

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6813

**Über die Stereochemie
der Palladium-katalysierten Cooligomerisierung
von Butadien und Kohlendioxid**

Uwe Storzer

Institut für Technische Chemie

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2003**

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

Zusammenfassung

Die Palladium-katalysierte Cooligomerisierung von Butadien und Kohlendioxid verläuft unter Bildung von (E)-2-Ethyliden-hept-6-en-5-olid **1**. In Enantiomeren reiner Form wäre diese Verbindung als Ausgangsmaterial für nachfolgende Umsetzungen zu Pharmazeutika oder anderen Feinchemikalien von erheblichem Interesse.

Bestrebungen, eine asymmetrische Induktion bei der Synthese des δ -Lactons **1** durch Verwendung chiraler Phosphanliganden zu erreichen, waren bislang aber erfolglos. Dies steht nicht im Einklang mit dem in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismus. Als Folge hieraus ergab sich die Notwendigkeit einer neuen, auf die Stereochemie der Gesamtreaktion hin ausgerichteten Untersuchung.

Um herauszufinden ob einer der Reaktionsschritte des Katalysezyklus inhärent mit einer Racemisierung verknüpft ist, wurden im Rahmen dieser Untersuchung Modellkomplexe in stöchiometrischen Synthesen dargestellt, welche dann analog den postulierten Katalyseschritten weiter umgesetzt wurden. Dabei wurde die Existenz einer bereits von Wilke postulierten aber bisher noch nie beobachteten Zwischenstufe nachgewiesen: Octadiendiylpalladium(II) **19**. Es konnte bestätigt werden, daß **19** bereits chiral ist und damit das erste im Katalysekreislauf entstehende chirale Molekül repräsentiert. Seine Bildung verläuft aber in Abwesenheit von Phosphanliganden und kann somit keiner stereochemischen Kontrolle durch diese unterliegen. Um die weiteren stereochemischen Transformationen zu untersuchen, denen **19** im Katalysekreislauf unterworfen ist, wurden Abfangreaktionen mit chiralen Phosphanliganden des „Horner-Typs“ durchgeführt. Hierbei entstehen Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Komplexe **13** in Form von Gemischen zweier Diastereomere. Die stereochemischen Eigenschaften jedes dieser Diastereomere wurden auf röntgenographischem Wege in Kombination mit hochauflösenden 2D-NMR-spektroskopischen Methoden (COSY, NOESY) untersucht. Auf der Basis dieser Untersuchungen konnte der Nachweis geführt werden, daß der nachfolgende Katalyseschritt, die CO₂-Addition, welche unter Bildung von Carboxylatokomplexen **21** verläuft, ebenfalls unter Retention desjenigen Stereozentrums verläuft, welches die Chiralität im δ -Lacton **1** determiniert. Der Katalysezyklus enthält demzufolge keinen Racemisierungsschritt, woraus gefolgert werden kann, daß eine enantioselektive Synthese von **1** grundsätzlich möglich ist.

Stereocontrol in the Palladium-catalysed Cooligomerisation of Butadiene and Carbondioxide

Abstract

The Palladium-catalysed coupling reaction between butadiene and carbon dioxide leads to the formation of racemic (E)-2-ethylidene-hept-6-ene-5-olide **1**. The enantiopure compound **1** would be of considerable interest as a starting material in consecutive reactions for fine chemical or pharmaceutical industry.

Efforts to exercise stereocontrol towards an enantioselective catalytic synthesis of δ -lactone **1** by the use of chiral phosphine ligands remained however unsuccessful. This cannot be explained only on the base of the catalytic mechanism reported in the literature. As a consequence a new investigation focusing on the stereochemistry of the overall reaction became necessary.

Therefore model complexes were synthesised in stoichiometric conversions and were reacted analogously to the postulated catalytic steps to figure out if racemisation is inherent within one of the catalytic steps of the catalytic cycle. In the context of these investigations we detected an additional intermediate of the catalytic cycle which was already postulated by Wilke but has up to now never been observed: Octadiendiylpalladium(II) **19**. This compound **19** was found to be already a chiral molecule and so it represents the first chiral intermediate of the catalytic cycle. Its formation proceeds in the absence of assisting phosphine ligands and by consequence cannot underlie stereocontrol by those. In order to trace the consecutive stereochemical transformations **19** is subjected to, we trapped it with chiral "horner type" phosphine ligands **20**. The resulting phosphineoctadiendiylpalladium(II)-complexes **13** are obtained as mixtures of two diastereomers. The exact stereochemical properties of each of the diastereomers were examined by x-ray structure analysis in combination with high resolution two dimensional NMR-spectroscopic methods (COSY, NOESY). On the base of these investigations we were able to confirm that the succeeding catalytic step, the carbon dioxide addition which proceeds under formation of carboxylato complexes **21**, occurs under retention of that stereocentre which determines the chirality in the δ -lactone **1**. The catalytic cycle thus contains no inherent racemisation step and consequently an enantioselective synthesis of δ -lactone **1** should be possible in principle.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Acac	Acetylacetonato
Ar	Aryl
Binap	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
^t Bu	tert-Butyl
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
Cod	Cycloocta 1,4-dien
(g-DQF-)COSY	(Gradient Field Double Quantum Filtered) Correlation Spectroscopy
Dbp	1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on - (Dibenzylidenacetone)
Diphos	Bis(diphenylphosphano)ethan
Dppf	1,1'-Bis(P,P'-diphenylphosphano)ferrocen
Et ₂ O	Ethyl
Hex	Hexyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarotspektroskopie
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	Isopropyl
RT	Raumtemperatur (= 302.15K)
Thf	Tetrahydrofuran
Tms	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
VT	variable Temperatur

1	Einleitung	5
1.1	Allgemeines	5
1.2	Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und Kohlendioxid	6
1.3	Problemstellung	13
2	Allgemeiner Teil	15
2.1	Darstellung und Charakterisierung der Startverbindungen	15
2.1.1	Darstellung und Molekülstruktur von Bis(η^3 -allyl)palladium(II) 18	22
2.1.2	Synthese und Eigenschaften der Phosphanliganden des Horner-Typs	23
2.1.3	Trennung von PMe^tBuPh 20b in seine Enantiomere	24
2.2	Untersuchungen zur Existenz von Octadiendiylpalladium(II) als Zwischenstufe der katalytischen Bildung von 1	31
2.2.1	Darstellung und Nachweis	31
2.2.2	Reaktivität gegenüber Kohlendioxid	34
2.2.3	Untersuchung der stereochemischen Eigenschaften von Octadiendiylpalladium(II) 19	37
2.3	Stereochemie und Reaktivität der Phosphan-Addukte von Octadiendiylpalladium(II) 19	40
2.3.1	Addukte achiraler Phosphane	40
2.3.2	Stereochemische Analyse	41
2.3.3	Addukte chiraler Phosphane	45
2.3.4	Bestimmung der absoluten Konfigurationen von 13b-d B	47
2.3.5	Konfigurationsanalyse von 13b A	52
2.3.6	Stereochemische Verwandtschaft unter den einzelnen Stereoisomeren von Phosphan- η^1, η^3 -octadiendiylpalladium(II)-Komplexen 13	62
2.3.7	Diastereoselektive Bildung von 13d A	63
2.3.8	Untersuchungen der Octadiendiylpalladium(II)-Komplexe 19 und 13b-d mittels quantenchemischer Rechnungen	73
2.3.8.1	Quantenchemische Rechnungen zu Octadiendiylpalladium(II) 19	73
2.3.8.2	Quantenchemische Rechnungen zu den Phosphanaddukten 13b-d	79
2.4	Untersuchungen zur Stereochemie der Kohlendioxidaddition	82
2.4.1	Allgemeines	82
2.4.2	Untersuchungen zur Stereoselektivität der Reaktion von 13b mit Kohlendioxid	85
2.4.3	Stereochemische Beschreibung der Carboxylato-Komplexe 21	90

2.4.4	Der Katalyseschritt C: Was beeinflusst die Enantioselektivität der δ -Lactonbildung? _	93
2.4.5	Teilweise Konfigurationsaufklärung von 21b mittels (2D-)NMR-spektroskopischer Methoden _____	94
2.4.6	Vergleich mit der Umsetzungen von Phosphanaddukt 13d mit Kohlendioxid unter Bildung von 21d _____	104
2.4.7	Isomerisierung im Palladacyclus von 21 _____	107
3	Zusammenfassung und Ausblick _____	111
4	Experimenteller Teil _____	117
4.1	Quantenchemische Rechnungen _____	117
4.2	Präparative Arbeitsweise _____	118
4.2.1	Lösungsmittel und Reagenzien _____	118
4.2.2	Analytik _____	119
4.3	Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen _____	121
4.4	Darstellung der Verbindungen _____	121
4.4.1	Darstellung der Phosphanliganden _____	121
4.4.1.1	^t Butylmethylphenylphosphan (20b) _____	122
4.4.1.2	Cyclohexylmethylphenylphosphan (20c) _____	123
4.4.1.3	^t Butylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan (20d) _____	124
4.4.2	Trennung der Enantiomeren von 20b _____	125
4.4.2.1	Bis(2,3,10- η^3 -[(1R)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-enyl])di- μ -bromodinicke(II) (22) _____	125
4.4.2.2	Bromo(^t butylmethylphenyl)phosphan(2,3,10- η^3 -[(1R)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-enyl])nickel(II) (23) _____	126
4.4.2.3	cis-Dibrombis(^t butylmethylphenylphosphan)nickel(II) (24) _____	126
4.4.2.4	(S)- ^t Butylmethylphenylphosphan ((S)- 20b) _____	127
4.4.3	Darstellung der palladiumorganischen Verbindungen. _____	129
4.4.3.1	Bis(η^3 -propenyl)palladium(II) (18a) _____	129
4.4.3.2	η^3, η^3 -Octa-2,6-dien-1,8-diylpalladium(II) (19) _____	130
4.4.3.3	(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P')-(1,2- η^2 -1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-on)-palladium(0) (12a) _____	131
4.4.3.4	(R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-(1,1'-binaphthyl)-palladium(0) (15) _____	132
4.4.3.5	(R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl-P,P')-(1,2- η^2 -1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-on)-palladium(0) (12b) _____	134

Inhaltsverzeichnis

4.4.4	Phosphanaddukte	135
4.4.4.1	(^t Butylmethylphenylphosphan)-(1-η ¹ ,6-8-η ³ -octa-di-2,6-en-1,8-yl)- palladium(II) (13b)	135
4.4.4.2	Cyclohexylmethylphenylphosphan-(1-η ¹ ,6-8-η ³ -octa-di-2,6-en-1,8-yl)- palladium(II) (13c)	138
4.4.4.3	^t Butylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan-(1-η ¹ ,6-8-η ³ -octa-di-2,6-en-1,8-yl)- palladium(II) (13d)	140
4.4.5	Carboxylato-Komplexe	143
4.4.5.1	(^t Butylmethylphenylphosphan)-(5-7-η ³ -2-vinyl-5-en-8-yloato)-palladium(II) (21b)	144
4.4.5.2	(^t Butylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan)-(5-7-η ³ -(5E)-2-vinyl-5-en-8-yloato)- palladium(II) (21d)	147
5	Anhang	149
5.1	Spektren	149
5.2	Kristallographische Daten	161
6	Dank	165
7	Literaturverzeichnis	167

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Kohlendioxid besitzt, im Vergleich zu Kohlenmonoxid oder Phosgen, als C₁-Baustein für industrielle Verfahren ebenfalls ein großes Potential. Die aus der thermodynamischen Stabilität resultierende Reaktionsträgheit des Kohlendioxid-Moleküls beschränkt aber heute seinen großtechnischen Einsatz auf einige wenige Anwendungen und dies, obwohl mit Kohlendioxid ein vergleichsweise billiges Edukt mit nahezu unbegrenzter Verfügbarkeit vorliegt.^{1,2} Die Harnstoffsynthese, das Kolbe-Schmitt-Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure, die Methanolsynthese sowie die Synthese cyclischer Carbonate sind in diesem Zusammenhang den bedeutenderen Prozessen zuzuordnen.^{3,4}

Aus ökologischen Motiven heraus ist eine Verwendung des Treibhausgases Kohlendioxid in chemischen Prozessen gerade unter dem Eindruck der viel diskutierten globalen Klimaerwärmung nur bedingt sinnvoll, da ein möglicher Beitrag zur Verminderung des atmosphärischen Kohlendioxids gemessen an dem anthropogenen und des im natürlichen Kohlendioxidkreislauf durch die Biosphäre erzeugten sowie durch die Photosynthese abgebauten Kohlendioxids um viele Größenordnungen niedriger ist (200 Milliarden jato Biomasse entstehen allein durch den photosynthetischen Abbau des Kohlendioxids).⁵

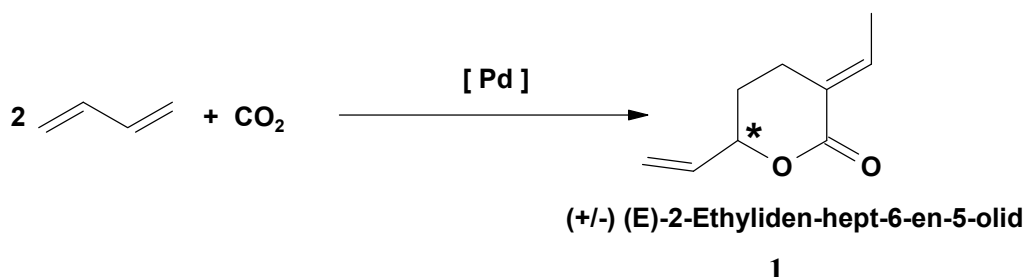
Dennoch sind Entwicklungen zu neuen Prozessen, bei denen Kohlendioxid im Sinne einer Nachhaltigkeit zu Wertprodukten gewandelt wird, einerseits, und vor dem Hintergrund des Ersatzes anderer C₁-Bausteine (z.B. Kohlenmonoxid: Toxizität, Kosten; Phosgen: Korrosivität, Chlorchemie, Kosten) andererseits sinnvoll und notwendig.⁶

Die seit den frühen siebziger Jahren ausgeführten Untersuchungen zur Aktivierung von Kohlendioxid in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen haben das Spektrum der über Kohlendioxid zugänglichen Verbindungen allerdings beträchtlich erweitert.^{7,8,9,10} Hierzu finden vorwiegend Metallkomplexe der Nebengruppe VIII speziell Nickel-, Palladium- und Rhodiumverbindungen Verwendung.¹¹

Da ein potentieller Einsatz dieser Katalysatoren mit nicht unerheblichen Kosten verbunden ist, besteht ein wesentlicher ökonomischer Gesichtspunkt in der inhärenten Wertschöpfung der Produktbildung.

1.2 Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und Kohlendioxid

Die Palladium-katalysierte Cooligomerisierung von Kohlendioxid und Butadien wurde erstmals 1976 von Inoue und Sasaki beschrieben¹². Als Nebenprodukt der Dimerisierung von Butadien in Anwesenheit von Kohlendioxid und chelatisierender Bis(phosphan)liganden wie beispielsweise Diphos beobachteten die Autoren die Bildung kleiner Mengen des γ -Lactons 2-Ethylidenhept-5-en-4-olid **2** (Schema 2)^{13,14}. Die Cooligomerisierung zu racemischem (E)-2-Ethylidenhept-6-en-5-olid **1** (Schema 1) geht auf Arbeiten von Musco zurück, wobei **1** in bis zu 64 % Ausbeute nach 48 stündiger Reaktionszeit in Benzol^I erhalten wurde.¹⁵

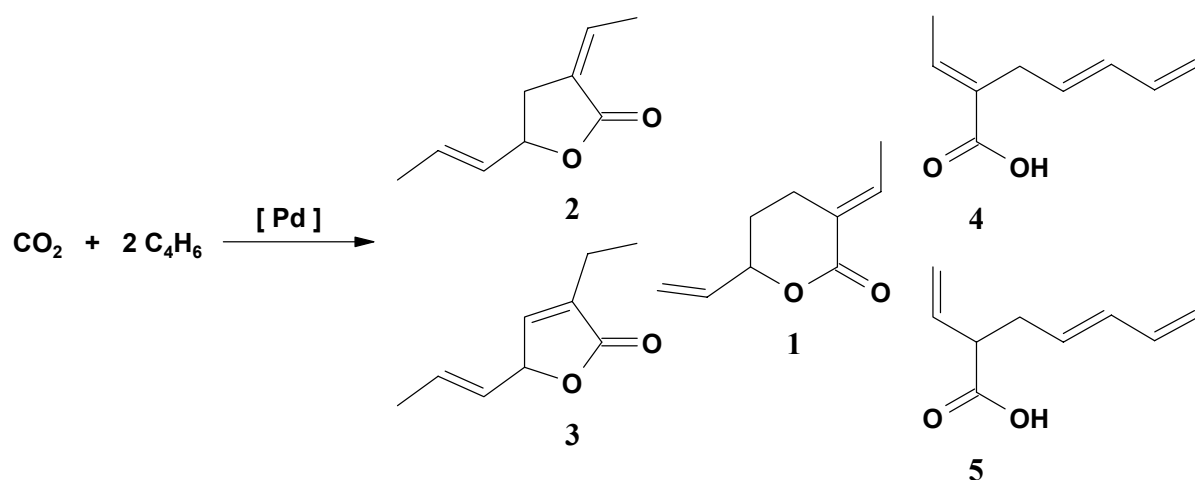


Schema 1: Palladium-katalysierte Cooligomerisierung von Butadien und Kohlendioxid zum δ -Lacton **1**.

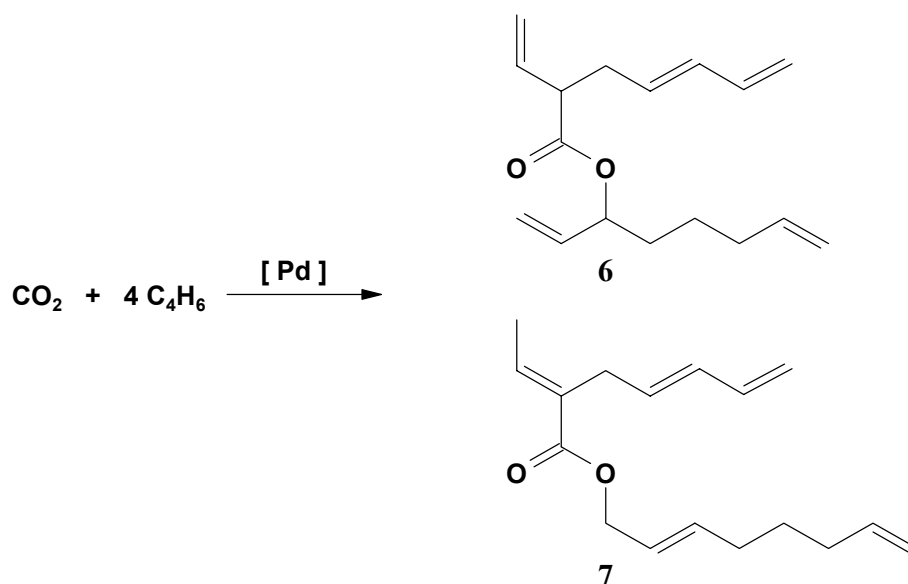
Neben dem δ -Lacton entstehen bei dieser Reaktion weitere, aus einer (Butadien : Kohlendioxid) 2:1 - Verknüpfung (Schema 2) und einer 4:1 - Verknüpfung (Schema 3) resultierende Reaktionsprodukte. Die Produktverteilung ändert sich dabei je nach Reaktionsbedingungen und der Art der verwendeten Phosphanliganden.¹⁶ Monophosphanliganden hoher Basizität und mit großem Raumkegelwinkel wie

^I Die Reaktion wurden im Hochdruckautoklaven bei einer Temperatur von 70 °C unter Verwendung von Monophosphanliganden wie Triethyl- oder Tricyclohexylphosphan ausgeführt. Die Pd(0)-Katalysatoren wurden dabei „in situ“ aus Palladium(II)-Vorstufen wie [Pd(Acac)₂], dem dimeren [(η^3 -C₃H₅)PdCl]₂ dem trimeren [Pd(OAc)₂]₃ und den entsprechenden Phosphanliganden im Reaktionsgemisch aus Lösungsmittel, Butadien und Kohlendioxid erzeugt.

beispielsweise PCy_3 ergaben höhere Produktselektivitäten hinsichtlich der δ -Lactonbildung, während die Verwendung von Monophosphanliganden geringerer Basizität und mit kleinerem Raumkegelwinkel vorwiegend zur Bildung der 4:1 Verknüpfungsprodukte **6** und **7** führte. Musco interpretierte die Entstehung der γ -Lactone **2** und **3** als Reaktionsprodukte aus einer nachfolgenden Isomerisierung des thermodynamisch weniger stabilen **1**. Die Entstehung sowohl der α,β -Stellung ungesättigten Carbonsäure **4** als auch deren Octadienylester **7**, wurden analog als Isomerisierungsprodukte der entsprechenden Carbonsäure **5** respektive deren Ester **6** gedeutet.



Schema 2: 2:1-Verknüpfung von Butadien und Kohlendioxid zu δ - **1**, γ -Lactonen **2**, **3** und Carbonsäuren **4**, **5**.



Schema 3: 4:1-Verknüpfung von Butadien und Kohlendioxid zu offenkettigen Estern **6**, **7**.

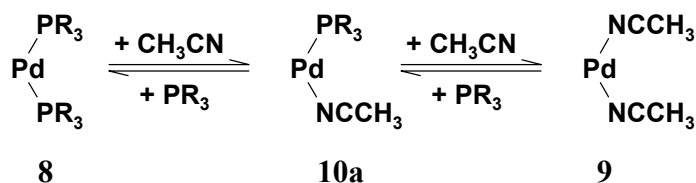
Eine einheitliche Korrelation zwischen der Art der verwendeten Monophosphane (Raumkegelwinkel, Basizität)^{II} und der Produktverteilung wurde allerdings nicht beobachtet. Einen Zusammenhang zwischen dem röntgenographisch bestimmten P-Pd-P-Winkel des 14 Valenzelektronen-Komplexes und der experimentell bestimmten katalytischen Aktivität (Schema 4) formulierten demgegenüber Dinjus und Leitner.^{17,18,19} Danach steigt die Aktivität der Palladiumkatalysatoren mit abnehmenden P-Pd-P-Winkel.

	$\begin{array}{c} \text{PCy}_3 \\ \diagdown \\ \text{Pd} \\ \diagup \\ \text{PCy}_3 \end{array}$	>	$\begin{array}{c} \text{P}^t\text{Bu}_2\text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{Pd} \\ \diagup \\ \text{P}^t\text{Bu}_2\text{Ph} \end{array}$	>	$\begin{array}{c} \text{PBu}_3 \\ \\ \text{Pd} \\ \\ \text{PBu}_3 \end{array}$
P-Pd-P [°]	158,4		176,6		180
δ-Lacton [%]	43		1		0,3

Schema 4: Zusammenhang zwischen Raumkegelwinkel des Phosphanliganden und katalytischer Aktivität.

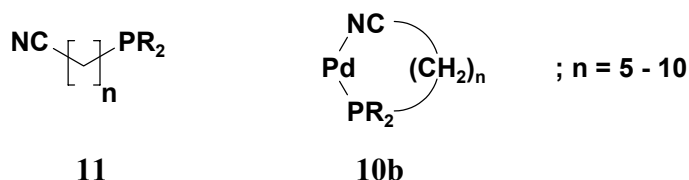
Die Ausarbeitung einer gezielten Synthese von **1** mit Produktselektivitäten bis zu 98% bei Ausbeuten bis zu 44% gelang Behr mit dem Katalysatorsystem Pd(Acac)₂ / PⁱPr₃ in Acetonitril als Lösungsmittel.²⁰ Laut Behr befähigen die schwachen Donoreigenschaften Acetonitril zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Intermediate. Dem eigentlichen Katalysezyklus ist hierbei ein Gleichgewicht zwischen einem Bis(phosphan)palladium(0)-Komplex **8** und dem Bis(acetonitril)palladium(0)-Komplex **9** vorgelagert, dessen Entstehung durch den hohen Überschuss des Lösungsmittels begünstigt wird (Schema 5). Die leichte Verdrängbarkeit der Nitrilliganden aus diesen Komplexen behindert aber nicht die Koordination von Substratmolekülen, wie dies bei Phosphanliganden der Fall ist. Die so erreichte Aktivitätssteigerung der Katalysatoren bezeichnete Behr als „Nitrileffekt“.^{8,21,22,23}

^{II} Der Begriff Raumkegelwinkel (sterischer Parameter θ) wurde von Tolman definiert.¹⁷ Ein Zusammenhang zwischen dem Raumkegelwinkel (o. allg. der Substituenteneinflüsse) auf die Basizität von Phosphanliganden in R₃P-Ni(CO)-Komplexen findet man unter.¹⁸



Schema 5: Schrittweise Verdrängung der Phosphanliganden durch das Lösungsmittel Acetonitril.

Dieser Rolle des Acetonitrils wurde in den Arbeiten Pitter Rechnung getragen.^{24,25} Ein „Nitrilstabilisierter“ 14 Valenzelektronen-Komplex **10a,b** mit zumindest einem Nitrilsubstituenten wird als aktive Katalysatorspezies postuliert. Zwar konnte **10a,b** bis heute nicht in Substanz nachgewiesen werden, aber folgende Beobachtungen machen seine Existenz wahrscheinlich. Der Einsatz „hemilabiler“ Phosphanoalkylnitril-Liganden **11** (Schema 6), in denen die stark bindende Phosphan- mit der schwach bindenden Nitrilfunktion durch Alkyl-Brücken so verbunden ist, daß beide Gruppen zur Koordination an demselben Palladium-Zentrum befähigt sind, erlaubt nicht nur eine Reaktionsführung in unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrahydrofuran, Pyridin, Triethylamin oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sondern auch in einer Mischphase aus Butadien und Kohlendioxid bei Abwesenheit jedes weiteren Lösungsmittels. Damit einher gehen Selektivitätssteigerungen auf bis zu 83 % an **1** bei Ausbeuten bis zu 65 %.



