Übergangsmetalle.

Gerade hieraus leitet sich nun direkt die Frage nach der Entwicklung der Amido-Metallchemie später Übergangsmetalle ab. Beantwortet man die Frage danach

1

relativ pauschal, so lässt sich sagen, dass dieses Gebiet noch wenig repräsentiert ist. Besonders wenn man damit die Entwicklung der Chemie der frühen Übergangsmetalle vergleicht, sind die (niedervalenten) späten Übergangsmetalle bisher sehr wenig untersucht^[7,8]. Die Begründung hierfür liefert das HSAB-Konzept nach Pearson^[59]. Die harten Amido-Liganden passen einfach nicht zu den weichen Metallen dieser Triaden. Zur Lösung dieses Problems können als Strategie "weiche" Phosphanliganden zur zusätzlichen Stabilisierung herangezogen werden^[9], oder es können sterisch anspruchsvolle Aryl- und Alkylamidoliganden verwendet werden^[10].

Aus dieser Problemstellung leitet sich ein Arbeitskonzept der Arbeitsgruppe Kempe und eine Aufgabenstellung dieser Arbeit ab. Wir versuchen, die labile Amido-Metall-Bindung durch die Einführung zusätzlicher N-Donorfunktionen, also durch den Einsatz mehrzähniger monoanionischer Liganden zu stabilisieren. Diese Liganden haben neben der σ-Donoreigenschaft durch das vorhandene freie Elektronenpaar zusätzlich noch π -Donorfunktionen. In der Arbeitsgruppe sind in der Vergangenheit verschiedene (Bis-)Aminopyridin-Systeme entwickelt worden (Schema 1), die sich auf Grund der beschriebenen Eigenschaften durch die Deprotonierung bisher vor allem zur Stabilisierung von frühen Übergangsmetallen und einiger Lanthanoide als sehr geeignet darstellten^[11]. Die Siloxan- sowie auch Bis-aminopyridine (a) sind durch Silan-verbrückten die Umsetzung von Dichlorsiloxanen bzw. -silanen mit 2-Aminopyridinen in Gegenwart von Basen zugänglich. Diese Ligandenvorstufen lassen sich durch Variation der Brücke und des Aminopyridinbausteins mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften in guten Ausbeuten darstellen^[11a].



Schema 1: Aminopyridinsysteme

Die N-monosubstituierten 2-Aminopyridine (b) weisen als Liganden in der deprotonierten Form flexible Bindungsmöglichkeiten auf und bilden im Metallkomplex häufig einen gespannten chelatisierenden anionischen N^{Amido}, N^{Pyridin}-η²-Bindungsmodus aus. Die negative Ladung ist in dem Fall nicht am Amido-Stickstoff lokalisiert sondern sie kann sich über die N^{Amido}-C-N^{Pyridin}-Bindung verteilen (Schema 2). Die Liganden können ebenso als einzähnige Liganden über das endocyclische N-Atom^[12] oder das exocyclische Amido-N^[13] koordinieren, oder sie können als Brückenliganden zwischen zwei oder drei Metallzentren fungieren^{[14][17]}.



Schema 2: Deprotonierung und Umsetzung von 2-Aminopyridinen mit Metallchloriden.

Der erste gespannte Aminopyridinatokomplex mit 2-Aminopyridin wurde 1984 von Cotton *et al.* veröffentlicht^[15]. Ab Mitte der 90er Jahre konnten mit diesem Ligandentyp viele Komplexe früher Übergangsmetalle in mittleren und hohen Oxidationsstufen dargestellt werden, u.a. auch im AK Kempe ^{[16][17][18]}.

Bisher wurden nur wenige gespannt-zweizähnig koordinierte Aminopyridinato-Komplexe später Übergangsmetalle im AK Kempe^[11c,17] dargestellt. Diese weisen aber zum Teil hohe katalytische Aktivitäten auf, z.B. bei der Oligomerisierung von Olefinen^[11c].

In der Katalyse können durch die Art und den Aufbau des Liganden Nebenreaktionen unterdrückt oder gar verhindert und die Ausbeute verbessert werden. Die Entwicklung eines für alle Substrate geeigneten Liganden ist aber bisher noch nicht möglich und unwahrscheinlich. Daher muss das katalytische System, d. h. das Zusammenspiel von Liganden und Zentralatomen auf die jeweilige Problemstellung abgestimmt und optimiert werden. Um die Reaktivität mehrerer Systeme hinsichtlich konkreter Problemstellungen gleichzeitig untersuchen zu können, werden durch Parallelreaktionen unterschiedliche

3

Systeme unter verschiedenen Bedingungen getestet. Dazu können die schon vorhandenen Komplexsysteme mit wechselnden (Ko-)Liganden kombiniert und für die Umsetzung bestimmter Substrate eingesetzt werden. Alternativ können die zur verschiedenen Komplexbildung benötigten Metallkomponenten und die unterschiedlichen Liganden direkt in situ zusammen mit den umzusetzenden Substraten untersucht werden. Als Ergebnis dieser häufig sehr schnellen und effizienten Screeningverfahren erhält man Bibliotheken, anhand derer dann leicht festgestellt werden kann, ob ein Metallkomplex mit bestimmten Liganden aktiv ist und welche Substrate damit am besten umgesetzt werden können. Die als aktiv identifizierten Systeme lassen sich danach gegebenenfalls weiter optimieren. Vor allem in der Pharmazie werden diese Methoden als Standard zur Findung von Leitstrukturen inzwischen erfolgreich eingesetzt^[19]. Von Kempe *et al.* konnten durch die Entwicklung von Bibliotheken auf der Basis von phosphorfunktionalisierten Aminopyridinen (P,N-Liganden) in Kombination mit Palladium und Nickel effiziente Katalysatorsysteme für die Kupplung von nichtaktivierten, substituierten Chlorarylen mit Benzolboronsäure gefunden werden^[20].

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, wie es um die Aktivität neuer Aminopyridinatokomplexe später Übergangsmetalle bei der Aktivierung der C-Cl-Bindung von (nichtaktivierten) Chlorarylen steht. Ein Aspekt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung dieser Fragestellung. Durch die Möglichkeit der sich bildenden Chelat-Vierringe mit 2-Aminopyridinen in solchen Komplexen entsteht ein gespannter Bindungsmodus, der zur Ringöffnung neigt, wodurch freie Koordinationsstellen generiert werden können. Daraus könnte sich das katalytische Potential solcher neuartiger Verbindungen ergeben.

4

2.0 Amidometallchemie später Übergangsmetalle

Im folgenden Kapitel werden neuere Beispiele aus der Amidometallchemie später Übergangsmetalle vorgestellt. Eine Reihe neuer, ungewöhnlicher Verbindungen sind in der Vergangenheit dargestellt worden und Tendenzen für aussichtsreiche katalytische Anwendungen werden deutlich. Amido-Liganden verhalten sich in solchen Komplexen nicht nur als koordinierte Basen oder Nukleophile, sie ermöglichen vielmehr Insertionsreaktionen und reduktive Eliminierungen entsprechend dem Verhalten von Alkyl-, Aryl- oder Hydrid-Liganden^[21].

2.1 Beispiele mit Nickel und Palladium:

Eine Serie neuer Nickelkomplexe mit Anilido-Imido-Liganden stellten Wu *et al.* vor^[22]. Deren Darstellung ist in Schema 3 gezeigt.



Schema 3: Darstellung der Nickelkomplexe mit Anilido-Imido-Liganden.

Die aus den chelatisierenden Liganden resultierenden zweikernigen Bromverbrückten Komplexe mit tetraedrischer Geometrie um das Nickelatom zeigen geringfügige katalytische Aktivitäten bei der Oligomerisierung von Ethylen und hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von Norbornen [6.80×10^6 g / (mol Ni) h] nach der Aktivierung mit MAO. Die Nickelzentren in diesen Komplexen sind durch die direkt angrenzenden, sterisch anspruchsvollen, zweifachsubstituierten Arylringe abgeschirmt.

Eine Anzahl neuer Nickel(II)-alkyl- und -arylkomplexe mit Bis(2diphenylphosphan)amiden wurden von Liang *et al.* vorgestellt^[23] (Schema 4). Dieser Amidophosphan-Hybrid-Ligandtyp für hat die Komplexbildung mit späten ÜM erst in jüngerer Zeit verstärkt Aufmerksamkeit erlangt. Er vereinigt "harte" (N) und "weiche" (P) Donoren und eröffnet die Möglichkeit für ungewöhnliche Transformationsreaktionen^[24]. Entwickelt wurde der Ligandtyp Anfang der 90er Jahre von Fryzuk *et al.*^[25].



Schema 4: Darstellung von Nickel(II)-alkyl- und -arylkomplexen mit Bis(2diphenylphosphan)amiden.

Die dreizähnigen Amidophosphanliganden sind sehr reaktiv gegenüber vielen Metallen aus dem gesamten PSE^[24] und bilden mit den Zentralatomen starre Chelatkomplexe, darunter Nickel und etwas später auch Palladium als Vertreter der späten ÜM. Die β -H enthaltenen Nickelalkylkomplexe sind durch den starren Bindungsmodus stabil gegenüber der β -H-Eliminierung.

Die entsprechenden Palladiumderivate zeigten Aktivitäten bei der Heck-Reaktion. Während bei Iodarylen mit Styrol die höchsten bekannten Aktivitäten (TON = 4.5×10^7) festgestellt wurden, sind die Umsätze mit Chlorarylen noch moderat (TON = 90)^{[26][27]}.

Den monomolekularen Amido-Nickel-Komplex I mit terminal gebundener Amidoeinheit stellten Cámpora und Palma^[28] vor (Schema 5). Mit Wasser bzw. Methanol reagiert dieser Pincer-Komplex sofort quantitativ zum Hydroxid bzw. Methoxid und Ammoiak. Als starkes Nukleophil ergibt die Reaktion mit Benzaldehyd die Bildung eines Aldimidoderivates [Ni](N=CHPh) II. Als Nebenprodukte entstehen dabei durch das gebildete Wasser das Hydroxid [Ni](OH) und Ammoniak.



Schema 5: Amido-Nickel-Pincer-Komplex.

Cámpora konnte später durch die Substitution von Fluor aus dem Komplex [Ni(Me)(F)(dippe)] [(dippe) = 1,2-Bis(diisopropylphosphan)ethan] durch die Reaktion mit Li(NC₄H₈) weitere mononukleare, quadratisch planare Ni(II)-Amidokomplexe mit chelatisierenden Diphosphanliganden darstellen^[29] (Schema 6). Bei Verwendung der Chloranaloga konnte das Halogen allerdings nicht vollständig substituiert werden.



Schema 6: Quadratisch planare Ni(II)-Amidokomplexe mit chelatisierenden Diphosphanliganden.

Die Synthese des dreifach koordinierten, mononuklearen Nickelkomplexes (**III**) mit dem Chelatliganden 1.2-Bis(di-*tert*-butylphosphan)ethan (dtbpe) und einem Amido-N-Liganden wurde von Hillhouse *et al.* vorgestellt (Schema 7). Der monomere, dreifach koordinierte Nickelamido-komplex^[30] konnte als Precursor zur Darstellung von Ni(II)-Komplexen mit terminaler Imidofunktion (**IV**) verwendet werden.



Schema 7: Dreifach koordinierter, monomerer Ni(II)-Amido-Komplex (III) als Precursor für Imido-Ni(II)-Komplex (IV).

Der Iminoacylamidocarben-CNC-Pincer Palladium-Komplex VI wird aus der Reaktion von V mit einer Base (K_2CO_3 , TICO_3) gebildet. Bei deren Angriff wird ein H unter der Entstehung der Zwischenstufe VIa abstrahiert. Nach der anschließenden Eliminierung des lods erfolgt eine Cyclisierung der Zwischenstufe zum Komplex **VI**. Jones *et al.* erzielten mit dieser Verbindung Erfolge bei der Heck- und Suzuki-Kreuzkupplung^[31] (Schema 8). So konnte Methylacrylat von 4-Chloriodbenzol mit Triethylamin als Base und 0.01 mol% Kat. zu 95 % umgesetzt werden. Phenylboronsäure konnte mit Brom- oder Chlorarylen bei ähnlichen Katalysatorbeladungen (ca. 0.01 mol%) umgesetzt werden. Die Reaktionen verlaufen ohne Luft- und Wasserausschluss, teilweise muss sogar Wasser als Additiv zugegeben werden.



Schema 8: Iminoacylamidocarben-CNC-Pincer Palladium-Komplex (VI).

L. C. Liang *et al.* entwickelten jüngst in Anlehnung an die bereits früher vorgestellten Palladacyclen, neue Diaryl-amido-phosphankomplexe^[32] (Schema 9). Durch Metathesereaktion von [NP]Li(THF)₂ mit [PdCl₂(PhCN)₂] in THF entsteht das Dimere {[NP]PdCl₂, aus dem durch Zugabe von PCy₃ **VII** gebildet wird.



Schema 9: [NP]PdCl(PCy₃) (Cy = Cyclohexyl) (NP = N-(2-(diphenylphosphan)-phenyl)-2,6-diiso-propylanilid).

Der monoanionische Palladiumkomplex **VII**, der durch zwei Phosphandonoren stabilisiert ist, zeigt hervorragende katalytische Aktivitäten bei der Suzuki-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden. Besonders bei der Umsetzung von 4-Bromanisol werden mit sehr geringen Katalysatorbeladungen hohe TONs erreicht. Eine weitere Besonderheit des Komplexes ist auch hier die Luft- und Wasserstabilität bei den angewandten Temperaturen von 110 °C.

Dreifachkoordinierte Arylpalladium-Amidokomplexe mit T-förmiger Gestalt, bei denen kein Donor an der freien Koordinationsstelle am Palladium koordiniert ist konnten erstmals von Hartwig *et al.* dargestellt werden (Schema 10)^[33]. Die Existenz solcher dreifach koordinierten, ungesättigten d⁸ Palladium(II)spezies wurde zuvor in Frage gestellt^[34].



Schema 10: Arylpalladium-Amidokomplexe mit T-förmiger Gestalt.

Diese Amidokomplexe sind monomer und haben neben der Amidofunktion einen Phosphanliganden. Anhand kinetischer Untersuchungen zeigte sich, dass sie in der Lage sind, direkte irreversible reduktive Eliminierungen bei 60-75 °C einzugehen.

2.2 Beispiele für Cobalt, Eisen und Ruthenium

Durch intramolekulare Kondensation von koordinierten Acetonitrilen mit Aminliganden konnten A. Tarassoli *et al.* zweikernige µ-Acetamidino-µ-amido-µnitrido-verbrückte Cobaltkomplexe erhalten^[35] (Schema 11). Dabei wird eine intramolekulare Reaktion angenommen, bei der durch den Angriff eines koordinierten Amidoliganden an ein substituiertes Acetonitril die dritte Brücke zwischen den Co(III)atomen gebildet wird. Solche Arten von dreifach verbrückten Cobalt-Komplexen sind selten und haben aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu bestimmten Enzymfragmenten, die biologische Reaktionen katalysieren^[36], Interesse erlangt.



Schema 11: Dreifachverbrückter Amido-Cobalt-Komplex.

Die Reaktionen von Pyridin (und 4,4'-Bipyridyl) mit Übergangsmetallsilylamiden [M {N(SiMe₃)₂}₂] (M = Mn, Fe oder Co) wurden von Power *et al.* strukturchemisch und hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften erstmals ausführlich untersucht^[37] (Schema 12). Genauere Untersuchungen an solchen Komplexen sind bisher nur selten vorgenommen worden.



Schema 12: Silylamide mit Mn, Fe und Co.

Die magnetischen Messungen ergaben, dass die Komplexe high-spin Verbindungen mit fünf (Mn), vier (Fe) bzw. drei (Co) ungepaarten Elektronen sind. Dabei üben die Liganden, die jeweils stark verzerrt tetraedrisch um die Zentralatome angeordnet sind, einen Einfluss auf das magnetische Moment aus. Bei der Eisen- bzw. Cobaltverbindung sind die Werte am oberen Ende der theoretischen Bereiche, beim Mangan hingegen unterhalb des spin-only Wertes.

Beim zweikernigen Co(II) Komplex von Lee *et al.* sind die beiden Cobaltatome von jeweils zwei Amido-Chelatliganden umgeben und über einen *N*, *N*'-verbrückenden Bindungsmodus über TMEDA (= *N*, *N*, *N*', *N*'-Tetramethylethandiamin) miteinander verbunden^[38] (Schema 13).



Schema 13: Zweikerniger amidoverbrückter Cobaltkomplex.

Bergman *et al.* erhielten Verbindung **VIII** durch die Behandlung von trans-[(Me₂PCH₂CH₂PMe₂)₂Fe(H)(CI)] mit NaNH₂ in THF/NH₃(fl). In Lösung liegt dieser Komplex laut NMR-Untersuchungen sowohl als cis- sowie trans- Isomer vor. Die kristalline Form lässt sich bei tiefen Temperaturen isolieren, wobei gemäß der RKSA in fester Form nur das trans-Isomer vorliegt^[39] (Schema 14).

Bei der Reaktion von **VIII** mit CO (1 atm.) insertiert dies interessanterweise nicht wie zu erwarten wäre in die Fe-N-Bindung, sondern in die N-H-Bindung der Amidogruppe (Schema 14). Dies ist ein erstes Beispiel für die Bevorzugung der Insertion von CO in die N-H statt in die M-N-Bindung^[39].



Schema 14: Insertion von CO in die N-H-Bindung.

Nach der gleichen Methode wie die Eisenamidoverbindung konnte später auch die entsprechende Rutheniumverbindung dargestellt werden^[40]. Die Verbindung ist stark basisch, aber schwächer basisch als **VIII**, da das Ruthenium elektronenreicher ist relativ zum Eisen.

Gunneo *et al.* konnten durch Substitution der Trifluormethansulfonat-Gruppe (OTf) im Rutheniumkomplex durch Reaktion mit LiNHPh den oktaedrischen, d⁶-Amidokomplex **IX** darstellen^[41] (Schema 15). Verwandte Systeme wurden bisher kaum vorgestellt^[42].



(OTf = Trifluormethansulfonat)



In Schema 16 ist anhand des MO-Modells der ($d \leftarrow p$) π -Bindungskonflikt zwischen den niedervalenten (π -Akzeptor) Metall und dem Amidoliganden am Beispiel des Rutheniumkomplexes **IX** dargestellt.



Schema 16: MO-Diagramm von IX, das den π -Konflikt zwischen dem Amido-Liganden und dem Metallzentrum zeigt.

Die Reaktion des Amido-Komplexes IX mit zwei Äquivalenten AgOTf (OTf = Trifluormethansulfonat) in Gegenwart eines Überschusses einer Base (z. B. Et₃N) oxidiert die Verbindung zum dikationischen [TpRu^{IV}(CO)(PPh₃)(NHPh)[OTf]₂] Χ. Dieser Komplex konnte danach mit NaN(SiMe₃)₂ reversibel zum [TpRu^{IV}(CO)(PPh₃)(NPh)[OTf] Imidokomplex monokationischen XI weiter umgesetzt werden^[43](Schema 17).



Schema 17: Umsetzung vom kationischen Amido- zum Imido-Komplex XI.

