

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**in der Helmholtz-Gemeinschaft**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6785**

**Cyclische Metall-allyl-carboxylate als Modelle  
für die Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung an  
Nickel(0)**

**Peter Schulz**

Institut für Technische Chemie

von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2002**

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**Inaugural-Dissertation**  
**zur**  
**Erlangung der Doktorwürde**  
**der**  
**Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät**  
**der**  
**Ruprecht-Karls-Universität**  
**Heidelberg**

**vorgelegt von**  
**Diplom-Chemiker Peter Schulz**  
**aus Heidelberg**  
**Tag der mündlichen Prüfung**  
**11.10.2002**

**Cyclische Metall-allyl-carboxylate als  
Modelle für die Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung an  
Nickel(0)**

Gutachter: Prof. Dr. Eckhard Dinjus  
Prof. Dr. Peter Comba

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis September 2002 unter Anleitung von Prof. Dr. E. Dinjus am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, Abteilung Technische Katalyse angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Dinjus für stets gute Betreuung und für die Gewährung exzellenter Arbeitsbedingungen.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Reaktion der doppelt ungesättigten Carbonsäuren Hexadiensäure und Pentadiensäure und ihrer Derivate an Metall(0)-Fragmenten vorgestellt. Die Reaktion zeigt eine Produktselektivität, die abhängig von der Wahl des Coliganden und des Zentralmetalls ist.

Wird die Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Phosphinen als Coligand geführt, koordiniert nur ein Phosphinligand am Nickel. Die Carbonsäure koordiniert nach einer Protonenwanderung des Säureprotons an die Kohlenstoffkette als cyclisches  $\eta^3$ -Allylcarboxylat (**7a**, **7b**, **8**, **9a**, **9b**, **10**, **15**).

Durch den Einsatz von Phosphinen mit linearen, sterisch anspruchslosen Alkylresten lassen sich Komplexe mit zwei am Nickel gebundenen Phosphinliganden darstellen. Aufgrund der Anwesenheit der zwei Phosphinliganden wird das Nickelatom sterisch stark abgeschirmt. In diesem Falle sowie bei Verwendung zweizähliger Phosphinliganden findet keine oxidative Addition der Carbonsäure statt. Statt dessen koordiniert die Carbonsäure  $\eta^4$ -olefinisch (**11a-d**).

Die Verwendung hemilabiler, zweizähliger P-N-Liganden als Coliganden führt unter Ausbildung von  $\eta^1$ -Allylcarboxylaten ebenfalls zu einer oxidativen Addition der Carbonsäuren (**19**, **20**). Diese Reaktion gelingt sowohl mit einer Pyridin- als auch mit einer Aminogruppe am Liganden. Die Umsetzung ist allerdings auf P-N-Liganden beschränkt, die in der Lage sind, einen 5-gliedrigen Chelatring auszubilden. Die  $\eta^1$ -Koordination bewirkt eine Umpolung der Allylgruppe so dass sie im Gegensatz zu  $\eta^3$ -Allylgruppen, die nucleophil angegriffen werden, elektrophil angegriffen werden kann.

Um die elektrokatalytische Aktivität der Nickelallylcarboxylate bezüglich der Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung zu untersuchen, wurden sie in einer elektrochemischen Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung als Mediatoren eingesetzt. Dies führt zwar zu einem Rückgang der Dimerisierungsprodukte von Butadien zugunsten von Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplungsprodukten, jedoch sind die Ausbeuten gering und die Reaktion zu unselektiv, um in einer gezielten Synthese eingesetzt zu werden. Durch cyclovoltammetrische Messung konnte gezeigt werden, dass die Nickelallylcarboxylate gegen Reduktion stabil sind und somit in der elektrochemischen Umsetzung eine geringe Rolle spielen.

Um stabilere Zwischenprodukte der Nickel-katalysierten C-C-Verknüpfung von Butadien und CO<sub>2</sub> zu erhalten, wurde das höhere homologe Platin als Zentralmetall eingesetzt.

Bei den Umsetzungen, bei denen  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  als Pt(0)-Precursor zum Einsatz kommt, erhält man bei der Reaktion mit den sterisch anspruchsvollen Phosphinen Tricyclohexyl- oder Triisopropylphosphin mit den Carbonsäuren ein Platinhydrid. Die Carbonsäure wird zwar oxidativ addiert; es schließt sich jedoch nicht wie am Nickelzentrum eine Wasserstoffwanderung an die Kohlenstoffkette an. Somit findet auch keine Allylkoordination der Kohlenstoffkette am Platin statt (**2a**, **2b**).

Durch den Einsatz zweizähliger Phosphin- und Stickstoffliganden wird die oxidative Addition der Carbonsäure und ihrer Ester verhindert, und es bildet sich eine olefinische  $\eta^2$ -Koordination der Kohlenstoffkette am Pt(0)-Zentrum aus (**3**, **4**, **5**, **6a-c**).

Die einzige Möglichkeit, unter diesen Reaktionsbedingungen ein Platinallylcarboxylat zu erhalten, bietet die Verwendung von Trimethylphosphin als Coligand. Dass hier die oxidative Addition der Carbonsäure trotz der Koordination zweier Phosphine stattfindet, und nicht wie beim Nickel verhindert wird (**11a-d**), ist auf den größeren Atomradius des Platins zurückzuführen, der der Bildung des cyclischen Allylcarboxylats genügend Raum bietet. Es handelt sich bei **1** nicht um ein  $\eta^3$ -Allylcarboxylat. Vielmehr bildet sich wie bei **19** und **20** ein  $\eta^1$ -Allylcarboxylat, das ebenso wie die  $\eta^3$ -Allylcarboxylate (**7a**, **7b**, **8**, **9a**, **9b**, **10**, **15**), ein 16VE-Komplex ist. Durch den Wechsel von  $\eta^3$ - zu  $\eta^1$ -Allylkoordination kann also bei cyclischen Allylcarboxylaten eine zusätzliche Koordinationsstelle besetzt werden, wobei die Zahl der Valenzelektronen erhalten bleibt.

Die Koordination nur eines Phosphins an das Platinzentrum lässt sich durch die Verwendung von Platintrisethen als Pt(0)-Precursor erzwingen. Da diese Vorstufe von Carbonsäuren zersetzt wird, werden die Versuche mit Carbonsäureestern durchgeführt. Dabei kommt es zunächst zu einer Bildung von Octadienylkomplexen, die durch eine diastereo- und regioselektive Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zweier Ester gebildet werden (**23a-c**, **24a-b**, **25a**). Diese Komplexe, an denen durch C-C-Verknüpfung zweier  $\text{C}_5\text{O}$ -Gerüste an den zur Carboxylgruppe  $\delta$ -ständigen Kohlenstoffatomen eine  $\text{C}_{10}$ -Diestergruppe gebildet wird, können als Modellkomplex für die Darstellung ungesättigter  $\text{C}_{10}$ -Dicarbonsäuren aus Butadien und  $\text{CO}_2$  gesehen werden.

Die Diastereoselektivität der C-C-Verknüpfung zweier  $\text{C}_5\text{O}$ -Gerüste lässt sich anhand der Röntgenkristallstruktur eines Diplatinkomplexes **26**, der aus **23a** gebildet wird, belegen.

Der Abstand der beiden Platinzentren in dem Diplatinkomplex weist die richtige Größe auf, um ein  $\text{C}_{10}$ -Estergerüst als nicht cyclischen Bisallylliganden zu koordinieren. Dimetallkomplexe können also eine wichtige Rolle in der katalytischen Umsetzung von Butadien und  $\text{CO}_2$  zu ungesättigten  $\text{C}_{10}$ -Dicarbonsäuren spielen, da durch die lineare Struktur,

und durch die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung am gewünschten  $\delta$ -Kohlenstoffatom, die Kopplung von Butadien und  $\text{CO}_2$  im gewünschten Verhältniss 2:2 mit endständigen Carboxylatgruppen gewährleistet wird.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Auswahl der Liganden die Produktselektivität in der oxidativen Addition von ungesättigten Carbonsäuren an Nickel(0)- und Platin(0)-Zentren beeinflusst werden kann.

## Cyclic metalla-allyl-carboxylates as model-complexes for the butadiene-carbondioxide-coupling at nickel(0)

### Abstract

In this work the reaction of the unsaturated pentadieneoic- and hexadieneoic acids and their derivatives with zerovalent nickel and platinum is examined. This reaction shows product selectivity depending on the coligand and the metal centre.

With  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  as metal(0)-precursor and sterically demanding phosphines as coligands the reaction results in the formation of nickelacyclic  $\eta^3$ -allyl-carboxylates (**7a**, **7b**, **9a**, **9b**, **10**, **15**), where the carboxyl-group coordinates monodentate after migration of the acidic proton to the  $\beta$ -carbon of the acid. The nickel-allylcarboxylates were characterised by X-ray-diffraction analysis, NMR-, IR-, UV-spectroscopy and by cyclovoltammographie.

Sterically less hindered phosphines and bidentate phosphines occupy two coordination sites in cis-position at the nickel centre and the oxidative addition of the acids is prevented. In this case both double bonds of the acid coordinate at the nickel centre resulting in a  $\eta^4$ -complex.

In case of hemilabile bidentate P-N-Ligands as coligands an oxidative addition of the acids takes place resulting in  $\eta^1$  allyl-carboxylates (**19**, **20**). The nitrogen group of the P-N-Ligand can be a pyridin- as well as an amino-group. The  $\eta^1$ -coordination of the allyl group results in a significant polarity's change of the allyl fragment which is then more able to be electrophilic attacked.

By reacting the acids with  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  as metal(0)-precursor and the sterical less demanding  $\text{PMe}_3$  as coligand  $\eta^1$ -allyl-carboxylates (**1**) are obtained with two coordinating molecules of phosphine at the metal centre.

The sterically demanding coligands  $\text{PCy}_3$  and  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  lead to platinum-hydride complexes (**2a**, **2b**), where the carboxyl group is oxidative added at the platinum centre whereas the rest of the carbon chain is not coordinative bounded.

Bidentate coligand 1,2-bis-(dicyclohexylphosphino)-ethan and bipyridyl prevent the oxidative addition of acids at the platinum- as well as at the nickel centre. In contrast to the nickel-containing complexes only one double bond of the acids coordinate at the platinum centre resulting in an  $\eta^2$ -complex.

In order to synthesise platinum complexes, where only one molecule of phosphine coordinates at the metal centre, the reaction has been carried out with tris-ethene-platinum as metal(0)-precursor, which reacts with phosphines to bis-ethene-platinum-phosphines. Due to the sensitivity of this complex towards acids, which always yield elemental platinum, esters of the hexadieneoic acid were used in this reaction.

The trimethylsilyl-, ethyl- and methyl-esters of the hexadieneic acid reacts with  $\text{PBu}_3$ ,  $\text{PCy}_3$  and  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  as coligands and tris-ethene-platinum to give platina-cyclic octadienediyl complexes (**23a-c**, **24a-b**, **25a**). The octadienediyl complexes are build by a diastereoselective tail to tail C-C-coupling of two molecules of hexadieneic esters. The resulting C-10 carbon chain of the diester coordinates at the platinum centre, building a 9-membered, platinum-containing ring with a  $\eta^3$  and a  $\eta^1$ -allyl coordination. This complexes where fully characterised by NMR-spectroscopy. **23a** reacts within two weeks to a bisallyl-complex with an bimetallic Pt(I)-Pt(I)-centre **26**. This complex was characterised by NMR-spectroscopy and by x-ray-diffraction. The structure of **26** gives proof to the diastereoselectivity of the C-C-coupling of the hexadieneic esters.

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>1.1. CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein</b>	<b>5</b>
<b>1.2. C-C-Verknüpfungsreaktionen mit CO<sub>2</sub></b>	<b>6</b>
<b>1.3. Folgereaktionen des cyclischen Nickelallylcarboxylats</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Problemstellung</b>	<b>9</b>
<b>2. Allgemeiner Teil</b>	<b>13</b>
<b>2.1. Oxidative Addition doppelt ungesättigter Carbonsäuren an nullwertiges Platin</b>	<b>13</b>
2.1.1. Darstellung von [(3-σ-pent-4-enylato)-(bis(trimethylphosphin))-platin(II)] <b>1</b>	13
2.1.2. Umsetzung mit Triethylphosphin als Coligand	18
2.1.3. Umsetzung mit Tri-tert.-butylphosphin als Coligand	18
2.1.4. Darstellung von [Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatin-hexadienoat] <b>2a</b>	19
2.1.5. Darstellung von [Trans-bis-triisopropylphosphin-hydridoplatinpenta-dienoat] <b>2b</b>	21
<b>2.2. Olefinische Koordination doppelt ungesättigter Carbonsäuren und deren Ester an nullwertigem Platin unter Verwendung zweizähliger Coliganden</b>	<b>23</b>
2.2.1. Darstellung von [(dcpe)-(2,3-η <sup>2</sup> -Hexadiensäureethylester)-platin(0)] <b>3</b>	23
2.2.2. Darstellung von [(Bipy)-(2,3-η <sup>2</sup> -Hexadiensäureethylester)-platin(0)] <b>4</b>	26
2.2.3. Umsetzung mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	29
2.2.4. Darstellung von [(dcpe)-(2,3-η <sup>2</sup> -Hexadiensäure)-platin(0)] <b>5</b>	29
2.2.5. Koordination von Pentadiensäure und Hexadiensäure am Pt(0)-Zentrum unter Verwendung von Bipy und 4,4'-Dimethylbipy als Coliganden	31
<b>2.3. Darstellung von cyclischen Nickelallylcarboxylaten aus doppelt ungesättigten Carbonsäuren</b>	<b>35</b>
2.3.1. Darstellung der Nickelallylcarboxylate <b>7a</b> , <b>7b</b> mit Tricyclohexyl-, Triisopropylphosphin als Coliganden; oxidative Addition von Pentadiensäure	36
2.3.2. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats <b>8</b> mit Triphenylphosphin als Coliganden	46
2.3.3. Darstellung der Nickelallylcarboxylate <b>9a</b> , <b>9b</b> mit Tricyclohexyl- und Triisopropylphosphin als Coliganden; oxidative Addition von Hexadiensäure	49
2.3.4. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats <b>10</b> mit N,N-4-(Dimethylamino)-pyridin als Coliganden	56
2.3.5. Verwendung von zweizähligen Liganden als Coligand	60
<b>2.4. Verwendung von Hemilabilen Liganden als Coliganden</b>	<b>65</b>
2.4.1. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats <b>15</b> mit dem hemilabilen P-O-Liganden 2-(2'-Diisopropylphosphinophenyl)-1,3-dioxolan <b>14</b>	66
2.4.2. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats <b>19</b> mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphinomethyl)-pyridin <b>16</b>	71
2.4.3. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats <b>20</b> mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphino)-N,N-dimethylanilin <b>17</b>	80

2.4.4. Versuch der Darstellung eines Nickelallylcarboxylats mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphino)-N,N-dimethylbenzyl-amin <b>18</b>	82
<b>2.5. Elektrochemische Umsetzung der Allylcarboxylate</b>	<b>83</b>
<b>2.6. UV-VIS-spektroskopische Untersuchung der Allylcarboxylate</b>	<b>85</b>
<b>2.7. Cyclovoltammetrie der Allylcarboxylate</b>	<b>87</b>
<b>2.8. Mechanistische Untersuchungen am höheren homologen Platin</b>	<b>90</b>
2.8.1. Darstellung von (2- $\sigma$ -7-9- $\eta$ -cis-3-trans-7-octadienyl)(phosphin)platin-Komplexen	91
2.8.2. Darstellung von [Bis(tricyclohexylphosphin)( $\mu^2$ (2-4:7-9- $\eta^3$ -5,6-Dimethyl-decadiendiyl)disäurediethylester)]diplatin(Pt-Pt) ( <b>26</b> )	96
<b>3. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>108</b>
<b>4.1. [(3-<math>\delta</math>-pent-4-enylato)-bis(trimethylphosphin)-platin(II)] (<b>1</b>)</b>	<b>110</b>
<b>4.2. [Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatinhexadienoat] (<b>2a</b>)</b>	<b>111</b>
<b>4.3. [(Dcpe)-(2,3-<math>\eta^2</math>-hexa-2,4-diensäure-ethylester)-platin(0)] (<b>3</b>)</b>	<b>111</b>
<b>4.4. [(Bipy)-(2,3-<math>\eta^2</math>-hexa-2,4-diensäureethylester)-platin(0)] (<b>4</b>)</b>	<b>112</b>
<b>4.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (<b>5</b>, <b>6a-c</b>)</b>	<b>113</b>
4.5.1. Spektroskopische Daten zu [(Dcpe)-(2,3- $\eta^2$ -hexa-2,4-diensäure)-platin(0)] ( <b>5</b> )	113
4.5.2. Spektroskopische Daten zu [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -penta-2,4-diensäure)-platin(0)] ( <b>6a</b> )	114
4.5.3. Spektroskopische Daten zu [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -hexadiensäure)-platin(0)] ( <b>6b</b> )	114
4.5.4. Spektroskopische Daten zu [(4,4'-Dimethylbipy)-(2,3- $\eta^2$ -hexa-2,4-diensäure)-platin(0)] ( <b>6c</b> )	115
<b>4.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Nickel-allylcarboxylaten</b>	<b>115</b>
4.6.1. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(tricyclohexyl-phosphin)-nickel(II)] ( <b>7a</b> )	115
4.6.2. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(triisopropyl-phosphin)-nickel(II)] ( <b>7b</b> )	116
4.6.3. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -hex-3-enylato)-(tricyclohexyl-phosphin)-nickel(II)] ( <b>9a</b> )	117
4.6.4. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -hex-3-enylato)-(triisopropyl-phosphin)-nickel(II)] ( <b>9b</b> )	118
4.6.5. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(2-[1,3]dioxolan-2-yl-phenyl-diisopropylphosphin)-nickel(II)] ( <b>15</b> )	119
4.6.6. Spektroskopische Daten zu [(3- $\delta$ -pent-4-enylato)-(2-(diisopropyl-phosphinomethyl)-pyridin)-nickel(II)] ( <b>19</b> )	120
4.6.7. Spektroskopische Daten zu [(3- $\delta$ -pent-4-enylato)-(2-(diisopropylphosphino)-N,N'-dimethylanilin)-nickel(II)] ( <b>20</b> )	121
<b>4.7. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Octadiendiyl)platin-komplexe (<b>23-25</b>)</b>	<b>121</b>
4.7.1. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäureethylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] ( <b>23a</b> )	122

4.7.2. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäuretrimethylsilylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] ( <b>23b</b> )	123
4.7.3. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäuretrimethylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] ( <b>23c</b> )	123
4.7.4. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäureethylester)-(triisopropylphosphin)-platin(II)] ( <b>24a</b> )	124
4.7.5. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäuretrimethylsilylester)-(triisopropylphosphin)-platin(II)] ( <b>24b</b> )	125
4.7.6. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadiendiyl)disäuretriethylester)-(tributylphosphin)]-platin(II)( <b>25a</b> )	125
4.7.7. [Bis(tricyclohexylphosphin)( $\mu^2$ [2-4:7-9- $\eta^3$ -5,6-Dimethyldecadiendiyl)-disäure-diethylester)]diplatin(Pt-Pt)] ( <b>26</b> )	126
<b>5. Anhang</b>	<b>127</b>
<b>5.1. Röntgenstrukturtabellen</b>	<b>127</b>
<b>5.2. Spektren</b>	<b>135</b>
<b>6. Danksagung</b>	<b>140</b>
<b>7. Literatur</b>	<b>141</b>

## Abkürzungen:

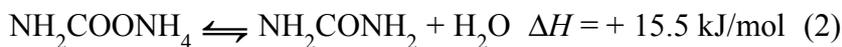
Cy	Cyclohexyl
<sup>i</sup> Pr	iso-propyl
Ph	Phenyl
Me	Methyl
Bu	Butyl
Et	Ethyl
DMF	Dimethylformamid
THF	Tetrahydrofuran
DMAP	N,N'-Dimethyl-4-aminopyridin
COD	1,5-Cyclooctadien
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
dcpe	1,2-Bis-(dicyclohexylphosphino)-ethan
dppb	1,4-Bis-(dicyclohexylphosphino)-butan
Bipy	2,2'-bipyridyl
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
IR	Infrarot
RT	Raumtemperatur
COSY	Correlated Spectroscopy
ESI	Elektrospray-Ionisation
ÖV	Ölpumpenvakuum

## 1. Einleitung

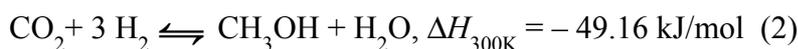
### 1.1. CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein

Kohlendioxid bietet in chemischen Synthesen im Vergleich zu anderen C<sub>1</sub>-Bausteinen, wie Phosgen oder Kohlenmonoxid, die Vorteile seiner toxikologischen Unbedenklichkeit und seiner ubiquitären Verfügbarkeit [1]. Die Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch zur Zeit wegen der Reaktionsträgheit und der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie (siehe Schema 1 und Schema 2), die für Synthesen mit Kohlendioxid aufgebracht werden muss, begrenzt.

An den Synthesen zu organischen Chemikalien, in denen Kohlendioxid als C<sub>1</sub>-Baustein verwendet wird, nehmen seit den siebziger Jahren die Produktion von Harnstoff (Schema 1) mit mehr als 100 Mio Jahrestonnen im Jahre 2001 [2] und Methanol [3] (Schema 2) mit 41 Mio. Jahrestonnen im Jahre 2001 [4] den größten Anteil ein. Bei der Methanolsynthese kommt dabei das CO<sub>2</sub> im Gemisch mit Synthesegas zum Einsatz.

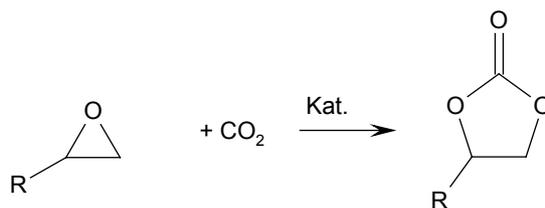


*Schema 1: Harnstoffsynthese aus CO<sub>2</sub>.*



*Schema 2: Gleichgewichte in der Methanolsynthese aus Synthesegas.*

Eine weitere Reaktion, in der die Verarbeitung von CO<sub>2</sub> industrielle Anwendung findet, ist die Umsetzung von Epoxiden mit flüssigem CO<sub>2</sub> zu fünfgliedrigen cyclischen Carbonaten (Schema 3) [5], die als Lösungsmittel Verwendung finden.



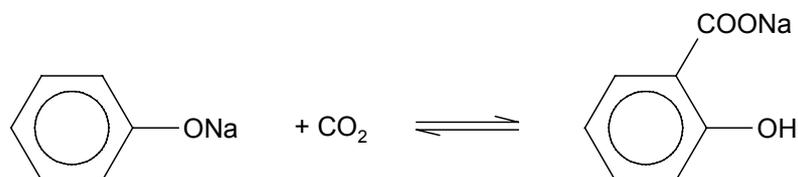
*Schema 3: Darstellung cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO<sub>2</sub>.*

Durch Umesterung der cyclischen Carbonate mit Alkoholen lassen sich weitere Carbonate aus dem preiswerten CO<sub>2</sub> gewinnen [5]. Zur Synthese von cyclischen Carbonaten gibt es zahlreiche Untersuchungen, in denen die Aktivierung des ansonsten reaktionsträgen CO<sub>2</sub>-Moleküls mit den unterschiedlichsten Katalysatoren, von Alkalisalzen bis zu Organometallkomplexen, untersucht wird [6].

Durch die Koordination des CO<sub>2</sub>-Moleküls an Übergangsmetallzentren wird das CO<sub>2</sub> in einen „aktivierten Zustand“ gebracht. So ist es möglich, das CO<sub>2</sub> mit einer zweiten Gruppe X (z. B. O<sub>2</sub>, M-OR M-NR<sub>2</sub>, Olefine) reagieren zu lassen, wobei neue C-O-, C-N- oder C-C-Bindungen aufgebaut werden. Die Aktivierung des CO<sub>2</sub> an Übergangsmetallen erfährt in katalytischen oder stöchiometrischen Umsetzungen seit den siebziger Jahren wegen des breiten Spektrums an Verbindungen, die so erhalten werden können, große Beachtung [7].

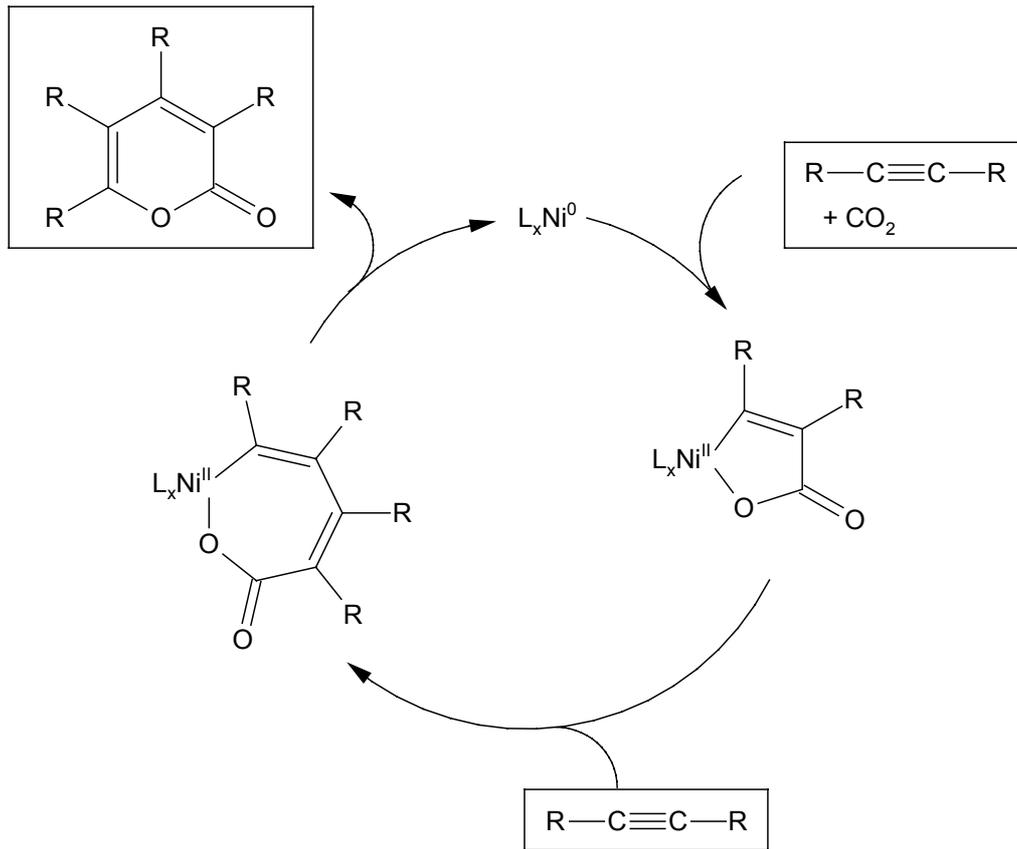
## 1.2. C-C-Verknüpfungsreaktionen mit CO<sub>2</sub>

Eine Reaktion mit hoher Wertschöpfung im Bereich der CO<sub>2</sub>-Aktivierung ist die Bildung einer neuen C-C-Bindung. Dabei ist besonders die Addition von Kohlendioxid an Natriumphenolat zur Darstellung des Natriumsalzes der Salicylsäure zu erwähnen, das eine wichtige Vorstufe in der Aspirinsynthese ist (Kolbe-Schmitt Synthese) (Schema 4) [8].



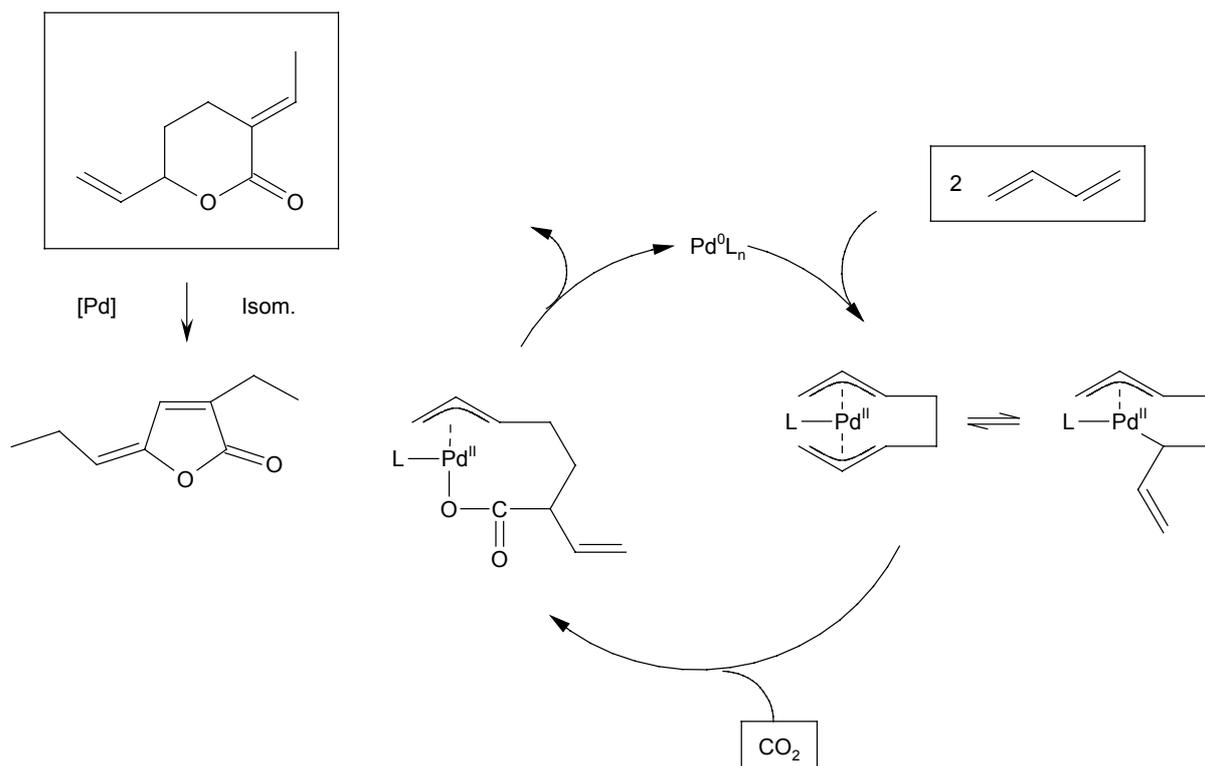
Schema 4: Darstellung des Natriumsalzes der Salicylsäure nach Kolbe-Schmitt.

In der homogenen Katalyse spielt die Carboxylierung ungesättigter Verbindungen eine große Rolle. Zum Beispiel werden bei der Umsetzung von Alkinen mit CO<sub>2</sub> in Anwesenheit eines Nickel(0)-Katalysators substituierte Pyrone erhalten. Im Verlauf eines möglichen Katalysezyklus bildet sich am zentralen Nickelatom zunächst ein Oxanickelacyclopenten. Aus diesem wird nach einer Ringerweiterung durch Einschub eines weiteren Alkinmoleküls das Pyron reaktiv abgespalten (Schema 5) [9].



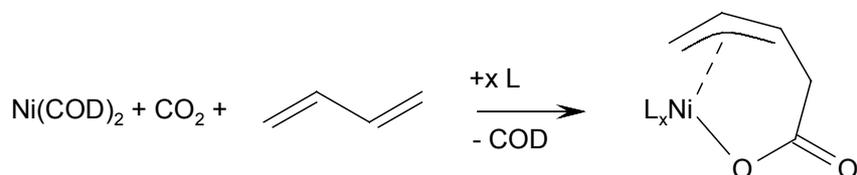
*Schema 5: Möglicher Katalysezyklus der Pyronsynthese*

Eine weitere homogen katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion, in der  $CO_2$  mit Butadien im Verhältnis 1:2 umgesetzt wird, ist die palladiumkatalysierte Synthese von  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lactonen. Im Verlauf des Katalysezyklus wird zunächst eine neue C-C-Bindung zwischen zwei Butadieneinheiten aufgebaut. Durch Einschub des  $CO_2$  in den so entstandenen Palladium-Octadienylnickelkomplex entsteht ein Palladiumallylcarboxylat, von dem schließlich das Lacton reaktiv abgespalten wird (Schema 6) [9, 10].



Schema 6: Katalysezyklus der Lactonsynthese.

Werden bei der Umsetzung von  $CO_2$  mit 1,3-Dienen Nickel(0)-Komplexe eingesetzt, bildet sich in einer stöchiometrischen Umsetzung das 1:1-Kopplungsprodukt, ein cyclisches Nickelallylcarboxylat (Schema 7) [11].



Schema 7: Umsetzung von  $CO_2$  mit Dienen und Ni(0)-Komplexen zu cyclischen Allylcarboxylaten.

Als Liganden eignen sich in dieser Reaktion nur Stickstoffliganden. Mit Phosphinliganden gelingt die direkte Synthese der Nickelallylcarboxylate nicht, sondern nur durch eine anschließende Ligandenaustauschreaktion [12].

### 1.3. Folgereaktionen des cyclischen Nickelallylcarboxylats

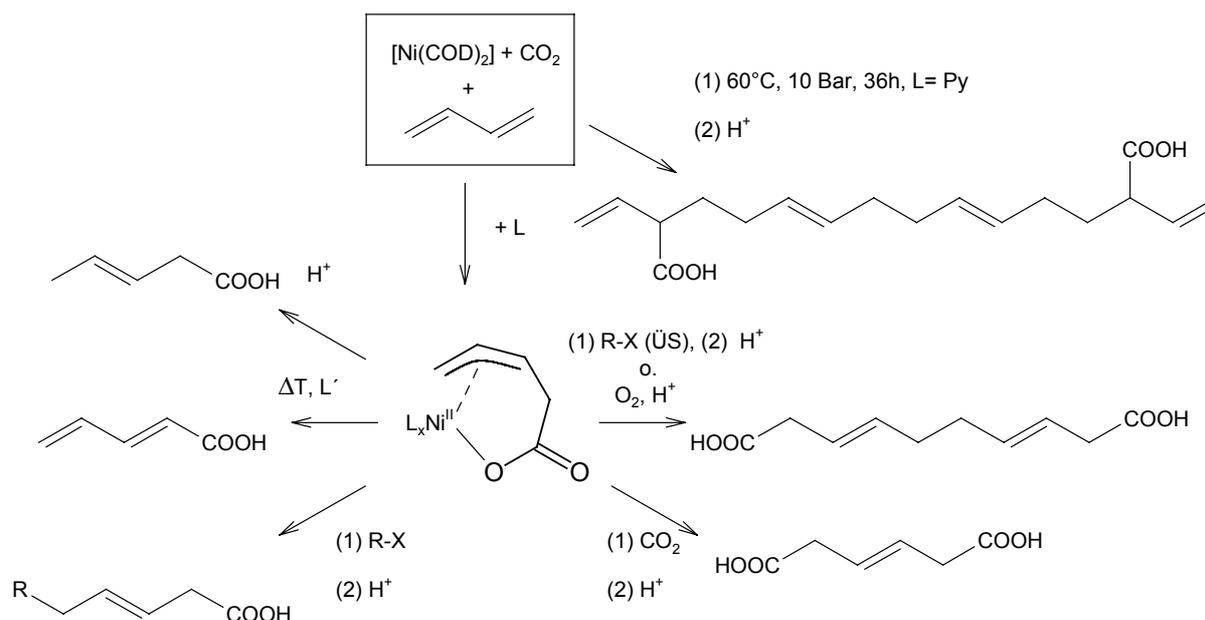
Werden die oben beschriebenen Nickelallylcarboxylate in anschließenden Reaktionen mit  $\pi$ -Akzeptorliganden umgesetzt oder einer thermischen Belastung ausgesetzt, entstehen nach reduktiver Eliminierung ungesättigte Carbonsäuren. Auch durch Protolyse des Allylcarboxylats werden ungesättigte Carbonsäuren erhalten. Im Falle der Protonierung ist

durch Zugabe von Alkylhalogeniden eine Kettenverlängerung der entstehenden Carbonsäuren möglich (Schema 8).

Wird die Hydrolyse unter Zugabe von Sauerstoff [13], oder mit einem Überschuss von Allylchlorid [14] durchgeführt, entstehen durch Kopplung des CO<sub>2</sub> mit Butadien im Verhältnis von 2:2 doppelt ungesättigte Decadiendisäuren. Mechanistisch handelt es sich wahrscheinlich um eine radikalische Reaktion, bei der zwei C<sub>5</sub>O-Ketten zur Decadiendisäure verknüpft werden [14].

Durch Umsetzung von Nickelallylcarboxylaten mit zusätzlichem CO<sub>2</sub> konnten weitere Dicarbonsäuren, die Butendicarbonsäuren, in denen das Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu Butadien 2:1 beträgt, nach saurer Hydrolyse isoliert werden [15].

Unter drastischen Reaktionsbedingungen (60°C, 10 bar, 36 h) konnte die 1,6,10,15-Hexadecatetraen-3,14-dicarbonsäure mit einem Verhältnis von CO<sub>2</sub> zu Butadien von 2:4 aus Butadien und CO<sub>2</sub> unter Zugabe von Bis(cyclooctadien)nickel(0) und Pyridin als Ligand nach saurer Hydrolyse gewonnen werden [16].



Schema 8: Folgereaktionen des Nickelallylcarboxylats.

## 1.4. Problemstellung

Nur wenige Prozesse werden für die industrielle Darstellung ungesättigter Dicarbonsäuren genutzt [17]. Die Synthese kurzkettiger Dicarbonsäuren, hauptsächlich Malonsäure und Fumarsäure, erfolgt durch katalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen (Benzol, Butan, und Buten für Malonsäure). Die einzige industriell genutzte, langkettige ungesättigte Dicarbonsäure, ist die sogenannte Dimersäure, die aus einem Gemisch cyclischer

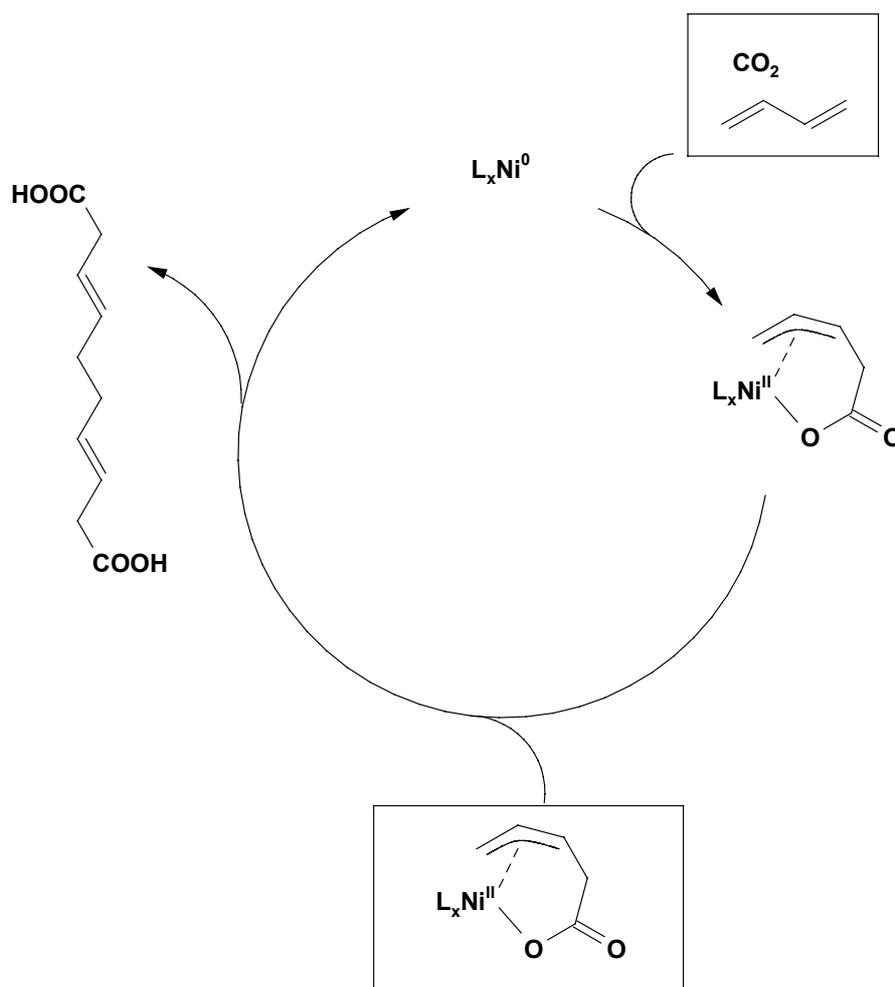
und acyclischer Dicarbonsäuren mit durchschnittlich 36 C-Atomen besteht. Die Gewinnung der Dimersäure erfolgt durch intermolekulare Kondensation ungesättigter C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren und deren Ester.

Durch Fermentation wird Itaconsäure (2-Methylenbutandisäure) gewonnen [17].

Verwendung finden ungesättigte Dicarbonsäuren als Ausgangsmaterial für ungesättigte Polyester, Harze, Polyamide, Korrosionsinhibitoren, Schmierstoffe u.ä. 10-20% der Produktion von Fumarsäure gehen in die Produktion von DL-Äpfelsäure.

Die Darstellung langkettiger, ungesättigter Dicarbonsäuren aus Nickelallylcarboxylaten gelingt bisher nur in stöchiometrischen Reaktionen, in denen nach saurer Hydrolyse unreaktive Nickelkomplexe als Abfallprodukt anfallen.

Um Dicarbonsäuren in einer katalytischen Umsetzung von Butadien und CO<sub>2</sub> zu erhalten (Schema 9), ist es erforderlich, das Ligandensystem L<sub>x</sub> dahingehend zu modifizieren, dass einerseits keine Monocarbonsäure entsteht, und andererseits nach der Abspaltung einer Dicarbonsäure das Nickel wieder als katalytisch aktiver Nickel(0)-Komplex vorliegt.



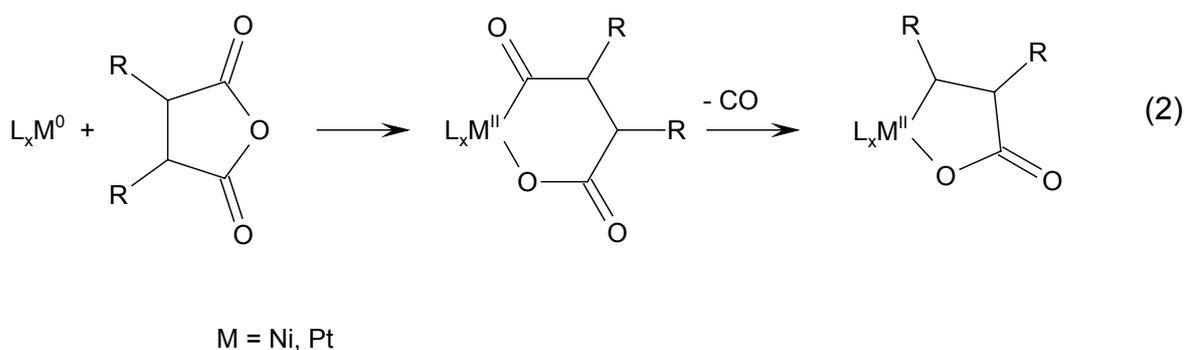
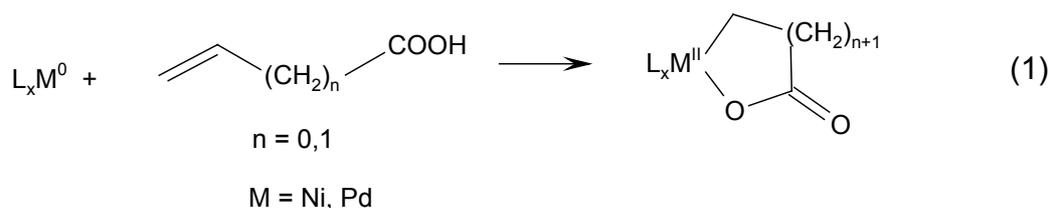
Schema 9: Möglicher Katalysezyklus zur Darstellung ungesättigter C<sub>10</sub>-Säuren aus Butadien und CO<sub>2</sub>.

Dazu ist es notwendig, einen alternativen Syntheseweg zu den Allylcarboxylaten zu finden, der es erlaubt, die elektronischen und sterischen Zustände am Zentralmetall zu untersuchen, und mit den sich daraus ergebenden Daten ein Katalysatorsystem zu entwickeln.

Des Weiteren sollte dieser alternative Syntheseweg auch auf das höher homologe Platin anwendbar sein, um Komplexverbindungen als Zwischenprodukte zu isolieren, die am höher homologen Platin stabiler sein sollten als am Nickel. Aus den Zwischenprodukten lassen sich dann Rückschlüsse auf den Mechanismus des Katalysezyklus ziehen.

Dafür bietet sich die oxidative Addition von Carbonsäuren, bei denen die C-C-Verknüpfung des CO<sub>2</sub> zur Kohlenstoffkette schon ausgebildet ist, an Metall(0)-Komplexen an. Bekannt ist, dass einfach ungesättigte Carbonsäuren unter oxidativer Addition an Nickel(0)- und Platin(0)-komplexe metallhaltige cyclische Ester ausbilden, in denen die Kohlenstoffkette durch eine σ-Bindung an das Metall koordiniert (Schema 10 (1)) [18, 19].

Ein alternativer Syntheseweg zu den metallhaltigen cyclischen Estern ist die oxidative Addition cyclischer Anhydride an Metall(0)-komplexe mit anschließender Decarbonylierung (Schema 10 (2)) [18].



Schema 10: Synthesewege zu metallhaltigen, cyclischen Estern.

Um zu erreichen, dass die Kohlenstoffkette nicht eine σ<sup>1</sup>- sondern eine η<sup>3</sup>-Koordination an das Zentralmetall ausbildet, bietet sich der Umsatz der doppelt ungesättigten 2,4-Pentadiensäure und ihrer Derivate mit Metall(0)-Fragmenten an, da Diolefine mit Metallkomplexen Allylverbindungen aufbauen können [20].

Der Vorteil der Synthese der Allylcarboxylate aus Pentadiensäure und Metall(0)-komplexen im Vergleich zu der Synthese aus CO<sub>2</sub> und Butadien mit [Ni(COD)<sub>2</sub>] liegt darin, dass sich die

Auswahl der Liganden nicht nur auf Stickstoffliganden beschränkt. Außerdem ist es so möglich, nicht nur Umsetzungen an Ni(0)-Komplexen sondern auch an Pt(0)-Komplexen durchzuführen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Reaktion doppelt ungesättigter Carbonsäuren und deren Ester mit Nickel(0)- und Platin(0)-komplexen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Coliganden. Die so entstehenden Metallkomplexe werden spektroskopisch charakterisiert und im Falle der Nickelallylcarboxylate wird deren katalytische Eignung bezüglich der Reaktion von Butadien und CO<sub>2</sub> in einer elektrokatalytischen Reaktion getestet.



Die Struktur von **1** spiegelt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 1) wider. Es erscheinen zwei  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen als Dubletts bei -11,2 ppm und -34,8 ppm mit einer  $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplung von 14,8 Hz. Beide Signale zeigen Platinsatelliten. Dieses AB-Spinsystem belegt, dass die beiden Phosphoratome in cis-Position am Platin koordiniert sind. Weiterhin werden die verschiedenen  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungen durch die unterschiedlichen Transeffekte der den Phosphoratomen gegenüberliegenden Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome verursacht. Die Sauerstoff-Platin Bindung ist ionischer als die Kohlenstoff-Platin Bindung. Der somit geringere Transeffekt des Sauerstoffs verursacht am trans-ständigen Phosphor eine höhere  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung [24]. So kann man das Signal bei -34,8 ppm mit einer  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung von 3427 Hz dem Phosphoratom in trans-Position zum Sauerstoff und das bei -11,2 ppm mit der kleineren  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung von 1801 Hz dem Phosphoratom in trans-Position zum Kohlenstoff zuordnen.

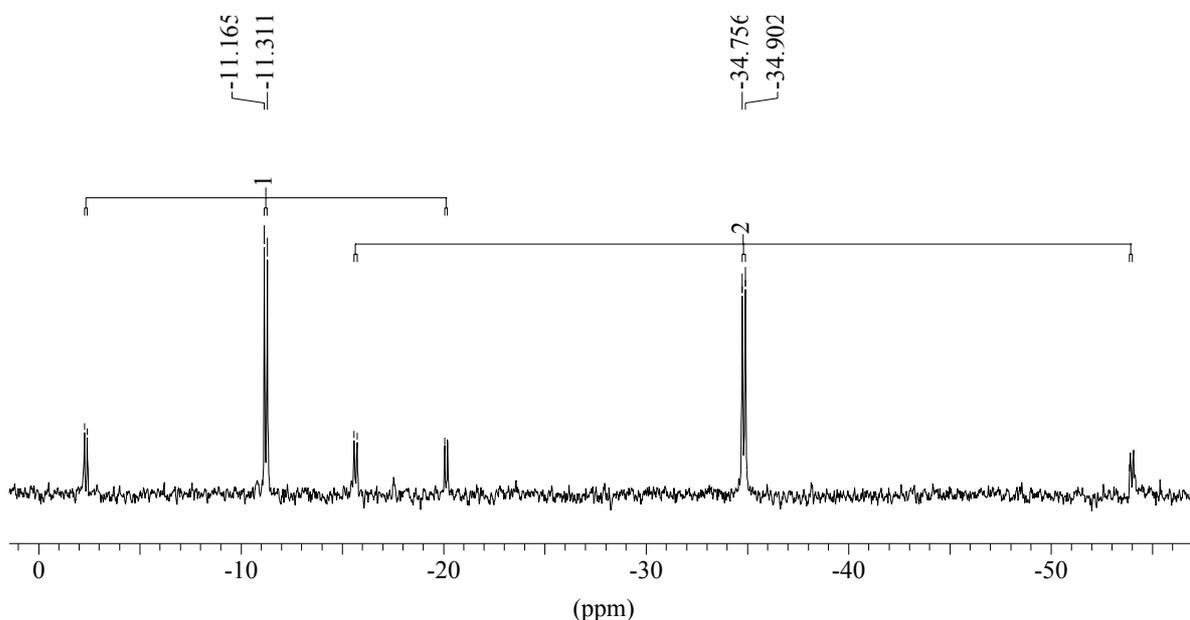


Abbildung 1:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1**.

Die Resonanzsignale der Protonen an der Butadieneinheit in Verbindung **1** bilden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2) ein AA'BCDD'-Spinsystem mit zusätzlichen Platinsatelliten. Die exocyclische Vinylgruppe zeigt die für endständige Vinylgruppen charakteristischen Resonanzsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die Resonanz des meso-Protons hat einen  $\delta$ -Wert von 6,00 ppm. Das dem meso-Proton trans-ständige, endständige H-Atom erzeugt eine Resonanz in Form eines Dubletts mit Platinsatelliten bei 4,67 ppm und einer  $^3J_{\text{trans}}$ -Kopplung von 17,1 Hz. Durch die Kopplung mit dem Platin wird dieses Dublett zusätzlich zu einem Pseudotriplett aufgesplattet. Die  $^4J_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung beträgt 9 Hz. Das Signal des dem meso-Proton cis-ständige, endständigen H-Atom spaltet zum Dublett auf und

erscheint bei 4,44 ppm. Die Platinsatelliten werden teilweise vom Signal verdeckt und sind als Schultern zu erkennen. Die Kopplungen betragen  ${}^3J_{\text{cis}} = {}^4J_{\text{H-Pt}} = 10,1$  Hz.

Die Zuordnung der restlichen Protonen erfolgt aus dem (H,H)-COSY-Spektrum (Abbildung 2). Das Signal des meso-Proton bei 6,00 ppm zeigt neben den Kopplungen zu den endständigen Vinylprotonen noch eine weitere Kopplung zu dem zur Carbonylgruppe  $\beta$ -ständigen Proton bei 2,34 ppm. Dieses Signal überlagert sich mit der Resonanz eines der diastereotopen  $\alpha$ -ständigen Protonen bei 2,40 ppm. Die Hochfeldverschiebung dieses Signals im Vergleich zu dem Signal des anderen  $\alpha$ -ständigen Protonen wird durch die räumliche Nähe zu dem Platinatom verursacht und kann somit dem endständigen H-Atom zugeordnet werden. Das Resonanzsignal des exoständigen H-Atoms erscheint bei 2,69 ppm als Dublett vom Dublett mit einer vicinalen Kopplung von 6,5 Hz und einer geminalen Kopplung von 15,2 Hz.

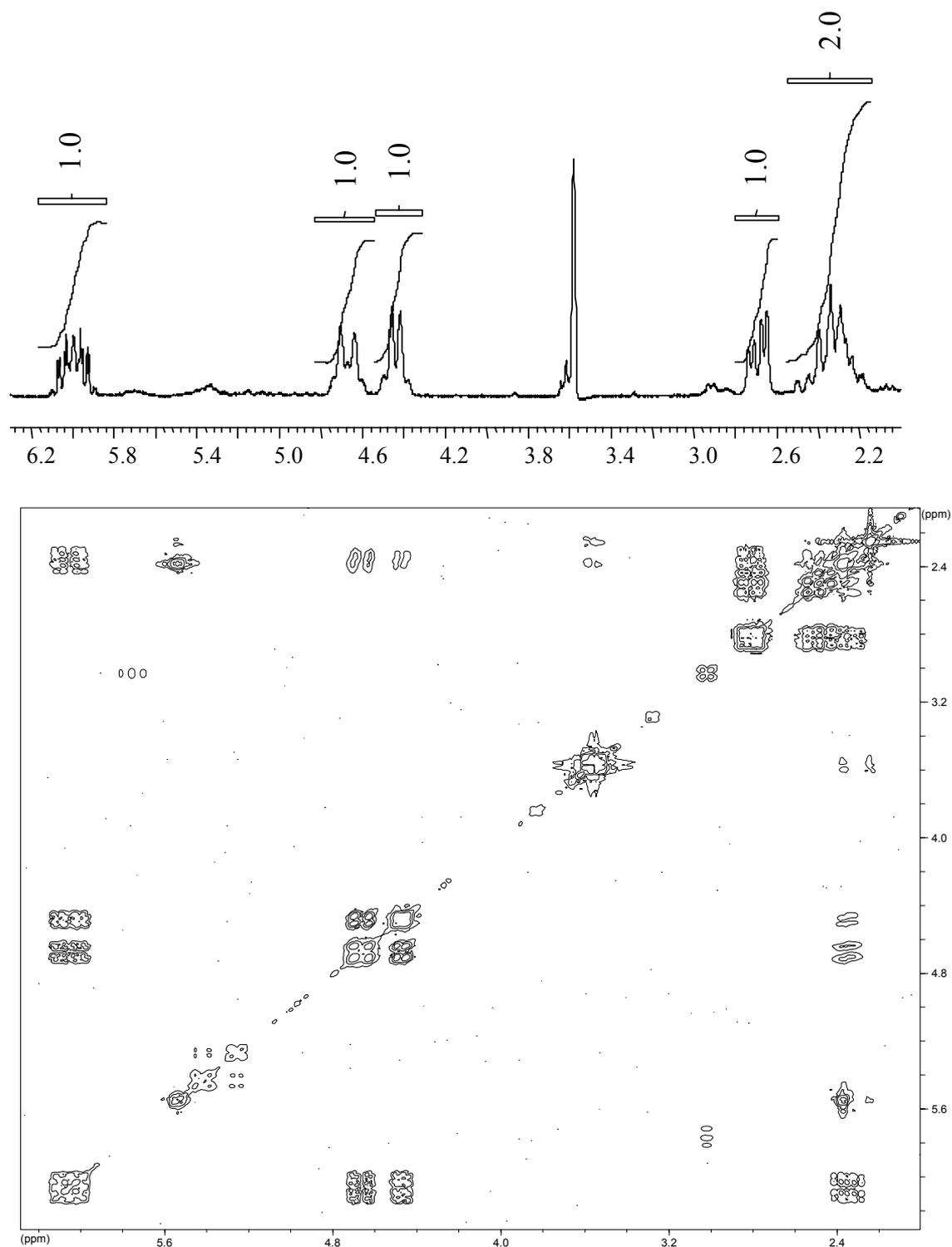


Abbildung 2: Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$  und  $(\text{H,H})\text{-COSY-NMR}$  Spektren von **1**.

Durch die metallacyclische Struktur mit cis-ständigen  $\text{PMe}_3$ -Gruppen sind alle Kohlenstoffatome von **1**, mit Ausnahme des endständigen Vinylkohlenstoffs höchstens drei Bindungen von einem trans-ständigen Phosphoratom entfernt, so dass deren Signale alle  $J_{\text{C-P}}$ -Kopplungen aufweisen (Tabelle 1). Das Signal des endständigen Vinylkohlenstoff hat durch die Konjugation der Doppelbindung zum Platin eine long-range  $^4J_{\text{C-P}}$ -Kopplung. So

erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** alle Signale der Ringkohlenstoffe und die der exocyclischen vinylicen Kohlenstoffe als Dublett. Zusätzlich zeigen alle Resonanzsignale, mit Ausnahme des Signals des Carbonylkohlenstoffs, Platinsatelliten. Das Signal des am Platin  $\sigma$ -gebundenen C-Atoms spaltet durch zusätzliche Kopplung mit dem cis-ständigen Phosphoratom noch mal als Dublett auf.

C-Atom	$\delta$ [ppm]	$J_{\text{C-Pt}}$ [Hz]	$J_{\text{C-P(trans)}}$ [Hz]	$J_{\text{C-P(cis)}}$ [Hz]
1	187,6		16	
2	40,9	50	6,9	
3	32,7	430	79,3	3,4
4	146,4	52	8	
5	103,3	41,4	6,9	

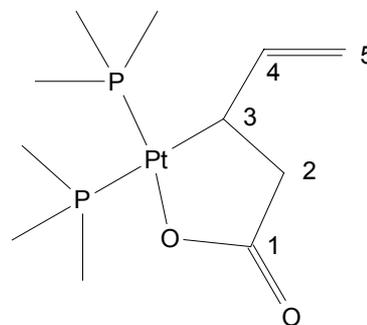


Tabelle 1:  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und Kopplungen von **1**.

Das ESI-Massenspektrum von **1** (Abbildung 3) hat bei einer Fragmentierungsspannung von 10 V einen Molekülpeak  $M+1$  bei  $m/z = 446$  mit der für Platin charakteristischen Isotopenverteilung. Der Peak bei  $m/z = 424$  ist auf den Verlust von  $\text{CO}_2^+$  zurückzuführen. Bei einer Fragmentierungsspannung von 100 V erscheint ein neuer Hauptfragmentpeak bei  $m/z = 347$  für  $\text{Pt}[\text{P}(\text{Me})_3]_2$ , der durch Abspaltung des Säureliganden in **1** zu erklären ist.

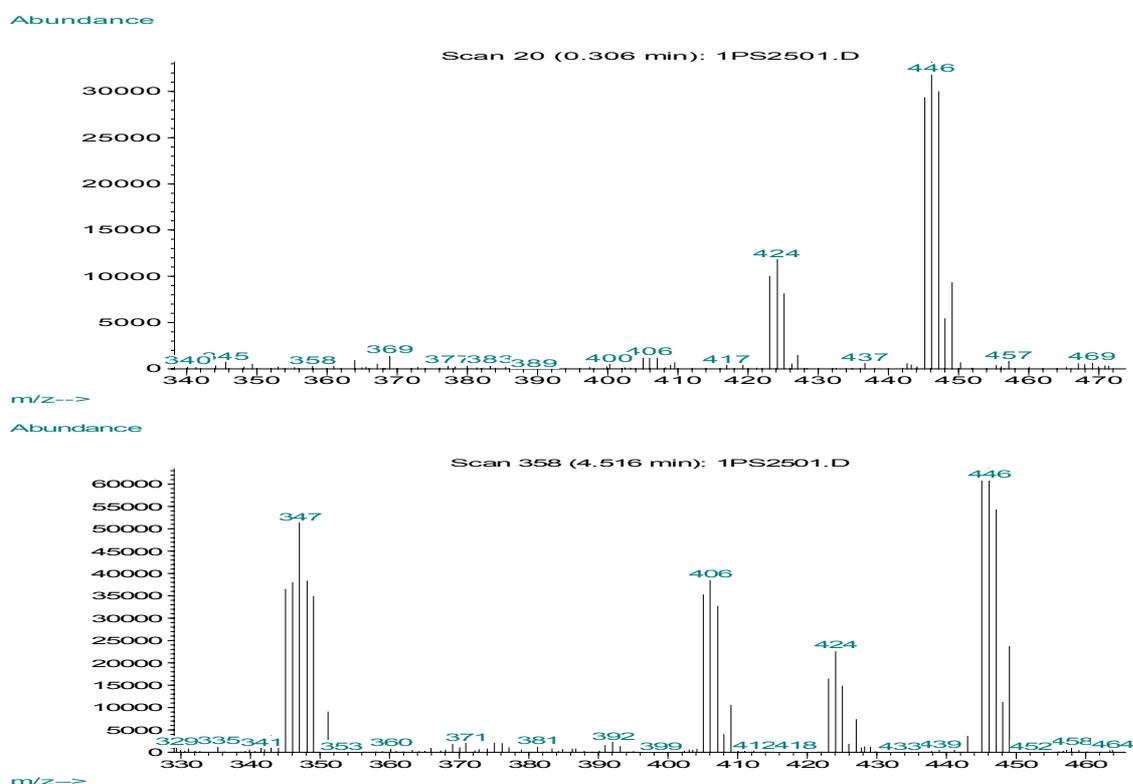


Abbildung 3: ESI-Massenspektrum von **1** bei einer Fragmentierungsspannung von 10V (oben) und 100V (unten).

Im IR-Spektrum treten die Absorptionen der Carbonylschwingung bei  $1624\text{cm}^{-1}$  für  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$  und bei  $1337\text{cm}^{-1}$  für  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  auf. Das ergibt einen  $\Delta$ -Wert [ $\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$ ] von  $287\text{cm}^{-1}$ , der somit deutlich größer ist als der  $\Delta$ -Wert der ionischen Verbindung ( $161\text{cm}^{-1}$ ). Dies bestätigt die unidentate komplexierung der Carbonylgruppe am Platin [25].

Aus der Summe der spektroskopischen Daten kann somit der Aufbau von **1** bestätigt werden.