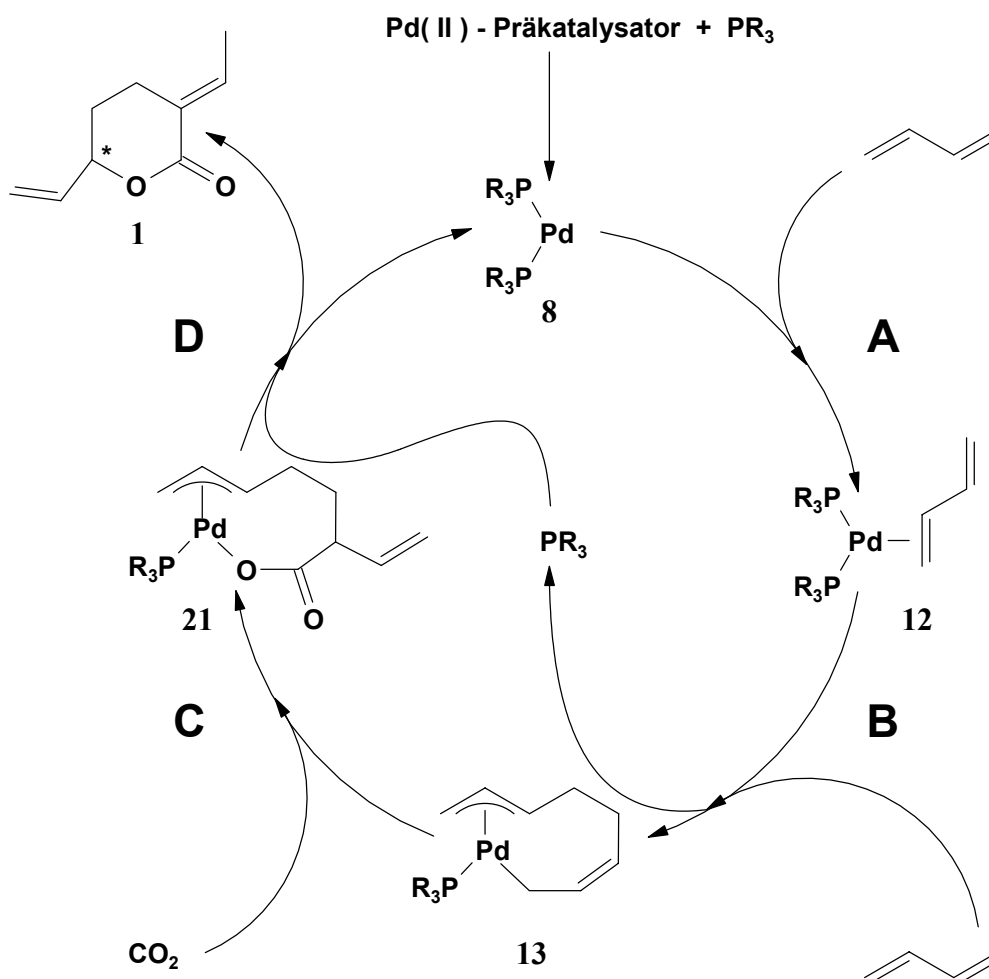
Schema 6: „Hemilabile“ Phosphanonitrilliganden und entsprechende Palladium(0)-Komplexe.

Pitter et al. gelang im Weiteren die Immobilisierung von Palladiumkatalysatoren auf modifiziertem Polystyrol. Dadurch wird eine Reaktionsführung ermöglicht, bei welcher der feste Katalysator einfach durch Filtration vom flüssigen Produktgemisch abgetrennt werden kann, um in weiteren Reaktionszyklen nochmals eingesetzt werden zu können.^{26,27}

Ältere Patente von Daniels und Keim zielen ebenfalls auf die Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Darstellung von **1**.^{28,29} In diesem Zusammenhang stehen auch neuere Untersuchungen von Behr.^{30,31} In kontinuierlicher Reaktionsführung wird dabei das δ -Lacton

1 durch Flash-Verdampfung isoliert, wobei der Palladium-Katalysator durch Extraktion mit Butantriol rezykliert wird.

Der gegenwärtig in der Literatur diskutierte Reaktionsmechanismus (Schema 7) für die Bildung von **1** geht neben den Untersuchungen von Braunstein vorwiegend auf Arbeiten von Jolly, Benn und Behr zurück^{32,33,34}.



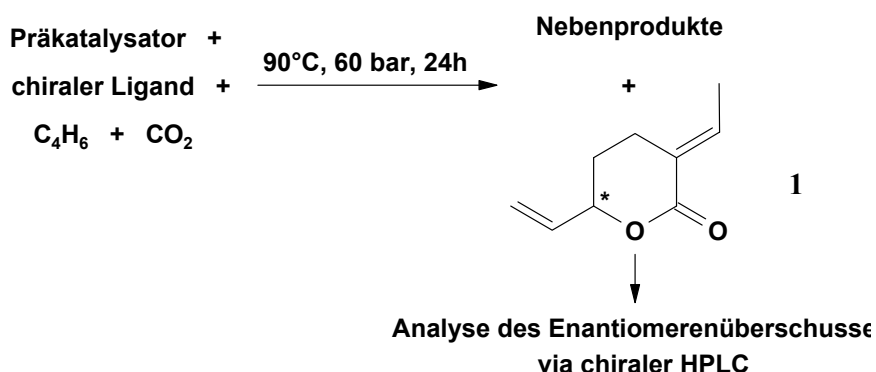
Schema 7: Der in der Literatur beschriebene Reaktionsmechanismus.

Dieser Mechanismus umfaßt vier Teilschritte (**A-D**) ausgehend von der initialen Bildung eines katalytisch aktiven 14 Valenzelektronen-Komplexes **8** aus einer Pd(II)-Vorstufe in Anwesenheit des zugesetzten Phosphans unter den Reaktionsbedingungen. Nach Koordination zweier Butadienmoleküle unter Abspaltung eines Phosphanliganden (Schritte **A** und **B**) reagiert **8** in einer oxidativen Kupplung zu einem Phosphan-stabilisierten

Octadiendiylpalladium(II)komplex **13**. Der Einschub von Kohlendioxid bei Schritt **C** in die Palladium-Allyl-Bindung führt zu der Bildung eines Carboxylato-Komplexes **21**. Das Katalyseprodukt **1** wird aus diesem durch reduktive 1,1-Eliminierung vom Palladiumzentrum und Isomerisierung der exocyclischen Vinylgruppe gebildet. Durch Rekoordination des Phosphanliganden an das Palladiumzentrum schließt sich der Katalysekreislauf.

1 weist in δ -Position des Lactonringes ein Chiralitätszentrum auf. Eine Diskussion des Katalysemechanismus muß daher, speziell im Hinblick auf eine enantioselektive Synthese von **1**, auch unter dem Gesichtspunkt der stereochemischen Eigenschaften der postulierten Zwischenstufen erfolgen. Komplexe, die den im Katalysemechanismus beschriebenen Intermediaten **13** und **21** entsprechen, konnten auf anderem Wege dargestellt und zumindest für **13** die absolute Konfiguration eines Trimethylphosphan-Derivates **13a** mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.^{55,32} Das Molekül ist C_1 -symmetrisch und stellt das erste chirale Intermediat des Katalysekreislaufes dar. Durch Austausch der achiralen Phosphanliganden gegen chirale Phosphane des Horner-Typs sollten daher diastereomere Zwischenprodukte **13** und **21** gebildet werden, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gebildet und weiterreagieren könnten. Als Folge käme es zur Anreicherung nur eines Lacton-Enantiomers, die Gesamtreaktion verliefte also enantioselektiv.

Diese Überlegungen bildeten die Grundlage für Untersuchungen, die in unserem Arbeitskreis ausgeführt wurden, in denen durch Einsatz unterschiedlicher chiraler Phosphanliganden und Auxiliare unter katalytischen Bedingungen eine asymmetrische Induktion bezüglich einer enantioselektiven Synthese von **1** erreicht werden sollte (Schema 8).³⁵

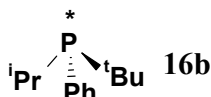
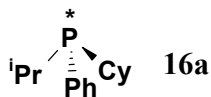


Schema 8: Überprüfung einer möglichen asymmetrischen Induktion unter Katalysebedingungen.

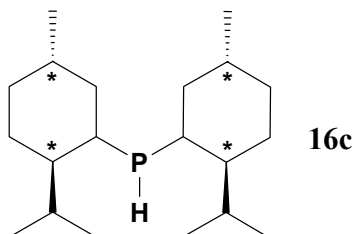
Bei diesen Untersuchungen unter Katalysebedingungen wurden sowohl mono- (**16a-d**) als auch bidentate (**16e,f**) Phosphanliganden eingesetzt, die chirale Zentren am Phosphor und

oder an den Substituenten enthielten (Schema 9). Um ebenfalls den „Nitrileffekt“ zu berücksichtigen, wurde auch das chirale (S)-Isobutyronitril **17** als Solvens eingesetzt.

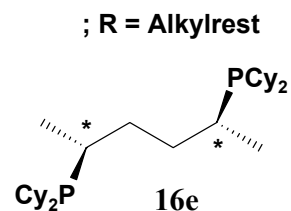
einzählig, P chiral



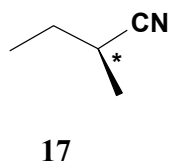
einzählig, R chiral



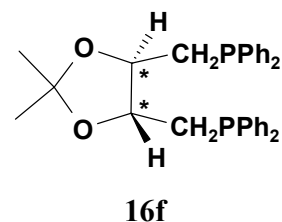
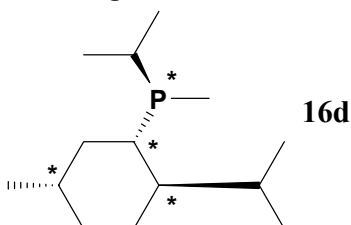
zweizählig, R chiral



chirales Nitril als Solvens



einzählig, P und R chiral



Schema 9: Einige der verwendeten chiralen Liganden und Auxiliare.

In keinem Fall konnte unabhängig von der Art der eingesetzten chiralen Auxiliare ein Enantiomerenüberschuß gefunden werden. Das völlige Fehlen einer solchen asymmetrischen Induktion ist aber insofern überraschend, da das die chirale Information determinierende Phosphoratom zumindest in den Fällen **16a-d** in gleicher Weise wie beispielsweise PCy_3 direkt am katalytischen Zentrum koordinieren sollten.

Dieser Befund steht daher im Widerspruch zum postulierten Katalysemechanismus (Schema 7), bei dem in jeder der vier Zwischenstufen **8**, **12**, **13** und **21** zumindest ein Phosphanligand an das Palladiumzentrum koordiniert.

1.3 Problemstellung

Der fehlende Einfluß chiraler Phosphane auf die Produktstereoselektivität macht es erforderlich, eine mögliche Katalysezwischenstufe ohne koordinierende Phosphanliganden in Betracht zu ziehen. Hierzu wird in stöchiometrischen Umsetzungen die Kupplungsreaktion der Butadienmoleküle am Palladiumzentrum in Abwesenheit von Phosphanen untersucht, um zusätzliche Rückschlüsse auf relevante bislang noch nicht beobachtete Katalyseintermediate ziehen zu können.

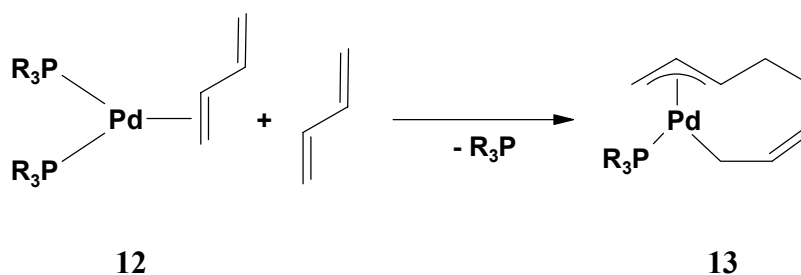
Man erwartet, daß bei einer sukzessiven Verknüpfung dreier Moleküle an einem Übergangmetallzentrum die Anzahl konfigurationsisomerer Katalyseintermediate mit jedem Reaktionsschritt ansteigt. Daher besteht im Hinblick auf eine enantioselektive Katalyse ein weiteres Ziel in der Aufklärung des stereochemischen Ablaufs entlang des Reaktionspfades der Katalyse, speziell in den chirale Intermediate generierenden Reaktionsschritten **B** und **C** (Schema 7). Diese Untersuchungen sind insofern notwendig, da beim Durchlaufen chiraler oder diastereomerer Zwischenstufen zu prüfen ist, welcher der Katalyseschritte möglicherweise inhärent mit einer Racemisierung des Substrates einhergeht.

Detaillierte Kenntnis aller stereochemischen Elementarschritte ist daher eine Voraussetzung, um stereochemische Kontrolle bei der enantioselektiven Synthese von **1** ausüben zu können.

2 Allgemeiner Teil

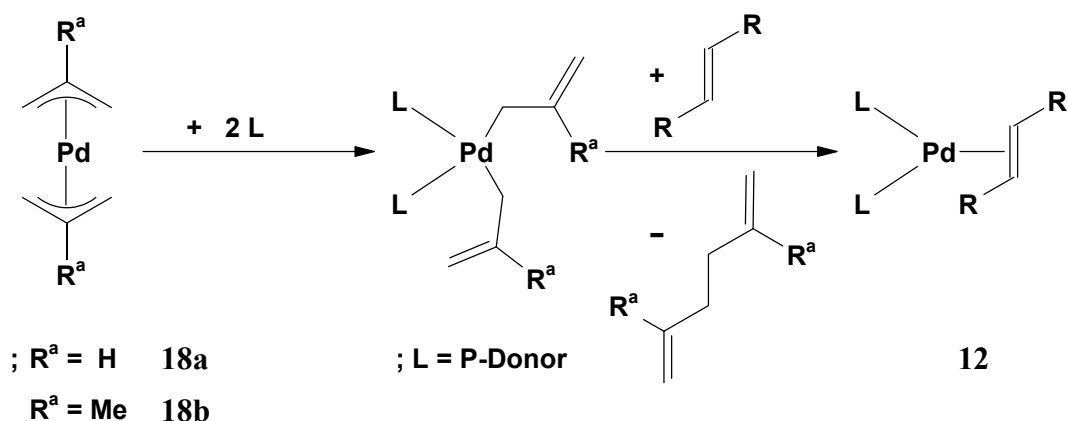
2.1 Darstellung und Charakterisierung der Startverbindungen

Phosphanooctadiendiylpalladium(II)-Komplexe **13** sind sowohl unter katalytischen Bedingungen wie auch bei der gezielten stöchiometrischen Synthese die Produkte einer oxidativen Kupplung zweier Butadienmoleküle an ein Palladium(0)-Intermediat **12** (Reaktionsschritt **B** im postulierten Katalysemechanismus in Schema 7).^{36,37} Zur Untersuchung der Bildung und weiteren Reaktivität von Verbindungen des Typs **13** (Schema 7) werden reaktive Startverbindungen benötigt, um die jeweiligen Synthesen unter möglichst schonenden Reaktionsbedingungen ausführen zu können.



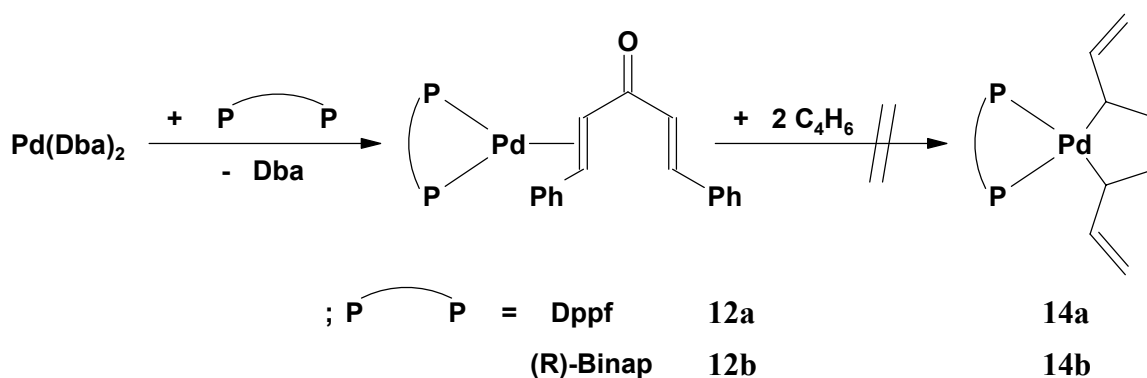
Schema 10: Oxidative Kupplung zweier Butadienmoleküle unter Bildung von **13**.

Die Startverbindungen können entweder selbst reaktive Palladium(0)-Verbindungen wie beispielsweise **12** sein oder sollten diese bereits bei milden Reaktionsbedingungen generieren. Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18a** und Bis(η^3 -metallyl)palladium(II) **18b** erfüllen diese Voraussetzung, da sie in Anwesenheit neutraler Liganden, wie beispielsweise mono- und bidentater Phosphane, auch bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^\circ\text{C}$), unter reduktiver Eliminierung der Allyl-Kupplungsprodukte zu Palladium(0)-Verbindungen **12** gemäß Schema 11 abreagieren. Die dabei in Anwesenheit schwach koordinierender Olefine wie 1,3-Butadien entstehenden Bis(phosphan)- η^2 -butadienpalladium(II)-Komplexe **12** sind ihrerseits so reaktiv, daß sie bei unterhalb $25\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zu **13** abreagieren.³⁷



Schema 11: Reduktive Eliminierung von Hexadienen aus **18** unter Bildung von Komplexen des Typs **12**.

Setzt man dagegen das sehr viel reaktionsträgere Bis(η^2 -dibenzylidenacetone)palladium(0) als Edukt für die Umsetzung mit Bis(1,1'-diphenylphosphan)ferrocen oder (R)-Binap zu Verbindung des Typs **12** ein, so erweisen sich die dabei entstehenden Bis(phosphane)- η^2 -dibenzylidenacetonepalladium(0)-Komplexe **12a** und **12b** als unreaktiv gegenüber Butadien (Schema 12). Unter Verwendung von Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18a** in Anwesenheit von Bis(phosphane)-Liganden mit P-ständigen Substituenten geringer Raumerfüllung wie Bis(dimethylphosphano)ethan, ist die Bildung von Bis(phosphane)palladacyclopentanen **14a** in der Literatur beschrieben.⁵⁴ Die Koordination des Dbac an das Zentralatom ist in **12a** und **12b** aber so stabil, daß mit in großem Überschuß vorliegenden Butadien keine Ligandensubstitution erfolgt.



Schema 12: Bildung von **12a** und **12b** auch bei Anwesenheit von Butadien.

Kristalle von **12a** (Abbildung 1 und Abbildung 2) werden durch Umkristallisieren aus siedendem Acetonitril erhalten.

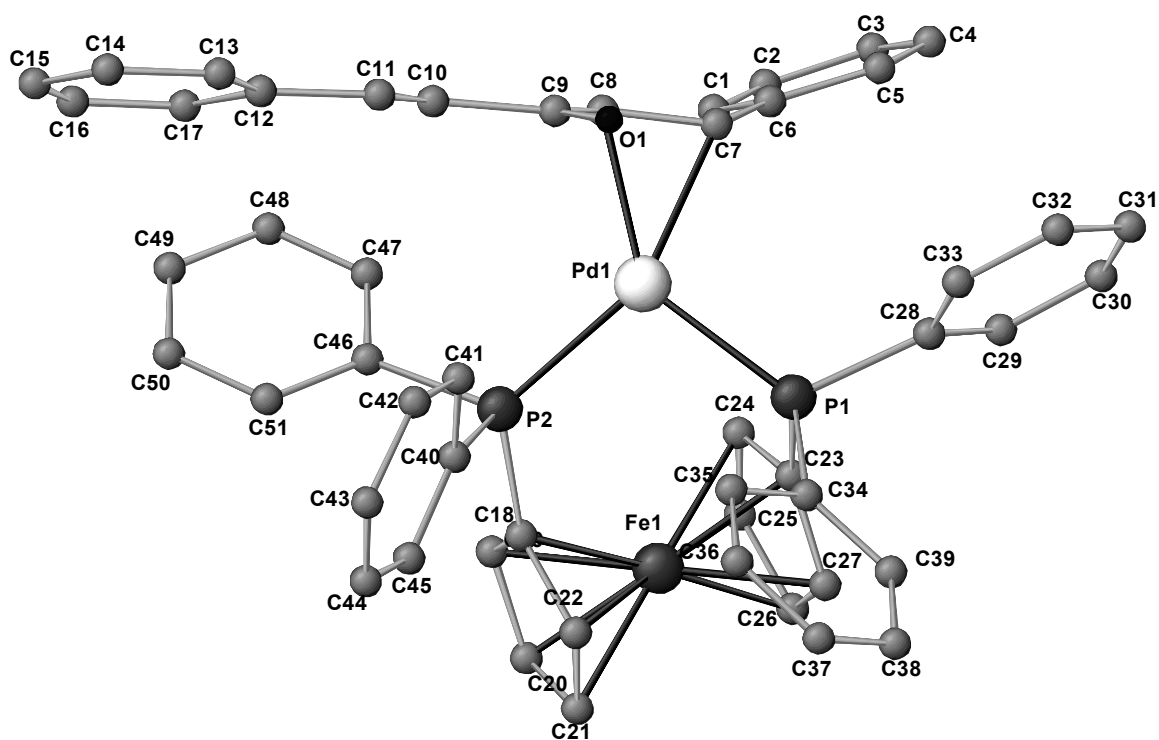


Abbildung 1: Ansicht der Molekülstruktur von **12a** im Kristall. Senkrechte Aufsicht auf die von P¹, P², Pd, C⁷ und C⁸ aufgespannte Koordinationsebene **k**.

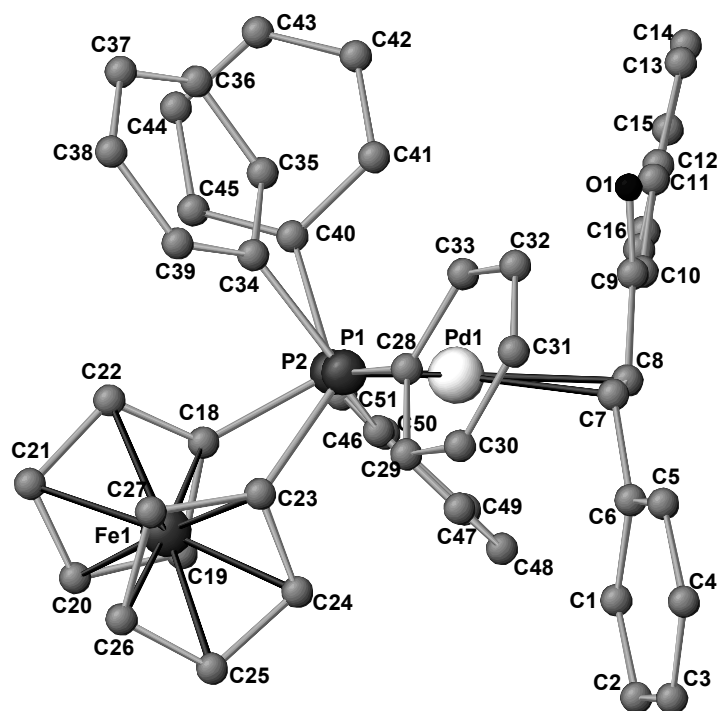


Abbildung 2: Ansicht der Molekülstruktur von **12a** im Kristall. Horizontale Aufsicht auf die Koordinationsebene **k**.

12a kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (No. 2) mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tafel 18). Die Verbindung ist isostrukturell zur analogen

Platin(0)-Verbindung.³⁸ Das Molekül besitzt im Festkörper C_1 -Symmetrie und liegt als Racemat vor. Durch die Ligandenatome P^1, P^2, C^7, C^8 und das Zentralatom Pd wird mit einer Standardabweichung von 0.090 \AA eine beste Ebene \mathbf{k} aufgespannt, aus welcher die beiden olefinischen Kohlenstoffatome C^7 und C^8 mit -0.089 \AA respektive -0.071 \AA am weitesten herausragen (Tafel 1). Hieraus ergibt sich um das Zentralatom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Die Rückbindung durch den Liganden bewirkt eine deutliche Bindungsaufweitung um 0.085 \AA der η^2 -koordinierenden C,C-Doppelbindung (C^7-C^8) gegenüber der nicht koordinierten C,C-Doppelbindung ($C^{10}-C^{11}$). Weiterhin sinkt durch die Rückbindung der s-Anteil in den σ -Orbitalen der Kohlenstoffatome C^7 und C^8 , die bei nicht koordiniertem Dba sp^2 -hybridisiert sind. Der Vergleich des Torsionswinkels ϕ^1 (166.7°) (Tafel 1) zwischen den Substituenten der koordinierten C,C-Doppelbindung (C^7-C^8) mit ϕ^2 (176.4°), dem entsprechenden Torsionswinkel der unkoordinierten C,C-Doppelbindung ($C^{10}-C^{11}$) bestätigt dies. Wegen der großen Raumerfüllung des Dppf-Liganden zeigen die Substituenten an C^7-C^8 jeweils vom Zentralatom weg.

Pd-P ¹	2.2996(6)	P ¹ -Pd-P ²	101.60(2)
Pd-P ²	2.3168(5)	P ¹ -Pd-C ⁷	102.18(6)
Pd-C ⁷	2.155(2)	P ² -Pd-C ⁸	140.01(6)
Pd-C ⁸	2.171(2)	C ⁷ -Pd-C ⁸	38.04(8)
C ⁷ -C ⁸	1.410(3)	$\phi^1(C^6-C^7-C^8-C^9)$	166.7
C ¹⁰ -C ¹¹	1.325(3)	$\phi^2(C^9-C^{10}-C^{11}-C^{12})$	176.4
$\Delta(\text{Pd}, \mathbf{k})$	0.032	$\sigma \mathbf{k}$	0.0896
$\Delta(\text{P}^1, \mathbf{k})$	0.026	$\Delta(\text{C}^7, \mathbf{k})$	-0.089
$\Delta(\text{P}^2, \mathbf{k})$	-0.039	$\Delta(\text{C}^8, \mathbf{k})$	-0.071

Tafel 1: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **12a**. \mathbf{k} bezeichnet die Koordinationsebene, Δ die Abstände der jeweiligen Atome dazu. Standardabweichung in Klammern.

Die NMR- und IR-spektroskopischen Daten enthalten ebenfalls Hinweise auf eine stabile Koordination der C,C-Doppelbindung (C^7-C^8). Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man bei einer Temperatur von 25°C nur ein Isomer, bei welchem die Phosphoratome inäquivalent sind und ein AB-Spinsystem mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{P}, \text{P}) = 8 \text{ Hz}$ bilden. Auch eine Spektrenaufnahme bei erhöhter Temperatur ($+50^\circ\text{C}$) ergibt keinen Hinweis auf eine Änderung der Koordinationsgeometrie. Im Einklang damit steht auch die im IR-Spektrum beobachtbare

Verschiebung, sowohl der Resonanz der C,O-Valenzschwingung von 11 cm^{-1} , als auch der Resonanz der C,C-Valenzschwingung von 37 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen, gegenüber den jeweiligen Resonanzen in unkoordiniertem Db_a.³⁹

In gleicher Weise wie bei **12a** können von **12b** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisieren aus siedendem Acetonitril erhalten werden (Abbildung 3 und Abbildung 4).