Die Darstellung von chiralen Rutheniumhydridokomplexen aus 16 e⁻ Rutheniumamidokomplexen stellten Ikariya *et al.*^[44] vor. Dabei reagiert der Komplex XII unter Kühlen z. B. mit Ameisensäure zum Formiat als einfaches, thermisch instabiles Diastereomer (Schema 18), das direkt zum Hydridokomplex XIII decarboxyliert. Unter Druck ist diese Reaktion reversibel, dabei insertiert das CO in die Ru-H-Bindung.



Schema 18: Darstellung von chiralen Rutheniumhydridkomplexen.

Später konnten so aufgebaute chirale Ru-Komplexe (Schema 19) erfolgreich bei der asymmetrischen Michael-Addition von β -Ketoestern mit 2-Cyclopenten-1-on, oder von 1,3-Dicarbonylen mit Nitroalkenen zu optisch aktiven Nitroalkanen eingesetzt werden^[45b]. Die Reaktionen laufen quantitativ mit guten ee-Ausbeuten^[45].



Schema 19: Allg. Schema chiraler, aktiver Rutheniumamido-Komplexe.

Der von Takemoto *et al.* vorgestellte, dimere Cp-koordinierte Ruthenium(II)anilido-Komplex **XIV** (Schema 20) ist ein hervorragender Vorläufer für die Darstellung eines neuen zweikernigen Imidoruthenium-Fragments, [(Cp*Ru)₂(μ_2 -NPh)], welches durch die Reaktion mit CO und anschließender spontaner Eliminierung von Anilin entsteht und in der Lage ist, verschiedene Liganden zu binden und die Bildung von C-N-Bindungen mit Alkenen zu fördern^[46a].



Schema 20: Umsetzung vom verbrückten Ruthenium-Amido zum Imido-Komplex.

3.0 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ap-Ligandensynthesen durch Pd-katalysierte Arylaminierung

Trotz der Einfachheit von Arylaminen sind diese oft schwierig zu synthetisieren. Frühere Methoden zur Darstellung von Aminopyridinen beinhalten generell die nukleophile aromatische Substitution von Pyridin-Derivaten. Diese Methoden ergeben allerdings nur moderate Ausbeuten der gewünschten Aminopyridine. Sie meist erfordern aktivierte Substrate und häufig auch härtere Reaktionsbedingungen^[47] sowie oft viele Reaktionsstufen und teure Reagenzien. Außerdem ist die Anwesenheit von funktionellen Gruppen häufig problematisch. Die erste Pd-katalysierte C-N-Kupplung wurde 1983 von Migita et al. beschrieben^[48]. Effektive Katalysatoren für die Kreuzkupplung von Arylbromiden mit Aminozinnorganylen sowie für die Kupplung von Arylhalogeniden mit Aminen zu den entsprechenden Anilinen in Gegenwart von Natrium-tert-butoxid sind Pd(0)/P(o-Tolyl)₃-Komplexe^[49]. Bei der Palladium-katalysierten Aminierung von haloheteroaromatischen Substraten ist der Einsatz von chelatbildenden Phosphanliganden, wie z.B. BDPP oder BINAP (Schema 21) effektiv^{[50][51]}.



Schema 21: Chelatisierende Phosphanliganden, die in der Pd-katalysierten Arylierung eingesetzt werden.

Die Verwendung von einzähnigen Liganden ergibt keinen Umsatz bei Pyridinen. Das Pyridin hemmt die Aminierung von Arylbromiden und P(o-Tolyl)₃ wird als Ligand unter Bildung von Bis-Pyridin-Komplexen aus den aktivierten Palladiumkomplexen verdrängt^[50,51]. Die an das katalytisch aktive Pd(0) gebundenen Liganden haben oft einen entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Reaktion. Durch den Einsatz von Bis(phosphan)-Liganden wird der vorzeitige Abbruch des Katalysezyklus vermieden, da kein Ligandenaustausch, auch bei Zugabe von Pyridin im Überschuss, stattfindet. Mechanistisch ist der Verlauf der Reaktionen den Pd-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen bei der Heck-, Suzuki, Sonogashira-, Stille-, Kumada-Kreuzkupplung etc. ähnlich^[52] (s. Kap. 3.3). Das katalytische System ist auch für Substrate effektiv, die Pyridin enthalten und es können hohe Ausbeuten unter relativ milden Reaktionsbedingungen erzielt werden. So kann unter Verwendung von $[Pd_2(dba)_3]$ (dba = Dibenzylidenaceton) mit bestimmten chelatbildenden (Phosphan)Liganden, wie z.B. BDPP [= 1,3-Bis(diphenyl-phoshinopropan)], 2-Brompyridin mit primären Aminen ohne α -H oder mit sekundären Aminen in Gegenwart einer Base effektiv gekuppelt werden. Schema 22 zeigt den möglichen Einfluss der Liganden bezüglich der unerwünschten Nebenreaktion anhand des Mechanismus. Dabei erfolgt zunächst eine reversible β -H-Eliminierung von **A**, die zum Pd(II)-Imin-Komplex **B** führt. Dabei entsteht durch reduktive Eliminierung das reduzierte Aren C und der regenerierte Pd(0)-Komplex **D**. Bei Anwesenheit eines zweizähnigen Liganden. wie z.B. dem BINAP liegt der dechelatisierte Komplex E in diesem Gleichgewicht vor. In diesem Fall erfolgt die Wiederausbildung des Chelatkomplexes vermutlich schneller als die reduktive Eliminierung zum Aren, so dass diese Reaktion gehemmt wird.



Schema 22: Hemmung der β -H-Eliminierung durch den Einfluss eines Chelatliganden.

3.2 Synthese der Ligandenvorläufer

Die Synthese von Ap^{tBu}-H (1) erfolgte durch die direkte Kupplung von 2-Brom-4methylpyridin mit *tert*-Butylamin. Als Katalysatorsystem wurde 1.5 mol% mit 3 mol% rac-BINAP (= rac-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'- $[Pd_2(dba)_3]$ binaphthyl) verwendet (Schema 23). BINAP stellte sich als am besten geeigneter Ligand für diese Reaktion heraus; mit anderen Phosphanen wie z. B. DBPP (= 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan) waren die Ausbeuten geringer. Na-tert-butoxid erwies sich als geeignete Base, die in etwa 1.3-fachem Überschuss zugegeben wurde. Als angemessene Temperatur stellte sich ein Bereich zwischen 110 °C und 130 °C heraus. Bei zu hohen Temperaturen ist der Katalysator nicht mehr stabil. sich am besten in einem ACE[®]-Druckrohr Reaktion ließ unter Die Schutzgasatmosphäre bei autogenem Druck durchführen. Eine verbesserte Ausbeute ließ sich durch eine höhere Katalysatorkonzentration (2.5 mol% [Pd₂(dba)₃]) und durch längere Reaktionszeiten (bis zu max. 72 Stunden) erreichen. Als angemessen erwies sich eine Reaktionszeit von 48 Stunden bei 120 °C. Eine Überprüfung des Umsatzes mittels GC-Analyse ergab, dass sich das 2-Brom-4-methylpyridin in dieser Zeit vollständig umgesetzt hat. Nach der Aufarbeitung konnte das Rohprodukt im Vakuum destilliert und der Ligand als farblose, viskose Flüssigkeit mit 80 % Ausbeute isoliert werden. Eine stöchiometrische Zugabe des tert-Butylamins ergab allerdings eine wesentlich geringere Ausbeute, so dass das Amin im großen (fünffachen) Überschuss zugegeben wurde. Eine mögliche zweifache Arylierung des Amins war dabei nicht oder nur in vernachlässigbaren Mengen zu beobachten, da dieses durch den großen sterischen Anspruch des BINAP-Liganden verhindert wird.



Schema 23: Arylaminierung von 2-Brom-4-methylpyridin mit tert-Butylamin.

Man kann nach dieser Methode eine Reihe Aminopyridine synthetisieren. Um den sterischen Anspruch des Liganden zu erhöhen, wurde für die Synthese 2,6-Diisopropylphenylamin verwendet (Schema 24). Durch den unterschiedlichen Raumbedarf der Liganden wird der Grad der Abschirmung am Zentralmetall und damit die Größe des reaktiven Zentrums beeinflusst. Als Katalysatorsystem wurde 1.5 mol% [Pd₂(dba)₃] verwendet, hier aber mit DBPP als Liganden (3 mol%). Als Lösungsmittel bot sich *iso*-Xylol an. Die Reaktion wurde im ACE[®]-Druckrohr durchgeführt und die Reaktionsmischung 48 Stunden bei 130 °C und autogenem Druck gerührt. Das Rohprodukt wurde nach der Aufarbeitung mit Pentan behandelt. Aus wenig Pentan konnte in der Kälte kristallines, leicht gelbliches Produkt in guten Ausbeuten isoliert werden.



Schema 24: Arylaminierung von 2-Brom-4-methylpyridin mit 2,6-Diisopropylanilin.

Die Einführung einer Silylgruppe an die Aminfunktion führt zu einer Stabilisierung des Anions. Bürger *et al.* konnten experimentell belegen^[53], dass dies vermutlich über $d\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkung zwischen dem Si und N erfolgt. Daher sind Metallkomplexe mit silylsubstituierten Amidoliganden stabiler als mit alkylsubstituierten Amidoliganden.

Die Synthese des silylsubstituierten Aminopyridin-Liganden (Ap^{TMS}-H (**2**)) erfolgt durch Metallierung des Amins mit *n*-BuLi in Diethylether bei - 40 °C. Die anschließende Zugabe von Trimethylsilylchlorid führt in Anlehnung an eine Methode von Phillion^[54] zur Transmetallierung und ergibt in sehr guten Ausbeuten das silylsubstituierte 2-Aminopyridin **2** (Schema 25).

20



Schema 25: Darstellung des silylsubstituierten Ap^{TMS}-H (**2**) durch Transmetallierung.

Die ersten mononuklearen frühen Übergangsmetall-Komplexe mit dieser Aminopyridinato-Ligandenklasse im η^2 -Bindungsmodus mit Metallen der Gruppe 3 und 4 wurden erst ab 1996 von Kempe *et al.* vorgestellt^{[17][55]}. Diesem System verwandte Komplexe früher Übergangsmetalle sind, wie eingangs erwähnt, bis dahin nur selten beschrieben worden. Zur Stabilisierung von Metall-Metall Mehrfachbindungen^[56] und zur Synthese von mehrkernigen Komplexen^[57] oder kleinen Clustern^[58] sind Liganden dieses Typs dagegen schon länger verwendet worden.

3.2 Nickel- und Palladium- Komplexe

Die Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen lassen sich durch die Liganden entscheidend beeinflussen. Eine besonders stabile Koordination ist beispielsweise dann erwünscht, wenn ein Metall-Zentrum dauerhaft gebunden werden soll. Umgekehrt kann bei einer sehr schwachen Koordination durch Ablösen des Liganden (oder eines Ligandenteils bei mehrzähnigen Liganden) vom Zentralatom ein potentielles Reaktionszentrum generiert werden.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit das Verhalten der "harten" N-Donor-Aminopyridinato-Liganden gegenüber den Triaden der späten, elektronenreichen ("weichen") Übergangsmetalle zu untersuchen. Eine solche Kombination steht im Widerspruch zum HSAB-Konzept nach Pearson^[59] und bedarf besonderer stabilisierender Einflüsse. Eine Möglichkeit solche Komplexe zu stabilisieren kann z.B. durch die Art der (mehrzähnigen) Liganden gegeben sein. Diese können in ihrer Struktur bereits in der Synthese so aufgebaut werden, dass sie sich aufgrund dieser "Präorganisation" im Komplex möglichst ideal anordnen. Für Ni(0) erwiesen sich beispielsweise u.a. das zweizähnige Bipyridyl oder früher schon Bispidin^[60], dessen Struktur auch in Naturstoffen enthalten ist, als besonders geeignete Ligand-Typen für die Darstellung von Bisamin-Addukten. Die so erhaltenen Komplexe mit Ethylen oder Acetylen zeigen, dass ein Bisamin-Ligand elektronisch eine sehr starke Donor-Wirkung auf das Ni(0)-Zentrum ausübt.

Gerade diese aus den genannten Gründen ungewöhnliche Kombination und die deshalb bis dato nur spärlich untersuchten Systeme sollten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften prädestiniert sein für weitergehende Untersuchungen hinsichtlich ihrer Reaktivität. Nur wenige Komplexe solchen Typs sind bisher bekannt^[61]. Die N-M Bindung dieser Verbindungen sollte sich in der Reaktivität von der früher Übergangsmetalle drastisch unterscheiden. Die Möglichkeit der deprotonierten 2-Aminopyridine gespannte η^2 -Bindungsmodi auszubilden, sollte diesen Effekt noch erheblich verstärken, da die gebildeten Chelat-Vierringe zur Ringöffnung neigen. In diesem Kapitel sollen nun neue Ni- und Pd-Komplexe, stabilisiert durch Aminopyridinato-Liganden, diskutiert werden.

Vor rund drei Jahrzehnten begann das bis dahin nur gelegentlich in der Synthese eingesetzte Palladium auffallend an Bedeutung zu gewinnen. Heute gehören

Organopalladium-Komplexe aufgrund ihrer hohen Aktivitäten zu den meistgenutzten und damit auch am besten untersuchten Verbindungen in der metallorganischen Synthesechemie. Die hohe Bedeutung ist deshalb gerechtfertigt, weil diese Komplexe in der Katalyse tolerant sind gegenüber einer Reihe von funktionellen Gruppen, die Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen und bei der Knüpfung von C-C- bzw. C-Heteroatombindungen eine hohe Regio-, Stereo- und Chemoselektivität erreicht werden kann. Auf der anderen Seite ist Palladium jedoch sehr teuer und es erfordert häufig ein "fine tuning" der Liganden zur Steigerung der Effizienz in der Katalyse. So ergibt sich die Frage, wie es sich mit den anderen Übergangsmetallen verhält, z.B. mit dem Nickel, dass sich im Periodensystem ebenfalls in der Gruppe 10 direkt über dem Palladium befindet und ökonomisch deutlich vorteilhafter ist. Wie passen Organonickel-Komplexe in dieses Bild?

Erst in jüngerer Zeit sind aufgrund der Bedeutung solcher Reaktionen alternative Übergangsmetalle wie das Nickel in den Mittelpunkt für die Entwicklung von Katalysatoren auch für die Anwendbarkeit bei Kreuzkupplungsreaktionen getreten. Der dinukleare Ni-Komplex 4 wird recht bequem über die Transmetallierung zweier Äquivalente des Lithiumsalzes von **2** (Ap^{TMS}-H) mit in THF suspendierten [(dme)NiCl₂] (dme = Dimethoxyethan) gewonnen (Schema 27). Hierbei ist während der Synthese besonders darauf zu achten, dass die Temperatur bis zum Abschluss der Reaktion und der Aufarbeitung in Hexan niedrig gehalten wird (um - 30 °C), da sonst nur eine sehr geringe Ausbeute erzielt wird und undefinierte Nebenprodukte oder Zersetzungspodukte entstehen. Nach der Aufarbeitung kann die Verbindung dann aber bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Die Löslichkeit ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln sehr gut, wodurch sich die Verbindung für Reaktivitätsstudien leichter anwenden lässt. Die Farbe der Reaktionsmischung wie auch die Farbe der Kristalle ist hellgrün und stark vom Lösungsmittel abhängig. Nach der Extraktion des Rohproduktes in Hexan ergibt sich eine Farbänderung zu violett. In Benzol, dass als NMR-Lösungsmittel verwendet wurde, ist der Komplex braun. Im allgemeinen sind guadratisch planare Nickel(II)-Komplexe gelb bis rot. Vierfach (tetraedrisch) koordinierte und sechsfach (oktaedrisch) koordinierte Komplexe sind dagegen häufig blau/violett bis hellgrün^[62]. Diese Komplexe haben zwei ungepaarte Elektronen und sind deshalb

23

paramagnetisch. Schema 26 zeigt die Aufspaltung des Grundterms ³F für die Konfiguration d⁸ im oktaedrischen Ligandenfeld.



Schema 26: Aufspaltung des Grundterms im oktaedrischen Ligandenfeld für die Konfiguration d⁸.

So ist der Komplex **4** eine Ausnahme dieser allg. Beobachtung. Ein anderes Beispiel für einen grünen Komplex mit quadratisch planarer Umgebung ist $[Nil_2(Chinolin)_2]^{[63]}$.



Schema 27: Darstellung des dinuklearen Ni-Komplexes **4** aus Ap^{TMS}-H (**2**).



Abbildung 1: Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Ni1-Ni2	2.6194(12)	N2-Ni1-N5	92.80(2)
Ni1-N2	1.886(5)	N5-Ni1-N8	98.80(2)
Ni1-N5	1.917(5)	N3-Ni2-N6	98.00(2)
Ni1-N7	1.970(5)	N1-Ni2-N6	84.54(15)
Ni1-N8	1.894(5)	N3-Ni2-N4	69.20(2)
Ni2-N1	1.911(5)	N1-Ni2-N4	99.50(2)
Ni2-N3	1.980(5)		
Ni2-N4	1.912(5)		
Ni2-N6	1.885(5)		

Im zweikernigen Komplex **4** ist jeweils ein Ligand an einem Nickelatom η^2 koordiniert (Abbildung 1). Die Liganden stehen dabei trans zueinander. Zwei weitere Liganden bilden eine Brücke, bei der jedes Nickelatom von jeweils einem Amido-Stickstoff und einem Pyridin-Stickstoff koordiniert ist. Aus dem Bindungsmodus ergibt sich die für die Ap-Liganden typische, gespannte Anordnung. Jedes Nickel ist von vier Stickstoffatomen quadratisch planar umgeben, so dass daraus ein diamagnetisches d₈-high-spin System resultiert. Das NMR-Spektrum zeigt, dass der Komplex auch in Lösung diamagnetisch ist. Es sind zwei Signalsätze entsprechend der beiden unterschiedlich koordinierten Ap-Ligandenpaare zu beobachten.

Der Nickel-Nickel Abstand beträgt 2.619(12) Å und ist damit kleiner als der doppelte van der Waals Radius des Nickels (1.60 Å)^[64]. So kann auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Nickelatomen geschlossen werden. Eine Kommunikation zwischen den Nickelatomen in zweikernigen Komplexen ist durchaus typisch. Dabei sind die Oxidationsstufen von 0 bis + 2 häufig zu finden. Die Grundlagen dieser Metall-Metall Wechselwirkungen sind allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt. Klar ist jedoch, dass die Oxidationsstufe, die Natur der Liganden und die Molekülstruktur die entscheidenden Einflüsse auf die Art der Wechselwirkung zwischen den Metallen haben.

Die Synthese der Palladiumkomplexe **5** und **6** (Schema 28) erfolgt über die Umsetzung von suspendierten [(cod)PdCl₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit den lithiierten Liganden **1** bzw. **2**. Das Palladiumsalz ist nur in wenigen Lösungsmitteln gut löslich, es lässt sich in THF teilweise lösen aber gut suspendieren. Bei der Zugabe der Ligandlösung zu der Metallsalzsuspension müssen auch hier niedrige Temperaturen (- 30 °C) eingehalten werden. Nach der Beendigung der jeweiligen Reaktion und der Aufarbeitung, die sich am besten in Hexan durchführen lässt, kann der entstandene Komplex bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. Kristalle der in allen gängigen Lösungsmitteln löslichen Komplexe lassen sich am besten aus unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan gewinnen.

26



Schema 28: Darstellung der Ap^{tBu}-Pd (**5**) und Ap^{TMS}-Pd (**6**) Komplexe.