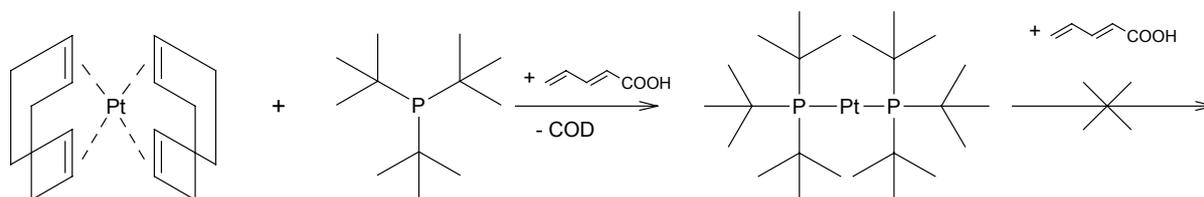
### 2.1.2. Umsetzung mit Triethylphosphin als Coligand

Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit Pentadiensäure und Triethylphosphin bei  $-78^\circ\text{C}$  konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, das bei  $-50^\circ\text{C}$  in THF aufgenommen wurde, sind zahlreiche Signale zu sehen, von denen jedoch keines Platinsatelliten aufweist.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Bildung eines 14-elektronen Komplexes  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  als Zwischenstufe. Dieser Komplex reagiert als sehr starke Base. So konnte bei der elektrochemischen Darstellung von  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$  dieser Komplex nicht isoliert werden, da er mit dem Kation des Leitsalzes  $\text{NBu}_4^+$  über eine Hofmann-Eliminierung zu  $\text{trans-}[\text{PtH}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$  reagiert [26]. Auch bei der hier beschriebenen Umsetzung führen reaktive Intermediate zur Zersetzung.

### 2.1.3. Umsetzung mit Tri-tert.-butylphosphin als Coligand

Die Verwendung von Tri-tert.-butylphosphin als Coligand führt bei der Umsetzung mit  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  in Anwesenheit von Pentadiensäure zu Bis(tri-tert.-butylphosphin)platin(0) [27]. Auch bei einer Umsetzung bei der Pentadiensäure im Überschuss eingesetzt wird, reagiert das Bis(tri-tert.-butylphosphin)platin(0) nicht (Schema 12).

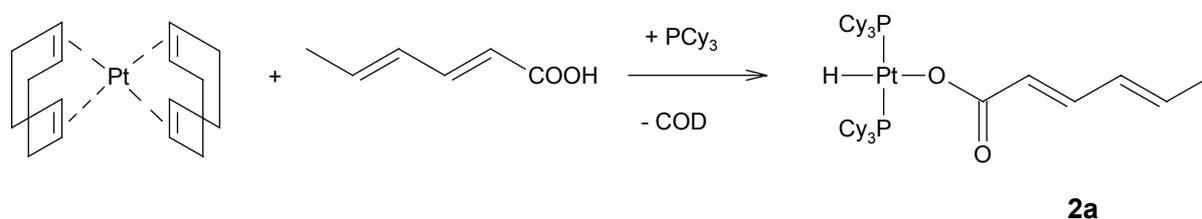


Schema 12: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit Tri-tert.-butylphosphin zu Bis(tri-tert.-butylphosphin)platin(0).

Durch den großen Tolmanwinkel des Tri-tert.-butylphosphin von  $182^\circ$  [28] wird das Platin im Bis(tri-tert.-butylphosphin)platin(0)-Komplex so stark abgeschirmt, dass keine weitere Reaktion mit der Pentadiensäure stattfindet.

### 2.1.4. Darstellung von [Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatin-hexadienoat] **2a**

Aus Gründen der besseren Verfügbarkeit und da Hexadiensäure im Gegensatz zu Pentadiensäure sehr viel stabiler ist, wurde bei diesem Versuch mit Hexadiensäure (Sorbinsäure) gearbeitet. Ein weiterer Vorteil der Hexadiensäure gegenüber der Pentadiensäure ist die bessere Löslichkeit der entstehenden Komplexe. Gibt man zu einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  in THF bei  $0^\circ\text{C}$  Tricyclohexylphosphin und Hexadiensäure, erhält man nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden bei Raumtemperatur braunes [Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatinsorbat] (**2a**).



Schema 13: Darstellung von Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatinsorbat **2a**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** erscheint das Signal des Hydrid-Wasserstoffatoms als Triplet mit Platinsatelliten bei  $\delta = -22,7$  ppm (Abbildung 4). Die  $^2J_{\text{H-P}}$  beträgt 14,1 Hz und die  $^1J_{\text{H-Pt}}$  1122,4 Hz. Die Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen des Sorbatliganden sind im Vergleich zur freien Säure stärker tieffeldverschoben als die des Kaliumsorbat (Tabelle 2).

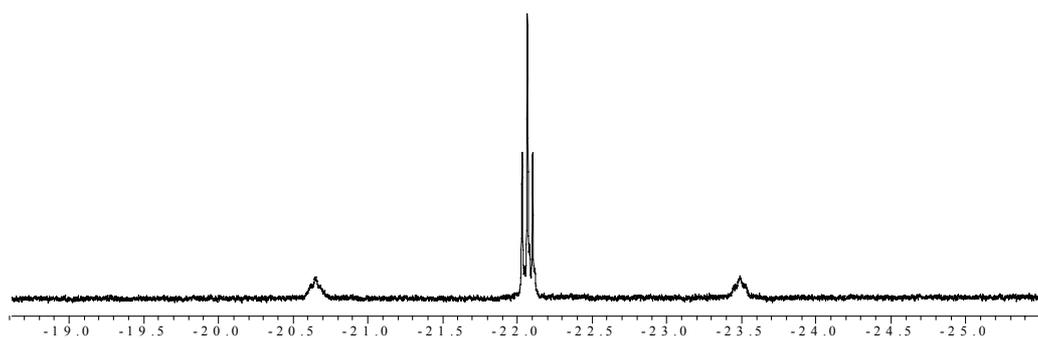
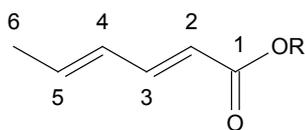


Abbildung 4: Ausschnitt mit Hydrid-Signal aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a**.

Der Vergleich der Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale (Tabelle 2, Tabelle 3) ergibt, dass keine signifikanten Änderungen der Resonanzsignale von **2a** im Vergleich zur Sorbinsäure bzw. des Kaliumsorbat auftreten. Das zeigt, dass keine der beiden Doppelbindungen an das Platin koordiniert. Auch nach 12-stündigem Erhitzen bei  $60^\circ\text{C}$  zeigte sich keine Änderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, d.h. der Komplex ist in der Form des Hydrids stabil.



Sorbinsäure, R=H

Kaliumsorbat, R=K

**2a**, R=(Cy<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtH

H-Atom	Sorbinsäure		Kaliumsorbat		<b>2a</b>	
	δ [ppm]	J <sub>(H-H)</sub> [Hz]	δ [ppm]	J <sub>(H-H)</sub> [Hz]	δ [ppm]	J <sub>(H-H)</sub> [Hz]
2	5,75	15,4	5,67	15,4	5,47	14,6
3	7,40	15,4; 10,7	6,84	15,4; 9,0	6,58	14,6; 11,4
4	5,73	14,9; 10,7	6,02	m	5,81	11,4 (pt)
5	5,56	14,9; 6,8	6,02	m	5,50	m
6	1,40	6,8	1,70	5,9	1,70	11,4

Tabelle 2: <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Sorbinsäure, Kaliumsorbat und **2a**.

C-Atom	Sorbinsäure	Kaliumsorbat	<b>2a</b>
	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]
C-1	173,5	176,6	171,6
olefinische C-Atome	147,5; 140,2; 129,8; 118,8	142,2; 138,2; 130,2; 125,2	141,1; 135,6; 134,6; 133,3
C-6	18,3	18,3	21,2

Tabelle 3: <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Sorbinsäure, Kaliumsorbat und **2a**.

Die Transkonfiguration der Phosphoratome geht aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **2a** hervor. Das Resonanzsignal erscheint als Singulett bei δ = 38,8 ppm mit Platinsatelliten und einer <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub>-Kopplung von 2927 Hz. Der Wert der Kopplung ist charakteristisch für quadratisch planare trans-bis(phosphin) komplexe [29], deren Werte üblicherweise unter 3000 Hz liegen, wohingegen die Kopplungen von cis-Komplexen um den Faktor 1,5 größer sind [30]. Da das Signal nicht durch J<sub>P-P</sub>-Kopplung aufspaltet, müssen die zwei Phosphoratome chemisch äquivalent und trans-ständig sein.

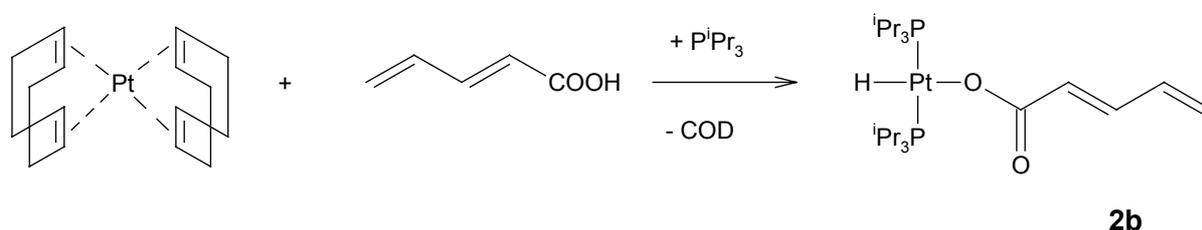
Im ESI-Massenspektrum ist lediglich ein M+1-Peak des Fragments [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bei m/z = 756 mit der für Platin charakteristischen Isotopenverteilung zu sehen.

Im IR-Spektrum erwartet man für die terminale Platin-Hydrid-Schwingung eine Absorption in der Region 2300-1900 cm<sup>-1</sup> [31, 32]. Im IR-Spektrum des Feststoff als KBr-Pressling lassen sich drei Platin-Hydrid Schwingungsbanden bei 2231, 2217 und 2202 cm<sup>-1</sup> beobachten. Nimmt man das Spektrum in benzolischer Lösung auf sieht man nur noch eine breite Bande

bei  $2228\text{ cm}^{-1}$ . Die Ursache hierfür ist das Auftreten verschiedener Isomere im Feststoff, verursacht durch unterschiedliche Orientierung der sterisch anspruchsvollen und somit in ihrer Rotation eingeschränkten Cyclohexylgruppen. Ein ähnliches Phänomen wurde von Clark et. al. an  $\text{trans-H}[\text{R}_3\text{Sn}]\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ -Komplexen durch den Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in Lösung und im Festkörper entdeckt [33].

### 2.1.5. Darstellung von [Trans-bis-triisopropylphosphin-hydridoplatinpentadienoat] **2b**

Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit Pentadiensäure und Triisopropylphosphin in THF erhält man wie bei **2a** einen trans-Platinhydrid-Komplex **2b** (Schema 14).



Schema 14: Darstellung von [Trans-bis-triisopropylphosphin-hydridoplatinpentadienoat] **2b**.

Das Hydrid-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2b** erscheint als Triplett mit Platinsatelliten bei  $\delta = -22,7\text{ ppm}$  mit den Kopplungen  $^2J_{\text{H-P}} = 13,8\text{ Hz}$  und  $^1J_{\text{H-Pt}} = 1132\text{ Hz}$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2b** erscheint das Signal der beiden Triisopropylphosphin-Liganden als Singulett mit Platinsatelliten bei  $\delta = 53,8\text{ Hz}$  und einer  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung von  $2943\text{ Hz}$ . Mittels der Verschiebungen der Hydrid-Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** und **2b** lässt sich die Stärke des Transeffekts des dem Hydrid trans-ständigen Liganden ermitteln [34]. Die nahezu identischen Verschiebungen der Hydrid-Signale bedeuten, dass die Liganden Hexadienoat (**2a**) und Pentadienoat (**2b**) einen gleich starken Transeffekt haben, der wiederum noch schwächer ist als bei trans-ständigen Halogenverbindungen in  $(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pt}(\text{H})\text{X})$ -Komplexen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [34].

### Zusammenfassung

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2a** und **2b** belegen, dass eine oxidative Addition der Carbonsäuren am  $\text{Pt}(0)$ -Zentrum stattfindet. Es bildet sich in beiden Fällen ein quadratisch planarer Hydridkomplex, bei dem die beiden Phosphorliganden trans-ständig sind. Eine  $\pi$ -Koordination der Doppelbindungen der Carbonsäure kann ausgeschlossen werden. Auch nach dem Erhitzen des Komplexes **2a** konnte keine Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen und dem Platin beobachtet werden.

Bei der Umsetzung von Pentadiensäure mit  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  konnte eine Koordination der Kohlenstoffkette am Platinzentrum nur in Verbindung **1**, mit Trimethylphosphin als Coligand, beobachtet werden. Die Coliganden Triethylphosphin und Tri-tert.-butylphosphin sind auf Grund der hohen Reaktivität im Falle des Triethylphosphins, bzw. der sterischen Abschirmung im Falle des Tri-tert.-butylphosphins für die Umsetzung der Penta- und Hexadiensäure mit Platin(0) ungeeignet.

Durch die Reaktion von Pentadien- bzw. Hexadiensäure mit  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  und einzähnigen Phosphinliganden konnten nicht wie erwartet  $\eta^3$ -Platinallylcarboxylate erhalten werden. Im Falle von Trimethylphosphin als Coligand konnte jedoch ein  $\eta^1$ -Platinallylcarboxylat isoliert und charakterisiert werden. Der Einsatz unterschiedlicher Liganden hat gezeigt, dass die Wahl des Liganden einen starken Einfluss auf die Produktselektivität in der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit den doppelt ungesättigten Carbonsäuren hat.

Um diesen Einfluss genauer zu studieren, wird im Folgenden auf die Umsetzung von geeigneten Pt(0)-Komplexfragmenten mit Pentadiensäure oder ihren Derivaten in Gegenwart zweizähniger Phosphinliganden eingegangen.

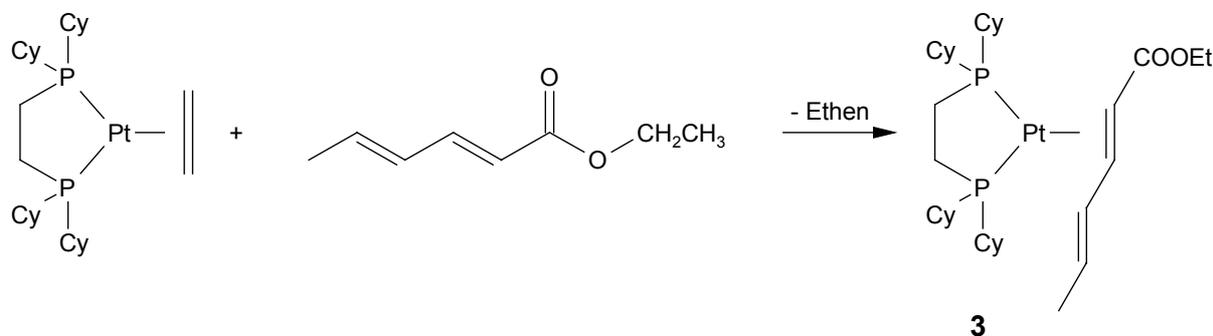
## 2.2. Olefinische Koordination doppelt ungesättigter Carbonsäuren und deren Ester an nullwertigem Platin unter Verwendung zweizähliger Coliganden

Der Einsatz einzähliger Phosphinliganden in der Reaktion von Pentadiensäure mit  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  führt nur bei der Verwendung von Trimethylphosphin als Coligand zu dem gewünschten cyclischen Platinallylcarboxylat als Produkt (s. Kap. 2.1). Im Folgenden wird der Einfluss, den zweizählige Phosphinliganden auf die Reaktion von Pt(0)-Fragmenten mit Pentadien- bzw. Hexadiensäure und ihre Ester nehmen, beschrieben.

Zweizählige Chelatphosphine, die mit dem Metallatom 5-gliedrige Chelatringe ausbilden, können nur zwei cis-ständige Koordinationsplätze am Platin einnehmen. Wenn die oxidative Addition einer Carbonsäure am Platin nur in trans-Position, ohne eine cis-ständige Zwischenstufe erfolgt, sollte sie im Falle der Chelatphosphine sterisch verhindert sein. Um zunächst die Wechselwirkung der olefinischen Gruppen und dem Platin unter Ausschluss der oxidativen Hydridaddition zu untersuchen, wurde zunächst der Ethylester der trans-trans-Hexadiensäure in der Reaktion mit Platin(0) als Zentralmetall eingesetzt.

### 2.2.1. Darstellung von $[(\text{dcpe})-(2,3-\eta^2\text{-Hexadiensäureethylester})\text{-platin}(0)]$ **3**

Da das Cyclooctadien auch gut zur  $\pi$ -Koordination befähigt ist, wurde als Pt(0)-Spezies  $[(\text{Dcpe})\text{-platin-ethen}]$  [35] verwendet, bei dem das Phosphin schon koordiniert ist, und das mit dem gasförmigen Ethen eine sehr viel bessere Abgangsgruppe als Cyclooctadien hat. Das  $[(\text{Dcpe})\text{-platin-ethen}]$  wird bei RT in Benzol gelöst und unter Zugabe des Hexadiensäureethylesters 5 Stunden gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan erhält man **3** in 30% Ausbeute (Schema 3).



Schema 15: Darstellung von  $[(\text{Dcpe})-(2,3-\eta^2\text{-Hexadiensäureethylester})\text{-platin}(0)]$  **3**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** (Abbildung 5) sieht man eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der olefinischen Protonen 2 und 3 im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen des freien Sorbinsäureethylesters (Tabelle 4).

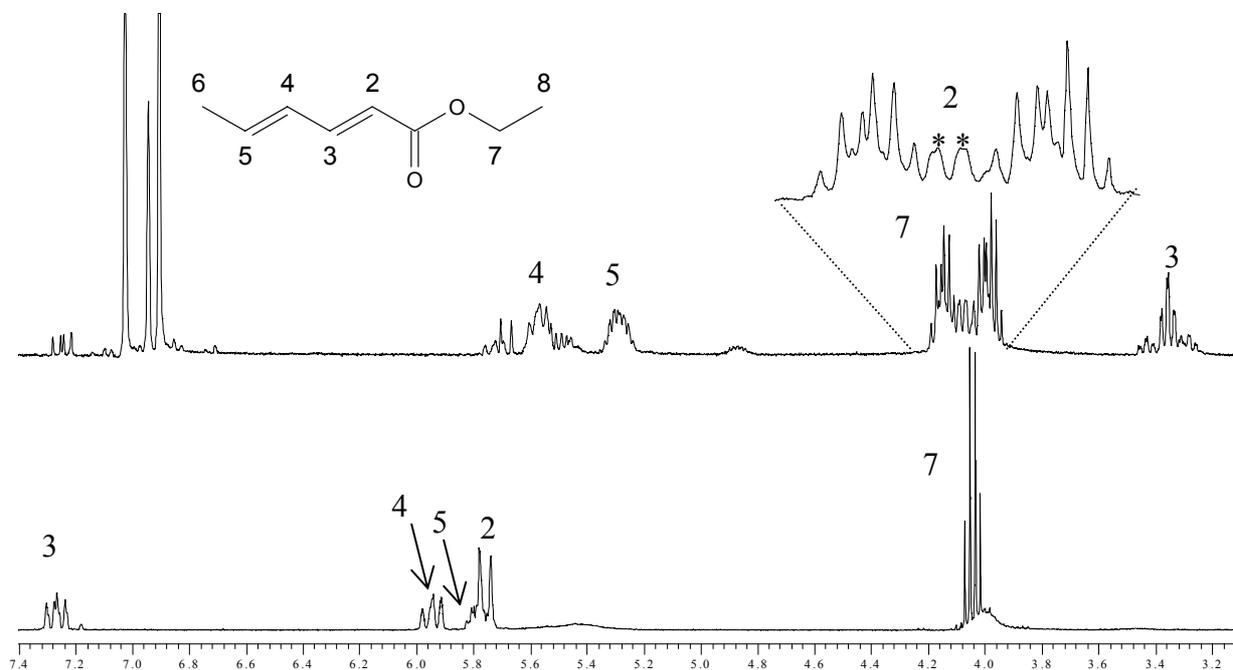


Abbildung 5: Ausschnitt der olefinischen Signale der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Hexadiensäureethylesters (unten) und **3** (oben).

Das Dublett für die Resonanz von H-2 in **3** wird im Vergleich zu dem des freien Hexadiensäureethylester um 1,7 ppm und das Signal von H-3 in **3** entsprechend um 3,9 ppm hochfeldverschoben. Die  $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplungen von H-3 werden in der Art und Weise verändert, dass sich das Erscheinungsbild seiner Resonanz von einem Dublett vom Dublett für den Sorbinsäureethylester in ein Pseudotriplett in **3** umwandelt. Zusätzlich hat das Signal von H-3 in der koordinierten Form Platinsatelliten mit einer  $^1\text{J}_{\text{H-Pl}}$ -Kopplung von 30,3 Hz. Eventuell auftretende Platinsatelliten von H-2 werden von den Signalen der Methylengruppe des Ethylesterrestes verdeckt. Im Komplex **3** bildet das Signal der Methylengruppe (H-7 in Abbildung 5) kein einzelnes Quartett mehr. Dies liegt daran, dass die Methylenprotonen durch die Koordination am Platin diastereotop werden und entsprechend zwei Resonanzsignale mit erhöhter Multiplizität ergeben. Die Signale spalten durch die Kopplung mit der Methylgruppe als Quartett auf mit einer Kopplungskonstante von 7,0 Hz. Zusätzlich spalten sie durch geminale  $^2\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplung von 10,8 Hz als Dubletts auf.

Proton	$\delta$ ( <b>3</b> ) [ppm]	$\delta$ (Hexadiensäureethylester)[ppm]
H-2	4,08	5,76
H-3	3,36	7,26
H-4	4,57	5,95
H-5	5,29	5,79
H-6	*	1,52
H-7	4,15; 4,00	4,04
H-8	*	1,05

Tabelle 4:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** und von Hexadiensäureethylester. \* Die Signale H-6 und H-8 von **3** werden von den Cyclohexylresten verdeckt.

Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **3** (Abbildung 6) bilden die Resonanzsignale der zwei Phosphoratome jeweils ein Dublett mit Platinsatelliten bei 68,9 bzw. 68,1 ppm (Signal 2 und 4 in Abbildung 6). Es stellt ein AB-Spinsystem dar. Dieses AB-Spinsystem belegt eine eingeschränkte Rotation des Esters um die Platin-Olefin-Bindung.

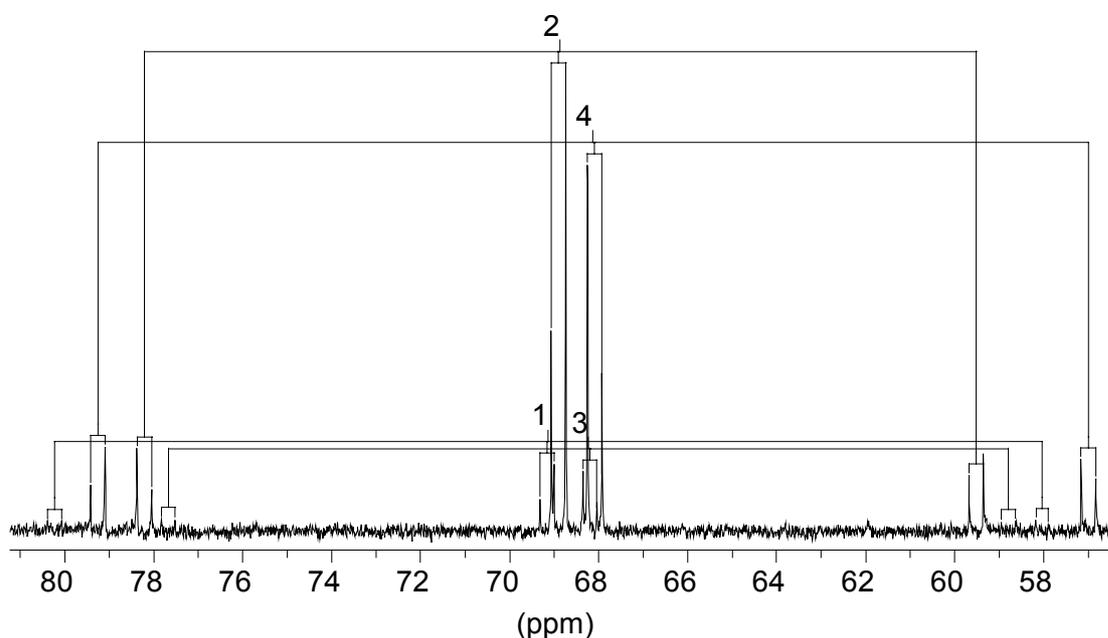


Abbildung 6:  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **3** in Toluol  $d_8$ .

Die  $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ -Kopplung beträgt 52,1 Hz und die  $^1\text{J}_{\text{P-Pl}}$ -Kopplungen 3025 Hz (Signal 2) bzw. 3605 Hz (Signal 4). Etwas tieffeldverschoben ist noch ein um ein zehntel kleineres Signal eines Isomers zu erkennen, das das gleiche Kopplungsmuster aufweist. Die Verschiebungen betragen 68,9 und 68,1 ppm (Signal 1 und 3 in Abbildung 6) mit einer  $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ -Kopplung von

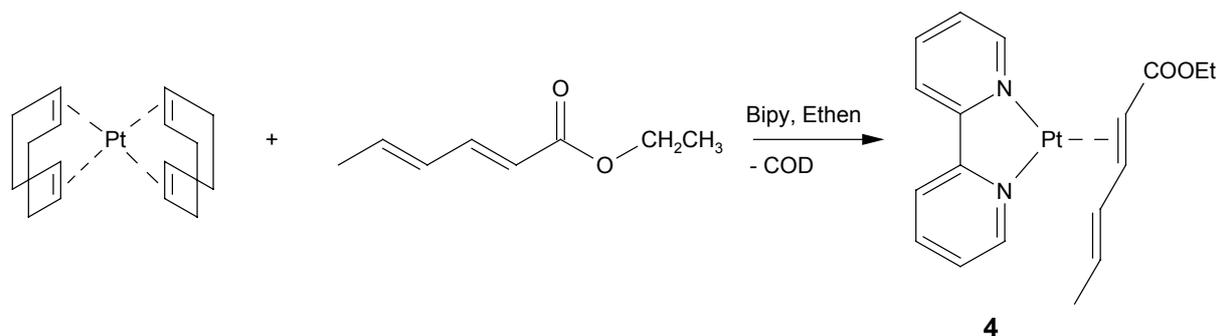
50,0 Hz. Die  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplungen des Isomers sind mit 3056 Hz (Signal 3) und 3602 Hz (Signal 1) dem Hauptprodukt ähnlich. Eine mögliche Ursache für das Auftreten von Isomeren sind die unterschiedlichen Orientierungen der Carbonyl- oder Vinylgruppe, die durch Drehung um die C1-C2- bzw. C3-C4-Bindung verursacht werden können und cis-Isomeren entsprechen.

Das ESI-Massenspektrum zeigt bei einer Fragmentierungsspannung von 10 V nur den Molpeak M+1 bei  $m/z = 758$  mit der für Platin typischen Isotopenverteilung. Erst bei einer Fragmentierungsspannung von 100 V erscheinen die Peaks  $m/z = 675$ , M-83 (Abspaltung eines Cyclohexylrestes aus **3**) und  $m/z = 617$ , M-141 (Abspaltung des Ethylesters aus **3**).

Die Resonanz der Carbonylschwingung im IR-Spektrum von **3** ist im Vergleich zum unkoordinierten Sorbinsäureethylester um  $43 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und erscheint bei  $1672 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt überein mit anderen Pd(0)- und Pt(0)-Olefinkomplexen, die eine zur Doppelbindung konjugierte Carbonylgruppe haben [36]. Die Resonanz der (C=C)-Valenzschwingung der C4-C5-Doppelbindung bleibt unverändert bei  $1645 \text{ cm}^{-1}$ . Die Resonanz der (C=C)-Valenzschwingung der C2-C3-Doppelbindung, liegt beim Hexadiensäureethylester durch Konjugation zur Carbonylgruppe bei niedrigeren Wellenzahlen [37] als die C4-C5-Doppelbindung und ist im Spektrum des unkoordinierten Esters bei  $1619 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Im IR-Spektrum von **3** ist im Bereich  $1630 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1447 \text{ cm}^{-1}$  keine Absorption zu sehen. Die (C=C)-Valenzschwingung der C2-C3-Doppelbindung verschiebt sich demnach durch die Koordination zu Werten unterhalb von  $1447 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.2. Darstellung von [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -Hexadiensäureethylester)-platin(0)] **4**

Beim Einsatz von Bipyridyl (Bipy) als Coligand kann nicht wie in der Reaktion mit dcpe von der Pt(0)-Verbindung (L-L)Pt-Ethen (L-L = Bipy, dcpe) ausgegangen werden, da sich der entsprechende (Bipy)Pt-Ethen Komplex, bei dem Versuch ihn zu isolieren, zersetzt. Deshalb wird der Komplex in situ aus  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit Bipy in einer Ethenatmosphäre gebildet und direkt mit Hexadiensäureethylester umgesetzt (Schema 16).



Schema 16: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit Hexadiensäureethylester und Bipy als Coligand.

Das IR-Spektrum von **4** (Abbildung 7) belegt die Koordination des Hexadiensäureethylesters am Platin. Zusätzlich kann man anhand des IR-Spektrums feststellen, an welcher Doppelbindung des Esters die  $\pi$ -Koordination am Platin ausgebildet wird. Die Resonanz der Valenzschwingung der (C=C)-Bindung zwischen C4 und C5 bleibt unverändert bei  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Hier zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei Verbindung **3**. Die  $\pi$ -Koordination erfolgt also nicht an der C4-C5 Doppelbindung. Die Resonanz der Valenzschwingung der (C=C)-Bindung zwischen C2 und C3 erscheint bei Komplex **4** bei  $1599\text{ cm}^{-1}$ , was eine Verschiebung um  $20\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum unkoordinierten Ester bedeutet. Der Shift der (C=C)-Valenzschwingung zwischen C2 und C3 belegt die  $\pi$ -Koordination an dieser Doppelbindung. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass elektronenziehende Gruppen (hier COOEt) in Konjugation zur Doppelbindung die Koordination an Pt(0) und Pd(0)-Zentren begünstigen [36]. Der Shift der Resonanz zu niedrigeren Wellenzahlen fällt in **4** mit  $20\text{ cm}^{-1}$  geringer aus als in **3**. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die  $\pi$ -Koordination des Esters ans Metall in **4** schwächer ausgebildet ist als in **3**.

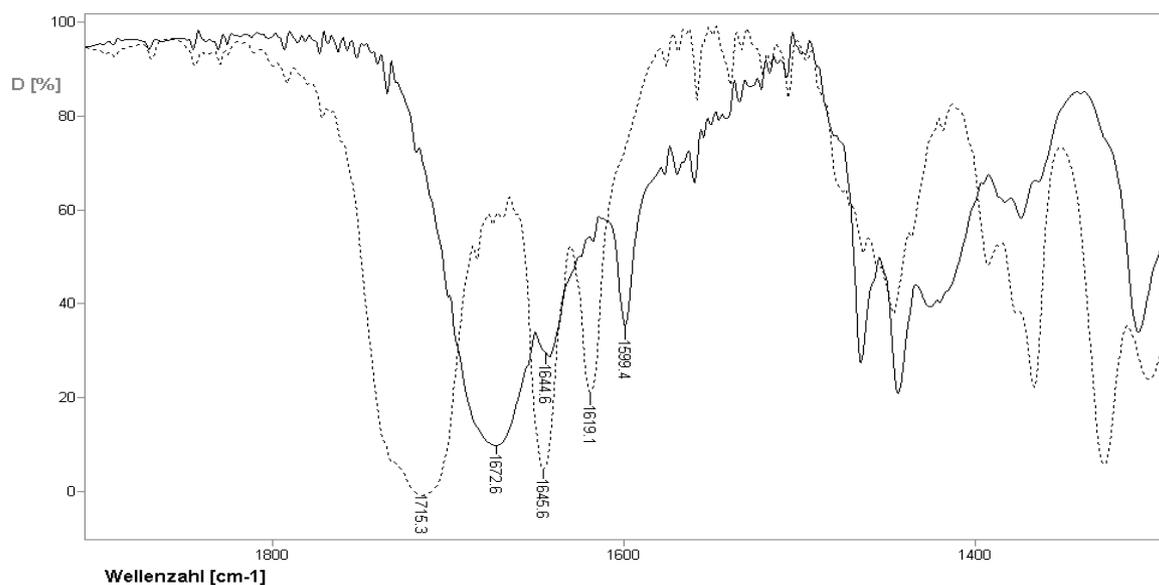


Abbildung 7: IR-Spektrum von Hexadiensäureester (punktiert) und **4** (durchgehend).

Die Resonanz der (C=O)-Valenzschwingung wird wie in **3** um  $43\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die schwächere Koordination des Esters in **4** im Vergleich zu **3** spiegelt sich auch in den NMR-Daten wider. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** fällt der Shift der Signale des koordinierten Ethylesters im Vergleich zum unkoordinierten Ethylester deutlich geringer aus als bei **3**. Sie liegen im Bereich von Platin(II)-Olefin Komplexen [38]. Außerdem findet man keine

$J_{\text{Pt-H}}$ -Kopplungen, d.h., die Resonanzsignale zeigen keine Platinsatelliten. Die Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale konnte mittels (H,H)-COSY-NMR-Spektroskopie getroffen werden.

Proton	$\delta$ von <b>4</b> [ppm]	$\Delta^*$ von <b>4</b> [ppm]	$\Delta^*$ von <b>3</b> [ppm]
H-2	5,89	-0,12	1,7
H-3	7,46	-0,19	3,9
H-4	5,82	0,12	0,38
H-5	5,59	0,2	0,48
H-7	4,09	-0,05	-0,11; 0,04

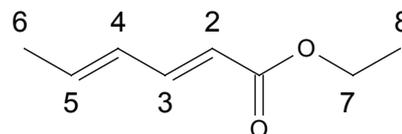
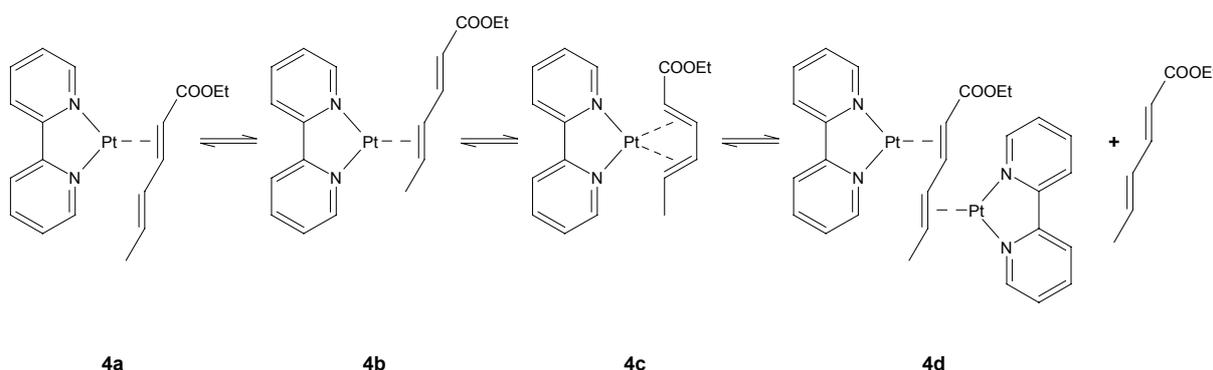


Tabelle 5: Chemische Verschiebung der olefinischen Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4**  
 $\Delta^* = (\delta_{\text{unkoord.}} - \delta_{\text{koord.}})$ .

Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigen für den koordinierten Sorbinsäureester und den Bipy-Liganden keinen Koordinationsshift im Vergleich zu den Signalen der freien Verbindungen.

Die Daten der NMR-Spektroskopie geben also keinen Aufschluss, welche der Doppelbindungen, oder ob beide Doppelbindung am Platin koordinieren. Der geringe Shift der Signale deutet darauf hin, dass in Lösung und bei Raumtemperatur im Gegensatz zum Feststoff ein Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten vorliegen kann (Schema 17, **4a-d**).



Schema 17: Mögliche Koordination des Hexadiensäureethylesters bei **4** in Lösung.

Die Koordination des Esters am Platin in Lösung beweist das ESI-Massenspektrum aus einer THF-Lösung. Es zeigt ein Molekülion mit der Masse  $M+1 = 492$  für **4a-c**, mit der für Platin typischen Isotopenverteilung. Zusätzlich erscheint ein Molekülion mit 42% Intensität bei

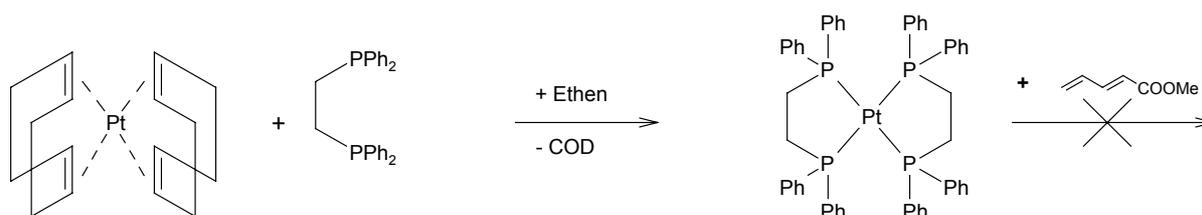
$m/z = 834$  für eine Esterspezies, an deren beider Doppelbindungen eine BipyPt-Einheit koordiniert (**4d**, Schema 17).

### Zusammenfassung

Die Koordination des Hexadiensäureethylesters erfolgt bei den Umsetzungen mit Platin(0) und den zweizähligen Phosphorliganden dcpe bzw. Stickstoffliganden Bipy im Feststoff an der C2-C3 Doppelbindung, die in Konjugation mit der Carbonylgruppe steht. In Lösung bewirkt der stärkere Elektronenakzeptor Bipy, dadurch dass er die d-Elektronen vom Metall stärker bindet als der schwächere Elektronenakzeptor dcpe, dass die Rückbindung vom Metall zum Olefinliganden geschwächt wird, und der Sorbinsäureethylester dementsprechend in **4** schwächer koordiniert als in **3**. Als Folge koordiniert das Bipy-Platin(0)-Fragment bei dem Bipy-stabilisierten Komplex **4** in Lösung nicht ausschließlich an der Doppelbindung des Esters, die in Konjugation zur Carboxylgruppe steht. Vielmehr liegt ein Gleichgewicht von Komplexen vor, in denen ein Bipy-Platin(0)-Fragment mit jeder der beiden Doppelbindungen des Esters in Wechselwirkung treten kann.

### 2.2.3. Umsetzung mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

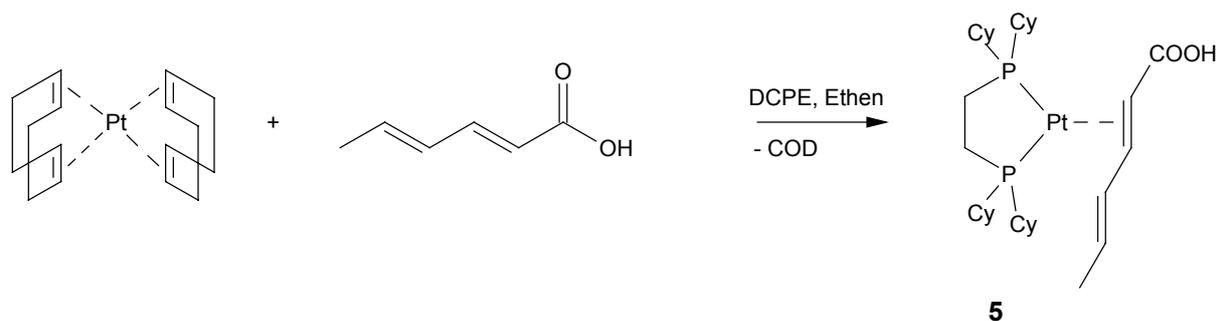
Bei dem Versuch 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) als Coligand bei der Umsetzung von Pentadiensäureester mit Platin(0) zu verwenden, entstand schon bei der Umsetzung mit Ethen [Bis-(bis(diphenylphosphino)ethan)-platin(0)], das mit Pentadiensäuremethylester keine Reaktion eingeht (Schema 18). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint das Resonanzsignal bei 29,8 ppm mit einer  $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung = 3736 Hz [39].



Schema 18: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

### 2.2.4. Darstellung von $[(\text{dcpe})-(2,3-\eta^2\text{-Hexadiensäure})\text{-platin}(0)]$ **5**

Bei der Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  unter Ethenatmosphäre mit Hexadiensäure anstelle des Hexadiensäureethylesters und dcpe als Coligand unter den gleichen Bedingungen wie in der Reaktion zu **3**, erfolgt keine oxidative Addition der Carboxylgruppe an das Platin. Es wird auch kein Platin-Hydrid gebildet. Die Säure koordiniert wie der Ester in Verbindung **3** durch olefinische  $\pi$ -Koordination (Schema 19).



Schema 19: Reaktion von  $[Pt(COD)_2]$  mit Hexadiensäure und dcpe als Coligand.

Im IR-Spektrum tritt die Bande der (C=O)-Valenzschwingung bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Frequenz ist im Vergleich zu der freien Säure wie auch bei **3** und **4** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Wert der Verschiebung beträgt in **5**  $51\text{ cm}^{-1}$ . Zu den (C=C)-Valenzschwingungen konnten keine Banden eindeutig zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man das Signal des Säureprotons als breites Singulett bei  $15,2\text{ ppm}$ , die Signale der olefinischen Protonen sind im Vergleich zur unkoordinierten Säure alle tieffeldverschoben (Tabelle 6). Dieser Shift der Signale der Protonen H-2 und H-3 fällt etwas stärker aus als in Komplex **4**. Die Signale der Protonen H-4 und H-5 sind im Gegensatz zu **4**, wo sie hochfeldverschoben sind, bei **5** auch tieffeldverschoben.

H	$\delta$ ( <b>5</b> ) [ppm]	$\Delta^*$ [ppm]
2	6,55	-0,80
3	7,64	-0,25
4	6,13	-0,40
5	5,75	-0,19
7	15,20	-2,50

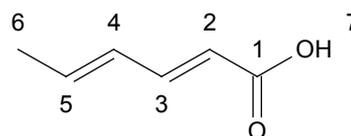


Tabelle 6: chemische Verschiebung der olefinischen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5**

$$*\Delta = (\delta_{\text{unkoord}} - \delta_{\text{koord}}).$$

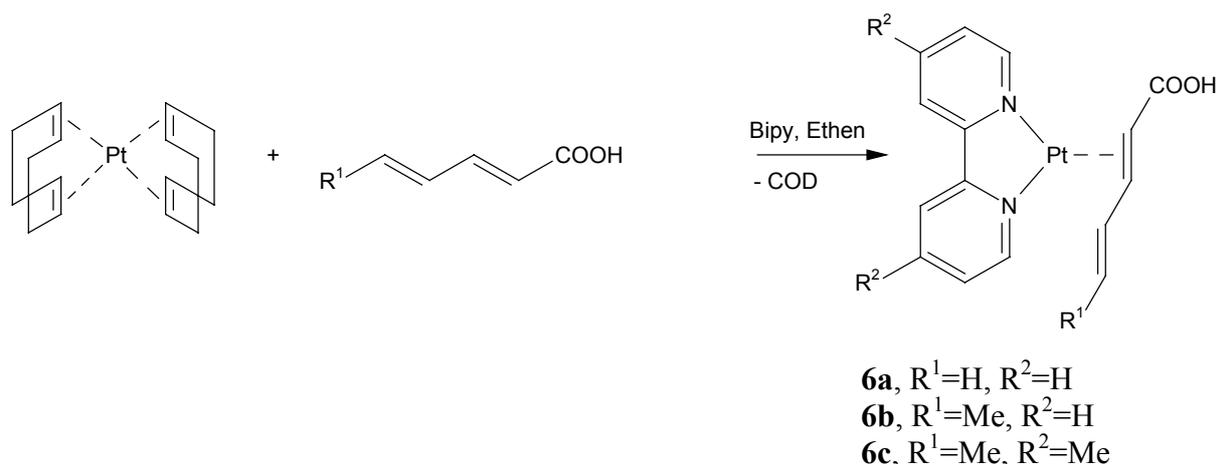
Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt als Hauptresonanz ein Singulett mit Platinsatelliten bei  $\delta = 63,9\text{ ppm}$  mit einer  $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung von  $3452\text{ Hz}$ . Im Gegensatz zu **3**, wo ein AB-Spinsystem der Beleg für die eingeschränkte Drehbarkeit um die Pt-Olefin-Bindung ist, findet man hier ein  $\text{A}_2$ -Spinsystem.

Die Drehbarkeit der Säure um die Pt-Olefin-Achse ist in Komplex **5** also im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnell. In Verbindung **3** wird durch den stärker elektronenziehenden Effekt der COOEt-Gruppe, im Vergleich zur COOH-Gruppe in **5**, die Wechselwirkung des besetzten

d-Platinorbitals mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung verstärkt. Dadurch wird die Platinacyclopropanstruktur stabilisiert und die Rotation um die Metall-Olefin-Bindung eingeschränkt. Unterstützt wird dies durch sterischen Wechselwirkungen zwischen den Ethylresten in **3** und den Cyclohexylresten des dcpe-Liganden.

### 2.2.5. Koordination von Pentadiensäure und Hexadiensäure am Pt(0)-Zentrum unter Verwendung von Bipy und 4,4'-Dimethylbipy als Coliganden

Beim Einsatz der zweizähligen Stickstoffliganden Bipy und 4,4'-Dimethylbipy in der Reaktion der doppelt ungesättigten Carbonsäuren Pentadiensäure und Hexadiensäure mit  $[Pt(COD)_2]$  erhält man die Komplexe **6a-c** (Schema 20), die sich in ihrem Löslichkeitsverhalten von Komplex **5**, der in Benzol löslich ist, unterscheiden. Verbindung **6b** ist in Methanol löslich, die Verbindungen **6a** und **6c** jedoch sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb keine NMR-spektroskopischen Daten aufgenommen werden konnten, und sich die Analytik der Verbindungen **6a** und **6c** auf IR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalyse beschränkt.



Schema 20: Reaktion von  $[Pt(COD)_2]$  mit Hexadiensäure bzw. Pentadiensäure und Bipy bzw. 4,4'-Dimethylbipy als Coligand, Bildung der Komplexe **6a-c**.

Die zusätzliche Methylgruppe der Hexadiensäure verbessert also das Löslichkeitsverhalten, wohingegen die zusätzlichen Methylgruppen des 4,4'-Dimethylpyridins das Löslichkeitsverhalten nicht verbessern.

Im IR-Spektrum (Abbildung 8) fallen die (C=O)-Valenzschwingung der Verbindungen **6a-c** in den Bereich der (C=C)-Banden der freien Säure ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $1611\text{ cm}^{-1}$ ), weshalb die Koordination der Säure im IR-Spektrum nur anhand der Verschiebung der (C=O)-Valenzschwingung belegt werden kann (Tabelle 7). Diese liegen im Bereich der Verbindungen **3-5** und damit auch im Bereich anderer Pt(0)- und Pd(0)-Komplexe [36]. Im Vergleich zu Komplex **1**, bei dem die Carboxylgruppe unter Ausbildung eines cyclischen

Esters am Platin koordiniert, fällt die Differenz  $[\nu(\text{C=O})_{\text{unkoord.}} - \nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}]$  bei den Komplexen **3-5** und **6a-c**, bei denen die Carboxylgruppe nicht am Platin koordiniert, geringer aus. Dies stimmt überein mit den Beobachtungen, die bei der Koordination von Methacrylsäure und trans-Crotonsäure an Palladium(0) gemacht wurden [40]. Doh et. al konnten zeigen, dass die Differenz  $[\nu(\text{C=O})_{\text{unkoord.}} - \nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}]$  bei der olefinische Koordination der Methacrylsäure mit  $90\text{ cm}^{-1}$  geringer ausfällt als bei dem Palladiumhaltigen cyclischen Ester, der aus der Umsetzung mit trans-Crotonsäure hervorgeht ( $[\nu(\text{C=O})_{\text{unkoord.}} - \nu(\text{C=O})_{\text{koord.}}] = 110\text{ cm}^{-1}$ )

	Säure	Ligand	$\nu(\text{C=O})$	$\Delta$ $\nu(\text{C=O})_{\text{unkoord.}} - \nu(\text{C=O})_{\text{koord}}$
<b>1</b>			$1624\text{ cm}^{-1}$	$82\text{ cm}^{-1}$
<b>5</b>	Hexadiensäure	dcpe	$1642\text{ cm}^{-1}$	$51\text{ cm}^{-1}$
<b>6a</b>	Pentadiensäure	Bipy	$1638\text{ cm}^{-1}$	$68\text{ cm}^{-1}$
<b>6b</b>	Hexadiensäure	Bipy	$1645\text{ cm}^{-1}$	$48\text{ cm}^{-1}$
<b>6c</b>	Hexadiensäure	4,4'-Dimethylbipy	$1644\text{ cm}^{-1}$	$49\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 7: (C=O)-Valenzschwingungen von **1**, **5**, **6a-c** und deren Verschiebung.

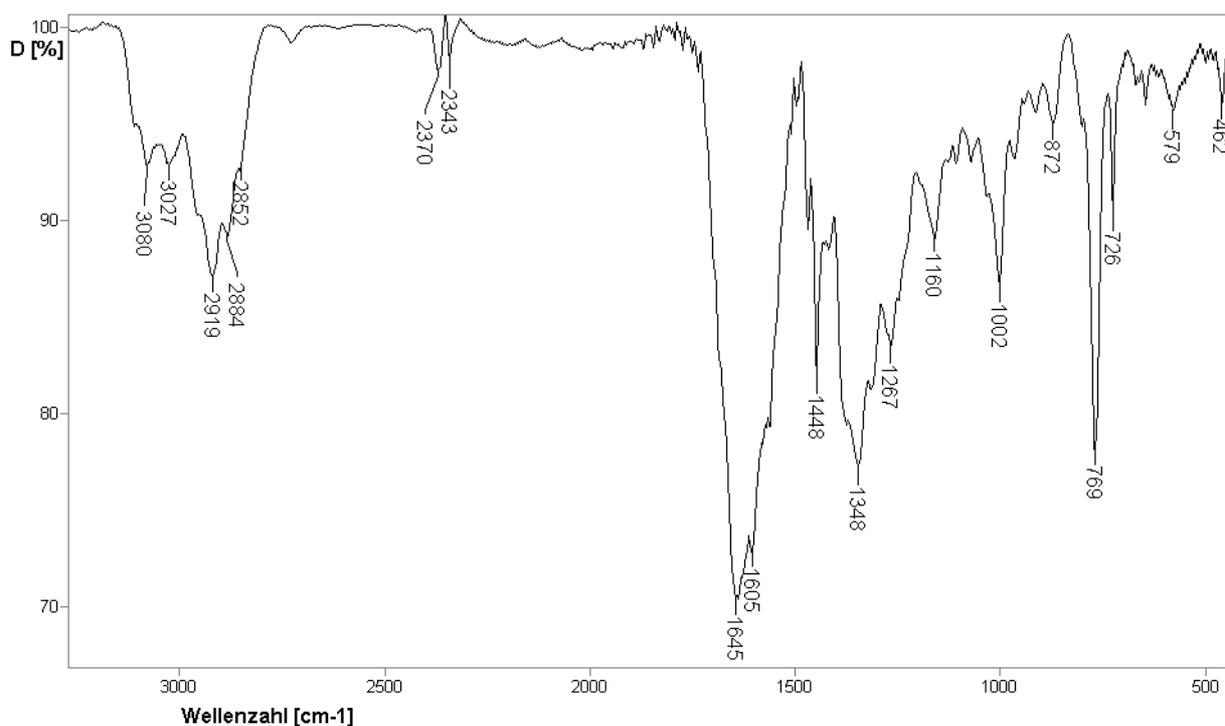


Abbildung 8: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von **6b**.

Die ESI-Massenspektren zeigen bei allen drei Verbindungen einen (M+1)-Peak als Basispeak. Das zeigt, dass am Platin(0)-Zentrum jeweils ein Molekül des zweizähligen Liganden und der Carbonsäure koordiniert sind. Dies wird auch von der Elementaranalyse bestätigt.

Der Shift, der olefinischen Signale von **6b** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 9, oben), der durch die Koordination der Säure am Pt(0)-Zentrum verursacht wird, ist wie in **4** gering (Tabelle 8) und gibt keine Auskunft darüber, an welcher Stelle der Carbonsäure die  $\pi$ -Koordination ausgebildet wird. Das Resonanzsignal des Protons am  $\alpha$ -C-Atom, H-1, wird unwesentlich um 0,05 ppm tieffeldverschoben. Die Signale der übrigen drei olefinischen Protonen H-2, H-3 und H-4 verschieben sich zu höherem Feld (Abbildung 9).

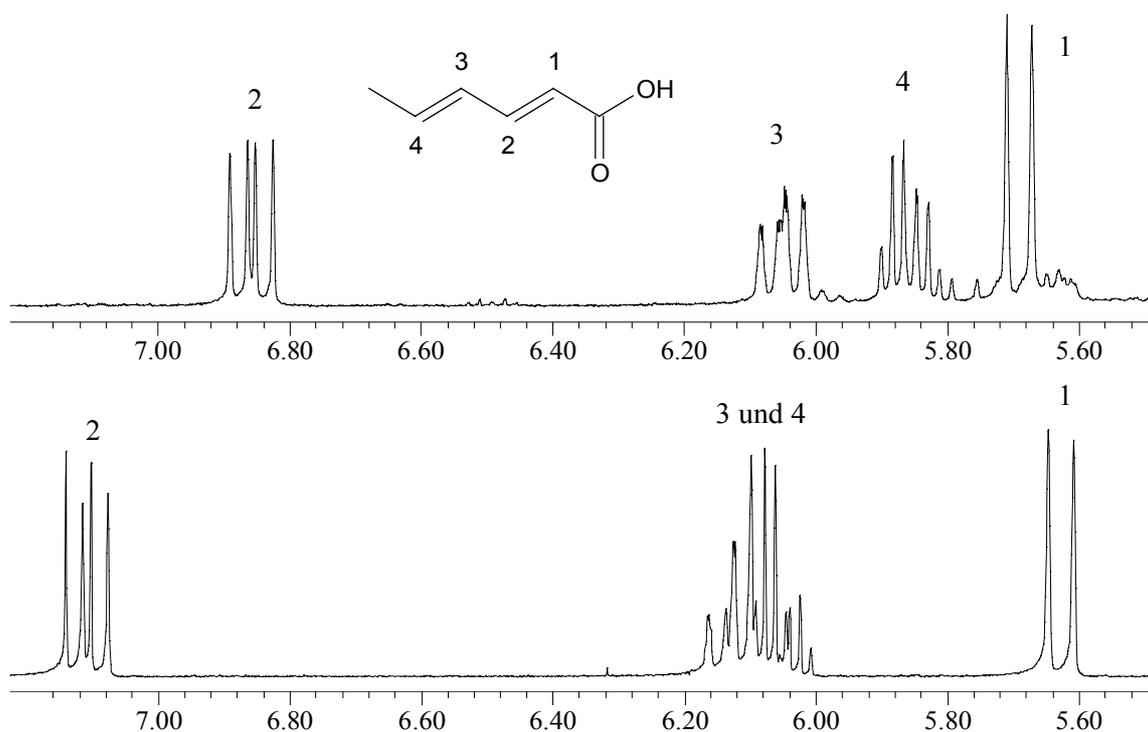


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** (oben) und Hexadiensäure (unten) in Methanol- $d_4$ .

Proton	$\delta$ <b>6b</b> [ppm] R=H	$\Delta^*$ <b>6b</b> [ppm] R=H	$\delta$ <b>4</b> [ppm] R=Et	$\Delta^*$ <b>4</b> [ppm] R=Et
1	5,69	-0,05	5,89	-0,12
2	6,86	0,25	7,46	-0,19
3	6,05	0,08	5,82	0,12
4	5,85	0,22	5,59	0,2

Tabelle 8: Chemische Verschiebung der olefinischen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** und **4**. \*  $\Delta = (\delta_{\text{unkoord.}} - \delta_{\text{koord.}})$ .

Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6b** konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

Die Art und Weise der Koordination in den Komplexen **6a-c** konnte nicht eindeutig geklärt werden, jedoch ist durch den Vergleich zu den Komplexen **3-5** eine olefinische  $\pi$ -Koordination der zur Carbonylgruppe konjugierten C2-C3 Doppelbindung am Platin wahrscheinlich.

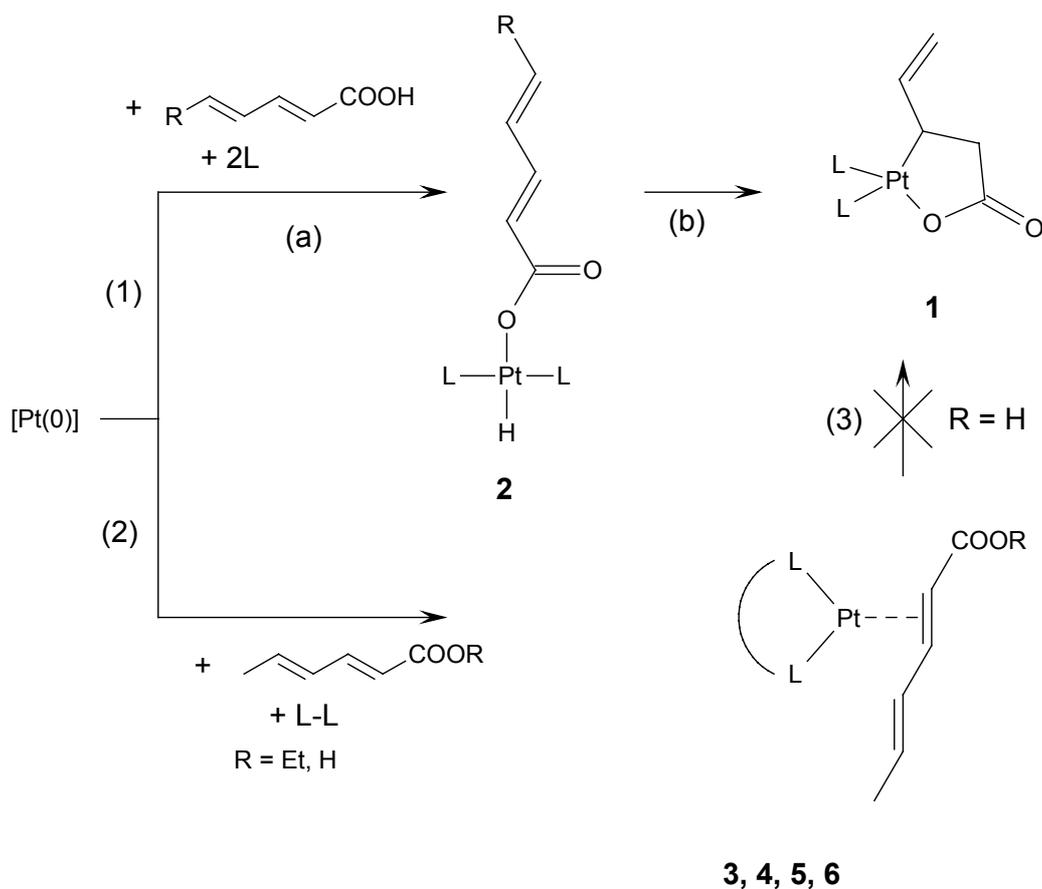
### ***Zusammenfassung***

Bei der Verwendung von zweizähligen Liganden als Coliganden koordiniert sowohl Hexadiensäureethylester, als auch Pentadien- bzw. Hexadiensäure durch  $\pi$ -Koordination am Pt(0)-Zentrum (**3,4,5,6** Schema 21, (2)). Eine oxidative Addition an das Platin(0)-Fragment wird nicht beobachtet.

Zweizählige Liganden verhindern durch ihre cis-Koordination an das Platin-Zentrum also die oxidative Addition der Carbonsäuren zu einem Metallhydrid und damit auch die Reaktion zu Allylcarboxylaten (Schema 21, (3)).

Eine Oxidative Addition der doppelt ungesättigten Carbonsäuren Hexadiensäure und Pentadiensäure am Platin(0)-Zentrum gelingt nur in Gegenwart einzähliger Phosphinliganden.

Hierbei kann man unterscheiden zwischen zwei Stufen in der die oxidativen Addition verläuft. Zunächst kommt es zur oxidativen Addition des Carboxylats unter Bildung eines trans-Platinhydrids **2a** und **2b**, ohne Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen und dem Platin (Schema 21, (1a)). Dieser Fall tritt ein, wenn man die sterisch anspruchsvollen Phosphinliganden Tricyclohexylphosphin und Triisopropylphosphin als Coliganden einsetzt. Setzt man das sterisch wenig anspruchsvolle Trimethylphosphin als Coligand ein, findet eine Wechselwirkung statt. Das Hydrid wird auf die Kohlenstoffkette der Carbonsäure übertragen und man erhält ein  $\eta^1$ -Allylcarboxylat **1** (Schema 21, (1b)). Der unterschiedliche sterische Anspruch der Phosphinliganden nimmt also Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit auf die Produkte.



Schema 21: Reaktion doppelt ungesättigter Carbonsäuren und deren Ester mit  $Pt(0)$ -Komplexen, in Abhängigkeit der verwendeten Coliganden.

In der Gesamtheit ergibt sich eine starke Abhängigkeit der in der Reaktion von Platin(0)-Komplexen mit doppelt ungesättigten Carbonsäuren gebildeten Produkte von den eingesetzten Coliganden. Der Einsatz zweizähliger Phosphinliganden und sterisch anspruchsvoller, einzähliger Liganden führt nicht zu den gewünschten Platinallylcarboxylaten, wie im Falle des sterisch anspruchslosen Trimethylphosphins. Um eine mögliche Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf Systeme mit Nickel als Zentralatom zu überprüfen, wird im Folgenden die Umsetzung mit Nickel statt Platin als Zentralatom beschrieben.

### 2.3. Darstellung von cyclischen Nickelallylcarboxylaten aus doppelt ungesättigten Carbonsäuren

Die Butadien- $CO_2$ -Kopplung an  $Ni(0)$ -Fragmenten zu Nickelallylcarboxylaten ist bisher nur in Gegenwart von Aminliganden bekannt [12]. Die phosphinstabilisierten Analoga lassen sich allerdings durch Ligandenaustauschreaktion aus den aminstabilisierten Nickelallylcarboxylaten darstellen [11f, 12]. Diese Darstellungsmethode ist langwierig und

muss bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden (-10°C). Eine Synthese von Nickelallylcarboxylaten aus Pentadiensäure und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  kann in kürzerer Zeit bei Raumtemperatur und mit einer Vielzahl an Liganden erfolgen. Um die Rolle der Nickelallylcarboxylate in einer möglichen nickelkatalysierten Umsetzung von Butadien und  $\text{CO}_2$  zu ungesättigten Dicarbonsäuren zu untersuchen, ist diese relativ einfache und durch eine Vielzahl an Liganden variable Reaktion von Vorteil: Sie ermöglicht den Vergleich der sterischen und elektronischen Verhältnisse von Nickelallylcarboxylaten in Abhängigkeit verschiedener Coliganden. Diese Daten sollen zur Entwicklung eines geeigneten Ligandensystems für eine nickelkatalysierte Butadien- $\text{CO}_2$ -Kopplung zu ungesättigten Dicarbonsäuren beitragen.