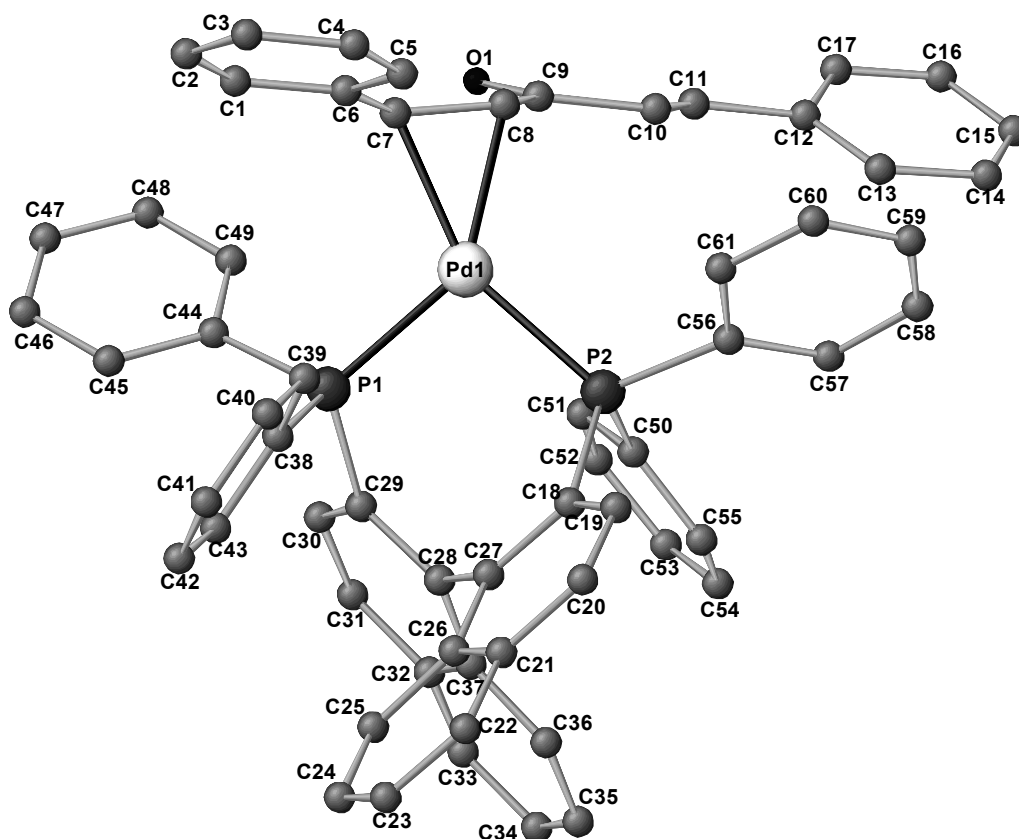


Abbildung 3: Ansicht der Molekülstruktur von **12b** im Kristall. Senkrechte Aufsicht auf k^1 .

12b kristallisiert in Form roter Kristallrhomben in der chiralen orthorhombischen Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ (No.19) mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Durch das Zentralatom Pd¹ sowie die Phosphoratome P¹,P² des Phosphanliganden wird eine Ebene k^1 aufgespannt. Die beiden olefinischen Kohlenstoffatome C⁷ und C⁸ liegen mit 0.12 \AA respektive 0.165 \AA Abstand zu beiden Seiten dieser Ebene (Tafel 2). Im Vergleich zu **12a** sind diese Abstände etwa zweieinhalbmal mal so groß.

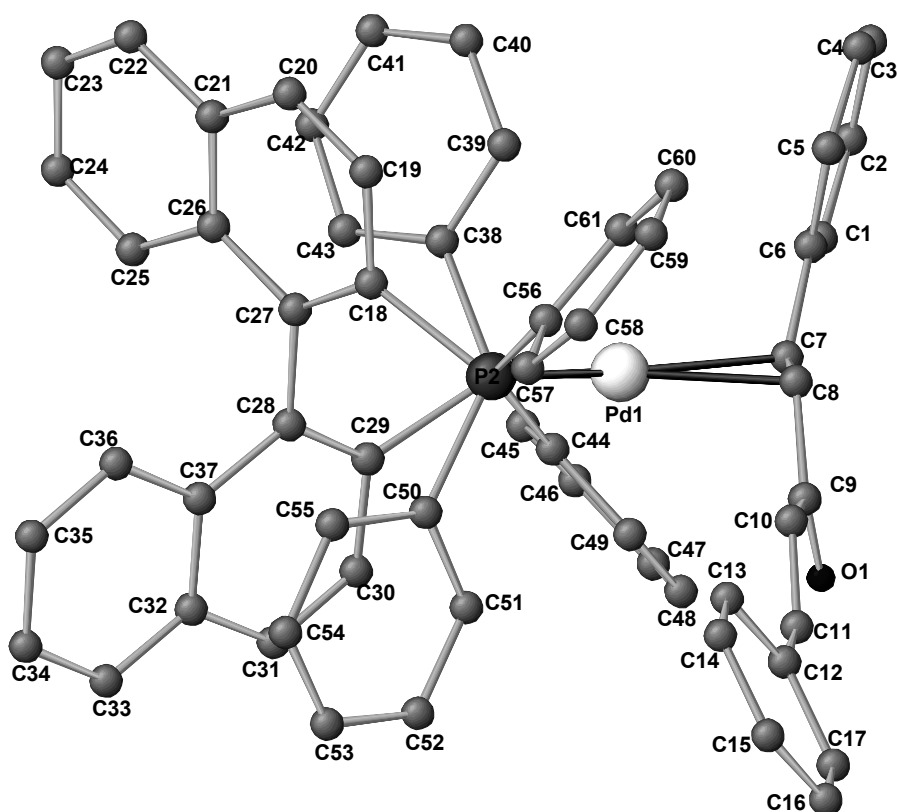


Abbildung 4: Ansicht der Molekülstruktur von **12b** im Kristall. Senkrechte Aufsicht auf die Verbindungsachse zwischen P^1 und P^2 .

Eine zweite Ebene k^2 , welche durch C^7 und C^8 sowie Pd^1 aufgespannt wird, schneidet k^1 in einem Winkel von 16.7° . Die Verdrehung der Koordinationsebenen k^1 und k^2 der beiden Liganden ergibt eine tetraedrisch verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Das Molekül kann mit den stereochemischen Descriptoren axialer Chiralität (skew line) beschrieben werden.⁴⁰ Es handelt sich dabei um das Λ -Enantiomer. Wie bei **12a** beobachtet man auch hier eine durch die Rückbindung des Dba verursachte Bindungsaufweitung der koordinierenden C,C-Doppelbindung (C^7 - C^8) im Vergleich zu der nicht koordinierenden (C^{10} - C^{11}). Sie beträgt 0.055 \AA und ist damit um 0.035 \AA kleiner als diejenige in **12a**. Ursache hierfür ist die größere Raumerfüllung des Binap-Liganden, die zu sterischen Wechselwirkungen zwischen zwei seiner Phenylgruppen sowie den Phenylgruppen des Dba führen. Diese sterischen Wechselwirkungen bedingen eine im Vergleich zu **12a** stärkere tetraedrische Verzerrung der Koordinationsgeometrie des Zentralatoms.

Pd-P ¹	2.2853(18)	P ¹ -Pd-P ²	97.26(6)
Pd-P ²	2.3146(17)	P ¹ -Pd-C ⁷	107.02(19)
Pd-C ⁷	2.162(5)	P ² -Pd-C ⁸	118.39(17)
Pd-C ⁸	2.132(6)	C ⁷ -Pd-C ⁸	37.9(2)
C ⁷ -C ⁸	1.396(8)	$\varphi^1(\text{C}^6\text{-C}^7\text{-C}^8\text{-C}^9)$	168.5
C ¹⁰ -C ¹¹	1.341(8)	$\varphi^2(\text{C}^9\text{-C}^{10}\text{-C}^{11}\text{-C}^{12})$	179.3
$\Delta(\text{C}^7, \mathbf{k}^1)$	-0.12	$\Delta(\text{C}^8, \mathbf{k}^1)$	0.165

Tafel 2: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **12b**. \mathbf{k}^1 bezeichnet die durch Pd¹, P¹ und P² aufgespannte Ebene, Δ die Abstände der jeweiligen Atome dazu. Standardabweichung in Klammern.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **12b** zeigt ebenso wie bei **12a** ein AB-Spinsystem mit einer Kopplungskonstante ²J(P,P) von 10.9 Hz; andere Isomere werden selbst bei erhöhter Temperatur (+50°C) nicht beobachtet. Die Koordination von Dba verläuft aufgrund der sterischen Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen des Binap diastereoselektiv und zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus. Die olefinischen Protonen der koordinierenden C,C-Doppelbindung resonieren im ¹H-NMR-Spektrum, im Gegensatz zu denen der nicht koordinierenden C,C-Doppelbindung, hochfeldverschoben. Die Verschiebungsdifferenz beträgt bei dem Proton in α -Stellung zum Carbonylkohlenstoff 1.4 ppm, die des Protons in β -Stellung 1.6 ppm. Analog hierzu beobachtet man im IR-Spektrum, im Vergleich zu unkoordiniertem Dba, eine Verschiebung der Absorption der C,O- sowie der C,C-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen hin. Diese beträgt 14 cm⁻¹ (C,O) respektive 32 cm⁻¹ (C,C).³⁹ Im Vergleich zu **12a** ist die Verschiebung der C,C-Valenzschwingung um 5 cm⁻¹ geringer, was im Einklang mit der röntgenographisch beobachteten geringeren Bindungsaufweitung der C,C-Doppelbindung C⁷-C⁸ in **12b** ist.

Die strukturellen, sowie spektroskopischen Daten weisen auf eine stabile Koordination des Dba an das Palladiumzentrum hin. Dies bestätigt die experimentellen Beobachtungen, wonach eine oxidative Kupplung von Butadien nicht an Bis(phosphan)- η^2 -Dba-Palladium(II)-Komplexen stattfinden kann, da Butadien das Dba nicht aus dem Komplex zu verdrängen vermag. Die Dba-Verbindungen **12a** und **12b** eignen sich daher nicht für die Darstellung von Bis(phosphan)- η^1, η^1 -Octadiediyllpalladium(II)-Verbindungen **14a**.

2.1.1 Darstellung und Molekülstruktur von Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18a**

Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18a** wird durch Umsetzen von Bis(η^3 -allyl)di- μ -chloro-dipalladium(II) mit Allylmagnesiumchlorid bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ analog der in der Literatur beschriebenen Weise dargestellt. Für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle von **18a** können durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Butadien und Thf, bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden (Abbildung 5). **18a** kristallisiert in Form gelber Kristallnadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2(1)/c (No. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tafel 18). Das Palladiumatom ist auf einem Inversionszentrum lokalisiert.

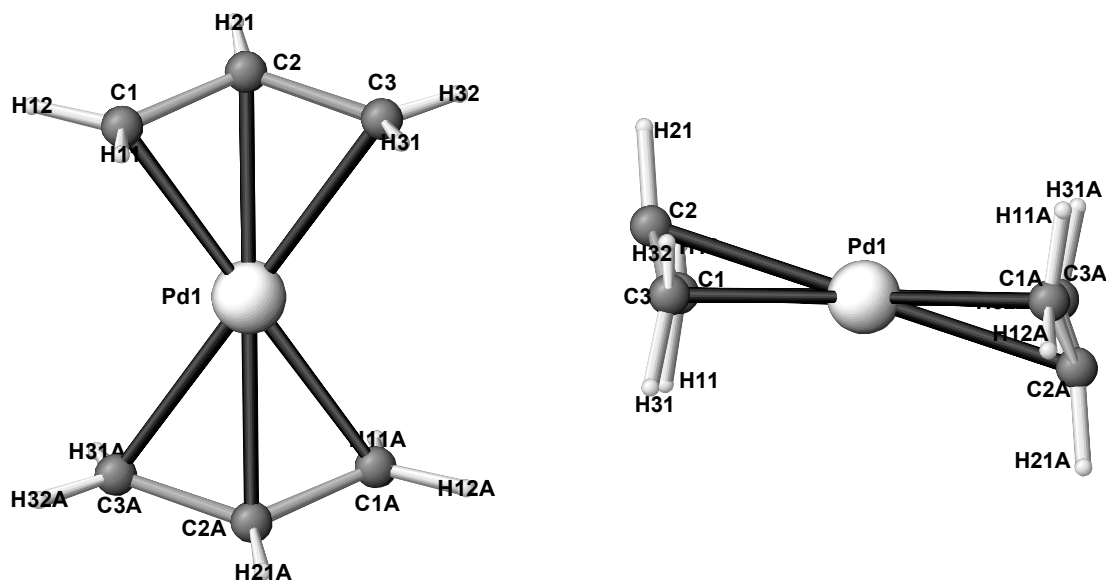


Abbildung 5: Ansicht der Molekülstruktur von **18a** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert.

Die jeweils von den drei terminalen Kohlenstoffatomen der unabhängigen η^3 -Allyl-Gruppe (C^1 u. C^3) und dem Palladiumatom aufgespannten Ebene weist zu der von der Allyl-Gruppen aufgespannten Ebene einen Winkel von 109.6° auf. Die Abstände des Palladiumatoms zu dem mittleren Kohlenstoffatom der η^3 -Allyl-Gruppe C^2 ist mit $2.133(2)\text{ \AA}$ um 0.0476 \AA kürzer als die Abstände zu den terminalen Kohlenstoffatomen C^1 und C^3 , die mit $2.181(2)\text{ \AA}$ äquidistant sind. Sie liegen aber im Bereich des analogen Bis(η^3 -2-methylallyl)palladium(II) **18b**.⁴¹ Der Winkel C^1 - C^2 - C^3 beträgt 121.8° , was in guter Übereinstimmung mit dem für eine sp^2 -

Hybridisierung erwarteten Wert von 120° ist. Bezogen auf die jeweils von den drei Allyl-Kohlenstoffatomen aufgespannte Ebene sind die Exo-Wasserstoffatome sämtlich zum Palladium-Zentrum hingeneigt, wohingegen die Endo-Wasserstoffatome vom Palladium-Zentrum fortweisen, was im Gegensatz zur Lage der Wasserstoffatome im analogen **18b** steht, bei welcher sämtliche Wasserstoffatome zum Palladium-Zentrum hingeneigt sind und nur der Methylsubstituent von diesem fortweist.⁴¹ Die C,C-Abstände von 1.36 Å bis 1.46 Å liegen ebenfalls im Bereich der zitierten Bis(η^3 -2-methylallyl)palladium(II)-Verbindung.

Pd-C ¹	2.181(2)	C ¹ -C ² -C ³	121.8(2)
Pd-C ²	2.1334(19)	C ¹ -Pd-C ³	68.25(9)
Pd-C ³	2.181(2)	Pd-SP(C ¹ ,C ³)-C ²	109.6
C ¹ -C ²	1.407(3)	C ² -C ³	1.394(3)

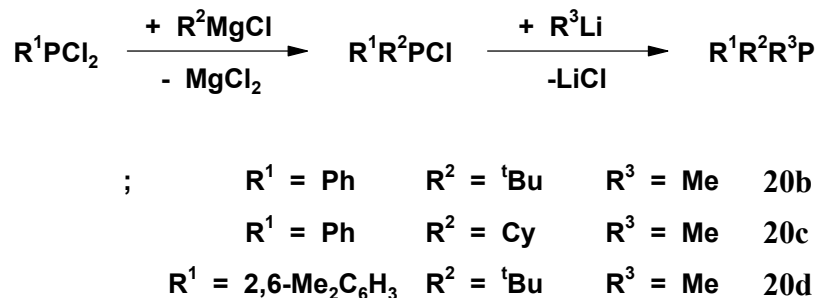
Tafel 3: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **18a**. Standardabweichung in Klammern.

In Lösung liegen hingegen zwei Isomere trans (Allyl-Gruppen in gestaffelter Anordnung zueinander) und cis (Allyl-Gruppen ekliptisch) in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis trans:cis zueinander vor.⁴² Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen.^{42,43}

2.1.2 Synthese und Eigenschaften der Phosphanliganden des Horner-Typs

Zur Identifizierung der stereochemischen Abläufe bei der Reaktionsabfolge im Katalysekreislauf (Schema 7) werden einzählige Phosphanliganden mit drei unterschiedlichen Substituenten am Phosphor, sogenannte Hornerphosphate, im Sinne einer chiralen Sonde verwendet.⁴⁴ Die Darstellung dieser Phosphanliganden erfolgt analog zur Literatur in zwei Syntheseschritten.⁴⁵ Ausgehend von einem Aryldichlorphosphan werden die beiden weiteren Substituenten nacheinander über nucleophile Substitutionen durch Kryptobasen am Phosphor eingeführt (Schema 13), wobei Zweifachsubstitutionen weitgehend dadurch vermieden werden, daß im ersten Substitutionsschritt eine Grignard-Reagenz und nachfolgend das reaktivere Methyllithium eingesetzt wird. Zur Steigerung der Ausbeuten werden die bei der ersten Synthesestufe anfallenden Rohprodukte nicht, wie in der Literatur

beschrieben, isoliert und destillativ aufgearbeitet, sondern lediglich von dem bei der Reaktion entstehenden Feststoff durch Filtration gereinigt. Nach dieser Methode werden drei verschiedene Phosphanliganden **20b-d** (Schema 13) in Ausbeuten von 61% (**20c**) bis 72% (**20b**) hergestellt, wovon **20b** literaturbekannt ist.⁴⁵

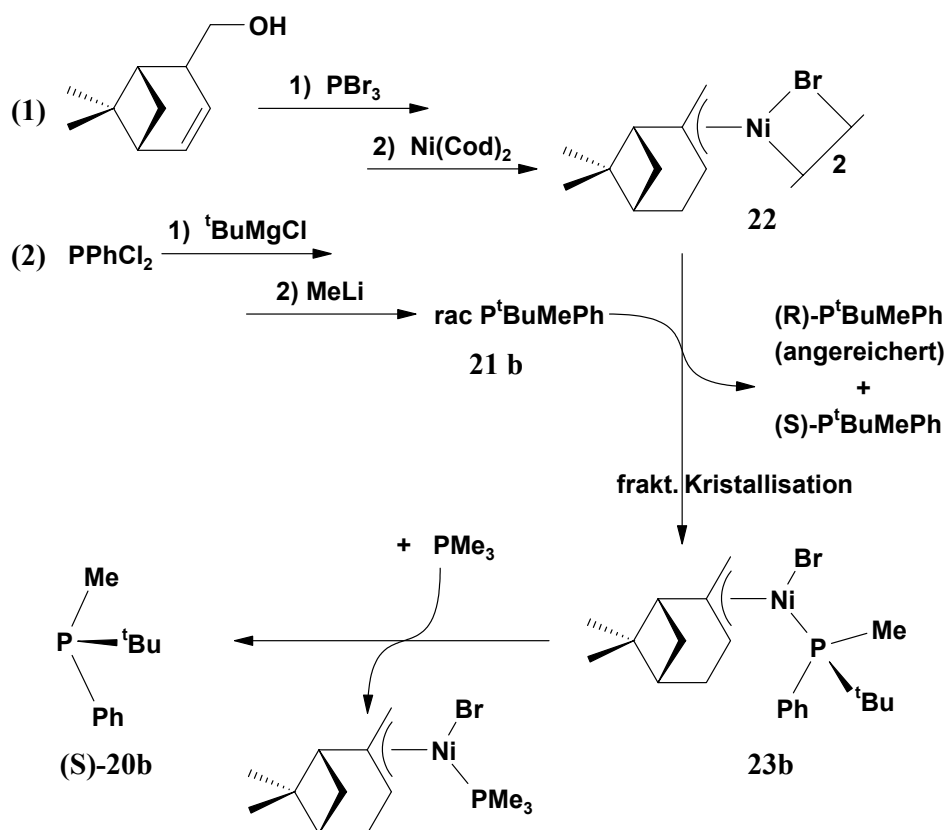


Schema 13: Reaktionsschema zur Darstellung der Phosphane des Horner-Typs **20b-d**.

Die spektroskopischen Daten von **20b** und **20d**, die sich nur durch einen Austausch der ortho-Wasserstoffatome des Phenylsubstituenten gegen Methylgruppen unterscheiden, sind sehr ähnlich. So unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Resonanzen von **20b** mit -13.5 ppm und **20d** mit -12.0 ppm nur geringfügig, weichen jedoch um etwa 10 ppm von jener von **20c** mit -23.1 ppm ab. ^1H -NMR-spektroskopisch findet man isochrone Resonanzen für die beiden ortho-Protonen der Phenylsubstituenten in **20b** und **20c**, sowie für die Resonanzen der sechs ortho-Methylprotonen des Dimethylphenylsubstituenten in **13d**, wie auch für die Resonanzen aller t Butylprotonen. Hieraus leitet sich für die Phosphane **20b-d** eine ungehinderte Rotation um die jeweilige Bindung des Substituenten zum Phosphor ab, die auch bei den sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ph bzw. $2,6\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, sowie ^tBu bzw. Cy) bis zu einer Temperatur von -90°C erhalten bleibt.

2.1.3 Trennung von PMe^tBuPh **20b** in seine Enantiomere

Der hier gewählte Syntheseweg wurde bereits in den siebziger Jahren von G.Schenker im Arbeitskreis von G. Wilke erarbeitet (Schema 14).^{45,46}



Schema 14: Alle zur Darstellung Enantiomeren-reinem (S)-**20b** nach der Methode von Behrens nötigen Syntheseschritte.

Hierbei werden zwei Äquivalente des Enantiomergemisches von **20b** mit einem halben Äquivalent (zwei Äquivalente Phosphan bezogen auf Nickel) des chiralen zweikernigen Komplexes $\eta^3\text{-}(+)\text{-}(1R,5R)\text{-Pinenylnickelbromid } \mathbf{22}$ umgesetzt (Schema 14), welcher durch eine zweistufige Synthese ausgehend von (-)-Myrthenol leicht zugänglich ist. Es bildet sich selektiv nur ein Phosphanaddukt **23**, welches durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann. Substitution des Phosphanliganden im Phosphanaddukt **23** mit im Überschuss eingesetzten Trimethylphosphan setzt das nunmehr Enantiomeren angereicherte **20b** frei, welches nach destillativer Aufarbeitung mit hohem Enantiomerenüberschuß an (S)-**20b** isoliert werden kann. Allerdings gelingt die Enantiomerentrennung nur bei dem literaturbekannten Phosphan **20b**. Bei den Phosphanen **20c** und **20d** kristallisieren die entsprechenden Addukte **23c** und **23d** in keinem der untersuchten Lösungsmittel.

Von $\eta^3\text{-}(+)\text{-}(1R,5R)\text{-Pinenylnickelbromid } \mathbf{22}$ können durch Umkristallisieren aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden können (Abbildung 6 und Abbildung 7).

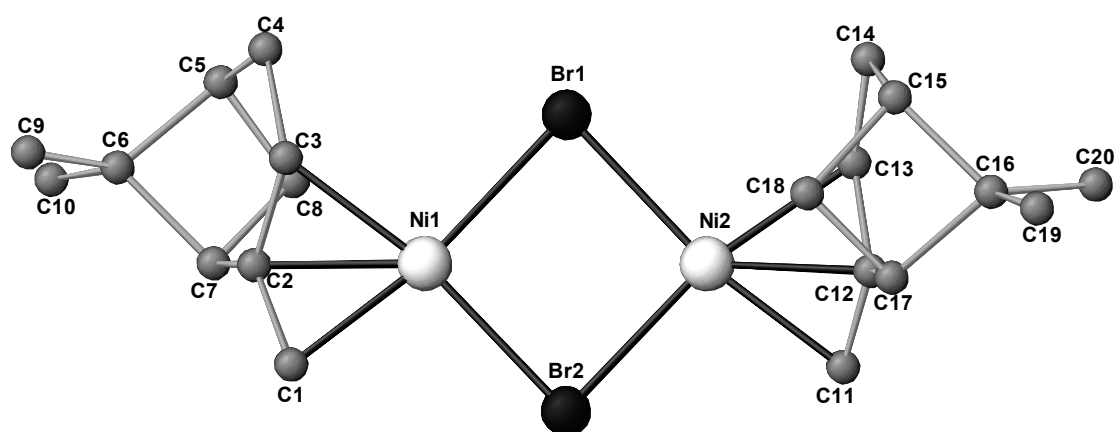


Abbildung 6: Ansicht der Molekülstruktur von **22** im Kristall. Aufsicht auf die von $C^1, C^3, Ni^1, Ni^2, C^{11}$ und C^{13} aufgespannte Koordinationsebene k .

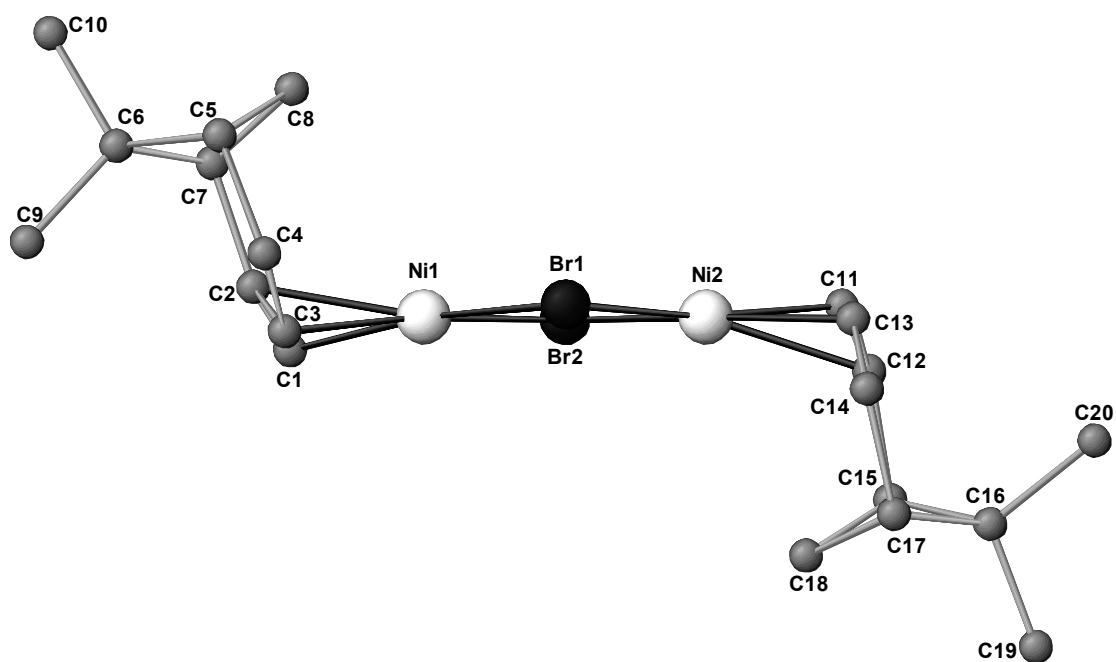


Abbildung 7: Ansicht der Molekülstruktur von **22** im Kristall. Aufsicht senkrecht zur Koordinationsebene k .