Der Komplex **6** war durch Kempe und Spannenberg zunächst durch Yttratvermittelte Synthese zugänglich und konnte anschließend auch direkt synthetisiert werden^[65]. Die Synthese über das Yttrat durch Ligandenaustausch war dabei umständlicher als die Direktsynthese.

Das NMR-Spektrum der orangen Verbindung **6** zeigt wie das vom orange-roten Komplex **5** einen einfachen Signalsatz eines monomeren Komplexes. Eine analoge Struktur wird durch die RKSA im Festkörper bestätigt (rote Kristalle). In beiden Komplexen [**5** (s. Abbildung 2) und **6**] ist das Pd jeweils quadratisch planar von den vier Liganden-N umgeben. Die Bindungswinkel und Bindungslängen sind nahezu identisch; die Winkel zwischen N2-Pd-N1 liegen bei 115.55°(8) bei **6** bzw. 114.55°(9) bei **5**. Die Abstände Pd-N1 betragen 2.044(2) Å bei **5** und 2.054(2) Å bei **6**. Der etwas größere Abstand vom Pd zu N2 bei Komplex **6** ist mit der Delokalisierung der Elektronen über das Silizium zu begründen.


Abbildung 2: Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Pd-N1	2.044(2)	N1-Pd-N2	64.45(8)
Pd-N2	2.048(2)	N1-Pd-N2A	115.55(8)

Versuche, dem Komplex **4** analoge, zweikernige Ni-Verbindungen mit den deprotonierten Liganden **1** (Ap^{fBu}) darzustellen, ergaben zunächst nicht die erwarteten Ergebnisse. Bei der Durchführung der Synthese mit [(dme)NiCl₂] unter den gleichen Bedingungen wie für **4** konnten zwei völlig unterschiedliche Komplexe isoliert werden (Schema 29). Als Hauptprodukt entstanden die roten Kristalle der monomeren Verbindung **8**, die gelben Kristalle der Verbindung **7** entstanden in deutlich geringerer Ausbeute als Nebenprodukt und konnten manuell vom anderen Produkt separiert werden. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 3 für **7** und Abbildung 4 für **8** dargestellt. Weitergehende Charakterisierungen waren schwierig, da die Verbindungen paramagnetisch sind. Die ¹H-NMR Daten von Verbindung **8** sind im experimentellen Teil angegeben, aber eine genaue Interpretation der Daten oder eine Zuordnung ist aufgrund der Breite der Signale nicht möglich.



Schema 29: Umsetzung von 1 mit [(dme)NiCl₂] zu 7 und 8.



Abbildung 3: Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Ni1-N1	2.005(5)	Ni2-N4	2.071(6)	01-Li-02	93.20(5)
Ni1-N2	2.093(6)	Ni3-O1	2.018(5)	01-Ni3-02	86.75(18)
Ni1-01	2.018(4)	Ni3-02	2.028(4)	Ni1-04-Ni2	97.70(2)
Ni1-03	2.026(4)	Ni3-O4	2.054(5)	Ni1-O1-Ni3	99.59(19)
Ni1-04	2.045(5)	Ni3-N5	2.001(5)	O3-Ni1-O4	80.90(2)
Ni2-02	2.013(4)	Ni3-N6	2.077(5)	N1-Ni1-N2	65.90(2)
Ni2-03	2.011(5)	O1-Li	1.908(13)	N3-Ni2-N4	65.50(2)
Ni2-04	2.049(6)	O2-Li	1.918(13)	N5-Ni3-N6	65.3(2)
Ni2-N3	2.011(5)	O3-Li	1.897(12)	N1-Ni1-O3	141.1(19)
				N2-Ni1-O4	174.7(2)
				N4-Ni2-O4	177.4(2)
				N3-Ni2-O2	125.9(2)
				N5-Ni3-O2	123.9(2)
				N6-Ni3-O4	176.6(2)

Verbindung 7 ist ein seltenes Beispiel für eine heterometallische. Oxo-Kuban-Struktur. Solche gemischten Kuben aus Alkalimetallen und Übergangsmetallen sind bisher von Zn^[66], Tc^[67], Mo^[68], Cr^[69] und Fe^[70] bekannt. Es ist davon auszugehen, dass wahrscheinlich durch Temperatureffekte während der Synthese eine Spaltung des Diethylethers und eine Protonierung eines Teils der lithiierten Aminopyridinato-Liganden stattfand. Die drei Nickelatome bilden drei der Ecken des Kubus, eine Ecke wird von Lithium besetzt und die verbleibenden vier werden alternierend von Sauerstoff eingenommen. Drei Liganden koordinieren η^2 an die Nickelatome während das Lithium von einem THF-Liganden koordiniert wird. Jedes Nickel ist fünffach von jeweils drei O und den zwei N der Aminopyridinato-Liganden umgeben. Man kann für ein fünffach koordiniertes Zentralatom einen Strukturindex τ bestimmen, mit dem sich die Geometrie hinsichtlich der quadratisch pyramidalen bzw. trigonal bipyramidalen Anordnung rechnerisch bestimmen lässt. Für eine ideale quadratische Pyramide beträgt der Wert Null, bei einer idealen Bipyramide ist τ gleich Eins. Berechnet wird der Wert nach: $\tau = (\alpha$ - β)/60, wobei α und β die beiden größten Winkel um das Zentralatom darstellen^[71]. Daraus ergeben sich für die drei Nickelatome die folgenden Werte für τ : Ni1 = 0.56, Ni2 = 0.86, Ni3 = 0.88. So lässt sich die Koordinationssphäre um Ni2 und Ni3 am besten als verzerrt trigonal bipyramidal beschreiben, während die Geometrie um Ni1 eher in der MItte zwischen den beiden Koordinationssphären einzurordnen ist.

Der Komplex 8 kristallisiert aus Hexan bei RT in roten Rauten. Das Nickelzentrum wird von fünf Stickstoffatomen koordiniert. Die Koordinationssphäre um das Nickel kann dabei am besten als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden, wobei die Grundfläche von den vier Stickstoffatomen zweier gespannt η^2 koordinierter Ap-Liganden gebildet wird, während die fünfte. axiale Koordinationsstelle vom Pyridin-Stickstoff des dritten, protonierten Ap-Liganden eingenommen wird. Die Ebene der quadratisch angeordneten N ist nicht planar, was durch die unterschiedlichen Winkel zwischen N^{Pyridin}-Ni-N^{Pyridin} (140.02(7)) und den N^{Amido}-Ni-N^{Amido} (157.74(8)) deutlich wird. Für Verbindung **8** beträgt $\tau = 0.295$ $(\alpha = 157.74^{\circ}, \beta = 140.02^{\circ})$, so dass eine starke Verzerrung der guadratischen Pyramide angezeigt wird. Die Längen der Ni-N^{Amido}- und Ni-N^{Pyridin}-Bindungen der chelatisierenden Amido-Liganden weichen deutlich (um 0.12 Å) voneinander ab, so dass hier kein delokalisierter Bindungsmodus vorliegt. Dies ist durch die Koordination zum Pyridin-N des protonierten Liganden und die daraus resultierende Auslenkung des Ni aus der Ebene zu begründen. Der Bindungsabstand des Pyridin-N zum Ni ist mit 2.059(19) Å etwa um 0.1 Å kürzer als der vom gespannten Pyridin-N der Amido-Liganden zum Ni.



Abbildung 4: Molekülstruktur von 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Ni-N1	2.03(19)	N1-Ni-N4	108.58(8)
Ni-N2	2.15(18)	N2-Ni-N3	107.32(8)
Ni-N3	2.06(2)	N1-Ni-N2	63.63(7)
Ni-N4	2.14(19)	N3-Ni-N4	64.16(8)
Ni-N6	2.06(19)	N1-Ni-N6	102.01(8)
		N2-Ni-N6	115.29(8)
		N1-Ni-N3	157.74(8)
		N2-Ni-N4	140.02(7)
		N3-Ni-N6	100.22(8)
		N4-Ni-N6	104.68(7)
		N5-C25-N6	115.2(2)
		N3-C1-N4	109.73(19)
		N1-C11-N2	109.03(18)

Fünffach N-koordinierte high spin Nickelkomplexe sind in der Literatur seit 1965 anzutreffen^[72]. Sowohl für quadratisch pyramidale und trigonal bipyramidale Nickelkomplexe gibt es Beispiele für high- und low-spin Verbindungen^[75]. Da die Verbindung **8** paramagnetisch ist, können aufgrund der verzerrt pyramidalen Koordinationssphäre die Energien der d_z^2 und der d_{xz} - d_{yz} -Orbitale angehoben und die der $d_x^2-y^2$ - und d_{xy} -Orbitale entsprechend abgesenkt sein, so dass die Energiedifferenz kleiner wird und eine geringere Spinpaarungstendenz resultiert (Schema 30) und der high-spin Zustand (S = 1) eintritt.



Schema 30: Möglicher qualitativer Effekt auf das Aufspaltungsschema beim Übergang zur verzerrten quadratischen Pyramide.

Vom Komplex **8** wurden temperaturabhängige Messungen des magnetischen Verhaltens im Bereich von 5 K bis 300 K durchgeführt. Der Verlauf der Suszeptibilität χ in diesem Bereich ist in Abbildung 5 dargestellt. Dabei zeigte sich ein typisches paramagnetisches Verhalten über den gesamten, gemessenen Temperaturbereich. Das effektive magnetische Moment beträgt μ_{eff} = 3.45 μ_B und liegt am oberen Ende der experimentellen Werte für Ni(II). Der theoretische spinonly Wert für Ni²⁺ beträgt 2.83 $\mu_B^{[73]}$. Generell weichen die Werte für χ^T bei quadratisch-pyramidalen Nickel(II)komplexen weniger von den spin-only Werten ab als bei tetraedrischen oder trigonal-bipyramidalen Nickel(II)komplexen^[74].



Abbildung 5: Suszeptibilität χ und inverse Suszeptibilität χ^{-1} von **8** bei 5 - 300 K.

Offenbar favorisieren Aminopyridinato-Nickel-Komplexe höhere Koordinationszahlen als die entsprechenden Palladium-Komplexe. Aus diesem Grunde wurde untersucht, wie sich der Einfluss von zusätzlichen potentiellen N-Donor-Koordinationspartnern auswirkt. So kann die gespannte Bindung des deprotonierten **1** an das Ni-Zentrum durch die Zugabe von 4-*tert*-Butylpyridin bei der Synthese stabilisierend wirken (Schema 31).



Schema 31: Umsetzung von 1 zu Komplex 9 bei Zugabe von 4-tert-Butylpyridin.

Im mononuklearen Komplex **9** ist das zentrale Nickelatom verzerrt oktaedrisch von 6 N umgeben und aufgrund dieser Umgebung paramagnetisch. Die beiden Ap-Liganden sind im Gegensatz zu den vorherigen Komplexen im Festkörper cis zueinander angeordnet. Anders als bei den vorher besprochenen Ap-Komplexen sind im Festkörper die Bindungsabstände vom zentralen Nickel zu den Amido-N länger (2.15 Å) als die zu den Pyridin-N der Liganden (2.06 Å). Bei der Betrachtung der Verbindungen **7-9** im Festkörper wird deutlich, dass bei den Ap^{fBu}-Ni-Komplexen offenbar keine Tendenz zur Bildung von zweikernigen Verbindungen wie beim Ap^{TMS}-Ni **4** besteht.



Abbildung 6: Molekülstruktur von **9**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]	Gruppe	Winkel [°]
Ni-N1	2.150(17)	N1-Ni-N2	63.14(8)	N2-Ni-N3	105.49(9)
Ni-N2	2.068(2)	N1-Ni-N3	96.09(8)	N2-Ni-N6	95.84(9)

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]	Gruppe	Winkel [°]
Ni-N3	2.142(2)	N1-C11-N2	109.72(18)	N6-Ni-N5	88.76(7)
Ni-N4	2.086(2)	N3-Ni-N4	63.04(8)	N1 Ni N5	157.77(8)
Ni-N5	2.160(19)	N2-Ni-N4	164.40(8)	N2 Ni N4	164.40(8)
Ni-N6	2.149(2)	N3-C1-N4	109.6(2)	N3 Ni N6	158.50(8)

Bei den magnetischen Messungen zeigte auch die paramagnetische Verbindung **9** typisches Curie-Weiß-Verhalten im Temperaturbereich von 5 K - 300 K (Abbildung 7). Das effektive magnetische Moment μ_{eff} beträgt 3.2 μ_B und liegt im Bereich des theoretischen Wertes für zwei ungepaarte Elektronen in oktaedrischer Geometrie $(2.9 - 3.4 \ \mu_B)^{[75]}$.



Abbildung 7: Suszeptibilität χ und inverse Suszeptibilität χ^{-1} von **9** bei 5 - 300 K.

3.3 Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen

In den letzten 25 Jahren haben sich übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zu einem wertvollen Werkzeug zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoffund Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen entwickelt. Sowohl in der präparativen organischen Synthese als auch für industrielle Anwendungen spielen sie eine immer größere Rolle^[76]. Da bei vielen Prozessen der Feinchemikalienherstellung^[77] und bei wichtigen Naturstoffsynthesen große Mengen an Nebenprodukten bzw. Abfällen anfallen, können direkte Synthesen von enormen Vorteil sein. Ökonomisch sehr interessant und deshalb in der chemischen Industrie besonders wichtig sind kernchlorierte Arene als Zwischenprodukte, da sie in großer Vielfalt einfach herzustellen und zu günstigen Preisen erhältlich sind. Dafür sind sie allerdings im Gegensatz zu ihren wesentlich teureren Brom- oder Iodanaloga in den Folgereaktionen relativ reaktionsträge. Verdeutlicht wird dies durch den Vergleich der sp²-C-X Bindungsdissoziationsenergien; diese beträgt bei 298 K für C-F 527 kJ/mol für C-Cl 402 kJ/mol, für C-Br 339 kJ/mol und für C-I 272 kJ/mol^[78]. Diese hohen Bindungsenergien erschweren die oxidative Addition der aktiven Katalysatorkomponenten in die C-CI- oder C-F-Bindung (s. auch Schema 33). Nach den klassischen Methoden ist genau wie bei der schon eingangs (in Kap. 3.1) beschriebenen C-N Kupplung oder auch der C-O Kupplung eine Weiterfunktionalisierung an der C-Cl Bindung, die zur C-C Kupplung z.B. zur Darstellung von Biarylen führt, deshalb nur unter drastischen Bedingungen möglich. Die Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren erfolgt dabei mit Hilfe eines Metallkatalysators, wobei sich auch hier wie bei der C-N-Kupplung Palladiumkomplexe bisher als am effizientesten herausgestellt haben. Die Suzuki-Kreuzkupplung^{[79][80][81][82]} hat schon seit langem auch große Aufmerksamkeit hinsichtlich industrieller Anwendungen erlangt. Schematisch ist die Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion in Schema 32 dargestellt. Für die Verknüpfung werden Boronsäurederivate eingesetzt.



Schema 32: Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Die Grundlage für den Reaktionszyklus ist der leichte Wechsel der Oxidationstufe am Metall. Es müssen nicht dieselben Reste reduktiv entfernt werden, die vorher oxidativ addiert wurden. Mechanistisch verläuft die Reaktion nach dem in Schema 33 dargestellten Zyklus^{[83][84]}:



Schema 33: Allgemeiner Mechanismus der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion.

Dieser Zyklus ist sehr vereinfacht, da vorgelagerte Gleichgewichte oder Zwischenspezies nicht berücksichtigt werden, nicht zuletzt deshalb, weil diese häufig nicht bekannt sind oder charakterisiert werden konnten. So verlaufen die Reaktionen eigentlich viel komplizierter. Zunächst insertiert die Palladium-Spezies in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung, wobei sich die Oxidationsstufe des Palladiums um zwei erhöht. Im nächsten Schritt kommt es zur Auslösung eines Liganden(teils) aus dem Komplex; gleichzeitig wird das Substrat (Ar¹) vom Palladium koordiniert. Im darauffolgenden Schritt wird das Halogenid durch Transmetallierung mit Boronsäure vom Arylrest ausgetauscht. Im letzten Schritt

wird das Kupplungsprodukt durch reduktive Eliminierung nach gegebenenfalls vorhergehender cis-trans-Isomerisierung gebildet und dabei der Palladium(0)-Komplex regeneriert. Damit die Transmetallierung stattfinden kann, muß die Boronsäure zunächst aktiviert werden, was durch die Zugabe einer Base erreicht werden kann^[85]. Das Basenanion koordiniert an das Boratom, das dabei in ein Anion überführt wird. Da sich Borderivate gegenüber sehr starken Basen instabil verhalten, werden meist schwächere Basen wie Carbonate, Phosphate oder Fluoride eingesetzt. Aufgrund der meist schlechten Löslichkeit dieser Basen in den für diese Reaktionen gebräuchlichen Lösungsmitteln werden diese in der Regel heterogen eingesetzt. Nach einem analogen Mechanismus verlaufen eine Reihe anderer bekannter Kreuzkupplungsreaktionen; eine Auswahl der wichtigsten ist in Schema 34 gezeigt^[94b].



(1) Suzuki – (2) Stille – (3) Negishi – (4) Kumada – (5) Sonogashira – (6) Heck

Schema 34: Auswahl einiger Kohlenstoff-Kohlenstoff Knüpfungsreaktionen.

Bei der Stille-Kreuzkupplung^[86] (2) werden Stannane mit Halogenarylen verknüpft, die Negishi-Kupplung^[87] (3) verwendet Zinkarylverbindungen, bei der Kumada-Reaktion^[88] (4) können Grignardreagenzien umgesetzt werden, Alkine finden bei der Sonogashira-Reaktion^[89] (5) Anwendung und mit Hilfe der Heck-Reaktion^[90] (6) ist die Reaktion mit Olefinen möglich. Die für Suzuki-Kreuzkupplungen eingesetzten Boronsäuren sind stabil, ungiftig, in stetig wachsener Zahl kommerziell verfügbar und sie lassen sich leicht von den Produkten abtrennen.

Die ersten effizienten palladiumkatalysierten Umsetzungen von Chlorarylen zu Birarylen wurden von Buchwald^[91] und Fu^[92] 1998 beschrieben (Schema 35). Diese setzten zunächst sterisch anspruchsvolle, einzähnige Phosphanliganden erfolgreich ein, die danach stetig weiter modifiziert wurden^[93]. Später konnten Herrmann^[94] und Nolan^[95] mit *N*-heterocyclischen *C*arbenliganden (NHC)^[96], die starke σ -Bindungen ausbilden, aber nur einen geringen π -Rückbindungscharakter aufweisen, bzw. mit 1,3-Di-R-imidazoliumsalzen gute Erfolge vorweisen. Ähnliche Systeme wie Buchwald und Fu führte Beller ein, nur dass hier zweiwertige Palladiumguellen wie Palladium(II)acetat mit adamantylsubstituierten Phosphanen verwendet wurden. Alle diese sperrigen, elektronenreichen Liganden beschleunigen die reduktive Eliminierung und fördern durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall die oxidative Addition. Bis in die jüngste Zeit sind die Entwicklungen der Liganden vorangetrieben worden und neue, sterisch und elektronisch modifizierte Liganden entstanden^[97].



Nolan





P

Schema 35: Erste effiziente Ligandensysteme zur sp²-C-CI-Aktivierung.