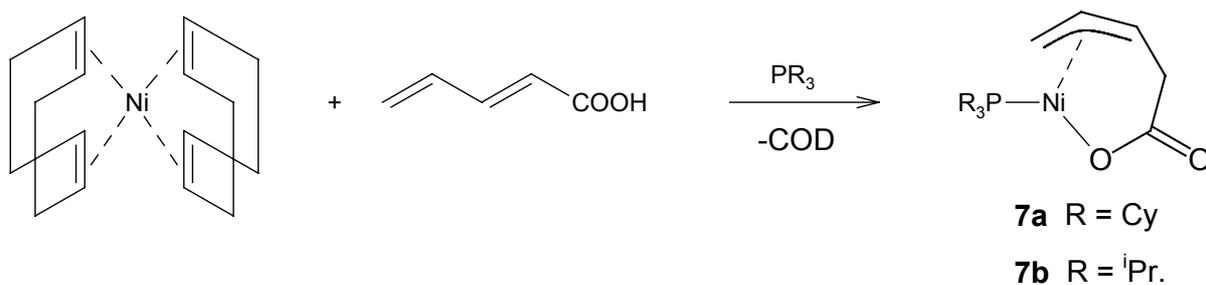
Des Weiteren ermöglicht die Variation der Liganden eine Untersuchung ob und mit welcher Abhängigkeit bezüglich der Liganden die Allylcarboxylate selber als Mediatoren in der elektrokatalytischen Umsetzung von Butadien und  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden können (s. Kap. 2.5).

Da bei der Umsetzung von Pentadiensäure und  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  eine starke ligandenabhängige Produktselektivität beobachtet wurde (s. Kap. 2.1 und 2.2), wird im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Coliganden auf die Produktverteilung in der entsprechenden Reaktion mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  beschrieben.

Anhand der Umsetzungen mit Hexadiensäure und deren an der Säurefunktion deuteriertes Analogon werden mechanistische Aussagen bezüglich der oxidativen Addition doppelt ungesättigter Carbonsäuren an ein  $\text{Ni}(0)$ -Zentrum getroffen.

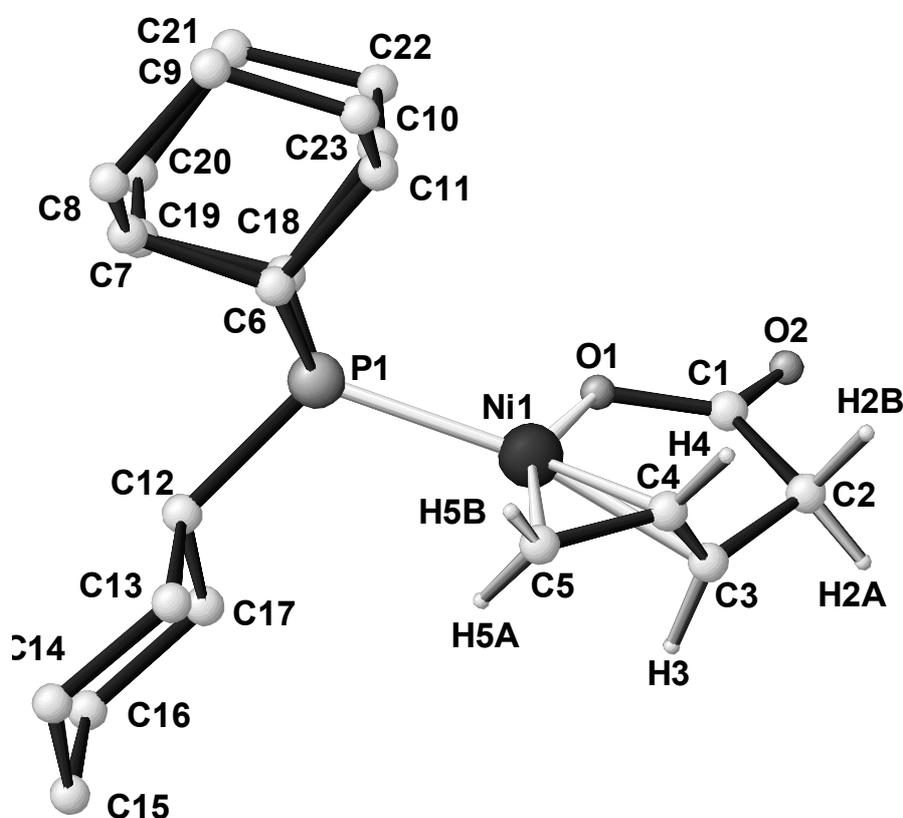
### ***2.3.1. Darstellung der Nickelallylcarboxylate 7a, 7b mit Tricyclohexyl-, Triisopropylphosphin als Coliganden; oxidative Addition von Pentadiensäure***

Bei den Umsetzungen von Pentadiensäure mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  in Gegenwart äquimolarer Mengen Tricyclohexylphosphin oder Triisopropylphosphin entstehen die Nickelallylcarboxylate **7a** und **7b** (Schema 22). Zunächst wird die Pentadiensäure und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  in THF gelöst. Die Lösung färbt sich dabei rot. Nach Zugabe einer Lösung des Phosphins in THF färbt sich die Lösung langsam dunkelgelb. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und die so erhaltene gelbe Substanz zwölf Stunden bei  $10^{-4}$  mbar getrocknet, um Reste von COD zu entfernen. Nach Waschen mit Pentan und trocknen im ÖV erhält man in quantitativer Ausbeute die Komplexe **7a** bzw. **7b**.



*Schema 22: Oxidative Addition von Pentadiensäure am Nickel(0)-Zentrum; Bildung eines Nickelallylcarboxylats.*

Durch Extraktion mit Pentan konnten von **7a** und **7b** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 10, Abbildung 11).



*Abbildung 10: Ansicht der Molekülstruktur von 7a im Kristall.*

Da die beiden Strukturen sich im Wesentlichen nur in den Phosphinliganden unterscheiden werden sie hier gemeinsam diskutiert.

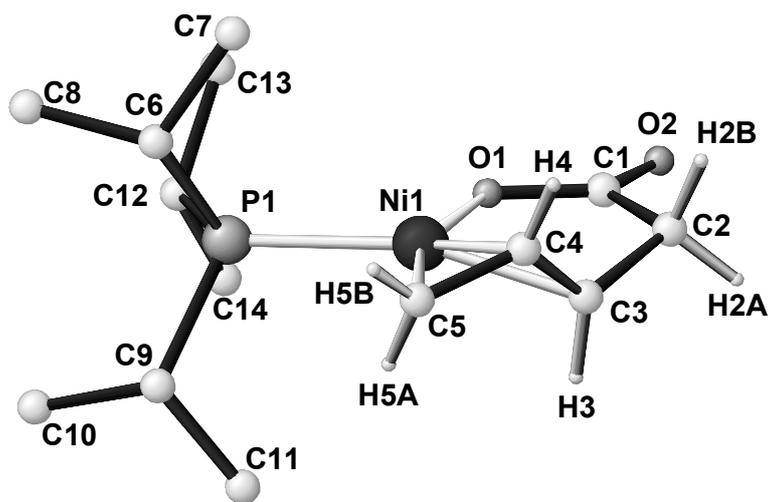


Abbildung 11: Ansicht der Molekülstruktur von **7b** im Kristall.

Die Strukturen zeigen eine monodentate Koordination der Carboxylgruppe an das Nickel mit einem Ni-O Abstand von 189 pm (Tabelle 9). Die Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 bilden eine Allylkoordination an das Nickel aus mit Ni-C Abständen im Bereich von 195 bis 201 pm. Der Abstand zum meso-Kohlenstoffatom C4 ist mit 195 pm geringer als der Abstand der anderen Allylkohlenstoffe C3 und C5, die bei 201 pm liegen. Diese Werte stimmen überein mit anderen nichtionischen Allylnickel-Verbindungen [41].

	<b>7a</b>	<b>7b</b>		<b>7a</b>	<b>7b</b>
Ni1-C5	200,7(2)	201,3(3)	O1-Ni1-C5	156,9(7)	157,6(1)
Ni1-C4	195,1(4)	194,4(7)	O1-Ni1-C3	84,7(1)	86,3(3)
Ni1-C4*	194,5(5)	195,5(5)	O1-Ni1-C3*	83,7(2)	84,5(2)
Ni1-C3	201,5(3)	201,2(7)	C5-Ni1-C3	72,9(1)	72,0(3)
Ni1-C3*	204,6(5)	203,5(5)	C5-Ni1-C3*	73,5(9)	76,5(0)
Ni1-O1	189,7(2)	189,5(2)	O1-Ni1-P1	102,8(4)	104,5(6)
Ni1-P1	220,2(5)	219,8(1)	C5-Ni1-P1	100,6(6)	97,8(1)
C5-C4	137,3(5)	137,1(10)	C3-Ni1-P1	168,1(1)	162,7(3)
C5-C4*	139,1(6)	142,4(6)	C3*-Ni1-P1	163,6(2)	166,0(2)
C4-C3	140,3(5)	138,5(18)	C5*-C4*-C3	123,8(6)	118,1(7)
C4*-C3*	135,9(8)	140,0(11)	C5-C4-C3	118,9(4)	118,2(11)
C1-O1	129,8(2)	129,9(3)			
C1-O2	121,5(2)	122,2(3)			

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **7a** und **7b** im Kristall.

\* $\Delta$ -Isomer. Standardabweichungen in Klammern.

Beschreibt man die Koordinationssphäre des Nickels durch die Atome P1, C5, C3 und O1 ergibt sich eine quadratisch planare Koordinationssphäre, die tetrahedral verzerrt ist. Als Maß für diese tetrahedrale Verzerrung kann der Winkel zwischen den Ebenen C5, Ni, C3 und P1, Ni, O1 herangezogen werden (für den planaren Fall ist er 180). Durch die Koordination von vier unterschiedlichen Ligandatomen in der Koordinationssphäre ist das Nickel ein Chiralitätszentrum. Die verschiedenen Enantiomere werden durch unterschiedliche Vorzeichen des Winkels zwischen den Ebenen C5, Ni, C3 und P1, Ni, O1 charakterisiert (Abbildung 12).

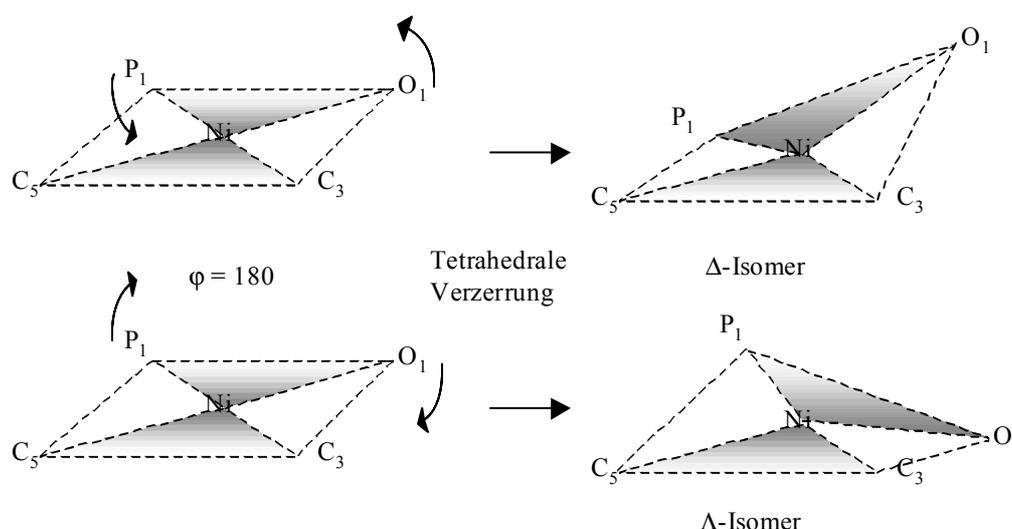


Abbildung 12: Enantiomerie der tetrahedral verzerrten quadratisch-planaren Komplexe **7a,b**.

Bei der Reaktion entsteht ein Racemat. Dementsprechend kristallisieren beide Verbindungen **7a** und **7b** in zentrosymmetrischen Raumgruppen aus (s. Anhang). Darüber hinaus können die beiden Enantiomere in der Kristallstruktur auf Grund einer Fehlordnung unterschieden werden. In Abbildung 10 und Abbildung 11 ist jeweils das zu 60% vorliegende  $\Delta$ -Enantiomer dargestellt. Ein Vergleich der beiden Enantiomere (Abbildung 13) zeigt, dass die Enantiomere sich nicht nur durch das Vorzeichen des oben beschriebenen Winkels unterscheiden, sondern auch durch unterschiedliche Orientierung der Spitze der Allylgruppe. Der Winkel zwischen den Ebenen C5, Ni, C3 und P1, Ni, O1 beträgt bei Komplex **7a**  $\varphi = 169,7^\circ$  bzw.  $-170,4^\circ$  und bei Komplex **7b**  $\varphi = 167,6$  bzw.  $-170,4$ .

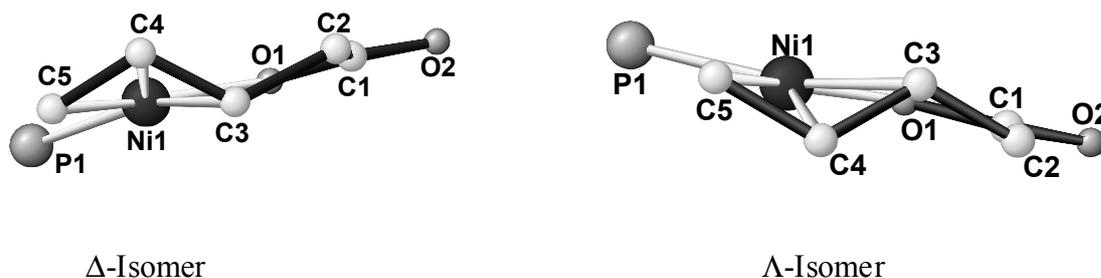
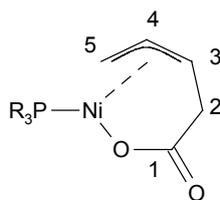


Abbildung 13: Enantiomerenpaar im Kristall von **7b**. Im Vordergrund die Allyleinheit. Protonen und Isopropylreste wurden zur Vereinfachung weggelassen.

Die Allylebene, die von den Atomen C3, C4 und C5 aufgespannt wird, steht nicht senkrecht zu der Koordinationsebene des Nickels, die von P1, O1 und Ni1 aufgespannt wird. Die Spitze der Allyleinheit neigt sich vom Nickel weg, d.h., dieser dihedrale Winkel [42] ist größer als  $90^\circ$ . In der Kristallstruktur des Nickelallylcarboxylats **7a** beträgt der dihedrale Winkel  $\chi = 107,7^\circ$  für das  $\Delta$ -Isomer und  $\chi = 106,3^\circ$  für das  $\Lambda$ -Isomer. Die dihedralen Winkel des Allylcarboxylats **7b** sind  $\chi = 105,7^\circ$  für das  $\Delta$ -Isomer und  $\chi = 106,3^\circ$  für das  $\Lambda$ -Isomer. Berechnungen haben ergeben, dass der Winkel, bei dem die Bindungsenergien der Nickel-Allyl-Bindung ein Maximum erreichen bei  $106^\circ$  und  $103^\circ$  liegt [42]. Die beobachteten Werte stimmen also gut mit den berechneten Werten überein.

Der Winkel C5-C4-C3 der Allyleinheit ist für die beiden Isomere von **7a**  $\alpha = 118,9^\circ$  bzw.  $123,8^\circ$  und  $\alpha = 118,1$  bzw.  $118,2$  für **7b** und stimmt mit den Allylwinkeln von anderen  $d^8$ -Übergangsmetallallylkomplexen überein [43].

Die Verschiebungen der Resonanzen der Ringkohlenstoffatome C1-C5 (Abbildung 10, Abbildung 11) sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für beide Komplexe **7a** und **7b** ähnlich (Tabelle 10). Die Zuordnung der einzelnen Signale gelang mittels eines (C,H)-COSY Experiments. Das Signal des endständigen Allylkohlenstoff C-5, der in cis-Position zum Phosphoratom steht, und des meso-Allylkohlenstoff C-4 spalten nicht durch Phosphorkopplungen auf. Alle anderen Resonanzsignale einschließlich das des Carbonylkohlenstoffs spalten durch Phosphorkopplungen auf. Dass es sich hierbei nicht um eine Isomerie der Komplexe handelt, konnte durch ein  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experiment nachgewiesen werden.



	<b>7a</b>		<b>7b</b>	
	$\delta$ [ppm]	$J_{C-P}$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	$J_{C-P}$ [Hz]
C-1	185,2	11,5	185,9	15,3
C-4	111,1		111,6	
C-3	83,1	10,3	83,8	10,7
C-5	39,5		39,9	
C-2	38,3	4,6	38,6	6,1
L	33,6	19	23,8	19,2
L	30,3	14,9	19,9	10
L	27,6	10,9		
L	26,6			

Tabelle 10: Resonanzen und Kopplungen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Komplexe **7a** ( $L=PCy_3$ ) und **7b** ( $L=P^iPr_3$ ).

Die Phosphorresonanzen in den  $^{31}P$ -NMR-Spektren erscheinen als Singulets und betragen  $\delta = 35,5$  bei **7a** und  $\delta = 47,4$  bei **7b**. Das Fehlen weiterer Signale schließt das Vorhandensein von weiteren Isomeren aus. Die Enantiomere sind  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar und ergeben somit identische Verschiebungen.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7a** und **7b** unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild nur in den Signalen der Cyclohexyl- bzw. Isopropylreste. Die sechs Protonen des Allylcarboxylat-Ringes sind alle chemisch inäquivalent und ergeben sechs verschiedene Signale (Tabelle 11).

Die Signale der Allylprotonen in **7a** zeigen die für sie charakteristischen Resonanzverschiebungen [44]. Das Resonanzsignal des meso-Protons H4 ist am stärksten tieffeldverschoben. Die Kopplungen zu H3 und H5<sub>anti</sub> sind mit 12,6 Hertz gleich groß und belegen die anti-Stellung von H3 zu H4<sub>meso</sub>. Würde das Allylcarboxylat auch als  $\Delta$ -anti-Isomer vorliegen (Abbildung 14), müsste ein Signal für ein H3<sub>syn</sub>-Proton zu sehen sein, das sich in der chemischen Verschiebung und der Kopplung zu H4 unterscheiden muss. Da es nur ein Resonanzsignal für H3<sub>anti</sub> gibt, liegt das Allylcarboxylat nur als  $\Delta$ -syn-Isomer vor.

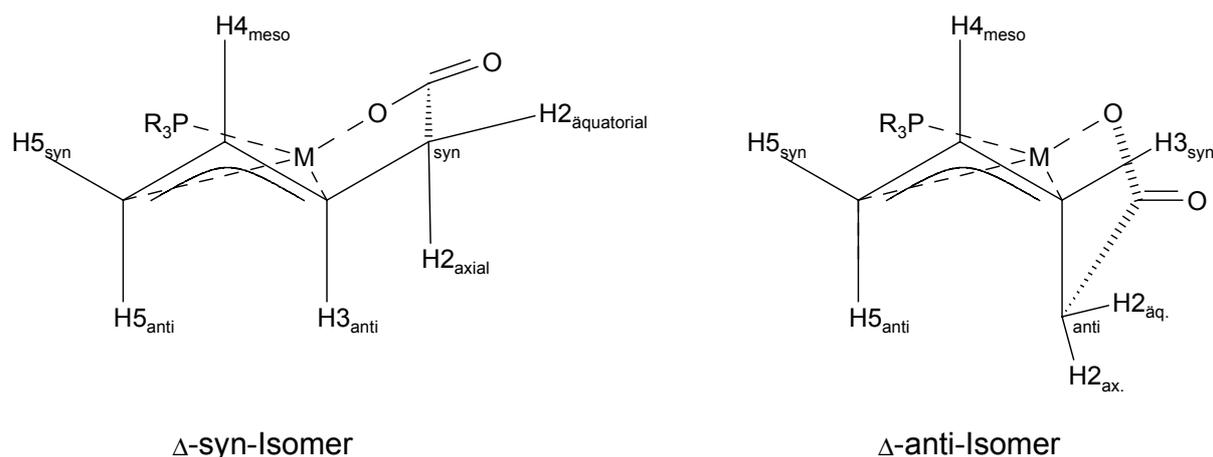


Abbildung 14: Mögliche Diastereomere des Nickelallylcarboxylats.

Die Allylcarboxylate **7a** und **7b** liegen also als Enantiomerenpaar vor, aber nur als ein Diastereomer. Das Fehlen von Isomeren wird auch von den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt.

<b>7a</b>		
Proton	$\delta$ [ppm]	Kopplungen [Hz]
H4	4,99	$^3J_{4-5\text{anti}} = 12,6$ ; $^3J_{4-3} = 12,6$ ; $^3J_{4-5\text{syn}} = 6,6$
H3	3,25	$^3J_{3-4} = 12,6$ ; $^3J_{3-2\text{ax.}} = 10,5$ ; $^3J_{3-2\text{äq.}} = 5,5$ ; $^4J_{3-5\text{anti}} = 0,5$
H2 <sub>äq.</sub>	2,95	$^2J_{2-2} = 15,6$ ; $^3J_{2-3} = 5,5$
H2 <sub>ax.</sub>	2,78	$^2J_{2-2} = 15,6$ ; $^3J_{2-3} = 10,5$
H5 <sub>syn</sub>	2,17	$^3J_{5-4} = 6,6$ ; $^3J_{5-5} = 3,0$ ; $^4J_{5-3} = 3,0$
H5 <sub>anti</sub>	1,12	$^3J_{5-4} = 12,6$
<b>7b</b>		
Proton	$\delta$ [ppm]	Kopplungen [Hz]
H4	4,84	$^3J_{4-5\text{anti}} = 12,6$ ; $^3J_{4-3} = 12,6$ ; $^3J_{4-5\text{syn}} = 6,7$
H3	3,31	$^3J_{3-4} = 12,6$ ; $^3J_{3-2\text{ax.}} = 10,4$ ; $^3J_{3-2\text{äq.}} = 2,8$
H2 <sub>äq.</sub>	2,84	$^2J_{2-2} = 15,5$ ; $^3J_{2-3} = 5,6$
H2 <sub>ax.</sub>	2,65	$^2J_{2-2} = 15,5$ ; $^3J_{2-3} = 10,4$
H5 <sub>syn</sub>	2,02	$^3J_{5-4} = 6,7$ ; $^2J_{5-5'} = 3,2$ ; $^3J_{\text{H-P}} = 3,2$
H5 <sub>anti</sub>	0,94	$^3J_{5-4} = 12,6$

Tabelle 11:  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungen der Resonanzsignale in **7a** und **7b**.

Das (H,H)-COSY-NMR-Experiment zeigt das Resonanzsignal von H5<sub>anti</sub> in Verbindung **7a**, das im eindimensionalen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von den Cyclohexylsignalen überlagert wird, bei 1,12 ppm (Abbildung 15). Die Signale der endständigen Allylprotonen H5<sub>syn</sub> und H5<sub>anti</sub>

können auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen und der Größe ihrer Kopplungskonstanten mit  $H4_{\text{meso}}$  zugeordnet werden, da die Kopplungen cis-ständiger Protonen (hier: syn) kleinere Werte haben als Kopplungen trans-ständiger Protonen (hier: anti) [45]. Das Signal bei  $\delta = 2,17$  ppm kann so wegen des kleineren Wertes für die  ${}^3J_{4,5}^*$ -Kopplung von 6,6 Hz dem synständigen H5 in **7a** zugeordnet werden, und das Signal bei 1,12 ppm, mit der größeren  ${}^3J_{4,5}$ -Kopplung von 12,6 Hz dem antiständigen H5.

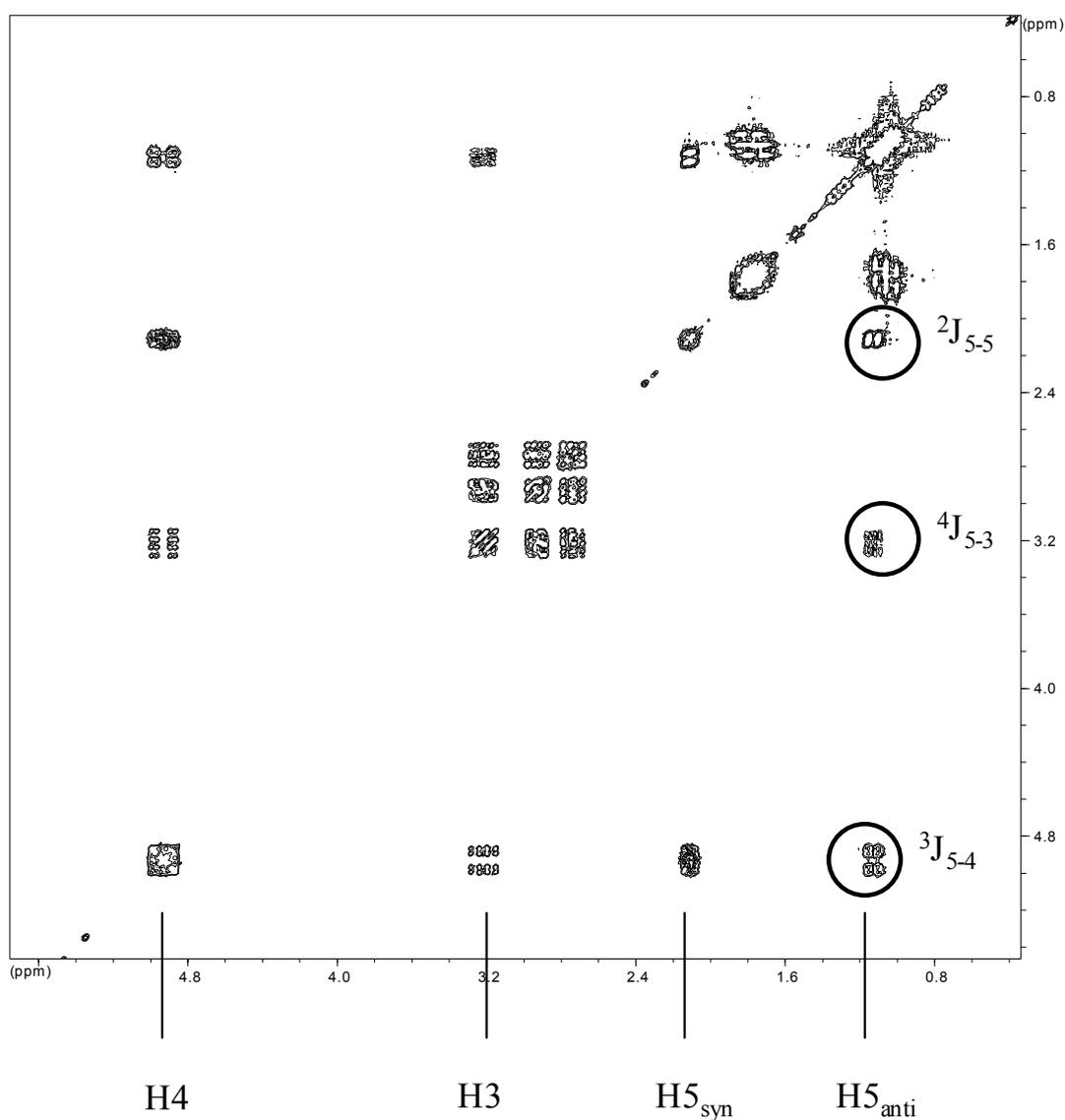


Abbildung 15: (H,H)-COSY-NMR-Spektrum von **7b** in  $C_6D_6$ . Eingekreist: die Crosspeaks von  $H5_{\text{anti}}$ .

\*  ${}^xJ_{a-b}$ : Kopplung der Protonen a und b über x Bindungen

Zusätzlich wird  $H5_{\text{syn}}$  durch die größere Entfernung zum Metall (269,6 pm) im Vergleich zu  $H5_{\text{anti}}$  (198,6 pm) stärker entschirmt womit das Signal von  $H5_{\text{syn}}$  bei tieferem Feld erscheint als das Signal von  $H5_{\text{anti}}$ . Dies bestätigt die oben getroffenen Zuordnung der Resonanz bei 2,17 ppm, also bei tieferem Feld zu  $H5_{\text{syn}}$  und bei 1,12 ppm zu  $H5_{\text{anti}}$ .

Henc et. al [41] beobachten bei dem Nickelallylkomplex  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ , einen Austausch der syn und anti Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Für diesen Austausch wurde bei einer Koaleszenztemperatur von  $-70^\circ\text{C}$  eine freie Aktivierungsenergie von  $\Delta G^\ddagger = 40,2 \pm 6$  kJ/mol berechnet. Die mechanistische Erklärung hierfür ist ein Vorgang bei dem durch Haptizitätswechsel ein  $^1\eta$ -Komplex als Übergangszustand gebildet wird. Diese  $^1\eta$ -Allyleinheit ist frei drehbar und der syn-anti-Austausch kann stattfinden. Eine solche syn-anti Isomerie kann bei den Nickelallylcarboxylaten **7a** und **7b** durch Messung von Hochtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Bis zu einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gab es keine Änderung der Signale.

Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren (Abbildung 16) zeigt, dass die Signale der Protonen  $H3$ ;  $H5_{\text{syn}}$  und  $H2_{\text{äq.}}$  durch Kopplung mit dem Phosphor aufspalten. Der Wert der  $J_{\text{P-H}}$ -Kopplung konnte wegen der zu geringen Auflösung nicht ermittelt werden. Das Signal des Protons  $H2_{\text{ax.}}$  spaltet nicht durch Kopplung mit dem Phosphor auf.

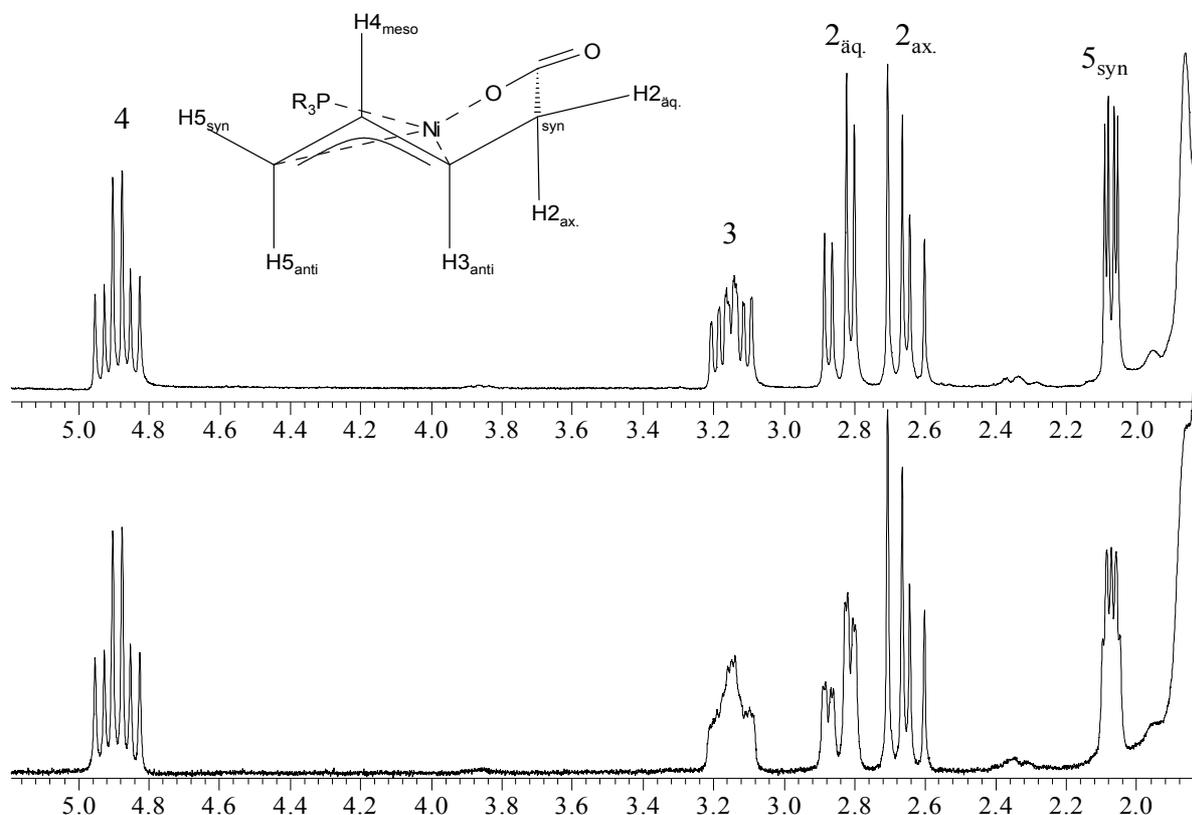


Abbildung 16: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR- (unten) und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum (oben) von **7a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Signale der Protonen H2<sub>ax.</sub> und H2<sub>äq.</sub> (Tabelle 12) können auf Grund der Werte der  ${}^3J_{2-3}$ -Kopplung und unter Zuhilfenahme der Daten aus der Röntgenkristallstruktur zugeordnet werden. Durch die Ringstruktur ist die C2-C3 Bindung nicht frei drehbar und die Protonen H2<sub>ax.</sub> bzw. H2<sub>äq.</sub> haben bezüglich H3 unterschiedliche Torsionswinkel. Die Abhängigkeit der Größe der Kopplungskonstante vom Torsionswinkel  $\Phi$  bei  ${}^3J_{H-H}$ -Kopplungen wird durch die Karplus-Beziehung wiedergegeben [46].

Der Torsionswinkel des äquatorialen H2 zu H3 beträgt  $37^\circ$ , der des axialen H2  $155^\circ$ . Setzt man diese Werte in die Formel der Karplus-Kurve ein, ergeben sich in guter Übereinstimmung der gemessenen Werte, die berechneten Kopplungskonstanten  ${}^3J_{2\text{äq.}-3} = 5,97$  Hz und  ${}^3J_{2\text{ax.}-3} = 7,52$  Hz (Tabelle 12).

<b>7a</b>				
Proton	chemische Verschiebung	Torsionswinkel $\Phi$	${}^3J_{2-3}$ berechnet	${}^3J_{2-3}$ gemessen
H2 äquatorial	2,95 ppm	$37^\circ$	5,97 Hz	5,48 Hz
H2 axial	2,76 ppm	$155^\circ$	7,52 Hz	10,5 Hz
<b>7b</b>				
Proton	chemische Verschiebung	Torsionswinkel $\Phi$	${}^3J_{2-3}$ berechnet	${}^3J_{2-3}$ gemessen
H2 äquatorial	2,84	39,2	4,8	5,6
H2 axial	2,65	157,8	7,9	10,4

Tabelle 12 Torsionswinkel und Kopplungen von H2<sub>äq.</sub> und H2<sub>ax.</sub> zu H3 in **7a** und **7b**.

Die Abweichung zu größeren Kopplungen bei Torsionswinkel nahe  $180^\circ$  ist nicht ungewöhnlich [45]. Das Signal von **7a** bei 2,95 ppm kann so dem äquatorialen, das bei 2,76 ppm dem axialen H2 zugeordnet werden. Bestätigt wird dies durch den um 34,5 pm geringeren Abstand des axialen Protons H2 in **7a** zum Nickel im Vergleich zu dem des äquatorialen H2, womit das Signal des axialen Protons eine Hochfeldverschiebung erfährt.

Im IR-Spektrum (Abbildung 17) der Komplexe verschiebt sich der Wert der  $\nu_a(\text{COO})$ -Schwingung von  $1702\text{ cm}^{-1}$  für die freie Säure zu  $1644\text{ cm}^{-1}$  für **7a** und  $1651\text{ cm}^{-1}$  für **7b**. Die (C=C)-Valenzschwingungen, die in der freien Säure bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  erscheinen, verschwinden vollständig.

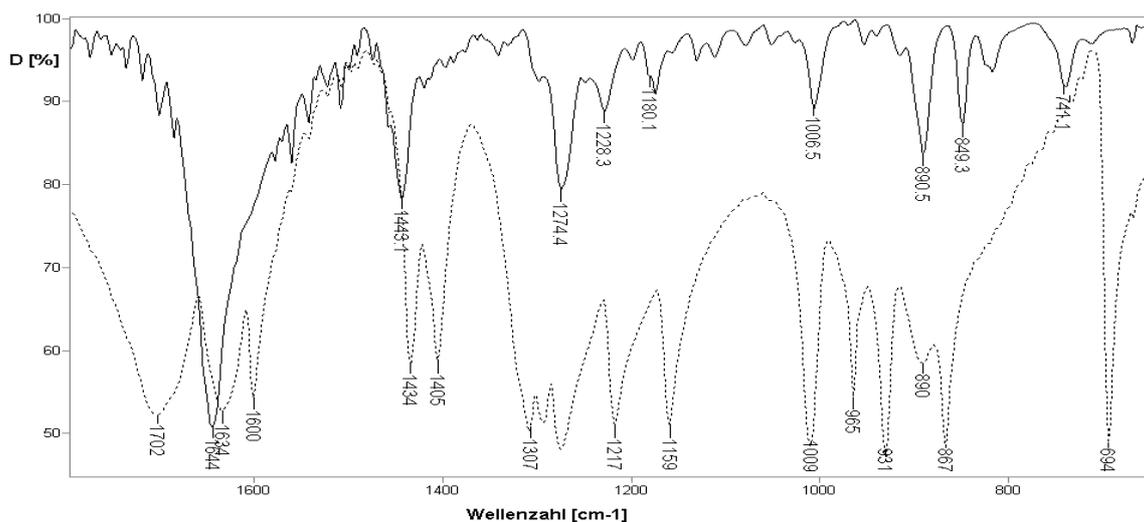


Abbildung 17: IR-Spektrum von Pentadiensäure (gestrichelt) und **7a** (durchgezogen).

Die Resonanzschwingung einer  $\pi$ -koordinierten Allylgruppe erscheint charakteristischerweise im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis  $1460\text{ cm}^{-1}$  [42]. Im IR-Spektrum der Nickelallylcarboxylate **7a** und **7b** sieht man jeweils eine Bande bei 1443, die jedoch mit der (C-H)-Deformationsschwingung des freien Liganden  $\text{PCy}_3$  bzw.  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  überlagern kann.

Der Basispeak des ESI-Massenspektrums des Allylcarboxylats **7a** liegt bei  $m/z = 593$  für  $\text{OPCy}_3^{2+}$ . Der Molekülpeak  $M+1$  erscheint bei  $m/z = 437$  mit 20%. Das Allylcarboxylat **7b** zersetzt sich unter den Bedingungen der ESI-Massenspektroskopie.

### 2.3.2. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats **8** mit Triphenylphosphin als Coliganden

Triphenylphosphin ist im Vergleich zu Tricyclohexylphosphin und Triisopropylphosphin ein stärkerer Elektronenakzeptor. Ein Maß dafür ist neben dem Hammet-Substituenten-Parameter der elektrochemische Ligand-Parameter  $E_L(L)$  (Tabelle 13), der 1990 von Lever eingeführt wurde [47], und der mit dem Hammett-Substituenten-Parameter korreliert werden kann [47e].

Ligand	$E_L(L)$
Triphenylphosphin	0,39 <sup>b</sup>
Tricyclohexylphosphin	$\sim 0,29^a$
Triisopropylphosphin	$\sim 0,29^a$

Tabelle 13: Auswahl von  $E_L(L)$ -Werten <sup>a</sup>: Ref: [47b] <sup>b</sup>: Ref [47a].

Durch den höheren  $E_L(L)$ -Wert des Triphenylphosphins sollten sich die elektronischen Verhältnisse des Nickelallylcarboxylats mit Triphenylphosphin als Coligand von denen der Komplexe **7a** und **7b** mit Tricyclohexyl- bzw. Triisopropylphosphin unterscheiden.

Bei der Synthese von **8**, bei der genauso vorgegangen wird wie bei der Synthese zu **7**, erhält man **8** als rot-braunes Pulver. Die Farbe des Komplexes unterscheidet sich von den gelben Komplexen **7**.

Auch das Löslichkeitsverhalten von **8** unterscheidet sich von den Komplexen **7**. Während **7** durch Extraktion mit Pentan kristallisiert werden kann, ist **8** in Pentan unlöslich. Erst nach dreimaliger, zwölfstündiger Extraktion mit Diethylether, bei der jedesmal die Vorlage gewechselt wurde konnten Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, in geringer Ausbeute erhalten werden (Abbildung 18).

Im Vergleich zu **7** ist der Komplex **8** paramagnetisch, weshalb sich die NMR-Spektroskopie auf wenige charakteristische Signale beschränkt: Die der Allylkohlenstoffe C3 und C5 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, das Signal des meso-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und auf das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 14).

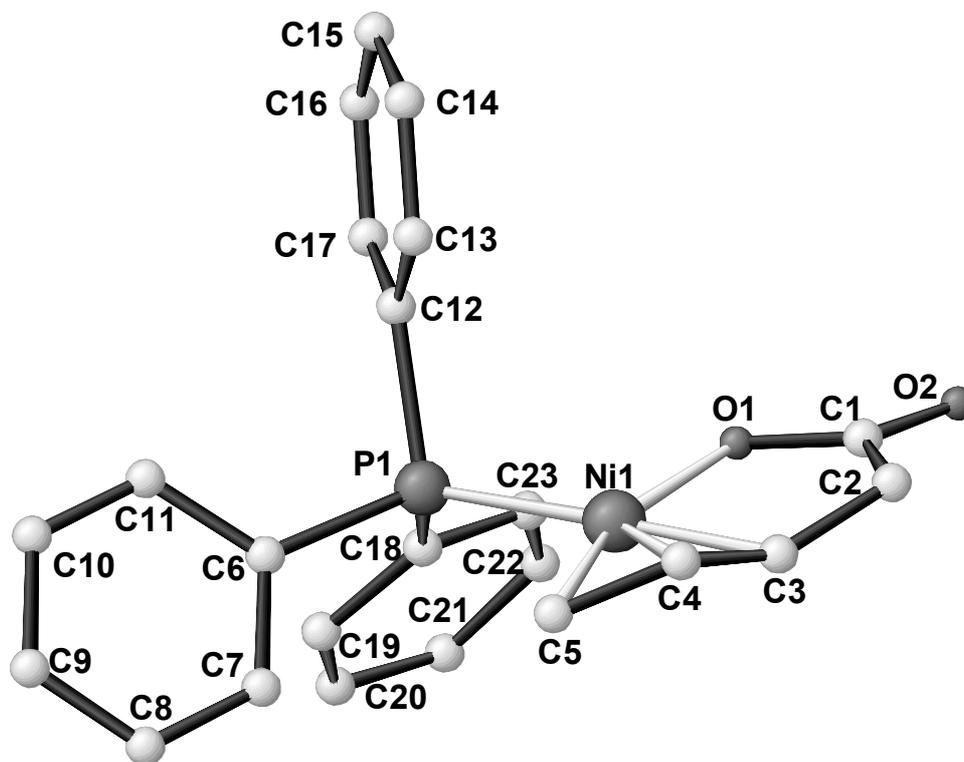


Abbildung 18: Ansicht der Molekülstruktur von **8** im Kristall.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum	C3	$\delta = 84,4 \text{ ppm}; ^2J_{\text{C-P}} = 5,4 \text{ Hz}$
	C5	$\delta = 31,1 \text{ ppm}$
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum	H4 <sub>meso</sub>	$\delta = 4,81 \text{ ppm}$
$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum		$\delta = 41,25 \text{ ppm}$

Tabelle 14: NMR-spektroskopische Daten von **8**.

Die Koordination des Nickelatoms in **8** kann analog zu den Komplexen **7** als quadratisch planar beschrieben werden mit einer, im Vergleich zu **7**, sehr geringen tetrahedralen Verzerrung. So hat der Winkel zwischen den Ebenen C5, C3, Ni1 und P1, O1, Ni1 den Wert  $\varphi = 179,1^\circ$ . Der dihedrale Winkel, der die Neigung der Allyleinheit beschreibt, weicht mit  $127,4^\circ$  sehr stark vom Idealwert von  $106^\circ$  ab. Der Allylwinkel ist mit  $137,6^\circ$  sehr viel größer als die der Komplexe **7**, die im Bereich von  $118,1^\circ$  bis  $123,8^\circ$  liegen.

Diese Abweichungen sind auf Fehlordnungen zurückzuführen, die auf Grund der schlechten Qualität des Kristalls (sehr klein) nicht weiter aufgelöst werden konnten (s. Anhang Röntgenstrukturtabellen).

	<b>8</b>		<b>8</b>
Ni1-O1	189,9(9)	O1-Ni1-C3	84,6(3)
Ni1-C4	191,3(9)	O1-Ni1-C5	158,0(3)
Ni1-C3	196,9(8)	C3-Ni1-C5	73,5(3)
Ni1-C5	200,1(7)	O1-Ni1-P1	100,0(2)
Ni1-P1	219,1(2)	C3-Ni1-P1	175,3(3)
O1-C1	129,9(8)	C5-Ni1-P1	102,0(2)
O2-C1	124,3(8)	C3-C4-C5	137,6(13)
C3-C4	117,8(11)	C2-C3-C4	151,3(17)
C4-C5	136,7(11)	C1-C2-C3	109,9(7)
C2-C3	142,2(11)		

*Tabelle 15: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **8**. Standardabweichungen in Klammern.*

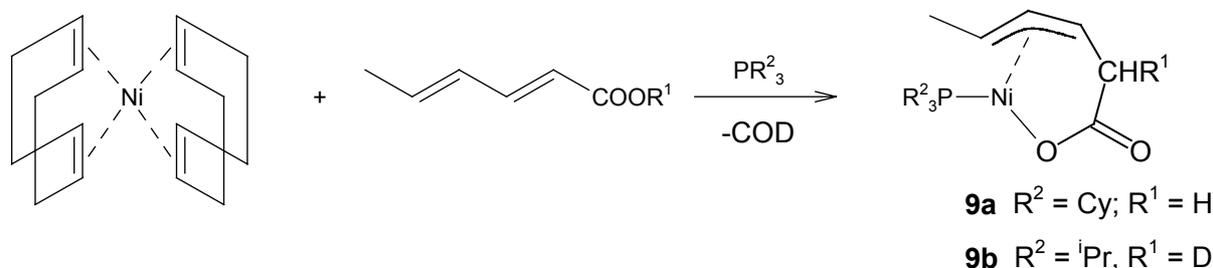
Unter den Bedingungen der ESI-Massenspektroskopie zersetzt sich **8** vollständig. Das ESI-Massenspektrum von **8** zeigt nur Peaks der Verbindungen Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid.

Durch den stärkeren Elektronenakzeptor Triphenylphosphin als Coligand ändern sich die elektronischen Verhältnisse des Nickelallylcarboxylats **8** im Vergleich zu **7a** und **7b**. Dies äußert sich in der unterschiedlichen Farbe, dem unterschiedlichem Löslichkeitsverhalten, Abweichungen in der Röntgenkristallstruktur, und dem Paramagnetismus.

### 2.3.3. Darstellung der Nickelallylcarboxylate **9a**, **9b** mit Tricyclohexyl- und Triisopropylphosphin als Coliganden; oxidative Addition von Hexadiensäure

Zur Beantwortung der Frage, ob eine zusätzliche Methylgruppe als Substituent an der Allylgruppe die oxidative Addition am Nickel hemmt, wurde die gleiche Umsetzung wie bei **7** mit trans,trans-Hexadiensäure durchgeführt. Um eine eventuelle Regioselektivität der Hydridwanderung zu klären wurde bei dem Versuch mit Triisopropylphosphin als Coligand Hexadiensäure verwendet, deren Säureproton durch Deuterium ausgetauscht wurde.

Die oxidative Addition der trans,trans-Hexadiensäure gelingt genau so, wie die der Pentadiensäure (Schema 23).



*Schema 23: Oxidative Addition der Hexadiensäure am Nickel(0)-Zentrum. Bildung eines Nickelallylcarboxylats.*

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 19) des Nickelallylcarboxylats **9a** sieht man zwei Signale bei 31,5 ppm und 32,5 ppm im Verhältnis 6:1. Im sterisch weniger anspruchsvollen Nickelallylcarboxylat **9b** verringert sich das Verhältnis auf 4:1. Die Resonanzen von **9b** erscheinen bei  $\delta = 43,9$  und  $\delta = 45,2$  ppm. Es kommt bei der Reaktion zu **9a** und **9b** zur Ausbildung von Diastereomeren.

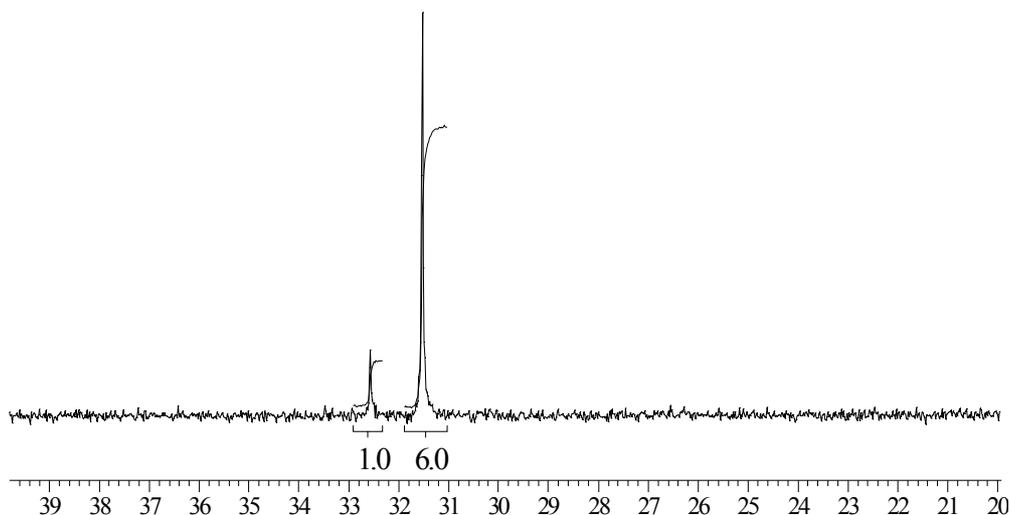


Abbildung 19:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Nickelallylcarboxylats **9a**.

Da eine syn-anti-Isomerie des Allylsubstituenten auf der Seite der Kohlenstoffkette, die den Metallacyclus bildet (Abbildung 14) ausgeschlossen werden kann und die  $\Delta$ - $\Lambda$ -Enantiomere spektroskopisch nicht unterscheidbar sind, kann es sich nur um eine syn-anti-Isomerie des Methylsubstituenten handeln. Man erhält also zwei Diastereomere in Form ihrer Enantiomerenpaare (Abbildung 20).

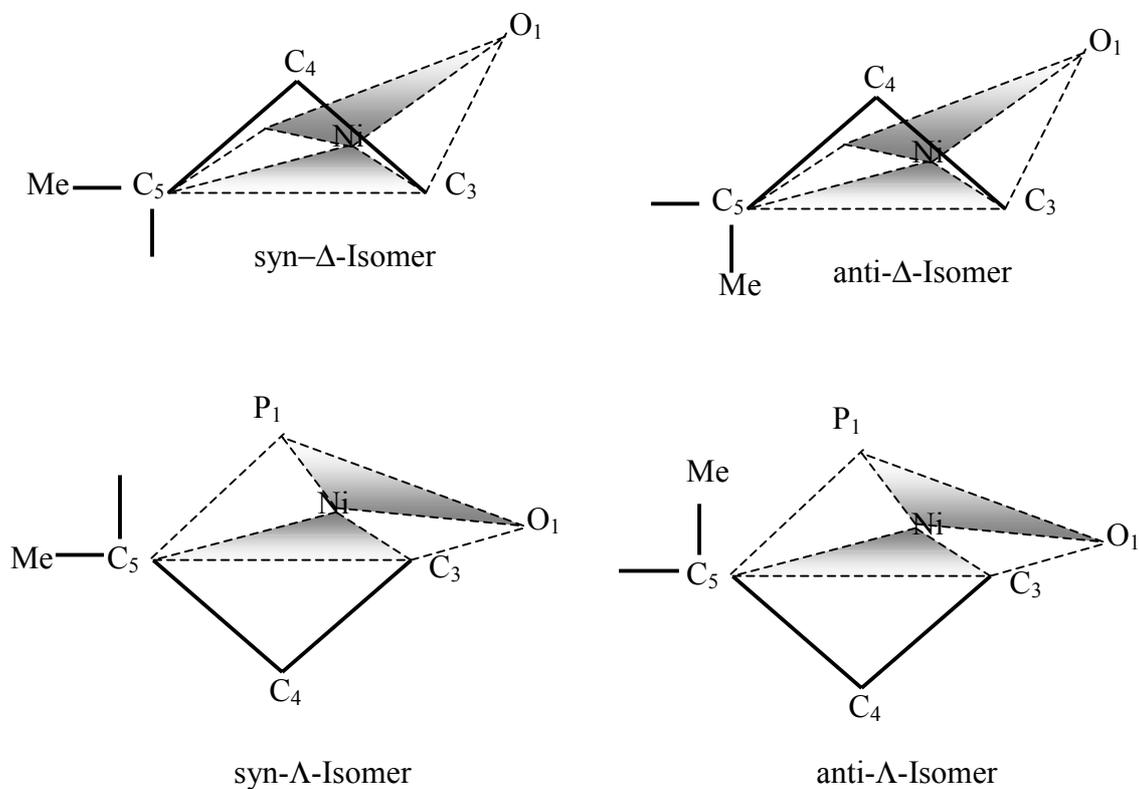


Abbildung 20: Isomerie der Nickelallylcarboxylate **9a** und **9b**.

Eine Zuordnung der Isomere gelingt mittels der Kopplungsmuster in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung 21), da gilt:  $^3J_{\text{H4meso-H5anti}} > ^3J_{\text{H4meso-H5syn}}$ . Bei beiden Komplexen **9a** und **9b** wird das syn-Isomer als das thermodynamisch stabilere Isomer, mit der Methylgruppe in der sterisch weniger gehinderten syn-Position, zu größeren Anteilen gebildet. (Da die Benennung der Isomere aus der Stellung der Methylgruppe hervorgeht, heißt H5 im syn-Isomer  $\text{H5}_{\text{anti}}$  und entsprechend im anti-Isomer  $\text{H5}_{\text{syn}}$ ).

Die Resonanzsignale der beiden Isomere von **9b** konnten durch ein (H,H).COSY-NMR-Experiment (Abbildung 22) getrennt und zugeordnet werden (Tabelle 16). Das Signal des Protons H4 des syn Isomer von Komplex **9b** bildet ein Pseudotriplett bei 4,67 ppm mit einer  $^3J_{\text{H4meso-H5anti}}$ -Kopplung von 12 Hz. Etwas tieffeldverschoben erscheint das Signal des Protons H4 des anti-Isomer bei  $\delta = 4,93$  ppm mit einer  $^3J_{\text{H4meso-H5syn}}$ -Kopplung von 7,5 Hz als Dublett eines Dubletts.

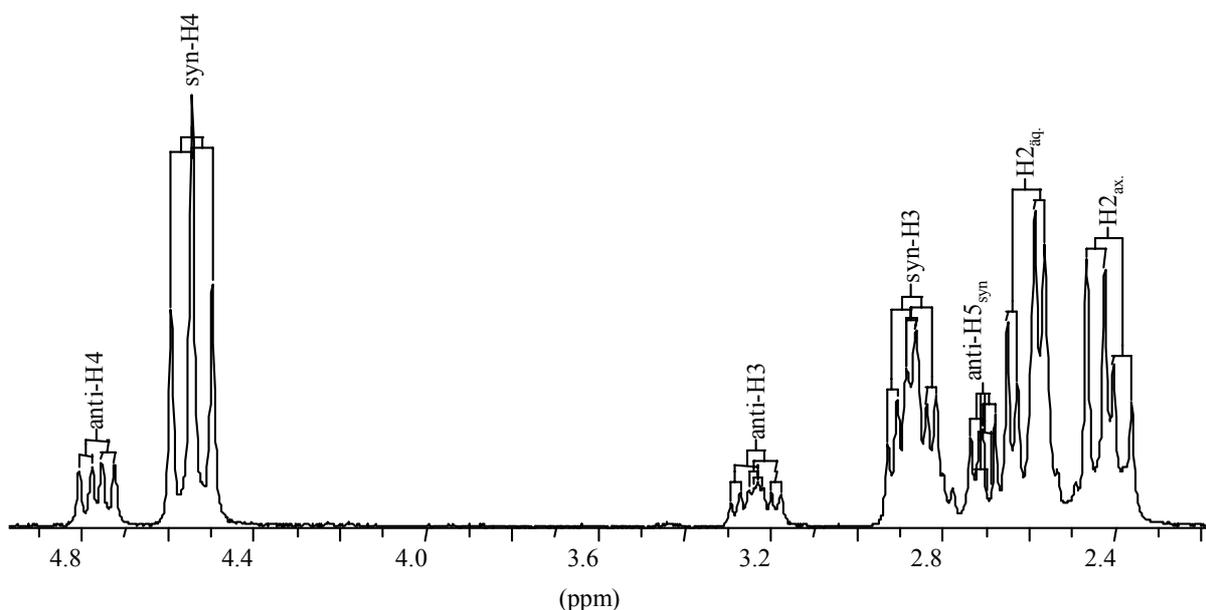


Abbildung 21: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ -NMR-Spektrum des Nickelallylcarboxylats **9b**. *syn*-H5 wird bei 1,82 ppm vom Signal der  $^i\text{Pr}$ -Gruppe überlagert.

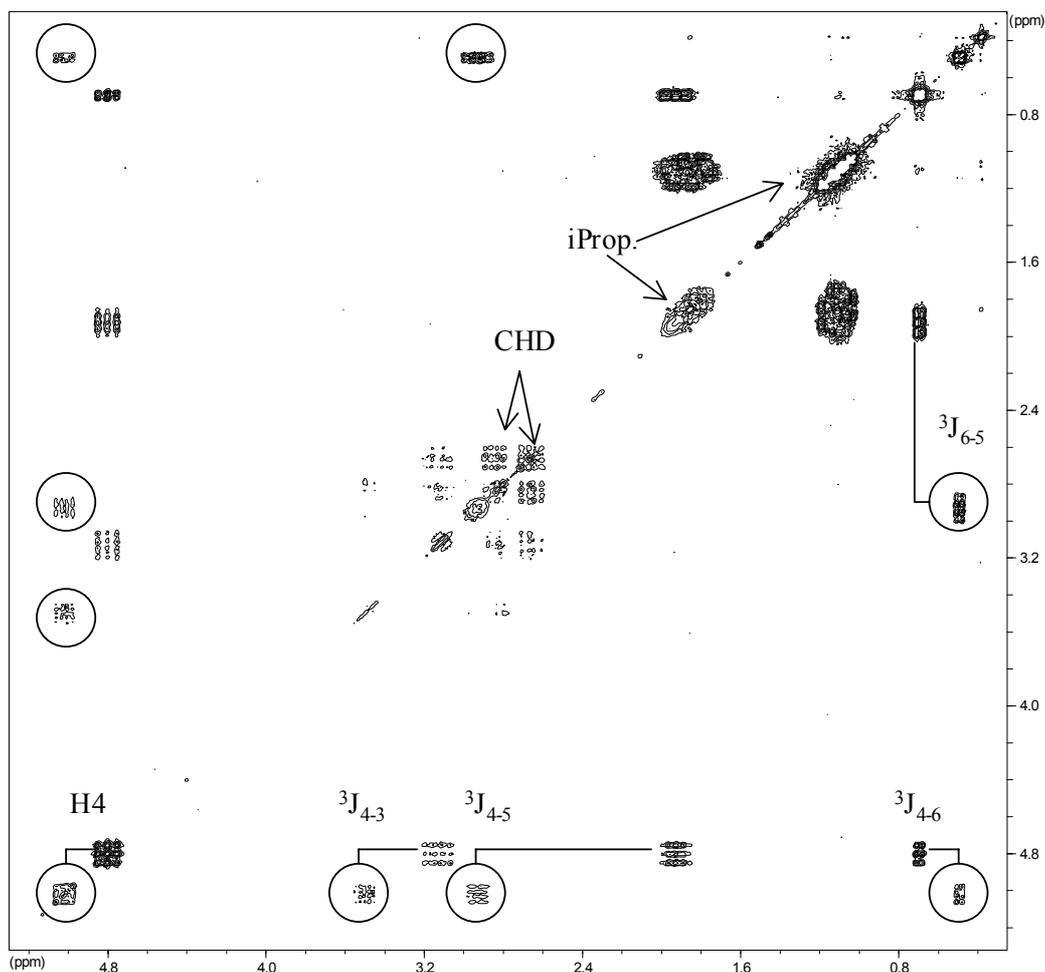
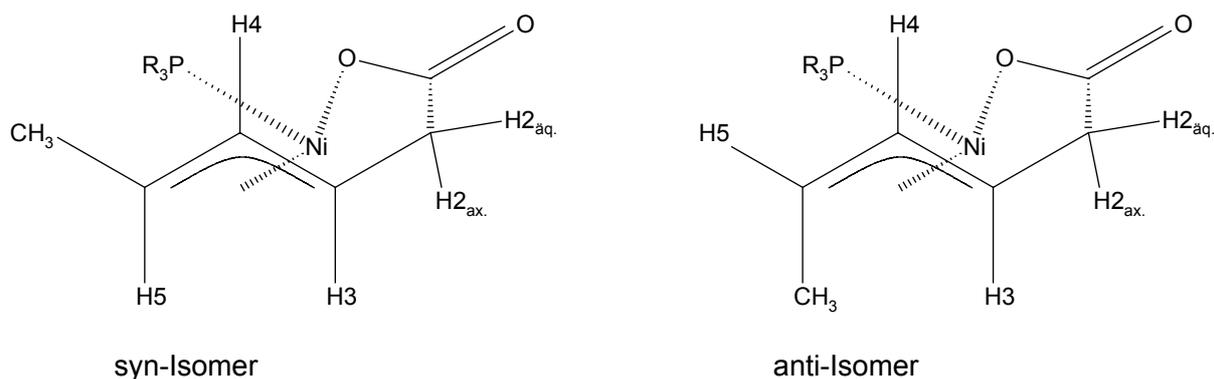


Abbildung 22:  $(H,H)$ -COSY-Spektrum von **9b** in  $C_6D_6$ . Umkreiste Crosspeaks sind Signale des anti-Isomers; die Verbindungslinien weisen auf das entsprechende Signal des syn-Isomers hin.

Die Zuordnung der Resonanzsignale der  $^{13}C$ -NMR-Spektren gelang durch eine  $(H,C)$ -COSY-NMR-Experiment (Tabelle 16). Die Resonanzsignale des anti-Isomers von **9a** im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum konnten wegen zu geringer Konzentration nicht ermittelt werden.