22 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe im chiralen Kristallsystem $P2(1)$ (No. 4) mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die beiden η^3 -Allylgruppen der Pinenylliganden sind bezüglich der Verbindungsachse Ni^1-Ni^2 trans zueinander angeordnet. Die Methylgruppen an den Brückenatomen C^6 und C^{16} weisen hierbei jeweils vom Molekülzentrum weg, während die weniger sterisch anspruchsvollen Brückenatome C^8 und C^{18} jeweils auf das Molekülzentrum hin ausgerichtet sind (Abbildung 7). $Ni^1, C^1, C^3, Br^1, Br^2$

und Ni²,C¹¹,C¹³,Br¹,Br² spannen jeweils mit einer Standardabweichung von 0.084 Å und 0.118 Å die besten Ebenen **k**¹ und **k**² auf (Tafel 4), woraus sich für beide Nickelzentren jeweils eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung ergibt. Die beiden Koordinationsebenen **k**¹ und **k**² stehen in einem Winkel von 170.1° zueinander (Abbildung 7). Die durch die η³-Allylgruppen aufgespannten Ebenen schneiden die Koordinationsebenen der beiden Nickelzentren **k**¹ und **k**² mit unterschiedlichen Winkeln von 109.6° und 117.1°. Die Molekülsymmetrie im Kristall läßt sich daher als verzerrt C₂ beschreiben.

NMR-spektroskopisch beobachtet man in Lösung jedoch bei 25°C ein Gleichgewicht zwischen der trans- und einer cis-Anordnung der η³-Allylgruppen zueinander. Auch in der cis-Anordnung bleibt die Orientierung der unterschiedlich substituierten Brückenatome C⁶ und C⁸ sowie C¹⁶ und C¹⁸ relativ zum jeweiligen Nickelzentrum erhalten, wodurch sich die lokale Symmetrie der beider Nickelzentren nicht ändert. Eine cis- oder trans-Anordnung der beiden Allyleinheiten hat daher keinen Einfluß auf die Diastereoselektivität der Phosphanadduktbildung, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.⁴⁵

Ni ¹ -C ¹	1.964(7)	C ¹ -Ni ¹ -C ³	73.5(3)
Ni ¹ -C ²	2.000(6)	C ¹ -Ni ¹ -Br ²	96.70(19)
Ni ¹ -C ³	2.031(6)	C ³ -Ni ¹ -Br ¹	96.6(2)
C ¹ -C ²	1.399(9)	Br ¹ -Ni ¹ -Br ²	92.59(4)
C ² -C ³	1.414(10)	SP(k ¹)- SP(C ¹ ,C ³)-C ²	109.6
Ni ¹ -Br ¹	2.3742(11)	σ k ¹	0.0836
Ni ¹ -Br ²	2.3631(10)	SP(k ¹)-SP(Br ¹ ,Br ²)-SP(k ²)	170.1
Ni ² -C ¹¹	1.987(6)	C ¹¹ -Ni ² -C ¹³	72.1(3)
Ni ² -C ¹²	1.987(6)	C ¹¹ -Ni ² -Br ²	92.59(4)
Ni ² -C ¹³	2.063(6)	C ¹³ -Ni ² -Br ¹	98.73(16)
C ¹¹ -C ¹²	1.412(9)	Br ¹ -Ni ² -Br ²	92.93(4)
C ¹² -C ¹³	1.376(9)	SP(k ²)-SP(C ¹¹ ,C ¹³)-C ¹²	117.1
Ni ² -Br ¹	2.3662(10)	σ k ²	0.1178
Ni ² -Br ²	2.3575(11)	C ² -SP(C ¹ ,C ³)-SP(C ¹¹ ,C ¹³)-C ¹²	170.1

Tafel 4: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **22**. **k**¹ und **k**² sind die von Ni¹,C¹,C³,Br¹,Br² bzw. Ni²,C¹¹,C¹³,Br¹,Br² aufgespannten besten Ebenen.SP bezeichnet den Schwerpunkt der angegebenen Atome. Standardabweichung in Klammern.

Der Umsatz von rac **20b** mit **22** führt mit einer Ausbeute von 56 % (bezogen auf Nickel) zum literaturbekannten Phosphanaddukt **23b** (Schema 14), welches in Form roter Kristallquader abgetrennt und dessen absolute Konfiguration durch Vergleich der röntgenographisch bestimmten und den aus der Literatur bekannten Zellparameter determiniert wird.⁴⁵ Da durch die fraktionierte Kristallisation zunächst ausschließlich (S)-PMe^tBuPh^{III} in Form seines Adduktes **23** aus der Mutterlauge entfernt wird, erhöht sich dementsprechend der Anteil des (R)-Enantiomers. Beim nochmaligen Einengen der Mutterlauge und erneuter ungefähr sechs Wochen währender Kristallisation bei -30 °C werden mit einer Ausbeute von 13% (bezogen auf Nickel) violette Kristallquader isoliert, bei denen es sich um den Bis(phosphan)nickel(II)-dibromid-Komplex **24** ausschließlich des (R)-Enantiomers von **20b** handelt. **24** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe P2(1)2(1)2(1) (No. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 8).

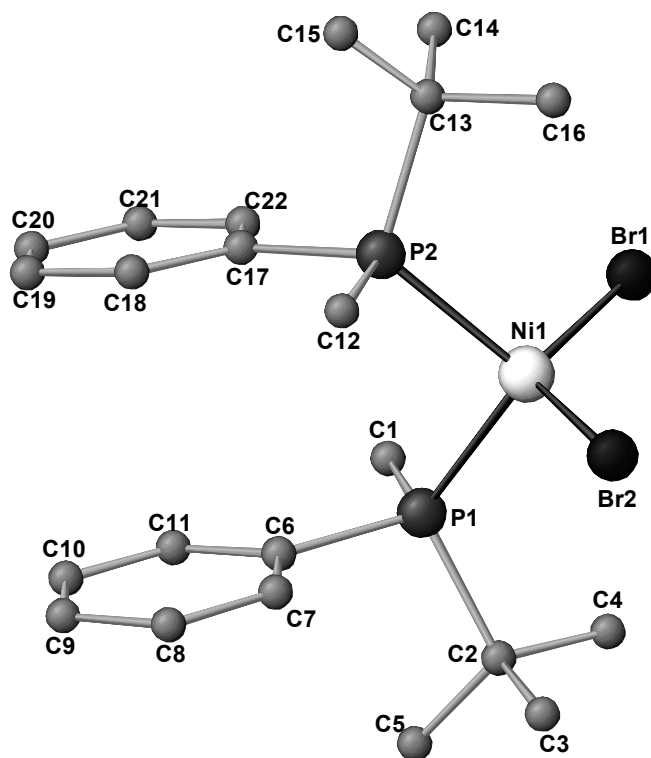


Abbildung 8: Ansicht der Molekülstruktur von **24** im Kristall.

^{III} Der stereochemische Descriptor (R) oder (S) für die chiralen Phosphane bezieht sich auch nach deren Koordination an ein Übergangsmetall auf denjenigen des unkoordinierten Phosphans. Nach der CIP-Regel würde sich durch die Koordination der Descriptor jeweils ändern, obwohl die Konfiguration der übrigen Phosphorsubstituenten relativ zueinander gleich bleibt.

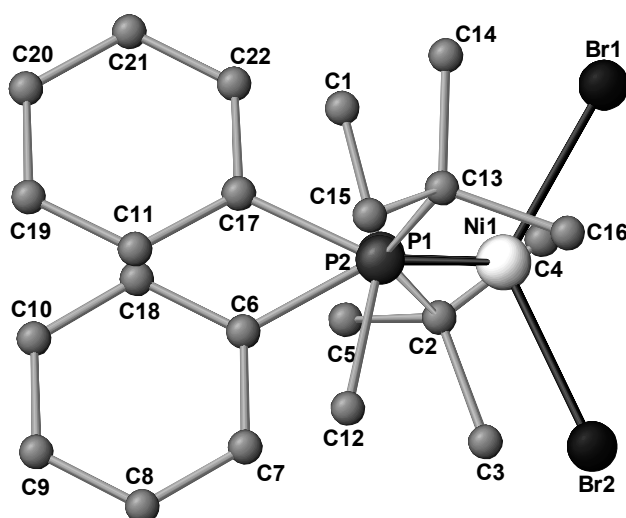


Abbildung 9: Ansicht der Molekülstruktur von **24** im Kristall. Aufsicht auf die Achse P¹-P².

Die Winkel zwischen dem Zentralatom Ni¹ und den Bromidliganden Br¹ und Br² ist mit 125.1° erheblich größer als der entsprechende Winkel P¹-Ni¹-P² mit 104.9° (Tafel 5), was auf die stärkere elektrostatische Abstoßung der beiden Bromidliganden untereinander zurückzuführen ist. Der Winkel zwischen den durch Ni¹, Br¹ und Br² einerseits und Ni¹, P¹ und P² andererseits aufgespannten Ebenen beträgt 74.1°, wodurch sich eine verzerrt tetraedrische Koordinationssymmetrie für das Nickelatom in **24** ergibt. Wegen der P-chiralen Phospangruppen besitzt das Molekül insgesamt C₂-Symmetrie, was auch in den wechselseitig sehr ähnlichen Bindungswinkeln zwischen P¹-Ni¹-Br¹ von 100.27(3)° und P²-Ni¹-Br² von 99.48(3)° oder P¹-Ni¹-Br² und P²-Ni¹-Br¹ von 113.47(3)° bzw. 112.52(3)° zum Ausdruck kommt.

Ni ¹ -P ¹	2.3193(11)	Br ¹ -Ni ¹ -Br ²	125.09(3)
Ni ¹ -P ²	2.3226(11)	P ¹ -Ni ¹ -P ²	104.86(4)
Ni ¹ -Br ¹	2.3515(7)	P ¹ -Ni ¹ -Br ¹	100.27(3)
Ni ¹ -Br ²	2.3653(7)	P ¹ -Ni ¹ -Br ²	113.47(3)
P ² -Ni ¹ -Br ¹	112.52(3)	P ² -Ni ¹ -Br ²	99.48(3)

Tafel 5: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **24**. Standardabweichung in Klammern.

Es liegt mit **24** ein tetraedrisch koordinierter d^8 -Komplex vor, der formal zwei ungepaarte Elektronen aufweist. Dies erklärt den Befund, daß für **24** keine interpretierbaren NMR-spektroskopischen Signale erhalten werden können.

Auf die Darstellung des Enantiomeren-reinen Phosphans (R)-P aus **24** wird aufgrund der nur geringen Ausbeute (13% d. Th.) verzichtet. Grundsätzlich ist diese aber analog der oben beschriebenen Methode durch Ligandensubstitution an **24** durch im Überschüß eingesetztes Trimethylphosphan möglich, wie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Die Synthese von **24** stellt daher eine interessante Ergänzung zu der von Wilke erarbeiteten Methode der Enantiomerentrennung von Phosphanen des Horner-Typs dar, bei welcher das nicht kristallisierende Phosphan nur in Enantiomeren-angereicherter Form isoliert werden kann.

2.2 Untersuchungen zur Existenz von Octadiendiylpalladium(II) als Zwischenstufe der katalytischen Bildung von **1**

Formal ergibt das Kupplungsprodukt zweier Butadienmoleküle am Palladiumrumpf Octadiendiylpalladium(II) [η^3, η^3 -C₈H₁₂Pd(II)] **19** (Schema 15). Im Katalysemechanismus (Schema 7) entspricht diese Verbindung **13**, ohne Phosphanliganden. Als mögliche Zwischenverbindung wird **13** auch im Zusammenhang mit der Telomerisierung von Butadien und Alkoholen diskutiert, seine freie Existenz konnte aber bislang nicht nachgewiesen werden.^{47,48,49,50} Auch die analoge Nickelverbindung [Ni(C₈H₁₂)] wird von Wilke als Zwischenstufe bei der katalytischen Cyclotrimerisierung des Butadiens zu Cyclododecatrien postuliert.⁵¹

2.2.1 Darstellung und Nachweis

Die Umsetzung von Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18** mit im großen Überschuß vorliegenden Butadien in Thf führt je nach Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten (Schema 15). Wird die Reaktion bei Raumtemperatur in Anwesenheit monodentater Phosphanliganden durchgeführt, führt sie innerhalb einer Woche ausschließlich zur Bildung von Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Verbindungen des Typs **13** (Schema 7).^{IV} Führt man die analoge Umsetzung von **18** jedoch in Abwesenheit von Phosphanliganden durch, so erhält man bereits bei tiefer Temperatur (-20 °C) und kürzerer Reaktionszeit (zwei Tage) das bereits in der Literatur beschriebene Dodecatriendiylpalladium(II) [$(\eta^3, \eta^3$ -C₁₂H₁₈)Pd(II)] **20**, welches das Kupplungsprodukt dreier Butadienmoleküle ist.⁵² Bei Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen ändert sich jedoch der Reaktionsablauf: Im Reaktionsgemisch lassen

^{IV} Die entsprechenden Trimethylphosphan-, Triisopropylphosphan-, Tricyclohexylphosphan-, Tri(dimethylamino)phosphan-Derivate sind seit Beginn der achziger Jahre auf diesem Wege präparativ zugänglich und vollständig, im Falle von Trimethylphosphanoctadiendiylpalladium(II) (**13a**) einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse, charakterisiert.^{32,54}

sich massenspektrometrisch Ionen mit einer für Palladium typischen Isotopenverteilung nachweisen (Abbildung 10). Die für die Summenformel $C_8H_{12}Pd$ berechnete Isotopenverteilung stimmt mit der experimentell im Bereich von 211 u - 220 u gefundenen gut überein.

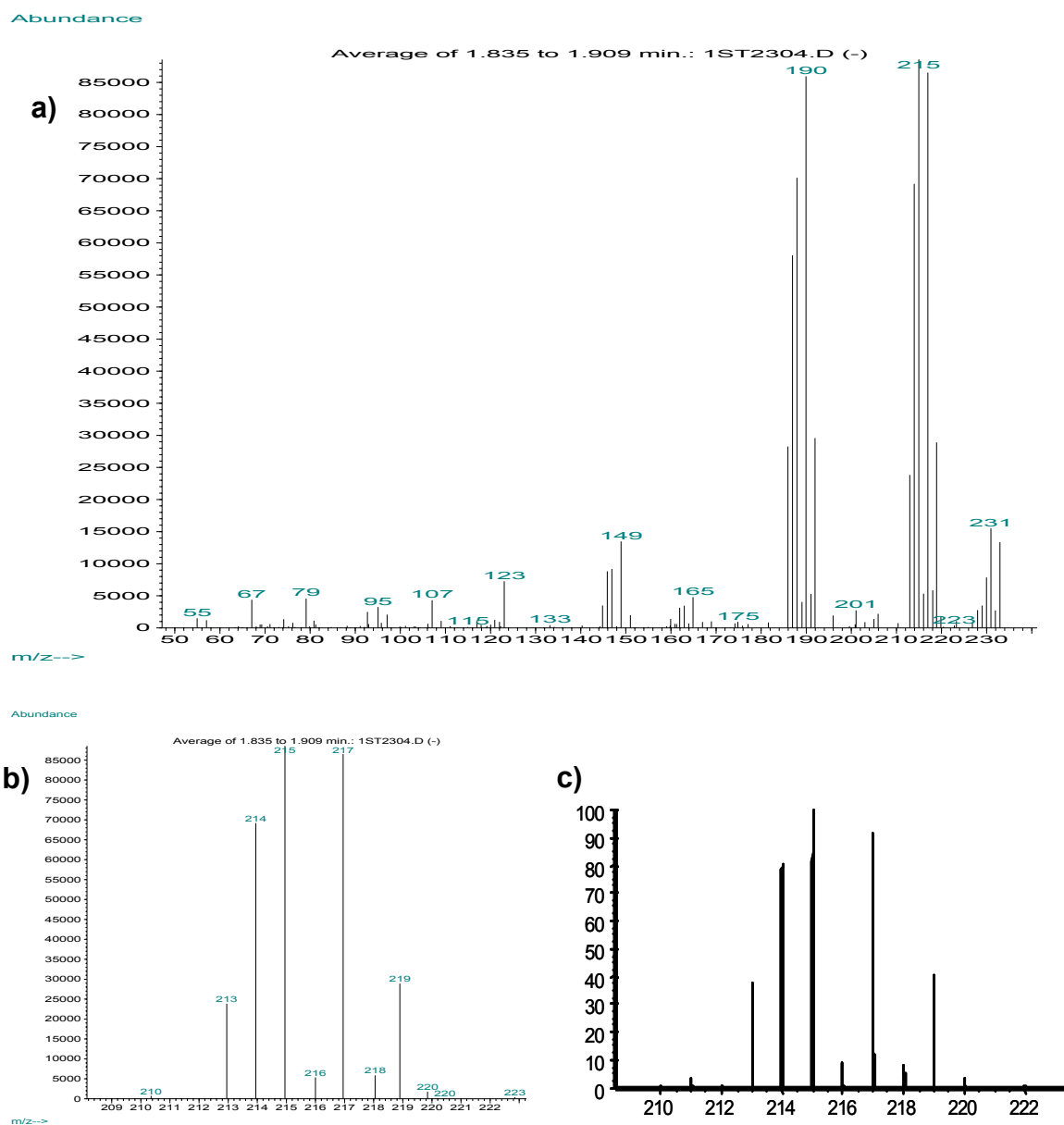
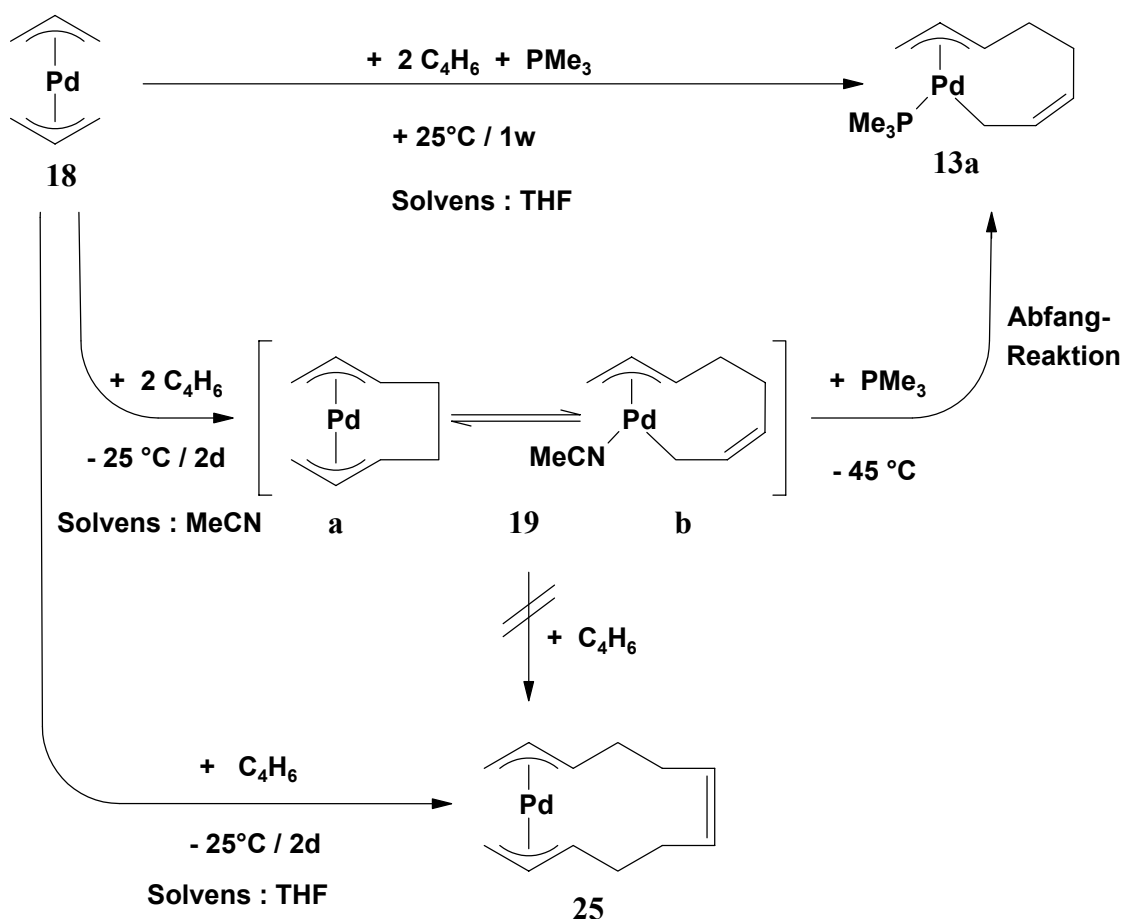


Abbildung 10: **a)** ESI-Spektrum der Reaktionslösung von **19** in CH_3CN . Eluent: MeOH, Fragmentorspannung : 50 V. **b)** Vergrößerung des Bereich von 208 u bis 225 u. **c)** Berechnete Isotopenverteilung für $M^+ + H$.

Formal entspricht das der Summe der Masse zweier Butadienmoleküle und eines Palladiumatoms. Eine Isolierung und weitere Charakterisierung von **19** gelingt aufgrund der hohen Reaktivität nicht: Die mit Butadienüberschuß in Acetonitril hergestellte Lösung ist bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ etwa zwei Tagen stabil. Daraufhin scheidet sich in zunehmendem Maße elementares

Palladium ab. Der Hauptbestandteil des verbleibenden Reaktionsgemisches besteht aus Vinylcyclohexen. **19** kann jedoch in einer Abfangreaktion selbst bei niedriger Temperatur ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit Trimethylphosphan quantitativ zum literaturbekannten Trimethylphosphan η^1, η^3 -octadiendiylpalladium(II) (**13a**) umgesetzt werden (Schema 15).



Schema 15: Direkte – und zweistufige Synthese von $[(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pd}(\text{II})]$ **13a**.

Daß die Abfangreaktion unmittelbar und vollständig abläuft, ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Kupplung zweier Butadienmoleküle zur Octadiendiylkette in **19** bereits vor Zugabe des Trimethylphosphans erfolgt sein mußte. Beide Syntheserouten zu **13a** unterscheiden sich je nach An- oder Abwesenheit von Phosphanen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich. Die zweistufige Synthese, bei der Trimethylphosphan erst nach der Kupplungsreaktion zugegeben wird, ist selbst bei einer Differenz der Reaktionstemperaturen von 50 K wesentlich schneller. Dies ist ein wichtiges Indiz dafür, daß das primäre Kupplungsprodukt ein „Phosphan-freier“ Octadiendiylpalladium(II)-Komplex **19** ist. Darüber

hinaus scheint die Anwesenheit von Phosphanen im Gegenteil die Kupplungsreaktion zu inhibieren.

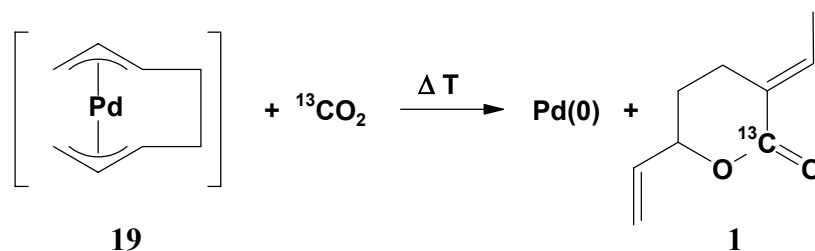
Ob es sich bei **19** um eine „nackte“ (**19a** s. Schema 15) oder analog der Phosphan-stabilisierten Form **13a** um eine Acetonitril-stabilisierte Form von Octadiendiylpalladium(II) (**19b**) handelt oder ob beide Formen in einem chemischen Gleichgewicht miteinander vorliegen, kann auf experimentellem Wege allein nicht geklärt werden. Augenfällig ist jedoch die fehlende Reaktivität sowohl der „Phosphan-freien“ **19** als auch der „Phosphan-haltigen“ Octadiendiylspezies **13a** gegenüber einem weiteren Butadieneinschub unter Weiterreaktion zu η^3, η^3 -Dodecatriendiylpalladium(II) **25**. In letzterem Fall ist dies auf die Blockierung einer zur Koordination eines weiteren Moleküls Butadien nötigen freien Koordinationsstelle durch den Phosphanliganden zurückzuführen. Das deutlich weniger Lewis-basische Acetonitril ist ein vergleichsweise schwächerer σ -Donor als Trimethylphosphan, allerdings liegt es als Solvens in einem sehr großen Überschuß vor. Ein weiterer Hinweis auf die stabilisierende Rolle von Acetonitril ist auch in der zunehmenden Instabilität von **19** zu sehen, sobald man das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen versucht. Selbst bei sehr tiefen Temperaturen ($T \leq -46$ °C, Sublimation des Acetonitrils im HV) zersetzt sich **19** bei abnehmender Acetonitrilkonzentration. Daher schließt im Weiteren die Bezeichnung Octadiendiylpalladium(II) ausdrücklich sowohl die Möglichkeit einer Bis(η^3)-**19a** als auch einer (η^1, η^3)-koordinierten, Acetonitril-stabilisierten Form **19b** mit ein (vgl. Kap.2.3.8.1).

2.2.2 Reaktivität gegenüber Kohlendioxid

In früheren Untersuchungen, die von A.Nauck und A.Elsagier in unserer Arbeitsgruppe ausgeführt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Palladium-katalysierte Cooligomerisierung von Butadien und Kohlendioxid auch in Abwesenheit von Phosphanliganden mit vergleichbar hohen Ausbeuten und Selektivitäten durchführbar ist.^{35,53}

In Erweiterung dieser Experimente setzen wir zur Überprüfung der Hypothese, daß **19** als Zwischenstufe im Katalysekreislauf durchlaufen wird, eine wie oben beschrieben hergestellte

Lösung von **19** bei 25 °C mit ^{13}C -angereichertem Kohlendioxid um (Schema 16) und verfolgen die Reaktion mittels „in situ“ NMR-Spektroskopie (Abbildung 11-Abbildung 13).^V



Schema 16: Umsetzung von $[(\eta^3, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pd}(\text{II})]$ **19** mit $^{13}\text{CO}_2$.

Abbildung 11 zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (25 °C) des Reaktionsgemisches unmittelbar nach der Zugabe von $^{13}\text{CO}_2$. Die Resonanzen bei 138.3 ppm und 117.9 ppm lassen sich dem Methin- respektive dem Methylenkohlenstoff des Butadiens zuordnen. Freies Kohlendioxid resoniert bei 125.3 ppm. Die Resonanz des Methylkohlenstoffes von Acetonitril liegt bei 1,5 ppm, die des Nitril-Kohlenstoffes wird bei 117.9 ppm von der Resonanz des Methylenkohlenstoffes des Butadiens überlagert.