Gute Ergebnisse mit einer Reihe von systematisch modifzierten palladacyclischen Phosphankomplexen konnten ebenso erzielt werden^{[98],[32]}. Einige Beispiele derartiger Komplexe sind in Schema 36 gezeigt^[99(a+b)].



Schema 36: Repräsentative Beispiele von Phosphan-Palladacyclen.

Erste phosphanfreie Umsetzungen mit Palladiumkatalysatoren wurden erst in jüngster Vergangenheit beschrieben^[100] und erzielen große Fortschritte. Die Anwendung von Nickel bei der Suzuki-Kreuzkupplungskatalyse ist bisher noch sehr wenig entwickelt^[103] und vor allem die Reaktionen ohne die Zugabe von stabilisierenden Phosphanliganden bringen noch wenig effiziente Umsetzungen, insbesondere bei der Verwendung von Chlorarylen^[103].

Um die Reaktiviät der im Rahmen der Arbeit dargestellten Palladium- und Nickel-Komplexe zu untersuchen, wurden Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt. Als Testreaktionen wurden überwiegend die Kupplung von Chlorarylen (*p*-Chlortoluol bzw. 3-Chlorpyridin) mit Benzolboronsäure einer genaueren Betrachtung unterzogen (Schema 37).



Schema 37: Modellreaktionen für Suzuki-Kreuzkupplung mit Halogenpyridin und Halogentoluol.

Die Verwendung der sehr reaktionsträgen Chlorarene stand gegenüber den Bromund lodanaloga wegen der schwereren Aktivierbarkeit und zugleich größeren Herausforderung Attraktivität (s.o.) als im Vordergrund. Die bei den Untersuchungen angewandten Reaktionsbedingungen sind weitgehend in Anlehnung an die häufig in der Literatur anzufindenden Bedingungen durchgeführt worden^[101]. Um auch direkte Vergleiche mit klassischen Katalysatorsystemen unter den gleichen Bedingungen ziehen zu können, wurde zu diesem Zweck kommerzielles [(dba)₃Pd₂] mit verschiedenen Phosphanen eingesetzt^[102]. Für die wurden kommerziell erhältliche, einfache Ap-Komplexe Alkylund Arylphosphanchloride einbezogen, die mit Aminopyridinen in basischer Umgebung quantitativ reagieren und leicht P-funktionalisierte Aminopyridine bilden^[102]. Ergebnisse aus den Screeningexperimenten mit den Komplexen 4 und 6 sowie [(dba)₃Pd₂] sind in Tabelle 1 abgebildet. Die Ergebnisse in den folgenden Tabellen entsprechen in der Regel aus zwei Durchläufen gemittelte Werte.

Tabelle 1:	Ergebnisse der Suzuki-Kreuzkupplung für die Komplexe 4, 6 und
	[(dba) ₃ Pd ₂] mit verschiedenen Phosphanen in THF bei 60 °C nach
	24 h. Als Base wurde K ₃ PO ₄ mit 1.3 Äq verwendet.

Eintrag	Pre-Kat.	Ko-Ligand	Komplex : Phosphan [mol%]	Ausbeute a) ^[b] [%] ^[e]	Ausbeute b) ^[b] [%] ^[e]
1	[Pd ₂ (dba) ₃]	T <i>t</i> BP	1:2	< 1	4
2	[Pd ₂ (dba) ₃]	rac BINAP	1:1	0	0
3	[Pd ₂ (dba) ₃]	BDPP	1:1	0	0
4	4	Ph ₂ PCI	1:1	0	7
5	4	Cy ₂ PCI	1:1	3	20
6	4	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	6	25
7	6	Ph ₂ PCI	1:1	0	0
8	6	Cy ₂ PCI	1:1	19	24
9	6	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	10	15

Eintrag	Pre-Kat.	Ko-Ligand	Komplex : Phosphan [mol%]	Ausbeute c) ^[a] [%] ^[e]	Ausbeute d) ^[a] [%] ^[e]
10	[Pd ₂ (dba) ₃]	T <i>t</i> BP	1:2	54	90
11	[Pd ₂ (dba) ₃]	rac BINAP	1:1	17	81
12	[Pd ₂ (dba) ₃]	BDPP	1:1	4	35
13	4	Ph ₂ PCI	1:1	16	0
14	4	Cy ₂ PCI	1:1	5	5
15	4	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	1	0
16	6	Ph ₂ PCI	1:1	99	89
17	6	Cy ₂ PCI	1:1	99	64
18	6	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	81	71

Benzolboronsäure + ^{a)} *p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin, ^{c)}Bromtoluol, ^{d)}lodtoluol; ^{e)}GC-Ausbeute; TtBP = Tritertbutylphosphan); rac BINAP = rac 2,2'-Bis(diphenylphosphan) -1,1'-binaphthyl, BDPP = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan.

Bei der Aktivierung der C-CI-Bindung zeigt das klassische System bei 60 °C keine oder nur minimale Umsätze. Das Palladiumsystem **6** ergibt moderate Umsätze für beide Chlorsubstrate. Besonders interessant sind die vergleichsweise guten Ausbeuten mit dem Nickel-Komplex **4** für die Umsetzung von 3-Chlorpyridin. Ph₂PCI erweist sich für die Reaktionen auch hier als ungeeigneter Ko-Ligand, während Alkylphosphane mit schwächer sterischen Anspruch die besten Resultate ermöglichen. Die ökonomisch relativ unbedeutenden Br- und I- Substrate lassen sich sowohl mit dem klassischen Palladium-Systemen als auch mit dem Palladium-Komplex **4** gut bis sehr gut aktivieren, während der Nickel-Komplex hier weitestgehend inaktiv ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Komplexe **4** und **6** im Vergleich zum klassischen System bei der C-CI-Aktivierung höhere Aktivitäten aufweisen, die bei höheren Temperaturen deutlich zu steigern sind, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Bei der Reaktion mit Komplex **4** scheint der problematische Schritt die reduktive Eliminierung zu sein; die oxidative Addition verläuft für die Brom- und lodsubstrate ähnlich gemäßigt wie für die Chlorsubstrate. Ni(II) ist stabiler im Vergleich zum Palladium(II), das sich leichter reduzieren lässt.

		-	-	-	
Eintrag	Pre-Kat.	Ko-Ligand	Komplex: Phosphan [mol%]	Ausbeute a) ^{a)} [%]	Ausbeute b) ^{b)} [%]
1	6	Cy ₂ PCI	1:1	41	45
2	6	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	9	17
3	4	Cy ₂ PCI	1:1	25 ^{c)}	32 / 53 ^{c)}
4	4	tBu₂PCI	1:1	47 ^{c)}	65 / 76 ^{c)}
5	4	Cy ₂ PCI	0.5:0.5	9	17
6	4	<i>t</i> Bu₂PCI	0.5:0.5	11	19

Tabelle 2: Ergebnisse der Suzuki-Kreuzkupplung mit **4** und **6** in Dioxan bei 100 °C nach 24 h (bzw. 48 h^{c)}). Base: K₃PO₄, 1.2 Äq.

Benzolboronsäure + ^{a)}*p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin, ^{c)}nach 48 h.

Einige Ergebnisse der Katalyse mit den Komplexen **5**, **8** und **9** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:	Ergebnisse mit den Komplexen 5, 8 und 9 bei 60 °C in THI	= und
	^{c)} 100 °C in Dioxan.	

Eintrag	Pre-Kat.	Ko-Ligand	Komplex : Phosphan [mol%]	Ausbeute [%] a) ^[a]	Ausbeute [%] b) ^[b]
1	5	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	7	9
2	5	Cy ₂ PCI	1:1	3	3
3	5	Ph ₂ PCI	1:1	0	0
4	5	-	1:0	0	0
5	5	<i>t</i> Bu₂PCI	1.5 : 1.5		16
6	8	Cy ₂ PCI	1:1		32 / 40 ^{c)}
7	8	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1		40 / 58 ^{c)}
8	8	Ph ₂ PCI	1:1	< 1	< 2
10	9	Cy ₂ PCI	1:1	5 ^{c)}	16 ^{c)}
11	9	<i>t</i> Bu₂PCI	1:1	4 ^{c)}	29 ^{c)}
12	9	Ph ₂ PCI	1:1	< 1 ^{c)}	< 2 ^{c)}

Benzolboronsäure + ^{a)}*p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin.

Die Systeme boten sich wegen der besonderen gespannten Bindungsverhältnisse an, ihr Verhalten in der Katalyse ohne den zusätzlichen Einfluss von Ko-Liganden zu untersuchen. Die dazu meist verwendeten immer weiterentwickelten Phosphane bzw. NHC (*N*-heterocyclische *C*arbene) sind oft aufwendig zu synthetisieren, toxisch und luftempfindlich. Während die untersuchten Palladium-Komplexe unter diesen Bedingungen keine Umsätze zeigten, ist der Nickel-Komplex **4** auch ohne zusätzliche stabilisierende Liganden in der Lage, die C-Cl-Bindung zu aktivieren (Tabelle 4).

Eintrag	Konz (4): [mol%]	Ausbeute a) ^{a)} [%]	Ausbeute b) ^{b)} [%]	Temperatur/ Lösungsmittel
1	0.25	0	4	60 °C / THF
2	0.5	1	11	60 °C / THF
3	1	1	15	60 °C / THF
4	0.5	6	9	100 °C / Dioxan
5	1	35	45	100 °C / Dioxan
6	1.5	52	65	100 °C / Dioxan
7	2	54	69	100 °C / Dioxan

Tabelle 4:Untersuchung der Umsetzung von 3-Chlorpyridin und p-Chlortoluol
mit 4 ohne Ko-Liganden, 24 h.

Benzolboronsäure + ^{a)}*p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin

Die Umsätze bei der relativ niedrigen Temperatur von 60 °C sind verhältnismäßig gering, steigen aber bei einer Erhöhung der Temperatur stark an. Bei Beladungen ab ca. 0.5 mol% abwärts fällt die Aktivität stark ab, eine Erhöhung über 1.5 mol% ermöglicht keine signifikanten Steigerungen. Der Umsatz lässt sich durch höhere Katalysatorbeladung dann nur noch maginal erhöhen. Eine Katalysatorbeladung im Bereich um 1.5 mol% ist unter den Bedingungen als optimal einzustufen. Die TON (= Turn Over Number), die ohne Phosphan für die Modellreaktion erreicht werden, liegen bei 1 mol% bei 45 und bei 1.5 mol% Beladung bei rund 65 nach 24 Stunden. Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit bei 1 mol% bzw. 1.5 mol% Katalysatorbeladung. Die bisher in der Literatur zu

findenden Ergebnisse für die Nickelkatalysierte Aktivierung der C-Cl-Bindung liegen meist darunter^{[103][105]} oder benötigen höhere Katalysatorkonzentrationen.

Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Verbindung auch über eine längere Zeit aktiv ist. Die Aktivität ist in der ersten Stunde zwar am höchsten und der Umsatz nimmt danach immer stärker ab, aber der Komplex ist auch nach 48 Stunden bei 100 °C noch aktiv.



Abbildung 8: Zeit/Umsatzkurven von 3-Chlorpyridin und 1.2 Äq Benzolboronsäure mit **4** mit 1 bzw. 1.5 mol% Beladungen bei 100 °C in Dioxan.

Percec konnte Chloraryle mit bis zu 95 % kuppeln (nach 14 h bei 80 °C, 1 mol% Nickel), dazu war aber ein großer Überschuss Phosphan notwendig^[103a]. Ebenfalls gute Ausbeuten über 95 % konnte Miyaura mit Chlorarylen erzielen (nach ca. 1.5 h bei 80 °C), dazu wurde aber eine höhere Katalysatorkonzentration benötigt (3 mol% [NiCl₂(PPh₃)₂])^[103d]. Lipshut verwendete Nickel auf Aktivkohle (Ni/C) ohne Ko-Katalysator und konnte Chloraryle bis zu 92 % kuppeln, aber auch dazu waren hohe Katalysatorkonzentrationen von 10 % notwendig^[103e].

Die besten Erfolge wurden jedoch bis jetzt bei den weniger interessanten Bromund lodarylen erzielt.

Die relativ hohe Aktivität für Bromaryle zeigen die Umsatz/Zeit-Diagramme mit dem Palladiumkomplex **6** für die Kupplung von *p*-Bromtoluol und Benzolboronsäure (Abbildung 9). Hier ist bereits nach ca. 100 min ein Umsatz von 80 % unter sehr milden Bedingungen und relativ geringer (0.25 mol%) Katalysatorkonzentration erreicht (60 °C, Komplex:Phosphan 1:1). Auch ohne Ko-Katalysator wird die Reaktion zu 30 % nach ca. 100 min (60 °C) katalysiert.



Abbildung 9: p-Bromtoluol + Benzolboronsäure mit 0.25 bzw. 0.5 mol% 6 mit ⁴Bu₂PCI, 60 °C in THF.



Abbildung 10: p-Bromtoluol + Benzolboronsäure mit 0.25 bzw. 0.5 mol% 6 mit Cy₂PCI, 60 °C in THF.



Abbildung 11: p-Bromtoluol + Phenylboronsäure mit 0.25 bzw. 0.5 mol% 6 ohne Phosphan, 60 °C in THF.

Bei der Verwendung von **4** lassen sich die Ausbeuten mit der Unterstützung von Phosphanen nur verhältnismäßig moderat erhöhen. Allerdings kann die Reaktionstemperatur gegenüber der phosphanfreien Reaktion drastisch abgesenkt werden. Die Nickelkomplexe **8** und **9** sind ebenfalls in der Lage, die C-Cl-Bindung zu aktivieren, die Ausbeuten liegen unter denen für Komplex **4** (Tabelle 5).

Eintrag	Komplex	Konz: [mol%]	Ausbeute ^{a)} [%]	Ausbeute ^{b)} [%]	Temperatur/ Lösungsmittel
1	8	0.25	0	4	60 °C / THF
2	8	0.5	1	11	60 °C / THF
3	8	1	1	15	60 °C / THF
4	9	1	3	4	100 °C / Dioxan
5	9	2	9	18	100 °C / Dioxan

Tabelle 5:Untersuchung der Umsetzung von 3-Chlorpyridin und p-Chlortoluol
mit 8 und 9 ohne Ko-Liganden.

Benzolboronsäure + ^{a)}*p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin

Untersuchungen zur Aktivierung der C-F-Bindung wurden am Beispiel von Hexafluorbenzol bzw. Fluorbenzol unter verschiedenen Bedingungen, entsprechend der vorher beschriebenen Versuche, durchgeführt. Die GC-Auswertung dieser Versuche ließen keine nennenswerten Abnahmen der Eduktpeaks und keine signifikanten Peaks im zu erwartenden Bereich der Produkte erkennen.

Eine Reihe der in diesem Kapitel vorgestellten Kupplungsversuche wurden auch unter der Verwendung von anderen Basen (NaO*t*Bu, KF) durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die Umsätze jeweils geringer waren als beim Einsatz von K₃PO₄.

49

3.4 Kinetik und mechanistische Betrachtungen

Homogene Katalysen laufen in metallorganischen Elementarschritten ab (Elementarreaktionen), die miteinander verbunden eine Schleife bilden, den Katalysezyklus. Diese Katalysecyclen sind jedoch nur selten in allen Einzelheiten mechanistisch studiert worden und haben häufig den Charakter von Plausibilitätsbetrachtungen. Für die wichtigsten Reaktionstypen sind aber im allgemeinen sehr gut untersuchte Beispiele vorhanden^[104]. Die Übertragung der einzelnen Reaktionsschritte auf neue Katalysatorsysteme ist jedoch nicht immer eindeutig. So können dennoch auf die Verwendung von neuartigen, aktiven aufbauend, die vorhandenen Mechanismen Verbindungen entsprechend modifiziert werden. Zum besseren Verständnis des Mechanismus der phosphanfreien Suzuki-Kreuzkupplung mit dem aktiven Nickel(II)-Komplex 4 wurden kinetische Messungen und NMR-Untersuchungen durchgeführt. Einen Vorschlag für den Mechanismus von Ni(II)-Verbindungen bei der Aktivierung von C-X-Bindungen publizierte jüngst Percec^[105] (Schema 38). Er setzte als Nickelquelle NiCl₂ mit einer Reihe von Phosphanen ein und konnte mit diesen Kombinationen relativ gute Umsätze von 95 % nach 14 h erzielen, benötigte dazu aber eine verhältnismäßig hohe Katalysatorbeladung von 5 %. Am Anfang des Katalysezyklus muß die eingesetzte Ni(II)-Spezies zunächst zum Ni(0) reduziert werden, was durch die Reaktion mit der Boronsäure, die zur Homokupplung führt, erreicht wird. Wie diese Reaktion im Detail abläuft ist noch nicht bekannt. In früheren Arbeiten wird die Reduktion durch die Zugabe von Zink erreicht^[106].



Schema 38: Vorgeschlagener Katalysezyklus von Percec^[105].

Der mögliche Verlauf der phosphanfreien Katalyse mit dem Nickel(II)-Komplex 4 konnte unter zu Hilfenahme experimenteller und mathematisch angepasster Daten erklärt werden. Der sich aus diesen Daten und weiteren stützenden Experimenten ergebene postulierte Mechanismus ist in Schema 39 abgebildet. Als Modellreaktion hierfür die Umsetzung 3-Chlorpyridin mit wurde von Benzolboronsäure ausgewählt.



Schema 39: Vorgeschlagener Mechanismus der Suzuki-Kreuzkupplung mit 4.

Hilfe mathematischer Verfahren (Runge-Kutta-4^[112]) wurden an Mit die experimentellen Kurvenverläufe der kinetischen Messungen für die Entstehung Produktes des Nebenproduktes (Homokupplungsprokukt) des und die entsprechenden theoretischen Verläufe angepasst und beide gegeneinander den theoretischen Berechnungen aufgetragen. Aus konnten dann die Geschwindigkeitskonstanten für die zugrunde liegenden Elementarreaktionen bestimmt werden. Abbildung 12 zeigt, dass die errechneten mit den experimentellen Kurvenverläufen für beide Produkte gut übereinstimmen. Für die einzelnen Elementarreaktionen wurden bei den Berechnungen jeweils Reaktionen 1. Ordnung angenommen.



Abbildung 12: Experimentelle Ergebnisse und Simulation der Kupplung von 3-Chlorpyridin mit Benzolboronsäure (1.2 Äq), 1 mol% Kat., K₃PO₄ (1.2 Äq), Dioxan, 100 °C.

Die Elementarreaktionen mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind in Schema 40 dargestellt. Die Geschwindigkeitsgesetze zeigt Abbildung 13.

$$\begin{aligned} \frac{d[4]}{dt} &= -k_1 [4] [B]^2 \\ \frac{d[B]}{dt} &= -k_1 [4] [B]^2 - k_3 [B] [C] - k_4 [B] [F] - k_5 [B] [G] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1 [4] [B]^2 - k_2 [C] [E] - k_3 [B] [C] - k_4 [F] [B] + k_5 [B] [G] - k_6 [C] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_1 [4] [B]^2 + k_5 [G] [B] \\ \frac{d[E]}{dt} &= -k_2 [C] [E] \end{aligned}$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_2 [C] [E] - k_4 [B] [F]$$
$$\frac{d[G]}{dt} = k_3 [B] [C] - k_5 [B] [G]$$
$$\frac{d[H]}{dt} = k_4 [C] [H]$$





Schema 40: Elementarreaktionen für die kinetischen Berechnungen gemäß Abbildung 12.