## Allgemeiner Teil



	$\delta$ (syn- <b>9a</b> )	$J_{H-H}$ [Hz]	$\delta$ (anti- <b>9a</b> )	$J_{H-H}$ [Hz]	$\delta$ (syn- <b>9b</b> )	$J_{H-H}$ [Hz]	$\delta$ (anti- <b>9b</b> )	$J_{H-H}$ [Hz]
H-2 <sub>äquat.</sub>	2,88	$J_{2-2} = 15,2$			2,73	$J_{2-2} = 15,3$ $J_{2-3} = 5,4$		
H-2 <sub>axial</sub>	2,69	$J_{2-4} = 10,5$			2,54	$J_{2-4} = 10,5$ $J_{2-3} = 10,4$		
H-3	3,14		3,51		3,0		3,35	
H-4	4,81	$J_{4-5} = 12,0$ $J_{4-3} = 12,0$	5,08	$J_{4-5} = 7,4$ $J_{4-3} = 13,2$	4,67	$J_{4-5} = 12,0$ $J_{4-3} = 12,0$	4,89	$J_{4-5} = 7,3$ $J_{4-3} = 13,1$
H-5					1,82	$J_{5-6} = 6,0$	2,83	$J_{5-6} = 7,0$
H-6	0,77	$J_{6-5} = 6,3$	0,56	$J_{6-5} = 6,3$	0,57		0,37	
H-( <sup>i</sup> Pr)				1,8, 1,03			1,8, 1,03	
H-(Cy)	2,1-1,1							
		$J_{C-P}$				$J_{C-P}$		$J_{C-P}$
C-1	191,37							
C-2	38,9				39,1		40,1	
C-3	78,6	10,3			79,2	10,3	79,9	12,6
C-4	113,78				114,35		111	
C-5	52,7				52,94		50,7	
C-6	17,44				17,41		14,9	
C-( <sup>i</sup> Pr)					23,6	34,5	23,6	34,5
C-( <sup>i</sup> Pr)					19,6	30,7	19,6	30,7
C-(Cy)	32,7	17,8						
C-(Cy)	30	40,8						
C-(Cy)	27,5	10,9						
C-(Cy)	26,36							

Tabelle 16: <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **9a** und **9b**.

Die Frage ob die Protonenwanderung des Säureprotons an die C2-Position regioselektiv verläuft, konnte durch die Verwendung von Hexadiensäure, deren Säureproton durch

Deuterium ersetzt wurde geklärt werden<sup>†</sup>. Die Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ergibt, dass sowohl die Position des axialen H2 als auch die des äquatorialen H2 zur Hälfte deuteriert ist. Es konnte also keine Regioselektivität festgestellt werden.

Durch 12-stündige Extraktion mit Pentan konnten vom Nickelallylcarboxylat **9a** Kristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. In der Kristallstruktur (Abbildung 23) konnte nur das thermodynamisch stabilere syn- $\Delta$ -Isomer nachgewiesen werden.

Die Struktur zeigt eine monodentate Koordination der Carboxylgruppe an das Nickel mit einem Ni-O-Abstand von 189,6 pm. Die Allyleinheit wird von den Kohlenstoffen C3, C4 und C5 gebildet mit Ni-C-Abständen im Bereich von 194,5 bis 203,9 pm. Die Methylgruppe an C6 ist um 5° aus der Allylebene zum Nickel hin geneigt. Der dihedrale Winkel, also die Stellung der Allylebene zu Koordinationsebene, beträgt im Komplex **9a** 110,3° und ist somit größer als die entsprechenden Werte der unsubstituierten Komplexe **7a** und **7b**.

Der Winkel zwischen den Ebenen C5, C3, Ni1 und P1, O1, Ni1 hat den Wert  $\varphi = 170,4^\circ$ . Die Methylgruppe als Substituent hat also keinen Einfluss auf das Ausmaß der tetrahedralen Verzerrung, führt aber zu einer stärkeren Abwinkelung der Allyleinheit bezüglich der Koordinationsebene.

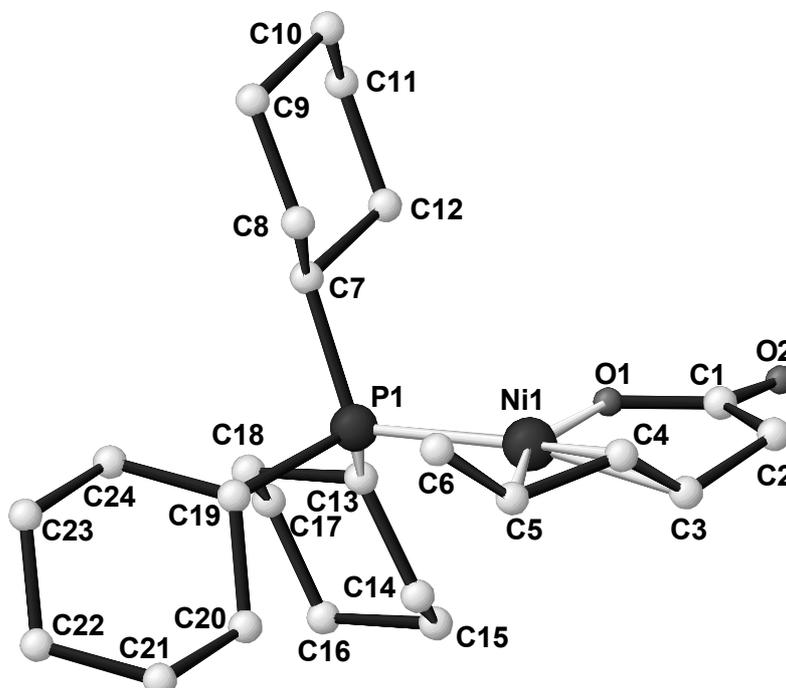


Abbildung 23: Ansicht der Molekülstruktur von **9a** (syn- $\Delta$ -Isomer) im Kristall.

[<sup>†</sup>] Das Kaliumsalz der Hexadiensäure wurde in D<sub>2</sub>O gelöst, das mit DNO<sub>3</sub> angesäuert wurde.

	<b>9a</b>		<b>9a</b>
Ni1-O1	189,6(2)	O1-Ni1-C3	84,7(1)
Ni1-C4	194,5(3)	O1-Ni1-C5	157,0(1)
Ni1-C3	201,2(3)	C3-Ni1-C5	72,5(1)
Ni1-C5	203,9(3)	O1-Ni1-P1	96,4(1)
Ni1-P1	220,7(6)	C3-Ni1-P1	168,6(2)
O1-C1	130,6(3)	C5-Ni1-P1	106,6(1)
O2-C1	121,8(3)	C3-C4-C5	124,5(4)
C3-C4	131,0(5)	C4-C5-C6	123,4(4)
C4-C5	139,7(5)	C2-C3-C4	131,9(5)
C5-C6	147,1(5)		

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **9a**. Standardabweichungen in Klammern.

Die (C=O)-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **9a** erscheint bei  $1661\text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zu **7a** um  $17\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die übrigen Absorptionen sind identisch mit dem Spektrum von **7a**. Im IR-Spektrum von **9b** erscheint die (C=O)-Valenzschwingung bei  $1649\text{ cm}^{-1}$ , was keine nennenswerte Veränderung im Vergleich zu **7b** ist.

Ibers et al. hat eine Korrelation zwischen der Winkelgröße der Kohlenstoffatome der Allyleinheit, dem Abstand des Metalls zum Schwerpunkt der Allylgruppe D und der Anzahl der d-Elektronen des Metalls in Metallallylkomplexen für zahlreiche  $d^4$ -,  $d^6$ - und  $d^8$ -Übergangsmetallallylkomplexe gefunden [43]. Für die Metalle der ersten Übergangsmetallreihe wird zu dem Abstand D noch 10 pm addiert, um die unterschiedliche Größe der Metallatome zu berücksichtigen, so dass gilt:

$D' = D$  für die 2te und 3te Übergangsmetallreihe

$D' = D + 10\text{ pm}$  für die erste Übergangsmetallreihe

Trägt man nun den Allylwinkel  $\alpha$  gegen  $D'$  auf, erhält man jeweils für  $d^4$ ,  $d^6$  und  $d^8$ -Metalle in einer Näherung eine Gerade. Die Allylcarboxylate **7** und **9** stimmen hier mit den von Ibers bestimmten Daten überein. Die etwas ausgefallene Position des Nickelallylcarboxylats **8** ( $L = PPh_3$ ) ist auf die schlechte Qualität des Kristalls zurückzuführen, die für die Allylgruppe eine Fehlordnung ergab, die sich aber nicht auflösen ließ.

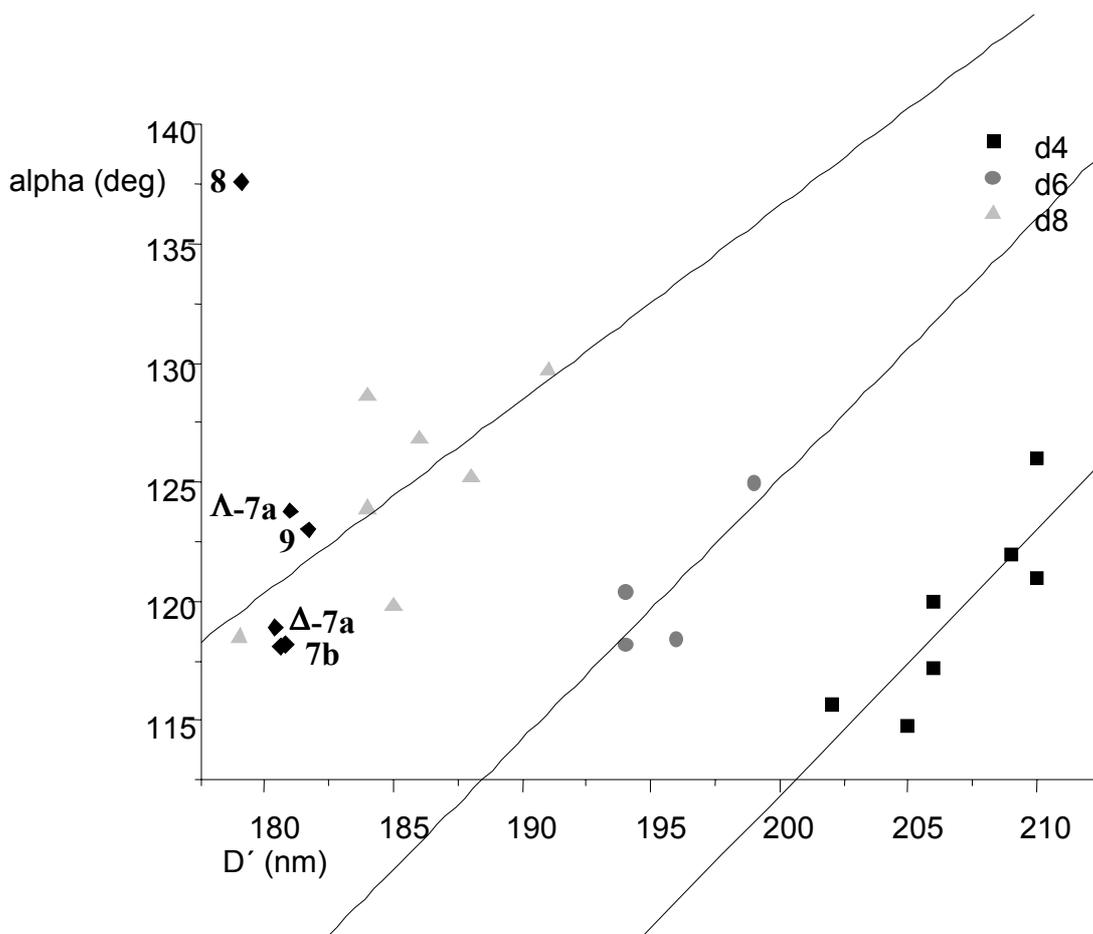
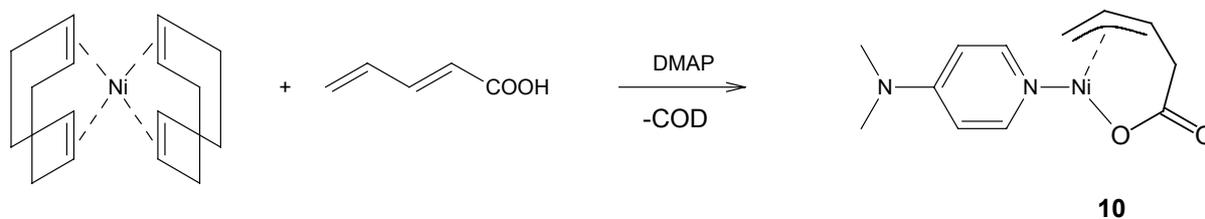


Abbildung 24: Allylwinkel  $\alpha$  gegen Allylmetallabstand  $D'$ .

### 2.3.4. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats **10** mit *N,N*-4-(Dimethylamino)-pyridin als Coliganden

Wird anstelle der einzähnigen Phosphinliganden der einzähnige Stickstoffligand *N,N*-4-(Dimethylamino)-pyridin eingesetzt, erhält man ebenfalls quantitativ das Nickelallylcarboxylat **10** (Schema 24).



Schema 24: Darstellung eines Nickelallylcarboxylats mit DMAP als Coliganden.

Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass nur ein Molekül des Liganden am Nickel koordiniert. Das Nickelzentrum ist also im Feststoff vierfach koordiniert und der Komplex liegt als 16VE-Komplex vor.

Durch mehrtägige Extraktion mit Diethylether konnte das Produkt zwar in kristalliner Form gewonnen werden, jedoch waren die Kristalle nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Das Nickelallylcarboxylat **10** ist nicht wie die Allylcarboxylate mit Phosphorliganden in Benzol löslich. In DMF kann es gelöst werden. Da die Substanz paramagnetisch ist oder in DMF paramagnetische Zersetzungsprodukte auftreten, konnte sie nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Im Gegensatz zu **10** ist das Nickelallylcarboxylat mit dem zweizähligen Stickstoffliganden TMEDA, das durch oxidative C-C-Kupplung von 2,3-Dimethylbutadien und CO<sub>2</sub> an einem Nickel(0)-Zentrum synthetisiert werden kann [13], ein 18VE-Komplex, da in diesem Falle beide Stickstoffatome des TMEDA koordinieren, das Nickel also fünffach koordiniert ist. Die Koordination des TMEDA im, durch TMEDA stabilisierten Nickelallylcarboxylat, ist sehr unsymmetrisch, und die NMR-spektroskopischen Daten weisen ebenfalls auf einen Paramagnetismus des Komplexes hin.

Das ESI-Massenspektrum von **10** (Abbildung 25) zeigt neben dem Molekülpeak M+1 bei  $m/z = 279$ , mit der für Nickel charakteristischen Isotopenverteilung, zusätzlich noch einen Peak bei  $m/z = 401$  ebenfalls mit der für Nickel charakteristischen Isotopenverteilung. Dieser Peak wird von einem Nickelallylcarboxylat mit zwei Molekülen DMAP in der Koordinationssphäre verursacht. Da im Feststoff nur ein Ligand für den Komplex zur Verfügung steht, muss diese Verbindung im Ionenstrom des Spektrometers entstehen.

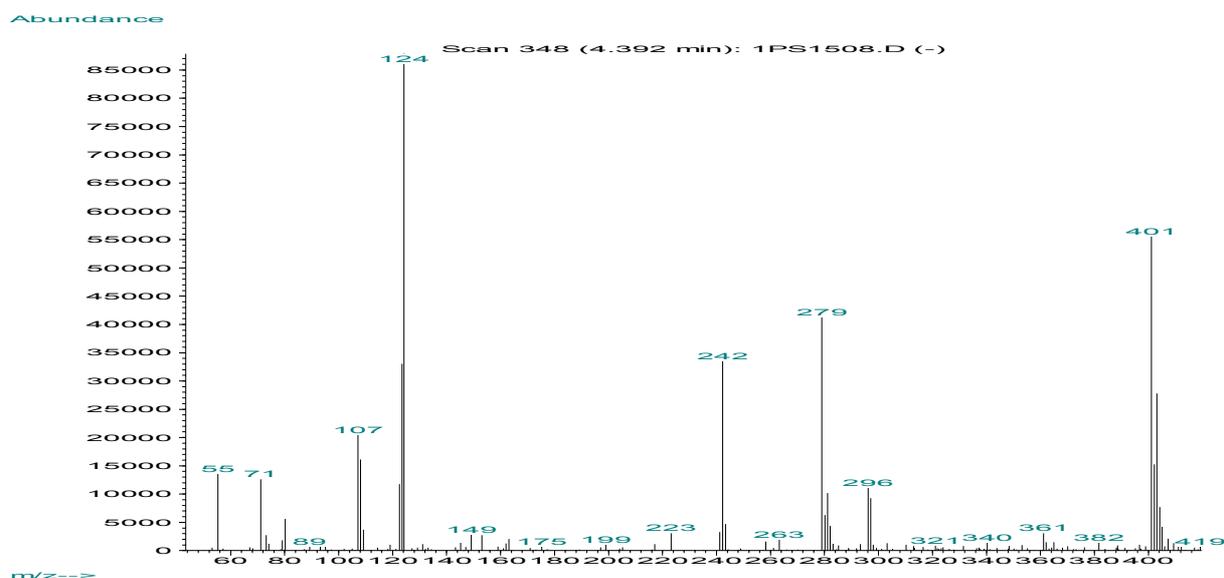


Abbildung 25: ESI-Massenspektrum von **10** in THF.

Im IR-Spektrum von **10** (Abbildung 26) erscheint die für die koordinierte Carboxylgruppe charakteristische (C=O) Valenzschwingung bei  $1618\text{ cm}^{-1}$ .

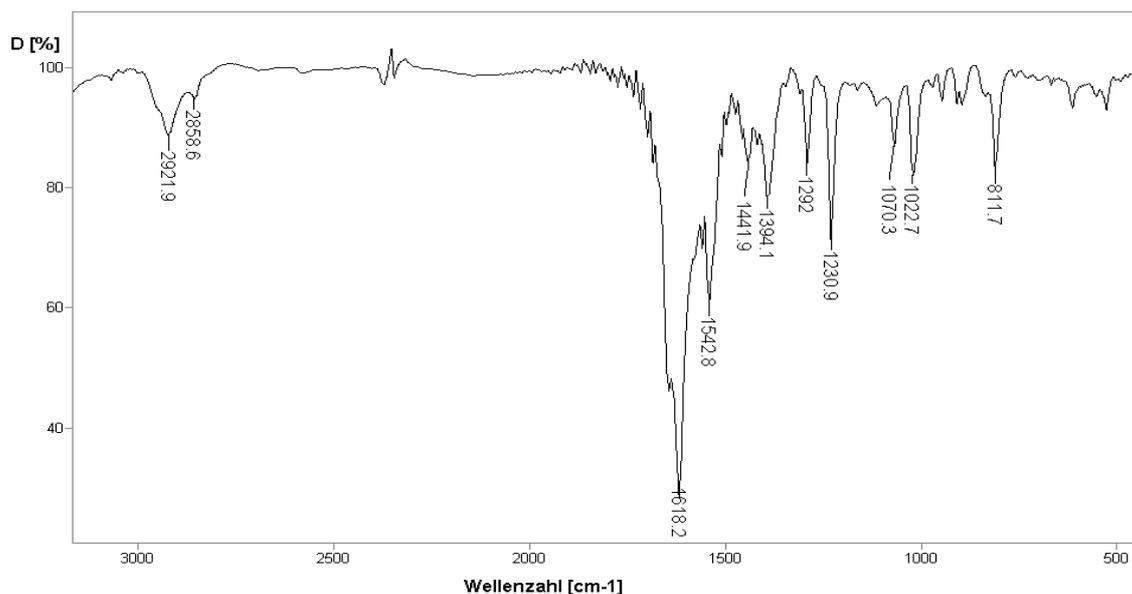


Abbildung 26: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von **10**.

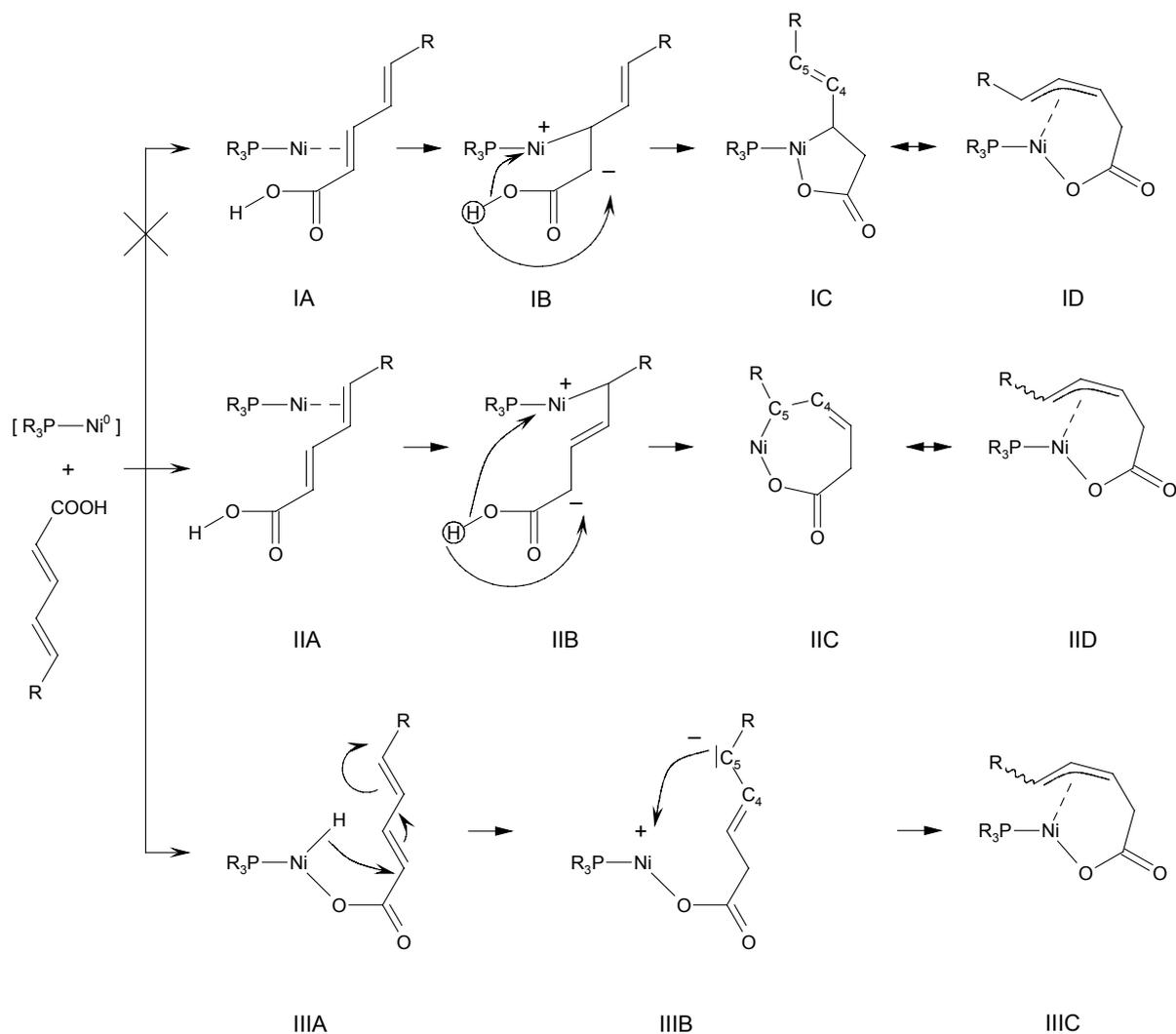
Die Umsetzung von Pentadiensäure und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit dem einzähnigen Stickstoffliganden N,N-(Dimethylamino)-pyridin resultiert ebenso wie die Umsetzungen mit einzähnigen Phosphinliganden in den Komplexen **7**, **8** und **9** in einem  $\eta^3$ -Nickelallylcarboxylat, in dem nur ein Ligandmolekül koordiniert. Es bildet sich wie in **7**, **8** und **9** ein 16VE-Komplex und nicht, wie im Falle des Nickelallylcarboxylats das durch TMEDA als Coliganden stabilisiert ist, ein 18VE-Komplex. Dies wird auch von den cyclovoltametrischen (s. Kap. 2.7) Untersuchungen bestätigt.

### ***Mechanistische Betrachtung der oxidativen Addition doppelt ungesättigter Carbonsäuren an ein Nickel(0)-Zentrum***

Der Wechsel des Metallzentrums von der weicheren Säure Platin zum kleineren, und deshalb härteren Säure, Nickel, hat zur Folge, dass die Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit Pentadiensäure nicht auf der Stufe des Metallhydrids beendet ist, wie es am Platin der Fall ist. Am Nickel schließt sich der oxidativen Addition (IIIA, Schema 25) eine Hydridwanderung an den  $\beta$ -Kohlenstoff der Pentadiensäure an. Darauf folgt eine allylische Koordination der Kohlenstoffkette am Metall (IIIC, Schema 25). Dieser Mechanismus erlaubt auch eine syn-anti-Isomerisierung für  $\text{R} = \text{Me}$ , da nach der Hydridwanderung eine Drehung um die C4-C5-Bindung möglich ist (IIIB, Schema 25).

Bei dem von Yamamoto [19] vorgeschlagenen Mechanismus für die oxidative Addition  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Amide an ein Nickel(0)-Zentrum handelt es sich im ersten Schritt formal

um einen elektrophilen Angriff des Nickels an die Doppelbindung (IA, Schema 25). Übertragen auf das System mit der doppelt ungesättigten Carbonsäure folgt der oxidativen Addition (IB, Schema 25) eine Protonenwanderung unter Bildung eines Fünfringes (IC, Schema 25). Im Falle von  $R=Me$  kann bei der anschließenden Allylbildung (ID, Schema 25) keine syn-anti- Isomerisierung auftreten, da die  $C4-C5$ -Bindung nicht frei drehbar ist; aus der trans,trans-Hexadiensäure würde sich nur das syn-Isomer bilden. Somit kann der Reaktionspfad I ausgeschlossen werden.



Schema 25: Mechanismus der oxidativen Addition von Butadiensäure an ein  $Ni(0)$ -Zentrum.

Eine weitere Möglichkeit des Mechanismus wäre anstelle der formalen 1,2-Addition des Nickels und des Protons an die Butadieneinheit, eine 1,4-Addition (IIB, Schema 25). Im Anschluss daran käme es nach der Protonenwanderung zur Ausbildung eines Siebenringes (IIC, Schema 25). Die darauffolgende Allylbildung würde eine syn-anti-Isomerie zulassen, da in diesem Falle für die syn-anti-Isomerie entscheidend ist, an welcher Seite des Siebenringes das Nickel-Zentralatom bei der  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung koordiniert.

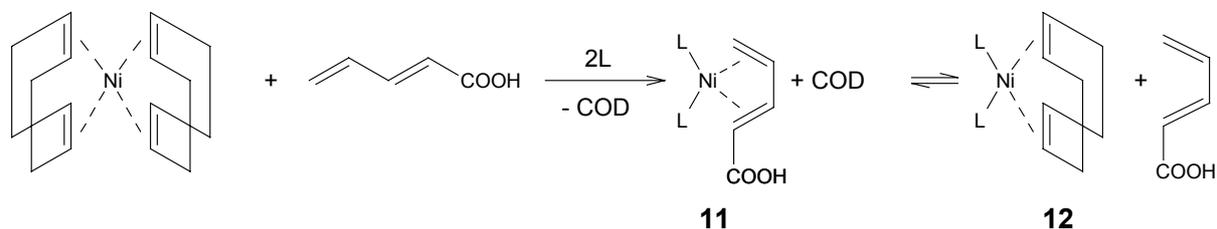
Da am Nickel kein Hydrid nachgewiesen werden konnte, kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Reaktion den Verlauf II oder III aus Schema 25 nimmt. Auch das Experiment mit der, an der Säuregruppe deuterierten Hexadiensäure, dient in diesem Fall nicht zur Aufklärung, da keine stereoselektive Deuterierung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zur Carboxylatgruppe beobachtet wurde.

### 2.3.5. Verwendung von zweizähligen Liganden als Coligand

Das Verhalten zweizähliger Phosphinliganden und das von zwei Moläquivalenten einzähliger Phosphinliganden mit unverzweigter Alkylkette, d.h., mit kleinem Tolmanwinkel, führt in der Reaktion mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und doppelt ungesättigten Carbonsäuren zu gleichartigen Produkten. Deshalb werden diese Umsetzungen hier gemeinsam behandelt.

Die Umsetzung wird mit äquimolaren Mengen des Liganden,  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und der Carbonsäure in THF bei Raumtemperatur durchgeführt (die Verwendung der einzähligen Phosphine erfordert die doppelte Molmenge im Vergleich zu  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und der Carbonsäure).

Bei der Umsetzung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Komplexen **11** und **12** ein. Durch das Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnte nur der  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{COD})$ -Komplex **12** isoliert werden.



$\text{L} = \frac{1}{2} \text{dcpe}$  (**a**);  $\frac{1}{2} \text{dppb}$  (**b**);  $\text{PEt}_3$  (**c**);  $\text{PBu}_3$  (**d**).

*Schema 26: Gleichgewichtsreaktion der Carbonsäure mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ .*

Das Isolieren der Komplexe **11** durch Überschichten der Reaktionslösung mit unpolaren Lösungsmitteln um sie auszufällen, war nicht möglich, da sich die Substanz bei längerem Aufbewahren auch bei  $-70^\circ\text{C}$  zersetzt.

Auch durch die Umsetzung von **12b** und **12c** anstelle von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  als  $\text{Ni}(0)$ -Spezies, wodurch die COD-Konzentration um die Hälfte gesenkt wird, konnte das Gleichgewicht nicht derart zugunsten von **11b** bzw **11c** verschoben werden, dass **11b** bzw. **11c** isoliert werden konnte. Jedoch konnten die Komplexe **11a-d** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment bei  $-70^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden (Abbildung 27, **11c**).

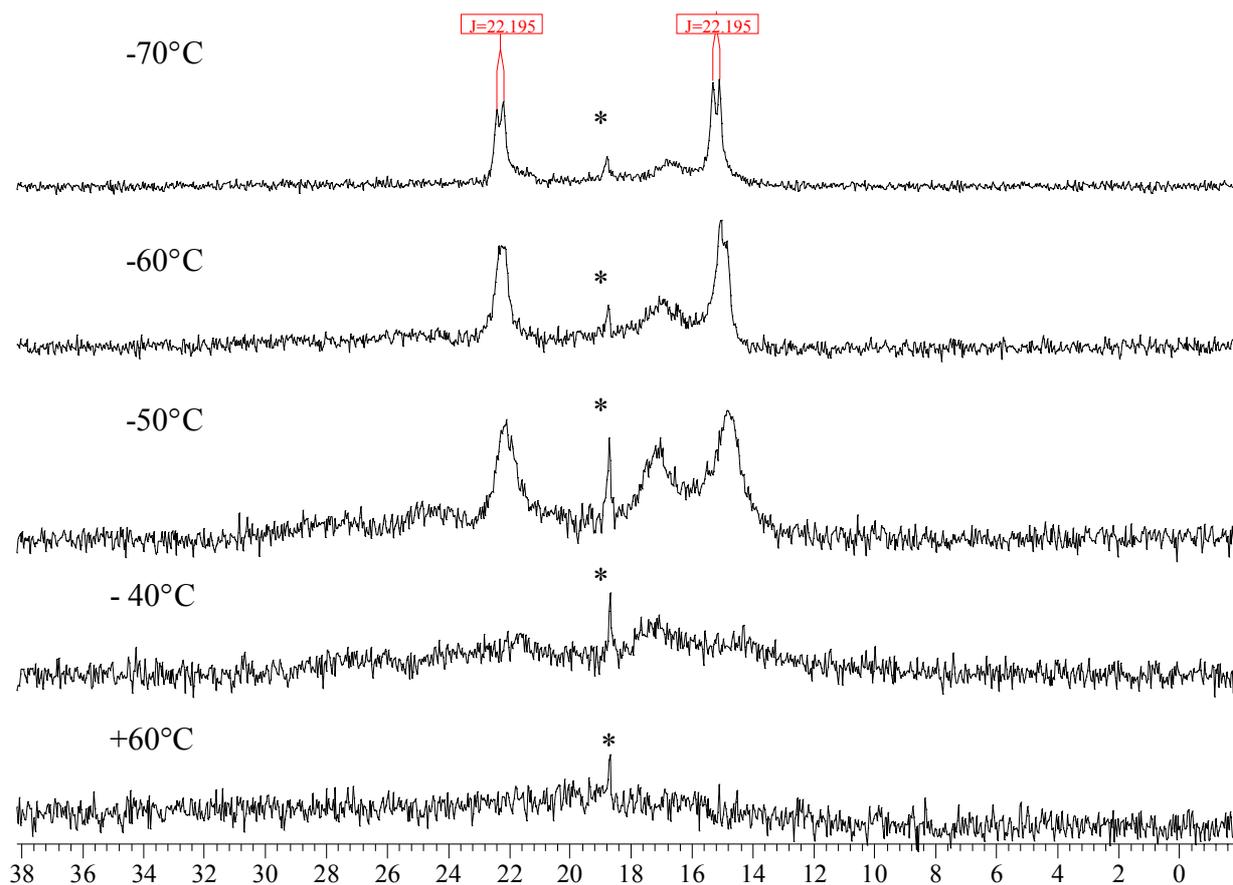


Abbildung 27: Temperaturabhängiges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zu **11c**. \* Signal von überschüssigem  $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{COD})]$  **12c**.

Das AB-Kopplungsmuster bei  $-70^\circ\text{C}$  belegt die cis-ständige Stellung der Phosphinliganden in chemisch nicht äquivalenter Umgebung. Diese Möglichkeit ist nur gegeben durch eine  $\eta^4$ -Koordinierung der Pentadiensäure am Nickel, oder wenn jeweils ein Molekül COD und ein Molekül Pentadiensäure am Nickel koordinieren (**13** in Schema 27). Durch die Zugabe der Pentadiensäure im Überschuss konnte das Gleichgewicht zugunsten von **11c** beeinflusst werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind dann bei  $-70^\circ\text{C}$  nur noch die zwei Dubletts bei 22,3 ppm und 15,2 ppm zu sehen (Abbildung 28).

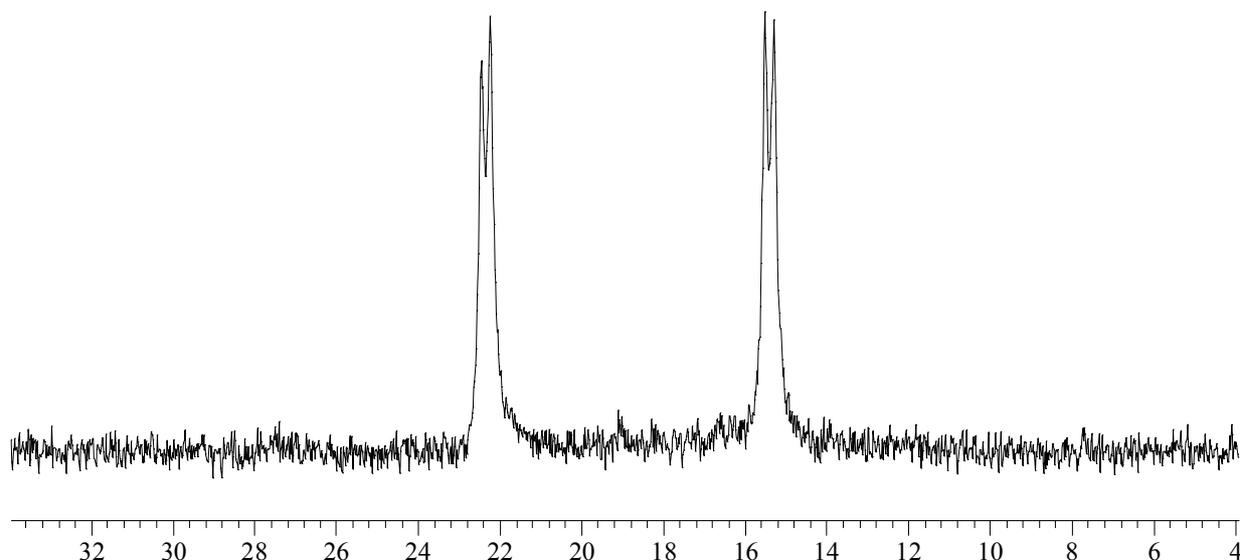
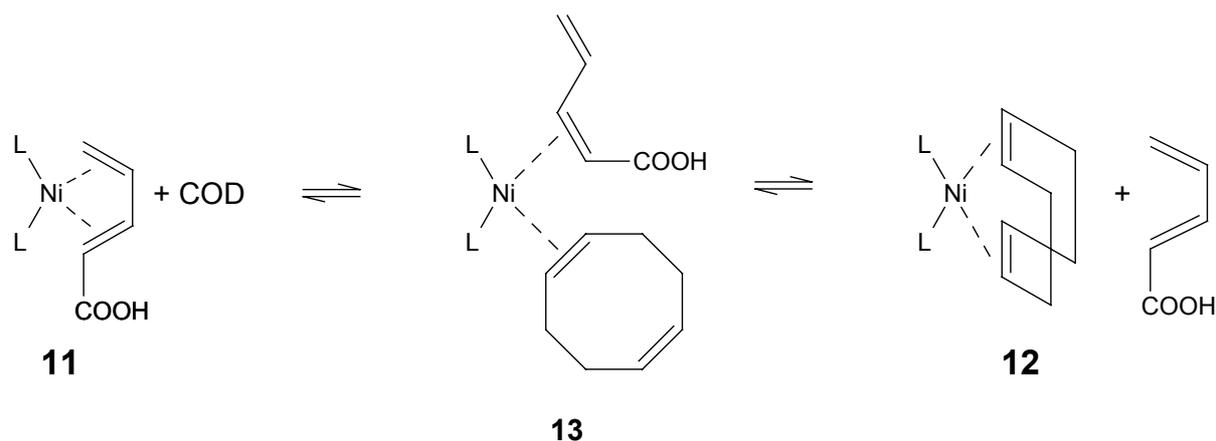


Abbildung 28:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $-70^\circ\text{C}$ ) von **11c** bei einem Überschuss von Pentadiensäure.

Demzufolge können im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **11c** die beiden Dubletts bei 22,3 ppm und 15,2 ppm mit einer  $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplung von 22,2 Hz der Struktur **11c** zugeordnet werden. Binger et al. [48] konnten durch Reaktion von  $[(\text{dcpe})\text{Ni}(\text{COD})]$  mit Pentadiensäuremethylester einen Komplex isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse eine  $\eta^4$ -Koordination des Esters nachweisen. Der  $(\text{dcpe})\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe})$ -Komplex hat eine tetraedrische Struktur und zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auch ein AB-Spinmuster. Das breite Signal bei 17,2 ppm in Abbildung 27 wird vermutlich durch einen Übergangszustand **13**, bei dem sowohl COD als auch Pentadiensäure koordinieren, verursacht (Schema 27).



Schema 27: Übergangszustand im Gleichgewicht zwischen **11** und **12**.

Ab einer Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$  ist die Umwandlung der Komplexe schneller als die NMR-Zeitskala und die Signale verschmelzen zu einem breiten Signal. Auch bei hohen Temperaturen (bis  $60^\circ\text{C}$ ) tritt keine Änderung mehr auf.

Wird der zweizählige Ligand Bis(diphenylphosphino)butan als Coligand eingesetzt, kann man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum schon bei  $-20^\circ\text{C}$  das Signal mit AB-Spinmuster für **11b** ausmachen, d.h. das Gleichgewicht stellt sich nicht so schnell ein wie bei **11c**.

Das Gleichgewicht zwischen **11** und **12** konnte nicht weit genug eingefroren werden, um auch in ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gut aufgelöste Signale zu erhalten. Auch bei  $-80^\circ\text{C}$  erkennt man in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **11a-d** nur breite Signale.

Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **11a-e** sind in Tabelle 18 widergegeben.

Verbindung (Ligand)	$\delta$ [ppm]	$^2J_{\text{P-P}}$ [Hz]	Koaleszenztemperatur
<b>11a</b> (dcpe)	76,9; 71,3	7,4	
<b>11b</b> (dppb)	30,0; 21,9	25,9	$-20^\circ\text{C}$
<b>11c</b> ( $\text{PEt}_3$ )	22,3; 15,2	22,2	$-40^\circ\text{C}$
<b>11d</b> ( $\text{PBU}_3$ )	14,0; 7,6	20,3	
<b>12b</b>	35,6		
<b>12c</b>	19,7		

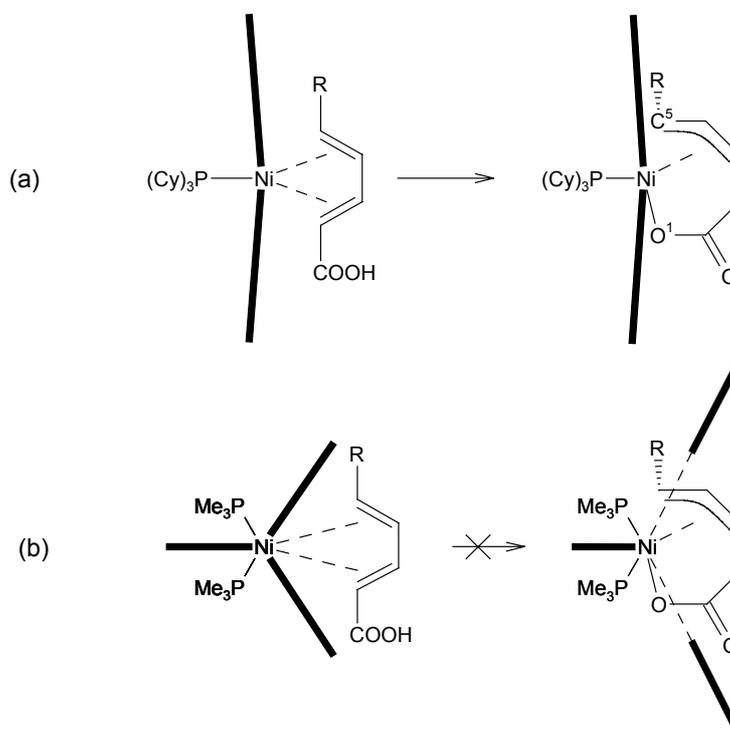
Tabelle 18:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und  $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplungen der Verbindungen **11a-d**.

### Zusammenfassung

Bei der Reaktion der Pentadiensäure mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und den Coliganden dcpe, dppb,  $\text{PEt}_3$  oder  $\text{PBU}_3$ , findet keine oxidative Addition der Carbonsäuren am Nickel(0)-Zentrum statt (**11a-d**). Die Carbonsäuren werden unter Erhalt eines Nickel(0)-Zentrums  $\pi$ -koordiniert, wie es auch bei der Umsetzung am Platin(0)-Zentrum mit zweizähligen Coliganden beobachtet wurde (s. Kap. 2.2). Die Metall- $\pi$ -Komplexe unterscheiden sich jedoch in ihrer Koordinationszahl. Während bei Platin-Komplexen die Koordinationszahl 3 am Metall bevorzugt wird, koordinieren am Nickel beide Doppelbindungen der Carbonsäure, woraus sich eine Koordinationszahl von 4 ergibt.

Die unterschiedliche Produktselektivität bei Verwendung der zweizähligen Liganden dcpe und dppb (**11a,b**) und der einzähligen Phosphinliganden  $\text{PEt}_3$  und  $\text{PBU}_3$  (**11c,d**) in der Reaktion von Pentadiensäure mit  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  im Vergleich zur Reaktion in Gegenwart von den Phosphinliganden  $\text{PCy}_3$  und  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ , lässt sich auf sterische Effekte zurückführen. Am  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  werden im Falle der zweizähligen oder sterisch wenig anspruchsvollen Phosphine zwei Koordinationsstellen besetzt (Schema 28b), im Falle der sterisch anspruchsvollen Phosphine wird nur eine Koordinationsstelle besetzt (Schema 28a). Daher bieten die Komplexe mit den Phosphinen  $\text{PCy}_3$  und  $\text{P}^i\text{Pr}_3$  wegen des größeren Tolmanwinkels

(Tabelle 19), wodurch eine Koordination eines zweiten Phosphinmoleküls am Zentralatom verhindert wird, mehr Raum für die oxidative Addition der Carbonsäure (Schema 28). Eine ähnliche Beobachtung hat Yamamoto bei der oxidativen Addition  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Amide an Nickel(0)-Komplexen gemacht [19].



Schema 28: Einfluss des Tolmanwinkels auf die oxidative Addition am Beispiel  $\text{PCy}_3$  und  $\text{PMe}_3$ .

Der Winkel  $\text{O}1\text{-Ni-C}5$  (Schema 28a) von  $158^\circ$  in Verbindung **7a** und **7b** gibt bei einer idealen quadratisch planarer Koordination einen maximalen Wert des Tolmanwinkels, bei dem die Bildung eines Allylcarboxylats möglich ist, von  $202^\circ$  vor. Dieser Wert wird von allen zweizähligen Liganden überschritten. Ebenso überschreiten die Liganden mit  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ , und  $\text{PBu}_3$ , von denen jeweils zwei Moleküle am Nickel koordinieren, diesen Wert und verhindern somit die Stabilisierung eines Allylcarboxylats im Komplex.

Verbindung	Tolmanwinkel $\Theta$ [ $^\circ$ ]	Verbindung	Tolmanwinkel $\Theta$ [ $^\circ$ ]
$\text{PMe}_3$	118	$\frac{1}{2} \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$	142
$\frac{1}{2} \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$	107	$\text{PPh}_3$	145
$\frac{1}{2} \text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$	124	$\text{P}^i\text{Pr}_3$	160
$\frac{1}{2} \text{Ph}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$	125	$\text{PCy}_3$	170
$\text{PEt}_3, \text{PBu}_3$	132	$\text{P}^t\text{Bu}_3$	182

Tabelle 19: Tolmanwinkel ausgewählter Phosphinliganden [28].

Die Darstellung cyclischer Nickelallylcarboxylate aus Pentadien- bzw. Hexadiensäure,  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und sterisch anspruchsvoller einzähnigen Phosphinliganden bzw. einzähniger Stickstoffliganden erweist sich als effizient und kann mit einer Vielzahl unterschiedlicher Coliganden realisiert werden. Die Komplexe **8** und **10** mit Triphenylphosphin bzw. N,N-Dimethyl-4-aminopyridin als Coliganden, fallen durch ihr unterschiedliches Löslichkeitsverhalten und durch ihren Paramagnetismus auf. Sollte die Verknüpfung zweier  $\text{C}_5\text{O}$ -Einheiten aus den Nickelallylcarboxylaten zu ungesättigten  $\text{C}_{10}$ -Dicarbonsäuren, wie bei Dinjus beschrieben [11c, 13], einem radikalischen Mechanismus folgen, wären die Liganden Triphenylphosphin und N,N-Dimethyl-4-aminopyridin für eine Umsetzung dieser Art besser geeignet als Tricyclohexyl- und Triisopropylphosphin, da sie ungepaarte Elektronen am Metallzentrum stabilisieren.

#### 2.4. Verwendung von Hemilabilen Liganden als Coliganden

Nickelallylcarboxylate bilden mit dem zweizähnigen Coliganden TMEDA einen 18VE-Komplex [14] mit einzähnigen Phosphinliganden jedoch 16VE-Komplexe. Es ist also grundsätzlich möglich, dass 16VE-Nickelallylcarboxylate durch Besetzung einer zusätzlichen Koordinationsstelle 18VE-Nickelallylcarboxylate ausbilden.

Die Umsetzung zweizähniger Phosphinliganden mit Pentadiensäure und  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  führt nicht zu den erwünschten Allylcarboxylaten (s Kap. 2.3.5). Der Austausch eines Phosphoratoms in P-P-Chelatliganden gegen ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom, die weniger stark mit einem Nickelatom wechselwirken, führt möglicherweise dazu, dass eines der zwei koordinierenden Atome die Koordinationssphäre verlassen kann. Durch diese Hemilabilität des Chelatliganden könnten einerseits Nickelallylcarboxylate zugänglich werden und andererseits reaktive Intermediate aus der Folgechemie der Allylcarboxylate stabilisiert werden.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Chelatliganden 2-(2'-Diisopropylphosphinophenyl)-1,3-dioxolan **14**, 2-(Diisopropylphosphinomethyl)-pyridin **16**, 2-(Diisopropylphosphin)-N,N-dimethylanilin **17**, und 2-(Diisopropylphosphin)-N,N-dimethylbenzylamin **18** (Abbildung 29) 16VE- oder 18VE-Komplexe bilden oder ob sie wie zweizähnige Phosphinliganden bei der Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und Pentadiensäure keine Allylcarboxylate ausbilden.

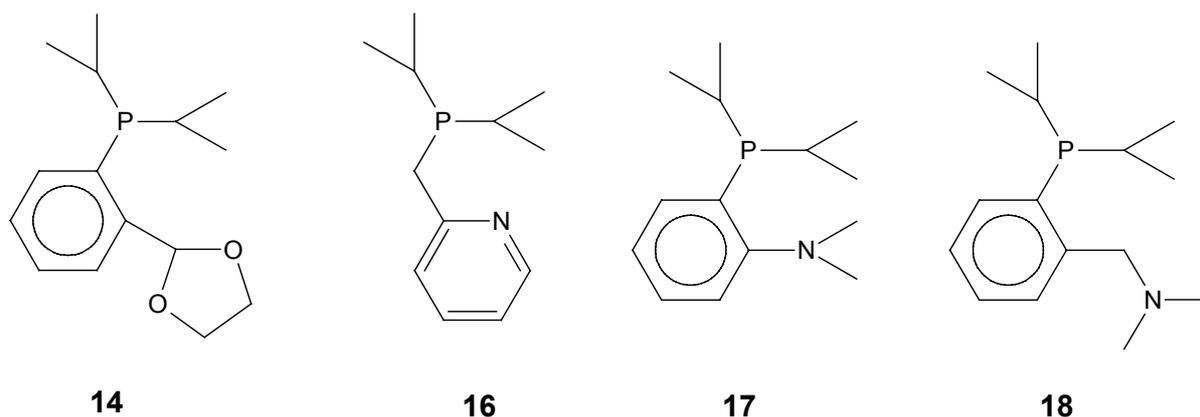
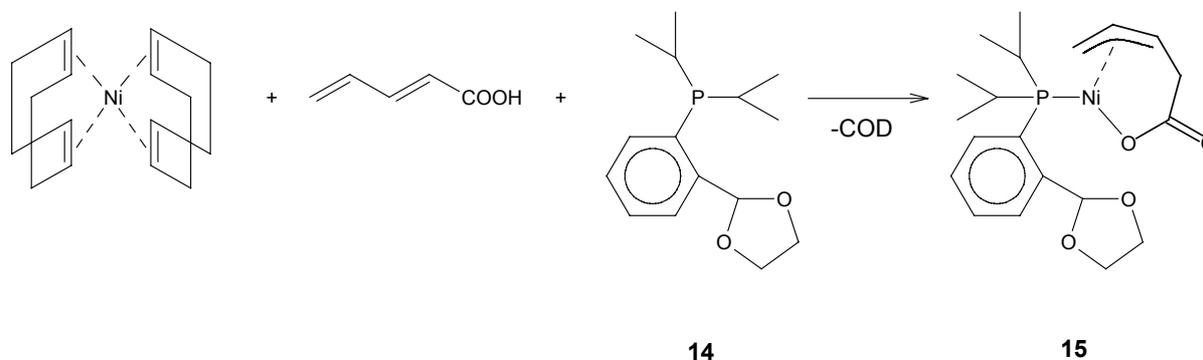


Abbildung 29: Hemilabile Chelatliganden.

Als Alkylgruppe am Phosphoratom wurde für alle Liganden die Isopropylgruppe gewählt, da sich Triisopropyl- und Tricyclohexylphosphin als stabilisierende Coliganden bewährt haben, die Cyclohexylgruppen jedoch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch ihre hohe Zahl chemisch inäquivalenter Protonen erschweren. Die Liganden **14**, **16** und **17** können im Gegensatz zu **18** einen 5-gliedrigen Chelatring ausbilden. Die Liganden **16** und **17** unterscheiden sich durch die Pyridin- bzw. Amingruppe, die eine mögliche Metall-Stickstoff-Koordination eingehen können. So kann durch die Umsetzung mit den Liganden **14**, **16**, **17** und **18** der Einfluss unterschiedlicher Donoren (Sauerstoff, Pyridin, Amin) und Chelatringgrößen (5,6) untersucht werden.

#### 2.4.1. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats **15** mit dem hemilabilen P-O-Liganden 2-(2'-Diisopropylphosphinophenyl)-1,3-dioxolan **14**

Die Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  mit Pentadiensäure und dem P-O-Liganden 2-(2'-Diisopropylphosphinophenyl)-1,3-dioxolan **14** [49] zu **15** (Schema 29) erfolgt analog zu den Umsetzungen zu **7**. Die Umsetzung ist quantitativ und man erhält **15** als gelbes Pulver.



Schema 29: Darstellung des  $\eta^3$ -Allylcarboxylats **15** mit dem P-O-Liganden 2-(2'-Diisopropylphosphinophenyl)-1,3-dioxolan.

Durch Extraktion mit Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 30).

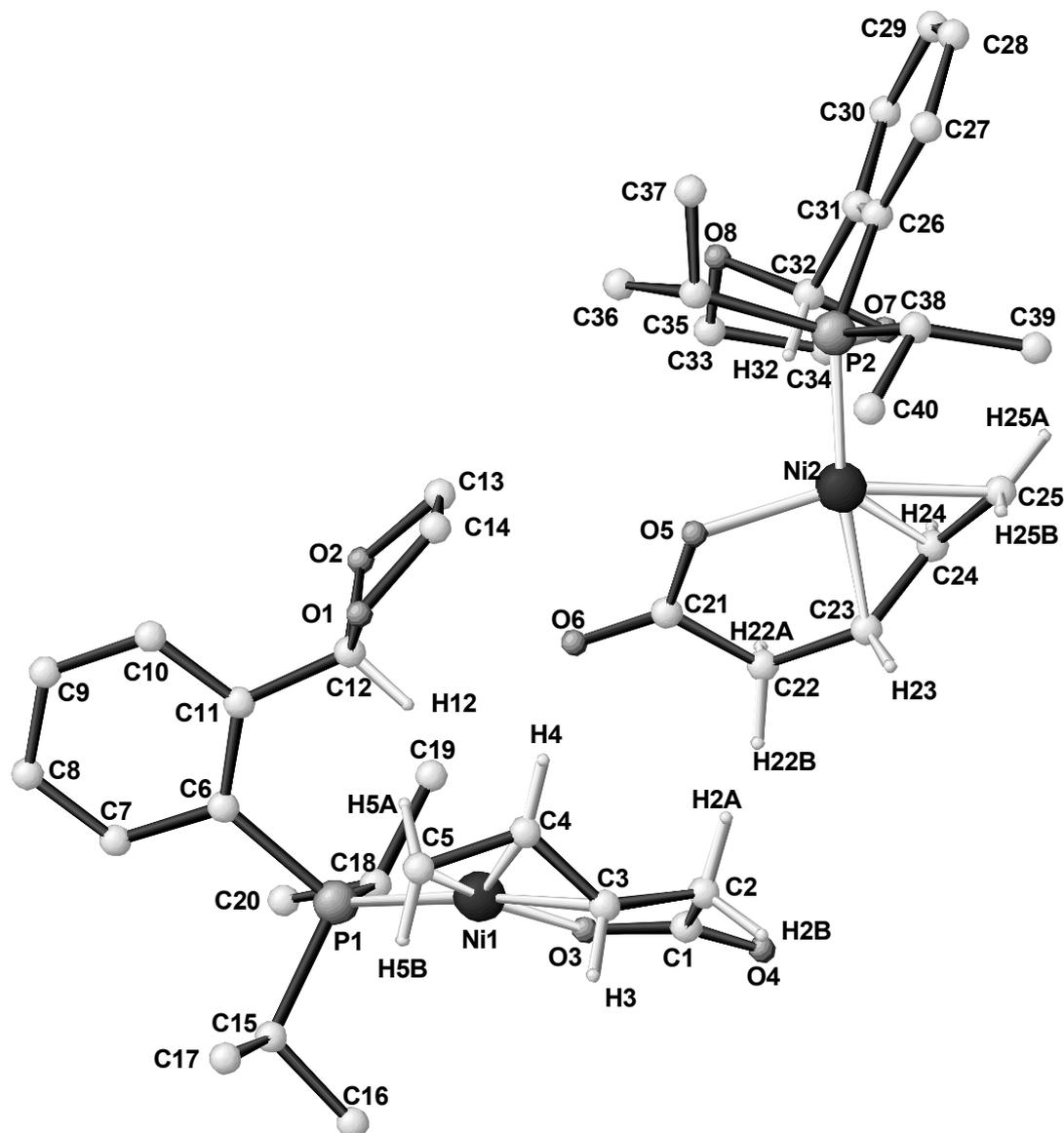


Abbildung 30: Ansicht der Molekülstruktur von **15** im Kristall.

**15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$  mit zwei Molekülen in der kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle.

Wie auch in den anderen Allylcarboxylaten entstehen ein  $\Delta$ - und ein  $\Lambda$ -Isomere als racemisches Gemisch, die auf Grund einer Fehlordnung der Atome C3, C4, und C5 unterschieden werden können. Abbildung 30 zeigt bei beiden Molekülen der Elementarzelle das zu 66% vorkommende  $\Delta$ -Isomer. Beschreibt man die Koordinationssphäre des Nickels durch die Atome P1, O3, C3 und C5, (P2, O5, C23, C25), ergibt sich eine quadratisch planare Koordinationssphäre, die tetrahedral verzerrt ist. Der Winkel zwischen den Ebenen C3, C5, Ni1, (C23, C25, Ni2) und P1, O3, Ni2, (P2, O5, Ni2), der die Abweichung aus der planar

quadratischen Koordinationsebene ausmacht, beträgt für das  $\Delta$ -Isomer  $172,7^\circ / 176,8^\circ$  und für das  $\Lambda$ -Isomer  $-173,3^\circ / -166,8^\circ$  (Durch / getrennt: Werte der zwei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle). Die Abstände und Winkel im Kristall um das Nickel-Zentralatom (Tabelle 20) entsprechen denen der Allylcarboxylate **7a** und **7b**. Der geringste Abstand des Nickels zu einem Sauerstoffatom des Dioxolans beträgt 366,8 pm für den Ni2-O8-Abstand. Eine Koordination des Sauerstoffatoms an das Nickelatom kann somit ausgeschlossen werden.

	<b>15</b>		<b>15</b>
Ni1-H12 / Ni2-H32	260,5 / 231,4	O3-Ni1-C5 /	157,68(11) /
Ni1-O1 / Ni2-O7	393,7 / 366,8	O5-Ni2-C25	156,06(11)
Ni1-O2 / Ni2-O8	457,4 / 427,3	O3-Ni1-C3 /	85,04(18) /
Ni1-C5 / Ni2-C25	201,1(3) / 202,8(3)	O5-Ni2-C23	83,35(18)
Ni1-C4 / Ni2-C24	195,6(5) / 190,0(2)	O3-Ni1-C3* /	85,5(3) /
Ni1-C4* / Ni2-C24*	191,8(8) / 197,6(9)	O5-Ni2-C23*	84,0(2)
Ni1-C3 / Ni2-C23	202,8(8) / 203,0(5)	C5-Ni1-C3 /	72,66(19) /
Ni1-C3* / Ni2-C23*	196,5(15) / 205,0(10)	C25-Ni2-C23	73,09(19)
Ni1-O3 / Ni2-O5	189,2(2) / 190,0(2)	C5-Ni1-C3* /	73,6(3) /
Ni1-P1 / Ni2-P2	219,3(1) / 222,2(1)	C25- Ni2-C23*	72,5(2)
C5-C4 / C25-C24	139,4(6) / 139,8(6)	O3-Ni1-P1 /	98,23(6) /
C5-C4* / C25-C24*	141,4(8) / 140,6(8)	O5-Ni2-P2	102,94(6)
C4-C3 / C24-C23	139,1(6) / 138,8(6)	C5-Ni1-P1 /	103,88(10) /
C4*-C3* / C24*-C23*	138,1(9) / 138,9(8)	C25-Ni2-P2	100,81(10)
C1-O3 / C21-O5	130,3(4) / 131,0(4)	C3-Ni1-P1 /	173,21(19) /
C1-O4 / C21-O6	122,5(4) / 121,4(4)	C23-Ni2-P2	173,14(17)
		C3*-Ni1-P1 /	167,0(3) /
		C23*-Ni2-P2	160,8(3)
		C5*-C4*-C3 /	117,0(8) /
		C25*-C24*-C23	119,2(7)
		C5-C4-C3 /	118,4(5) /
		C25-C24-C23	120,3(5)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **15** im Kristall. Standardabweichungen in Klammern. \*  $\Lambda$ -Isomer.

Das Acetalwasserstoffatom H12 / H32 steht periplanar zum Phenylring mit einer Abweichung aus der C10, C11, C12-, (C26, C31, C32)- Ebene von  $3,1^\circ / 4^\circ$ . Der Dioxolanring steht also senkrecht zum Phenylring. Das Acetalwasserstoffatom weist auf das Nickelatom und es kommt zu einer Nickel-Wasserstoff-Wechselwirkung im Kristall. Der Abstand des Acetalwasserstoffs zum Nickel beträgt 260,5 pm / 231,4 pm.

Die Signale des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich mit Hilfe eines (C,H)-COSY-NMR-Spektrum zuordnen (Abbildung 31). Das Signal des Acetalwasserstoffatoms erscheint bei 7,72 ppm (Tabelle 21). Dieses Signal wird durch die Wechselwirkung des Acetalwasserstoffatom mit dem Nickel, im Vergleich zum unkoordinierten Liganden um 1,05 ppm tieffeldverschoben. Die Signale der Protonen H13 und H14 bilden beim unkoordinierten Liganden wegen ihrer axialen bzw. äquatorialen Position zwei Multipletts bei 4,07 und 4,17 ppm. Diese zwei Signale konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **15** nicht mehr aufgelöst werden. Die Signale der Atome an Position 1-5 entsprechen sowohl im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum denen der Allylcarboxylate **7a** und **7b**.