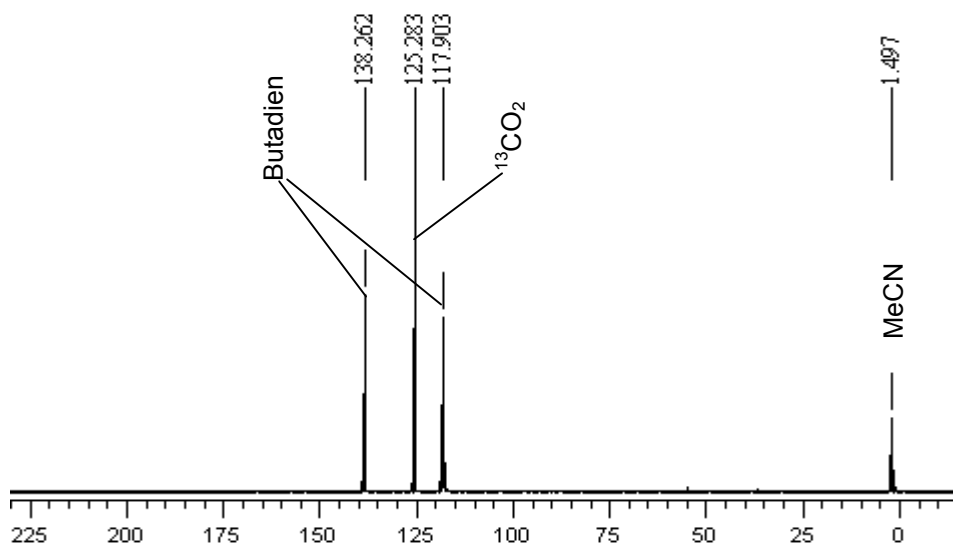


Abbildung 11: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (25 °C) des Reaktionsgemisches unmittelbar nach Zugabe von $^{13}\text{CO}_2$.

In Abbildung 12 ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Reaktionsgemisch nach fünf Tagen Reaktionszeit dargestellt. Im Spektrum wird keine der Resonanzen der Edukte mehr

^V Technische Details im Exp.-Teil Kap.4.4.3 und 4.4.5 Abbildung 48, sowie die dort zitierte Literatur.

beobachtet, wohingegen eine neue intensive, dem δ -Lacton **1** zuzuordnende Resonanz (Abbildung 12) bei 166.3 ppm (Carboxyl-Kohlenstoff C^1) beobachtet wird.¹⁶ Die weniger intensiven Resonanzen bei 173.9 ppm und 173.3 ppm weisen auf die Bildung der isomeren γ -Lactone **2** und **3** als Nebenprodukte der Reaktion hin.¹²

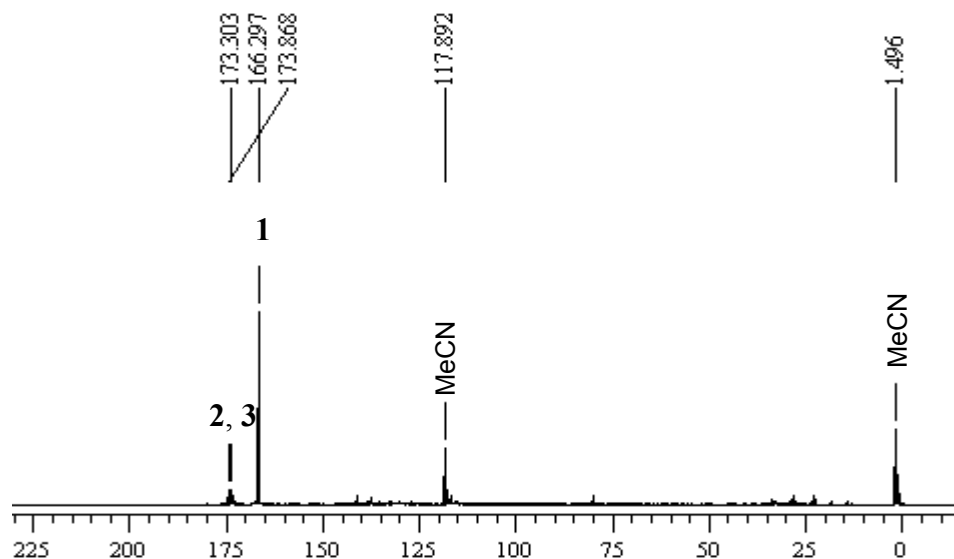


Abbildung 12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum (25 °C) des Reaktionsgemisches 5 Tage nach Zugabe von $^{13}\text{CO}_2$. Zugeordnete Resonanzen beziehen sich auf die Carboxyl-Kohlenstoff-Atome der Lactone **1-3**.

Die genaue Zuordnung sämtlicher ^{13}C -Resonanzen von **1** wird in Abbildung 13 dargestellt.

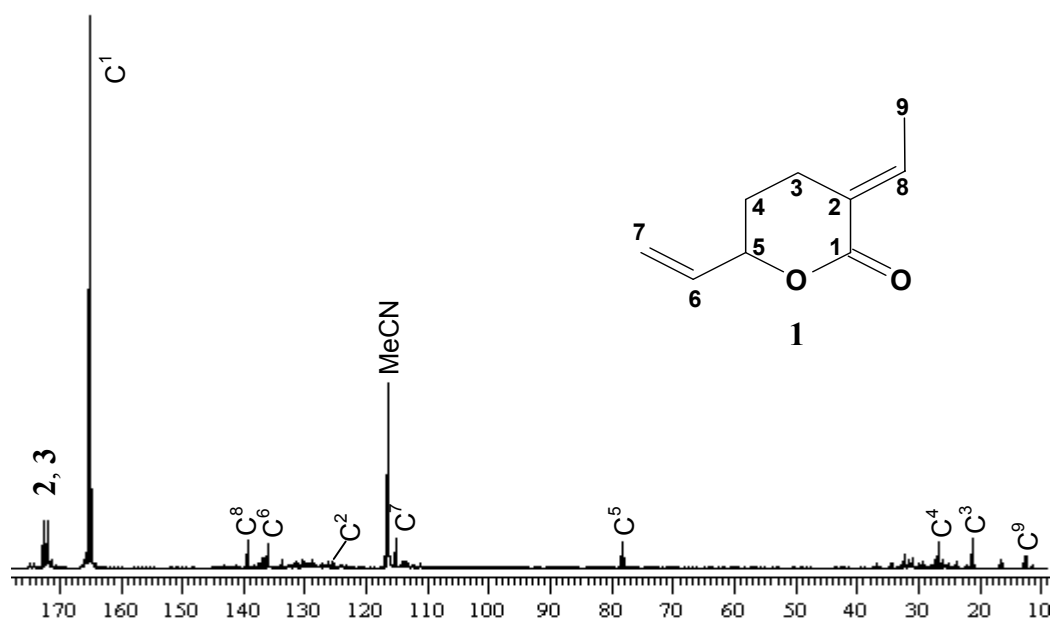


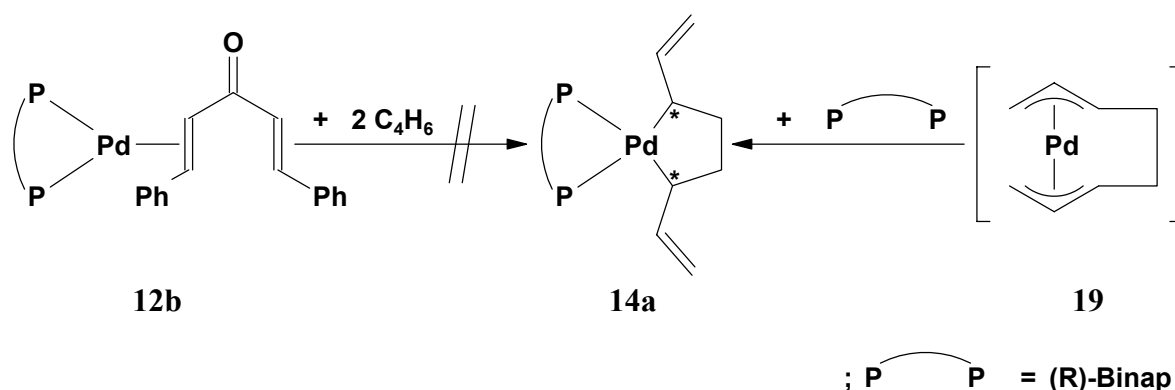
Abbildung 13: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung.

Die direkte Reaktion von **19** mit Kohlendioxid verläuft vergleichsweise langsam, aber sie kann in Konkurrenz zu dem über die Phosphanaddukte **13** führenden Reaktionskanal treten.

2.2.3 Untersuchung der stereochemischen Eigenschaften von Octadiendiylpalladium(II) **19**

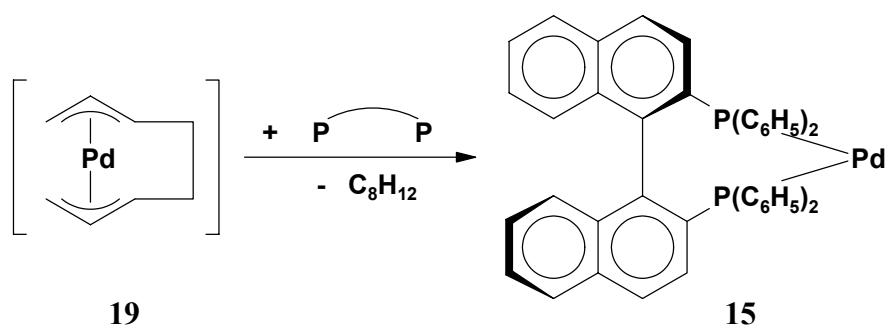
Da Octadiendiylpalladium(II) **19**, als Vorstufe des in Schritt **B** des Katalysemechanismus (Schema 7) entstehenden Phosphanadduktes **13**, bereits die erste im Katalysekreislauf auftauchende chirale Zwischenstufe sein könnte, ist die Untersuchung seiner stereochemischen Eigenschaften notwendig.

Die Untersuchungen hierzu werden in Erweiterung des in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Abfangexperimentes zunächst unter Verwendung des chiralen Bis(phosphan)liganden (R)-Binap ausgeführt. Da **19**, im Gegensatz zu **12b** (Kap. 2.1), bereits das Produkt einer oxidativen Kupplung zweier Butadienmoleküle ist, wird die Bildung des Palladacyclopentans **14a** erwartet (Schema 17). **14a** besitzt in den beiden Ringkohlenstoffatomen in α -Position zu den exocyclischen Vinylgruppen zwei Stereozentren, deren Konfiguration relativ zueinander durch (R)-Binap bestimmt werden könnte. Dadurch könnten Rückschlüsse auf die stereochemischen Eigenschaften von **19** gezogen werden.



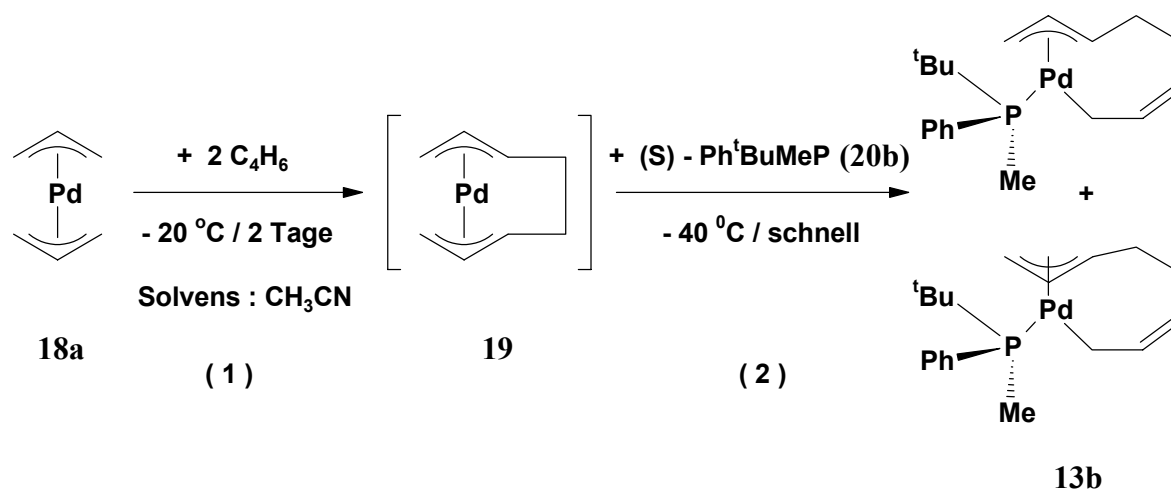
Schema 17: Erwartete Bildung eines Bis(phosphan)palladacyclopentans mit zwei Stereozentren bei der Abfangreaktion von **19** mit (R)-Binap.

Der erwartete Bis(phosphan)palladacyclopentan-Komplex **14a** wird auch bei sehr tiefen Temperaturen (-78°C) nicht isoliert: Aufgrund der großen Raumerfüllung von Binap entsteht **15** unter reduktiver Eliminierung von Octatrien (Schema 18). Dies ist im Einklang mit der in der Literatur beschriebenen Beobachtung, daß katalytische Umsetzungen mit sterisch anspruchsvollen Bis(phosphan)-Liganden zu einer geringen Selektivität bezüglich der δ -Lactonbildung führen.^{8,35}



Schema 18: **15** als Reaktionsprodukt der Abfangreaktion von **19** mit (R)-Binap.

Erfolgreich verlaufen hingegen analoge Abfangreaktionen mit chiralen monodentaten Phosphanen des Horner-Typs, deren Ergebnis am Beispiel der Umsetzung mit Enantiomerenreinen (S)-P(C₆H₅)(^tC₄H₉)(CH₃) (**S**)-**20b** diskutiert wird (Schema 19).



Schema 19: Abfangreaktion von **19** mit **P4** unter Bildung zweier diastereomerer Phosphanaddukte **13b**.

Die Reaktion verläuft wie bereits die Umsetzung mit Trimethylphosphan spontan und weitgehend vollständig. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 14) des Produktgemisches lassen sich zwei Resonanzen bei 45,80 ppm und 44,36 ppm im Verhältnis von etwa 1:1 beobachten.

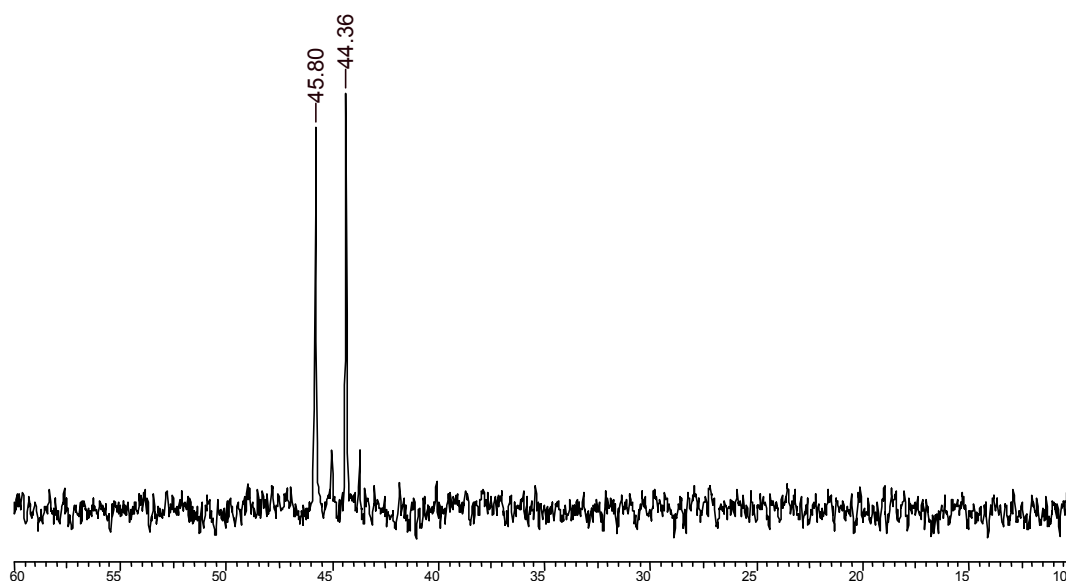


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches unmittelbar nach Zugabe von (S)-**20b**.

Dies weist auf das Vorliegen von mindestens zwei unterschiedlichen Reaktionsprodukten hin. Eine Erklärung hierfür ist, daß durch die Koordination des chiralen Phosphanliganden an ein bereits chirales Molekül, welches in zwei enantiomeren Formen vorliegt, zwei Diastereomere entstehen. Da in **19** nur die Octadiendiylkette an das Palladiumzentrum koordiniert, muß deren Konfiguration chiral sein. Der chirale Phosphanligand löst die beiden enantiomeren Konfigurationen der Octadiendiylkette im Sinne einer chiralen Sonde durch die Bildung diastereomerer Reaktionsprodukte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch auf.

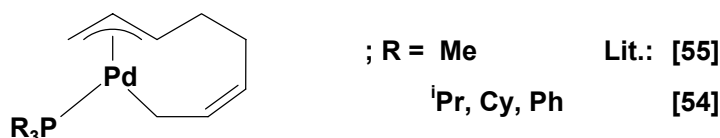
Im Vergleich hierzu sind die Produkte der Abfangreaktion mit dem achiralen Trimethylphosphan zueinander enantiomer, die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der beiden Stereoisomere sind daher isochron.

Für eine enantioselektive Reaktionsführung zur Bildung von **1** haben die stereochemischen Eigenschaften von **19** weitreichende Konsequenzen, da sowohl die Bildung, wie die Weiterreaktion von **19** mit Kohlendioxid auch in Abwesenheit chiraler Phosphanliganden ablaufen kann. Eine stereochemische Kontrolle bei der Bildung von **19** kann daher nicht ausgeübt werden.

2.3 Stereochemie und Reaktivität der Phosphan-Addukte von Octadiendiylpalladium(II) **19**

2.3.1 Addukte achiraler Phosphane

Wesentliche Beiträge zur Aufklärung des literaturbekannten Katalysemechanismus wurden in den achtziger Jahren in den Arbeitsgruppen von Wilke und Jolly erarbeitet. Dabei wurden zu den im Katalysemechanismus (Schema 7) im Reaktionsschritt **B** gebildeten Zwischenstufen **13** (Schema 20) analoge Komplexe in stöchiometrischen Reaktionen synthetisiert und charakterisiert, sowie deren chemische Reaktivität untersucht.^{32,54,55}



13

Schema 20: Literaturbekannte Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Komplexe **13**.

Der generelle, auch hier angewendete Syntheseweg, geht auf eine Methode zurück, die im Arbeitskreis von P.Jolly erarbeitet wurde.⁵⁴ Dabei werden reaktive Palladium(II)-Precursor wie Bis(η^3 -allyl)palladium(II) **18a** oder Bis(η^3 -metallyl)palladium(II) **18b** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen mit dem entsprechenden Phosphan in Anwesenheit eines großem Überschußes (200 bis 300 äq.) Butadien umgesetzt. Die Reaktion selbst wird bei Raumtemperatur in einem Autoklaven während sieben Tagen ausgeführt. Die Syntheseprodukte können daraufhin durch Ausfällung bei tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) aus der durch vorheriges Einengen aufkonzentrierten Reaktionslösung analysenrein erhalten werden. Die in Kapitel 2.2.1 vorgestellte zweistufige Synthesemethode (Abfangen von in Acetonitril hergestelltem Octadiendiylpalladium **19** mit dem entsprechenden Phosphanliganden) ist mit 48 Stunden Reaktionszeit erheblich schneller. Die Isolierung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch ist aber wegen des Schmelzpunktes von Acetonitrils bei $-46\text{ }^\circ\text{C}$ problematisch, da das Entfernen des Lösungsmittels oberhalb dieser Temperature stets von

der partiellen Zersetzung der thermolabilen Phosphanaddukte begleitet ist. Daher ist der von Jolly erarbeitete Syntheseweg vorteilhafter und wird auch bei der Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Phosphanaddukte beschrrieben.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von Komplexen des Typs **13** durch Röntgenstrukturanalyse war bislang nur für **13a** beschrieben (Abbildung 15).^{32,55}

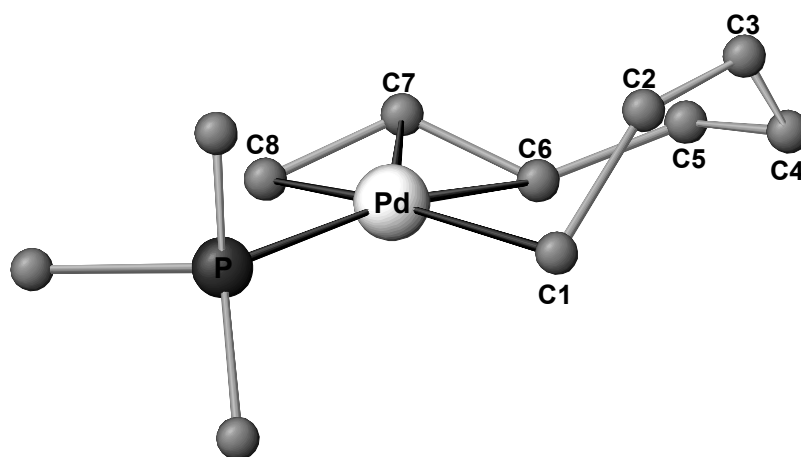


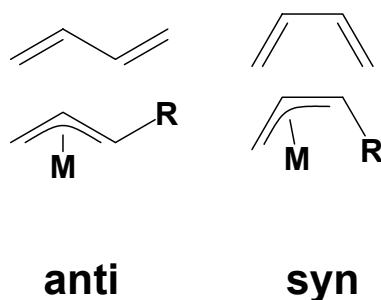
Abbildung 15: Ansicht der Molekülstruktur von $[(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pd}(\text{II})]$ **13a** im Kristall.

2.3.2 Stereochemische Analyse

Die Koordinationsgeometrie von **13a** läßt sich sowohl als trigonal planar (Koordinationssebene wird durch C^1 , $\text{SP}(\text{C}^6\text{C}^7\text{C}^8)^{\text{VI}}$, P und Pd aufgespannt) als auch als quadratisch-planar (Koordinationssebene wird durch C^1 , C^6 , C^8 , P und Pd aufgespannt) beschreiben. Die Konfiguration der Octadiendiylkette in **13a** ist zu denen der literaturbekannten homologen Nickel-, bzw. Platinverbindungen isomorph.^{56,57} Separiert man gedanklich die Octadiendiylkette in zwei planare, über die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C^4 und C^5 miteinander verknüpften C_4H_6 -Untereinheiten $\text{C}^1\text{-C}^4$ und $\text{C}^5\text{-C}^8$, die den beiden Butadienmolekülen, aus denen sie hervorgegangen sind, entsprechen, so lassen sich deren jeweilige Konfigurationen getrennt durch die stereochemischen Descriptoren (Z) für die

^{VI} $\text{SP}(\text{C}^6\text{C}^7\text{C}^8)$ bezeichnet den Schwerpunkt der η^3 -Allylgruppe.

C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} und (anti)- C^{5-8} ^{VII} beschreiben. Die Bezeichnung syn- oder anti für die lokale Symmetrie von C^{5-8} entspricht dabei derjenigen des freien Butadienmoleküls (Schema 21).

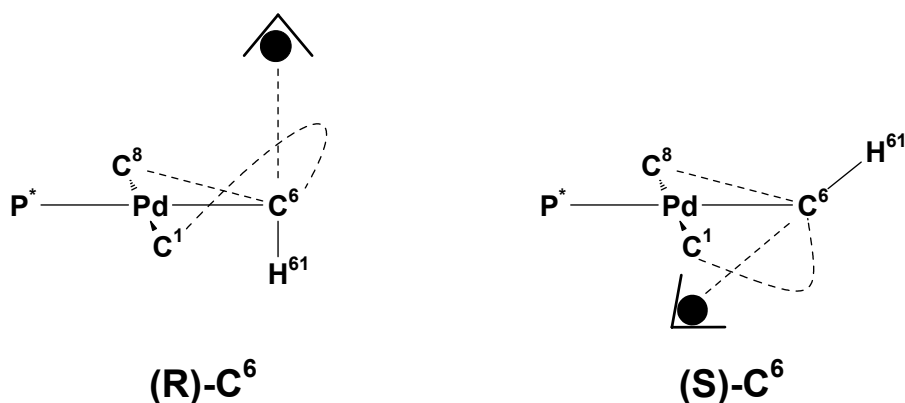


Schema 21: Beziehung zwischen der Symmetrie des freien Butadienmoleküls und der lokalen Symmetrie der C_4H_6 -Untereinheiten in **13**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen erbrachten Hinweise, daß die literaturbekannten Komplexe des Typs **13** dieselbe Konfiguration der Octadiendiylkette besitzen (Lit. in Schema 20). Darüber hinaus wird über einen Temperaturbereich von -100 °C bis zur Zersetzungstemperatur bei ca. -15 °C keine Dynamik in **13a** beobachtet.

Zur vollständigen stereochemischen Beschreibung der Gesamtkonfiguration der Phosphan- η^1, η^3 -octadiendiylpalladium(II)-Verbindungen **13** muß neben der Kombination der jeweiligen lokalen Symmetrien der C_4H_6 -Untereinheiten [(Z, E)- C^{1-4} bzw. (syn, anti)- C^{5-8}] auch die Ausrichtung der Octadiendiylkette relativ zum Zentralatom durch Einführung eines dritten stereochemischen Descriptors bezeichnet werden (Schema 22). Diese wird durch die Konfiguration des am Palladiumzentrum koordinierenden Kohlenstoffatoms C^6 determiniert. Dieses Stereozentrum bleibt darüber hinaus als einziges in der Octadiendiylkette erhalten und ist daher auch im Katalyseprodukt, dem δ -Lacton **1**, vorhanden. Dies macht die Auswahl seines stereochemischen Descriptors zur Beschreibung der Ausrichtung der gesamten Octadiendiylkette sinnvoll.