Ein Vergleich der Elementarreaktionen zeigt, dass die oxidative Addition der Nickel(0)spezies in die C-Cl-Bindung (k2) ca. 8 x schneller ist als die Insertion in die C-B-Bindung (k3). Die in k4 zusammengefassten Schritte der Transmetallierung und die reduktive Eliminierung, die zum Kupplungsprodukt führen, sind schnell im Vergleich zu den Reaktionen, die die Homokupplung herbeiführen. Die Aktivierung bzw. die Reduktion (k1) des Ni(II) zum Ni(0) ist ebenfalls sehr schnell. Wie genau die Reduktion/Aktivierung verläuft ist nicht geklärt, es wird aber postuliert, dass sie analog wie bei dem von Persec vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 38) aus der Homokupplungsreaktion der Benzolboronsäure resultiert. So kann also die Ni(II) Spezies schnell in die C-B-Bindung insertieren und der Katalysezyklus mit den beiden Konkurrenzreaktionen ausgehend von einer Ni(0)-Spezies unterschiedlich schnell zu Gunsten des gewünschten Biaryls ablaufen. ¹H-NMR-Experimente, bei denen der Einfluss des Komplexes alleine auf das 3-Chlorpyridin untersucht wurde, zeigten, dass es zu keiner direkten oxidativen Addition des Nickels in die C-CI-Bindung kommt (Abbildung 14). Der Komplex wurde dabei zunächst mit einer äguivalenten Menge 3-Chlorpyridin versetzt. Anschließend wurde das Verhältnis Komplex zu 3-Chlorpyridin schrittweise erhöht. Die Hochfeldverschiebung und die Verbreiterungen der Signale können durch Koordination von 3-Chlorpyridin an das Nickel verursacht werden. Die quadratisch planare Umgebung um die Nickelzentren kann durch die zusätzliche Koordination vom 3-Chlorpyridin aufgehoben werden so dass die Verbindung paramagnetisch wird. Dabei kommt es zum ständigen Austausch von koordinierten mit nicht koordinierten 3-Chlorpyridin. Dieser dynamische Effekt wird durch die Zugabe größerer Überschüsse von 3-Chlorpyridin noch stärker verdeutlicht.

55



Abbildung 14: ¹H-NMR-Spektren von **4** mit 3-Chlorpyridin bei Erhöhung des Verhältnisses Komplex : 3-Chlorpyridin.

Um zu untersuchen, ob eine katalytische Umsetzung der Benzolboronsäure zum Biphenyl auch ohne die Zugabe von 3-Chlorpyridin erfolgt, so wie es im vorgeschlagenen Mechanismus postuliert wird, wurde diese Reaktion unter den ansonsten gleichen Bedingungen verfolgt (Abbildung 15). Dabei fand eine katalytische Homokupplung zum Biphenyl statt. Aus dieser Nebenreaktion konnten nun ebenfalls die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Schema 41) und mit den vorherigen Ergebnissen verglichen werden. Die Konstanten für die Insertion und die Bildung des Homokupplungsproduktes sind hier kleiner als bei der Umsetzung mit 3-Chlorpyridin, dies kann mit dem fehlenden stabilisierenden Einfluss des Pyridins an den Komplex begründet werden. Es besteht also ein nicht unbedeutender Einfluss der Substrate auf das katalytische System bei diesen Reaktionen.



Abbildung 15: Experimentelle Ergebnisse und Simulation der Homokupplung von Benzolboronsäure mit 1 mol% **4**, K₃PO₄ (1.2 Äq), Dixoan, 100 °C.





3.5 Palladium- und Nickelkomplexe mit Ap^{lpro}-H(3)

Setzt man Ap^{lpro}-H (**3**) mit [(cod)PdCl₂] und [(dme)NiCl₂] unter Anwendung der allgemeinen Arbeitsvorschrift um, so reagieren diese bei steigender Temperatur, beginnend bei -30 °C, langsam innerhalb von ca. 24 h. Die Farbe ändert sich dabei sofort vom leicht orange des lithiierten Liganden zu tiefrot beim Palladium (Schema 42) und zu braun beim Nickel. Der Fortgang der Reaktionen lässt sich gut anhand des langsamen Lösens der suspendierten Metallsalze verfolgen. Eine zu hohe Anfangstemperatur kann zum Ausfallen von schwarzem Palladium oder metallischen Nickel führen. Um diese Reduktionen zu verhindern, kann man als Alternative andere Basen, wie Kaliumhydrid zur Deprotonierung, verwenden oder die Reaktion über die Temperatur steuern. Als Ergebnis aus der Reaktion mit Palladium entstand ein ungewöhnlicher, zweikerniger Komplex, bei dem die beiden Metallzentren über zwei Liganden verbrückt sind. Ein Palladiumatom ist zusätzlich von einem dritten Liganden über das Pyridin-N-Atom koordiniert. Das resultierende, komplizierte NMR-Spektrum des Palladiumkomplexes zeigt die entprechenden Signalsätze für den einfach und die beiden η^2 -gebundenen Liganden. Ein Singulett bei 5.93 ppm zeigt das an dieser Stelle zu erwartende Proton des nicht deprotonierten Liganden.



Schema 42: Darstellung von **10** mit deprotonierten Ap^{lpro}-H(**3**).

Abbildung 16 zeigt die Röntgenkristallstruktur vom zweikernigen Komplex **10** mit den beiden unterschiedlich koordinierten Palladiumatomen.



Abbildung 16: Molekülstruktur von **10**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Pd1-Pd2	2.429(4)	N3-Pd1-Pd2	86.82(10)
N2-Pd2	2.176(3)	N5-Pd1-Pd2	88.42(9)
N3-Pd1	2.001(4)	N4-Pd2-Pd1	87.56(9)
N4-Pd2	2.065(4)	N6-Pd2-Pd1	85.33(8)
N5-Pd1	2.015(3)	N2-Pd2-Pd1	169.93(8)
N6-Pd2	2.047(3)	N3-Pd1-N5	175.06(13)
		N6-Pd2-N4	172.67(12)
		N6-Pd2-N2	93.67(13)
		N4-Pd2-N2	93.64(13)
		N5-C13-N6	116.5(4)
		N3-C28-N4	117.7(4)

Palladiumzentrum ist annähernd guadratisch-planar Ein koordiniert (die Auslenkung aus der Ebene Pd1-Pd2-N2-N4 beträgt 0.1109 Å), wobei die Winkel 169.93(8) ° N4-Pd2-N6 172.67(12)° und Pd1-Pd2-N2 betragen. Drei Koordinationsstellen davon sind von Pyridin-N-Atomen besetzt und die vierte Stelle vom zweiten Palladium, welches zusätzlich nur noch von den beiden Amido-Stickstoffen umgeben ist, so dass sich annähernd ein Dreieck mit einer Winkelsumme von 350.3 ° ergibt. Der Winkel zwischen N3-Pd-N5 weicht um ca. 5 ° von der Linearität ab. Aus der Festkörperstruktur wird als weiterer interessanter Aspekt deutlich, dass die Palladiumatome formal in den Oxidationsstufen 0 und +2 vorliegen und demzufolge eine Reduktion am Palladium, wahrscheinlich durch das Lithiumamid stattgefunden hat. Der Abstand zwischen den gemischtvalenten Palladiumatomen beträgt 2.429 Å und ist damit einer der bisher kürzesten für amidoverknüpfte Palladiumverbindungen^[106]. Die Winkel zwischen dem Pyridin-N-Atom und dem Amido-N-Atom bei beiden η^2 -koordinierten Liganden sind mit 116.5 ° bzw. 117.5 ° gegenüber den einfach koordinierten (115.5 °) leicht aufgeweitet. Durch die Bildung stabiler Fünfringsysteme ist das System deshalb nicht in der typischen Weise stark gespannt.

Bei der Verwendung von [(dme)NiCl₂] für die Umsetzung von lithiiertem **3** findet eine langsame Umsetzung (Schema 43) statt. Das in der Reaktionsmischung suspendierte [(dme)NiCl₂] reagiert bei langsam ansteigender Temperatur von -20°C bis RT nach ca. 12 Stunden vollständig ab und die Reaktionslösung färbt sich dabei braun. Nach der Aufarbeitung entstehen in der Kälte in unpolaren Lösungsmitteln orange-gelbe Kristalle in Form länglicher Nadeln. Die Verbindung ist paramagnetisch, wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht (Schema 44) das Nickelzentrum ist demzufolge nicht quadratisch-planar koordiniert.



Schema 43: Darstellung von (Ap^{lpro})₂Ni (11).

Durch diese typische Verschiebung der Aromatensignale ins tiefe Feld und der teilweise sehr starken Verbreiterung, wie sie ähnlich auch bei den paramagnetischen Verbindungen **8** und **9** zu beobachten ist, ist eine genaue Interpretation der Daten nicht möglich.



Schema 44: ¹H-NMR-Spektrum von (Ap^{lpro})₂Ni (**11**).

Unter Miteinbeziehung der Ergebnisse aus der Elementaranalyse lässt sich aber auf das Vorhandensein von zwei Liganden und einem Nickelatom schließen. Ob sich ein einkerniger (Schema 43) oder verbrückter, zweikerniger Komplex gebildet hat, lässt sich aus den analytischen Daten nicht eindeutig herleiten.

3.6 Ruthenium-Aminopyridinato-Komplexe

Als eines der ersten Beispiele eines Ruthenium-Amidokomplexes wurde 1979 die Verbindung $[RuH(PPh_3)_2\{N(SiMe_3)_2\}]^{[107]}$ von Lappert *et al.* vorgestellt, die durch Transmetallierung dargestellt wurde (Schema 45).



Schema 45: Einer der ersten Amido-Rutheniumkomplexe.

Durch eine sterisch anspruchsvolle Umgebung am Ruthenium wird hier jedoch der nukleophile Angriff des Disilylamidoanteils an das Metallzentrum erschwert und dadurch beim Erhitzen HN(SiMe₃)₂ leicht quantitativ eliminiert.

Setzt man die Lithiumsalze der Liganden **1-3** mit [(cod)RuCl₂] um, so erhält man ausgehend von Ap^{fBu}(**1**-Li) durch Transmetallierung den zweikernigen, chlorverbrückten Komplex **12** (Schema 46). Bei der Reaktion mit Ap^{TMS}(**2**-Li) entsteht jedoch kein analoger Komplex, sondern der einkernige Komplex **13** ohne Chlor-Liganden, mit zwei Ap-Liganden. Ein mononuklearer Komplex **12** zeigt mehrere Signalsätze mit unterschiedlichen Intensitäten (Abbildung 17), was auf das Vorhandensein von zusätzlichen Isomeren dieser Verbindung in der Lösung zurückzuführen ist. Der Intensität der Signale entsprechend liegt neben dem Hauptisomer, welches das thermodynamisch günstige trans-Isomer sein sollte, zu ca. 40 % ein zweites und in geringen Spuren noch ein drittes (cis-)Isomer vor. Trans-Effekte könnten die Bildung des Hauptisomers begünstigen, von dem geeignete Kristalle isoliert und für die Kristallstrukturanalyse verwendet werden konnten (Abbildung 18).



Schema 46: Mögliche Konformationsisomere a) - c) von Verbindung 12 in Lösung.






Abbildung 18: Molekülstruktur von **12**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Ru1-N1	2.067(5)	Ru1-Cl2-Ru1A	100.58(6)
Ru1-N2	2.183(5)	Cl2-Ru1-Cl2A	79.42(6)
Ru1-Cl2	2.466(18)	N1-Ru1-N2	61.7(2)
Ru1-C1	2.173(6)	N1-C9-N2	107.9(5)
Ru1-C2	2.180(7)	C2-Ru1-N2	93.0(3)
		C1-Ru1-N2	87.4(3)
		N2-Ru1-C5	173.8(3)
		N2-Ru1-C6	147.0(2)
		C5-Ru1-Cl2	78.6(2)
		C6 Ru1 Cl2	114.20(19)

In beiden Komplexen ist der typische, gespannte Bindungsmodus der η^2 gebundenen Liganden zu beobachten. Dabei lässt sich die Koordinationssphäre um das Rutheniumzentrum am besten als verzerrt oktaedrisch beschreiben.



Schema 47: Umsetzung von 2 zu $[(Ap^{TMS})_2(cod)Ru]$ (13).



Abbildung 19: Molekülstruktur von **13**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
Ru1-N1	2.179(3)	N1-Ru1-N2	63.00(10)
Ru1-N2	2.071(3)	N1-C15-N2	110.2(3)
Ru1-N3	2.173(3)	N1-Ru1-N4	88.98(10)
Ru1-N4	2.082(3)	N2-Ru1-N3	89.34(10)
Ru1-C1	2.178(3)	N1-Ru1-C5	80.68(12)
Ru1-C2	2.190(3)	N2-Ru1-C6	95.36(12)
Ru1-C5	2.176(3)	C1-Ru1-C6	80.43(14)
Ru1-C6	2.189(3)	C5-Ru1-C6	37.05(13)

Die Verwendung von [RuCl₂Cymen] als Ausgangsverbindung, die zu Cymenkomplexen führen kann, ergibt nur geringe Ausbeuten. Nach zwei Tagen rühren bei Raumtemperatur bzw. leichten Erwärmen konnte nach anschließender Aufarbeitung nur geringe Umsätze beobachtet werden.

Die Reaktion von Ap^{lpro}-Li mit [(cod)RuCl₂] ergibt nach einer längeren Reaktionszeit von 36 Stunden einen dem Komplex **13** strukturell ähnlichen, monomeren Komplex **14** (Schema 48). Im ¹H-NMR sind zwei Signalsätze vom Ap-Liganden und ein Satz vom COD im Verhältnis 2:1 vorhanden. Das Vorhandensein von zwei Signalsätzen verdeutlich das aufgrund des sterischen Anspruchs der Isopropylgruppen keine freie Drehbarkeit um die C-N^{Amido} Achse besteht. Die Kristallisation gelang am besten aus Benzol, während aus anderen Lösungsmitteln wie THF oder Hexan nur mikrokristallines Material erhalten werden konnte.



Schema 48: Darstellung von [(Ap^{lpro})₂(cod)Ru] (14).

In allen Festkörperstrukturen der drei Rutheniumkomplexe ist das Ruthenium jeweils sechsfach, verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die gespannten N^{Amido}-Ru-N^{Pyridin} Winkel liegen zwischen 61.7 ° und 63.0 °. Die Ru-N Abstände liegen ebenfalls nahe beisammen (Ru-N^{Amido} ~ 2.17 Å). Nur der Abstand Ru-N^{Pyridin} bei **14** ist mit 2.13 Å aufgrund des sterischen Anspruchs der Isopropylgruppen etwas größer als bei **12** und **13**.



Abbildung 20: Molekülstruktur von **14**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

 Bindung	Abstand [Å]	Gruppe	Winkel [°]
 Ru1-N1	2.167(19)	N1-Ru1-N2	61.93(7)
Ru1-N2	2.130(2)	N1-C5-N2	109.4(2)
Ru1-C1	2.177(2)	N1-Ru1-N2A	92.52(7)
Ru1-C4	2.193(2)	N2-Ru1-N2A	82.08(11)
		N1-Ru1-N1A	147.16(11)

Eine Aktivierung der C-CI-Bindung durch die Rutheniumkomplexe, die anhand der Suzuki-Kreuzkupplung untersucht wurde, konnte nicht, bzw. nur in vernachlässigbaren Ausbeuten bei der Aktivierung der C-Br-Bindung gefunden werden.

4.0 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuartiger zweizähnig-gespannter Aminopyridinatokomplexe mit späten Übergangsmetallen. Als Ligandenvorläufer zur Stabilisierung dieser Komplexe wurden sterisch unterschiedlich substituierte 2-Aminopyridine dargestellt.

Als weiteres Hauptziel sollte die potentielle katalytische Aktivität solcher Komplexe anhand von Reaktivitätsstudien zur Aktivierung von C(sp²)-CI-Bindungen untersucht werden.

Zusammenfassung:

1. Die Ligandenvorstufen können durch palladium-katalysierte Aminierung von Bromarylen mit Aminen in guten Ausbeuten synthetisiert werden.



Die Synthese silylsubstituierter Aminopyridin-Liganden wie **2** erfolgt in hohen Ausbeuten, auch bei der Durchführung großer Ansätze im Multigrammmaßstab durch Transmetallierung des lithiierten Amins mit Trimethylsilylchlorid. Durch die Variation des Amins können Ligandvorstufen mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt werden. 2. In der deprotonierten Form eignen sich 2-Aminopyridine zur Stabilisierung später Übergangsmetalle und zeigen dabei eine starke Tendenz zur Bildung eines zweizähnig-gespannten Bindungsmodus.

Dabei können ungewöhnliche mono- oder dinucleare Komplexe entstehen, bei denen zwischen den beiden Metallzentren Wechselwirkungen bestehen, wie bei 4 mit einem Ni-Ni-Abstand (2.619 Å), der kleiner ist als der doppelte Van-der-Waals Abstand.



3. Mit **1** entsteht durch Temperatureffekte (bei Raumtemperatur) nach der Lithiierung bei der Reaktion mit [(dme)NiCl₂] eine sehr empfindliche, ungewöhnliche, bimetallische oxokubische Spezies **7** als Nebenprodukt durch Etherspaltung. Als Hauptprodukt bildet sich das Monomer **8**. Das Nickel bevorzugt hier höhere Koordinationszahlen als das Palladium in den entsprechenden Verbindungen. Durch zusätzliche einzähnige N-Donor-Liganden wie 4-*tert*-Butylpyridin können solche Ni(II)-Komplexe (**9**) stabilisiert werden.



4. Die Palladiumkomplexe 5 und 6 sind mit *t*Bu₂PCI bzw. Cy₂PCI in der Lage, die C-Br oder C-I-Bindung für die Kupplung mit Benzolboronsäure gut zu aktivieren. In moderatem Umfang gilt dies auch für die C-CI-Bindung. Die Nickelkomplexe 8 und 9 sind mit passenden Ko-Liganden zur Aktivierung der C-CI-Bindung fähig.

5. Der zweikernige Nickelkomplex **4** ist ein seltenes Beispiel eines aktiven Ni-Katalysators für die Kreuzkupplung von nichtaktivierten Chlorarylen mit Benzolboronsäure. Es können damit gute Ausbeuten erzielt werden, auch ohne die übliche, zusätzliche Unterstützung stabilisierender Phosphane.

Eintrag	Konz (4): [mol%]	Ausbeute a) ^{a)} [%]	Ausbeute b) ^{b)} [%]	Temperatur/ Lösungsmittel
4	0.5	6	9	100 °C / Dioxan
5	1	35	45	100 °C / Dioxan
6	1.5	52	65	100 °C / Dioxan
7	2	54	69	100 °C / Dioxan

Benzolboronsäure + ^{a)}*p*-Chlortoluol, ^{b)}3-Chlorpyridin, K₃PO₄.

Anhand von kinetischen Untersuchungen an der Modellreaktion konnten Vorschläge für den mechanistischen Verlauf dieser Reaktion unterbreitet werden.

6. Der empfindliche, zweikernige Palladiumkomplex **11** aus der Umsetzung von [(cod)PdCl₂] mit dem Lithiumsalz von **3** ist ein interessantes, ungewöhnliches Beispiel einer gemischtvalenten Palladiumspezies mit einem der kürzesten literaturbekannten Pd-Pd Abstand von 2.429 Å.