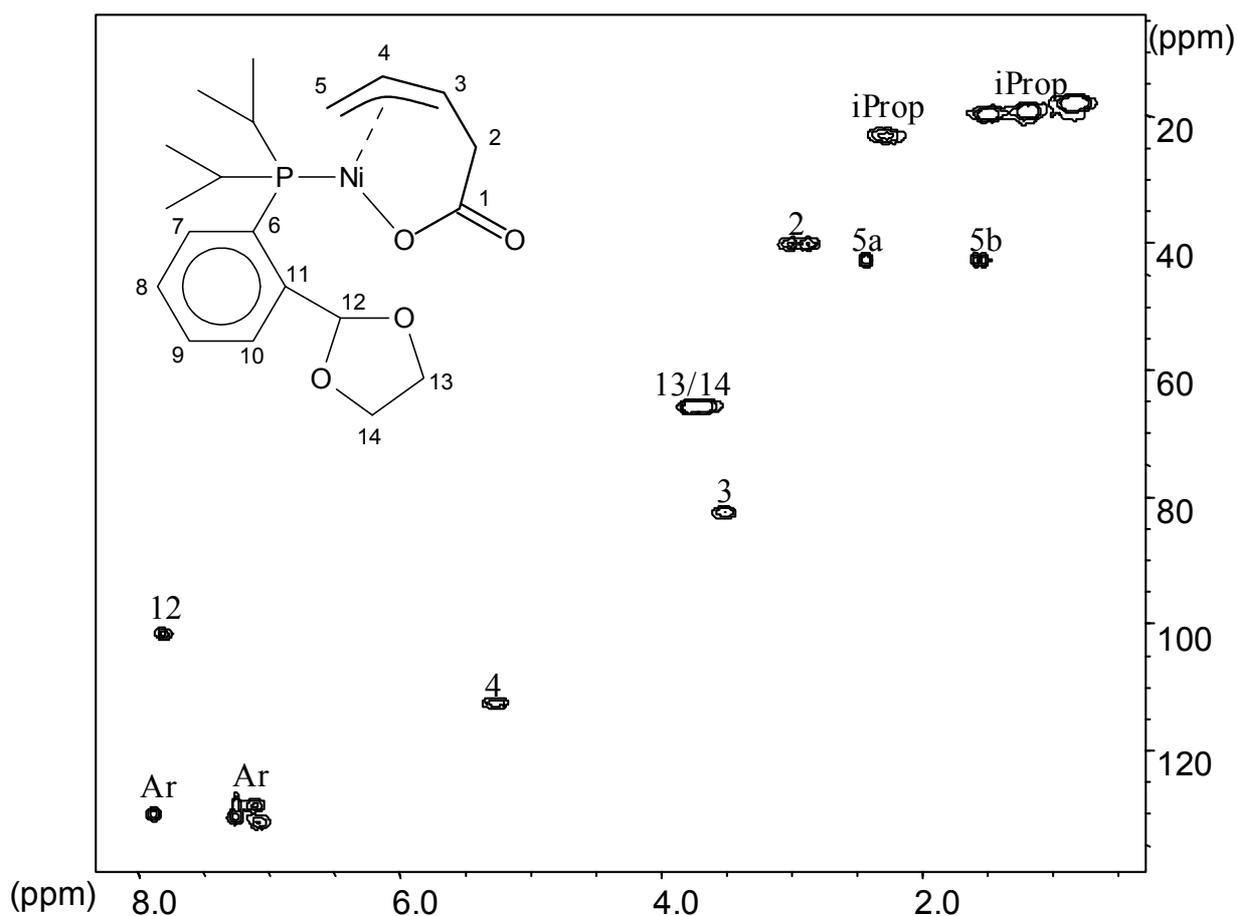


Abbildung 31: (C,H)-COSY-NMR-Spektrum von **15**.

Atom	<sup>1</sup> H-NMR -Verschiebung δ [ppm]	Atom	<sup>13</sup> C-NMR -Verschiebung δ [ppm]
H2 <sub>axial</sub>	2,80	C2	41,7
H2 <sub>äquatorial</sub>	2,95		
H3	3,43	C3	85,8
H4	5,19	C4	116,7
H5 <sub>anti</sub>	1,49	C5	44,1
H5 <sub>syn</sub>	2,34		
H12	7,72	C12	105,6
H13/H14	3,52	C13/C14	68,7
H-Aryl	7,07; 7,11; 7,26; 7,87	C-Aryl	133,8; 134,6; 135,8; 136,2

Tabelle 21: <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von **15**.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 28,0 ppm.

Im IR-Spektrum erscheint wie bei den Allylcarboxylaten **7-9** die (COO)-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe bei 1655 cm<sup>-1</sup>. Die Tatsache, dass der Sauerstoff des Dioxolans nicht am Nickel koordiniert, lässt sich auch im IR-Spektrum anhand der antisymmetrischen (C<sub>2</sub>O)-Schwingung des Dioxolanringes bestätigen. Die (C<sub>2</sub>O)-Schwingung des unkoordinierten Liganden lässt sich der Bande bei 1131 cm<sup>-1</sup> zuordnen [50]. Im Falle einer chelatisierenden Koordination konnte am Rhodium ein Aufspalten dieser Bande in zwei Banden beobachtet werden [49]. Bei Komplex **15** tritt eine solche Aufspaltung nicht auf (Abbildung 32).

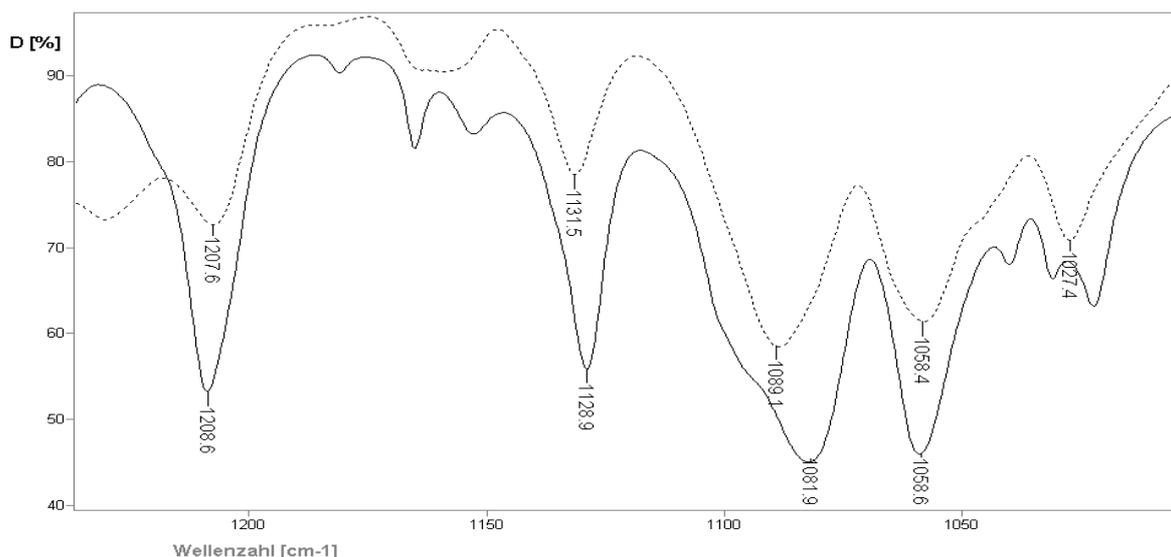


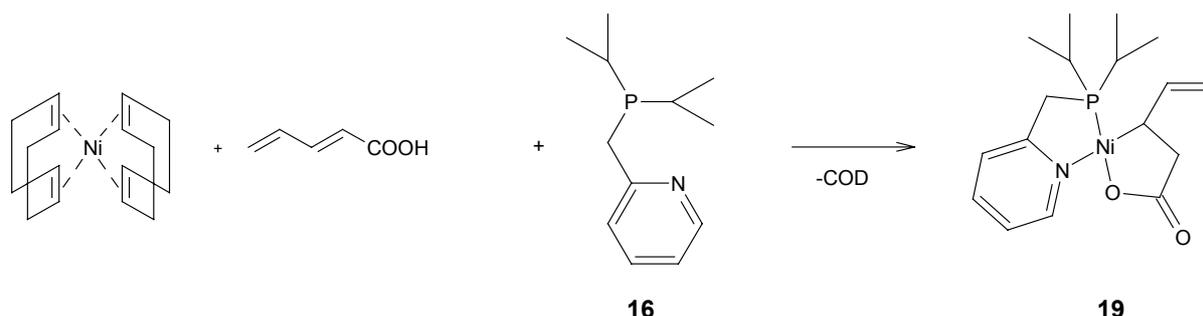
Abbildung 32: Ausschnitt aus den IR-Spektren des unkoordinierten P-O-Liganden **14** (durchgehend) und **15** (punktiert).

Durch die Stabilisierung des Nickelallylcarboxylats mit dem P-O-Coliganden **14** erhält man wie in **7** ein  $\eta^3$ -Allylkomplex mit 16 VE. Die Sauerstoffatome des Dioxolanringes koordinieren nicht am Metall und der Ligand fungiert als einzähniger Phosphinligand.

#### 2.4.2. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats **19** mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphinomethyl)-pyridin **16**

Der P-N-Ligand **16** wurde nach Literaturangaben hergestellt [51]. Analog dazu wurden die P-N-Liganden **17** und **18** synthetisiert. **17** und **18** erhält man als ölige Produkte. Beide Verbindungen werden bei 100°C und  $1 \times 10^{-3}$  mbar getrocknet. Man erhält **17** in 30% Ausbeute und **18** in 68% Ausbeute als gelbe Öle.

Die Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und der Pentadiensäure mit dem P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphinomethyl)-pyridin **16** zu **19** (Schema 30) erfolgt analog zu der Umsetzung zu **7**. Die Umsetzung ist quantitativ und man erhält **19** als gelbes Pulver.



Schema 30: Darstellung des  $\eta^1$ -Allylcarboxylats **19** mit dem P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphinomethyl)-pyridin.

Durch Extraktion mit Pentan können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 33).

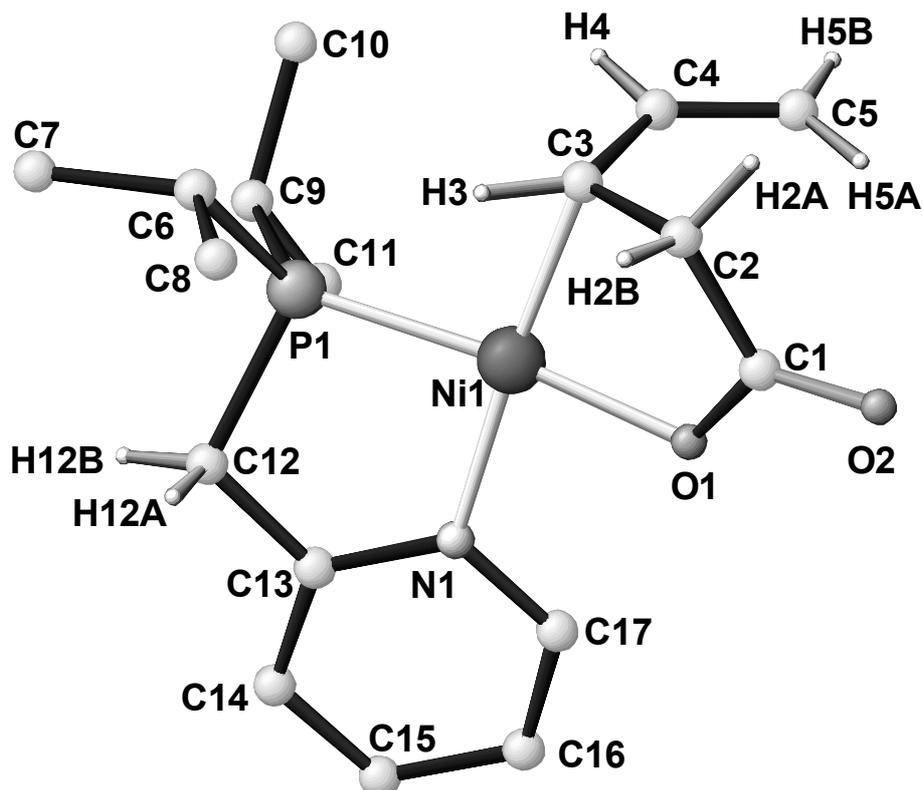


Abbildung 33: Ansicht der Molekülstruktur von **19** im Kristall. Protonen des <sup>i</sup>Pr-Restes und Pyridinringes sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

**19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (No. 2). Der P-N-Ligand fungiert als Chelatligand. Sowohl das Stickstoff- als auch das Phosphoratom koordinieren am Nickel. Die Carboxylatgruppe koordiniert einzähnig am Nickel mit einem Ni1-O1-Abstand von 189,2 pm. Das Säureproton wandert wie in den Komplexen **7-10** an die C2-Position. Die Kohlenstoffkette bildet mit einem Ni1-C3-Abstand von 196,4 pm eine  $\eta^1$ -Allylkoordination aus. Eine  $\eta^3$ -Allylkoordination wie in den Komplexen **7-10** wird nicht beobachtet. Die Abstände der Kohlenstoffatome C4 und C5 zum Nickelzentrum betragen 270,7 pm bzw. 356,1 pm (Tabelle 22) und belegen, dass sich die Vinylgruppe vom Zentralatom wegdreht. Der Abstand C5-C4 ist mit 132,2 pm charakteristisch für eine C-C-Doppelbindung. Die Koordinationssphäre des Nickels wird von den Atomen P1, C3, O1 und N1 gebildet und kann als planar mit tetrahedraler Verzerrung beschrieben werden. Der Winkel zwischen den Ebenen C3, Ni, O1 und P1, Ni, N1 beträgt 172,1°. Die tetrahedrale Verzerrung ist somit geringer als in den  $\eta^3$ -Allylcarboxylaten **7**, **8** und **9**. Die Brücken der beiden Chelatliganden liegen beide oberhalb der Koordinationssphäre, so dass sich aus den beiden Chelatringen eine Wannenform ergibt mit dem Nickel als Zentralatom (Abbildung 34). Dies ist wahrscheinlich

auf die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Vinylgruppe an C3 und einer <sup>1</sup>Pr-Gruppe an P1 zurückzuführen, die im Falle einer Sesselkonfiguration zu groß werden würden.

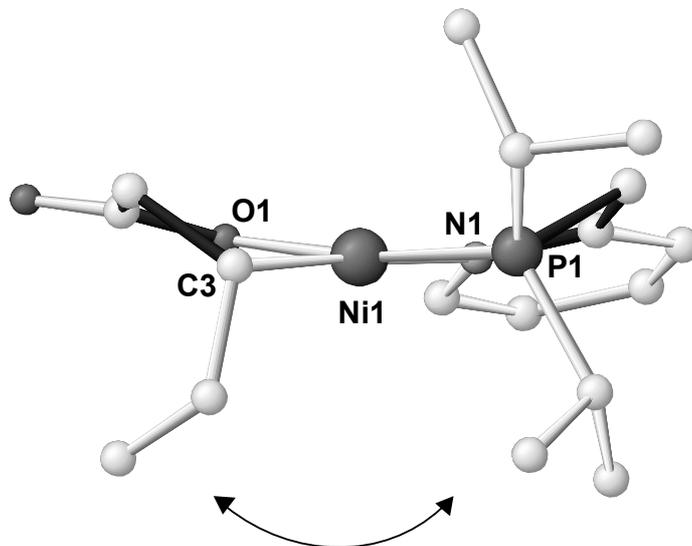


Abbildung 34: Wannenförmigkeit der beiden Chelatringe von **19** im Kristall.

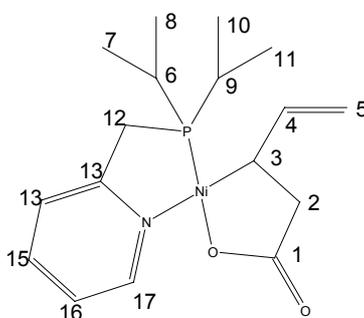
Von den zwei möglichen Koordinationen des P-N-Liganden tritt nur die auf, in der der Phosphor in trans-Position zum Sauerstoff steht.

Die Orientierung des P-N-Liganden wird durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt. Keines der Signale der Kohlenstoffatome des Säureliganden zeigt eine Aufspaltung durch Kopplung mit dem Phosphoratom (Tabelle 23). Dies zeigt, dass die zum Phosphor trans-ständige Position von einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe besetzt ist. Das Signal des am Nickel gebundenen C3-Atoms wird im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwar vom Signal des Lösungsmittels DMF-d<sub>7</sub> verdeckt, konnte jedoch mittels eines (C,H)-COSY-NMR-Experiments bei 30,5 ppm ermittelt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen in den Lösungsmitteln Benzol-d<sub>6</sub> oder THF-d<sub>8</sub> sind nicht möglich, da Komplex **19** im Gegensatz zu den η<sup>3</sup>-Allylcarboxylaten weder in Benzol noch in THF ausreichend löslich ist.

Allgemeiner Teil

	<b>19</b>		<b>19</b>
Ni1-P1	213,1(1)	O1-Ni1-N1	91,16(5)
Ni1-N1	196,5(2)	C3-Ni1-O1	85,81(6)
Ni1-O1	189,2(1)	N1-Ni1-P1	85,78(4)
Ni1-C3	196,4(2)	P1-Ni1-C3	97,67(5)
C5-C4	132,3(3)	C5-C4-C3	127,73(19)
C4-C3	146,8(3)	C4-C3-C2	114,50(15)
C1-O1	129,1(2)	Ni1-C3-C4	103,20(11)
C1-O2	122,8(2)		

Tabelle 22: : Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **19** im Kristall. Standardabweichungen in Klammern.



	C1	C13	C17	C4	C15	C14	C16	C5	C2	C12	C3	C6/ C9	C6/ C9	C7/ C8	C10/ C11
$\delta$ [ppm]	183,8	161,5	150,0	145,0	139,2	124,1	123,1	104,9	43,8	31,0	30,5	23,9	22,7	18,5	17,2
$J_{C-P}$ [Hz]		6,5				8,1				21,8		27,9	22,6		

Tabelle 23:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **19** bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein dynamisches Verhalten von **19**. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgt deshalb bei  $-10^\circ\text{C}$  (Abbildung 35). **19** zeigt wie Verbindung **1** für den Säureliganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein AA'BCDD'-Spinsystem, jedoch ohne die Platinsatelliten. Die Resonanzen der beiden Protonen am endständigen C-Atom der exocyclischen Vinylgruppe erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** jeweils als Dublett. Das Dublett des zu H4 trans-ständige Proton H5<sub>E</sub> erscheint bei 4,95 ppm mit einer  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu H4 von 17,2 Hz. Das Dublett des zu H4 cis-ständigen Protons H5<sub>Z</sub> erscheint bei 4,82 mit der wegen der cis-Position kleineren  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung zu H4 von 9,8 Hz. Das Signal von H4 koppelt nicht nur mit den endständigen Protonen H5 sondern auch mit H3 und bildet somit ein dreifaches Dublett bei 6,15 Hz. Die Kopplungskonstante zu H3 beträgt 7,5 Hz. Die beiden Protonen H2A und H2B sind diastereotop. Das in der Chelatringstruktur axial stehende

Proton H2B hat mit 305,9 pm einen geringeren Abstand zum Nickel als H2A, dessen Abstand 359,6 pm beträgt. So kann das bei höherem Feld erscheinende Dublett vom Dublett dem axialen Proton am  $\alpha$ -C-Atom zur Carboxylatgruppe zugeordnet werden. Die geminale Kopplung zu H2A beträgt 16,7 Hz, die Kopplung zu H3 hat einen Wert von 6,2 Hz. Ebenso wie die Protonen H2A und H2B ergeben die Protonen H12A und H12B wegen ihrer Diastereotopie zwei Resonanzsignale bei 3,54 und 3,50 ppm. Durch ein  $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Experiment konnte die Aufspaltung der Signale der  $^2J_{\text{H-P}}$ -Kopplung zugeordnet werden. Ihr Wert beträgt 9,5 Hz. Die geminale  $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplung konnte nicht aufgelöst werden.

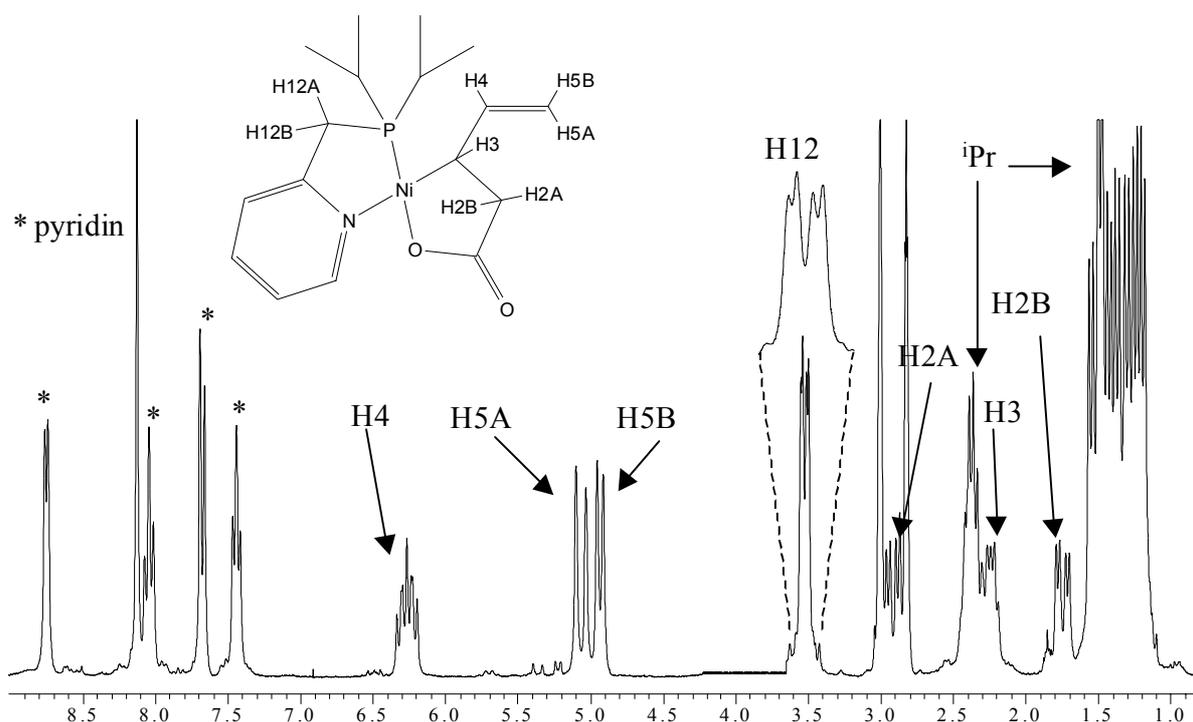


Abbildung 35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** in  $\text{DMF-d}_7$  bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Wird die Temperatur im  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment erhöht (Abbildung 36), werden die Signale der Protonen H5A und H5B breiter, bis man schließlich bei  $25^\circ\text{C}$  eine Koaleszenz der Signale beobachtet. Bei höheren Temperaturen bildet sich schließlich ein Dublett. Gleichzeitig ändert sich das Kopplungsmuster des Signals von H4 von einem dreifachen Dublett zu einem Dublett von einem Triplet.

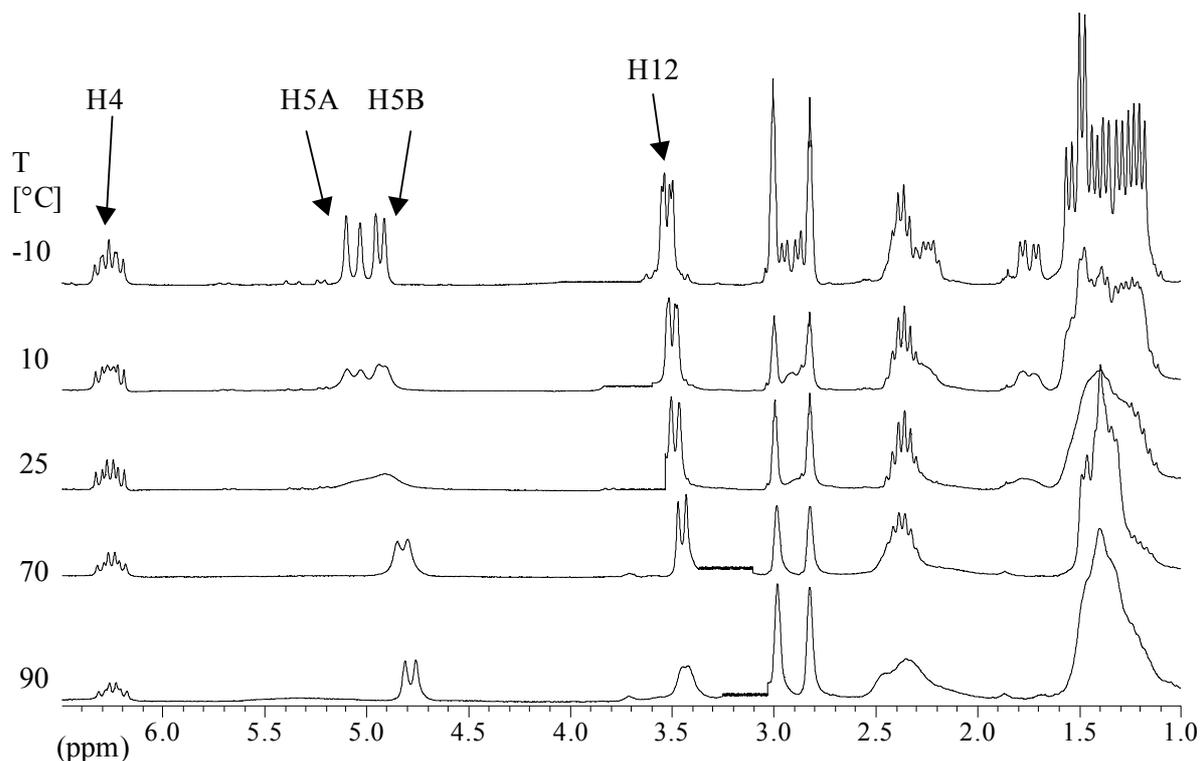
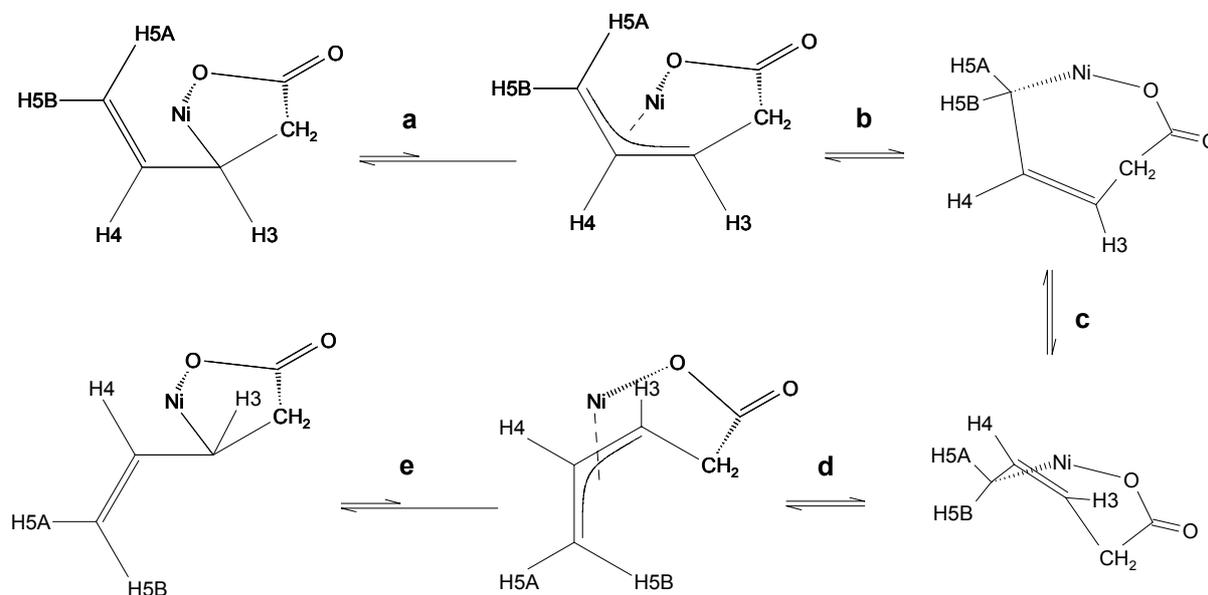


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19** als Funktion der Temperatur.

Diese beobachtete Isomerisierung lässt sich durch einen  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerung erklären, die zu einem Wechsel zwischen 5- und 7-Ring führt, in dem das Nickelatom die Allylgruppe von der anderen Seite angreifen kann (Schema 31).



Schema 31: Möglicher Mechanismus zum Austausch der Protonen H5A und H5B.

Im ersten Schritt (Schema 31 a) findet eine  $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung statt, d.h., es findet ein Wechsel von  $\eta^1$ -Allylkoordination zu  $\eta^3$ -Allylkoordination statt. Damit in diesem Schritt die 16VE-

Umgebung am Nickel erhalten bleibt, muss der P-N-Ligand eine Koordinationsstelle freigeben. Wie aus dem temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 36) zu sehen ist, tritt gleichzeitig mit der Äquivalenz der Signale von H5A und H5B eine Äquivalenz der Signale von H12A und H12B auf. Das heißt eines der beiden koordinierenden Atome löst sich aus der Koordinationssphäre. Als Folge verlieren die Protonen H12A und H12B ihre Diastereotopie. Da das Resonanzsignal des Phosphors im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei allen Temperaturen bei 57 ppm konstant bleibt, muss sich der Stickstoff aus der Koordinationssphäre lösen. Der zweite Schritt ist eine  $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerung (Schema 31 b), aus der ein 7-gliedriger Chelatring des Nickels und der Carbonsäure entsteht. Durch Umklappen der Olefingruppe erfährt der 7-Ring eine Ringkonformationsänderung (Schema 31 c). Dadurch kann das Nickel in der darauffolgenden  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerung (Schema 31 d und e) an der anderen Seite der Allylgruppe angreifen, was zur Folge hat, dass die Protonen H5A und H5B ihre Positionen tauschen.

Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Walter formuliert [52, 53], bei dem sich durch Zugabe von basischen Liganden zu einem  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr})_2$ -pyridin-system ein, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, schnelles Gleichgewicht zwischen  $\eta^3$ - und  $\eta^1$ -Allylkomplexen einstellt, was zur Folge hat, dass die Signale der syn- und anti-Protonen der Allylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht mehr unterschieden werden können.

Aus Abbildung 36 geht hervor, dass die Koaleszenztemperatur dieses Gleichgewichts bei  $T_c = 298\text{ K}$  liegt. Näherungsweise kann man damit die Gleichgewichtskonstante  $k_c$  bestimmen. Es gilt  $k_c = 2,22 \Delta\nu$  [54].  $\Delta\nu$  entspricht dem Abstand der beiden Signale in Hertz. Daraus ergibt sich  $k_{298} = 71\text{ s}^{-1}$ . Mit Hilfe der Eyring-Gleichung lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bestimmen und man erhält  $\Delta G^\ddagger = 62\text{ KJ/mol}$  für dieses Gleichgewicht.

Im IR-Spektrum von **19** erscheint als charakteristische Absorption die Bande der (COO)-Valenzschwingung bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

Im Vergleich des IR-Spektrums von **19** mit dem des  $\eta^3$ -Allylcarboxylat **7b** (Abbildung 37), lässt sich kein Unterschied im Bereich  $1460\text{ cm}^{-1}$ -  $1630\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Somit lässt sich weder der  $\eta^3$ -C-C-Allylschwingung noch der  $\eta^1$ -C=C-Allylschwingung, die beide in diesem Bereich zu sehen sein sollten, eine Absorption eindeutig zuordnen.

Das F-IR-Spektrum von **19** (Abbildung 38) zeigt drei Absorptionen für die (Ni-Pyridin)-Vibrationsschwingung bei  $249\text{ cm}^{-1}$ ,  $257\text{ cm}^{-1}$  und  $268\text{ cm}^{-1}$  [55]. Ein weiterer Beweis für die Koordination des Pyridinringes ist der Shift der out-of-plane Ringdeformationsschwingung, die im unkoordinierten Liganden bei  $404\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, und der Shift der in-plane

Ringdeformationsschwingung, die im unkoordinierten Liganden bei  $606\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist [56]. Erstere erfährt eine Verschiebung um  $14\text{ cm}^{-1}$  zu  $418\text{ cm}^{-1}$ , letztere wird um  $17\text{ cm}^{-1}$  zu  $623\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Banden bei  $392\text{ cm}^{-1}$  und  $434\text{ cm}^{-1}$  lassen sich einer Ni-O-Streckschwingung und einer Ni-O-Streckschwingung mit Chelatingdeformation zuordnen, da diese zwei Banden auch im F-IR-Spektrum von **7b** (Spektrenanhang) auftreten. Percy et al. [57] konnte diese Banden durch Isotopenexperimente am Bis(L-Alanin)nickel-komplex zuordnen.

Die Bande bei  $467\text{ cm}^{-1}$  fehlt im F-IR-Spektrum des phosphorfreien Komplex **10** (Spektrenanhang) und kann somit einer (Ni-P)-Schwingung zugeordnet werden. Die Bande bei  $489\text{ cm}^{-1}$  ist unabhängig von der Koordination am Nickel, da sie beim unkoordinierten Liganden an der gleichen Stelle auftritt.

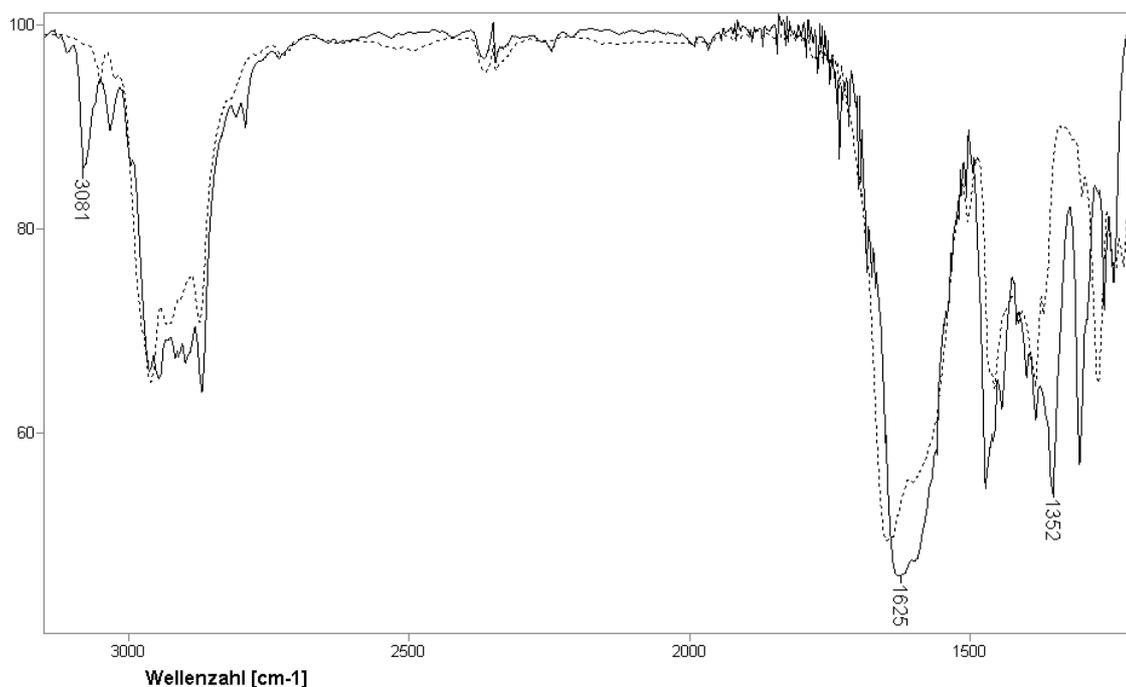


Abbildung 37: IR-Spektrum (KBr-Pressling) von **19** (durchgehend) und **7b** (punktiert).

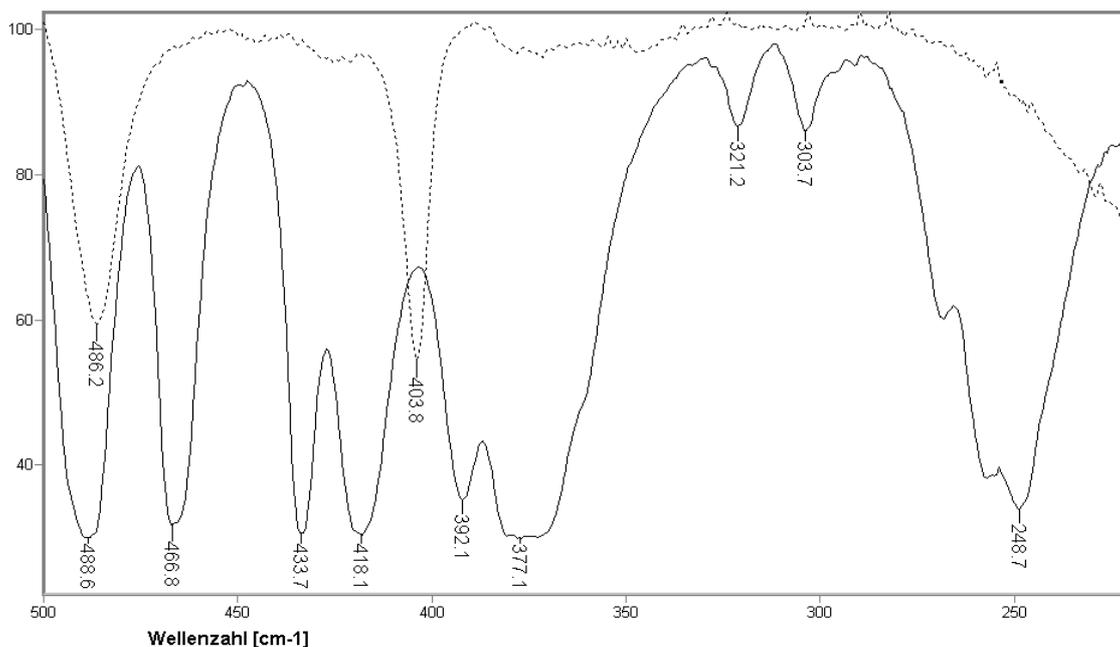


Abbildung 38: F-IR-Spektren von **19** (durchgehend) und 2-(Diisopropylphosphinomethyl)pyridin (punktiert).

Das ESI-Massenspektrum (Abbildung 39) zeigt schon bei einer Fragmentierungsspannung von 10V neben dem M+1-Peak bei  $m/z = 366$  zahlreiche weitere Peaks, die durch Fragmentierung und Rekombination des Moleküls bei der Messung entstanden sein müssen.

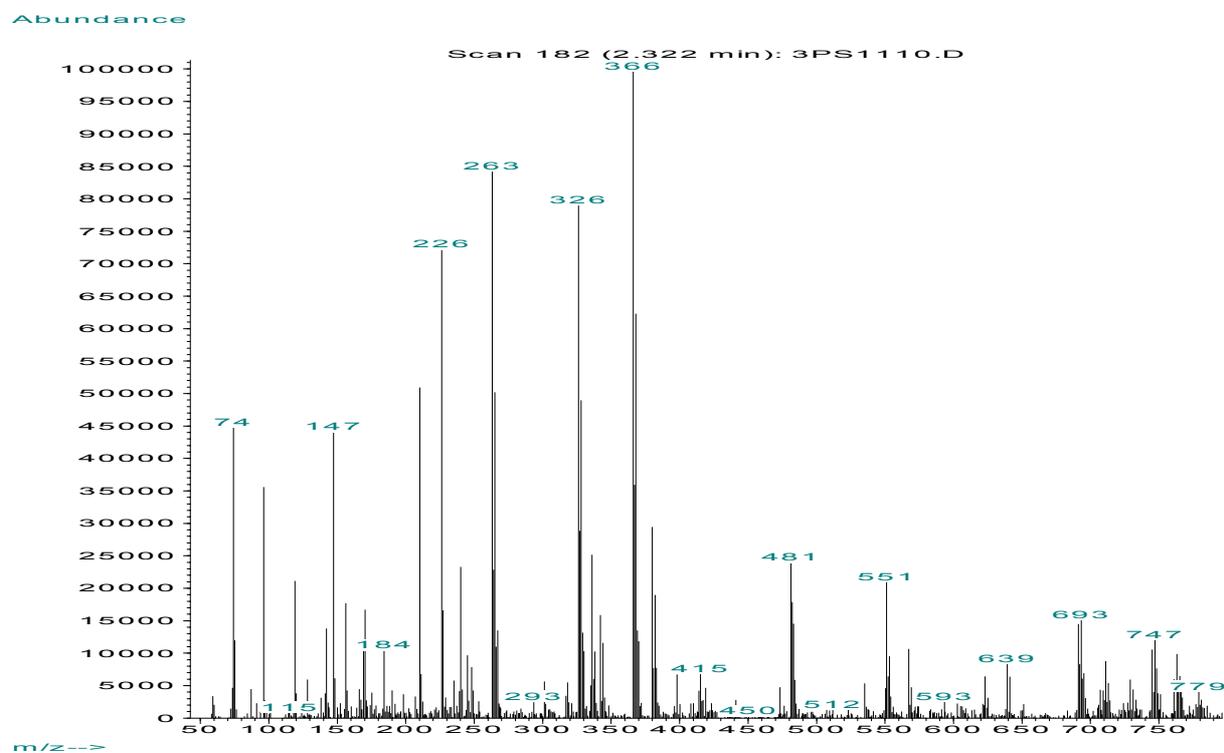
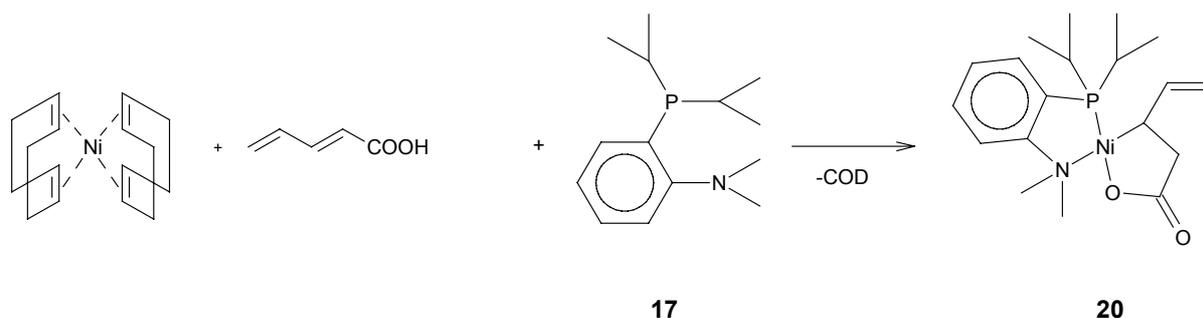


Abbildung 39 ESI-Massenspektrum von **19** in THF.

Der P-N-Ligand **16** fungiert in **19** als zweizähliger Ligand. Die Kohlenstoffkette der Carbonsäure bildet eine  $\eta^1$ -Allylkoordination aus. Somit hat der Komplex, wie auch die  $\eta^3$ -Allylcarboxylate **7**, **8**, **9**, **10** und **15**, die durch einen einzähligen Liganden stabilisiert werden, 16 VE. Durch die Hemilabilität von **16** stellt sich bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren ein, die durch eine  $\sigma$ - $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerung ineinander übergehen.

#### 2.4.3. Darstellung eines Nickelallylcarboxylats **20** mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphino)-N,N-dimethylanilin **17**

Die Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und der Pentadiensäure mit dem P-N-Liganden 2-(Diisopropylphosphino)-N,N-dimethylanilin **17** zu **20** (Schema 32) erfolgt analog zu der Umsetzung zu **7**. Die Umsetzung ist quantitativ und man erhält **20** als gelbes Pulver.



Schema 32: Darstellung des  $\eta^1$ -Allylcarboxylats **20** mit dem P-N-Liganden 2-(Diisopropylphosphino)-N,N-dimethylanilin.

Wie bei **19** liegt auch bei dieser Reaktion ein Gleichgewicht vor, bei dem die endständigen Vinylprotonen ihre Position vertauschen. Dieses Gleichgewicht konnte wie bei **19** mittels eines Temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment nachgewiesen werden (Abbildung 40).

Die Koaleszenztemperatur dieses Gleichgewichts liegt hier höher als bei **19** bei  $60^\circ\text{C}$ . Daraus ergibt sich näherungsweise eine freie Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G^\ddagger = 69 \text{ kJ/mol}^{-1}$ . Bei  $90^\circ\text{C}$  kann man erkennen, dass das Signal der endständigen Vinylprotonen H5A und H5B ein Dublett bildet, d.h. das Gleichgewicht stellt sich bei dieser Temperatur im Verhältnis zur NMR-Zeitskala schneller ein und die endständigen Vinylprotonen sind chemisch äquivalent. Bei höheren Temperaturen tritt eine Zersetzung des Komplexes ein. Das Kopplungsmuster von H4 ändert sich wie bei **19** von einem dreifachen Dublett zu einem Dublett von einem Triplet. Das Signal des Phosphoratoms erscheint im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $48,3 \text{ ppm}$ .

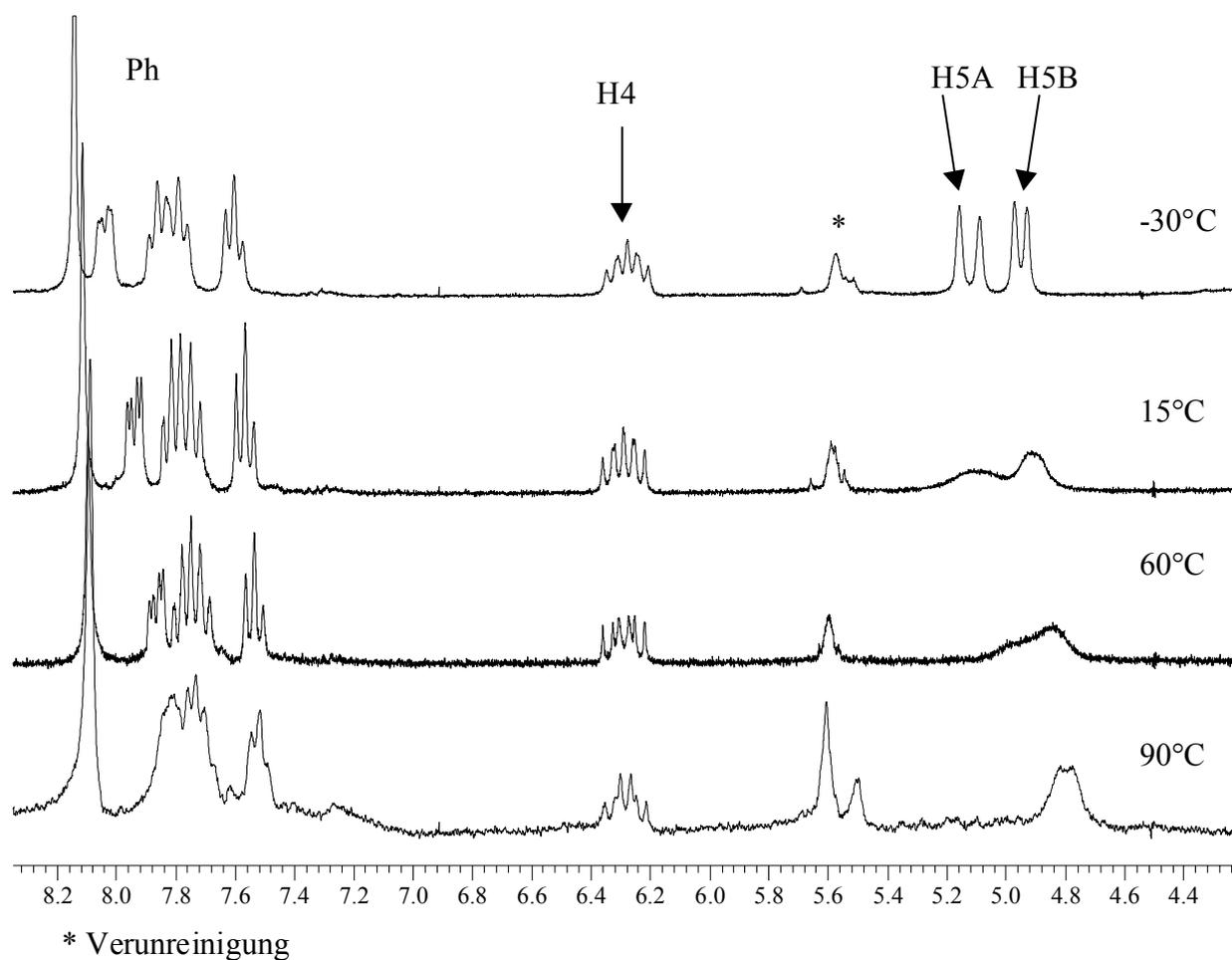


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** als Funktion der Temperatur in  $\text{DMF-}d_7$ .

Die Darstellung eines  $\eta^1$ -Allylcarboxylats gelingt also sowohl mit einem P-N-Liganden mit einer Pyridinfunktion als auch mit einem P-N-Liganden mit einer basischeren Aminfunktion, wobei die Aminfunktion stärker koordiniert als die Pyridinfunktion.

#### 2.4.4. Versuch der Darstellung eines Nickelallylcarboxylats mit dem hemilabilen P-N-Liganden 2-(diisopropylphosphino)-N,N-dimethylbenzylamin **18**

Der Versuch den Liganden **18**, der einen sechsgliedrigen Chelatring ausbildet analog zu **19** und **20** umzusetzen gelang nicht (Abbildung 41). Nach der entsprechenden Reaktionszeit wurden nur die Edukte nachgewiesen.

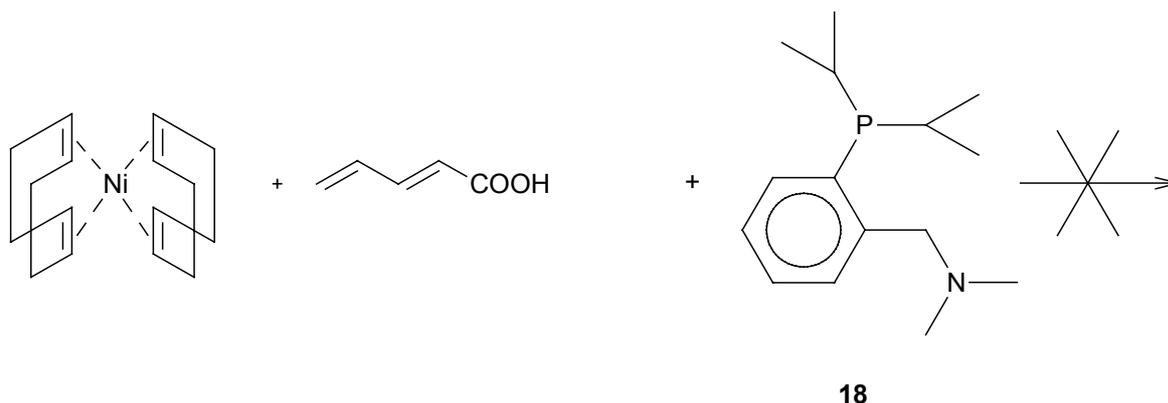


Abbildung 41: Umsetzung von  $[Ni(COD)_2]$  und Pentadiensäure mit **18**.

Ein Allylcarboxylat konnte nicht isoliert werden. Das bedeutet entweder, dass eine Reaktion gar nicht stattfindet oder dass sich der oxidativen Addition der Pentadiensäure sofort wieder eine reduktive Eliminierung anschließt. In diesem Fall könnte dieses System eine C-C-Verknüpfung von  $CO_2$  und Butadien katalysieren, da sich der oxidativen C-C-Kupplung des Butadiens und  $CO_2$  eine reduktive Eliminierung einer Carbonsäure anschließen würde. Um dies zu überprüfen wurde eine katalytische Umsetzung von Butadien und  $CO_2$  mit dem Katalysatorsystem  $[Ni(COD)_2]/\mathbf{18}$  versucht. Dafür wird 0,2 mmol  $[Ni(COD)_2]$  und eine äquimolare Menge des P-N-Liganden **18** in 10 ml THF in einem Autoklaven unter Schutzgasatmosphäre gelöst. Es werden 5 g Butadien einkondensiert und anschließend 50 bar  $CO_2$  aufgespresst. Beim ersten Ansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, beim zweiten Ansatz 24 Stunden bei  $60^\circ C$ . Bei beiden Versuchen wird ausschließlich eine Dimerisierung von Butadien in kleinen Mengen (wenige mg) und somit keine katalytische Aktivität beobachtet. Eine Aktivierung von  $CO_2$  kann nicht festgestellt werden.

#### Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den zweizähligen Phosphinliganden, die durch die Koordination in cis-Position eine oxidative Addition der Pentadien- und Hexadiensäure verhindern, ermöglichen die hemilabilen, zweizähligen Liganden **14**, **16** und **17** die oxidative Addition der

Carbonsäuren. Der zweizählige P-O-Ligand **14** verhält sich in dieser Reaktion wie ein einzähliger Phosphinligand. Es bildet sich ein  $\eta^3$ -Nickelallylcarboxylatkomplex **15**, in dem ausschließlich das Phosphoratom des Liganden koordiniert, die Sauerstoffatome des Dioxolanringes jedoch nicht.

Beim Einsatz des P-N-Liganden **18**, der einen sechsgliedrigen Chelatring ausbildet, findet keine Reaktion statt.

Die P-N-Liganden **16** und **17** koordinieren zweizählig und es bildet sich ein  $\eta^1$ -Allylcarboxylat mit einem fünfgliedrigen P-N-Chelatring **19**, **20**. Durch die  $\eta^1$ -Koordination der Allylgruppe in **19** und **20** bleibt die 16 VE-Umgebung am Nickelatom trotz zweizähliger Koordination des Coliganden erhalten.

Additionen an  $\eta^3$ -Allylkomplexe erfolgen durch einen nukleophilen Angriff [58]. Durch den Wechsel von  $\eta^3$ -Allylcarboxylat zu  $\eta^1$ -Allylcarboxylat wird die Allylgruppe umgepolt. Das hat zur Folge, dass das endständige Kohlenstoffatom der  $\eta^1$ -koordinierten Allylgruppe statt nukleophil, wie in  $\eta^3$ -Allylgruppen, durch eine elektrophile Gruppe angegriffen werden kann [59, 60]. Zusätzlich wird die Regioselektivität bei der elektrophilen Addition zugunsten des unsubstituierten, endständigen Kohlenstoffatoms der  $\eta^1$ -Allylgruppe beeinflusst [61]. Durch die unterschiedliche Polarität von  $\eta^3$ - und  $\eta^1$ -Allylgruppen kann es zu einer C-C-Verknüpfungsreaktion zwischen diesen beiden Gruppen kommen [59]. So könnte durch Reaktion eines  $\eta^3$ -Allylcarboxylats mit einem  $\eta^1$ -Allylcarboxylat durch C-C-Verknüpfung an den Allylgruppen eine Dicarbonsäure gebildet werden.

## 2.5. Elektrochemische Umsetzung der Allylcarboxylate

Um die katalytische Aktivität der Nickelallylcarboxylate zu testen, wurden sie als Mediatoren in der kathodischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit anschließender C-C-Kupplung mit Butadien eingesetzt. Bei dieser Reaktion konnte durch den Einsatz geeigneter  $\text{Ni}^{2+}$ -Mediatoren die Selektivität bezüglich kurzkettiger Mono- und Dicarbonsäuren erhöht werden [62].

In einer 50 ml Glaszelle mit einer Tantal Ringkathode und einer Magnesium Opferanode werden unter Argonatmosphäre 40 ml DMF (über  $\text{CaH}_2$  getrocknet) und 100 mg Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitsalz vorgelegt. Nach der Zugabe von 50 mg des Allylcarboxylats wird 10 min  $\text{CO}_2$  und Butadien durch die Lösung geleitet, um die Lösung zu sättigen. Anschließend wird unter weiterem  $\text{CO}_2$ -, Butadienfluss ein konstanter Strom von 50 bzw. 70 mA angelegt. Die Spannung beträgt maximal 20 V. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Strom mehr fließt. Die entstehenden Carbonsäuren werden mit Methyljodid verestert und mittels GC-MS analysiert (Agilent 5973 MSD, 6890N GC; Säule: DB-5, Länge: 30m,

Außendurchmesser: 25 µm, Belegung: 25 µm). Die Produkte werden in vier Kategorien eingeteilt, abhängig von der Anzahl der Moleküle Butadien und CO<sub>2</sub> im gebildeten Kopplungsprodukt (Tabelle 24). Die Ausbeuten sind das relative Verhältnis der Produkte ermittelt durch Integration der GC-Spektren.

In den Ansätzen 1 und 2, die ohne Einleitung der Gase Butadien und CO<sub>2</sub> durchgeführt wurden, findet man nur das Zersetzungsprodukt der Komplexe, Pentensäure. Im Falle von **7a** in Ansatz 15 konnte nach der Reaktion mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, noch der Komplex selber nachgewiesen werden. In allen anderen Fällen zersetzt sich das Nickelallylcarboxylat, das als Mediator eingesetzt wird.

Ansatz	Mediator	Spannung I (mA)	Kopplungsprodukt CO <sub>2</sub> : Butadien			
			0 : 2	1 : 1	2 : 1	2 : 2
1	<b>7b</b> (ohne CO <sub>2</sub> und Butadien)	70	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
2	<b>19</b> (ohne CO <sub>2</sub> und Butadien)	50	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%
3	<b>kein</b>	70	22%	3%	29%	46%
4	<b>19</b>	70	21%	3%	35%	41%
5	<b>7a</b>	70	12%	1%	47%	40%
6	<b>7b</b>	70	30%	2%	38%	30%
7	<b>10</b>	70	23%	4%	40%	33%
8	<b>8</b>	70	25%	3%	34%	38%
9	<b>15</b>	70	16%	4%	40%	40%
10	<b>20</b>	70	24%	3%	29%	44%
11	<b>Ni(homo)</b> *	70	16%	3%	36%	45%
12	<b>NiAcAc</b> **	70	23%	1%	28%	48%
13	<b>kein</b>	50	55%	4%	19%	22%
14	<b>19</b>	50	30%	3%	30%	37%
15	<b>7a</b>	50	35%	2%	22%	41%

Tabelle 24: Produktverteilung der elektrochemischen Umsetzung von Butadien und CO<sub>2</sub>.

\*Ni(homo) = bishomopiperazine-nickel(II)-tetrafluoroborat als Vergleich zu [62]. \*\*NiAcAc = Nickel(II)acetylacetonat hydrat.

Bei den Versuchen mit einer Stromstärke von 70 mA wird die Bildung der Dimerisierungsprodukte des Butadiens (Cyclooctadien und 4-Ethenylcyclohexen) im Vergleich zum Blindversuch 3 in den Versuchen 5, 9 und 11 zugunsten von 2:1-Kopplungsprodukten unterdrückt.

Bei einer Stromstärke von 50 mA ist dieser Trend verstärkt, und die Selektivität wird zusätzlich noch zugunsten der 2:2-Kopplungsprodukte verschoben.

Grundsätzlich zeigt der Einsatz von Ni(II)-Systeme als Mediatoren in der elektrochemischen Kupplung von CO<sub>2</sub> und Butadien bei der geringeren Stromstärke von 50 mA die Tendenz, die Selektivität zu Gunsten von CO<sub>2</sub>-Butadien Kopplungsprodukten zu beeinflussen. Im Falle des Nickelallylcarboxylats **7a** mit dem Coliganden L = PCy<sub>3</sub> sind die Werte vergleichbar mit dem literaturbekannten Komplex Ni(homo) [62]. Bei einer Stromstärke von 70 mA ist ausser in den Versuchen 5, 7, 9 und 11 kaum eine Änderung im Vergleich zum Blindversuch zu erkennen. Da in allen Fällen eine teilweise oder vollständige Zersetzung der Nickelkomplexe auftritt und keine ausreichende Produktselektivität erzielt werden kann, ist die elektrochemische Umsetzung von Butadien und CO<sub>2</sub> mit Nickelallylcarboxylaten als Mediatoren, zur katalytischen Synthese von Dicarbonsäuren, nicht geeignet.

## 2.6. UV-VIS-spektroskopische Untersuchung der Allylcarboxylate

Die UV-VIS-Spektren werden unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur in THF gemessen. Hierbei ist zu beachten, dass für den Background das gleiche THF verwendet wird, in dem auch die Komplexe gelöst sind, da die Stabilisatorenkonzentrationen von Flasche zu Flasche unterschiedlich sind und zusätzliche Absorptionen auftreten können.

Die UV-VIS-Spektren der  $\eta^3$ -Allylcarboxylate **7a**, **7b** und **14** unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und zeigen vier Absorptionen (Abbildung 42). Der Bereich 600-1000 nm ist nicht abgebildet, da in diesem Bereich keine Absorption zu sehen ist. Die Absorption mit der kürzesten Wellenlänge  $\nu_1$  ist eine Absorption der Liganden (Tabelle 25), die auch in den UV-VIS-Spektren der unkoordinierten Liganden auftritt. Die Absorption  $\nu_4$  im Bereich 400-560 nm wird häufig bei vierfach koordinierten quadratisch planaren Nickelkomplexen beobachtet und einem d-d-Übergang zugeordnet [63]. Eine weitere für solche Komplexe charakteristische Absorption im Bereich 320-420 nm hat oft ihren Ursprung in einem Charge-Transfer-Übergang [64]. Nahe dieses Bereiches ist  $\nu_3$  zu sehen. Das Auftreten einer zusätzlichen Bande  $\nu_2$  kann durch die tetraedrale Verzerrung des Komplexes und die dadurch verursachte Aufspaltung der beiden besetzten Orbitale  $d_{xy}$  und  $d_{yz}$  verursacht werden [64].

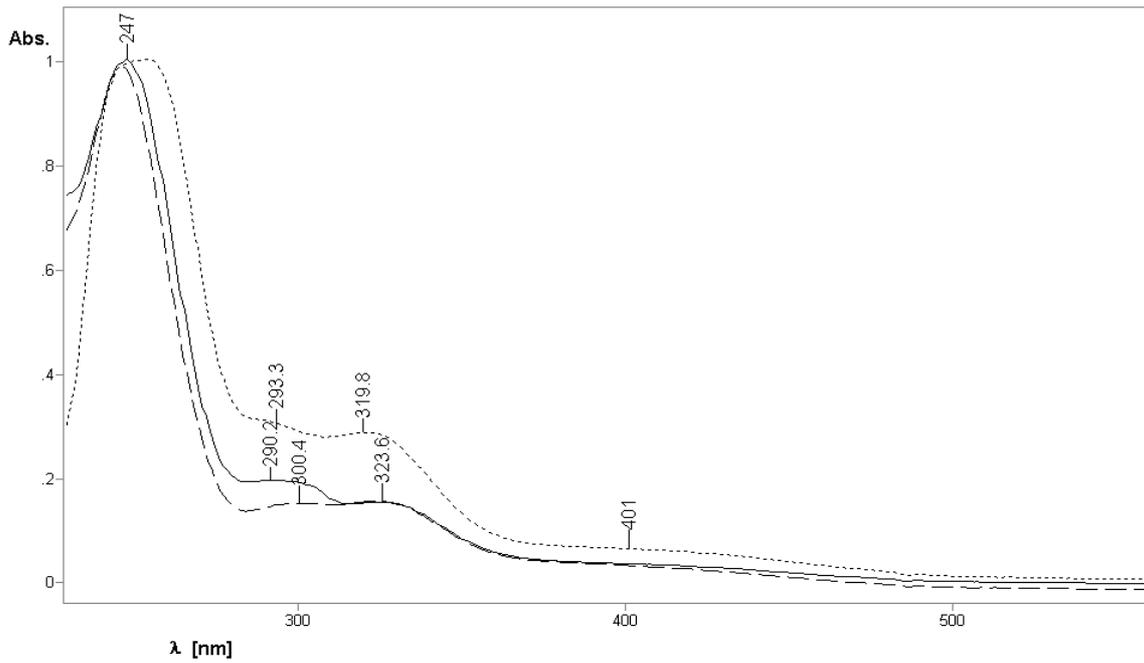


Abbildung 42: UV-VIS-Spektren von **7a** (durchgehend), **7b** (gestrichelt) und **14** (punktiert).