^{VII} Der stereochemische Descriptor syn bzw. anti für die C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} wird nicht analog der in der Literatur beschriebenen Weise verwendet. Dort nimmt der Substituent (hier C^4) entweder eine Position syn- oder antiperiplanar zu der des Mesowasserstoffatoms der η^3 -Allylgruppe (dem H-Atom an C^2) ein.^{68,69,70}

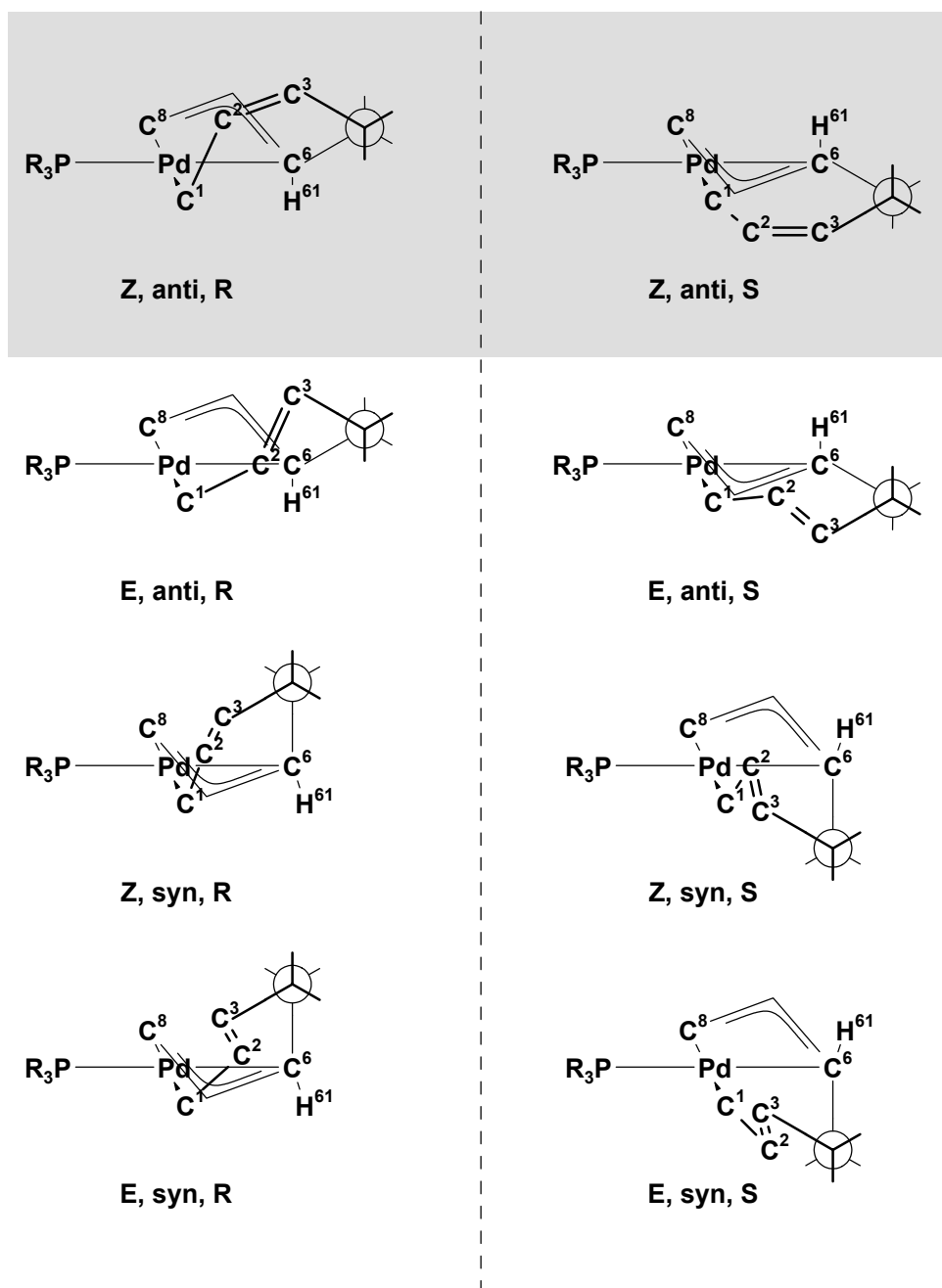


Schema 22: Lokale Symmetrie an C⁶. Die Zuordnung zu (R) oder (S) erfolgt nach der CIP-Regel. Zur besseren Übersicht werden alle nicht in der Koordinationsebene liegenden C-Atome der Octadiendiylkette durch gestrichelte Linien repräsentiert.

Die vollständige stereochemische Beschreibung von **13** lautet demnach:

- Z oder E -C¹⁻⁴
- syn oder anti -C⁵⁻⁸
- R oder S -C⁶

Durch Kombination dieser drei stereochemischen Descriptoren ergeben sich formal acht Stereoisomere (Schema 23). Alle acht Stereoisomere lassen sich durch Spiegelung an einer beliebigen Ebene, die durch die gestrichelte Linie symbolisiert wird, in die jeweils enantiomere Form transformieren. Enantiomere unterscheiden sich voneinander nur in der Konfiguration (R oder S) des Octadiendiylkettenatoms C⁶.



Schema 23: Durch Kombination der stereochemischen Descriptoren mögliche Stereoisomere. Aufsicht auf die Bindung C^4-C^5 (zur Verdeutlichung in der Newman-Projektion dargestellt), welche die beiden C_4H_6 -Untereinheiten miteinander verbindet. Die gestrichelte Linie symbolisiert eine beliebige Spiegelebene, die Enantiomere ineinander transformiert.

Von den für vier Enantiomerenpaare zu erwartenden vier Phosphorresonanzen wurden bei allen in der Literatur beschriebenen Phosphanaddukten **13** allerdings jeweils nur eine Resonanz beobachtet, was darauf hindeutet, daß bei Verbindungen diesen Typs jeweils nur ein bestimmtes Enantiomerenpaar gebildet wird. Bei **13a** handelt es sich um das Enantiomerenpaar mit den Konfigurationen [Z, anti, R] und [Z, anti, S], die in Schema 23

grau unterlegt sind (vgl. auch Abbildung 15).^{32,54,55} Daß diese Beobachtung nicht lediglich auf Packungseffekte bei der Kristallisation von **13a** zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß bei dem durch Abfangen von **19** mit Trimethylphosphan (Kapitel 2.2.1) hergestellten Phosphanaddukt **13a** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch ebenfalls nur die Bildung dieser Konfiguration beobachtet wird.

2.3.3 Addukte chiraler Phosphane

In Kombination des C_1 -symmetrischen Octadiendiylpalladium(II)-Fragmentes mit chiralen racemischen Phosphanliganden erhöht sich die Anzahl der Stereoisomere formal auf sechzehn, wovon jeweils acht zueinander enantiomer sind. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Addukte **13b-d** (Schema 24) der racemischer Phosphanliganden **20b-d** enthalten aber jeweils nur zwei Resonanzen (Abbildung 16).

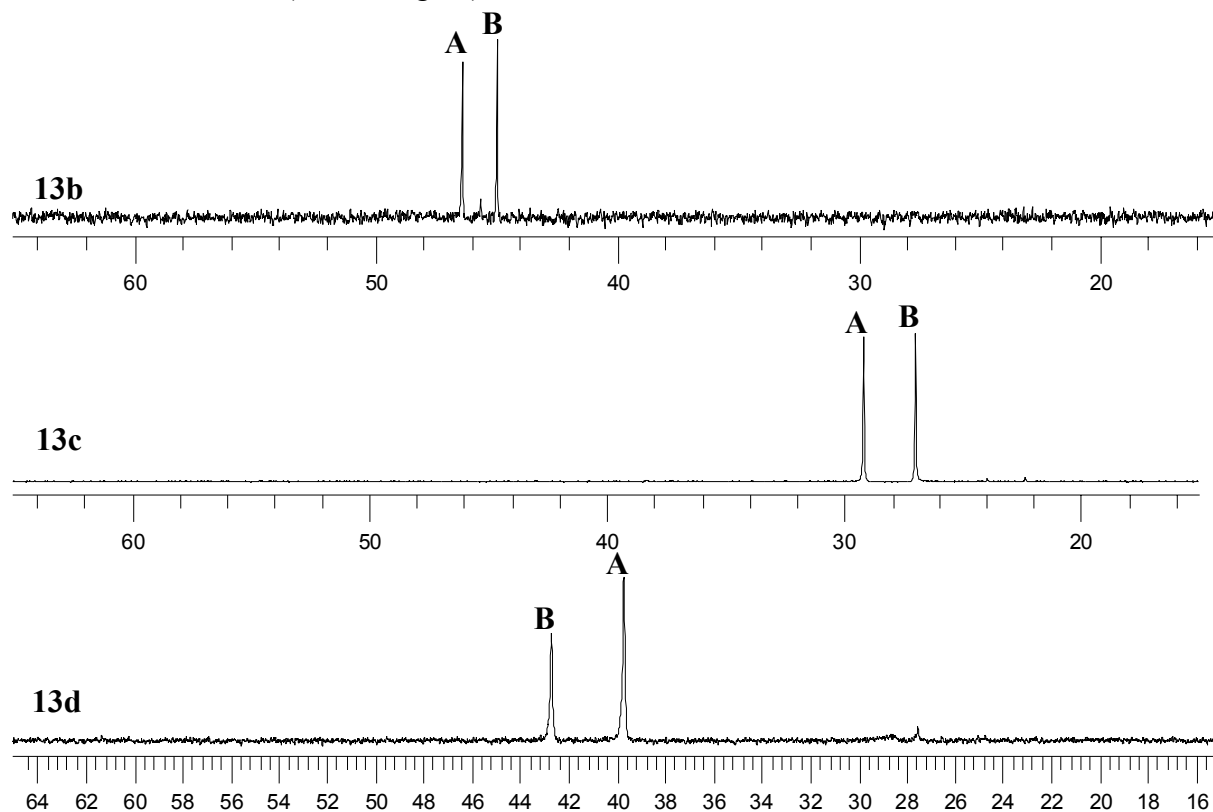
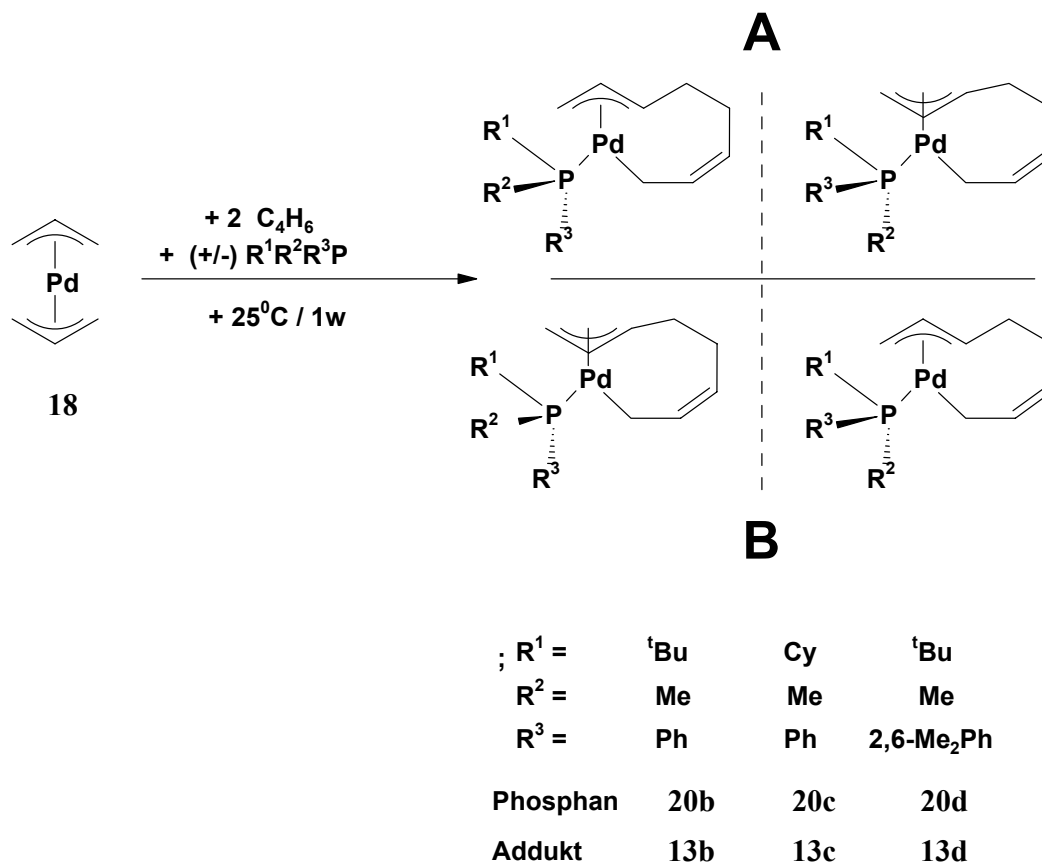


Abbildung 16: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der Phosphanaddukte **13 b-d**. Alle Spektren sind bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Toluol aufgenommen. Die Benennung der Enantiomerenpaare mit **A** oder **B** bezieht sich auf die jeweiligen Konfigurationen analog **13b** (Kap.2.3.4). Bei **13c** wurde die Zuordnung $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -NMR-korrelationspektroskopisch vorgenommen.

Diese Beobachtung scheint die Annahme zu bestätigen, nach der in Verbindungen des Typs **13** die Octadiendiylkette jeweils nur eine diskrete, in zwei zueinander enantiomeren Formen vorliegende Konfiguration einnehmen kann (Schema 24). Hinsichtlich einer diastereoselektiven Synthese der Verbindungen des Typs **13** und damit letztlich auch einer möglichen enantioselektiven Synthese von **1** ist diese Frage von zentraler Bedeutung, da sich eine stereochemische Kontrolle nur auf eine konfigurationell stabile und in zwei enantiomeren Formen existierende Octadiendiylkette ausüben läßt. Zur Klärung, ob in den Addukten **13b-d** **A** und **B** die Octadiendiylkette jeweils nur in zwei zueinander enantiomeren Konfigurationen, wie bei **13a**, vorliegt, werden Einkristalle, zunächst jeweils eines der beiden Enantiomerenpaare von **13b-d** röntgenographisch untersucht und so deren absolute Konfiguration bestimmt. Die Konfiguration des jeweils anderen, nicht kristallisierenden Enantiomerenpaares, kann nun durch Korrelation der NMR-spektroskopischer Daten mit denen des kristallisierenden Enantiomerenpaares eindeutig bestimmt werden.



Schema 24: Umsetzung von **18** mit racemischen P-chiralen Phosphanen des „Horner-Typs“ unter Bildung der Phosphanaddukte **13b-d** als Gemisch jeweils zwei zueinander diastereomerer Enantiomerenpaare. Die durchgezogene Linie unterscheidet die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare. **A** und **B** (hier symbolisch) bezeichnen die tatsächlich beobachteten zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare.

2.3.4 Bestimmung der absoluten Konfigurationen von **13b-d B**

Kristalle von **13b-d** erhält man nach mehrwöchigem Auskristallisieren bei -78 °C der auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengten Reaktionslösung. Es handelt sich dabei jeweils um die Enantiomerenpaare **B**, deren Molekülstrukturen im Folgenden zusammen diskutiert werden. Neben der kristallinen Phase fällt der Hauptanteil des Produktgemisches als amorpher, blaßgelber Niederschlag an, in dem beide zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare **A** und **B** nebeneinander vorliegen.

Bei **13b** gelingt eine Isolierung der kristallinen Phase nur für einzelne Kristalle^{VIII}. Dem kristallinen Enantiomerenpaar **13b B** (Abbildung 17) läßt sich die $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanz bei 44.85 ppm zuordnen (Abbildung 16). **13b B** kristallisiert in Form blaßgelber Nadeln als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 (No. 2) im triklinen Kristallsystem. (Tafel 20). Die Elementarzelle enthält neben den beiden Enantiomeren eine Formeleinheit Butadien.

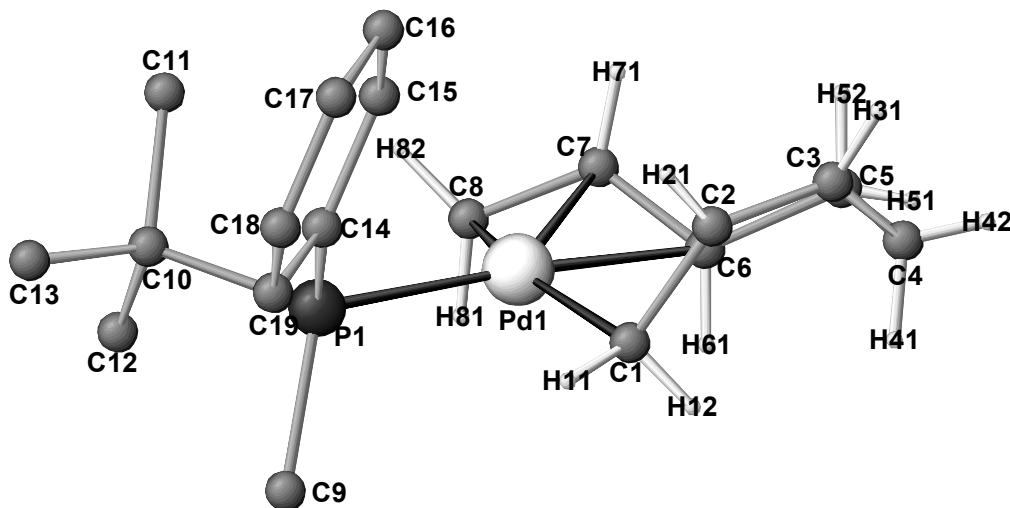
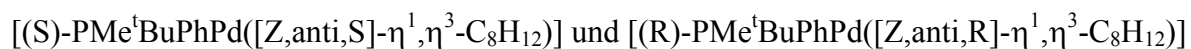


Abbildung 17: Ansicht der Molekülstruktur von **13b B** im Kristall. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert.

^{VIII} Die Kristalle müssen, sobald sie sich gebildet haben, möglichst rasch durch Aufschlämmen des amorphen Niederschlages mit einem Pentan/Butadien-Gemisch (1:1) bei einer Temperatur von -78 °C abgetrennt werden. Da sie Butadien enthalten, zersetzen sie sich, sobald sie aus dem Lösungsmittelgemisch entfernt werden.

Mit Hilfe der röntgenografisch bestimmten Molekülstruktur werden die absoluten Konfigurationen der beiden Enantiomeren **13b B** bestimmt:



Zur Vereinfachung werden im Folgenden zur Beschreibung aller weiteren Phosphanaddukte mit dieser Konfiguration nur noch die hier eingeführte Bezeichnung **B** verwendet.

13c B kristallisiert ohne in der Elementarzelle eingeschlossenes Butadien.^{IX} Die Kristalle haben die Form blaßgelber Nadeln und gehören zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) im monoklinen Kristallsystem. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten (Tafel 20).

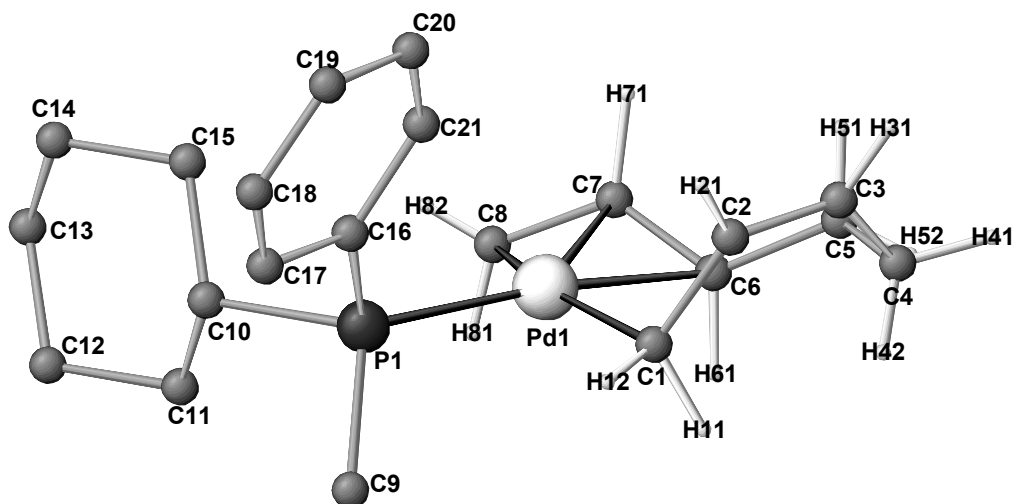


Abbildung 18: Ansicht der Molekülstruktur von **13c B** im Kristall. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert

13d B kristallisiert vergleichbar mit **13b B** zusammen mit zwei Formeleinheiten Butadien pro Elementarzelle in Form blaßgelber Kristallnadeln. Bezüglich der Handhabung der Kristalle gilt dasselbe wie bei **13b B** Gesagte. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kristallsystem ist monoklin und gehört zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2(1)/n$ (No. 14) im (Tafel 20).

^{IX} Diese Eigenschaft ist für die Handhabung der Einkristalle überaus hilfreich.

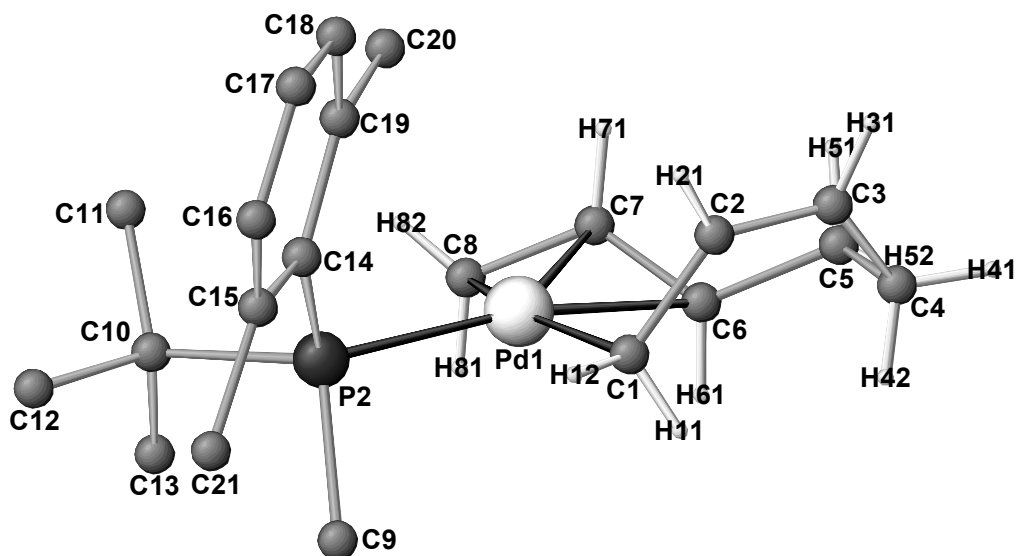


Abbildung 19: Molekülstruktur von **13d B** im Kristall. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert

Koordinationsgeometrie: Die Ligandenatome P, C¹, C⁶, C⁸ und das Zentralatom spannen eine beste Ebene **k** auf. Die Standardabweichungen des Abstandes der Flächenatome selbst zur besten Ebene sind mit Werten zwischen 0.013 Å bei **13d B** und 0.009 Å bei **13c B** gering (Tafel 6). Für das Zentralatom findet man in **13d B** mit 0.012 Å die größte Abweichung von der besten Ebene **k** und für die Ligandenatome mit 0.009 Å bei C⁶ in **13d B**. Im Ergebnis lassen sich alle drei Komplexe durch eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie beschreiben.

	13b B	13c B	13d B
$\sigma(\Delta)^a$	0.0128	0.0095	0.01297
$\Delta(\text{Pd}, \mathbf{k})^b$	-0.0104	-0.0109	-0.012
$\Delta(\text{P}, \mathbf{k})^c$	0.001	0.0047	0.0086
$\Delta(\text{C}^1, \mathbf{k})^c$	0.005	0.001	-0.0028
$\Delta(\text{C}^6, \mathbf{k})^c$	-0.0006	0.0046	0.0099
$\Delta(\text{C}^8, \mathbf{k})^c$	0.005	0.0005	-0.0038

Tafel 6: Ausgewählte Abstände [Å] die Koordinationsgeometrie von **13b-d B** betreffend. ^a $\sigma(\Delta)$ bezeichnet die Standardabweichung des Abstandes der Liganden-Atome (P, C¹, C⁶, C⁸) und des Zentralatoms von der von ihnen aufgespannten Ebene. ^b $\Delta(x, \mathbf{k})$ bezeichnet den Abstand des x-Atoms zur besten Ebene **k**.

η^3 -Allylgruppe: In allen drei Komplexen koordiniert die η^3 -Allylgruppe isoliert betrachtet nahezu ideal symmetrisch an das Zentralatom. Der Winkel φ zwischen der durch die η^3 -Allylgruppe aufgespannten Ebene und der durch die übrigen Ligandenatome C^1 und P^1 sowie dem Zentralatom aufgespannten Ebene liegt für **13b B** mit 117.9° , **13c B** mit 120.9° und **13d B** mit 113.4° (Tafel 7) im erwarteten Bereich für quadratisch-planare Palladium(II)-Komplexe.^{58,68} Bei dem analogen Komplex **13a** beträgt $\varphi = 115.0^\circ$.⁵⁵ Zum Vergleich beträgt dieser Winkel für Bis(η^3 -allyl)-palladium(II) **18** $\varphi = 116.1^\circ$. Der Winkel zwischen dem Zentralatom und den terminalen C-Atomen der η^3 -Allylgruppe ist mit 67.0° für **13d B** nur geringfügig größer als für **13c B** (66.9°) und **13d B** (66.5°). Die Abstände von C^6 und C^8 zum Zentralatom sind in **13b B** mit 2.228 \AA gleich. Bei **13c B** und **13d B** unterscheiden sich diese Abstände mit Werten von 0.004 \AA bzw. 0.003 \AA nicht signifikant. Ein Maß für die Verzerrung der Koordinationsebene k durch die asymmetrische Substitution der η^3 -Allyl-Gruppe ist der Torsionswinkel ($P, C^1 C^6 C^8$). Mit Werten zwischen 4.6° (**13d B**) und 1.7° (**13c B**) ist die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie gering. Ebenso unterscheiden sich die Bindungslängen zwischen C^6-C^7 und C^7-C^8 mit einer maximalen Differenz von 0.019 \AA bei **13c B** nur geringfügig.

	13b B	13c B	13d B
φ^c	117.9	120.9	113.4
Pd- C^1	2.104(5)	2.127(3)	2.1204(19)
Pd- C^6	2.228(4)	2.252(3)	2.2411(19)
Pd- C^7	2.170(4)	2.181(3)	2.1695(19)
Pd- C^8	2.228(5)	2.210(3)	2.216(2)
C^6-C^7	1.382(7)	1.379(5)	1.394(3)
C^7-C^8	1.395(7)	1.398(5)	1.396(3)
C^6-Pd-C^8	66.53(19)	66.94(13)	66.99(8)
$P-C^1-C^6C^8$	2.3	1.7	4.6

Tafel 7: Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$], welche die η^3 -Allylgruppen von **13b-d B** charakterisieren. ^c φ ist der Winkel zwischen der ebenen η^3 -Allylgruppe und der durch P^1 , C^1 und Pd aufgespannten Ebene.

Octadiendiylkette: Die Konfiguration der Octadiendiylkette ist in allen drei Molekülen mit [Z, anti, S] bzw. [Z, anti, R] dieselbe wie in **13a** (Abbildung 15 und Abbildung 17-Abbildung 19). Sämtliche C-Atome der beiden C₄H₆-Untereinheiten C¹⁻⁴ und C⁵⁻⁸ liegen jeweils mit einer nur geringen Abweichung in den von ihnen aufgespannten Ebenen. Ihre Abweichung von der Planarität läßt sich durch die Torsionswinkel C¹-C²-C³-C⁴ und C⁵-C⁶-C⁷-C⁸ beschreiben. Für C¹⁻⁴ ist diese Abweichung mit 4.6° bei **13b B** und für C⁵⁻⁸ mit 176.2° bei **13c B** am größten (Tafel 8). Die Bindung zwischen den C₈H₁₂-Kettenatomen C⁴ und C⁵, über die die beiden C₄H₆-Untereinheiten miteinander verknüpft sind, ist mit maximal 1.558 Å bei **13c B** deutlich kürzer als eine normale Einfachbindung. Die Konfiguration [Z, anti] in den Komplexen **13b-d B** verknüpft die beiden C₄H₆-Untereinheiten in der Weise, daß außer den drei in der Koordinationsebene liegenden Kohlenstoffatomen der Octadiendiylkette (C¹, C⁶, C⁸) alle übrigen auf derselben Seite der Koordinationsebene lokalisiert sind.