7. Aus den Liganden **1-3** lassen sich mit [(cod)RuCl₂] die in typischer Weise gespannten 2-Aminopyridinatokomplexe (**12-14**) in kristalliner Form darstellen.



Ausblick:

Die erweiterte Klasse an substituierten 2-Aminopyridinen als Preliganden und deren Fähigkeit, ungewöhnliche, gespannte ein- oder zweikernige Komplexe mit späten Übergangsmetallen ausbilden zu können zeigen, daß dieses bisher wenig erforschte Gebiet deutliches Potential beinhaltet.

Die gezeigte Reaktivität der M-N-Bindung eröffnet weitere Perspektiven für katalytische Studien, so sind z.B. die katalytischen Knüpfungen von C-N- oder C-C-Bindungen heute ein wichtiges Anwendungsgebiet in der Synthesechemie.

Reaktive Aminopyridinatokomplexe der späten ÜM können für weitere katalytische Untersuchungen, wie z.B. die Hydroaminierung oder die Olefinmetathese herangezogen werden. Sie könnten außerdem weiter umgesetzt und modifiziert werden, wie es z. B. für die Rutheniumkomplexe als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Carbenkomplexen in Anlehnung an die Grubbskatalysatoren denkbar ist.

5.0 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Synthese

Alle Arbeiten mit luft- und wasserempfindlichen Substanzen wurden unter Standard Schlenk Technik im Inertgasstrom oder in einer mit Schutzgas gefüllten Handschuhbox (Fa. M.Braun UNIlab) durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon 5.0 bzw. Stickstoff 5.0. Die Atmosphäre in der Handschuhbox wurde kontinuierlich umgewälzt und über einen Katalysator und einen Aktivkohlefilter geführt. Alle Reaktionsgefäße (Schlenkkolben) sind vor dem Gebrauch ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Inertgas gespült worden. Das Trocknen der Lösungsmittel Pentan, erfolgte nach Standardmethoden. Diethylether, Dioxan, Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über KOH vorgetrocknet und aufbewahrt. Anschließend konnten sie über Natrium im Argonstrom mit Benzophenon als Indikator destilliert werden. Dichlormethan und Chloroform wurden über P₄O₁₀ getrocknet im Argonstrom destilliert. Für NMR-Messungen verwendete, deuterierte Lösungsmittel wurden vorher über Molsieb 4 Å bzw. Natrium im Argonstrom destilliert und in der Handschuhbox aufbewahrt.

Die Basen für Kreuzkupplungsexperimente wurden vor dem Gebrauch 24 Stunden im Hochvakuum bei 130 °C getrocknet. *n*-Butyllithium wurde als 1.6 molare Lösung in Hexan eingesetzt.

NMR-Spektoskopie

Die Messungen der NMR-Spektren wurden hauptsächlich am Spektrometer Bruker ARX 250 durchgeführt. Die anderen Proben wurden am Varian Inova 400 vermessen. Die Spektren wurden in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser bei 298 K aufgenommen. Die Daten sind in ppm relativ zur Lage des Lösungsmittels angegeben. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils genannt.

74

Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Untersuchungen fand ein Agilent 6890N Network GC System mit FID (Flammenionisationsdetektor) Verwendung. Als Trennsäule wurde eine Standard HP-5 Säule (Agilent 19091J-413 HP-5 5 %) (5 % Phenyl Methyl Siloxan, Kapillare: 30.0 m × 320 µm × 0.25 µm nominal) verwendet. Zur Messung von mehreren Proben war am Gerät eine Agilent 7683 Series AutoSampler-Einheit angeschlossen. Als Trägergas wurde Helium mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 120 ml/min verwendet. Die Anfangstemperatur wurde auf 50 °C festgelegt, die Aufheizgeschwindigkeit betrug kontinuierlich 16 °C/min oder 8 °C/min bis 270 °C. Dies gilt für die katalytischen Untersuchungen.

Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA)

Die Kristallstrukturaufklärung wurden mit Hilfe eines STOE-IPDS I oder II mit einer Oxford Cryostream Tieftemperatur-Einheit durchgeführt. Die Strukturlösung und - verfeinerung erfolgte mittels Siemens SHELXTL PLUS^[108], SHELXL-97^[109], SIR 97^[110] und WinGX^[111].

Elementaranalyse

Zur quantitativen Bestimmung von C, H und N wurde ein elementar Vario EL III eingesetzt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Stuart Scientific Melting Point Apparatus SMP 3 bestimmt. Die Proben wurden dazu in der Handschuhbox in Schmelzkapillaren eingeschlossen.

Magnetische Messungen

Die temperaturabhängigen magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometer (Cryogenic Consultant Ltd S-600) durchgeführt. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, kristallinen Proben (mind. 15 mg) wurden leicht gemörsert und in Glaskapillaren (Θ = 3 mm) gefüllt, eine zusätzliche Kapillare (Θ = 2 mm) diente als Stempel zum verdichten und zusammenhalten der Proben. Durch Verschmelzen beider

Kapillaren wurden die Proben eingeschlossen und anschließend für die Messung in Plastikstrohhalmen arretiert. Die Daten wurden im Nullfeld (ZFC) in einem Feld von 0.0105 T aufgenommen. Der diamagnetische Anteil der Glaskapillaren ist vernachlässigbar klein. Der diamagnetische Anteil der Verbindungen wurde korrigiert (Palscal Korrektur). Gemessen wurde im Temperaturbereich von 5 bis 300 K.

5.2 Ligandensynthesen

Ap^{tBu}-H (1)

 $[Pd_2(dba)_3]$ (0.137 g, 0.15 mmol) (DBA = Dibenzylidenaceton) , BINAP (rac-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) (0.186 g, 0.3 mmol) und Natrium-*tert*-butoxide (1.4 g, 14.5 mmol) werden in einem ACE[®]-Druckrohr zusammengegeben und anschließend 10 ml Toluol zugeführt. Nun wird 2-Brom-4-methylpyridin (1.72 g, 1.12 ml, 10 mmol) und ein Überschuss *tert*-Butylamin (3.45 g, 5 ml, 21 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für zwei Tage bei 120 °C bei autogenem Druck gerührt. Die Reaktionsmischung kann nun auf Raumtemperatur abkühlen. Nach der Zugabe von 50 ml Wasser werden zu der Lösung 2 × 25 ml Ether hinzugegeben. Die beiden Phasen werden separiert, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet, bevor die Lösung nach dem Filtrieren im Vakuum vollständig eingeengt wird. Der dunkle, ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert (8 × 10⁻² bar, 85 °C) und man erhält **1** als farblose Flüssigkeit.

(1) (C₁₀H₁₆N₂), 164.05 g/mol

Ausbeute: 1.31 g (8.0 mmol), 80 %, farblose, etwas ölige Flüssigkeit

Elementaranalyse [%]:	ber.	C: 73.15	H: 9.75	N: 17.07
	gef.	C: 72.66	H: 9.88	N: 17.08

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 1.42 (s, 9 H, ^tBu), 1.92 (s, 3 H, CH₃), 3.99 (s, 1 H, NH), 5.80 (s, 1H), 6.21 (d, 1 H), 8.17 (d, 1 H).

 13 C-NMR (C₆D₆): δ = 21.61, 30.29, 51.57, 110.52, 114.57, 147.57, 148.8, 160.1.

Ap^{TMS}-H(2)^[65]

In 100 ml Diethylether werden 8.56 g (0.08 mol) 2-Amino-4-picolin suspendiert und vorsichtig mit 49.2 ml (0.08 mol) *n*-BuLi bei 0 °C versetzt. Die Mischung kann sich dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen und wird 90 min gerührt, wobei sie sich zunehmend trübt. Nun wird die Reaktionsmischung erneut auf 0 °C gekühlt und 11.6 ml (0.092 mol) Trimethylsilylchlorid hinzu gegeben. Anschließend lässt man die Mischung wieder langsam auf Raumtemperatur erwärmen und für weitere 12 h rühren. Die Reaktionsmischung wird nun filtriert und das gelbe Filtrat vollständig eingeengt und danach destilliert (9 × 10⁻² bar, 53 °C). Man erhält dabei **2** ohne Destillationsvorlauf.

(2)(C₉H₁₆N₂Si), 180.1 g/mol

Ausbeute: 12.5 g (0.069 mol), 87 %, farblose Flüssigkeit

Elementaranalyse [%]:	ber.	C: 59.96	H: 8.88	N: 15.54
	gef.	C: 59.30	H: 8.92	N: 15.64

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 0.36 (s, 9H, TMS), 1.89 (s, 3H, CH₃), 3.66 (s, 1H, NH), 5.83 (s, 1H, Ar-H), 6.24 (d, 1 H, Ar-H), 8.10 (d, 1H, Ar-H).

¹³*C-NMR* (C₆D₆): δ = 0.99 (TMS), 21.50 (CH₃), 111.24 (Ar-C, C4), 115.40 (Ar-C, C5), 148.40 (Ar-C, C3), 148.97 (Ar-C, C6) 161.31 (Ar-C, C2).

Ap^{lpro}-H(3)

 $[Pd_2(dba)_3],$ Dibenzylidenaceton), 208 mg (0.23 mmol), 1.3-(DBA = Bis(diphenylphosphino)propan (DBPP), 190 mg (0.46 mmol), Natrium-tert-butoxid, 1.55 g (16 mmol), 2,6-Diisopropylanilin, 2.82 g (15.9 mmol) und 1.3 ml (2.05 g, 11.6 mmol) 4-Methyl-2-brompyridin werden mit 12 ml Xylol im ACE[®]-Druckrohr zusammengegeben und bei autogenem Druck drei Tage bei 130 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann in Diethylether aufgenommen, mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend werden die Phasen separiert und die organische Phase filtriert. Nach Einengen der organischen Phase wird diese über eine kurze Säule mit Silica Gel noch einmal gesäubert. Als Laufmittel wird Hexan/Ethylacetat 5:1 verwendet. Das Eluat wird vollständig eingeengt und der orange Rückstand in wenig Pentan aufgenommen. Aus der Lösung fällt nach einigen Tagen bei - 25 °C ein nahezu farbloser, kristalliner Niederschlag aus.

(**3**)(C₁₈H₂₄N₂), 268.2 g/mol

Ausbeute: 2.39 g (8.93 mmol), 77 %

Schmelzpunkt: 86 °C

Elementaranalyse [%]: ber. C: 80.59 H: 8.96 N: 10.44 gef. C: 80.63 H: 9.10 N: 10.10

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 1.16 (d, 12 H, Ipro), 1.68 (s, 3 H, CH₃), 3.45 (m, 2 H, Ipro), 5.93 (s, 1 H, NH), 6.11 (d, 1 H, Ar-H), 6.32 (d, 1 H, Ar-H), 7.16 (d, 1 H, Ar-H), 7.88 (s, 1 H, Ar-H), 8.13 (d, 1 H, Ar-H), 8.48 (s, 1 H, Ar-H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 23.30 (-CH₃, Ipro), 28.86 (-CH₃), 29.51 (-CH, Ipro), 106.73, 115.32, 119.63, 123.82, 125.00, 132.98, 135.59, 148.83, 149.14, 149.62, 161.38.

5.3 Komplexsynthesen

(Ap^{TMS})₄Ni₂ (4)

Ap^{TMS}-H (**2**), 0.43 ml (0.36 g, 2 mmol) werden bei – 40 °C in 12 ml Diethylether gelöst und *n*-BuLi (1.25 ml Hexanlösung, 2 mmol) zugesetzt. Nach 20 min kann sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und es wird eine weitere Stunde gerührt. [(dme)NiCl₂], 0.219 g (1 mmol) wird in 12 ml THF suspendiert und bei - 30 °C zur Ligandenlösung gegeben. Es wird für vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt und die Lösung danach über Nacht in der Kühltruhe aufbewahrt (- 25 °C). Die Lösungsmittel werden nun bei - 25 bis - 30 °C im Vakuum abgezogen und der verbliebene Rückstand zweimal mit 15 ml Hexan extrahiert und filtriert. Die grüne Lösung wird konzentriert und bei - 25 °C

(**4**)(C₃₆H₆₀N₈Ni₂Si₄), 833.74 g/mol

Ausbeute: 0.220 g (0.264 mmol), 53 %

Schmelzpunkt: 126 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: [%]	ber.	C: 51.81	H: 7.19	N: 13.43
	gef.	C: 51.04	H: 7.27	N: 13.54

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 0.11 (s, 9 H, TMS), 1.30 (s, 9 H, TMS), 1.71 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (s, 3 H, CH₃), 5.33 (s, 1 H), 5.67 (d, 1 H), 5.87 (d, 1 H), 6.11 (s, 1 H), 7.18 (d, 1 H), 9.17 (d, 1 H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 2.67, 4.04, 21.08, 22.42, 108.9, 109.69, 111.07, 116.65, 142.55, 144.86, 149.36, 149.74, 170.27, 173.81.

RKSA:

Temperatur: 293(2) K, Wellenlänge: 0.71073 Å, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C_c , Gitterkonstanten: a = 20.122(4) Å, b = 11.952(2) Å, $\beta = 11.952(2)$ 113.96(3)°, c = 20.906(4) Å, Zellvolumen: 4594.6(15) Å³, Z: 4, Dichte (berechnet): 1.207 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.957 mm⁻¹, F(000): 1776, Kristallgröße: 0.5 x 0.4 x 0.2 mm³, Theta-Bereich: 2.03 bis 24.26°, Index-Bereich: - 22<=h<=23, -13<=k<=13, -13<=l<=23, Reflexe (gesammelt): 6669, unabhängige Reflexe: 4294 [R(int) = 0.0437], Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F^2 , Daten / Restriktionen / Parameter: 4294 / 2 / 451, Güte der Anpassung F²: 0.916, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0370, wR2 = 0.0785, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0490, wR2 0.0828, Absoluter Strukturparameter: = 0.17(2),Restelektronendichte: 0.228 und -0.662 e.Å⁻³.

(Ap^{TMS})₂Pd (5)^[65]

In 10 ml Diethylether werden 0.360 g (0.42 ml, 2 mmol) Ap^{TMS}-H(**2**) bei - 40 °C langsam mit 1.25 ml (1.6 M, 2 mmol) *n*-BuLi versetzt. Die Lösung rührt 20 min bei dieser Temperatur und kann sich dann auf Raumtemperatur erwärmen um zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur gerührt zu werden. [(cod)PdCl₂], 0.285 g (1 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und bei - 30 °C zu der ersten Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei rotbraun. Nachdem vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird die Mischung über Nacht bei - 25 °C gelagert und das Lösungsmittel bei - 25 °C im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, konzentriert und bei - 25 °C gelagert. Nach einigen Tagen bildet sich ein roter, kristalliner Niederschlag.

(5) C₁₈H₃₀N₄Pd Si₂, 464.4 g/mol

Ausbeute: 0.371 g (0.8 mmol), 80 %

Schmelzpunkt: 148 °C

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 0.34 (s, 9 H, TMS), 1.75 (s, 3 H, CH₃), 5.61 (d, 1 H, Ar-H), 5.77 (s, 1 H, Ar-H), 7.52 (d, 1 H, Ar-H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 2.90, 22.26, 109.11, 112.22, 144.41, 149.80, 177.12.

$(Ap^{tBu})_2Pd$ (6)

Zu einer Lösung von Ap^{tBu}-H (1), 0.47 ml (0.4 g, 2.44 mmol) in 12 ml Diethylether werden 1.53 ml *n*-BuLi (1.6 M, 2.44 mmol) bei - 40 °C langsam zugetropft. Es wird 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Kühlbad entfernt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird bei - 30 °C eine Suspension von 0.348 g [(cod)PdCl₂] (1.22 mmol) in 12 ml THF zu der Ligandlösung gegeben. Die Lösung wird drei Stunden gerührt und über Nacht bei - 25 °C gelagert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit 15 ml Hexan extrahiert. Die rotbraune Lösung wird filtriert und anschließend etwas eingeengt, so dass bei Raumtemperatur nach einigen Tagen rote Kristalle ausfallen.

(**6**)($C_{20}H_{30}N_4Pd$), 432.21 g/mol, +THF ($C_{24}H_{38}N_4OPd$), 504.21 g/mol (Material für EA)

Ausbeute: 0.338 g (0.67 mmol), 55 %

Schmelzpunkt: 118 °C

Elementaranalyse [%]: ber. C: 57.08 H: 7.58 N: 11.09 gef. C: 56.44 H: 7.51 N: 10.90

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 1.22 (s, 9H, ^tBu), 1.75 (s, 3 H, CH₃), 5.45 (d, 1 H), 5.73 (s, 1H), 7.40 (d, 1H).

 ^{13}C -NMR (C₆D₆): δ = 29.8, 31.7, 104.72, 108.72, 145.88, 148.95, 158.73.

RKSA:

Temperatur: 173(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P21/c, Gitterkonstanten: a = 7.800(5) Å, b = 14.659(5) Å, ß = 95.115(5)°, c = 8.861(5) Å, Zellvolumen: 1009.1(9) Å³, Z: 4, Dichte (berechnet): 1.425 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.929 mm⁻¹, F(000): 448, Kristallgröße: 0.41 x 0.18 x 0.14 mm³, Theta-Bereich: 2.62 bis 25.85°, Index-Bereich: -9<=h<=9, -17<=k<=17, -10<=l<=10, Reflexe (gesammelt): 11638, unabhängige Reflexe: 1937 [R(int) = 0.0521], Vollständigkeit bis zu Theta = 25.85°: 99.5 %, Absorptionskorrektur: Numerisch, max. und min. Transmission: 0.92 und 0.79, Verfeinerung: volle Matrix nach F^2 , Daten / Restriktionen / Parameter: 1937 / 0 / 115, Güte der Anpassung F^2 : 1.087, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0257, wR2 = 0.0683, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0287, wR2 = 0.0699, Restelektronendichte: 0.513 und - 0.700 e.Å⁻³.

(Ap^{tBu})₃LiNi₃O(OEt)₃THF (7) und (Ap^{tBu})₃Ni (8)

Ap^{tBu}-H (1), 0.51 ml (0.44 g, 2.7 mmol) wird in 12 ml Diethylether gelöst und bei - 40°C mit 1.7 ml *n*-BuLi (1.6 M, 2.7 mmol) langsam zugetropft. Nach 20 min Rühren bei dieser Temperatur kann die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und es wird eine weitere Stunde gerührt. Danach wird eine Suspension von 0.295 g, (1.35 mmol) [(dme)NiCl₂] in 12 ml THF bei - 30 °C hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei - 30 °C für drei Stunden gerührt und bei - 25 °C über Nacht gelagert. Dann wird die Lösung im Vakuum komplett eingeengt und der Rückstand mit zweimal 15 ml Hexan extrahiert. Die rotbraune Hexanphase wird filtriert und eingeengt und die Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Tagen sind gelbe (**7**) und rote (**8**) Kristalle zu beobachten, diese können manuell separiert werden.