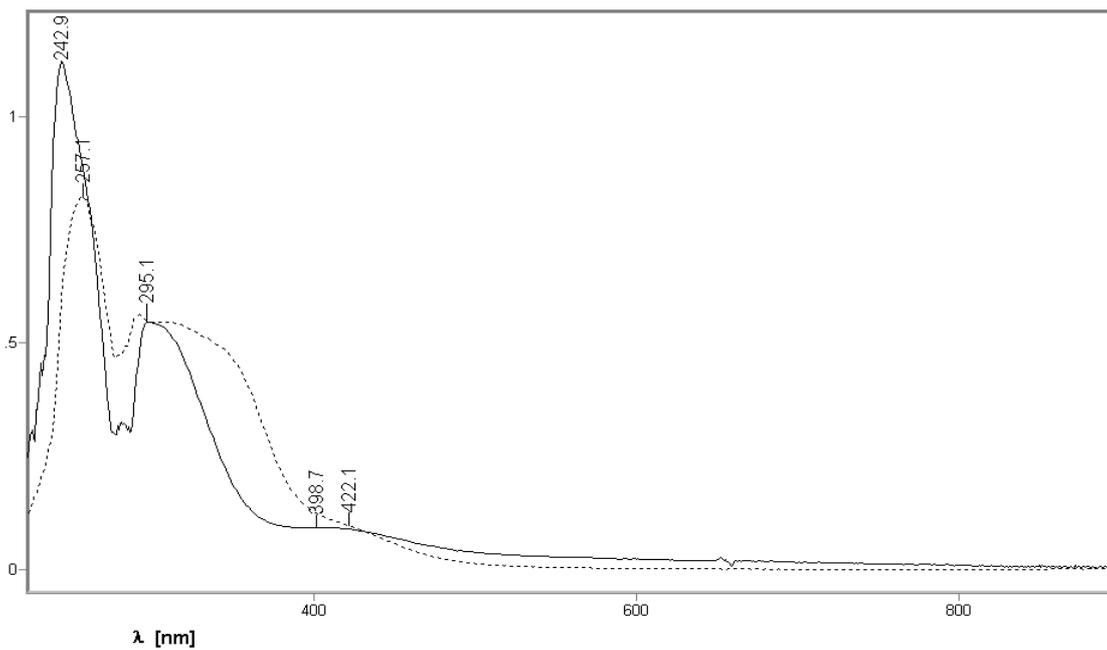


Abbildung 43: UV-VIS-Spektren von **20** (durchgehend) und **19** (punktiert).

Komplex	$\nu_1$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_2$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_3$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_4$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]
<b>7a</b>	248 (40300)	292 (34250)	326 (30650)	420 (23800)
<b>7b</b>	246 (46300)	300 (33300)	327 (30600)	408 (24500)
<b>14</b>	251 (39850)	288 (34700)	321 (31150)	417 (24000)

Tabelle 25: Absorptionen der Komplexe **7a**, **7b** und **14** im UV-VIS-Spektrum.

Komplex	$\nu_1$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_2$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_3$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]	$\nu_4$ [nm (cm <sup>-1</sup> )]
<b>19</b>	257 (38900)	315 (31750)	346 (28900)sh	422 (23700)
<b>20</b>	243 (41150)	300 (33300)		396 (25250)

Tabelle 26: Absorptionen der Komplexe **19** und **20** im UV-VIS-Spektrum.

Die UV-VIS Spektren der  $\eta^1$ -Allylcarboxylate **19** und **20** zeigen ebenfalls eine Absorption im Bereich 400-560 nm für einen d-d-Übergang (Abbildung 43, Tabelle 26). Die unkoordinierten Liganden zeigen zwei Absorptionen, die auch in den Spektren der Komplexe zu sehen sind ( $\nu_1$  und  $\nu_2$ ). Diese Absorptionen überdecken den Bereich bis 320 nm. Komplex **19** zeigt noch eine Schulter bei 346 nm.

Das Erscheinungsbilde der UV-VIS-Spektren ist für alle untersuchten Nickelallylcarboxylate sehr ähnlich. Neben Absorptionen, die von den Liganden hervorgerufen werden, beobachtet man sowohl Charge-Transfer-, als auch d-d-Übergänge. Um die Daten besser im Hinblick auf Informationen über den elektronischen Zustand am Zentralmetall interpretieren zu können, wurden die Allylcarboxylate cyclovoltammetrisch vermessen.

## 2.7. Cyclovoltammetrie der Allylcarboxylate

Die Cyclovoltammogramme werden unter Schutzgasatmosphäre in DMF, das mehrere Tage über Calciumhydrid unter Rückfluss und unter Schutzgasatmosphäre erhitzt wurde, gemessen. Da die Apparatur nicht luftdicht abgedichtet werden kann, wird auch während der Messung ein leichter Argonstrom über die Lösung geleitet, um einen Argonüberdruck zu gewährleisten. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumfluorid in einer Konzentration von 50 mg/100ml verwendet.

Die Cyclovoltammogramme der  $\eta^3$ -Allylcarboxylate **7a** und **15** (Abbildung 44) zeigen im Bereich von -2V bis +2V keinen Peak. Die Schultern des Cyclovoltammogramms von **7a** bei -2,5V und 2V sind schon in der Grundlinie vorhanden und evtl. auf leichte Verunreinigungen des Leitsalzes zurückzuführen. Die Liganden wirken derart stabilisierend, dass in diesem Bereich das Nickelzentrum weder reduziert noch oxidiert wird.

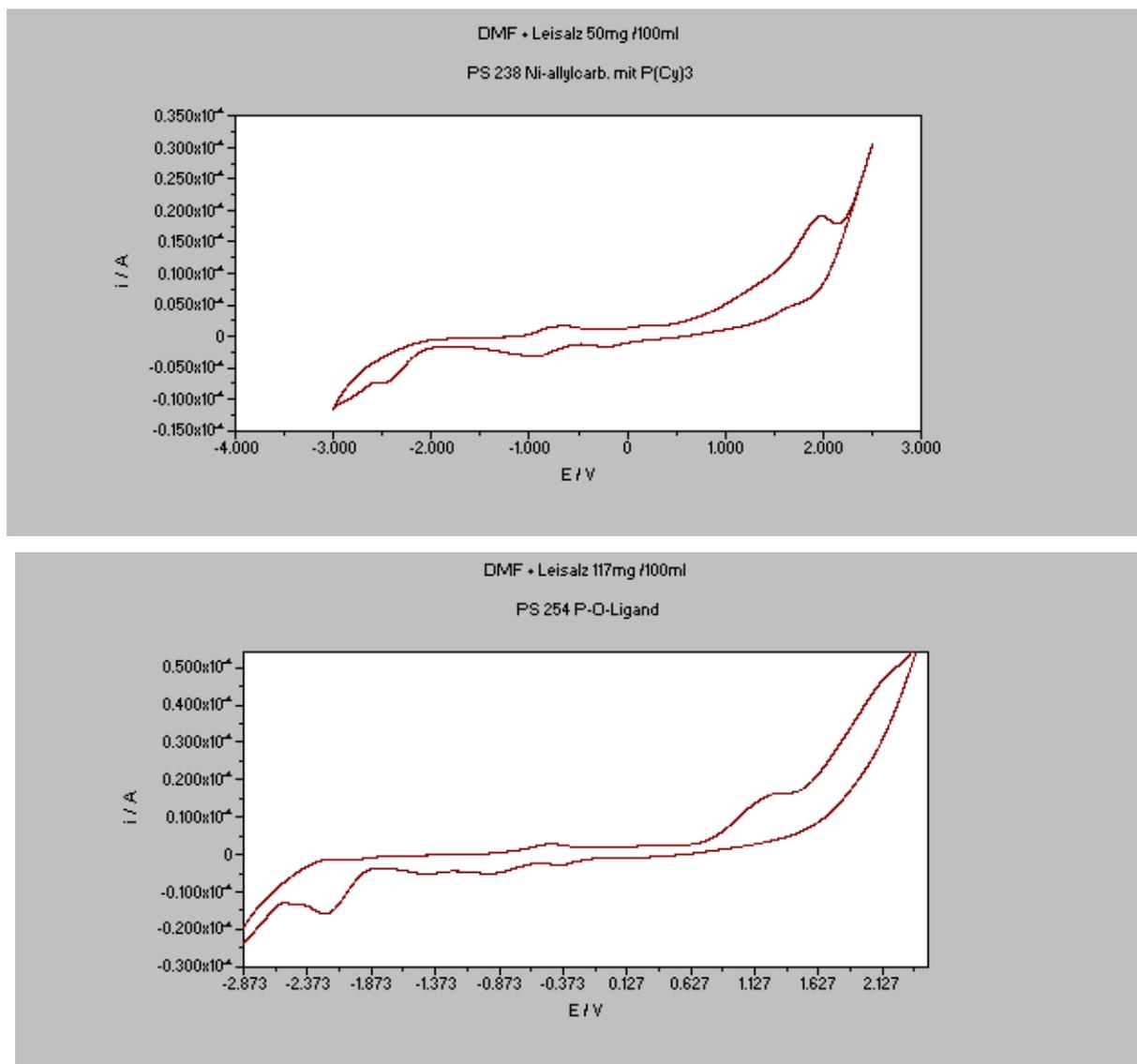


Abbildung 44: Cyclovoltammogramm von **7a** (oben) und **15** (unten).

Das Cyclovoltammogramm des Nickelallylcarboxylats **10** (Abbildung 45), mit dem einzähnigen Stickstoffliganden N,N-Dimethylaminopyridin zeigt das gleiche Verhalten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass in Komplex **10** ebenso wie in **7a** und **15** eine  $\eta^3$ -Koordination der Allylgruppe ausgebildet wird.

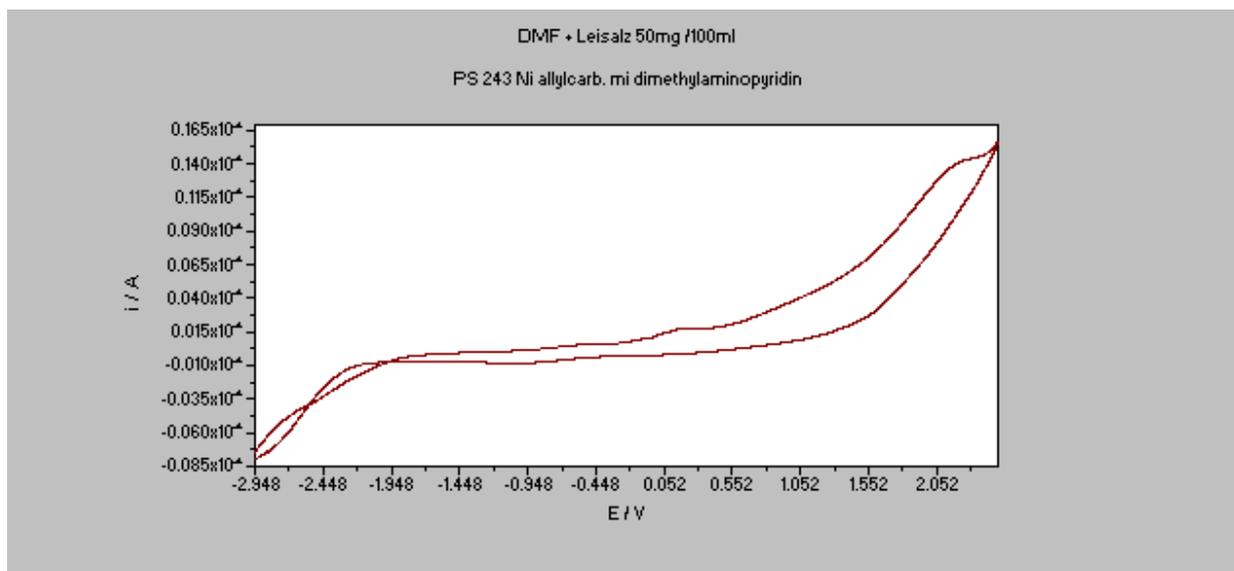


Abbildung 45: Cyclovoltammogramm von **10**.

Im Gegensatz dazu weist das Cyclovoltammogramm des Allylcarboxylats **19** (Abbildung 46), dessen Allylgruppe  $\eta^1$ -koordiniert ist, eine irreversible Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) bei 0,38 V.

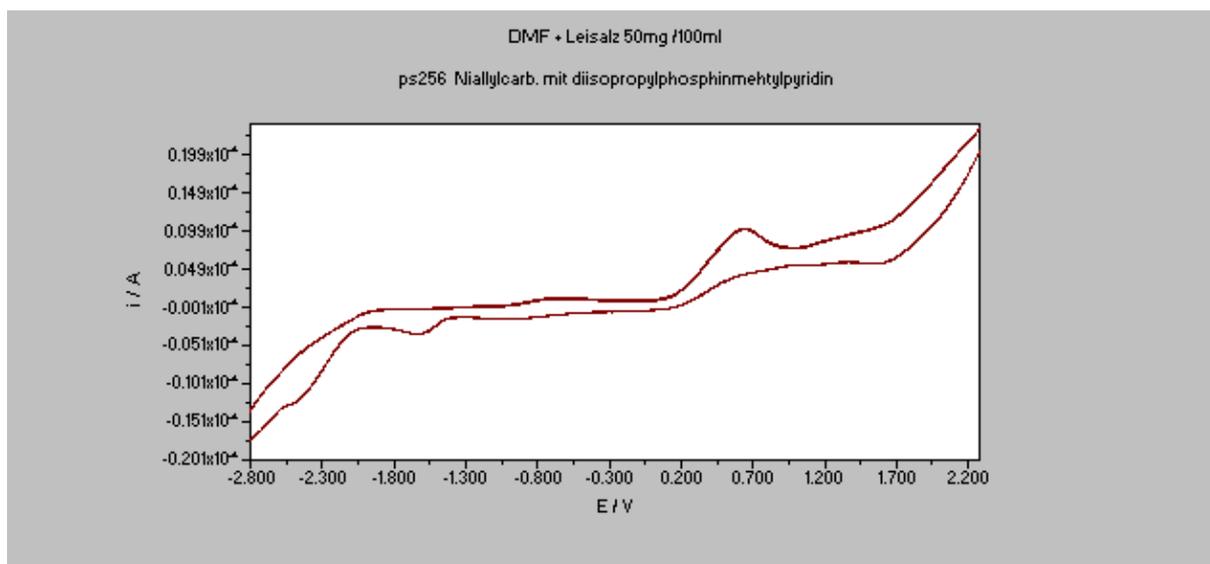


Abbildung 46: Cyclovoltammogramm von **19**.

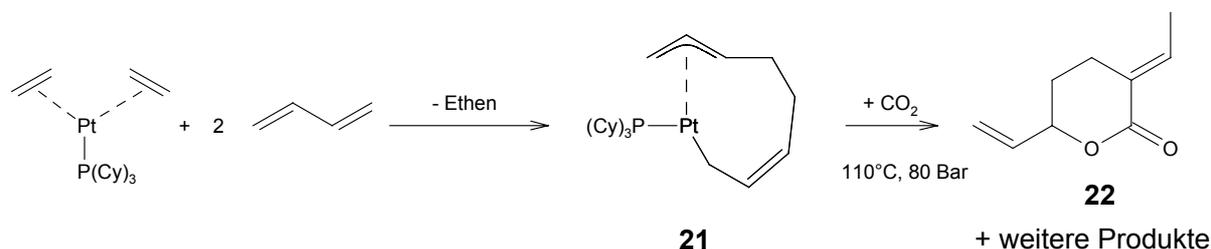
Allylcarboxylate sind alle ausser Komplex **19** sowohl gegen elektrochemische Oxidation als auch Reduktion sehr stabil. Dies macht sie als Katalysatoren für eine Elektrokatalyse äusserst unattraktiv. Insofern bestätigen die Ergebnisse aus den cyclovoltametrischen Messungen, dass der Einfluss der Allylcarboxylate in der elektrochemisch vermittelten Kopplung von Butadien und CO<sub>2</sub> eher gering ist. Die dort beobachteten Produktselektivitäten sind demnach eher auf Spezies zurückzuführen, die in situ durch die Liganden und einem Nickelatom, das durch die Zersetzung der Komplexe freigesetzt wird, gebildet werden.

## 2.8. Mechanistische Untersuchungen am höheren homologen Platin

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass die Allylcarboxylate bevorzugt mit einzähnigen Phosphinliganden mit großem Tolmanwinkel als Coliganden gebildet werden.

Um eine mechanistische Untersuchung zur C-C-Verknüpfung der Kohlenstoffketten eines Allylcarboxylats zu langkettigen Carbonsäuren am höheren Homologen Platin durchzuführen, ist der Wechsel von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  als nullwertiges Metall zu  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  nicht möglich, da dann Platinhydride entstehen (siehe Kap. 2.1.4). Um eine Koordination von zwei Phosphinmolekülen am Platin zu vermeiden bzw. um eine einfache Koordination zu erzwingen, wurde deshalb  $[\text{Bis}(\text{ethen})(\text{tricyclohexylphosphin})\text{platin}(0)]$  [65] als nullwertiges Metallzentrum ausgewählt, das mit zwei Ethenmolekülen über sehr gute Abgangsgruppen verfügt.

Bekannt ist die Reaktion des  $[\text{Bis}(\text{ethen})(\text{tricyclohexylphosphin})\text{platin}(0)]$  mit Butadien zu  $[(1-\sigma,6-8\eta\text{-cis-2-trans-6-octadienyl})(\text{tricyclohexylphosphin})\text{platin}]$  **21** [21]. In diesem Komplex werden zwei Butadieneinheiten zu einer C8-Kette verknüpft.



Schema 33: Reaktion von *Bis(ethen)(tricyclohexylphosphin)platin(0)* mit Butadien zu **21** und  $\text{CO}_2$ -Aktivierung zu **22**

Bisher noch nicht untersucht ist, ob an Platinkomplexen eine C-C-Verknüpfung zwischen Butadien und  $\text{CO}_2$  möglich ist. Um dies zu untersuchen, wurde **21** für 72 Stunden unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei 80 bar und  $110^\circ\text{C}$  in Toluol gerührt. Nach GC-MS-Analyse erhält man unter einer Vielzahl von Produkten auch das 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid ( $\delta$ -Lacton **22**), welches als Kopplungsprodukt aus der palladiumkatalysierten 2:1-Kopplung von Butadien und  $\text{CO}_2$  gut bekannt ist [66].

Eine  $\text{CO}_2$ -Aktivierung und C-C-Verknüpfung ist also am Platin grundsätzlich möglich.

Eine Umsetzung von *Bis(ethen)(tricyclohexylphosphine)platin* mit Pentadiensäure oder Hexadiensäure, in der die  $\text{CO}_2$ -Butadien-Verknüpfung schon vorgegeben ist, gelingt nicht. In THF findet im Bereich  $-77^\circ\text{C}$  bis  $36^\circ\text{C}$  keine Reaktion statt. Oberhalb von  $36^\circ\text{C}$  zersetzt sich

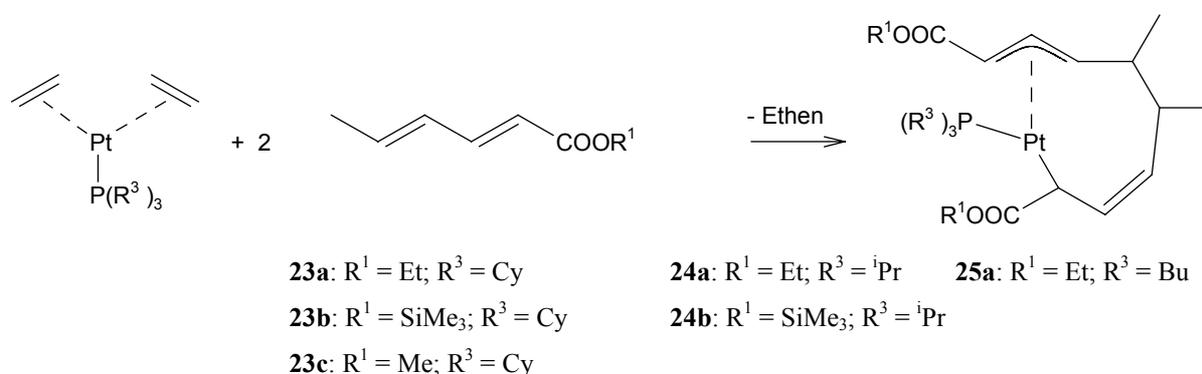
das Bis(ethen)(tricyclohexylphosphine)platin unter Bildung von elementarem Platin. In Benzol findet schon bei Raumtemperatur eine Zersetzung statt.

Unter der Annahme, dass die Säurefunktion der störende Faktor ist, wurde die Umsetzung mit den entsprechenden Ethyl-, Methyl- und Trimethylsilyl-säureestern durchgeführt. Die Trimethylsilylgruppe dient als Schutzgruppe für Carbonsäuren. Sie kann anschließend durch Fluoridionen wieder abgespalten werden [67]. Leider führt die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe aus dem Komplex **23b** und **24b** zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Der Komplex wird zersetzt.

Als geeignete Phosphinliganden erwiesen sich ausser PCy<sub>3</sub> noch P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> und PBu<sub>3</sub>. Mit den Liganden PPh<sub>3</sub> und PMe<sub>3</sub> konnten keine Produkte isoliert werden. Die Isolierung eines [Bis(ethen)(phosphin)platin(0)]-Komplexes gelang nur im Falle des Tricyclohexylphosphins als Coligand. Mit den Coliganden P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> und PBu<sub>3</sub> wurde [Pt(COD)<sub>2</sub>] als Platin(0)-precursor verwendet und unter Ethenatmosphäre gearbeitet.

### 2.8.1. Darstellung von (2-σ-7-9-η-cis-3-trans-7-octadienyl)(phosphin)platin-Komplexen

Toluol wird bei 0°C 15 min. mit Ethen gesättigt. Portionsweise wird zu dieser Lösung [Pt(COD)<sub>2</sub>] zugegeben und es wird solange gerührt, bis sich der Feststoff gelöst hat. Anschließend wird zunächst eine Lösung des Phosphins in Toluol und dann eine Lösung des Esters in Toluol zugetropft. Die Lösung wird 2 Stunden gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur gebracht wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der entstandene Feststoff mit Pentan gewaschen, und man erhält die (Octadienyl)platin-Komplexe **23-25** als gelbes Pulver (Schema 34). Die Ausbeuten liegen zwischen 20-30%.



Schema 34: Darstellung der (Octadienyl)platin-Komplexe **23-25**.

Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **23-25** mit dem von Komplex **21**, [22] und weiteren Octadienylkomplexen, deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist

[68], zeigt, dass das Grundgerüst der Komplexe **23-25** ebenfalls einen (Octadienyl)platin-komplex darstellt. Die Röntgenstruktur von **21** [22] zeigt, dass bei Octadienylkomplexen eine Fehlordnung der Allylgruppe und der olefinischen Kohlenstoffatome auftritt. Die Atome an der Position C5, C6 und C7 (Abbildung 47) liegen in der Koordinationsebene.

Aus den spektroskopischen Daten lässt sich die Struktur der aus den Estern gebildeten Octadienylkomplexe **23-25** ermitteln. Sie ist in Abbildung 47 dargestellt.

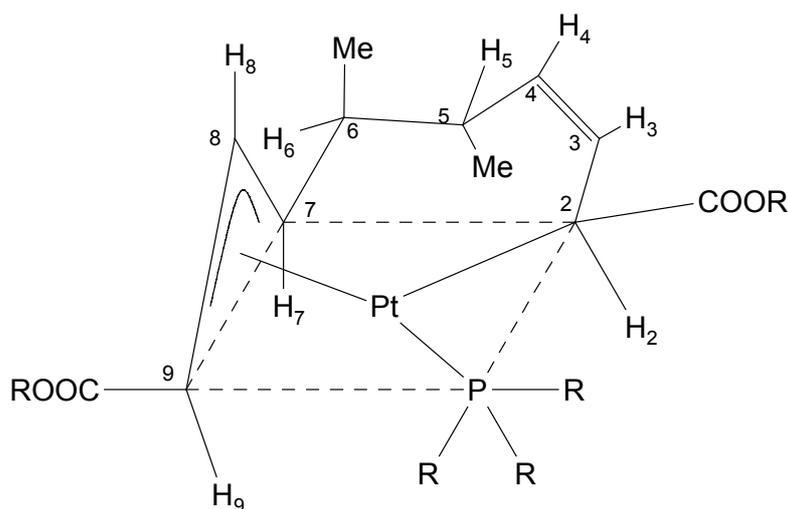


Abbildung 47: Struktur der Octadienylkomplexe **23-25**.

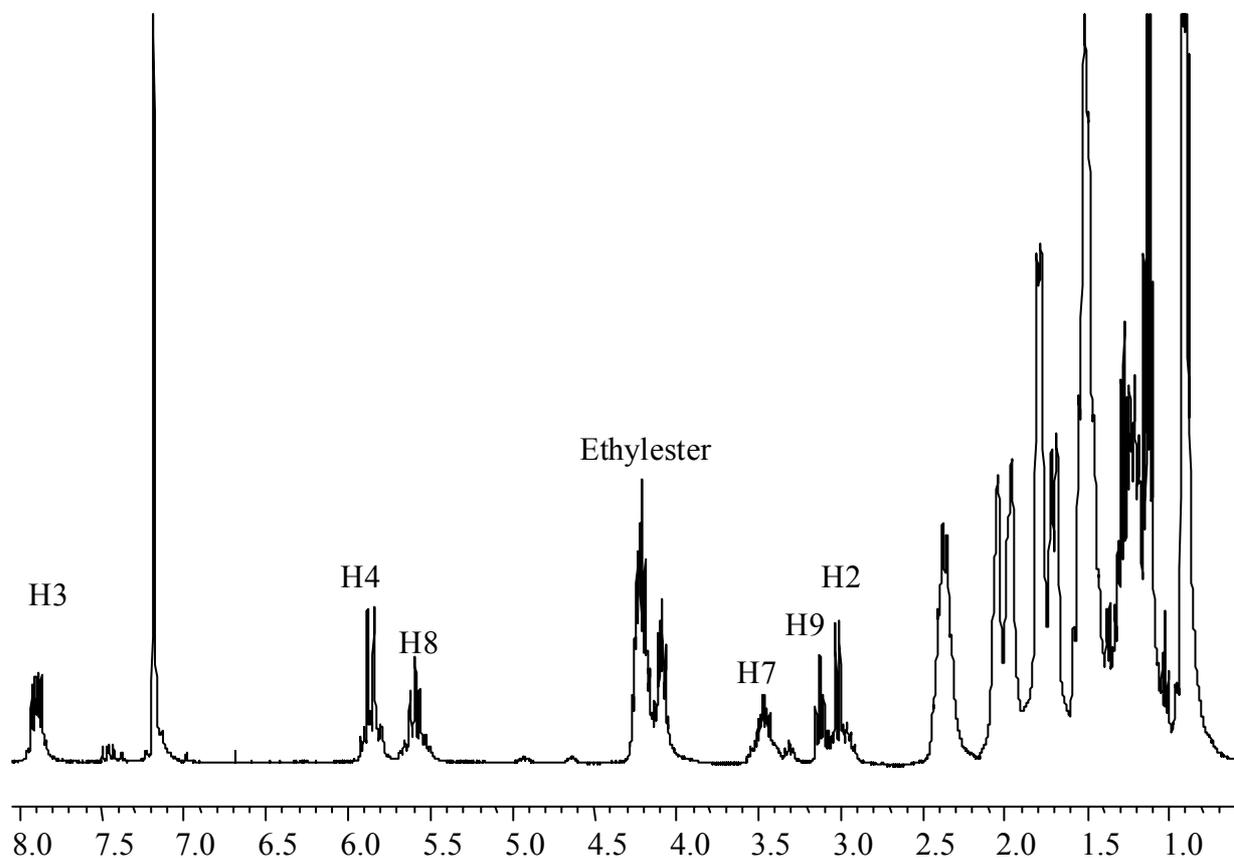


Abbildung 48:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **23a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die C-C-Verknüpfung der zwei Estermoleküle unter Ausbildung der C8-Octadienylkette erfolgt unter einer Schwanz-Schwanz-Verknüpfung an den C4 Positionen der Ester. Der Gebrauch von Hexadiensäureestern führt somit zu Octadienylkomplexen, die an den Positionen C5 und C6 Methylsubstituiert sind.

Die Verknüpfung der zwei Ester an dem Platinatom spiegelt sich in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wider. Die Verschiebungen der Komplexe **23b**, **23c**, **24a**, **24b** und **25a** (Tabelle 27) unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Komplexes **23a**. Exemplarisch wird hier das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23a** (Abbildung 48) diskutiert.

Die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung (Abbildung 49, **a**) wird durch die Kopplungsmuster der Signale der Protonen an Position 2 und 9 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt. Im Falle einer Kopf-Kopf- (Abbildung 49, **b**) oder Kopf-Schwanz-Verknüpfung (Abbildung 49, **c**, **d**) wäre eine oder beide C2- bzw. C9-Positionen des Octadienylkomplexes methylsubstituiert, und die Signale von H2 bzw. H9 würden ausser den Kopplungen zu H3 und dem Platinatom zusätzlich als Quartett aufspalten. Gleichzeitig müsste sich das Kopplungsmuster der Protonen H5 oder H6 vereinfachen. Die Bildung mehrerer Isomere hätte zur Folge, dass mehrere Signale zu sehen wären. Ein solches Verhalten ist nicht zu beobachten.

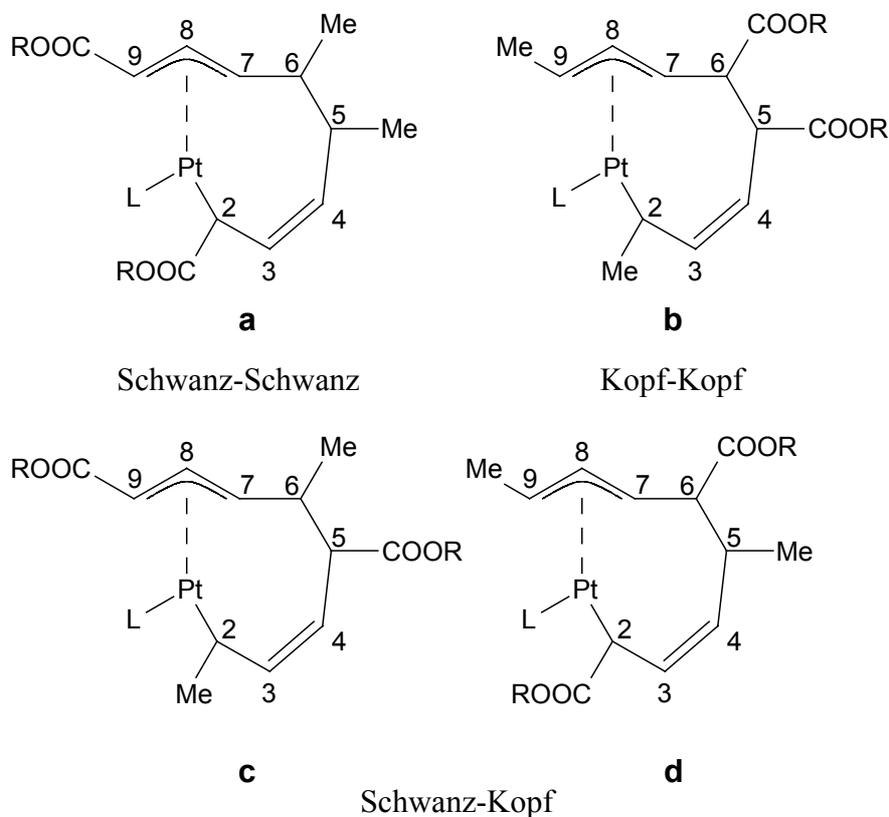


Abbildung 49: Mögliche Verknüpfungsarten zweier Hexadiensäureestermoleküle an einem Platinzentrum.

Am stärksten tieffeldverschoben im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23a** ist das Signal des olefinischen Protons H3. Es erscheint bei 7,89 ppm als Dublett vom Dublett mit Kopplungen zu H2 und H4 mit den Werten  $^3J_{3,4} = 15,8$  Hz und  $^3J_{3,2} = 9,5$  Hz. Das Signal des zweiten olefinischen Protons H4 bildet bei 5,86 ppm ein Dublett mit Platinsatelliten. Die Platinkopplung beträgt  $J_{\text{H-Pt}} = 8,2$  Hz. Eine Kopplung mit dem benachbarten Proton H5 ist nicht zu beobachten und konnte auch durch ein (H,H)-COSY-Experiment nicht nachgewiesen werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass H5 nicht antiperiplanar zu H4 bzw. nicht axial steht, da sonst eine starke Kopplung zu sehen sein müsste. Die Signale von H5 und H6 werden von der Cyclohexylgruppe verdeckt, konnten aber im Falle von Tributylphosphin als Coligand (**25a**) bei  $\delta = 2,43$  ppm für H5 und  $\delta = 1,87$  ppm für H6 ermittelt werden. Der Wert dieser Verschiebungen ist mit denen der Protonen, die in äquatorialer Position von Octadienylkomplexen, die an Position 5 und 6 unsubstituiert sind [69] stehen, vergleichbar.

Von den Allylprotonen ist das Signal des meso-Proton H8 am stärksten tieffeldverschoben und erscheint als Pseudotriplett bei  $\delta = 5,59$  ppm mit den Kopplungen  $^3J_{8,9} = ^3J_{8,7} = 11,5$  Hz. Diese gleich großen Kopplungen zu den übrigen Allylprotonen zeigt, dass beide in anti-Position stehen, d.h., sowohl die Carbonylgruppe als auch die Kohlenstoffkette, die den Ring bildet sind in syn-Stellung zum meso-Proton. Zusätzlich spaltet das Signal von H8 durch Kopplung mit dem Platin auf. Der Wert der Platinkopplung beträgt  $J_{\text{H-Pt}} = 24,5$  Hz. Das Signal des Allylprotons H7 bildet ein dreifaches Dublett mit Platinsatelliten. Die Kopplungen betragen  $^3J_{7,6} = 6,0$  Hz und  $J_{\text{H-Pt}} = 23,4$  Hz. Das Resonanzsignal von H9 erscheint als einfaches Dublett bei  $\delta = 3,0$  ppm.

## Allgemeiner Teil

	$\delta$ (23a)[ppm]	$\delta$ (23b)[ppm]	$\delta$ (23c)[ppm]	$\delta$ (24a)[ppm]	$\delta$ (24b)[ppm]	$\delta$ (25a)[ppm]
<b>2</b>	3,13	3,09	3,09	2,99	3,0	3,06
<b>3</b>	7,89	7,89	7,85	7,83	7,8	7,85
<b>4</b>	5,86	5,80	5,83	5,80	5,7	5,80
<b>5/6</b>						2,43/1,87
<b>Me</b>	0,89	0,89		0,92	0,9	
<b>Me</b>	0,86	0,86	0,89		0,9	
<b>7</b>	3,44	3,44	3,4	3,37	3,3	3,44
<b>8</b>	5,59	5,46	5,56	5,58	5,5	5,64
<b>9</b>	3,02	2,96	2,98	2,98	2,9	3,06
<b>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	4,15			4,15		4,15
<b>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>						1,13
<b>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>			3,58/3,52			
<b>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>		0,39; 0,36			0,4/0,3	
<b>PR<sub>3</sub></b>	2,5-1,0		2,5-1,0	2,4/1,2-1,0	2,4/1,05-1,3;	1,87/1,38/0,89
<b><sup>31</sup>P-NMR</b>	31,4	30,8	31,6	44,1	44,3	5,0
<b>[ppm]</b>	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> =4275 Hz	J <sub>P-Pt</sub> =4297 Hz	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> =4247 Hz	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> =4299 Hz	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> =4297 Hz	<sup>1</sup> J <sub>P-Pt</sub> =4304 Hz

Tabelle 27: <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen der Komplexe **23a,b,c** **24a,b** und **25a**.

Die IR-Spektren der Komplexe **23a**, **23b**, **24b** und **25a** zeigen neben der Absorption der (COO)-Schwingungen eine starke Absorptionsbande der (C=C)-Schwingung (Tabelle 28). Die Verschiebung der Absorptionsbande der (COO)-Valenzschwingung ist abhängig von dem Esterrest R<sup>1</sup>, und hat für beide Carboxylgruppen des Komplexes den gleichen Wert. Die Absorptionsbanden der (C=C)-Valenzschwingung ist in allen Komplexen konstant bei ca. 1600 cm<sup>-1</sup>.

	<b>23a</b>	<b>23b</b>	<b>24b</b>	<b>25a</b>
$\nu$ (COO)	1695 cm <sup>-1</sup>	1667 cm <sup>-1</sup>	1674 cm <sup>-1</sup>	1691 cm <sup>-1</sup>
$\nu$ (C=C)	1596 cm <sup>-1</sup>	1590 cm <sup>-1</sup>	1596 cm <sup>-1</sup>	1601 cm <sup>-1</sup>

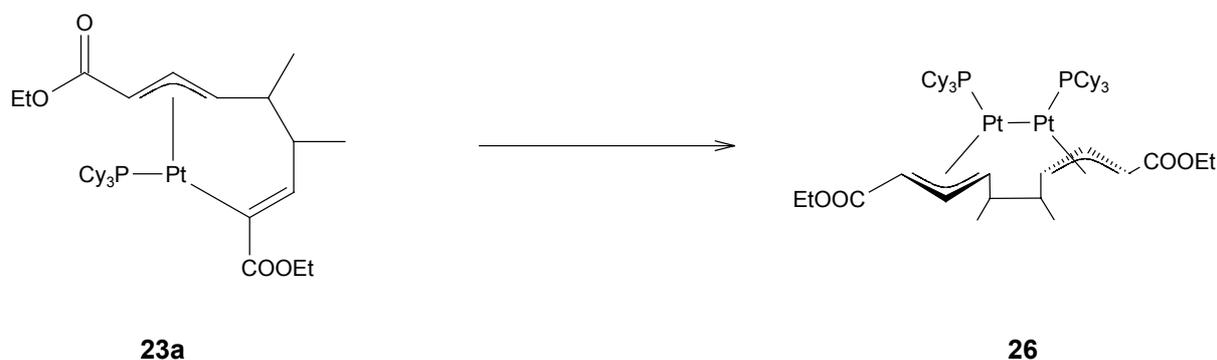
Tabelle 28: IR-Absorptionen der  $\nu$  (COO)- und  $\nu$  (C=C)-Schwingungen.

Die ESI-Massenspektren zeigen alle einen M+1-Peak mit der charakteristischen Isotopenverteilung von Platin. Im Falle der Komplexe **23a**, **23c** und **25a** sieht man bei höherer Fragmentierungsspannung noch einen Peak dessen Isotopenmuster auf zwei Platinatome hinweist. Das Verhältnis Phosphinligand/Platin/C<sub>10</sub>-Diester für diesen Komplex beträgt laut Masse 2:2:1.

Im Falle von **23a** konnte dieses Produkt in kristalliner Form erhalten werden:

### 2.8.2. Darstellung von [Bis(tricyclohexylphosphin)( $\mu^2(2-4:7-9-\eta^3-5,6$ -Dimethyldecadiendyldisäurediethylester))diplatin(Pt-Pt)] (26)

**23a** reagiert langsam zu **26**. **26** fällt in kristalliner Form nach drei Wochen bei  $-70^\circ\text{C}$  in Form farbloser Kristalle aus einer Hexan-Lösung aus. Die Umsetzung ist nicht reversibel, wie in einem (P,P)-EXSY-NMR-Experiment und durch temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimente nachgewiesen werden konnte.



Schema 35: Darstellung des Diplatinkomplexes **26**.

**26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/n$  (No. 14) (Abbildung 50) mit zwei Molekülen in der kristallographisch unabhängigen Einheit der Elementarzelle. Der Decadiendisäurediester dient als Brückenligand und bildet an den Positionen C2-C4 und C7-C9 eine  $\eta^3$ -Allylkoordination an jeweils ein Platinatom aus. Der dihedrale Winkel, der die Neigung der Allylgruppe aus der Koordinationsebene beschreibt, beträgt für die Allylgruppe, die an Pt1 koordiniert  $109,9^\circ$ , und für die Allylgruppe, die an Pt2 koordiniert  $107,9^\circ$ . Der Winkel der Allyleinheit beträgt an Pt1  $130,3^\circ$  und an Pt2  $122,7^\circ$ . Die Spitzen der Allylgruppen weisen in entgegengesetzte Richtungen, so dass sich für das Molekül eine  $C_2$ -Symmetrie, bezüglich einer senkrechten Drehachse ergibt. Der Torsionswinkel P2-Pt2-Pt1-P1 hat den Wert  $97,3^\circ$ .

Die Estersubstituenten der Allylgruppen sind jeweils in syn-Position. Die verbrückende Dimethylethyl-Einheit steht bei beiden Allylgruppen in anti-Position. Die Wasserstoffatome der Dimethylethyl-Einheit H5 und H6 stehen antiperplanar. Da nur ein Isomer gebildet wird, verläuft die C-C-Bindungsknüpfung zwischen den zwei Hexadiensäureethylestern folglich diastereoselektiv. Die Abweichung der anti-ständigen Kohlenstoffatome C5 und C6 aus der Allylebene, die von C2, C3 und C5 bzw. C7, C8 und C9 aufgespannt wird ist mit  $34^\circ$  bzw.  $27^\circ$  groß. Der Pt-Pt-Abstand beträgt  $259,9\text{ pm}$  und ist somit etwas geringer als die Abstände von Komplexen mit einer Pt(I)-Pt(I)-Bindung, die im Bereich  $264,2-276,9\text{ pm}$  liegen [70]. Dieser geringe Abstand ist vermutlich auf den sterischen Einfluss der Dimethylethyl-Brücke zurückzuführen.

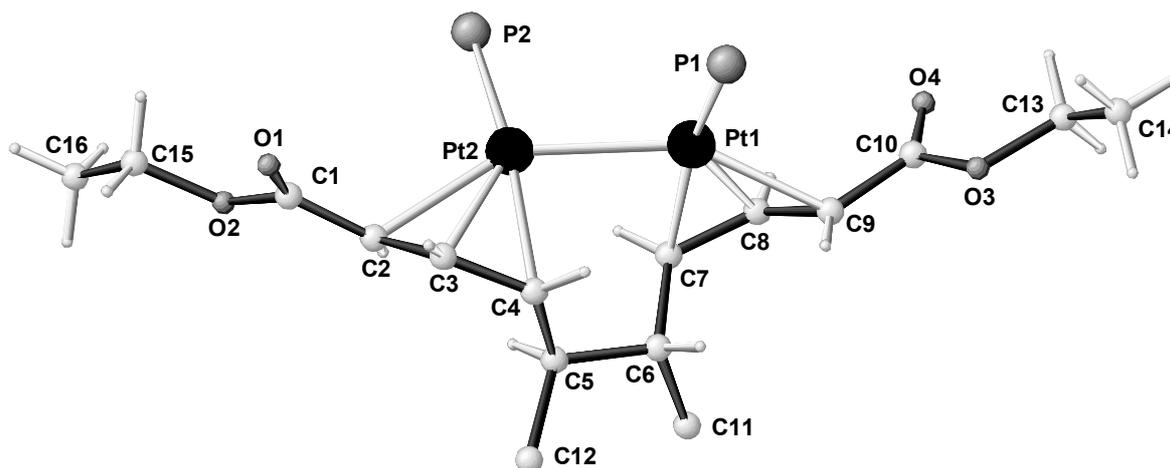


Abbildung 50: Ansicht der Molekülstruktur von **26** im Kristall ohne Cylohexylreste am Phosphor. Aus Gründen der besseren Übersicht ist nur ein Molekül der Elementarzelle abgebildet.

	<b>26</b>		<b>26</b>
Pt1-Pt2 / Pt3-Pt4	259,9(1) / 260,0 (1)	P1-Pt1-Pt2 /	104,1(1) /
Pt1-P1 / Pt3-P3	226,1(4) / 226,3 (5)	P3-Pt3-Pt4	102,6 (2)
Pt2-P2 / Pt4-P4	227,1(5) / 225,6 (4)	P1-Pt1-C8 /	139,7(5) /
Pt2-C2 / Pt4-C145	231,0(2) / 229,5 (17)	P3-Pt3-C139	140,5 (6)
Pt2-C3 / Pt4-C144	215,2(15) / 216,1 (17)	P2-Pt2-C3 /	141,5(5) /
Pt2-C4 / Pt4-C143	233(2) / 228,7 (18)	P4-Pt4-C144	140,4 (4)
Pt1-C9 / Pt3-C138	232,1(18) / 232,6 (17)	C2-C3-C4 /	130,3(17) /
Pt1-C8 / Pt3-C139	215,8(16) / 210,2 (17)	C138-C139-C140	128,8 (19)
Pt1-C7 / Pt3-C140	223,0(17) / 223,1 (17)	C9-C8-C7 /	122,7(16) /
C2-C3 / C145-C144	144 (2) / 138 (2)	C145-C144-C143	128,3 (17)
C3-C4 / C144-C143	141(2) / 141 (2)		
C4-C5 / C143-C142	161(3) / 155 (3)		
C5-C6 / C142-C141	156(3) / 159 (3)		
C6-C7 / C141-C140	156(2) / 156 (3)		
C7-C8 / C140-C139	143(2) / 142 (3)		
C8-C9 / C139-C138	142(2) / 137 (2)		

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **26** im Kristall. Standardabweichungen im Klammern. Durch „/“ getrennt: Die zwei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle.

Auf Grund der  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls ergeben die Signale der Protonen, die durch eine Drehung an der  $C_2$ -Achse ineinander überführt werden können nur ein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 51).

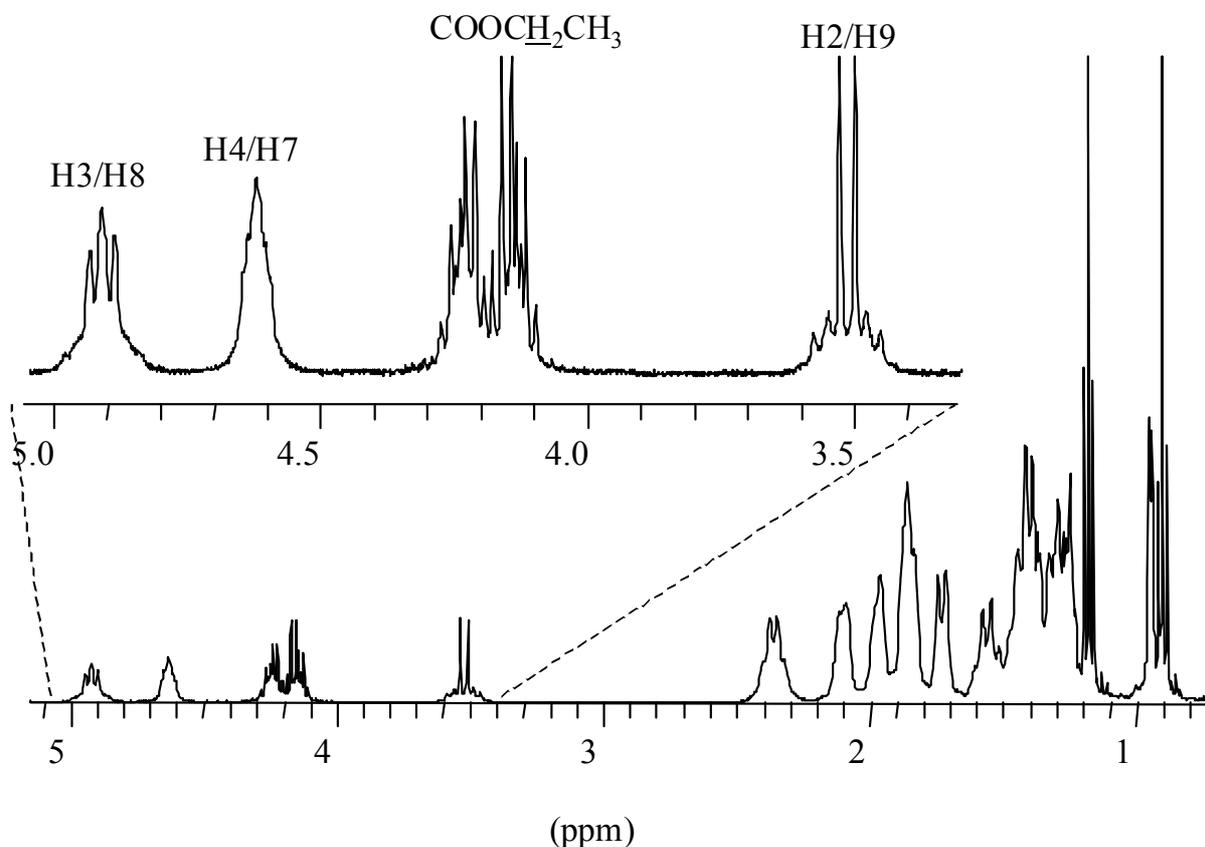


Abbildung 51:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 26.

Das Signal der beiden meso-Protonen H3 und H8 erscheint als Pseudotriplett bei 4,84 ppm, jedoch ist das Signal mit einer Linienbreite von 4 Hz schlecht aufgelöst, wodurch die Kopplungen zum anti-ständigen H2 bzw. H9 und zum syn-ständigen H4 bzw. H7, die unterschiedlich groß sein sollten, nicht aufgelöst werden. Das Signal wird durch Kopplung mit dem Platin verbreitert. Bei genügender Vergrößerung des Signals, lässt sich eine  $J_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung von 36 Hz ermitteln. Das Signal der Protonen H4 und H7, die in syn-Position stehen, ist ebenfalls nicht gut aufgelöst und erscheint als breites Signal bei 4,57 ppm mit einer Linienbreite von 16 Hz. Das Resonanzsignal der anti-ständigen Protonen H2 und H9 koppelt nicht mit dem Phosphoratom. Dadurch ist es gut bei  $\delta = 3,45$  ppm als Dublett mit Platinsatelliten aufgelöst zu sehen. Die Kopplungen betragen  $^3J_{\text{H-H}} = 11,2$  Hz und  $J_{\text{H-Pt}} = 39$  Hz. Das Signal der Ethylgruppe der Dimethylethylbrücke wird von den Signalen der Cyclohexylgruppen verdeckt, konnte jedoch mittels eines (H-H)-COSY-Experiment bei 1,32 ppm ermittelt werden. Das Signal der Methylgruppen der Dimethylethylbrücke bilden ein Dublett bei  $\delta = 0,90$  ppm mit einer  $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung von 5,3 Hz.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 52) zeigt für die beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome ein Singulett. Die Phosphoratome koppeln mit beiden Platinatomen, so dass das Signal zwei Platinsatelliten aufweist, die durch eine  $^1J_{\text{P-Pt}}$ - und eine  $^2J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung verursacht werden. Das Signal erscheint bei  $\delta = 38,2$  ppm, und die Kopplungen haben den Wert  $^1J_{\text{P-Pt}} = 4456$  Hz und  $^2J_{\text{P-Pt}} = 134$  Hz.

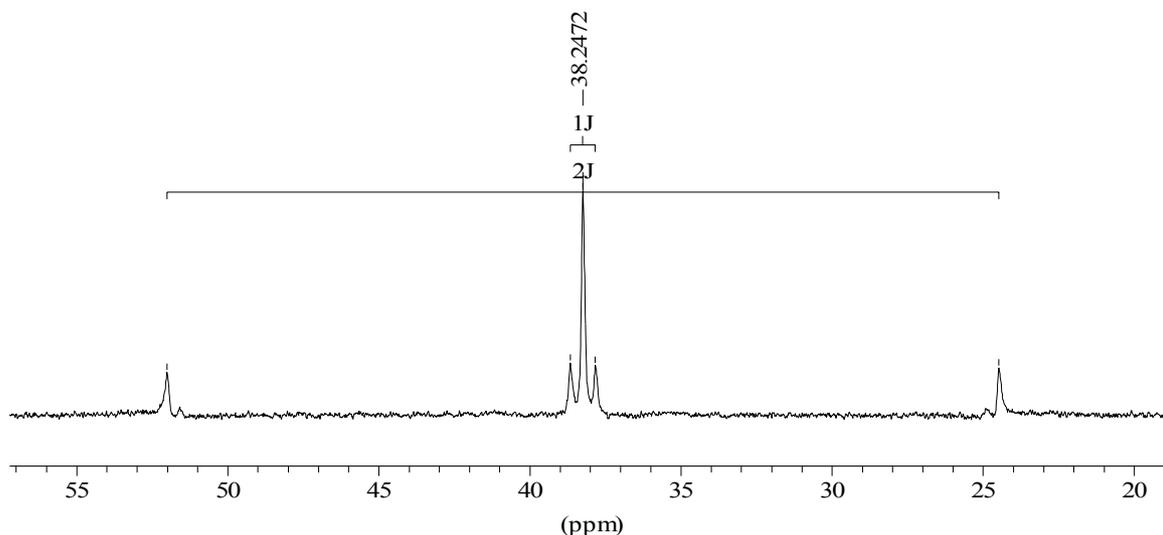


Abbildung 52:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **26**.

Die Verschiebungen der Kohlenstoffatome von **26** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind in Tabelle 30 wiedergegeben.

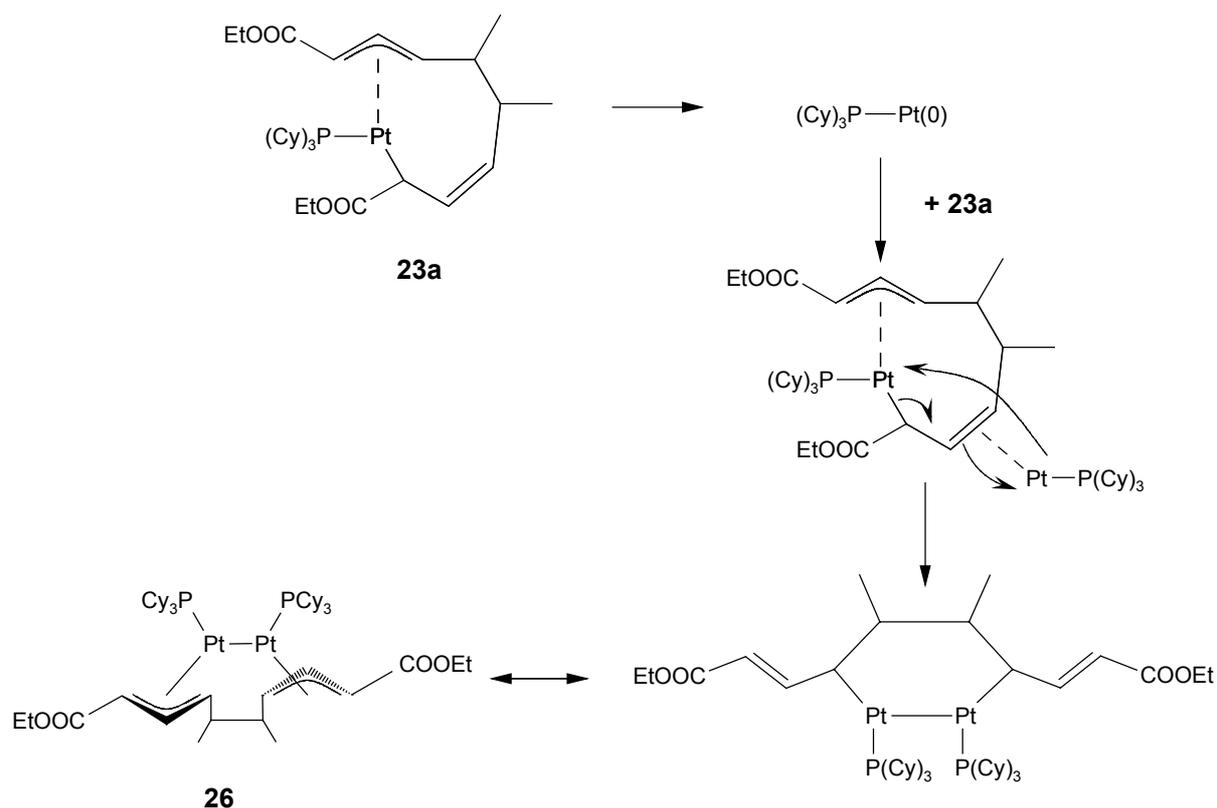
Im IR-Spektrum erscheint die (COO)-Valenzschwingung des koordinierten Decadienyldiesters bei  $1683\text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zu **23a** um  $12\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Valenzschwingung der (C=C)-Doppelbindung, die in **23a** bei  $1596\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, ist im IR-Spektrum von **26** nicht mehr zu sehen.

$\delta$ [ppm]	
172	C-1, C-10
99,8	C-3, C-8
78,9	C-2, C-9, $J_{\text{P-C}} = 31\text{ Hz}$ ; $J_{\text{Pt-C}} = 116\text{ Hz}$
62,6	C-4, C-7, $J_{\text{Pt-C}} = 115\text{ Hz}$
51,2	C-13, C-15
44,1	C-5, C-6
27,2	C-11, C-12
14,4	C-14 o. C-16
14,7	C-14 o. C-16

Tabelle 30:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **26**.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Umwandlung des (Octadienyl)-Platinkomplexes **23a** in den Diplatinkomplex **26** wird von einer reduktiven Eliminierung des Decadiensäurediethylresters eingeleitet (Schema 36). Das so entstehende Pt(0)-Fragment kann an die Doppelbindung des Octadienylkomplexes koordinieren und anschließend unter Allylbildung zu dem Diplatinkomplex komproportionieren. Hierbei wird die cis-Position der Substituenten an der Doppelbindung beibehalten. Folglich stehen in **26** die Dimethylethylbrücke an der neu gebildeten Allylgruppen in anti-Position. Da die Dimethylethylbrücke an der verbleibenden Allylgruppe von der syn-Position im Octadienylkomplex in die anti-Position in **26** wechselt, muss im Laufe der Reaktion diese  $\eta^3$ -Allylgruppe in eine  $\eta^1$ -Allylgruppe umgewandelt werden.

Ein ähnlicher Mechanismus wird von Maresca et. al. bei der Umwandlung eines  $\eta^2$ -Propen-Platinkomplex in einen  $\eta^1, \eta^3$ -Propen-Diplatinkomplex vorgeschlagen [71].



Schema 36: Mechanismvorschlag zur Umwandlung von **23a** zu **26**.

Das ESI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak (M+1) des Diplatinkomplexes bei  $m/z = 1231$  mit der für einen Diplatinkomplex charakteristischen Isotopenverteilung.

Die ESI-Massenspektren von **23c** und **25a** zeigen ebenfalls einen Peak mit der Masse des entsprechenden Diplatinkomplexes, diese konnten jedoch nicht isoliert werden.

Die Spektren der Komplexe **24a**, **24b** und **23b**, die Triisopropylliganden und/oder Trimethylsilylreste enthalten haben keinen Peak im ESI-Massenspektrum für einen Diplatinkomplex. Die Weiterreaktion wird also durch diese beiden Gruppen verhindert, d. h., sowohl der Ligand als auch die Estergruppe nehmen Einfluss auf die Reaktion des einkernigen Octadienylkomplexes zum zweikernigen Diplatinkomplex.

Durch Reaktion aus Hexadiensäureestern mit Pt(0)-Komplex-Fragmenten können C<sub>10</sub>-Dicarbonsäurederivate als Liganden in den Komplexen **23a,b,c**, **24a,b**, **25a** und **26** dargestellt werden. Die C-C-Verknüpfung verläuft diastereo- und regioselektiv als Schwanz-Schwanz-Verknüpfung an den  $\delta$ -C-Atomen zur Carbonylgruppe.

Die Verbindungen **23a,b,c**, **24a,b**, **25a** und **26** sind Modellkomplexe für eine 2:2-Verknüpfungsreaktion von Butadien und CO<sub>2</sub> zur Synthese doppelt ungesättigter C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren.

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

An Nickel(0)-Fragmenten lassen sich Butadien und CO<sub>2</sub> durch eine C-C-Verknüpfung im Verhältnis 1:1 zu Nickelallylcarboxylaten mit einem C<sub>5</sub>O-Gerüst umsetzen. Diese Reaktion gelingt unter Verwendung von TMEDA als stabilisierenden Coligand. Durch Ligandenaustausch am TMEDA-stabilisierten Komplex lassen sich Nickelallylcarboxylate mit anderen Coliganden darstellen.

Durch gezielte Zersetzung der Nickelallylcarboxylate werden ungesättigte Dicarbonsäuren erhalten. Hierbei kommt es durch eine weitere C-C-Verknüpfungen zwischen zwei C<sub>5</sub>O-Gerüsten u. a. zur Bildung von C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren.