	13b B	13c B	13d B
C ¹ -C ² -C ³ -C ⁴	-4.6	-2.1	-2.8
C ⁵ -C ⁶ -C ⁷ -C ⁸	178.8	176.2	176.8
C ⁴ -C ⁵	1.552(3)	1.558(6)	1.542(8)

Tafel 8: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungs- und Torsionswinkel [°], welche die Stellung der beiden C₄H₆-Untereinheiten von **13b-d B** definieren.

Phosphanligand: Der unterschiedliche sterische Anspruch (^tBu bzw. Cy > Ar > Me) der Substituenten des Phosphanliganden hat zur Folge, daß diese in allen drei Komplexen **13b-d B** eine charakteristische Stellung bezüglich der Koordinationsebene (beste Ebene **k**) einnehmen. Der Substituent mit der größten Raumerfüllung liegt jeweils angenähert in der Koordinationsebene (Tafel 9). Den größten Abstand zu **k** hat mit 0.0288 Å der ^tButylsubstituent in **13b B**, wohingegen man mit 0.0013 Å den geringsten Abstand zu **k** für den Cyclohexylsubstituenten in **13c B** findet. Die Bindungswinkel C¹⁰-P-C^{14 d} und C¹⁰-P-C⁹, des größten zu den übrigen P-ständigen Substituenten, sind mit Differenzen von maximal 3.0° (**13d B**) und minimal 0.2° (**13b B**) jeweils fast gleich groß. Die Aryl- sowie die Methylgruppe liegen daher nahezu symmetrisch zu beiden Seiten von **k**. Die größte Abweichung hiervon findet man für **13d B**. In allen Phosphanliganden der Komplexe **13b-d B** befindet sich der Arylsubstituent auf derselben Seite von **k** wie der Schwerpunkt sämtlicher Octadiendiylkettenatome (Abbildung 17 und Abbildung 19).

	13b B	13c B	13d B
Pd-P	2.2727(12)	2.2714(9)	2.2896(5)
P-Pd-C ¹	89.58(12)	90.54(10)	89.44(6)
P-Pd-C ⁸	108.94(15)	107.20(10)	107.15(6)
$\Delta(\text{C}^{10}\text{-k})$	-0.0288	0.0013	0.0146
C ¹⁰ -P-C ⁹	103.6(2)	101.78(15)	102.78(9)
C ¹⁰ -P-C ¹⁴ ^d	103.34(18)	100.89(15)	105.77(8)

Tafel 9: Ausgewählte Abstände, Bindungsabstände [Å] und Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **13b-d B**, die Topologie des Phosphanliganden und die Stellung seiner Substituenten bezüglich der Octadiendiylkette betreffend. ^d In **13c B** C¹⁶. Standardabweichung in Klammern.

Die räumliche Nähe der Phosphanliganden zu der Octadiendiylkette in **13b-d B** weist darauf hin, daß eine Rotation um die Pd-P-Bindung durch den sterischen Anspruch der raumerfüllenden ^tButyl- und Arylsubstituenten am Phosphoratom der Phosphanliganden stark gehindert sein könnte. Quantenchemischen Rechnungen zufolge beträgt die Aktivierungsenergie zur Überwindung dieser Rotationsbarriere für **13b B** etwa 40 kJ/mol (Kap.2.3.8). Man erwartet daher für Phosphanaddukte **13b-d**, daß deren Phosphanliganden auch in Lösung jeweils dieselbe Stellung gegenüber der Octadiendiylkette einnehmen und so einen Einfluß im Sinne einer Destabilisierung eines der Enantiomerenpaare **A** oder **B** ausüben können. Ein Ziel der NMR-spektroskopischen Untersuchungen stellt die Klärung dieser Frage mit Hilfe der NOE-Spektroskopie dar. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden zunächst für **13b B** im Detail diskutiert.

2.3.5 Konfigurationsanalyse von **13b A**

Die NMR-spektroskopischen Daten von **13b** zeigen doppelte Signalsätze für die Kerne der verschiedenen Diastereomere **A** und **B** (Abbildung 16). Für die chemischen Verschiebungen (¹H, ¹³C) der Octadiendiylkette, sowie die Kopplungskonstanten der einzelnen Spinsysteme, findet man Werte, die mit denen von **13a** vergleichbar sind. Die allgemeine Vorgehensweise bei der Interpretation NMR-spektroskopischer Daten folgt dabei dieser Strategie: Die zu den Konfigurationen **A** und **B** gehörenden Protonen-Signale können durch Zuordnung zu den verschiedenen Spinsystemen in hochaufgelösten ¹H,¹H-COSY(90°)-Spektren separiert werden, während die Quantifizierung der ¹H-Kopplungskonstanten (soweit aufgrund der

vielen Überlagerungen möglich) aus phasensensitiven g-DQF-COSY-Spektren vorgenommen wird. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen geschieht mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -g-HSQC-NMR-Spektren. Die Resonanzen für die quartären C-Atome werden soweit innerhalb vernünftiger Meßzeiten möglich, durch Aufnahme von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zugeordnet^X. Die ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten werden ebenfalls aus diesen Spektren bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit zur Zuordnung der spektroskopischen Daten von **13b** zu den röntgenographisch bestimmten absoluten Konfiguration **B** und subsequent zur anderen Konfiguration **A** ergibt sich aus dem Vergleich mit den Spektren des durch Anreicherung des kristallinen Enantiomerenpaares **B** mittels fraktionierter Kristallisation entstandenen Gemisches (Kap.2.3.4, Abbildung 20 und ^{VIII}).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des so angereicherten Stereoisomerengemisches von **13b** (d^8 -Toluol / $-50\text{ }^\circ\text{C}$) lassen sich die zwei Resonanzen nun im Verhältnis 1:3 bei 45.4 ppm und 44.1 ppm beobachten. Das um $\Delta(\delta) = 1.49\text{ ppm}$ Hochfeld-verschobene Signal kann somit dem Enantiomerenpaar **B** zugeordnet werden.

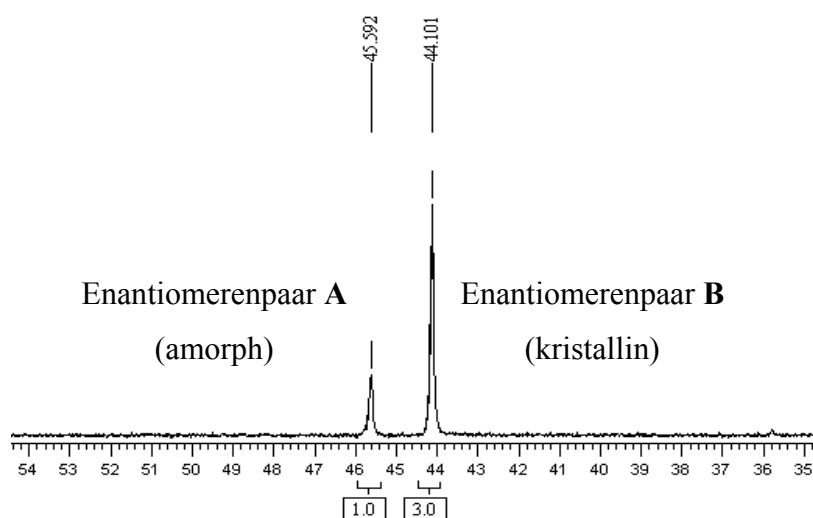


Abbildung 20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13b** nach Anreicherung des Enantiomerenpaares **B** auf ein Verhältnis **A**:**B** von 1:3 in d^8 Tol. bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

^X Ein grundsätzliches Problem bei der Spektrenaufnahme besteht darin, daß sämtliche Komplexe **13a-d** in Lösung ein sehr temperaturempfindliches Verhalten zeigen, wodurch die Aufnahme der Spektren bei $T < -30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgenommen werden muß. Aufgrund der hohen Reaktivität beschränkt sich darüber hinaus die Wahl der Lösungsmittel auf solche, die nur schwach koordinierende Eigenschaften aufweisen (im wesentlichen d_8 -Toluol). Beides hat zur Folge, daß die Löslichkeit der Verbindungen sehr gering ist, was bei der Aufnahme der 2D-Spektren sehr lange Meßzeiten (24-48 h) erfordert.

Das dazugehörige ^1H -NMR-Spektrum dieses Gemisches enthält ebenfalls Signale der beiden Diastereomere im Verhältnis 1:3 (Abbildung 21). Bei der Vielzahl der Resonanzen (insgesamt 58 inäquivalente Protonen für zwei Diastereomere) überlagern sich aber viele Signale. Einen deutlichen Unterschied in der chemischen Verschiebungen für **A** und **B** findet man für die Resonanzen der Methinprotonen H^{21} und H^{31} der η^1 -Allylgruppe, dem Methinproton H^{71} der η^3 -Allylgruppe^{XI}, sowie den ortho-Wasserstoffatomen des Phenylsubstituenten am Phosphor. Die Resonanzen der jeweils verschiedenen Diastereomeren zugehörigen Protonen für H^{41} , H^{42} und H^{51} , H^{52} der die beiden C_4H_6 -Untereinheiten überbrückende Ethylengruppe, sind dagegen vollständig überlagert, ebenso wie die Resonanzen der Protonen der t Butyl- und der Methylgruppe des Phosphanliganden.

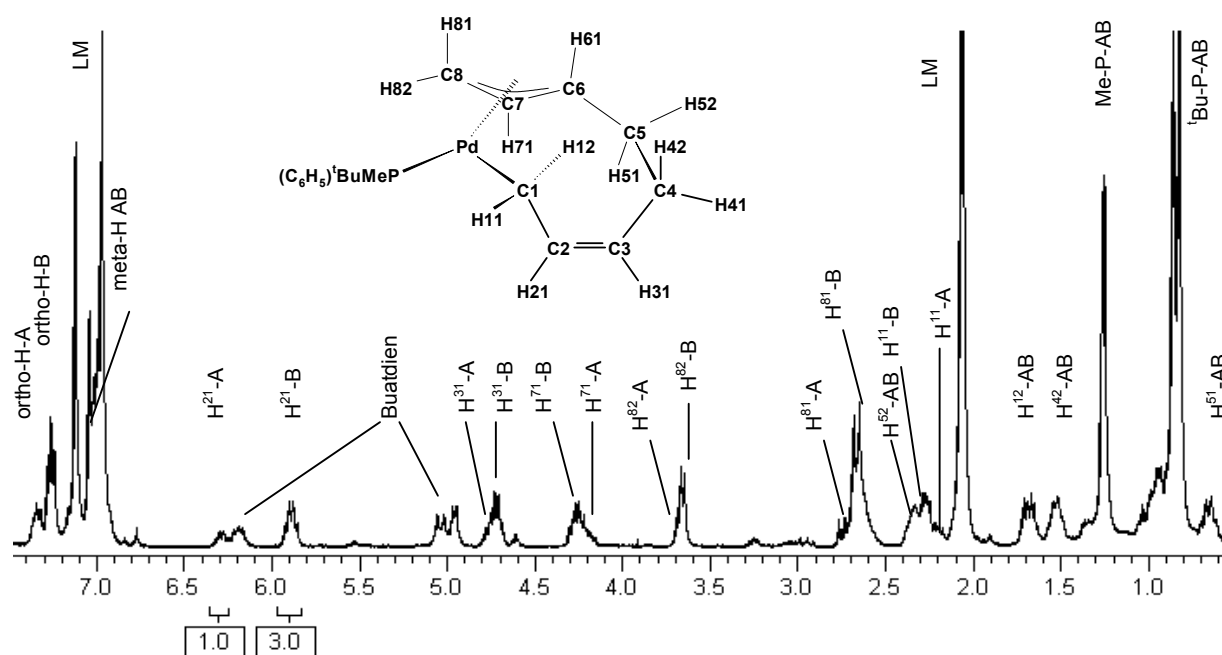


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum eines 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** in $d^8\text{Tol.}$ bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Die Resonanzen von H^{41}AB und H^{61}AB liegen unter der von H^{81}B .

^{XI} Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Benennung der Protonen analog der in den Kristallstrukturen verwendeten vorgenommen.

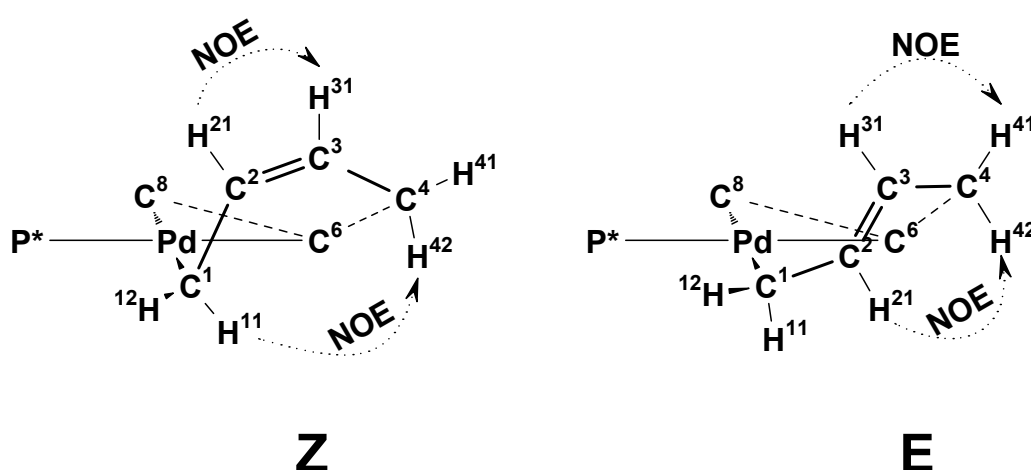
Zur Darstellung der Gesamtkonfiguration der jeweiligen Enantiomerenpaare **A** und **B** anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten, werden die C₄H₆-Untereinheiten C¹⁻⁴ und C⁵⁻⁸ sowie der Phosphanligand zunächst getrennt betrachtet.

Konfiguration der C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴:

Enantiomerenpaar	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	H ¹¹	H ¹²	H ²¹	H ³¹	H ⁴¹	H ⁴²	³ J(H ²¹ ,H ³¹)
A	14.4	133.6	107.25	25.12	2.23	1.69	6.28	4.76	2.64	1.53	10.7
B	13.35	133.6	107.25	24.99	2.17	1.65	5.89	4,71	2.64	1.52	10.3

Tafel 10: ¹H-, ¹³C-chemische Verschiebungen [ppm] und wichtige Kopplungskonstanten [Hz] der C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴ von **13b**.

Im Kristall hat die C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴ des Enantiomerenpaares **B** die Konfiguration [Z]. Die Kopplungskonstanten von ³J(H²¹,H³¹-**A**) und ³J(H²¹,H³¹-**B**) differieren um 0.4 Hz (Tafel 10). Obwohl dies ein Hinweis auf das Vorliegen der jeweils gleichen Konfiguration der C₄H₆-Untereinheit in **A** und **B** ist, kann ein endgültiger Beweis nur durch die Analyse der durch die räumlichen Wechselwirkungen zu erwartenden NOE-Kreuzresonanzen erbracht werden.



Schema 25: C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴. Die zweite C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ ist zur besseren Übersicht teilweise durch die gestrichelte Linie repräsentiert. Für die jeweilige Konfiguration charakteristische NOE werden durch die gepunkteten Pfeile dargestellt.

NOE-Kreuzsignale werden für die nur in der Z-Konfiguration vicinalen Methinprotonen H^{21} und H^{31} , sowie für die äußeren Methylenprotonen H^{12} und H^{41} (Schema 25) erwartet. Im Falle einer E-Konfiguration erwartet man dagegen Kreuzresonanzen für die Wechselwirkung der dann vicinalen Protonen H^{31} und H^{42} , sowie der äußeren Protonen H^{21} und H^{41} (Schema 25).

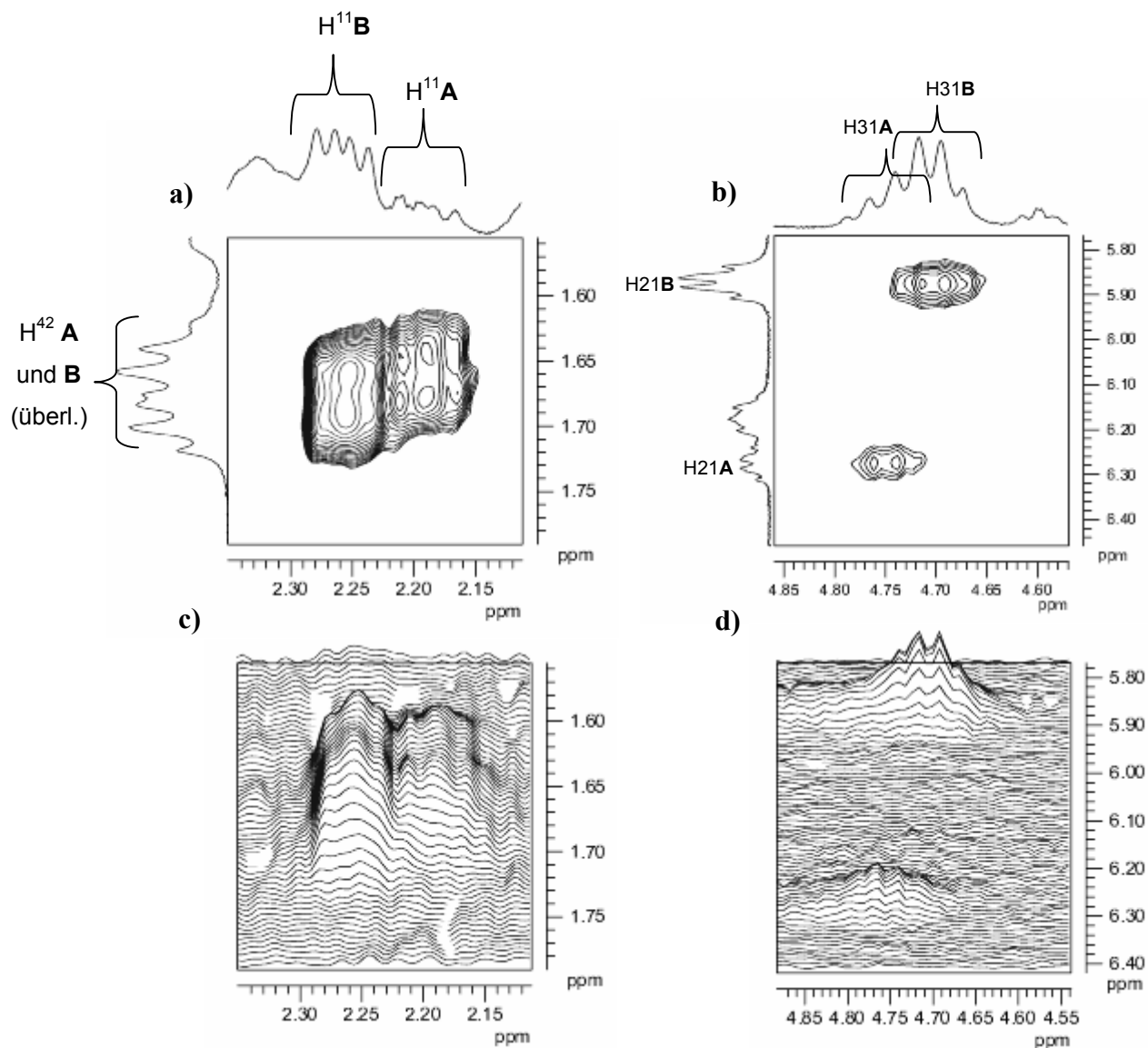


Abbildung 22: Ausschnitte aus einem NOESY-Spektrum eines 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** (d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$). **a-b**) 2D-Plots der Region der Kreuzresonanzen H^{61}, H^{52} und H^{71}, H^{51} . **c-d**) Pseudo 3D-Plots dieser Kreuzresonanzen.

In Abbildung 22 sind Ausschnitte der betreffenden Regionen des NOESY-Spektrums vergrößert dargestellt. Die für die Z-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} erwarteten NOE-Kreuzresonanzen sind sämtlich beobachtbar, wobei die Signalseparation für die NOE-Kreuzresonanz zwischen H^{11} und H^{42} durch die Überlagerung der jeweiligen Signale von **A** und **B** nur teilweise gelingt (Abbildung 22 **a**). Die durch das Diastereomerenverhältnis **A**:**B**

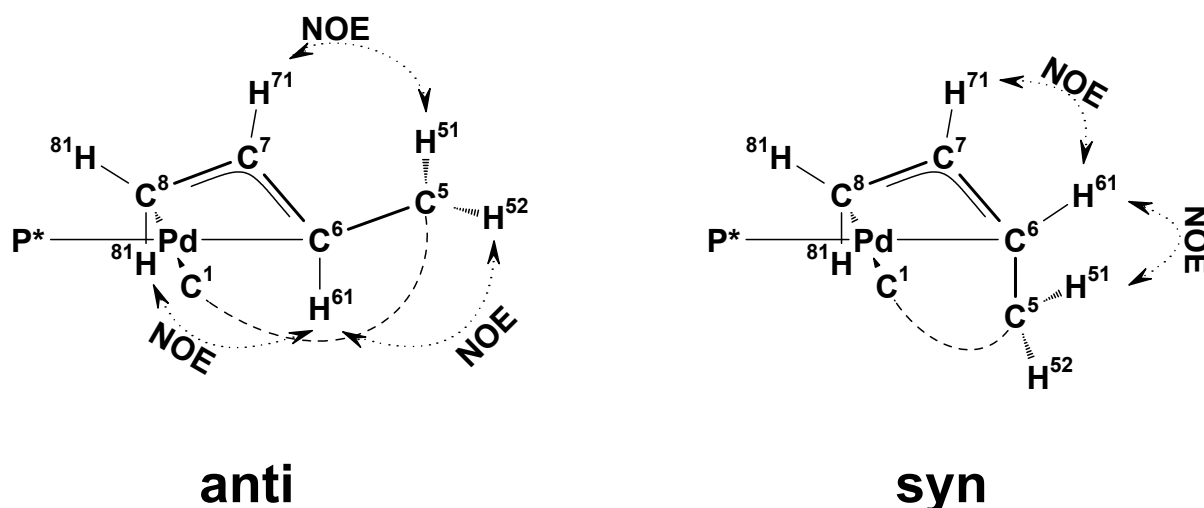
von 1:3 bedingten unterschiedlichen Intensitäten der NOE-Kreuzresonanzen lassen sich besonders gut für die NOE-Kreuzresonanzen zwischen H^{21} und H^{31} in Abbildung 22 **d**) beobachten. Das Fehlen aller für eine E-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} erwarteten NOE-Kreuzresonanzen weist auf eine Z-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} in beiden Enantiomerenpaaren **A** und **B** hin.

Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} :

Enantiomerenpaar	C^5	C^6	C^7	C^8	H^{51}	H^{52}	H^{61}	H^{71}	H^{81}	H^{82}	${}^3J(H^{61}, H^{71})$	${}^3J(H^{61}, P)$
A	24.85	68.79	115.36	58.49	0.65	2.33	2.62	4.19	2.74	3.68	12.7	>8
B	24.85	68.86	115.51	57.76	1.52	2.34	2.62	4.26	2.66	4.26	12.8	>8

Tafel 11: 1H -, ${}^{13}C$ -chemische Verschiebungen [ppm] und wichtige Kopplungskonstanten [Hz] der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} von **13b**.

Analog erfolgt die Betrachtung für die zweite C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} . In **B** besitzt diese im Kristall eine anti-Konfiguration. Der Unterschied der Kopplungskonstanten der Methinprotonen H^{61} und H^{71} in beiden Enantiomerenpaaren **A** und **B** ist mit $\Delta^3J(H^{61}, H^{71}) = 0.1$ Hz auch hier nur gering (Tafel 11), was, wie bei der C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} , auf dieselbe Konfiguration [nämlich anti- C^{5-8}] in beiden Enantiomerenpaaren **A** und **B** hinweist. Für eine syn-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} charakteristische NOE-Kreuzresonanzen erwartet man zwischen H^{71} und H^{51} auf der einen, sowie zwischen H^{81} und H^{61} auf der anderen Seite der Koordinationsebene (Schema 26). Bei anti-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit sind dagegen Wechselwirkungen zwischen den dann jeweils vicinalen Protonen H^{71} und H^{61} , sowie H^{61} und H^{51} zu erwarten.



Schema 26: C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} . Die zweite C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} ist zur besseren Übersicht durch die gestrichelte Linie repräsentiert. Für die jeweilige Konfiguration charakteristische NOE's werden durch die gepunkteten Pfeile dargestellt.

Die Resonanzen von H^{61} in **13b A** und **B** werden im 1D-Spektrum vollständig von den Resonanzen von H^{81} **A** überlagert (Abbildung 21). Daher kann selbst die entsprechende NOE-Kreuzresonanz zwischen H^{61} und H^{81} für das Enantiomerenpaar **B** nicht beobachtet werden. Die Kreuzresonanz zwischen H^{71} und H^{51} , sowie H^{61} und H^{52} sind für **A** und **B** aber ausreichend anisochron. In Abbildung 23 sind zwei Ausschnitte der betreffenden Regionen abgebildet. Sie enthalten die für eine anti-Konfiguration von C^{5-8} zu erwartenden NOE-Kreuzresonanzen für beide Enantiomerenpaare **A** und **B**. Trotz schlechter Signalseparation für **A** und **B**, erkennt man in den Pseudo-3D-Plots daß die Signalform in beiden Fällen asymmetrisch ist und aus zwei sich überlagernden Kreuzresonanzen besteht (Verhältnis **A** : **B** = 1:3). Die Kreuzresonanzen, die für eine syn-Konfiguration zu erwarten wären, werden dagegen nicht beobachtet (Abbildung 50). Hieraus folgt, daß auch die C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} in beide Enantiomerenpaare **A** und **B** nur eine Konfiguration (anti) einnimmt.