(**7**) (C₄₀H₆₈LiN₆Ni₃O₅), 895.12 g/mol Ausbeute: 0.090 g (11 mmol), 24 %

RKSA:

Temperatur: 173(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1, Gitterkonstanten: a = 12.225(5) Å, $\alpha = 95.200(5)^{\circ}$, b = 12.699(5) Å, ß = 90.140(5)°, c = 16.029(5) Å, $\gamma = 108.790(5)^{\circ}$, Zellvolumen: 2344.8(15) Å³, Z: 2, Dichte (berechnet): 1.271 mg/m³, Absorption coefficient: 1.236 mm⁻¹, F(000): 956, Kristallgröße: 0.13 x 0.12 x 0.11 mm³, Theta-Bereich: 1.28 bis 25.88°, Index-Bereich: -14<=h<=14, -15<=k<=15, -19<=l<=19, Reflexe (gesammelt): 30247, unabhängige Reflexe: 9058 [R(int) = 0.1185], Vollständigkeit bis zu Theta = 25.88°: 99.5 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F², Daten / Restriktionen / Parameter: 9058 / 0 / 500, Güte der Anpassung F²: 0.959, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0559, wR2 = 0.1327, R- Werte (alle Daten): R1 = 0.1350, wR2 = 0.1492, Restelektronendichte: 0.334 und - 0.351 e.Å⁻³.

(**8**) (C₃₀H₄₆N₆Ni), 548.69 g/mol

Ausbeute: 0.246 g (0.44 mmol), 33 %

Schmelzpunkt: 121-130 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse [%]:	ber.	C: 65.58	H: 8.44	N: 15.30
	gef.	C: 65.28	H: 8.51	N: 14.88

¹*H-NMR* (C₆D₆) (paramagnetisch): δ = 0.53 (s, b), 0.86 (s), 1.21 (s), 1.37 (s), 2.07 (s), 2.74 (s, br), 9.48 (s), 45.89 (br), 76.20 (s, br), 97.84 (s), 104.69 (s). *RKSA:*

Temperatur: 173(2) K, Wellenlänge: 0.71073 Å, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C2/c, Gitterkonstanten: a = 22.878(5) Å, b = 18.224(4) Å, ß = 119.01(3)°, c = 17.034(3) Å, Zellvolumen: 6211(2) Å³, Z: 16, Dichte (berechnet): 1.175 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.652 mm⁻¹, F(000): 2368, Kristallgröße: 0.31 x 0.22 x 0.16 mm³, Theta-Bereich: 1.51 bis 26.23°, Index-Bereich: -28<=h<=28, -22<=k<=22, -21<=l<=21, Reflexe (gesammelt): 42457, unabhängige Reflexe: 6168 [R(int) = 0.0693], Vollständigkeit bis zu Theta Theta= 26.23°: 98.8 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F², Daten / Restriktionen / Parameter: 6168 / 0 / 338, Güte der Anpassung F²: 1.033, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0385, wR2 = 0.0906, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0591, wR2 = 0.0983, Restelektronendichte: 0.334 und -0.376 e.Å⁻³.

$(Ap^{tBu})_2(^{tBu}Py)_2Ni$ (9)

Unter Rühren gibt man bei - 40 °C zu 0,6 ml (0.522 g, 3.18 mmol) Ap^{tBu}-H (**1**) in 7 ml Diethylether langsam 2.0 ml *n*-BuLi (1.6 M, 3.2 mmol). Die Ligandlösung kann sich dann auf Raumtemperatur erwärmen, nachdem das Kühlbad nach 20 min entfernt wird. Nach weiteren 90 min Rühren wird eine Suspension von 0.349 g (1.59 mmol) [(dme)NiCl₂] in 8 ml THF und 0.29 ml (3.2 mmol) 4-*tert*-Butylpyridin zu der Ligandlösung bei - 30 °C hinzugegeben. Eine langsame Farbänderung zu rotbraun ist dabei zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird solange bei dieser Temperatur gerührt, bis alle Ausgangssubstanzen in Lösung gegangen sind. Danach wird die Mischung über Nacht bei - 25 °C gelagert und im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum bei - 25 °C entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und ergibt eine rote Lösung. Eine Aufkonzentration der Hexanlösung gibt nach ein bis zwei Tagen bei Raumtemperatur grüne Kristalle.

(**9**) (C₃₈H₅₆N₆Ni), 654.72 g/mol

Ausbeute: 0.426 g (0.65 mmol), 41 %

Schmelzpunkt: 140-152 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: [%] ber. C: 69.65 H: 8.55 N: 12.83 gef. C: 69.05 H: 8.77 N: 12.32

¹*H-NMR* (C₆D₆) (paramagnetisch): δ = 3.77 (s, b), 5.21 (s, b), 19.65 (s, b), 43.48 (s, sb), 58.48 (s, sb), 68.4 (s, sb), 93.14 (s, sb). *RKSA:*

Temperatur: 193(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1, Gitterkonstanten: a = 11.380(5) Å: α = 88.010(5)°, b = 12.902(5) Å, ß = 78.760(5)°, c = 13.206(5) Å, γ = 72.870(5)°, Zellvolumen: 1816.9(13) Å³, Z: 2, Dichte (berechnet): 1.198 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.568 mm⁻¹, F(000): 708, Kristallgröße: 0.6 x 0.4 x 0.2 mm³, Theta-Bereich: 1.65 bis 25.66°, Index-Bereich: -13<=h<=13, -15<=k<=14, -13<=l<=15, Reflexe (gesammelt): 6551, unabhängige Reflexe: 4942 [R(int) = 0.0263], Vollständigkeit bis zu Theta = 25.66°: 71.7 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F², Daten / Restriktionen / Parameter: 4942 / 0 / 406, Güte der Anpassung F²: 1.040, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0384, wR2 = 0.0993, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0450, wR2 = 0.1027, Restelektronendichte: 0.378 und -0.353 e.Å.⁻³.

$(Ap^{Ipro})_2(Ap^{Ipro}-H)Pd_2$ (10)

Ap^{lpro}-H (**3**), 495 mg (1.84 mmol) werden in 8 ml Diethylether gelöst und bei - 40 °C mit 0.76 ml *n*-BuLi (1.6 M, 1.22 mmol) versetzt. Die Lösung kann sich dann auf Raumtemperatur erwärmen und wird für zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung erneut gekühlt (- 30 °C) und zu einer Suspension von 350 mg (1.22 mmol) [(cod)PdCl₂] in 10 ml THF gegeben. Die Lösung färbt sich dabei sofort blutrot. Nach drei Stunden Rühren bei dieser Temperatur wird die

Reaktionsmischung bei - 25 °C über Nacht gelagert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird konzentriert und ergibt bei Raumtemperatur nach einigen Tagen **10** in Form brauner Prismen.

(**10**) ($C_{54}H_{70}N_6Pd_2$), 1050.04 g/mol, + 2 Benzol-d⁶ ($C_{66}H_{70}D_{12}N_6Pd_2$), 1182.56 g/mol.

Ausbeute: 0.223 g (0.189 mmol), 37 %

Schmelzpunkt: 101 °C

Elementaranalyse: [%] ber. C: 66.93 H: 8.00 N: 7.10 gef. C: 66.40 H: 7.58 N: 6.89

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 0.93 (d, 12 H, CH₃-^{*i*}Pro), (m, 24 H, CH₃-^{*i*}Pro), 1.75 (s, 6 H, CH₃), 2.25 (s, 3 H, CH₃), 3.06 (m, 2 H,CH-^{*i*}Pro), 3.65 (m, 6 H,CH₃-^{*i*}Pro), 5.00 (s, 1 H, Ar-H), 5.35 (d, 2 H, Ar-H), 5.95 (s, 1 H, N-H), 6.36 (d, 2 H, Ar-H), 6.66 (d, 1 H, Ar-H), 6.98 (m, 4 H, Ar-H), 7.29 (d, 2 H, Ar-H), 7.43 (d, 1 H, Ar-H), 8.44 (d, 2 H, Ar-H), 8.94 (s, 1 H, Ar-H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 21.77, 23.62, 23.77, 24.23, 24.39, 25.17, 29.36, 109.83, 116.96, 124.12, 124.37, 124.93, 125.11, 129.35, 133.30, 148.26, 148.36, 150.31, 152.17, 159.25.

RKSA:

Temperatur: 193(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P21/n, Gitterkonstanten: a = 13.1670(10) Å, b = 26.307(2) Å, ß = 92.297(5)°, c = 15.5220(10) Å, Zellvolumen: 5372.3(7) Å³, Z: 4, Dichte (berechnet): 1.298 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.710 mm⁻¹, F(000): 2194, Kristallgröße: 0.81 x 0.78 x 0.40 mm³, Theta-Bereich: 1.52 bis 25.89°, Index-Bereich: -16<=h<=16, 0<=k<=32, 0<=l<=19, Reflexe (gesammelt): 10044, unabhängige Reflexe: 10044, Vollständigkeit bis zu Theta = 25.89°: 96.3 %, Absorptionskorrektur: Numerisch, max. und min. Transmission: 0.78 und 0.63, Verfeinerung: volle Matrix nach F2, Daten / Restriktionen / Parameter: 10044 / 0 / 575, Güte der Anpassung F²: 1.004

R-Werte [l>2sigma(l)]: R1 = 0.0413, wR2 = 0.1262, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0571, wR2 = 0.1338, Restelektronendichte: 0.560 und -1.073 e.Å⁻³.

84

(Ap^{lpro})₂Ni (11)

In 8 ml Diethylether werden 0.38 g (1.42 mmol) Ap^{lpro}-H (**3**) gelöst und bei - 40 °C langsam mit 0.89 ml (1.42 mmol) *n*-BuLi lithiiert. Die Lösung kann nach 20 min langsam auf Raumtemperatur erwärmen. In 8 ml THF werden 156 mg (0.71 mmol) [(dme)NiCl₂] suspendiert und bei - 30 °C zu der Ligandlösung gegeben. Bei dieser Temperatur wird solange gerührt, bis sich alles [(dme)NiCl₂] gelöst hat (Zwischenzeitlich kann sich die Temperatur bis 0 °C erhöhen). Danach wird das Gemisch über Nacht bei - 25 °C gelagert. Nun wird das Gemisch vollständig eingeengt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Einengen der Lösung und Lagerung in der Kühltruhe bildet sich nach einigen Tagen gelb-oranges, kristallines Material.

(11)(C₃₆H₄₆N₄Ni), 592,31

Ausbeute: 0.343 g (0.41 mmol), 58 %

Schmelzpunkt: 143 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse [%]:	ber.	C: 72.86	H: 7.83	N: 9.42
	gef.	C: 73.04	H: 8.60	N: 8.86

¹*H-NMR* (C₆D₆) (paramagnetisch): $\delta = 0.86-3.65$ (m, b), 4.86 (s), 10.13 (s, b), 18.80 (s, sb), 25.90 (s, b), 31.54 (s), 48.70 (s), 57.5 (s, sb), 59.57 (s, b).

(Ap^{tBu})₂(COD)₂Cl₂Ru₂ (12)

Ap^{tBu}-H (1), 0.41 g (2.5 mmol) werden in 12 ml Diethylether gelöst und bei - 40 °C mit 1.56 ml *n*-BuLi (1.6 M, 2.5 mmol) versetzt. Nach 20 min Rühren bei dieser Temperatur wird zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend eine Suspension von 700 mg (2.5 mmol) [(cod)RuCl₂] in 12 ml THF bei -30 °C zugegeben. Es wird zwölf Stunden bei - 20 bis - 30 °C gerührt bis das Ausgangsmaterial komplett gelöst ist. Danach wird die Lösung vollständig eingeengt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die rotbraune Hexanlösung wird etwas eingeengt und im Kühlschrank aufbewahrt, bis rotbraune Kristalle ausgefallen sind (rotbraune Prismen).

 $\textbf{(12)} \ (C_{36}H_{54}Cl_2N_4Ru_2), \ 815.04 \ g/mol$

Ausbeute: 0.920 g (1.13 mmol), 45 %

Schmelzpunkt: 110 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: [%]	ber.	C: 53.00	H: 6.67	N: 6.87
	gef.	C: 52.86	H: 7.91	N: 6.38

¹*H-NMR* (C₆D₆): $\delta = 1.15$ (s, 9 H, *tert*-Bu, (12a)), 1.31 (s, *tert*-Bu, (12c)), 1.50 (s, 9 H, *tert*-Bu, (12b)), 1.64 (s, (COD, (12a)), 1.87 (s, COD, (12c)), 1.88 (s, CH₃, (12a)) 2.05 (s, CH₃ (12c)), 1.97 (s, CH3, (12b)), 2.5 - 2.1 (m, COD), 3.30 - 3.10 (m, COD), 3.10 - 3.25 (COD), 3.25 - 3.40 (COD), 3.50 - 3.65 (COD), 3.70 - 3.80 (COD), 4.20 - 4.00 (COD), 4.5 - 4.4 (COD), 4.75 - 4.6 (COD).

 73 *C-NMR* (C₆D₆): δ = 21.58, 22.15, 22.45, 22.71, 22.85, 30.29, 30.95, 31.66, 31.88, 34.97, 48.01, 51.56, 62.28, 109.17, 113.31, 114.48, 120.67, 144.29, 147.85, 148.16, 159.60.

RKSA:

Temperatur: 193(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: Pbca, Gitterkonstanten: a = 15.511(5) Å, b = 11.862(5) Å, c = 15.511(5)18.753(5) Å, Zellvolumen: 3450(2) Å³, Z: 8, Dichte (berechnet): 1.571 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 1.062 mm⁻¹, F(000): 1680, Kristallgröße: 0.11 x 0.06 x 0.04 mm³, Theta-Bereich: 2.17 bis 26.20°, Index-Bereich: -19<=h<=19, -14<=k<=14, -23<=l<=23, Reflexe (gesammelt): 44646, unabhängige Reflexe: 3437 [R(int) = 0.1875], Vollständigkeit bis zu Theta = 26.20°: 99.0 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F², Daten / Restriktionen / Parameter: 3437 / 0 / 199, Güte der Anpassung F²: 1.133, R-Werte [l>2sigma(l)]: R1 = 0.0633, wR2 0.0990, R-Werte Daten): R1 = 0.1079, wR2 = = (alle 0.1097. Restelektronendichte: 0.600 und -0.685 e.Å-3.

(Ap^{TMS})₂(COD)Ru (13)

In 8 ml Diethylether werden 0.400 g (2.2 mmol) Ap^{TMS}-H (**2**) mit 1.35 ml (2.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M) bei – 40 °C lithiiert. Die Lösung kann sich nach 20 min auf Raumtemperatur erwärmen und wird noch zwei Stunden weitergerührt. [(COD)RuCl₂], 308 mg (1.1 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und bei - 30 °C zu der ersten Lösung gegeben. Bei dieser Temperatur wird sechs Stunden gerührt und das Gemisch über Nacht bei - 25 °C gelagert. Nun wird das Lösungsmittel im Vakuum komplett entfernt und der braune Rückstand mit Hexan extrahiert. Aus der gelb-braunen Lösung kann nach dem Aufkonzentrieren und der

Lagerung bei - 25 °C nach einigen Tagen gelbes kristallines Material gewonnen werden.

(**13**) (C₂₆H₄₂N₄Ru Si₂), 567.23 g/mol

Ausbeute: 0.380 g (0.67 mmol), 61 %

Schmelzpunkt: 124 °C

Elementaranalyse [%]:	ber.	C: 55.00	H: 7.45	N: 9.87
	gef.	C: 54.83	H: 8.08	N: 10.21

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 0.59 (s, 18 H, TMS), 1.80 (s, 6 H, CH₃), 2.48 - 2.18 (m, 4 H, COD), 2.71 - 2.67 (m, 2 H, COD), 3.30 - 3.22 (m, 2 H, COD), 3.30 - 3.20 (m, 2 H, COD), 4.24 - 4.21 (m, 2 H, COD), 5.77 (d, 2 H, Ar-H), 5.59 (s, 2 H, Ar-H), 7.62 (d, 2 H, Ar-H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 2.94, 15.73, 22.19, 30.90, 35.43, 80.63, 92.12, 110.86, (110.93), 145.75, 146.43, 173.94.

RKSA:

Temperatur: 193(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: C2/c, Gitterkonstanten: a = 16.399(5) Å, b = 16.138(5) Å, ß = 96.735(5)°, c = 21.349(5) Å, Zellvolumen: 5611(3) Å³, Z: 4, Dichte (berechnet): 1.345 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.665 mm⁻¹, F(000): 2384, Kristallgröße: 0.15 x 0.05 x 0.05 mm³, Theta-Bereich: 1.78 bis 26.22°, Index-Bereich: -20<=h<=20, -19<=k<=20, -26<=l<=26, Reflexe (gesammelt): 37728, unabhängige Reflexe: 5568 [R(int) = 0.0975], Vollständigkeit bis zu Theta = 26.22°: 98.5 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: volle Matrix nach F², Daten / Restriktionen / Parameter: 5568 / 0 / 298, Güte der Anpassung F²: 1.060, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0340, wR2 = 0.0831, R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0511, wR2 = 0.0967, Restelektronendichte: 0.452 und -0.690 e.Å⁻³.

(Ap^{lpro})₂(COD)Ru (14)

Zu einer Lösung von Ap^{lpro}-H (**3**), 0.302 g (1.12 mmol) in 10 ml Diethylether werden 0.7 ml *n*-BuLi (1.6 M, 1.22 mmol) bei - 40 °C langsam zugetropft. Nach 20 min Rühren bei dieser Temperatur wird das Kühlbad entfernt und für zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird bei - 30 °C eine Suspension von 0.156 g [(cod)RuCl₂] (0.56 mmol) in 8 ml THF zur der Ligandlösung gegeben. Die braune Lösung wird fünf Stunden gerührt und über Nacht bei - 25 °C gelagert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit 15 ml Hexan extrahiert. Die rotbraune Lösung wird filtriert, eingeengt, mit Hexan gewaschen und in wenig Benzol aufgenommen, so dass bei Raumtemperatur nach einigen Tagen rote Kristalle ausfallen.

(14) (C₄₄H₅₈N₄Ru×C₆H₆), 822.37 g/mol

Ausbeute: 0.214 g (0.26 mmol), 47 %

Schmelzpunkt: 135 °C

Elementaranalyse: [%] ber. C: 73.05 H: 7.85 N: 6.81 gef. C: 73.20 H: 8.35 N: 6.89

¹*H-NMR* (C₆D₆): δ = 1.05 (d, 6 H, CH₃-^{*i*}Pro), 1.55 (d, 6 H, CH₃-^{*i*}Pro), 1,31 (d, 6 H, CH₃-^{*i*}Pro), 1.38 (d, 8 H, CH₃-^{*i*}Pro, COD), 1.66 (s, 6 H, CH₃), 1.91-1.71 (m, 8 H, COD), 3.35-3.25 (m, 2 H, CH-^{*i*}Pro), 4.31-4.26 (m, 2 H, CH-^{*i*}Pro), 4.46-4.34 (m, 2 H, COD), 5.06-5.00 (m, 2 H, COD), 5.70 (s, 2H, Ar-H), 5.73 (s, 2 H, Ar-H), 7.24-7.13 (m, 6 H, Ar-H), 7.83 (d, 2 H, Ar-H).

¹³*C*-*NMR* (C₆D₆): δ = 23.06, 25.44, 26.54, 28.20, 28.90, 29.40, 29.99, 31.92, 82.61, 85.77, 107.68, 109.84, 124.32, 125.85, 127.15, 128.37, 129.14, 145.34, 146.85, 147.12, 148.23.