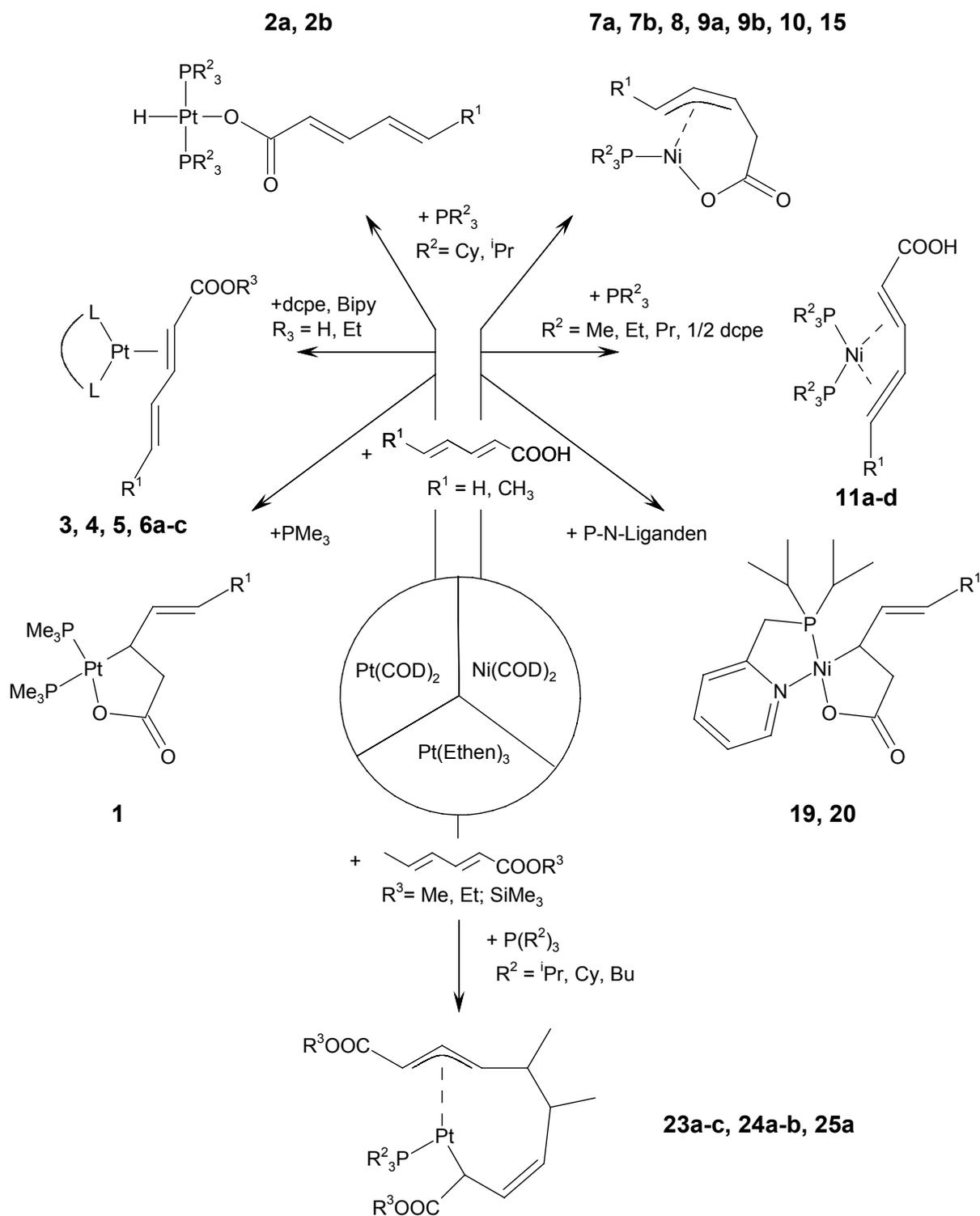
Zur Untersuchung dieser Reaktion ist es notwendig, einen Syntheseweg zu den Allylcarboxylaten zu entwickeln, der es erlaubt, unterschiedliche Liganden und Zentralmetallatome einzusetzen. Mit Hilfe dieser Modellkomplexe werden die sterischen und elektronischen Begebenheiten der Allylcarboxylate, die eine zentrale Rolle in der nickelmedierten Umsetzung von Butadien und CO<sub>2</sub> zu Dicarbonsäuren spielen, besser verstanden.

Mit der Reaktion der doppelt ungesättigten Carbonsäuren Hexadiensäure und Pentadiensäure an Metall(0)-Fragmenten wurden in einer Einstufensynthese Allylcarboxylate synthetisiert. Neben den Nickelallylcarboxylaten ließen sich zahlreiche Komplexe isolieren und charakterisieren, bei denen die Carbonsäuren in unterschiedlicher Art und Weise an die Zentralmetalle koordinieren. Dadurch ließen sich neue Einsichten in den Mechanismus der oxidativen Addition der Säuren und ihrer Ester an Metall(0)-Fragmente gewinnen.

Die Umsetzung von Hexadiensäureestern mit Platin(0)-Fragmenten führt zu einem Komplex mit einem durch Verknüpfung zweier C<sub>5</sub>O-Gerüste entstandenen C<sub>10</sub>-Diester als Liganden.

Bei der Verwendung von Nickel als Zentralatom stehen je nach Coligand drei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten zur Verfügung.

Wird die Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Phosphinen als Coligand geführt, koordiniert nur ein Phosphinligand am Nickel. Die Carbonsäure koordiniert nach einer Protonenwanderung des Säureprotons an die Kohlenstoffkette als cyclisches  $\eta^3$ -Allylcarboxylat (Schema 37, **7a**, **7b**, **8**, **9a**, **9b**, **10**, **15**).



Schema 37: Reaktionen des nullwertigen Platins und Nickels mit doppelt ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern.

Durch den Einsatz von Phosphinen mit linearen, sterisch anspruchslosen Alkylresten lassen sich Komplexe mit zwei am Nickel gebundenen Phosphinliganden darstellen. Aufgrund der Anwesenheit der zwei Phosphinliganden wird das Nickelatom sterisch stark abgeschirmt. In diesem Falle sowie bei Verwendung zweizähliger Phosphinliganden findet keine oxidative

Addition der Carbonsäure statt. Statt dessen koordiniert die Carbonsäure  $\eta^4$ -olefinisch (Schema 37, **11a-d**).

Die Verwendung hemilabiler, zweizähliger P-N-Liganden als Coliganden führt unter Ausbildung von  $\eta^1$ -Allylcarboxylaten ebenfalls zu einer oxidativen Addition der Carbonsäuren (Schema 37, **19, 20**). Diese Reaktion gelingt sowohl mit einer Pyridin- als auch mit einer Aminogruppe am Liganden. Die Umsetzung ist allerdings auf P-N-Liganden beschränkt, die in der Lage sind, einen 5-gliedrigen Chelatring auszubilden. Die  $\eta^1$ -Koordination bewirkt eine Umpolung der Allylgruppe so dass sie im Gegensatz zu  $\eta^3$ -Allylgruppen, die nucleophil angegriffen werden, elektrophil angegriffen werden kann.

Um die elektrokatalytische Aktivität der Nickelallylcarboxylate bezüglich der Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung zu untersuchen, wurden sie in einer elektrochemischen Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplung als Mediatoren eingesetzt. Dies führt zwar zu einem Rückgang der Dimerisierungsprodukte von Butadien zugunsten von Butadien-CO<sub>2</sub>-Kopplungsprodukten, jedoch sind die Ausbeuten gering und die Reaktion zu unselektiv, um in einer gezielten Synthese eingesetzt zu werden. Durch cyclovoltammetrische Messung konnte gezeigt werden, dass die Nickelallylcarboxylate gegen Reduktion stabil sind und somit in der elektrochemischen Umsetzung eine geringe Rolle spielen.

Um stabilere Zwischenprodukte der Nickel-katalysierten C-C-Verknüpfung von Butadien und CO<sub>2</sub> zu erhalten, wurde das höhere homologe Platin als Zentralmetall eingesetzt.

Bei den Umsetzungen, bei denen [Pt(COD)<sub>2</sub>] als Pt(0)-Precursor zum Einsatz kommt, erhält man bei der Reaktion mit den sterisch anspruchsvollen Phosphinen Tricyclohexyl- oder Triisopropylphosphin mit den Carbonsäuren ein Platinhydrid. Die Carbonsäure wird zwar oxidativ addiert; es schließt sich jedoch nicht wie am Nickelzentrum eine Wasserstoffwanderung an die Kohlenstoffkette an. Somit findet auch keine Allylkoordination der Kohlenstoffkette am Platin statt (Schema 37, **2a, 2b**).

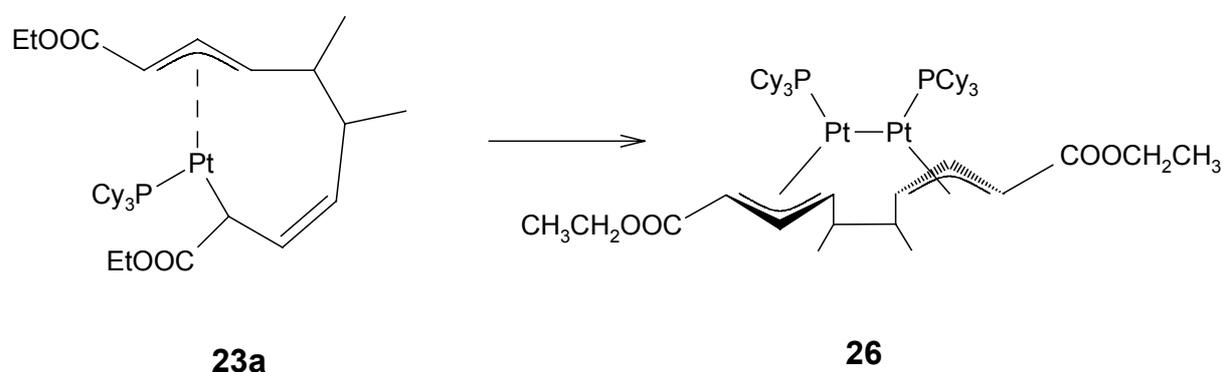
Durch den Einsatz zweizähliger Phosphin- und Stickstoffliganden wird die oxidative Addition der Carbonsäure und ihrer Ester verhindert, und es bildet sich eine olefinische  $\eta^2$ -Koordination der Kohlenstoffkette am Pt(0)-Zentrum aus (Schema 37, **3, 4, 5, 6a-c**).

Die einzige Möglichkeit, unter diesen Reaktionsbedingungen ein Platinallylcarboxylat zu erhalten, bietet die Verwendung von Trimethylphosphin als Coligand. Dass hier die oxidative Addition der Carbonsäure trotz der Koordination zweier Phosphine stattfindet, und nicht wie beim Nickel verhindert wird (Schema 37, **11a-d**), ist auf den größeren Atomradius des Platins zurückzuführen, der der Bildung des cyclischen Allylcarboxylats genügend Raum bietet. Es handelt sich bei **1** nicht um ein  $\eta^3$ -Allylcarboxylat. Vielmehr bildet sich wie bei **19** und **20** ein

$\eta^1$ -Allylcarboxylat, das ebenso wie die  $\eta^3$ -Allylcarboxylate (**7a**, **7b**, **8**, **9a**, **9b**, **10**, **15**), ein 16VE-Komplex ist. Durch den Wechsel von  $\eta^3$ - zu  $\eta^1$ -Allylkoordination kann also bei cyclischen Allylcarboxylaten eine zusätzliche Koordinationsstelle besetzt werden, wobei die Zahl der Valenzelektronen erhalten bleibt.

Die Koordination nur eines Phosphins an das Platinzentrum lässt sich durch die Verwendung von Platintrisethen als Pt(0)-Precursor erzwingen. Da diese Vorstufe von Carbonsäuren zersetzt wird, werden die Versuche mit Carbonsäureestern durchgeführt. Dabei kommt es zunächst zu einer Bildung von Octadienylkomplexen, die durch eine diastereo- und regioselektive Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zweier Ester gebildet werden (Schema 37, **23a-c**, **24a-b**, **25a**). Diese Komplexe, an denen durch C-C-Verknüpfung zweier C<sub>5</sub>O-Gerüste an den zur Carboxylgruppe  $\delta$ -ständigen Kohlenstoffatomen eine C<sub>10</sub>-Diestergruppe gebildet wird, können als Modellkomplex für die Darstellung ungesättigter C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren aus Butadien und CO<sub>2</sub> gesehen werden.

Die Diastereoselektivität der C-C-Verknüpfung zweier C<sub>5</sub>O-Gerüste lässt sich anhand der Röntgenkristallstruktur eines Diplatinkomplexes **26**, der aus **23a** gebildet wird (Schema 38), belegen.



Schema 38: Bildung eines Diplatinkomplexes **26** aus dem Octadienylkomplex **23a**.

Der Abstand der beiden Platinzentren in dem Diplatinkomplex weist die richtige Größe auf, um ein C<sub>10</sub>-Estergerüst als nicht cyclischen Bisallylliganden zu koordinieren. Dimetallkomplexe können also eine wichtige Rolle in der katalytischen Umsetzung von Butadien und CO<sub>2</sub> zu ungesättigten C<sub>10</sub>-Dicarbonsäuren spielen, da durch die lineare Struktur, und durch die Schwanz-Schwanz-Verknüpfung am gewünschten  $\delta$ -Kohlenstoffatom, die Kopplung von Butadien und CO<sub>2</sub> im gewünschten Verhältnis 2:2 mit endständigen Carboxylatgruppen gewährleistet wird.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Auswahl der Liganden die Produktselektivität in der oxidativen Addition von ungesättigten Carbonsäuren an Nickel(0)- und Platin(0)-Zentren beeinflusst werden kann.

An Modellkomplexen mit Platin als Zentralmetall konnte gezeigt werden, dass eine Butadien-CO<sub>2</sub>-Verknüpfung im Verhältniss 2:2 möglicherweise über Zweikernkomplexe gesteuert werden kann.

Als Konsequenz aus den erzielten Ergebnissen lässt sich ein Ligandgerüst definieren, das eine gezielte 2:2-Kopplung von Butadien und CO<sub>2</sub> an einem Nickelzentrum unterstützen sollte. Hierbei handelt es sich um einen dreizähliger Coligand, der in der Lage ist, zweikernige Komplexe auszubilden (Abbildung 53).

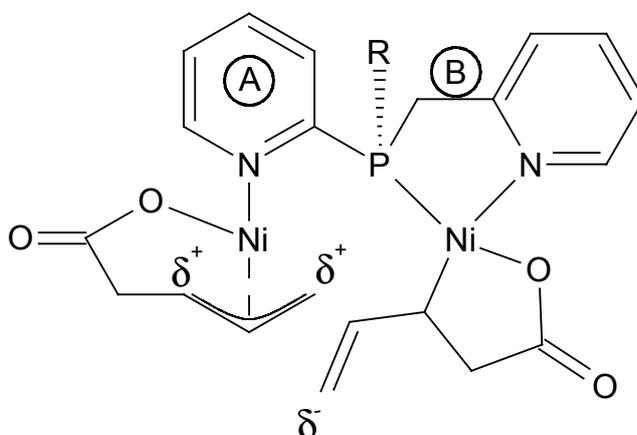


Abbildung 53: Mögliche Koordinationsumgebung für eine 2:2-Kopplung von Butadien und CO<sub>2</sub> an Nickelzentren.

Durch Wahl eines  $\pi$ -Acceptors an der einzähligen Komponente des Liganden (Abbildung 53, A), kann ein nukleophiler Angriff an die Allylgruppe so gesteuert werden, dass er an einem endständigen Kohlenstoffatomen erfolgt, und nicht am meso-Kohlenstoff [72]. Für die zweizählige Komponente (Abbildung 53, B) wird ein P-N-Ligand gewählt, der einen fünfgliedrigen Chelatring ausbildet. Hier kann durch Variation des Stickstoffliganden als Pyridin- oder Aminogruppe die Stabilität der N-Ni-Bindung beeinflusst werden. Durch Variation des Restes R am Phosphoratom können an einer weiteren Position die sterischen und elektronischen Verhältnisse des Liganden beeinflusst werden.

Die zweizählige Komponente hat zur Folge, dass die Allylgruppe durch den Wechsel von  $\eta^3$ - zu  $\eta^1$ -Koordination, eine Umpolung erfährt. So ist das endständige Kohlenstoffatom der  $\eta^1$ -Allylgruppe negativ polarisiert und kann nukleophil an der benachbarten  $\eta^3$ -Allylgruppe angreifen.

Die Reihenfolge der koordinierenden Atome (N-P-N) wird so ausgewählt, dass das Phosphoratom, welches das koordinierende Sauerstoffatom der Carboxylgruppe in die trans-Position dirigiert, zentral zwischen den Stickstoffatomen steht. Somit ist eine räumliche Nähe der beiden Allylgruppen, die miteinander reagieren sollen, gewährleistet.

Die reduktive Eliminierung der Dicarbonsäure konnte elektrochemisch noch nicht optimiert werden. Alternativ dazu käme die Protonierung mit einer schwachen Säure und anschließender Reduktion der Nickelatome in Frage.

## 4. Experimenteller Teil

Kommerziell verfügbare Chemikalien werden von Aldrich, Strem und ABCR gekauft. Pentadien- und Hexadiensäure werden in Toluol umkristallisiert. Cyclooctadien und Hexadiensäureethylester werden unter Argonatmosphäre umkondensiert. Alle anderen Chemikalien werden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Lösungsmittel werden, wenn nicht anders erwähnt, von Aldrich in Sure/Seal<sup>TM</sup> bottles, unter Stickstoff verpackt, verwendet. [Pt(COD)<sub>2</sub>] [23] und [Ni(COD)<sub>2</sub>] [73] werden nach Literaturangaben hergestellt. Alle Reaktionen werden unter Argonatmosphäre mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Für die analytischen bzw. spektroskopischen Nachweise fanden folgende Methoden und Geräte Anwendung:

NMR-Spektroskopie: VARIAN Unity INOVA 400 MHz; Bruker Avance 250MHz

<sup>1</sup>H-NMR: Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm relativ zum externen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben. Die Kopplungskonstanten  $J$  werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), Pseudotriplett (pt), Pseudoquartett (pq). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm relativ zum externen Standard (85%-ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) angegeben.

Infrarot - Spektroskopie: BIORAD 175C FT-IR

Die Aufnahme der Spektren erfolgte als KBr-Pressling oder als Film auf NaCl-Scheiben. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] angegeben. Die Intensität wird durch sehr schwach (vw), schwach (w), mittel (m), stark (s), sehr stark (vs), Schulter (sh) gekennzeichnet.

Für die Details der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse siehe Anhang.

Massenspektroskopie:

MS (ESI) [Electron Spray Ionisation]: HP Series 1100 MSD (Eluent: 5 mmolare NH<sub>4</sub>OAc-Lösung). Es werden die wichtigsten Fragmentationen in m/z-Werten (Molekulargewicht/Ladung) aufgeführt.

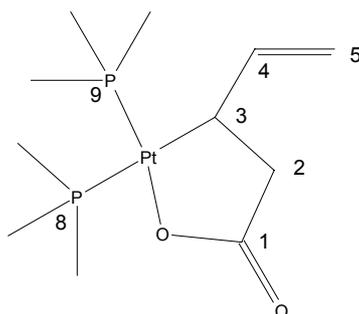
UV-VIS-Spektroskopie: MCS-501-UV-NIR der Firma Zeiss

Cyclovoltammetrie: Metrohm 663VA Voltammetriestand, der an einen Autolab PGSTAT 20 angeschlossen ist. Als Lösungsmittel wird DMF verwendet, mit NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> als Leitsalz. Als Arbeitselektrode dient eine Pt-Elektrode, als Referenzelektrode eine Ag/KCl-Elektrode, sowie eine Glassy-Carbon-Elektrode, als Gegenelektrode.

Elementaranalyse: Institut für anorganische Chemie TU Karlsruhe; Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Jena; Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim, ITC-CPV, Forschungszentrum Karlsruhe.

#### 4.1. [(3- $\delta$ -pent-4-enylato)-bis(trimethylphosphin)-platin(II)] (1)

287,1 mg (0,7 mMol) [Pt(COD)<sub>2</sub>] werden bei -70 °C in 50 ml THF gelöst. 69 mg (0,7 mMol) Pentadiensäure werden in 10 ml THF gelöst und langsam zugetropft. Anschließend werden 1,5 ml einer 1-M-Lösung von PMe<sub>3</sub> in THF mittels einer Spritze zugetropft. Die Lösung wird 10 h bei -70°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, wobei man die Lösung auf 0 °C aufwärmen lässt. Anschließend wird das so entstandene weiße Pulver eine Stunde bei RT im Hochvakuum getrocknet. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem Diethyleter erhält man nach Trocknen im ÖV 215 mg (0,48 mMol; 68,6%) **1**.



**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>, -40°C):  $\delta$  = 6,00 (ddd; <sup>3</sup>J<sub>4-5(E)}</sub> = 17,1 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-5(Z)}</sub> = 10,1 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 6,55 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 8,7 Hz; 1H; H-4); 4,67 (d; <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> = 17,1 Hz; <sup>4</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 17,1 Hz; 1H; H-5); 4,44 (d; <sup>3</sup>J<sub>5'-4</sub> = 10,1 Hz; <sup>4</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 10,1 Hz; 1H; H-5'); 2,69 (dd; <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 6,55 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 15,2 Hz; 1H; H-2<sub>exo</sub>); 2,34 (m; 2H; H-2<sub>endo</sub>, H-3); 1,6 (d; <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 10,7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 41 Hz; 9H; PMe<sub>3</sub>); 1,46 (d; <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 9,4 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 17,7 Hz; 9H; PMe<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (THF-d<sub>8</sub>, -40°C):  $\delta$  = 187,6 (<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz; C-1); 146,4 (<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 8 Hz; <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 52 Hz; C-4); 103,3 (<sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 6,9 Hz; <sup>3</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 41,4 Hz; C-5); 40,9 (<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6,9 Hz; <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 50 Hz; C-2); 32,7 (<sup>2</sup>J<sub>C-P(trans)}</sub> = 79,3 Hz; <sup>2</sup>J<sub>C-P(cis)}</sub> = 3,4 Hz; <sup>1</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 430 Hz; C-3); 15,5 (<sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 79,3 Hz; <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3,5 Hz; <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 50 Hz; PMe<sub>3</sub>); 14,5 (<sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 28,7 Hz; <sup>2</sup>J<sub>C-Pt</sub> = 19,5 Hz)

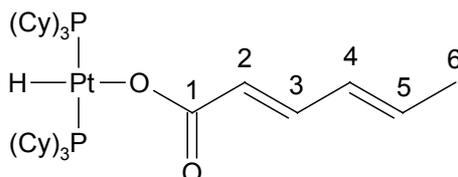
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (THF- d<sub>8</sub>, -40°C):  $\delta$  = -11,2 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 14,8 Hz; <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 1801 Hz; P-8); -34,8 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 14,8 Hz; <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3427 Hz; P-9)

**IR** (KBr-Pressling):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963 (w); 2907 (w); 1624 (vs); 1419 (m); 1337 (s); 1288 (m); 1278 (m); 1251 (w); 976 (s); 948 (s); 913 (w); 871 (w); 737 (w); 686 (w); 675 (w)

**MS-ESI:** (m/z): 446 (M+1); 418 (M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>); 406 (M-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>); 347 (M-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)

## 4.2. [Trans-bis-tricyclohexylphosphin-hydridoplatinhexadienoat] (2a)

395 mg (0,96 mMol) [Pt(COD)<sub>2</sub>] werden bei 0°C in 30 ml THF gelöst. 108 mg (0,96 mMol) Hexadiensäure und 269 mg (0,96 mMol) Tricyclohexylphosphin werden in 10 ml THF gelöst und zugegeben. Man lässt die Lösung auf RT aufwärmen und rührt 12 h. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Pulver 3 mal mit 2 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im ÖV erhält 277,1 mg (0,32 mMol; 66%) **2a** als braunes Pulver.



<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 6,58 (dd; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,4 Hz; 1H; H-3); 5,81 (pt; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,4 Hz; 1H; H-4); 5,50 (m; 1H; H-5); 5,47 (d; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14,6 Hz; H-2); 1,70 (d; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,4 Hz; 3H; H-6); -22,7 (t; <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 14,1 Hz; <sup>1</sup>J<sub>H-Pt</sub> = 1122,4 Hz; 1H; Pt-H)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(THF-d<sub>8</sub>): δ = 171,6 (C-1); 141,2; 138,2; 130,2; 125,2 (CH); 21,2 (C-6)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ = 38,8 (s; <sup>1</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 2927 Hz)

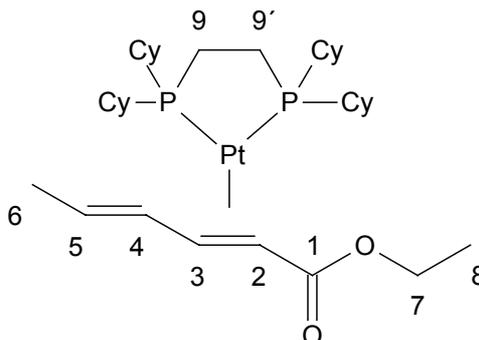
IR (KBr-Pressling): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2926 (vs); 2850 (vs); 2230 (m); 2217 (m); 2203 (m); 1621 (s); 1446 (s); 1348 (s); 1266 (m); 1195 (w); 1175 (w); 998 (m); 888 (vw); 848 (w); 740 (w); 512 (w); 491 (vw)

MS-ESI (m/z): 756 ([Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+1)

## 4.3. [(Dcpe)-(2,3-η<sup>2</sup>-hexa-2,4-diensäure-ethylester)-platin(0)] (3)

0,3 mMol dcpe-Pt-Ethen [35] werden bei Raumtemperatur in 10 ml Benzol gelöst. Mit einer Spritze wird langsam Hexadiensäureethylester im Überschuss (0,2 ml) zugegeben.

Die Lösung wird 4 h gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und vier mal mit 5 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 66,5 mg (0,09 mMol; 30%) **3** als braunes Pulver.



**$^1\text{H-NMR}$**  (Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 5,29$  (m; 1H; H-5); 4,57 (m; 1H; H-4); 4,08 (m; 1H; H-2); 4,15 u. 4,00 (m; 2H; H-7); 3,36 (ptd;  $^3J_{\text{H-H}} = 9,3$  Hz;  $^3J_{\text{H-H}} = 9,3$  Hz;  $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$  Hz;  $^2J_{\text{H-Pt}} = 30,3$  Hz; 1H; H-3); 2,0-1,0 (m; 54H; H-9, H-8, H-9, Cy)

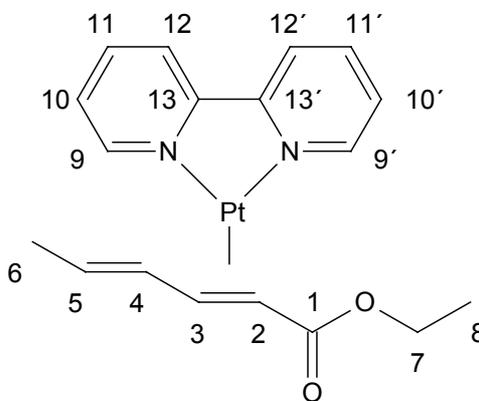
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 68,9$  (d;  $^2J_{\text{P-P}} = 52,1$  Hz;  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3025$  Hz); 68,1 (d;  $^2J_{\text{P-P}} = 52,1$  Hz;  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3605$  Hz)

**IR** (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2976 (sh); 2925 (s); 2849 (s); 1672 (vs); 1642 (w); 1447 (m); 1234 (m); 1135 (m); 1119 (m); 1055 (m); 1003 (w); 851 (w); 743 (w); 652 (w); 530 (w)

**MS-ESI** (m/z): 758 (M+1)

#### 4.4. [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -hexa-2,4-diensäureethylester)-platin(0)] (4)

200 mg (0,5 mMol)  $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$  werden in 1 ml Toluol gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach 15-minütigem Durchleiten von Ethen werden 78 mg (0,5 mMol) Bipy zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Anschließend werden 0,15 ml (0,1 mMol) Hexadiensäureethylester zugegeben und innerhalb einer Stunde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird 15 mal mit 1 ml Diethylether gewaschen und man erhält 91 mg (0,19 mMol; 37%) **4** als dunkelrotes Pulver.



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8,76$  (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 8$  Hz; 2H; H-9); 8,55 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 4,7$  Hz; 2H; H-12); 7,46 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 10,8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 15,5$  Hz; 1H; H-3); 7,22 (ptd;  $^3J_{\text{H-H}} = 8$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$  Hz;  $^4J_{\text{H-H}} = 1,9$  Hz; 2H; H-11); 6,70 (ddd;  $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 4,7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1,4$  Hz; 2H; H-10); 5,89 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 15,5$  Hz; 1H; H-2); 5,82 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 15$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 10,8$  Hz; 1H; H-4); 5,59 (dq;  $^3J_{\text{H-H}} = 15$  Hz;  $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$  Hz; 1H; H-5); 4,09 (q;  $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$  Hz; 2H; H-7); 1,37 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$  Hz; 3H; H-6); 1,02 (t;  $^3J_{\text{H-H}} = 7,05$  Hz; 3H; H-8)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR**( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 166,9$  (C-1); 156,8 (C-13); 149,4 (C-9); 145,0 (C-11); 138,6 (C-5); 136,7 (C-11); 130,2 (C-4); 123,7 (C-10); 121,2 (C-12); 60,1 (C-7); 18,4 (C-6); 14,5 (C-8)

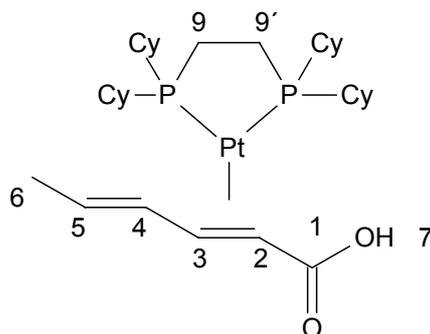
**IR (KBr-Pressling):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3072 (w); 2977 (w); 2920 (w); 2849 (w); 1672 (vs); 1642 (m); 1599 (m); 1465 (m); 1444 (s); 1424 (m); 1372 (w); 1308 (m); 1246 (m); 1213 (m); 1156 (s); 1119 (s); 1068 (m); 1037 (m); 926 (m); 882 (w); 751 (m); 752 (w); 417 (w)

**MS-ESI (m/z):** 492 (M+1); 843 (([BipyPt]<sub>2</sub>Ester)+1)

#### 4.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (5, 6a-c)

[Pt(COD)<sub>2</sub>] wird in 30 ml THF pro mmol Substanz bei 0°C gelöst. Zuerst wird der Coligand in THF (5 ml/mMol) gelöst zugegeben und dann die Carbonsäure in THF (5ml/mMol) gelöst zugetropft. Anschließend läßt man die Lösung auf RT aufwärmen und rührt 18 h. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und es wird fünf mal mit 2 ml Pentan gewaschen. Daraufhin wird die Substanz 4 h am Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: **5**: 408,2 mg; 0,56 mMol; 72,3%. **6a**: 233,0 mg; 0,52 mMol; 52%. **6b**: 240,8 mg; 0,52 mMol; 67,3%. **6c**: 186,6 mg; 0,38 mMol; 70,4%.

##### 4.5.1. Spektroskopische Daten zu [(Dcpe)-(2,3- $\eta^2$ -hexa-2,4-diensäure)-platin(0)] (5)



**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 15,20 (br; 1H; H-7); 7,64 (dd; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,3 Hz, 11,3 Hz; 1H; H-3); 6,55 (d; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15,3 Hz; 1H; H-2); 6,13 (pt; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11,3 Hz; 1H; H-4); 5,75 (m; 1H; H-5); 2,4-1 (br; 51H; H-6, H-9; H-Cy)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 63,7 (s; <sup>2</sup>J<sub>P-Pt</sub> = 3452 Hz)

**IR (KBr-Pressling):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2928 (s); 2851 (s); 1642 (s); 1620 (s); 1447 (m); 1389 (m); 1344 (m); 1269 (m); 1000 (m); 852 (w); 537 (w)

**MS-ESI:** m/z = 730 (M+1); 727

#### 4.5.2. Spektroskopische Daten zu [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -penta-2,4-diensäure)-platin(0)] (6a)

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **6a** konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.

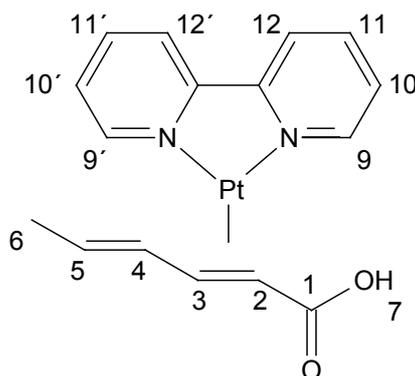
**IR** (KBr-Pressling): 3071 (m); 3031 (m); 2907(w); 2894 (w); 2877 (w); 1638 (vs); 1600(sh); 1470 (m); 1448 (m); 1419 (w); 1285 (s); 1162 (w); 1113 (w); 1037 (w); 995 (w); 918 (w); 850 (m); 772 (s); 725 (m); 705 (w); 634 (w); 530 (w)

**MS-ESI:** m/z = 449 (M+1); 406 (M-CO<sub>2</sub>), 157 (Bipy+1)

**Elementaranalyse:**

	C	H	N
Berechnet	43,85	4,41	5,31
Gefunden	43,85	4,07	5,38

#### 4.5.3. Spektroskopische Daten zu [(Bipy)-(2,3- $\eta^2$ -hexadiensäure)-platin(0)] (6b)



Aufgrund der geringen Löslichkeit von **6b** konnten keine <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta$  = 8,81; 8,48; 8,22; 7,69 (m; H-9, H-10, H-11, H-12); 6,86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 15,2; <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 10,6 Hz; 1H; H-3); 6,05 (dd; <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub> = 14,5; <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 10,6 Hz; 1H; H-4); 5,85 (dq; <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> = 14,5; <sup>3</sup>J<sub>5-6</sub> = 6,9 Hz; 1H; H-5); 5,69 (d; <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 15,2 Hz; 1H; H-2); 1,69 (d; <sup>3</sup>J<sub>6-5</sub> = 6,9 Hz; 3H; H-6)

**IR** (KBr-Pressling):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3081 (w), 3021 (w); 2919 (m); 1646 (s); 1606 (sh); 1448 (m); 1348 (m); 1267 (m); 1160 (w); 1002 (w); 872 (vw); 769 (m); 726 (w)

**MS-ESI:** m/z = 464 (M+1); 420 (M-CO<sub>2</sub>); 157 (Bipy+1)

**Elementaranalyse:**

	C	H	N	Pt
Berechnet	41,47	3,48	6,05	42,10
Gefunden	40,65	3,45	5,84	42,25

#### 4.5.4. Spektroskopische Daten zu [(4,4'-Dimethylbipy)-(2,3- $\eta^2$ -hexa-2,4-diensäure)-platin(0)] (6c)

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **6c** konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3017 (w); 2922 (m); 2878 (w); 1644 (s); 1618 (s); 1484 (w); 1448 (m); 1379 (m); 1344 (m); 1306 (m); 1246 (m); 1032 (w); 1001 (w); 827 (w); 519 (w)

MS-ESI:  $m/z$  = 492 (M+1)

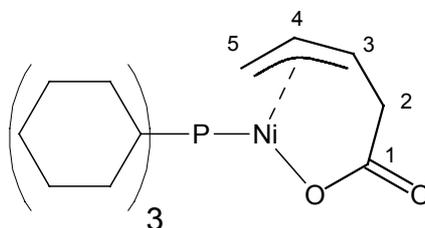
Elementaranalyse:

	C	H	N
Berechnet	43,99	4,10	5,70
Gefunden	43,25	4,05	5,83

#### 4.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Nickelallylcarboxylaten

[Ni(COD)<sub>2</sub>] und eine äquimolare Menge Carbonsäure werden in 10ml THF pro mmol [Ni(COD)<sub>2</sub>] bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird eine äquimolare Menge des Phosphins in 5ml/mMol THF zugetropft. Nach 12 h wird das Lösungsmittel abgezogen und weitere 12 h im Hochvakuum getrocknet. Das so entstandene gelbe Pulver wird drei mal mit 10 ml kaltem Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum konnte **7a**, **7b**, **9a**, **9b**, und **10** quantitativ als gelbes Pulver gewonnen werden. Kristalle von **7a**, **7b**, **9a** und **9b** konnten durch Extraktion mit Pentan erhalten werden. Rotbraune Kristalle von **8** konnten durch dreimalige Extraktion mit Diethlyether in 2% Ausbeute gewonnen werden.

##### 4.6.1. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(tricyclohexylphosphin)-nickel(II)] (7a)



<sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (Tol-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 4,99 (dpt; <sup>3</sup>J<sub>4-5anti</sub> = 12,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 12,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-5syn</sub> = 6,6 Hz; 1H; H-4); 3,25 (dddd; <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 12,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3-2ax.</sub> = 10,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3-2äq.</sub> = 5,48 Hz; <sup>4</sup>J<sub>3-5anti</sub> = 0,5 Hz; 1H; H-3); 2,95 (dd; <sup>2</sup>J<sub>2-2</sub> = 15,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 5,48 Hz; 1H; H-2<sub>äq.</sub>); 2,76 (dd; <sup>2</sup>J<sub>2-2</sub> = 15,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 10,5 Hz; 1H; H-2<sub>ax.</sub>); 2,17 (ddd; <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> = 6,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>5-5</sub> = 3,0 Hz; <sup>4</sup>J<sub>5-3</sub> = 3,0 Hz; 1H, H-5<sub>syn</sub>); 2,0-0,9 (br; 33H; Cy-H); 1,12 (br, 1H, H-5<sub>anti</sub>)

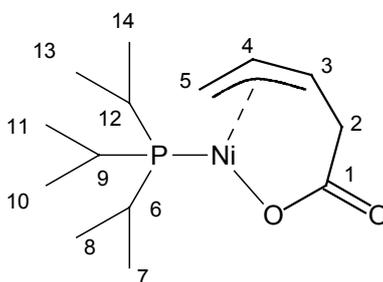
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 185,2$  ( $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 11,5$  Hz; C-1); 111,1 (C-4); 83,1 ( $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10,3$  Hz; C-3); 39,5 (C-5); 38,3 ( $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 4,6$  Hz; C-2); 33,4 ( $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 18,4$  Hz; Cy); 30,1 ( $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 14,9$  Hz; Cy); 27,5 ( $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 11,5$  Hz; Cy) 26,4 (Cy)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 35,55$  (s)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2925 (vs), 2848 (s), 1644 (vs), 1443 (s), 1274 (s), 1228 (m), 1100 (w), 1006 (m), 890 (m), 849 (m), 741 (w), 517(m), 494 (w)

MS-ESI (m/z): 437 (M+1); 297 ( $\text{Cy}_3\text{P}+\text{NH}_3$ ); 281 ( $\text{Cy}_3\text{P} + 1$ )

#### 4.6.2. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(triisopropylphosphin)-nickel(II)] (7b)



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4,84$  (ptd;  $^3\text{J}_{4-5\text{anti}} = 12,6$  Hz;  $^3\text{J}_{4-3} = 12,6$  Hz;  $^3\text{J}_{4-5\text{syn}} = 6,7$  Hz; 1H; H-4); 3,31 (ddd;  $^3\text{J}_{3-4} = 12,6$  Hz;  $^3\text{J}_{3-2\text{ax}} = 10,4$  Hz;  $^3\text{J}_{3-2\text{äq}} = 5,6$  Hz; 1H; H-3); 2,84 (dd;  $^2\text{J}_{2-2} = 15,5$  Hz;  $^3\text{J}_{2-3} = 5,6$  Hz; 1H; H-2<sub>äq</sub>); 2,65 (dd;  $^2\text{J}_{2-2} = 15,5$  Hz;  $^3\text{J}_{2-3} = 10,4$  Hz; 1H; H-2<sub>ax</sub>); 2,02 (ddd;  $^3\text{J}_{5-4} = 6,7$  Hz;  $^2\text{J}_{5-5'} = 3,2$  Hz;  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 3,2$  Hz; 1H; H-5<sub>syn</sub>); 1,69 (dsep;  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz;  $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 1,8$  Hz; 3H; H-6, H-9, H-12); 1,68 (dd;  $^3\text{J}_{5-4} = 12,6$  Hz;  $^2\text{J}_{5-5'} = 3,2$  Hz; 1H; H-5<sub>anti</sub>); 1,0 (pt;  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 7$  Hz;  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7$  Hz; 9H; Me); 0,94 (pt;  $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 7$  Hz;  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7$  Hz; 9H; Me)

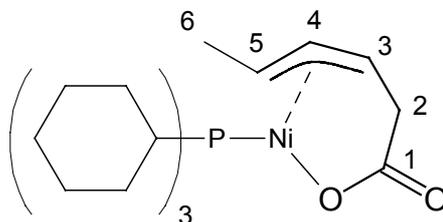
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 185,9$  (br; C-5); 111,5 (C-2); 83,8 (d;  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 11,5$  Hz; C-3); 39,85 (C-1); 38,62 (d;  $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5,37$  Hz); 23,8 (d;  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 19,2$  Hz; C-6, C-9, C-12); 19,9 (d;  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10$  Hz; Me)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 47,4$  (s)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (s); 2929 (s); 2873 (s); 1651 (vs); 1600 (sh); 1458 (s); 1386 (s); 1273 (s); 1244 (m); 1229 (m); 1175 (w); 1151 (w); 1060 (w); 1025 (w); 920 (w); 889 (m); 831 (w); 819 (w); 702 (sh); 680 (m); 623 (m)

MS-ESI: kein Molekülpeak (Zersetzung)

**4.6.3. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -hex-3-enylato)-(tricyclohexylphosphin)-nickel(II)] (9a)**



*Syn-Isomer:*

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4,81$  (pt;  $^3J_{4-5\text{anti}} = 12,0$  Hz;  $^3J_{4-3} = 12,0$  Hz; 1H; H-4); 3,14 (br; 1H; H-3); 2,88 (d;  $^2J_{2-2} = 15,2$  Hz; 1H; H-2<sub>äq</sub>); 2,69 (dd;  $^2J_{2-2} = 15,2$  Hz;  $^3J_{2-4} = 10,5$  Hz; 1 H; H-2<sub>ax</sub>); 2,1-1,1 (br; 34 H; Cy-H); 0,77 (d;  $^3J_{6-5} = 6,3$  Hz; 3H; H-6<sub>syn</sub>)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 191,4 (C-1); 113,8 (C-4); 78,6 (d  $^2J_{\text{C-P}} = 10,3$  Hz; C-3); 52,7 (C-5); 38,9 (C-2); 32,7 (d;  $^1J_{\text{C-P}} = 17,8$  Hz; Cy); 30,0 (d;  $^2J_{\text{C-P}} = 40,8$  Hz; Cy); 27,5 (d;  $^3J_{\text{C-P}} = 10,9$  Hz; Cy); 26,4 (Cy); 17,4 (C-6)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31,52$  (s)

*Anti-Isomer:*

Auf Grund zu geringer Konzentration konnten vom Anti-Isomer keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

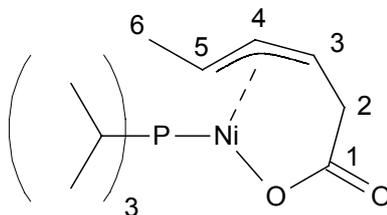
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5,08$  (dd;  $^3J_{4-5\text{syn}} = 7,4$  Hz;  $^3J_{4-3} = 13,2$ ; 1H; H-4); 3,51 (br; H-3); 0,56 (d;  $^3J_{6-5} = 6,3$  Hz; 3H; H-6<sub>anti</sub>)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 32,56$  (s)

**IR** (KBr-Pressling)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2927 (s); 2851 (s); 1661 (vs); 1446 (m); 1267 (m); 1221 (m); 1177 (w); 1128 (w); 1111 (w); 1003 (w); 960 (w); 889 (w); 844 (w); 737 (w); 615 (w); 515 (w)

**MS-ESI:** kein Molekülpeak (Zersetzung)

#### 4.6.4. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -hex-3-enylato)-(triisopropylphosphin)-nickel(II)] (9b)



##### *Syn-Isomer:*

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4,67$  (pt;  $^3J_{4-5\text{anti}} = 12,0$  Hz;  $^3J_{4-3} = 12,0$  Hz; 1H; H-4); 3,0 (ddd;  $^3J_{3-4} = 12,0$  Hz;  $^3J_{3-2\text{ax}} = 10,4$  Hz,  $^3J_{3-2\text{äq}} = 5,4$  Hz; 1H; H-3); 2,73 (dd;  $^2J_{2-2} = 15,3$  Hz;  $^3J_{2-3} = 5,4$  Hz; 0,5H; H-2<sub>äq</sub>); 2,54 (dd;  $^2J_{2-2} = 15,3$  Hz;  $^3J_{2-3} = 10,4,5$  Hz; 0,5 H; H-2<sub>ax</sub>); 1,82 (m; 1H; H-5<sub>anti</sub>); 1,8 (m; 3H;  $^i\text{Pr-CH}$ ); 1,03 (m; 18 H;  $^i\text{Pr-CH}_3$ ); 0,57 (d;  $^3J_{6-5} = 6,3$  Hz; 3H; H-6<sub>syn</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 114,4$  (C-4); 79,2 (C-3); 52,9 (C-5); 39,2 (C-2); 23,6 ( $^1J_{\text{C-P}} = 34,5$  Hz;  $^i\text{Pr-CH}$ ); 19,6 (d;  $^2J_{\text{C-P}} = 30,7$  Hz;  $^i\text{Pr-CH}_3$ ); 17,4 (C-6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 43,87$  (s)

##### *Anti-Isomer:*

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4,89$  (dd;  $^3J_{4-5\text{syn}} = 7,0$  Hz;  $^3J_{4-3} = 13,1$  Hz; 1H; H-4); 3,36 (ddd;  $^3J_{3-4} = 13,1$  Hz;  $^3J_{3-2\text{ax}} = 10,4$  Hz,  $^3J_{3-2\text{äq}} = 5,4$  Hz; 1H; H-3); 2,74 (m; H-5<sub>syn</sub>); 0,37 (d;  $^3J_{6-5} = 6,9$  Hz; 3H; H-6<sub>anti</sub>)

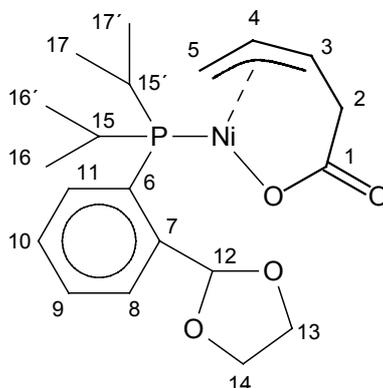
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 111,0$  (C-4); 78,8 (C-3); 50,7 (C-5); 38,9 (C-2); 14,9 (C-6)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45,24$  (s)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (s); 2875 (s); 1649 (vs); 1590 (sh); 1463 (m); 1394 (m); 1270 (m); 1173 (w); 1155 (m); 1055 (w); 1024 (m); 978 (w); 930 (vw); 885 (m); 795 (vw); 700 (w); 665 (m); 623 (m)

MS-ESI: kein Molekülpeak (Zersetzung)

**4.6.5. Spektroskopische Daten zu [(3,4,5- $\eta^3$ -pent-3-enylato)-(2-[1,3]dioxolan-2-yl-phenyl-diisopropylphosphin)-nickel(II)] (15)**



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,79$  (br; 1H; Ph-H); 7,72 (br; 1H; H-12); 7,01 (br; 3H; Ph-H); 5,19 (dpt;  $^3J_{4-5\text{anti}} = 12,6$  Hz;  $^3J_{4-3} = 12,6$  Hz;  $^3J_{4-5\text{syn}} = 6,7$  Hz; 1H; H-4); 3,52 (br; 4H; H-13, H-14); 3,43 (br; 1H; H-3); 2,95 (dbr;  $^2J_{2-2} = 15,5$  Hz; 1H; H-2<sub>äq</sub>); 2,8 (dbr;  $^3J_{2-3} = 11,1$  Hz; 1H; H-2<sub>ax</sub>); 2,34 (br; 1H; H-5<sub>syn</sub>); 2,21 (br; 2H; H-15, H-15'); 1,49 (br; 1H; H-5<sub>anti</sub>); 1,42 (br; 3H; H-16); 1,13 (br; 3H; H-17); 0,75 (br; 6H; H-16', H-17')

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )(HSQC):  $\delta = 133,2$ ; 131,5; 130,8; 129,4 (C-8, C-9, C-10, C-11); 113,7 (C-4); 102,0 (C-12); 82,2 (C-3); 66,6 (C-13, C-14); 44,7 (C-5); 40,2 (C-2); 22,5 (C-15, C-15'); 20,1; 19,6; 17,8 (C-16, C-17)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 28,05$  (s)

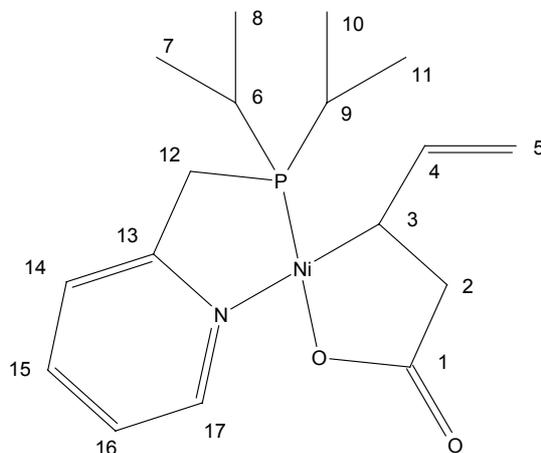
**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3057 (w); 2956 (s); 2870 (s); 2737 (w); 1655 (vs); 1438 (m); 1385 (s); 1273 (s); 1208 (m); 1160 (w); 1132 (m); 1088 (s); 1058 (s); 1027 (m); 947 (m); 887 (m); 820 (w); 763 (m); 712 (w); 662 (m); 522 (m); 473 (m)

**Elementaranalyse**

	C	H
Berechnet	56,77	6,91
Gefunden	56,25	7,11

**MS-ESI:** kein Molekülpeak (Zersetzung)

#### 4.6.6. Spektroskopische Daten zu [(3- $\delta$ -pent-4-enylato)-(2-(diisopropylphosphinomethyl)-pyridin)-nickel(II)] (19)



**$^1\text{H-NMR}$**  (DMF- $d_7$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8,63 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5,18$  Hz; 1H; H-17); 7,93 (t;  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz; 1H; H-15); 7,56 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$  Hz; 1H; H-14); 7,32 (t;  $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$  Hz; 1H; H-16); 6,15 (ddd;  $^3J_{4-5\text{E}} = 17,2$  Hz;  $^3J_{4-5\text{Z}} = 9,8$  Hz;  $^3J_{4-3} = 7,5$  Hz; 1H; H-4); 4,95 (d;  $^3J_{5-4\text{E}} = 17,2$  Hz; 1H; H-5<sub>E</sub>); 4,82 (d;  $^3J_{4-5\text{Z}} = 9,8$  Hz; 1H; H-5<sub>Z</sub>); 3,54 (d;  $^2J_{\text{H-P}} = 9,5$  Hz; 1H; H-12); 3,50 (d;  $^2J_{\text{H-P}} = 9,5$  Hz; 1H; H-12'); 2,8 (dd;  $^2J = 16,3$  Hz;  $^3J_{2-3} = 6,7$  Hz; 1H; H-2<sub>aq</sub>); 2,26 (sep;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz; 2H; H-6, H-9); 2,11 (ddd;  $^3J_{3-4} = 7,5$  Hz;  $^3J_{3-2} = 6,7$  Hz;  $^3J_{3-2} = 6,2$  Hz; 1H; H-3); 1,63 (dd;  $^2J_{2-2} = 16,7$  Hz;  $^3J_{2-3} = 6,2$  Hz; 1H; H-2<sub>ax</sub>); 1,40 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz;  $^3J_{\text{H-P}} = 16,1$  Hz; 3H;  $^i\text{Pr-CH}_3$ ); 1,34 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz;  $^3J_{\text{H-P}} = 15,2$  Hz; 3H;  $^i\text{Pr-CH}_3$ ); 1,22 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz;  $^3J_{\text{H-P}} = 16,4$  Hz; 3H;  $^i\text{Pr-CH}_3$ ); 1,11 (dd;  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz;  $^3J_{\text{H-P}} = 13,6$  Hz; 3H;  $^i\text{Pr-CH}_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  = 183,8 (C-1); 161,5 ( $^2J_{\text{C-P}} = 6$  Hz; C-9); 150,0 (C-13); 145,0 (C-4); 139,2 (C-11); 124,1 ( $^3J_{\text{C-P}} = 8$  Hz; C-10); 123,1 (C-12); 104,9 (C-5); 43,8 (C-2); 31,0 ( $^1J_{\text{C-P}} = 23,0$  Hz; C-8); 30,51 (C-3); 23,9 ( $^1J_{\text{C-P}} = 27,9$  Hz; C-6); 22,7 ( $^1J_{\text{C-P}} = 22,6$  Hz; C-6); 18,8 (C-7); 18,5 (C-7); 17,2 (C-7)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (DMF- $d_7$ ):  $\delta$  = 56,3 (s)

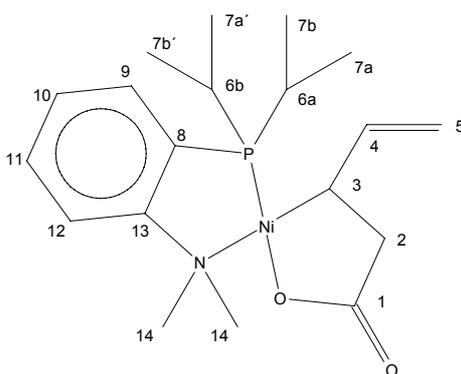
**IR** (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3079 (w); 3033 (w); 2962 (s); 2943 (s); 2897 (s); 2869 (s); 1630 (vs); 1600 (sh); 1473 (s); 1445 (m); 1355 (s); 1307 (s); 1262 (w); 1245 (w); 1175 (w); 1163 (w); 1069 (w); 1058 (w); 1025 (w); 995 (w); 911 (w); 884 (w); 863 (m); 847 (w); 822 (w); 779 (m); 762 (m); 679 (w); 663 (m); 641 (m); 622 (w); 487 (w); 466 (w); 433 (w); 418 (w)

**Elementaranalyse:**

	C	H	N
Berechnet	53,45	6,81	3,37
Gefunden	53,00	7,54	3,74

MS-ESI: kein Molekülpeak (Zersetzung)

**4.6.7. Spektroskopische Daten zu [(3- $\delta$ -pent-4-enylato)-(2-(diisopropylphosphino)-N,N'-dimethylanilin)-nickel(II)] (20)**



<sup>1</sup>H-NMR (DMF-d<sub>7</sub>, -30°C):  $\delta$  = 7,90 (dd; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 3,0 Hz; 1H; H-9); 7,72 (t; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,2 Hz; 1H; H-11 o. H-10); 7,60 (t; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,65 Hz; 1H; H-12); 7,47 (t; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,2 Hz; 1H; H-11 o. H-10); 6,13 (ddd; <sup>3</sup>J<sub>4-5E</sub> = 17,0 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-5Z</sub> = 9,9 Hz; <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub> = 7,5 Hz; 1H; H-4); 4,98 (d; <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> = 17,0 Hz; 1H; H-5<sub>E</sub>); 4,81 (d; <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub> = 9,9 Hz; 1H; H-5<sub>Z</sub>); 2,96 (s; 3H; H-14); 2,86 (s; 3H; H-14'); 2,79 (dd; <sup>2</sup>J<sub>2-2</sub> = 16,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 6,7 Hz 1H; H-2<sub>aq</sub>); 2,55 (sep; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz; 1H; <sup>i</sup>Pr-CH); 2,45 (sep; <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,0 Hz; 1H; <sup>i</sup>Pr-CH); 2,07 (ddd; <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> = 7,5 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 6,7 Hz; <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> = 6,5 Hz; 1H; H-3); 1,52 (dd; <sup>2</sup>J<sub>2-2</sub> = 16,6 Hz; <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> = 6,5 Hz; 1H; H-2<sub>ax</sub>); 1,21 (m; 12H; H-7)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF-d<sub>7</sub>):  $\delta$  = 143,0 (C-4); 130,6 (C-9); 129,3; 126,5 (C-10, C-11); 120,9 (C-12); 103,3 (C-5); 65,1 (C-14); 46,8 (C-14'); 47,8 (C-2); 22,9 (C-3); 18,9 (C-6); 14,1 (C-7)

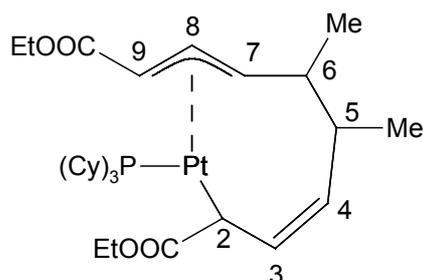
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (DMF- d<sub>7</sub>, -30°C):  $\delta$  = 48,3 (s)

**4.7. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Octadiendiyl)platin-komplexe (23-25)**

10 ml Toluol pro mMol [Pt(COD)<sub>2</sub>] werden bei 0°C 15 min. mit Ethen gesättigt. Portionsweise wird zu dieser Lösung [Pt(COD)<sub>2</sub>] zugegeben und es wird solange gerührt, bis sich der Feststoff gelöst hat. Anschließend wird zunächst eine äquimolare Menge des Phosphins in Toluol (10ml/mMol) und dann eine doppelt molare Menge des Esters in Toluol

(5ml/mMol) zugetropft. Die Lösung wird 2 h gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur gebracht wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der entstandene Feststoff fünfmal mit 5 ml kaltem Pentan gewaschen, und man erhält die (Octadiendiyl)platin-Komplexe **23-25** als gelbes Pulver. Die Ausbeuten liegen zwischen 20-30%.