RKSA:

Temperatur: 193(2) K, Wellenlänge: 0.71069 Å, Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: Pbcn, Gitterkonstanten: a = 19.2860(10) Å, b = 19.7350(10) Å, c = 13.9830(10) Å, Zellvolumen: 5322.1(5) Å³, Z: 8 Dichte (berechnet): 1.221 mg/m³, Absorptionskoeffizient: 0.337 mm⁻¹ F(000): 2080, Krisallgröße: 0.3 x 0.2 x 0.2 mm³, Theta-Bereich: 1.48 bis 25.84°. Index-Bereich: -23<=h<=23, -24<=k<=24, -17<=l<=17, Reflexe (gesammelt): 66195, unabhängige Reflexe: 5045 [R(int) = 0.0547], Vollständigkeit bis zu Theta = 25.84°: 98.1 %, Absorptionskorrektur: Nein, Verfeinerung: Volle Matrix nach F² Daten / Restriktionen / Parameter: 5045 / 0 / 303, Güte der Anpassung F²: 1.105, R-Werte [I>2sigma(I)]: R1 = 0.0425, wR2 = 0.0916 R-Werte (alle Daten): R1 = 0.0600, wR2 = 0.0981, Restelektronendichte: 0.523 und -0.581 e.Å⁻³

5.4 Katalytische Studien

5.4.1 Screeningversuche

Für Durchführung Kreuzkupplungsexperimente die der Suzuki wurden standardmäßig Parallelappaturen verwendet, die jeweils zwei Reihen von jeweils miteinander verbundenen Reagenzgläsern beinhalten, die mittels sechs Schlenkhahn auch außerhalb der Handschuhbox unter Schutzgas befüllbar sind (Bild 1). Meist wurden die Gläser in der Handschuhbox mit der gegebenen Base, der Boronsäure, dem Substrat und zuletzt mit dem Metallkomplex (Katalysator) befüllt, konnten aber auch außerhalb der Box im Argongegenstrom befüllt werden. In der Regel wurden aus den entsprechenden Substraten Stammlösungen hergestellt. Die Base wurde vor der Verwendung mindestens 24 h bei 130 °C im Vakuum getrocknet. Nach dem Befüllen in der Box wurden die Gläser in speziellen exakt beheizbaren und mit einer Temperaturregelung ausgestatteten Aluminiumblöcken auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Reaktionsgefäße konnten innerhalb der Aluminiumblöcke mit üblichen Standard-Laborrührern gerührt werden. Zur Quantifizierung der Umsätze wurde ein interner Standard zugegeben (n-Dodecan). Um die Reaktionen zu beenden wurde den Reaktionsgefäßen Wasser zum quenchen und zum Lösen der restlichen Base zugefügt. Die Lösungen konnten dann auf Raumtemperatur abkühlen und wurden mit Diethylether extrahiert, die entstehenden Phasen getrennt und die organische Phase im Gaschromatographen gemessen. Zur Berechnung der GC-Ausbeute des Kupplungsproduktes wurde vorher ein entsprechender Flächenkorrekturfaktur bestimmt, da unterschiedliche Moleküle bei der Verbrennung auch eine unterschiedliche Zahl an Ionen produzieren. Deshalb kann eine Quantifizierung nicht direkt aus den Chromatogrammen ohne die Zugabe eines internen Standards vorgenommen werden. Die Intensität der Signale hängt neben der Art und Struktur der Moleküle auch von der An- oder Abwesenheit von Heteroatomen wie z.B. Halogenen ab. Um den Faktor zu ermitteln wurde kommerziell erworbenes Produkt mit der gleichen Molmenge des Standards gemessen und aus der Differenz der Flächen der Korrekturfaktor bestimmt. Mit diesem Wert konnte nun die Menge des jeweiligen Produktes nach folgender Formel ermittelt werden:

89

$$m_i = f_i \cdot \frac{F_i}{F_{Sd}} \cdot m_{Sd}$$

- m_i: Menge der zu bestimmenden Substanz
- f_i: Flächenkorrekturfaktor
- F_i: Signalfläche der zu bestimmenden Substanz
- F_{Sd}: Signalfläche des internen Standards (Dodecan)
- m_{Sd}: eingewogene Menge des Standards



Bild 1: Parallelapparatur mit Temperaturregelung

5.4.2 Kinetische Untersuchungen

Für die kinetischen Untersuchungen wurde jeweils ein 100 ml Schlenkkolben mit 4.8 mmol Base, 4.0 mmol Arylhalogenid, 4.8 mmol Boronsäure in 23 ml Dioxan und dem internen Standard (*n*-Dodecan) befüllt. Zum Schluss wurde die entsprechende Menge Katalysator zugegeben und die Reaktionsmischung im vorgeheizten Ölbad mit Kontaktthermometer auf 100 °C erhitzt und gerührt. Nun konnten zu den gewünschten Zeiten Proben aus der Mischung entnommen werden. Dazu diente eine Metallkanüle, an deren Ende ein flexibler PE-Schlauch

angebracht war; diese wurde mit Hilfe eines Septums am Schlenkkolben fixiert. Jeweils ca. 0.20 ml der Reaktionsmischung wurden entnommen und direkt in Wasser aufgenommen, um die Reaktion zu quenchen. Anschließend wurde die Lösung mit Diethylether extrahiert und die organische Phase am Gaschromatographen gemessen.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Homokupplung von Benzolboronsäure wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt, nur dass hier entprechend kein Arylhalogenid zugegeben wurde.

Die Simulationsrechnungen der kinetischen Studien wurden nach der Runge-Kutta 4 Methode durchgeführt^[112]. Für die Berechnungen sind die Daten aus den kinetischen Untersuchungen verwendet worden. Bei diesem Einschrittverfahren werden zur Berechnung einer numerischen, näherungsweisen Lösung die Differenzialquotienten als Differenzenquotienten eingesetzt.

6.0 Literaturverzeichnis

- ^[1] a) H. Bürger, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 519. b) H. Bürger, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 577.
- ^[2] a) U. Wannagath, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 173. b) U. Wannagath, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 377.
- ^[3] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Mailik, R. Moseler, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 253.
- ^[4] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem. Library* **1976**, *2*, 13.
- ^[5] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039. b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125. c) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforschung (Teil B)* **1952**, 377.
- ^[6] R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 468.
- ^[7] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastrava; "*Metal and Metalloid Amides*", Ellis Horwood, Chichester, **1980**, 465.
- [8] a) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* 1989, 95, 1. b) M.
 D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 3592, c) M. D.
 Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, A. S. Secco, J. Trotter, *Organometallics* 1982, 1, 918.
- ^[9] a) R. Dortha, P. Egli, F. Züricher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857. b) D. D. Vander Lende, K. A. Abbound, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5319.
- ^[10] a) B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584. b) R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782. c) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7563. d) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4338. e) H. Hope, M. M. Olmstead, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 712.
- ^[11] a) M. Oberthür, Dissertation, Universität Rostock, **1997**. b) G. Hillebrand, Dissertation, Universität Rostock, **1998**, c) H. Noss, Dissertation, Universität Rostock, **1999**.

- [12] a) O. Krizanovic, M. Sabat, R. Beyerle-Phnür B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5538. b) J. H. K. Yip, R. Feng, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3586.
- ^[13] N. Al Obaidi, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. Mc Cleverty, K. Paxton, *J. Chem. Soc. Datlon Trans.* **1987**, 1063.
- ^[14] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, *37*, 832.
- ^[15] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *Inorg. Chim. Acta*. **1984**, *86*, 5.
- a) R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics* 1996, *15*, 1071. b) H.
 Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 6742.
 c) A. Spannenberg, P. Arndt, M.Oberthür, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, *623*, 389. d) A. Spannenberg, H. Fuhrmann, P. Arndt, W. Baumann, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, *37*, 3363.
- ^[17] R. Kempe, P. Arndt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2644.
- ^[18] R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 791.7
- ^[19] D. R. Liu, P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 36.
- ^[20] T. Schareina, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1521.
- ^[21] siehe dazu die unter 46 b) zitierte Literatur.
- [22] H. Gao, W. Guo, F. Bao, G. Gui, J. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, Organometallics 2004, 23, 6273.
- ^[23] L.-C. Liang, J.-M. Lin, C-H. Hung, *Organometallics* **2003**, *22*, 3007.
- M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, Science 1997, 275, 1445.
- [25] a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, D. J. Berg, S. J. Rettig, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 845. b) M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2839.
- ^[26] M.-H. Hui, L.-C. Liang, *Organometallics* **2004**, *23*, 2813.
- ^[27] siehe auch: L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, *23*, 326.
- ^[28] J. Cámpora, P. Palma, D. del Rio, M. M. Conejo, E. Alvarez, *Organometallics* **2004**, *23*, 5653.
- ^[29] J. Cámpora, I. Matas, P. Palma, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2005**, *24*, 2827.
- ^[30] D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4623.

Literaturverzeichnis

- ^[31] J. Vicente, J.-A. Abad, J. López-Serrano, P. G. Jones, C. Nájera, L. Botella-Segura, *Organometallics* **2005**, *24*, 5044.
- ^[32] L.-C. Liang, P. S. Chien, M.-H. Huang, *Organometallics* **2005**, *24*, 353.
- ^[33] M. Yamashita, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344.
- ^[34] J. A. Casares, P. Espinet, G. Salas, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4844.
- ^[35] A. Tarassoli, S. J. Moafi, *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, 6, 423.
- ^[36] siehe die unter 1 zitierte Literatur.
- ^[37] A. Panda, M. Stender, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Polyhedron* **2003**, *22*, 67.
- ^[38] H. K. Lee, C. H. Lam, S.-L. Li, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4691.
- ^[39] D. J. Fox, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8984.
- ^[40] D. J. Fox, R. G. Bergmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 1656.
- ^[41] K. N. Jayaprakash, T. B. Gunnoe, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6481.
- [42] a) J. M. Boncella, T. M. Eve, B. Rickman, K. A. Abboud, *Polyhedron* 1998, 17, 725. b) F. L. Joslin, M. P. Johnson, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Organometallics* 1991, 10, 2781. c) H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1444.
- ^[43] K. N. Jayaprakash, A. M. Gillepsie, T. B. Gunnoe, D. P. White, *Chem. Comm.* **2002**, 372.
- [44] a) T. Koike, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 37. b) M. Watanabe, K. Murata, T. Ikaryiya, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7508.
- [45] a) H. Wang, M. Watanabe, T. Ikariya, *Tetrahedron Letters*, **2005**, *46*, 963.
 b) N. Watanabe, A. Ikagawa, H. Wang, K. Murata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11148.
- [^{46]} a) S. Takemoto, T. Kobayashi, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10802. b) S. Takemoto, S. Oshio, T. Kobayashi, H. Matsuzaka, M. Hoshi, H. Okimura, M. Yamashita, H. Miyasaka, T. Ishii, M. Yamashita, *Organometallics* 2004, 23, 5587.

- [47] a) J. T. Gupton, J. P. Idoux, G. Baker, C. Colon, A. D. Crews, C. D. Jurss, R. C. Rampi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2933.
 b) E. B. Pedersen, D. Carlsen, *Synthesis* **1978**, 844. c) K. M. Patel, J. T. Sparrow, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 251. d) H. Vorbruggen, *Synthesis* **1973**, 301.
- ^[48] M. Kosugi, M. Kameyama, M. Sano, T. Migata, *Chem. Lett.* **1983**, 927.
- ^[49] a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969. b) A.
 S. Guram, R. R. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348.
- ^[50] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240.
- ^[51] J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046.
- ^[52] J. F. Hartwig, *Synlett*, **1996**, 329.
- ^[53] a) U. Dämmgen, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 173. b) H.
 Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *124*, 279. c) D. J. Brauer, H.
 Bürger, K. Wiegel, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 215.
- ^[54] D.P. Phillion, R. Neubauer, S. S. Andrew, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1610.
- [^{55]} a) R. Kempe, S. Brenner, P. Arndt, *Organometallics* 1996, *15*, 1071. b) M.
 Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* 1996, *129*, 1087. c) H.
 Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 6742.
 d) A. Spannenberg, P. Arndt, M. Oberthür, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* 1997, *623*, 389.
- [^{56]} a) F. A. Cotton, F. H. Niswander, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3541. b) F. A. Cotton, W. H. Ilsley, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2717.
 c) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4216.
- ^[57] a) F. A. Cotton, Z. Dori, D. O. Marler, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4023. b) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tochter, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 172. c) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 214. d) C. L. Yao, K. H. Park, A. R. Khokhar, M. J. Jun, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4033.
- ^[58] a) A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthous, J. D. J. Backer-Dirks, J. Chem. Soc., Dalton Trans, **1982**, 1205. b) K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, J. Chem. Soc., Dalton Trans **1983**, 1661.

c) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin, D. J. Miguel, *J. Chem.* Soc. **1990**, *Dalton Trans*, 2201.

- ^[59] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- ^[60] K.-H. Haack, R. Goddard, K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7992.
- ^[61] siehe die unter Kap. 2.0 zitierte Literatur.
- ^[62] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc, N.Y., **1999**, 835f.
- ^[63] a) D. H. Brown, R. N. Nuttall, D. W. A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. **1964**, 26, 1151. b) A. K. Majumdar, A. K. Mukherjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.***1964**, 26, 2177.
- ^[64] J. Campora, J. A. Lopez, P. Palma, C. Ruiz, E. Carmona, *Organometallics* **1997**, *16*, 2709.
- ^[65] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 6, 832.
- [^{66]} a) A. D. Bond, D. J. Linton, P. Schooler, A. E. H. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 3173. b) K. Merz, S. Block, R. Schönen, M. Driess, *Dalton Trans.* 2003, 3365.
- ^[67] W. A. Herrmann, R. Alberto, J. C. Bryan, A. P. Sattelberger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1107.
- ^[68] A. Johansson, V. G. Kessler, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1791.
- ^[69] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1380.
- ^[70] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4660.
- [71] a) O. Atakol, H. Nazir, C. Arici, S. Durmus, I. Svoboda, H. Fuess, *Inorg. Chem. Acta*, **2003**, *342*, 295. b) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [^{72]} a) L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 943.
 b) L. Sacconi, P. L. Orioli, M. Di Vaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2059.
- ^[73] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, **1997**, Wiley-VCH, Weinheim, N.Y.
- ^[74] B. Larue, L.-T. Tran, D. Luneau, C. Reber, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1168.

- ^[75] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuche der Anorganischen Chemie*, **1985**, 91.-100. Aufl., W. de Gruyter, Berlin.
- [^{76]} a) M. Beller, A. Zapf, W. Mägerlein, *Chem. Eng. Techn.* 2001, *24*, 575. b) *C* & *EN* 2004, September 6.
- ^[77] A. Zapf, M. Beller, *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 101.
- ^[78] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.
- ^[79] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. b) F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, *15*, 2419. c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147. d) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263. e) N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219. f) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176. g) A. Scrivanti, V. Beghetto, U. Matteoli, S. Antonaroli, A. Marini, F. Mandoj, R. Paolesse, B. Crociani, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5861. h) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- ^[80] H. Gröger, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 334.
- ^[81] a) J. Zhou, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1340. b) J. Y. Lee, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5616. c) J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1945. d) M. R. Netherton, G. C. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3910. e) J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 13662. f) S. Y. Liu, M. J. Choi, G. C. Fu, Chem. Comm. 2001, 2408. g) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4020.
- ^[82] T. Weskamp, V. P. Bohm, W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.* **1999**, 585, 348.
- ^[83] M. Moreno-Manas, M. Pérez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346.
- ^[84] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366.
- [^{85]} a) A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9298. b) N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 54.
- [^{86]} a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992. b) T. N.
 Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803. c) V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73.
- [^{87]} E. i. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821. b) E. i.
 Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 240.

- [^{88]} a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
 b) M. Kumada, *Pure App. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- ^[89] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- ^[90] a) R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320. b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379. c) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2.
- ^[91] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- [92] a) A. F. Littke, G. C. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 3387. b) C. Dai,
 G. C. Fu, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 2719.
- ^[93] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685.
- ^[94] a) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177. b) W. A. Herrmann, K. Öfele, P. v. Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229.
- ^[95] a) O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* 2004, *69*, 3173. b) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* 1999, *64*, 3804. c) J. Huang, C. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 1999, *1*, 1307. J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 9889. d) M. S. Viciu, G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Organometallics* 2001, *20*, 3607.
- ^[96] a) W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organometal. Chem.* **1998**, 557, 93. b) S. B. Biakey, D.W. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6046. c) O. Navarro, R. A. Kelly, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16194.
- ^[97] J. Y. Matthew, R. X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 1162.
- ^[98] a) M. E. van der Boom, D. J. Milstein, *Chem. Rev.* 2003, *103*, 1759. b) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. J. Coles, T. Gelbrich, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Organometallics* 2003, *22*, 987. c) R. B. Bedford, *Chem. Comm.* 2003, 1787.
- ^[99] a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Ofele, C. Brossmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1848. b) S. Gibson, D. F. Foster, G. R. Eastham,
 R. P. Tooze, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 779.

c) M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.

- ^[100] N. T. S. Phan, D. H. Brown, P. Styring ,*Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 7915.
- ^[101] Für die Durchführung der Suzuki-Kreuzkupplung s.a. 92 u.102.
- ^[102] T. Schareina, R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1521.
- [^{103]} a) A.F. Indolese, *Tetrahedron Letters* **1997** *38*, 3513. b) N.E. Leadbeater, S.M. Resouly, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11889.
 c) K. Inada, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8657. d) B. H. Lipshutz, J. A. Sclafani, B. A. Blomgren, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2139. e) B. H. Lipshutz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 313. f) D. Zim, A. L. Monteiro, *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, 4009. g) B. H. Lipshutz, P. A. Blomgren, J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 5819.
- ^[104] als Beispiel für die Suzuki-Kreuzkupplung siehe z.B. M. Moreno-Manas, M. Pérez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346. sowie 104.
- ^[105] V. Percec, G. M. Goldling, J. Smidrkal, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3447.
- ^[106] a) J. V. Cuevas, G. Garcia-Herbosa, A. Munoz, *Organometallics* 1997, *16*, 2220. b) M. Krumm, I. Mutikainen, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 884.
 c) H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, *36*, 1296. d) B. Beck, A. Schneider, E. Freisinger, D. Holthenrich, A. Erxleben, A. Albinati, E. Zangrando, L. Randaccio, B. Lippert, *Dalton Trans.* 2003, 2533. e) F. A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, *Inorg. Chem.* 1987, *26*, 1472.
- ^[107] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, S. Torroni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 843.
- ^[108] SHELXTL-PLUS revision 4.11 V, SHELXTL-PLUS users manual, G.M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Inst. Inc., Madison, WI, U.S.A., **1990**.
- ^[109] SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.

99
- ^[110] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- ^[111] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- ^[112] Berkeley Madonna, Version 8.0.1 für Windows, **2000**.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen an einer anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

St. Deehen

Bayreuth, 19 Oktober 2005

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Stefan Deeken
Geburtsdatum/-ort:	26. Juli 1970 in Friesoythe
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Familienstand:	Ledig

Schul- und Hochschulausbildung

08.1977 - 06.1981	Grundschule Bösel
08.1981 - 06.1983	Orientierungsstufe Bösel
08.1983 - 06.1990	Albertus-Magnus-Gymnasium Friesoythe
10.1991 - 10.1999	Studium der Chemie (Dipl.) an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
02.1991 - 10.1999	Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Brehm
03.2000 - 09.2001	Wiss. Mitarbeiter an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im AK Prof. Dr. H. Strasdeit
10.2001 - 09.2002	Beginn der Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im AK Prof. Dr. R. Kempe
seit 10.2002	Fortführung der Promotion an der Universität Bayreuth im AK Prof. Dr. R. Kempe

sonstige Tätigkeiten