**4.7.1. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadien-diyldisäureethylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] (23a)**



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,89$  (dd;  $^3J_{3,4} = 15,8$  Hz;  $^3J_{3,2} = 9,5$  Hz; 1H; H-3); 5,86 (d;  $^3J_{4,3} = 15,8$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 8,2$  Hz; 1H; H-4); 5,59 (pt;  $^3J_{8,7} = 11,5$  Hz;  $^3J_{8,9} = 11,5$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 24,5$  Hz; 1H; H-8); 4,15 (m; 4H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,44 (ptd;  $^3J_{7,8} = 11,5$  Hz,  $^4J_{7-P} = 11,5$  Hz;  $^3J_{7,6} = 6,0$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 23,4$  Hz; 1H; H-7); 3,13 (pt;  $^3J_{2,3} = 9,5$  Hz;  $^4J_{2-P} = 9,5$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 75$  Hz; 1H; H-2); 3,02 (d;  $^3J_{9,8} = 11,5$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 17,9$  Hz; 1H; H-9); 2,5-1,0 (m; 41H; H-5; H-6; Cy;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0,90 (m; 6H; Me)

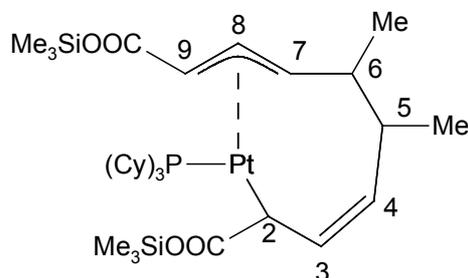
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 172,9$ ; 168,5 (COO); 160,6 (C-3); 110,2 (C-4); 109,2 (C-8); 60,7 (C-9); 50,2; 49,5, (C-7,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 47,2 (C-5 o. C-6); 43,9; (C-5 o. C-6) 34,5; 22,8; 21,8; 19,8; 14,8; 14,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Me, C-2, C-5, C-6); 36,3; 30,6; 27,6; 27,0 (Cy)

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31,41$  (s;  $^1J_{\text{P-Pt}} = 4275$  Hz)

**IR** (KBr-Pressling): 2929 (s); 2852 (m); 1695 (vs); 1596 (m); 1447 (m); 1365 (w); 1301 (m); 1243 (m); 1119 (m); 1044 (w); 1001 (w); 847 (w); 822 (w); 738 (w); 516 (w)

**MS-ESI** (m/z) = 1231 (**26**); 756 (M+1); 616; 593; 494; 297 ( $\text{PCy}_3 + \text{NH}_4^+$ )

**4.7.2. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadien-diyldisäuretrimethylsilylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] (23b)**



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,89$  (dd;  $^3J_{3-4} = 15$  Hz;  $^3J_{3-2} = 8,6$  Hz; 1H; H-3); 5,80 (brd;  $^3J_{4-3} = 15$  Hz; 1H; H-4); 5,46 (pt;  $^3J_{8-9} = 11$  Hz;  $^3J_{8-7} = 11$  Hz; 1H; H-8); 3,44 (dd;  $^3J_{7-8} = 11$  Hz;  $^3J_{7-6} = 6$  Hz; 1H; H-7); 3,09 (dd;  $^3J_{2-3} = 8,6$  Hz;  $^3J_{2-P} = 11$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 70$  Hz; 1H; H-2); 2,95 (d;  $^3J_{9-8} = 11$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 18$  Hz; 1H; H-9); 2,5-1,0 (m; 35H; H-5; H-6; Cy); 0,89 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz; 3H; Me); 0,86 (d;  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz; 3H; Me); 0,39 (s; 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,36 (s; 9H;  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 173,7$ ; 168,6 (COO); 162,2 (C-3); 111,6 (C-4); 109,2 (C-8); 60,5 (C-9); 50,6 (C-7); 47,2; 44,1 (C-5; C-6); 37,8; 30,6; 27,0 (Cy); 19,5; 18,4 (Me); 0,4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

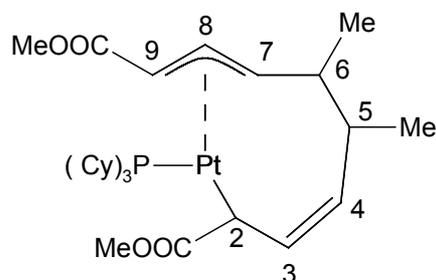
**$^{29}\text{Si}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 19,7$  (s)

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 30,8$  (s;  $J_{\text{P-Pt}} = 4297$  Hz)

**IR** (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2930 (s); 2853 (m); 1667(vs); 1590 (m); 1448 (m); 1395 (w); 1251 (s); 1176 (m); 1160 (w); 1138 (w); 1122(w); 1078 (w); 1000 (m); 962 (m); 851 (s); 765 (w); 738 (w); 533 (w); 518 (w)

**MS-ESI** (m/z) = 845 (M+1); 772 (M-SiMe<sub>3</sub>); 700 (M-2 x SiMe<sub>3</sub>); 297 (PCy<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

**4.7.3. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadien-diyldisäuretrimethylester)-(tricyclohexylphosphin)-platin(II)] (23c)**



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,85$  (dd;  $^3J_{3-4} = 15,4$  Hz;  $^3J_{3-2} = 9,6$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 9,9$  Hz; 1H; H-3); 5,83 (d;  $^3J_{4-3} = 15,4$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 17$  Hz; 1H; H-4); 5,56 (dd;  $^3J_{8-7} = 12,2$  Hz;  $^3J_{8-9} = 10,5$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 18,7$  Hz;  $J_{\text{H-P}} = 2,0$  Hz; 1H; H-8); 3,58 (s; 3H; COOCH<sub>3</sub>); 3,52 (s; 3H; COOCH<sub>3</sub>); 3,40 (m;

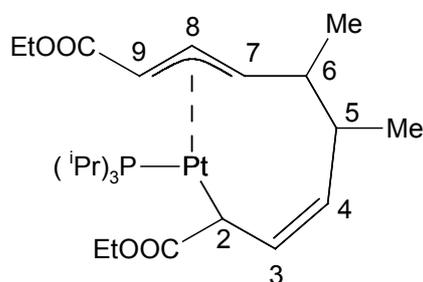
1H; H-7); 3,09 (pt;  $^3J_{2-3} = 9,6$  Hz;  $^3J_{2-P} = 9,6$  Hz;  $J_{H-Pt} = 75$  Hz; 1H; H-2); 2,98 (d;  $^3J_{9-8} = 10,5$  Hz;  $J_{H-Pt} = 18,4$  Hz; 1H; H-9); 2,40-1,0 (m; 35H, H-5; H-6; Cy); 0,89 (d;  $^3J_{H-H} = 6,4$  Hz; 6H;  $\underline{CH}_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 173,2$ ; 168,8 (COO); 161,0 (C-3); 110,0 (C-4); 109,1 (C-8); 60,9 (C-9); 51,0; 50,6 ( $COO\underline{CH}_3$ ; C-7); 47,3; 44,0 (C-5, C-6); 36,7; 30,7; 27,7; 27,0 (Cy); 21,9; 18,4 (Me)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR( $C_6D_6$ ):  $\delta = 31,6$  (s;  $^1J_{P-Pt} = 4274$  Hz)

MS-ESI (m/z) = 1202; 745 ( $M+NH_4^+$ ); 728 (M+1); 602; 297 ( $P(Cy)_3 + NH_4^+$ )

#### 4.7.4. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-decadien-diyldisäureethylester)-(triisopropylphosphin)-platin(II)] (24a)



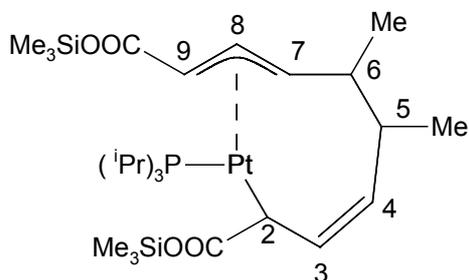
$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 7,83$  (dd;  $^3J_{3-4} = 15,4$  Hz;  $^3J_{3-2} = 8,5$  Hz; 1H; H-3); 5,80 (d;  $^3J_{4-3} = 15,4$  Hz; 1H; H-4); 5,58 (dd;  $^3J_{8-7} = 11,5$  Hz;  $^3J_{8-9} = 12,4$  Hz;  $J_{H-Pt} = 26,1$  Hz; 1H; H-8); 4,15 (m; 4H;  $\underline{CH}_2CH_3$ ); 3,37 (dpt;  $^3J_{7-8} = 11,5$  Hz,  $^4J_{7-P} = 11,5$  Hz;  $^3J_{7-6} = 6,4$  Hz; 1H; H-7); 2,99 (pt;  $^3J_{2-3} = 8,5$  Hz;  $^4J_{2-P} = 8,5$  Hz;  $J_{H-Pt} = 76$  Hz; 1H; H-2); 2,98 (d;  $^3J_{9-8} = 12,4$  Hz;  $J_{H-Pt} = 17,9$  Hz; 1H; H-9); 2,40 (m; 4H; H-4; H-6;  $^iPr$ -CH); 1,2-1,0 (m; 18H,  $^iPrCH_3$ ); 0,92 (d;  $^3J_{H-H} = 6,4$ ; 6H;  $\underline{CH}_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 173,7$ ; 168,7 (COO); 162,2 (C-3); 111,6 (C-4); 98,1 (C-8); 60,5 (C-9); 50,6; 50,0 (C-7;  $COO\underline{CH}_2CH_3$ ); 47,2; 44,1 (C-5; C-6); 30,6; 27,4 ( $^iPr$ ); 21,5; 19,5; 18,4 (Me;  $COO\underline{CH}_2CH_3$ )

$^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 44,1$  (s;  $^1J_{P-Pt} = 4299$  Hz)

MS-ESI (m/z) = 636 (M+1); 575 (M-2x  $C_2H_5$ ); 353; 177 ( $^iPr_3P + NH_4^+$ )

#### 4.7.5. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl-deca- diendiylsäuretrimethylsilylester)-(triisopropylphosphin)-platin(II)] (24b)



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,79$  (dd;  $^3J_{3-4} = 15$  Hz;  $^3J_{3-2} = 8$  Hz; 1H; H-3); 5,74 (d;  $^3J_{4-3} = 15$  Hz; 1H; H-4) 5,50 (pt;  $^3J_{8-7} = 10$  Hz;  $^3J_{8-9} = 10$  Hz; 1H; H-8); 3,30 (ddd;  $^3J_{7-8} = 10$  Hz;  $^3J_{7-P} = 11,7$  Hz;  $^3J_{7-6} = 6$  Hz; 1H; H-7); 2,98 (pt;  $^3J_{2-3} = 8$  Hz;  $^3J_{2-P} = 8$  Hz;  $^3J_{2-Pt} = 78$  Hz; 1H; H-2); 2,95 (d;  $^3J_{9-8} = 10$  Hz;  $^3J_{9-Pt} = 18$  Hz; 1H; H-9); 2,40 (m; 5H; H-5, H-6,  $^i\text{Pr-CH}$ ); 1,05-1,3 (m;  $^i\text{Pr-CH}_3$  18H); 0,87 (m; 6H; Me); 0,38 (s; 9H;  $\text{SiMe}_3$ ); 0,30 (s; 9H;  $\text{SiMe}_3$ )

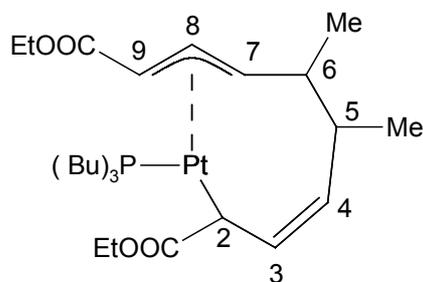
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 173,0$ ; 168,5 (COO); 160,3 ( $^2J_{\text{Pt-C}} = 61,4$  Hz; C-3); 110,2 (C-4); 96,6 ( $^2J_{\text{P-C}} = 21$  Hz; C-8); 60,0 ( $^2J_{\text{P-C}} = 4,8$  Hz; C-9); 52,5 (C-7); 47,0; 44,3 (C-6, C-5); 21,6 (C-2); 26,8; 19,8; 19,7; 19,6 (Me;  $^i\text{Pr}$ ); 0,3 ( $\text{SiMe}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 44,3$  (s;  $J_{\text{P-Pt}} = 4297$  Hz)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2959 (s); 2925 (s); 2896 (s); 2871 (s); 1674 (vs); 1596 (s); 1520 (w); 1451 (m); 1395 (m); 1308 (s); 1276 (s); 1254 (s); 1189 (m); 1161 (m); 1118 (m); 1076 (w); 974 (m); 949 (m); 848 (s); 742 (m); 667 (m); 624 (w); 529 (m)

MS-ESI: (m/z) = 580 (M-2x  $\text{SiMe}_3+1$ ); 536 (M-2x  $\text{SiMe}_3-\text{CO}_2$ ); 492 (M-2x  $\text{SiMe}_3-2x \text{CO}_2$ ); 464; 177 ( $^i\text{Pr}_3\text{P}+\text{HH}_4^+$ )

#### 4.7.6. Spektroskopische Daten für [(2- $\delta$ -7,8,9- $\eta$ -cis-3-trans-7-5,6-dimethyl- decadien-diyldisäuretriethylester)-(tributylphosphin)]-platin(II)(25a)



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,85$  (dd;  $^3J_{3-4} = 15,2$  Hz;  $^3J_{3-2} = 9,0$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 9,4$  Hz; 1H; H-3); 5,80 (d;  $^3J_{4-3} = 15,2$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 29,9$  Hz; 1H; H-4); 5,64 (pt;  $^3J_{8-7} = 11,8$  Hz;  $^3J_{8-9} = 12,0$  Hz;  $J_{\text{H-Pt}} = 28,2$  Hz; 1H; H-8); 4,15 (m; 4H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,44 (dpt;  $^3J_{7-8} = 11,8$  Hz;  $^4J_{7-P} = 11,8$  Hz;  $^3J_{7-6} =$

6,8 Hz; 1H; H-7); 3,06 (pt;  $^3J_{2-3} = 9,0$  Hz;  $^4J_{2-P} = 9,0$  Hz;  $J_{H-Pt} = 72$  Hz; 1H; H-2); 3,06 (d;  $^3J_{9-8} = 12,0$  Hz;  $J_{H-Pt} = 18,5$  Hz; 1H; H-9); 2,43 (m; 1H; H-6 o. H-5); 1,87 (m; 7H;  $\text{PCH}_2$ , H-5 o. H-6); 1,38 (m; 18H;  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1,13 (m; 6H;  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 0,89 (m; 6H;  $\text{Bu-CH}_3$ , 2xMe)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 173,0$ ; 168,5 (COO); 159,4 ( $^2J_{C-Pt} = 66$  Hz; C-3); 110,5 ( $^3J_{C-Pt} = 18$  Hz; C-4); 107,9 ( $\text{CH}_2\text{OOC}$ ); 96,6 ( $^1J_{C-Pt} = 78$  Hz;  $J_{C-P} = 20$  Hz; C-8); 60,3 ( $^1J_{C-Pt} = 39$  Hz;  $J_{C-P} = 5$  Hz; C-9); 49,7 ( $^1J_{C-Pt} = 55$  Hz; C-7); 47,4 ( $J_{C-Pt} = 20$  Hz; C-5 o. C-6); 45,1 (C-6 o. C-5); 27,0 ( $J_{C-Pt} = 26$  Hz; Me); 24,6 ( $^2J_{C-Pt} = 37$  Hz;  $^1J_{C-P} = 31$  Hz;  $\text{PCH}_2$ ); 24,5 (d;  $^2J_{C-P} = 13$  Hz;  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 22,0 ( $^1J_{C-Pt} = 84$  Hz; C-2); 20,0 ( $J_{C-Pt} = 26$  Hz; Me); 18,1 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$ ); 14,7 ( $^3J_{C-P} = 134$  Hz;  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 14,5 ( $\text{Bu-CH}_3$ )

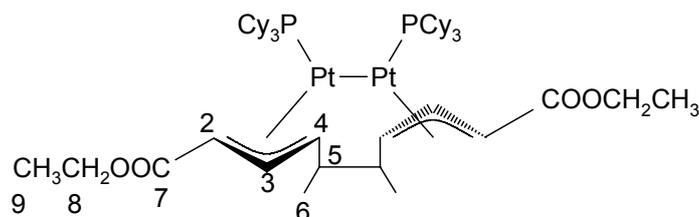
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5,0$  (s;  $^1J_{P-Pt} = 4304$  Hz)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2954 (m); 2958 (m); 2969 (m); 1691 (vs); 1601 (s); 1466(w); 1452 (w); 1405 (w); 1311 (m); 1172 (s); 1117 (s); 1081 (w); 1047 (w); 1035 (w); 956 (w); 867 (vw); 854 (vw); 730 (vw); 538 (w)

MS-ESI (m/z) = 1075; 740; 678 (M+1)

#### 4.7.7. [Bis(tricyclohexylphosphin)( $\mu^2$ [2-4:7-9- $\eta^3$ -5,6-Dimethyldecadiendiyl]-disäure-diethylester)]diplatin(Pt-Pt) (26)

Nach zweiwöchiger Lagerung in Pentan von **23a** bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht **26** quantitativ als farblose Kristalle.



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4,92$  (ptbr;  $^3J_{3-4} = 7$  Hz;  $^3J_{3-2} = 11,2$  Hz;  $J_{H-Pt} = 36$  Hz; 2H; H-3); 4,63 (br; 2H; H-4); 4,2 (m; 4H; H-8); 3,52 (d;  $^3J_{2-3} = 11,2$  Hz;  $J_{H-Pt} = 39$  Hz; 2H; H-2); 2,2-1,2 (Cy; 66H); 1,3 (m; 2H; H-5); 1,2 (q;  $^3J_{9-8} = 7,2$  Hz; 6H; H-9); 0,9 (d;  $^3J_{6-5} = 7,2$  Hz; 6H; H-6)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 172,0$  (C-7); 99,8 (C-3); 78,9 ( $^2J_{P-C} = 31$  Hz;  $^1J_{Pt-C} = 116$  Hz; C-2); 62,6 ( $^1J_{Pt-C} = 115$  Hz; C-4); 51,2 (C-8); 44,1 (C-5); 27,2 (C-6) 14,4 (C-9)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 38,3$  (s;  $^1J_{P-Pt} = 4463$  Hz;  $^2J_{P-Pt} = 134$  Hz)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2929 (vs); 2851 (s); 1694 (vs); 1597 (m); 1448 (m); 1364 (w); 1302 (m); 1245 (m); 1223 (w); 1174 (w); 1137 (m); 1046 (w); 1005 (w); 848 (vw); 734 (vw)

MS-ESI: (m/z): 1231 (M+1); 756 (**23a**); 616; 298 ( $\text{PCy}_3 + \text{NH}_4^+$ )

## 5. Anhang

### 5.1. Röntgenstrukturtabellen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens SMART 5000CCD-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator durchgeführt. Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS. Als Programme kamen SHELXL 97 [74], XPMA [75], WINRAY und SADABS zur Anwendung.

Messbedingungen:

Standardmessung: Es wird die gesamte Ewaldkugel gemessen mit 10s/frame und mit  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0,3-0,45^\circ$ .

## Anhang

### Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **7a**.

Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>39</sub> NiO <sub>2</sub> P
Formula weight	437.22
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 13.0350(9) Å    alpha = 90 deg.
	b = 10.2723(7) Å    beta = 97.1590(10) deg.
	c = 16.9843(12) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2256.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.287 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.946 mm <sup>-1</sup>
F(000)	944
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.57 to 28.28 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -13<=k<=12, -22<=l<=22
Reflections collected / unique / observed	23361 / 5498 / 4371 [R(int) = 0.0348]
Completeness to theta = 28.28	93.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5498 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0808
Largest diff. peak and hole	0.341 and -0.300 e.Å <sup>-3</sup>

Standardabweichung in Klammer

Anhang

Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **7b**.

Messbedingungen: 20s/frame

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NiO <sub>2</sub> P
Formula weight	317.04
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 8.7831(6) Å    alpha = 90 deg.
	b = 12.2929(8) Å    beta = 96.7750(10) deg.
	c = 14.6100(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1566.42(18) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.344 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.334 mm <sup>-1</sup>
F(000)	680
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.17 to 28.29 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -19<=l<=18
Reflections collected / unique / observed	16565 / 3826 / 2900 [R(int) = 0.0609]
Completeness to theta = 28.29	94.1%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3826 / 0 / 198
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0816
R indices (all data)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.0895
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.352 e.Å <sup>-3</sup>

Standardabweichung in Klammer

Anhang

Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **8**.

Messbedingungen: Halbe Ewaldkugel mit 80s/frame.

Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> NiO <sub>2</sub> P
Formula weight	419.08
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 140
Unit cell dimensions	a = 8.1788(15) Å alpha = 90 deg.
	b = 15.173(3) Å beta = 102.071(3) deg.
	c = 15.845(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1922.8(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.448 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.107 mm <sup>-1</sup>
F(000)	872
Crystal size	0.15 x 0.2 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.88 to 28.28 deg.
Index ranges	-6<=h<=10, -10<=k<=20, -20<=l<=20
Reflections collected / unique / observed	10061 / 4602 / 1346 [R(int) = 0.2012]
Completeness to theta = 28.28	93.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4602 / 0 / 251
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.750
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0688, wR2 = 0.1176
R indices (all data)	R1 = 0.2397, wR2 = 0.1607
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.718 e.Å <sup>-3</sup>

Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **9a**.

Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> NiO <sub>2</sub> P
Formula weight	451.25
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 8.4819(5) Å    alpha = 90 deg.
	b = 16.6247(9) Å    beta = 94.6310(10) deg.
	c = 16.4553(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2312.8(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.296 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.925 mm <sup>-1</sup>
F(000)	976
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.4 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.74 to 28.29 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique / observed	23640 / 5644 / 4730 [R(int) = 0.0319]
Completeness to theta = 28.29	95.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5644 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1012
R indices (all data)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1064
Largest diff. peak and hole	1.410 and -0.701 e.Å <sup>-3</sup>

Standardabweichung in Klammer

Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **15**.

Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	846.22
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 9.2172(9) Å    alpha = 90 deg.
	b = 13.2230(13) Å    beta = 97.532(2) deg.
	c = 33.628(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4063.2(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.383 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.055 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1792
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.15 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.66 to 28.29 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -44 ≤ l ≤ 44
Reflections collected / unique / observed	42540 / 9863 / 6420 [R(int) = 0.0782]
Completeness to theta = 28.29	93.6%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9863 / 6 / 522
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0940
R indices (all data)	R1 = 0.0920, wR2 = 0.1052
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.386 e.Å <sup>-3</sup>

Standardabweichung in Klammer

Kristallographische Daten des Nickelallylcarboxylats **19**.

Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NNiO <sub>2</sub> P
Formula weight	366.07
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 8.6448(9) Å    alpha = 89.019(2) deg.
	b = 9.6411(10) Å    beta = 81.166(2) deg.
	c = 11.0002(12) Å    gamma = 83.154(2) deg.
Volume	899.48(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.352 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.173 mm <sup>-1</sup>
F(000)	388
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.87 to 28.29 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique / observed	9488 / 4236 / 3838 [R(int) = 0.0142]
Completeness to theta = 28.29	94.7%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4236 / 0 / 210
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0695
R indices (all data)	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0717
Largest diff. peak and hole	0.683 and -0.356 e.Å <sup>-3</sup>

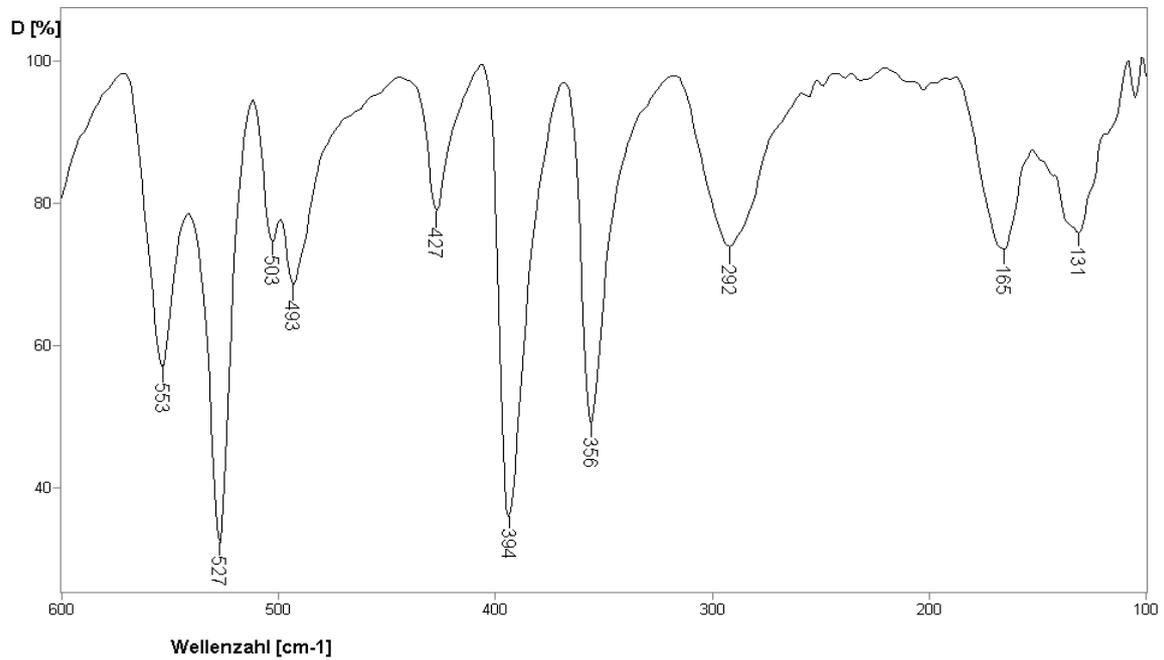
Standardabweichung in Klammer

Kristallographische Daten des Platin-Zweikernkomplexes **26**.

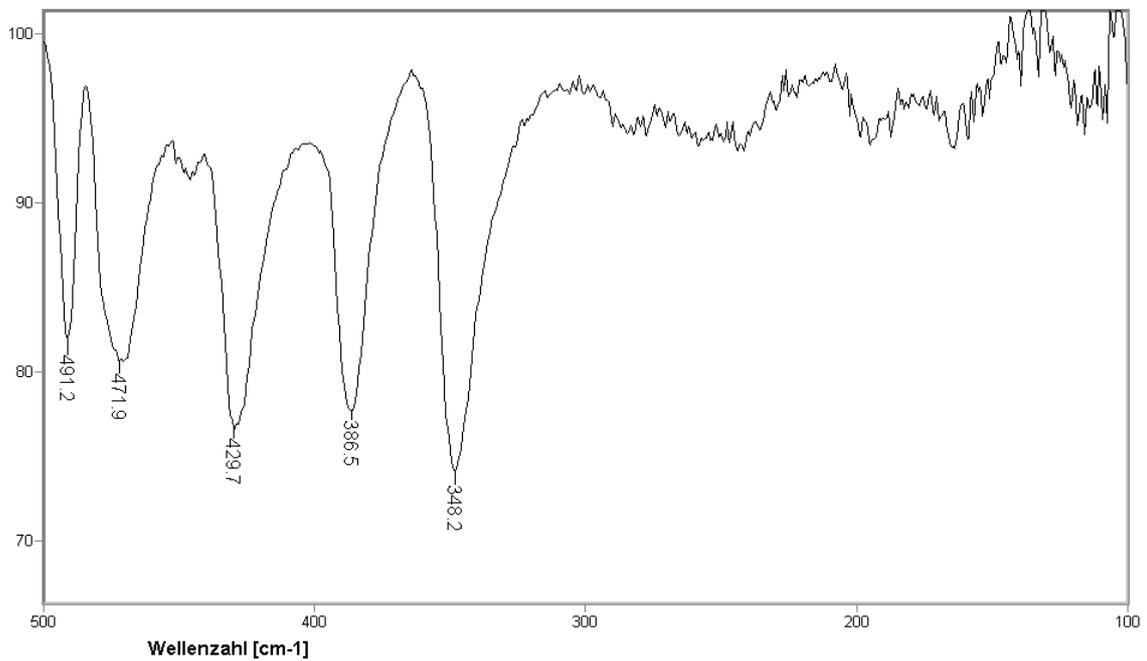
Empirical formula	C <sub>110</sub> H <sub>156</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Pt <sub>4</sub>
Formula weight	2510.59
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 15.8670(12) Å alpha = 90 deg.
	b = 18.2248(14) Å beta = 100.3590(10) deg.
	c = 42.329(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	12040.8(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.385 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.733 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5008
Crystal size	0.15 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.31 to 28.35 deg.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 20, -24 ≤ k ≤ 24, -55 ≤ l ≤ 55
Reflections collected / unique / observed	127157 / 29523 / 11188 [R(int) = 0.1766]
Completeness to theta = 28.35	95.1%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	29523 / 20 / 1097
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0784, wR2 = 0.2221
R indices (all data)	R1 = 0.1981, wR2 = 0.2428
Largest diff. peak and hole	5.895 and -2.774 e.Å <sup>-3</sup>

Standardabweichung in Klammer

## 5.2. Spektren

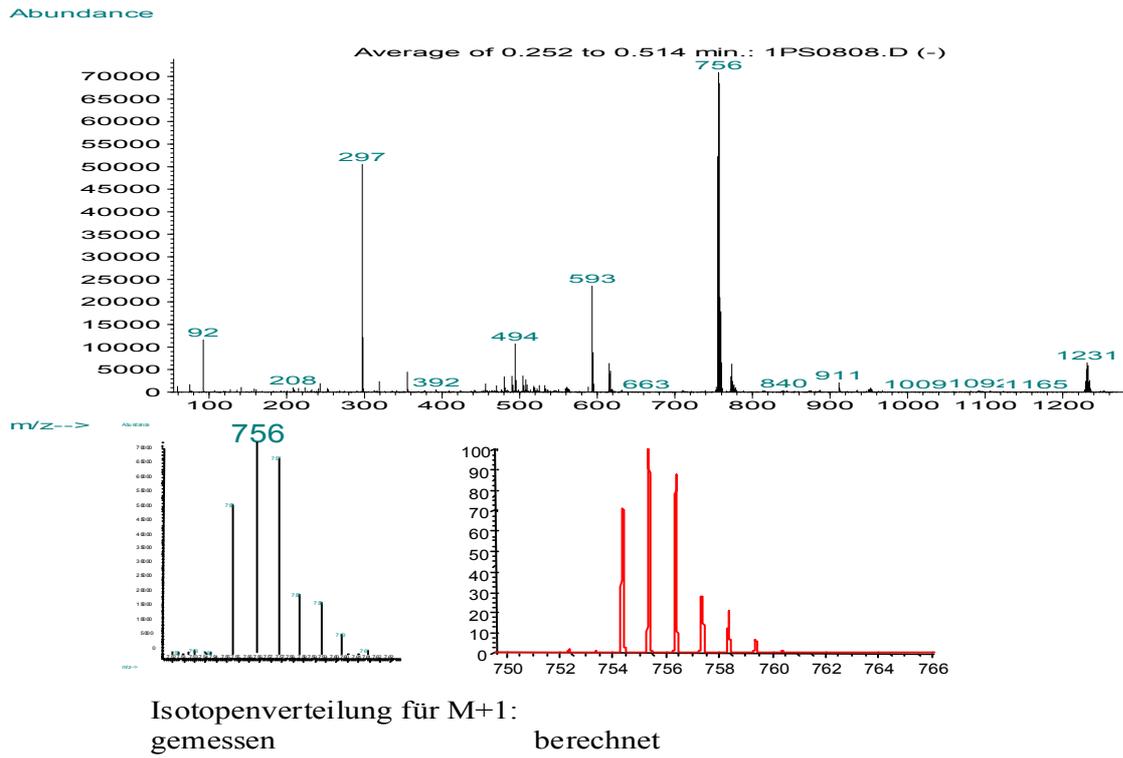


*Spektrum 1: F-IR von 10.*

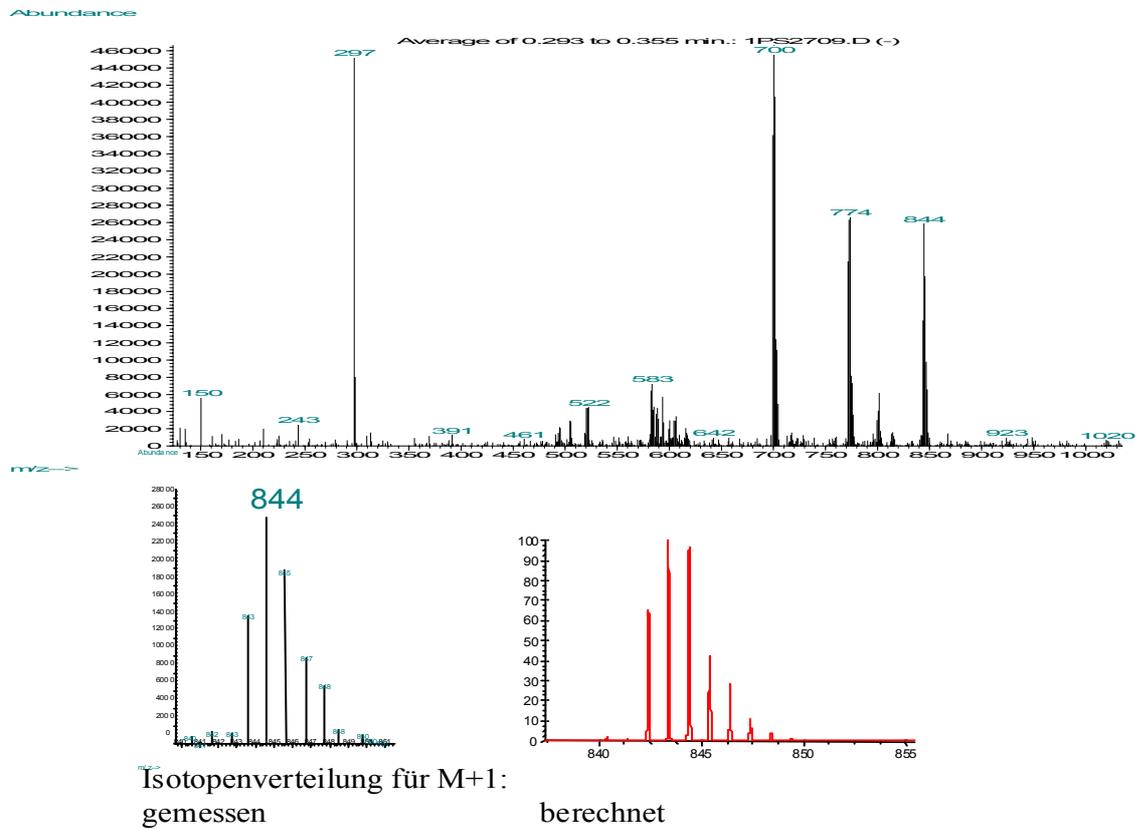


*Spektrum 2: F-IR-von 7b.*

# Anhang

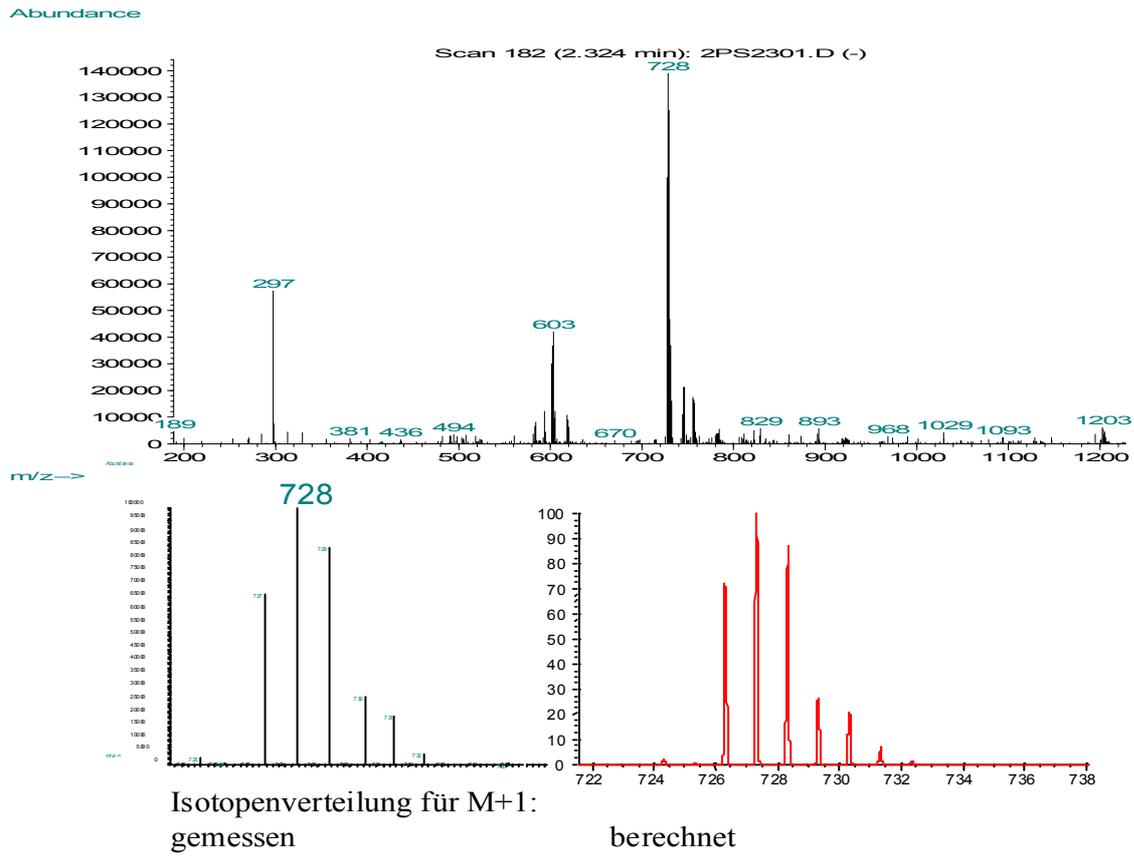


Spektrum 3: ESI-Massenspektrum von 23a.

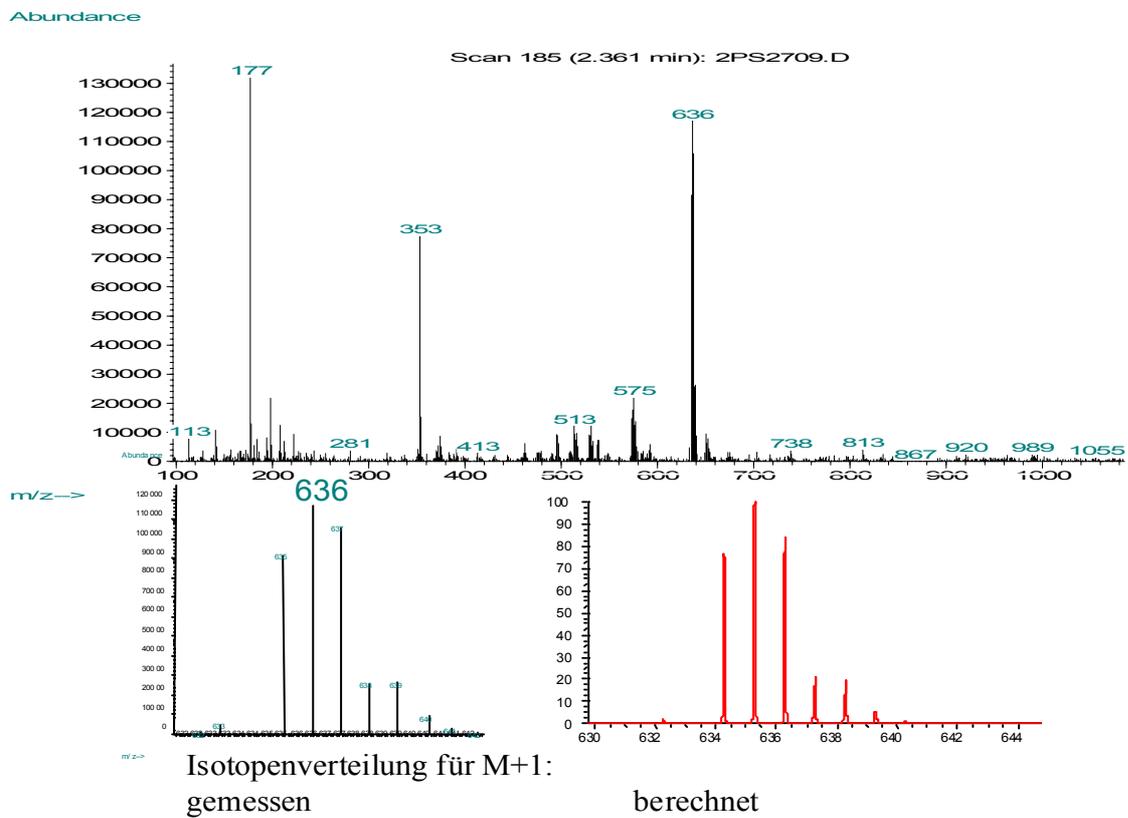


Spektrum 4: ESI-Massenspektrum von 23b.

# Anhang

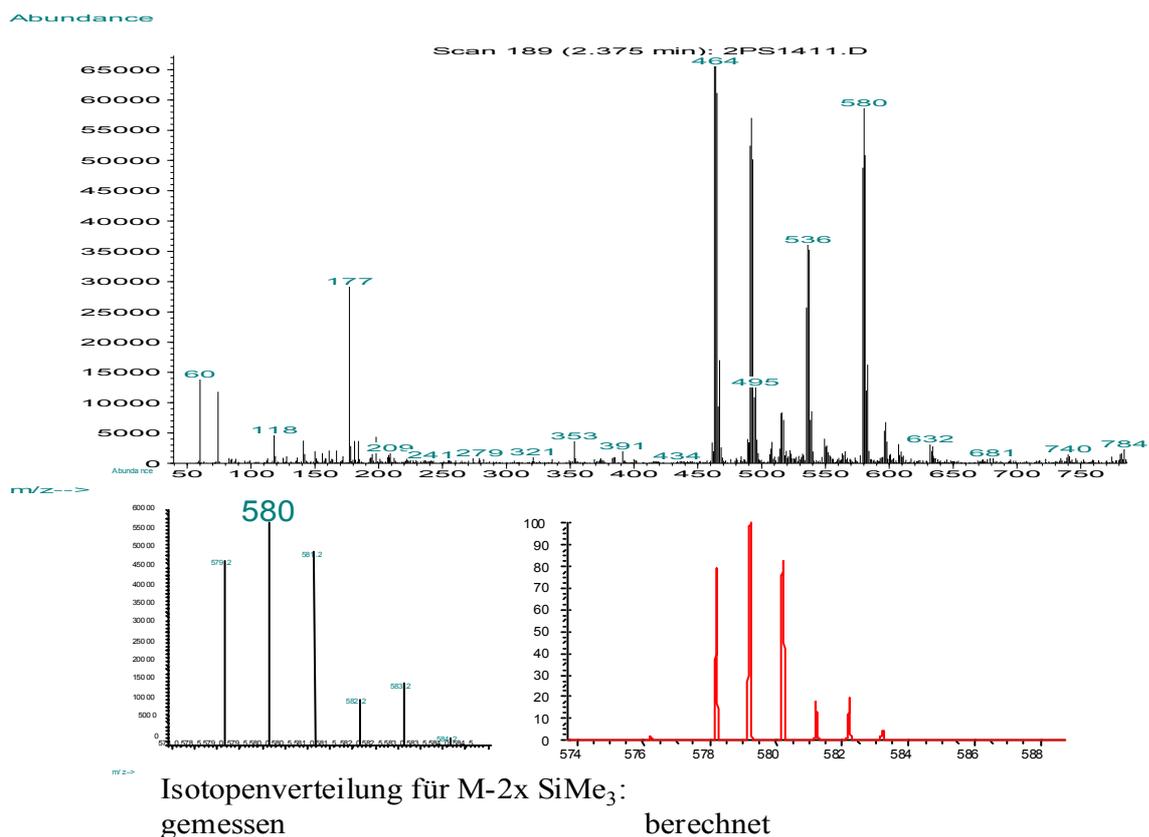


Spektrum 5: ESI-Massenspektrum von 23c.

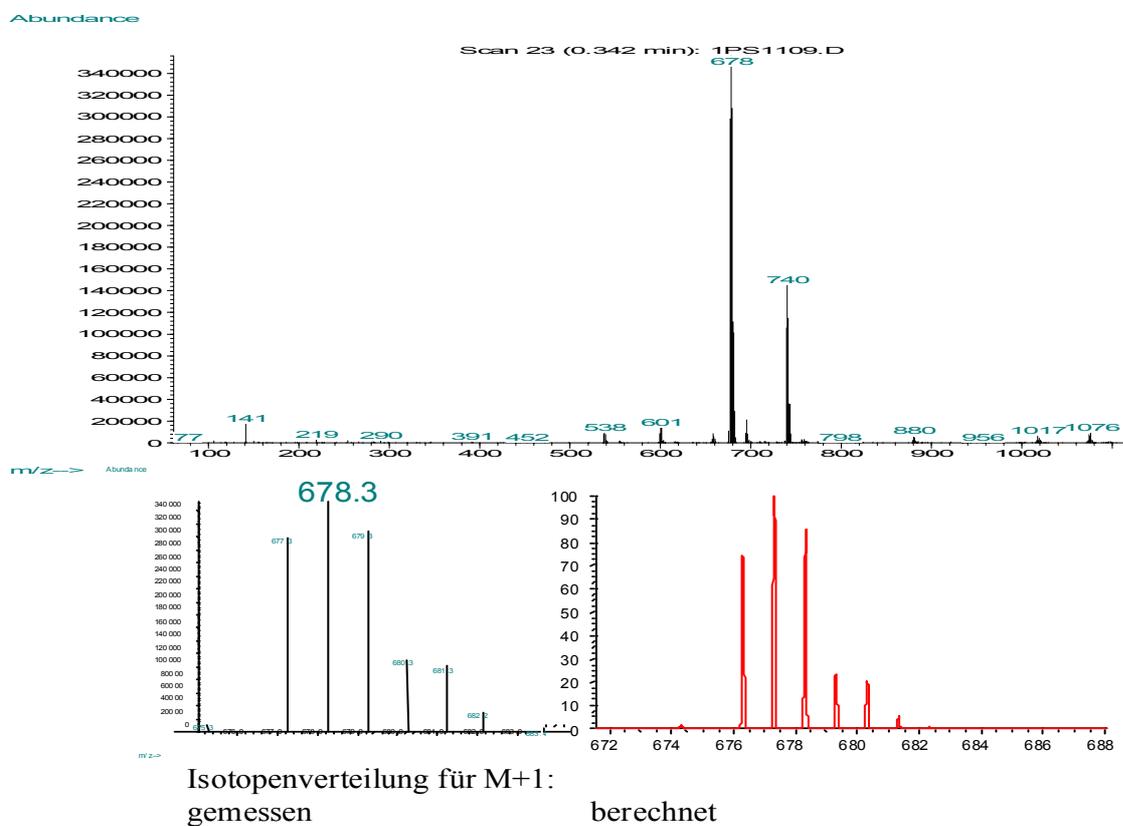


Spektrum 6: ESI-Massenspektrum von 24a.

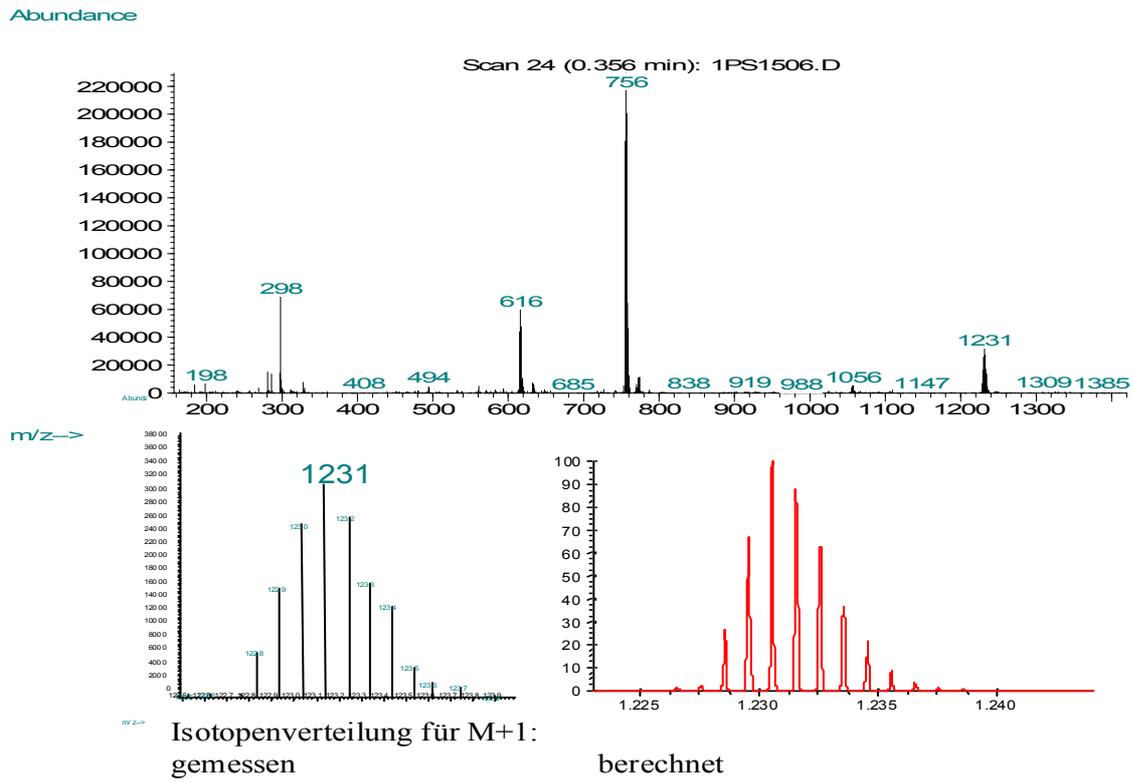
# Anhang



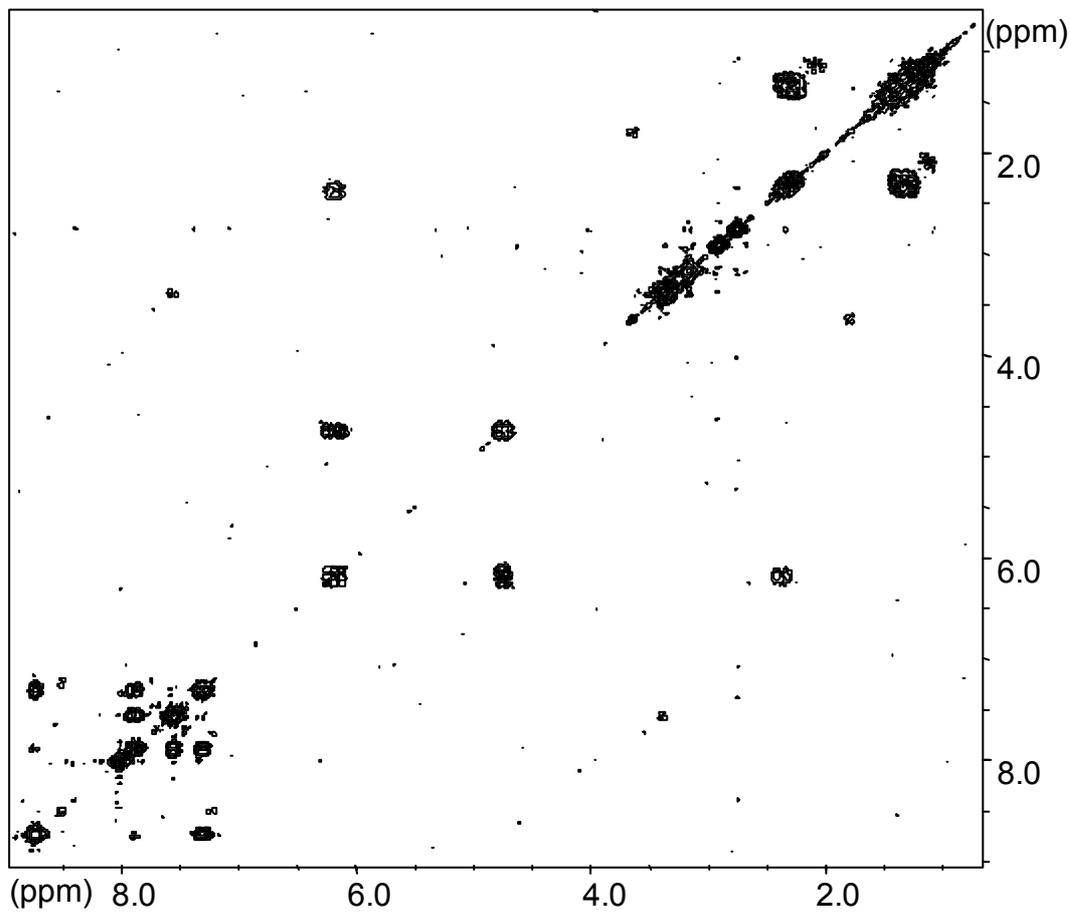
Spektrum 7: ESI-Massenspektrum von **24b**.



Spektrum 8: ESI-Massenspektrum von **25a**.



Spektrum 9: ESI-Massenspektrum von 26.



Spektrum 10: (H,H)-COSY-NMR-Spektrum von 19 in DMF- $d_7$  bei 70°C.

---

## 6. Danksagung

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Dinjus bedanken. Es waren immer alle bereit mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen wodurch eine sehr gute Arbeitsatmosphäre entstand.

Bei Dr. Olaf Walter möchte ich mich für seine ausgezeichnete fachliche Unterstützung, für die er sich immer Zeit genommen hat und für die Röntgenstrukturanalysen bedanken.

Ich danke Dr. Thomas Zevaco, Uwe Storzer für ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Analytik möchte ich mich bei Dr. Franz Gaßner und Dr. Thomas Zevako für die NMR-Spektroskopie, bei Gilbert Zwick für die Massenspektroskopie, bei Renate Will für die GC-MS-Messungen bedanken. Danke an Dr. Stephan Pitter, der die Hard- und Software des NMR-Spektrometers immer in gutem Zustand hält.

Für gute Stimmung im Labor sorgten Annette Janssen und Jörn Albers. Doreen Neumann danke ich für die Verwaltung der Laborausrüstung und die Bestellungen von Chemikalien.

Mein ganz besonderer Dank gilt Christine Ernst.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung in jeglicher Form während meines ganzen Studiums.

## 7. Literatur

- [1] (a) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner in: *Aqueous Phase Organometallic Catalysis - Concepts and Applications*, B. Cornils, W. A. Herrmann, (Hrsg.), Wiley/VCH, Weinheim, **Kap. 6.15**, (1998) 486-498; (b) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, (1996), 257; (c) W. Leitner, *Angewandte Chemie*, **107**, (1995), 2391; (d) M. M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxid*, CRC Press, Boca Raton, (1993).
- [2] [www.umweltbundesamt.org/nfp-bat/harnd.pdf](http://www.umweltbundesamt.org/nfp-bat/harnd.pdf).
- [3] Susan Topham, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release.
- [4] <http://www.methanol.org>.
- [5] Hans-Josef Buysch, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release.
- [6] (a) Donald J. Darensbourg, Jacob R Wildeson, Jason C Yarbrough, *Inorg. Chem.*, **41(4)**, (2002), 973; (b) Hiroyuki Yasuda, Liang-Nian He, Toshiyasu Sakakura, *Journal of Catalysis*, **209(2)**, (2002), 547; (c) James R. Machac, Ralph M. Diguilio, John R. Sanderson, Ronald L. Savage, (U.S. Pat. Appl. Publ. (2002)), 9 pp., Cont.-in-part of U.S. 6,384,240; (d) Hoon Sik Kim, Jai Jun Kim, Hyeck Nam Kwon, Moon Jo Chung, Byung Gwon Lee, Ho Gyeom Jang, *Journal of Catalysis*, **205(1)**, (2002), 226; (e) Mai Tu, Robert J. Davis, *Journal of Catalysis*, **199(1)**, (2001), 85; (f) P. Tascetta, M. Weidmann, E. Dinjus, E. Dunach, *App. Organomet. Chem.*, **15**, (2001), 141; (g) Angela Dibenedetto, Michele Aresta, *Abstr. Pap. - Am. Chem. Soc.*, **221**, (2001), ORGN-220; (h) Jonathan M. McKay, Robert L. Paddock, SonBinh T. Nguyen, *Abstr. Pap. - Am. Chem. Soc.*, **221**, (2001), CHED-190; (i) D. Ji, X. Lu, R. He, *Applied Catalysis, A: General*, **203(2)**, (2000), 329; (j) Kazuya Yamaguchi, Kohki Ebitani, Tomoko Yoshida, Hisao Yoshida, Kiyotomi Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **121(18)**, (1999), 4526; (k) Donald J. Darensbourg, Matthew W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.*, **153**, (1996), 155; (l) Vincenzo Calo, Angelo Nacci, Antonio Monopoli, Antonello Fanizzi, *Organic Letters*, **4(15)**, (2002), 2561; (m); Hongzhou Yang, Yanlong Gu, Youquan Deng, Feng Shi, *Chem. Comm.*, **3**, (2002), 274.
- [7] (a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2*, Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), VCH Weinheim, (1996); (b) *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*, M. Aresta, J. V. Schloss (Hrsg.) NATO ASI Ser. C., (1990); (c) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*,

- VCH Weinheim, (1988); (d) *Catalytic Aktivation of Carbon Dioxide*, W. M. Ayers (Hrsg.) ACS Symp. Ser. (1988), 363; (e) *Carbon Dioxid as a Source of Carbon*, M. Aresta, G. Forit (Hrsg.), Rediel, Dordrecht, (1987); (f) *Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide*, S. Inoue, N. Yamazaki (Hrsg.) Wiley, New York (1982).
- [8] Olivier Boullard, Henry Leblanc, Bernard Besson, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release.
- [9] (a) Arno Behr *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release; (b) Pierre Braunstein, Dominique Matt, Dominique Nobel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, (1988), 3207.
- [10] (a) Nancy Holzhey, Stephan Pitter, Eckhard Dinjus; *J. Organomet. Chem.*, **541(1-2)**, (1997), 243; (b) Arno Behr, Michael Heite, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **72(1-2)**, (2000), 58.
- [11] (a) Masanori Takimoto, Miwako Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **123(12)**, (2001), 2895; (b) Gabriele Braeunlich, Dirk Walther, Hermann Eibisch, Bruno Schoenecker, *J. Organomet. Chem.*, **453(2)**, (1993), 295; (c) Eckhard Dinjus, Dirk Walther, Heidrun Schuetz, Werner Schade, *Z. Chem.*, **23(8)**, (1983), 303; (d) H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, **266(3)**, (1984), 313; (e) Dirk Walther, Eckhard Dinjus, *Z. Chem.*, **22(6)**, (1982), 228; (e) Dirk Walther, Dieter Zeigan, *J. Organomet. Chem.*, **216**, (1981), 403; (f) Dirk Walther, Eckhard Dinjus, Helmar Görls, Joachim Sieler, Oliver Lindquist, Leif Anderson, *J. Organomet. Chem.*, **286**, (1985), 103.
- [12] E. Dinjus, Habilitation „Reaktionen elektronenreicher Nickelkomplexe mit Heteroolefinen“ Friedrich-Schiller-Universität Jena, (1989), 100.
- [13] Dirk Walther, Eckhard Dinjus, Joachim Sieler, Nguyen Ngoc Thanh, Wolfgang Schade, Ivan Leban, *Z. f. Naturforsch.*, **38b**, (1983), 835.
- [14] Dirk Walther, Eckhard Dinjus, *Z. Chem.*, **8**, (1983), 303.
- [15] Heinz Hoberg, Brigitte Apotecher, *J. Organomet. Chem.*, **270**, (1984), C15.
- [16] Heinz Hoberg, Yolande Peres, Armin Milchereit, Sabine Gross, *J. Organomet. Chem.*, **345**, (1988), C17.
- [17] Boy Cornils, Peter Lappe, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release.
- [18] (a) Reinald Fischer, Dirk Walther, Gabriele Bräunlich, Bernd Undeutsch, Werner Ludwig, Heinz Bandmann, *J. Organomet. Chem.*, **427**, (1992), 395; (b) Takakazu Yamamoto, Kenji Sano, Kohtaro Osakakda, Sanshiro Komiya, Akio Yamamoto, Yoshihiko Kushi, Toshiji Tada, *Organometallics.*, **9**, (1990), 2396; (c) Takakazu Yamamoto, Kenji Sano, Akio

---

Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, (1987), 1092; (d) Kenji Sano, Takakazu Yamamoto, Akio Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **57**, (1984), 2741; (e) Kenji Sano, Takakazu Yamamoto, Akio Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1983), 115.

[19] Takakazu Yamamoto, Kohji, Sanshiro Komiya, Akio Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 7448.

[20] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Stuttgart, (1993), 335.

[21] (a) G.K. Barker, M.Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978), 1839.

[22] G. K.Barker, M.Green, J.A.K. Howard, J.L.Spencer, F.G.A.Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 3373.

[23] (a) Gerhard E. Herberich, Bernhard Heßner, *Z. Naturf.*, **34b**, (1979), 638; (b) L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.*, **28**, (1990), 126.

[24] T.G. Singleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem Rev.*, **10**, (1973), 335-422.

[25] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 5<sup>th</sup> Edition, Part B, (1997), 59f.

[26] Julian A. Davies, Cassandra T. Eagle, Deborah E. Otis, Uma Venkataraman, *Organomet.*, **8**, (1989), 1080.

[27] Ram G. Goel, William O. Ogini, Ramesh C. Srivastava, *Organomet.*, **1(6)**, (1982), 819.

[28] Chadwick A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, (1977), 313.

[29] John D. Kennedy, William McFarlane, Richard J. Puddephatt, Peter J. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976), 874.

[30] A. Pidcock, R.E. Richards, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1966), 1707.

[31] (a) M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976), 671; (b) M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978), 801.

[32] R. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **118**, (1976), C53.

[33] Howard C. Clark, George Ferguson, Mark J. Hampden-Smith, Heinz Ruegger, Barbara L. Ruhl, *Can. J. Chem.*, **66**, (1988), 3120.

[34] D. M. Roundhill, P. B. Tripathy, B. W. Renoe, *Inorg. Chem.*, **10**, (1971), 727.

[35] Frank Schager, Karl-Josef Haack, Richard Mynott, Anna Fufinska, Klaus-Richard Pörschke, *Organomet.*, **17**, (1998), 807.

- [36] Rob van Asselt, Cornelius J. Elsevier, Wilberth J. J. Smeets, Anthony L. Spek, *Inorg Chem.*, **33**, (1994), 1521.
- [37] L. J. Bellay, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1966) 29.
- [38] John-Asley Smith, Zacci Douek, Brian F. G. Johnson, Jack Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974), 128.
- [39] Martin A. Bennett, Chindarat Chiraratvatana, *J. Organomet. Chem.*, **296(1-2)**, (1985), 255.
- [40] Myung-Ki Doh, Maeng-Jun Jung, Dong-Jin Lee, Kohtaro Osakakda, Akio Yamamoto, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, (1993), 423.
- [41] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, **191**, (1980), 449.
- [42] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press New York and London, **Volume 1**, (1974), 330.
- [43] James A. Kaduk, Arthur T. Poulos, James A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **127**, (1977), 245.
- [44] R. Benn, P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, G. Schenker, K.-P. Schick, G. Schroth, *Organometallics*, **4**, (1985), 1945.
- [45] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, (1991), 105.
- [46] (a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **30**, (1959), 11; (b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, (1963), 2870.
- [47] (a) E. I Solomin, A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc, Volume II, (1999), 251; (b) Robert H. Morris, *Inorg Chem.*, **31**, (1992), 1471; (c) Y. Fu, K. Jayaraj, A. B. P. Lever, *Langmuir*, **10**, (1994), 3836; (d) Y. Fu, A. B. P. Lever, *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991), 6979; (e) H. Masui, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 2199; (f) A. B. P. Lever, H. Masui, R. A. Metcalfe, D. J. Stufkens, E. S. D. Dodsworth, P. R. Auburn, *Coord. Chem. Rev.*, **125**, (1993), 317; (g) P. R. Auburn, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 2551; (h) A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 1271; (i) S. S. Fielder, M. C. Osborne, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 6990.
- [48] H. Mickale Büch, Paul Binger, Richard Goddard, Carl Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1983), 648.

- [49] M. Ahlmann, *Dissertation*, Forschungszentrum Karlsruhe, ITC-CPV, unveröffentlicht.
- [50] Ekkehard Linder, Anselm Sickinger, Peter Wegner, *J. Organomet. Chem.*, **349**, (1988), 75.
- [51] Achim Jansen, Stefan Pitter, *Monatsh. Chemie*, **130/6**, (1999), 783.
- [52] D. Walter, Ph. D. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, (1965).
- [53] D. Walter, G. Wilke, *Angew. Chemie.*, **78**, (1966), 941.
- [54] Horst Friebolin, *Ein und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (1992), 291.
- [55] Robin J. H. Clark, Charles S. William, *Inorg. Chem.*, (1964), 350.
- [56] N. S. Gill, R. H. Nuttall, D. E. Scaife, D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, (1961), 79.
- [57] Gordon C. Percy, Helen S. Stenton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976), 2429.
- [58] (a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, U. K., 1995, Chapter 3 und 4, (b) S. A. Godleski, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming (Hrsg.), Pergamon Press, New York, **4**, (1991), Chapter 3.3; (c) P. J. Harrington, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, R. J. Puddepath (Hrsg.), Elsevier, New York, **12**, (1995), 797; (d) J.-E. Bäckvall, *Metal-catalyzed Cross Coupling Reactions*, VCH Weinheim, Germany, (1998), 339; (e) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **13**, (1980), 385.
- [59] Kalman J. Szabo, *Chem. Eur. J.*; **6**, (2000), 4413.
- [60] (a) Niclas Solin, Sanjay Narayan, Kalman J. Szabo, *Org. Lett.*, **3**, (2001), 909; (b) Niclas Solin, Sanjay Narayan, Kalman J. Szabo, *J. Org. Chem.*, **66**, (2001), 1686.
- [61] Olov A. Wallner, Kalman J. Szabo, *Organic Letters*, **4**, (2002) 1563.
- [62] J. Bringmann, E. Dinjus, *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, (2001), 135.
- [63] L. Fabrizzi, *Inorg. Chem.*, **16**, (1977), 2667.
- [64] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy* (2<sup>nd</sup> Edition) Elsevier Science B. V., (1997), 536.
- [65] *Synthesis*, **28**, (1990), 126.
- [66] (a) Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976), 605; (b) Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1978), 2375; (c) A. Behr, *Angew. Chem.*, **100**, (1988), 661; (d) A. Musco, C. Perogo, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta.*, **28**, (1978), L147.
- [67] Peter Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **60**, (1977), 2711.

- 
- [68] A. Döhring, R. Goddard, G. Hopp, P.W. Jolly, N. Kokel, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta.*, **222**, (1994), 179.
- [69] (a) Uwe Storzer, *Dissertation*, Forschungszentrum Karlsruhe ITC-CPV, unveröffentlicht; (b) Geoffrey K. Barker, Michael Green, Judith A. K. Howard, John L. Spencer, F. Gordon, A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978), 1839; (b) B. Barnett, B. Bussemeier, P. Heimbach, P.W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Tetrahedron Lett.*, (1972), 1457.
- [70] (a) John R. Fisher, Allan J. Mills, Steven Sumner, Michael P. Brown, Mary A. Thomson, Richard J. Puddephatt, Aileen A. Frew, Ljubica Manojlovi-Muir, Kenneth W. Muir, *Organometallics*, **1**, (1982), 1421; (b) Dawood Afzal, P. Galen Lenhart, C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, (1984), 3050; (c) Christiane Couture, David H. Farrar, Duncan S. Fisher, Ravi R. Gukathasan, *Organometallics*, **6**, (1987), 532; (d) Tomakai Tanase, Hirokazu Ukaji, Yasuko Kudo, Masahiro Ohno, Kimiko Kobayashi, Yasuhiro Yamamoto, *Organometallics*, **13**, (1994), 1374; (e) Michael P. Brown, Susan J. Cooper, Aileen A. Frew, Ljubica Mmanojlovi-Muir, Kenneth W. Muir, Richard J. Puddephatt, Kenneth R. Seddon, Mary A. Thomson, *Inorg. Chem.*, **20**, (1981), 1500; (f) Md. Nazru, I. Khan, Christopher King, Ju-Chun Wang, Suning Wang, John P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 4656.
- [71] Guiliano Bandoli, Alessandro Dolmella, Francesco P. Fanizzi, Nicola G. Di Masi, Luciana Maresca, Giovanni Natile, *Organomet.*, **20**, (2001), 805.
- [72] Attila Aranyos, Kalman J. Szabo, Ana M. Castano, Jan-E. Bäckvall, *Organomet.*, **16**, (1997), 1058.
- [73] R.A. Schunn, S. D. Ittel, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.*, **28**, (1990), 94.
- [74] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen; (1997).
- [75] L. Zsolnai; *xpma, zortec*, Universität Heidelberg (1997).