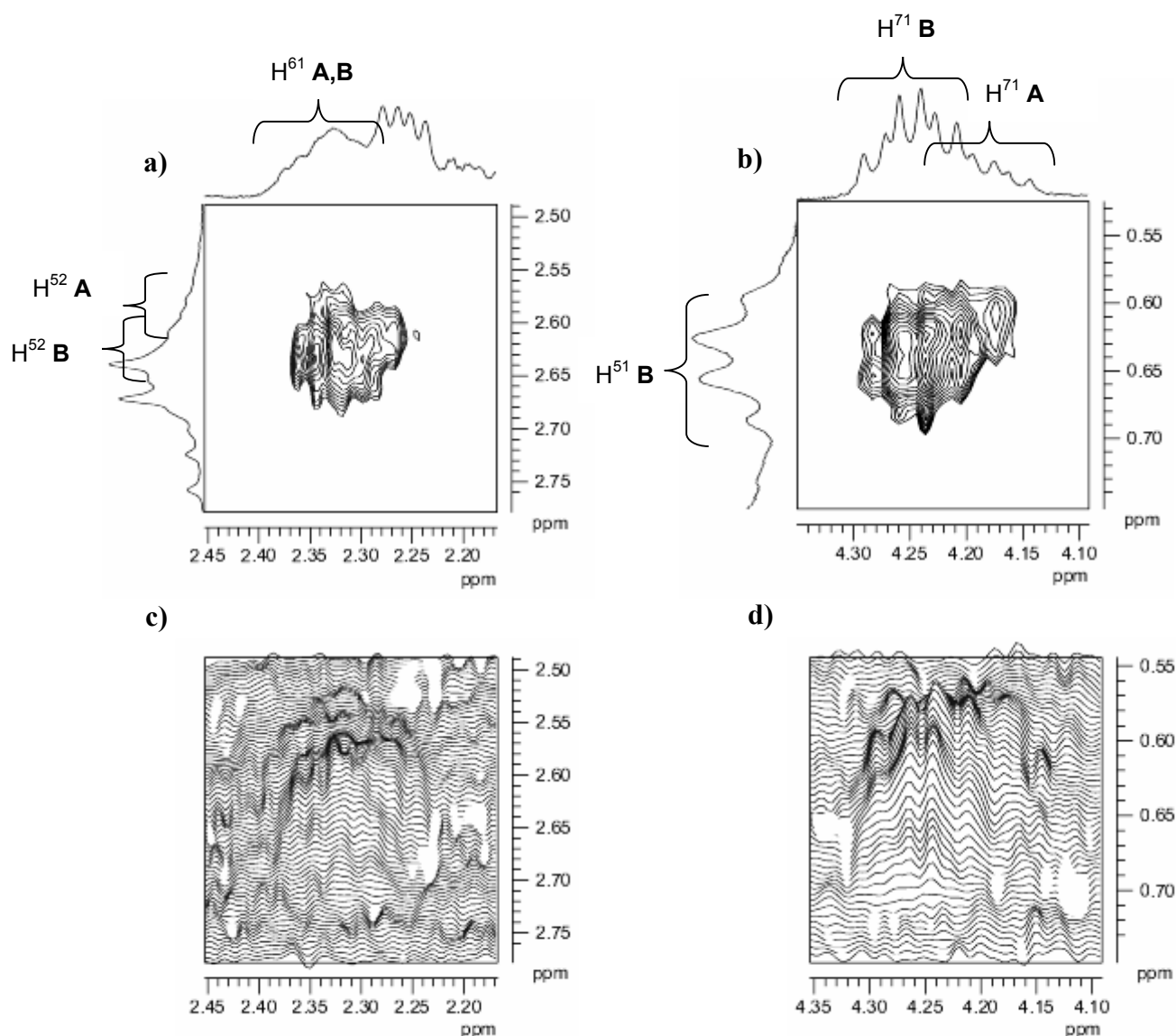
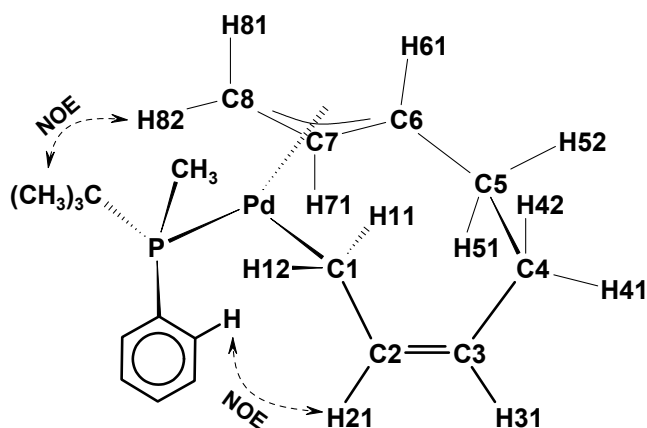


Abbildung 23: Ausschnitte aus einem NOESY-Spektrum eines 1:3 (A:B) Gemisches von **13b** (*d*₈-Toluol, -50 °C, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$). **a-b)** 2D-Plots der Region der Kreuzresonanzen H⁶¹, H⁵² und H⁷¹, H⁵¹. **c-d)** Pseudo 3D-Plots dieser Kreuzresonanzen.

Stellung des Phosphanliganden bezüglich der Octadiendiylkette:

Die strukturellen Daten des Enantiomerenpaares **13b B** (Abbildung 17) deuten auf starke räumliche Wechselwirkungen zwischen den Protonen der ^tButylgruppe und dem Methylenproton H⁸² am terminalen C-Atoms der η^3 -Allylgruppe, sowie zwischen dem orthoständigen Proton des Phenylsubstituenten und dem Methinproton H²¹ der η^1 -Allylgruppe hin (Schema 27).



Schema 27: Darstellung der NOE's zwischen Substituenten des Phosphanliganden und der C_8H_{12} -Kette im Enantiomerenpaar **B** (hier nur [(R)-PPh^tBuMePd(Z,anti,S)- $\eta^1\eta^3$ - C_8H_{12}]).

Da die Octadiendiylkette in beiden Enantiomerenpaaren **13b A** und **B** dieselbe Konfiguration sowohl im Kristall wie auch in Lösung bewahrt, erwartet man diese räumlichen Wechselwirkungen ebenfalls für **13b** in Lösung. Im NOESY-Spektrum (Abbildung 24) werden die entsprechenden Kreuzresonanzen für **13b B** beobachtet.

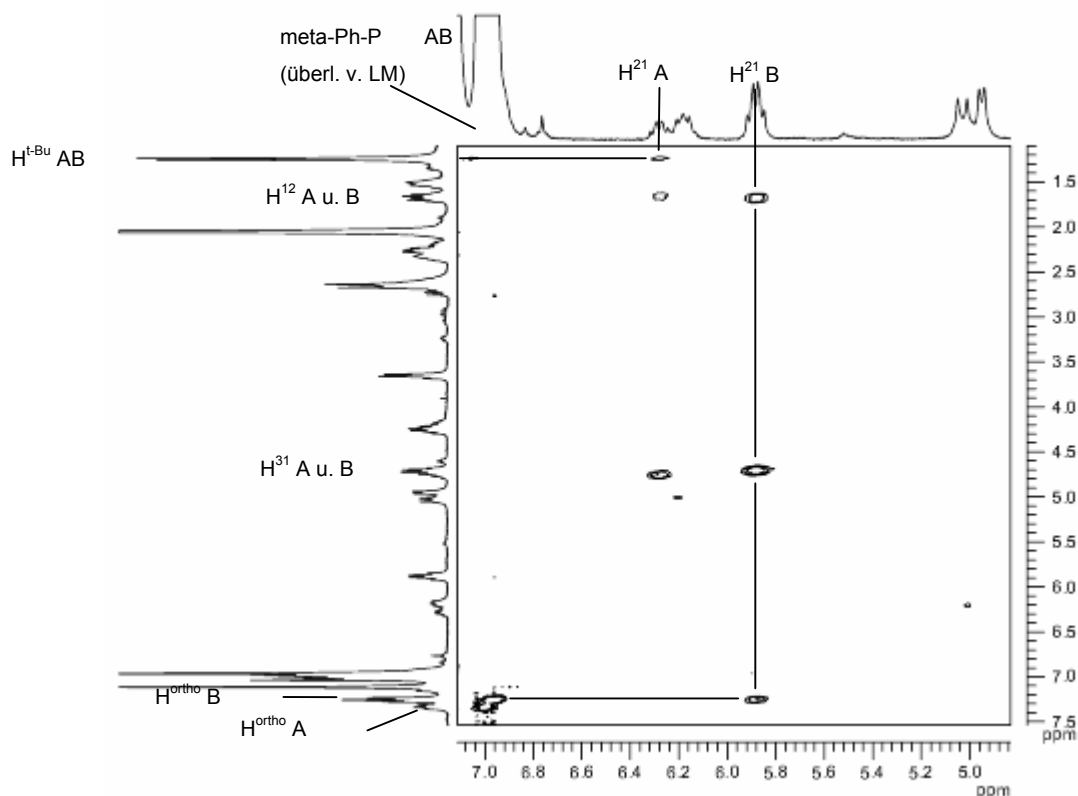


Abbildung 24: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum eines 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** (d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$). 2D-Plot der Region der Kreuzresonanzen zwischen den ortho-ständigen Phenyl und ^tButylprotonen des Phosphanliganden und den allylischen Protonen H^{21} , H^{31} und H^{12} .

Besonders charakteristisch zur Unterscheidung der diastereomeren Enantiomerenpaare von **13b** ist vor allem die Kreuzresonanz der Wasserstoffatome H^{ortho} und H^{21} des Enantiomerenpaares **B**, da diese für das diastereomere Enantiomerenpaar **13b A** nicht beobachtet wird. Für **13b A** wird dagegen eine Kreuzresonanz zwischen dem Olefin-Proton H^{21} und den Protonen des Methylsubstituenten am Phosphor beobachtet.

Die Wasserstoffatome H^{tBu} des dritten P-ständigen Substituenten wechselwirken in beiden Enantiomerenpaaren **A** und **B** mit dem terminalen Methylenproton H^{82} der η^3 -Allylgruppe, wie die entsprechenden NOE-Kreuzresonanzen (Abbildung 25) belegen.

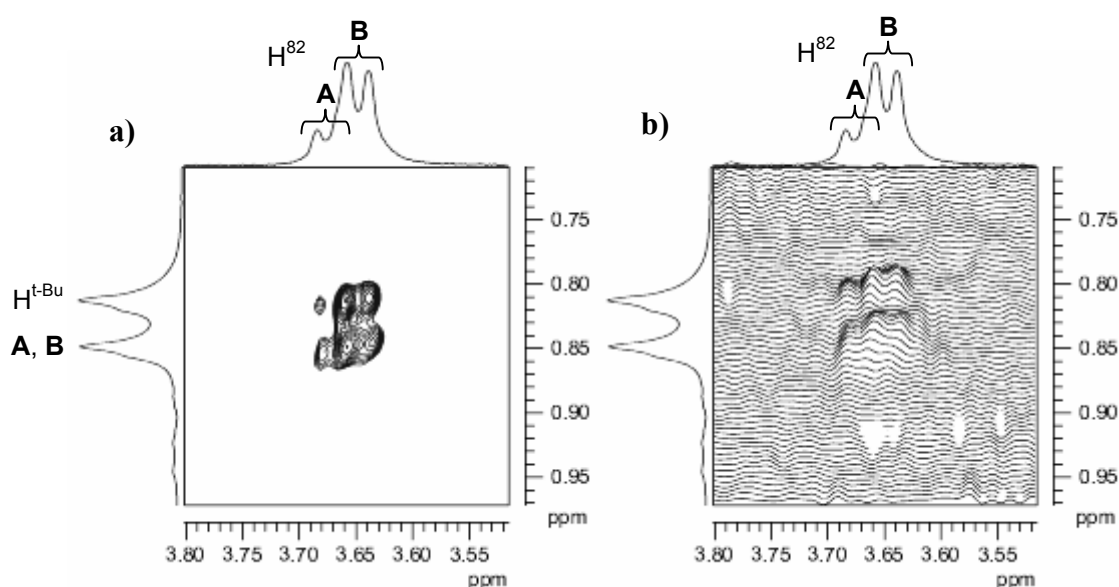


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum eines 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** (d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$). **a)** 2D-Plot der Region der Kreuzresonanzen H^{82}, H^{tBu} . **b)** Pseudo 3D-Plot.

Da die Octadiendiylkette in allen vier Stereoisomeren von **13b** die gleiche, in zwei enantiomeren Formen existierende Konfiguration ($[\text{Z},\text{anti},\text{R}]$ und $[\text{Z},\text{anti},\text{S}]$) besitzt, ergibt sich hieraus, daß sich zwei Diastereomere von **13b** jeweils durch eine Vertauschung der Positionen des Phenyl- und des Methylsubstituenten am Phosphor bei gleicher Konfiguration der Octadiendiylkette unterscheiden.

Die vollständige stereochemische Beschreibung der absoluten Konfiguration beider Enantiomeren in **13b A** lautet also: $[(\text{R})\text{-P},\text{Z},\text{anti},\text{C}^6]$ und $[(\text{S})\text{-P},\text{Z},\text{anti},\text{C}^6]$.

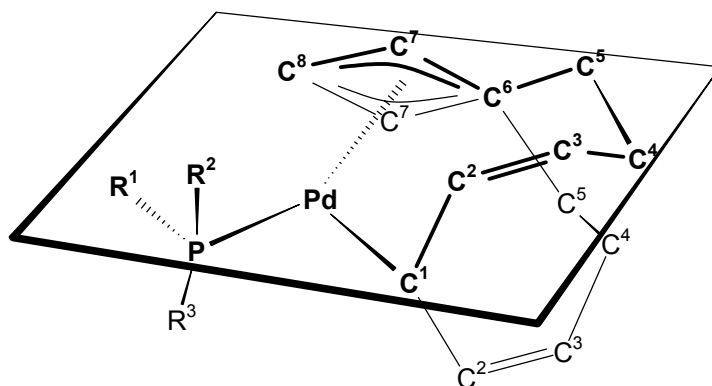
2.3.6 Stereochemische Verwandtschaft unter den einzelnen Stereoisomeren von Phosphan- η^1, η^3 -octadiendiylpalladium(II)-Komplexen **13**

Analoge Untersuchungen führen bei **13c A** und **B**, sowie bei **13d A** und **B** zum gleichen Ergebnis: Auch hier gelingt es die absolute Konfiguration des Enantiomerenpaares **B** durch Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 18, Abbildung 19) und die von **A** durch Korrelation der spektroskopischen Daten zu bestimmen (Abbildung 51 - Abbildung 54). Auch für **13c A** und **13d A** lautet die vollständige Beschreibung der absoluten Konfigurationen beider Enantiomere: [(R)-P,Z,anti,C⁶] und [(S)-P,Z,anti,C⁶]. Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

In allen Stereoisomeren von **13a-d** sind die beiden C₄H₆-Untereinheiten C¹⁻⁴ und C⁵⁻⁸ gleich konfiguriert [Z,anti]. Daher existiert die Octadiendiylkette in zwei enantiomeren Formen [(R)-C⁶ und (S)-C⁶]. Auch die Phosphanliganden in **13b-d**, von denen keiner eine freie Drehbarkeit um die Pd-P-Bindung aufweist, sind alle nach demselben Prinzip angeordnet: Der Substituent mit der größten Raumerfüllung (^tBu oder Cy) liegt angenähert in der Koordinationsebene, wohingegen die beiden anderen Substituenten (Ar und Me) Positionen symmetrisch zu beiden Seiten dieser Koordinationsebene einnehmen. Die beiden enantiomeren Formen eines Phosphanliganden in den Addukten **13b-d** unterscheiden sich daher nicht nur wie im unkoordinierten Zustand allgemein in ihrer P-Chiralität [(R)-P oder (S)-P] sondern präzise jeweils durch den Tausch der Positionen der beiden nicht in der Koordinationsebene liegenden P-ständigen Substituenten.

Reduziert man die gesamte stereochemische Beschreibung der Phosphanaddukte **13b-d** nun auf die der beiden Stereozentren in P¹ und C⁶, kann der genaue Zusammenhang zwischen enantiomeren und diastereomeren Konfigurationen in den Komplexen **13b-d** mit Hilfe der durch C¹, C⁶, C⁸ P¹ und Pd¹ aufgespannten Koordinationsebene definiert werden. So transformiert eine Spiegelung des gesamten Moleküls an der Koordinationsebene jeweils die Enantiomere ineinander, wohingegen durch eine Spiegelung an der Koordinationsebene, entweder nur des Phosphanliganden oder nur der Octadiendiylkette, das entsprechende

Diastereomer entsteht. Diastereomere von **13b-d** unterscheiden sich nur in der Konfiguration eines der beiden Stereozentren P oder C⁶ und sind daher Epimere^{XII.59}.



Schema 28: Spiegelung an der Koordinationsebene (C¹, C⁶, C⁸, P und Pd) generiert entweder Epimere (Spiegelung entweder von PR¹R²R³ oder der C₈H₁₂-Kette) oder Enantiomere (Spiegelung des gesamten Moleküls).

Im Hinblick auf eine diastereoselektive Reaktionsführung bei der Bildung der Phosphanaddukte **13** wirkt sich die derselben Systematik folgende Topologie günstig aus. Wenn die Konfiguration [Z-C¹⁻⁴, anti-C⁵⁻⁸] der C₈H₁₂-Kette ein inhärentes Strukturmotiv der Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Komplexe darstellt, und nur in zwei enantiomeren Formen vorliegt [(S)-C⁶ bzw. (R)-C⁶], sollten unterschiedlich starke räumliche Wechselwirkungen der in der oben beschriebenen charakteristischen Weise angeordneten P-ständigen Substituenten der „Horner“-Phosphanliganden mit der Octadiendiylkette die Bildung eines Epimeren bevorzugen. In **13d** ist dies tatsächlich der Fall.

2.3.7 Diastereoselektive Bildung von **13d A**

Die Phosphanliganden rac-PPh^tBuMe **20b** und rac-P(2,6-Me₂C₆H₃)^tBuMe **20d** in den Addukten **13b** und **13d** unterscheiden sich nur durch Einführung zweier Methylgruppen in ortho-Position des Arylsubstituenten. Die nun größeren sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Arylsubstituenten und der Octadiendiylkette haben in **13d** zur Folge, daß nach Koordination des Phosphanliganden **20d** an das Palladiumzentrum nun auch die freie Drehbarkeit der Arylgruppe in **13d** (im Gegensatz zu **13b** und **13c**) gehindert ist. Im ¹H-

^{XII} Der Begriff Epimer, der ursprünglich aus der Kohlenhydratchemie stammt, kann grundsätzlich auf alle Stereoisomere, deren Gesamtconfiguration sich nur in der Konfiguration eines Stereozentrums unterscheiden, angewendet werden.⁵⁹

NMR-Spektrum eines Gemisches von **13dA** und **B** (A:B 1:0.7) (Abbildung 26) wird dementsprechend für jede dieser Methylgruppen ein Singulett beobachtet.

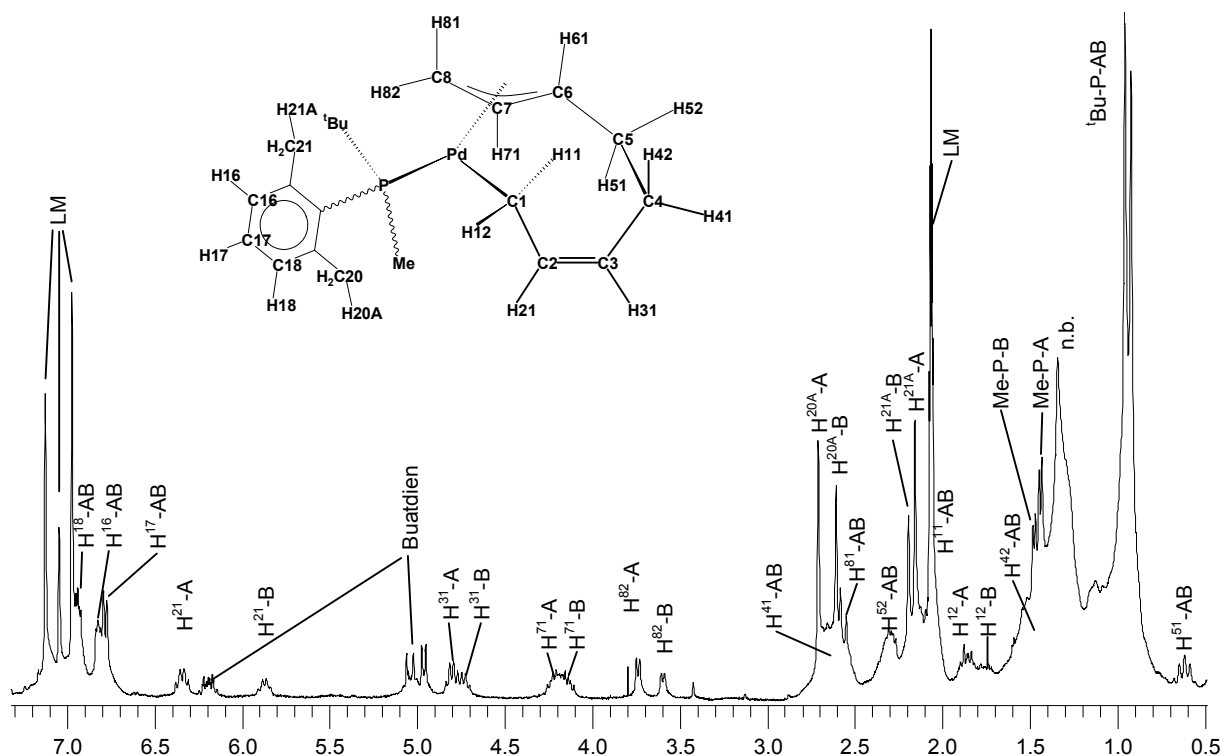
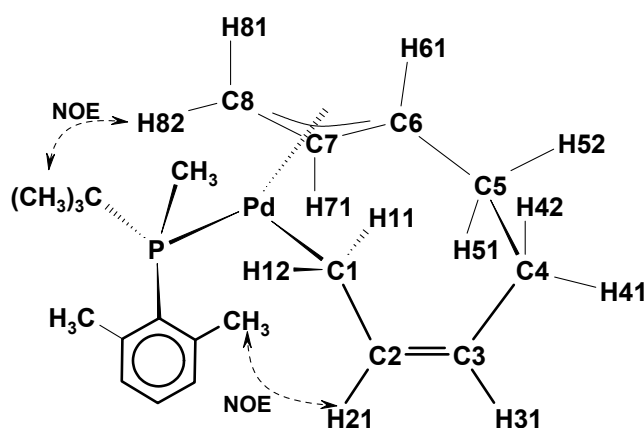


Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches von **13d A** und **B** der Zusammensetzung (A:B) von 1:0.7 (d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

Durch die gehinderte Rotation erwartet man aber nur für eine der beiden ortho-Methylgruppen des Arylliganden sterische Wechselwirkungen zur Octadiendiylkette.



Schema 29: Darstellung der räumlichen Wechselwirkungen zwischen Methylsubstituenten des Phosphanliganden und der C_8H_{12} -Kette im Enantiomerenpaar **B** (nur [(R)-P(Z,anti,S)] dargestellt).

Die NOE-Kreuzresonanzen zwischen den entsprechenden Protonen (Schema 29) lassen sich im NOESY-Spektrum dieses Gemisches (Abbildung 27) beobachten. Für das

Enantiomerenpaar **B** beobachtet man eine Kreuzresonanz zwischen den Wasserstoffatomen H^{20A} der der Octadiendiylkette zugewandten Methylgruppe und dem Wasserstoffatom H^{21} der Octadiendiylkette. Dieselbe Resonanz fehlt für das epimere Enantiomerenpaar **A**. Hier wechselwirkt analog **13bA** H^{21} mit dem Methylsubstituenten am Phosphoratom.

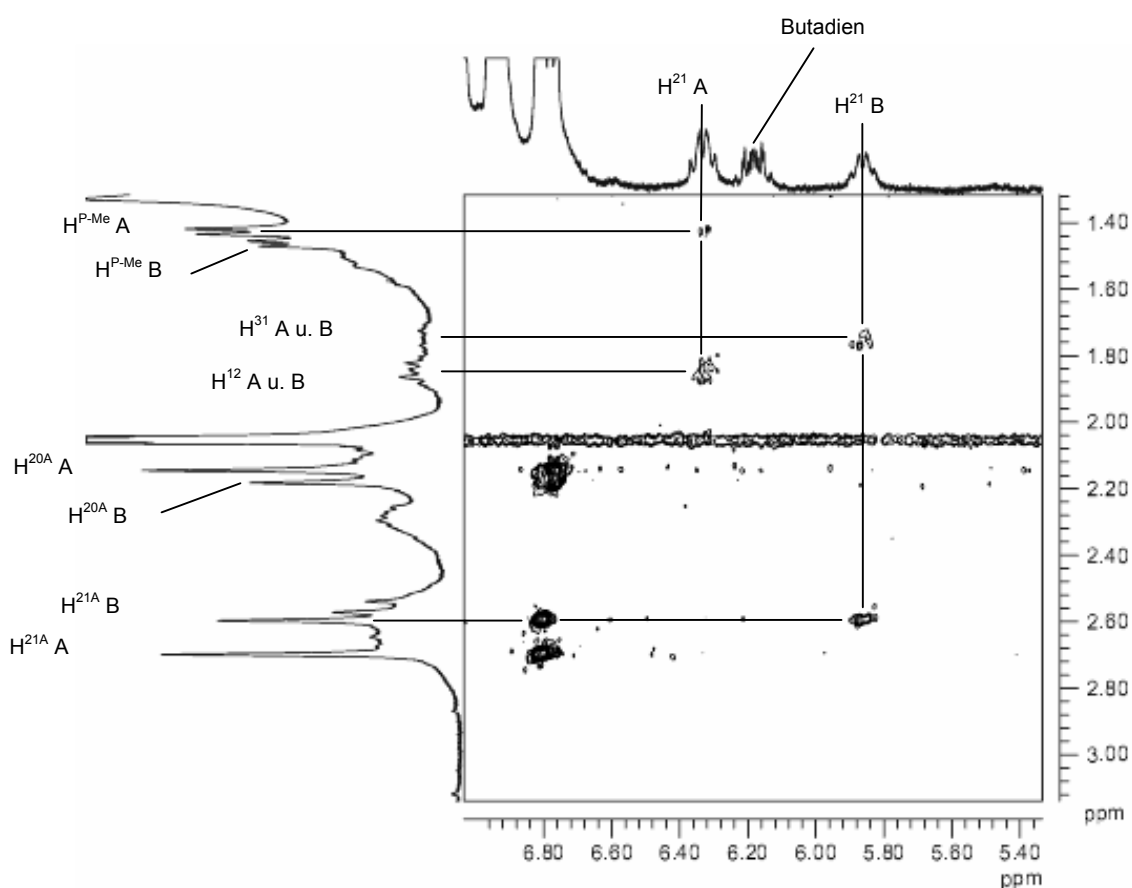


Abbildung 27: Ausschnitt aus $^1H, ^1H$ -NOESY-Spektrum eines Gemisches von **13d A** und **B** im Verhältnis (**A**:**B**) von 1:0.7 (d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$).

Der Einfluß des gegenüber dem in **13b** sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten in **13d** wirkt sich auch auf das Verhältnis aus, mit dem die beiden epimeren Enantiomerenpaare **13d A** und **B** gebildet werden. Verlängert man die Reaktionszeit von sieben auf zehn Tage, enthält das in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch nur noch ein Enantiomerenpaar, wie aus dem Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hervorgeht (Abbildung 28). Im ^1H -NMR-Spektrum dieses Reaktionsansatzes (Abbildung 29) sind sämtliche für das Gemisch von **13d** noch doppelt vorhandenen Resonanzen (Abbildung 26) nun nur noch einfach vorhanden.

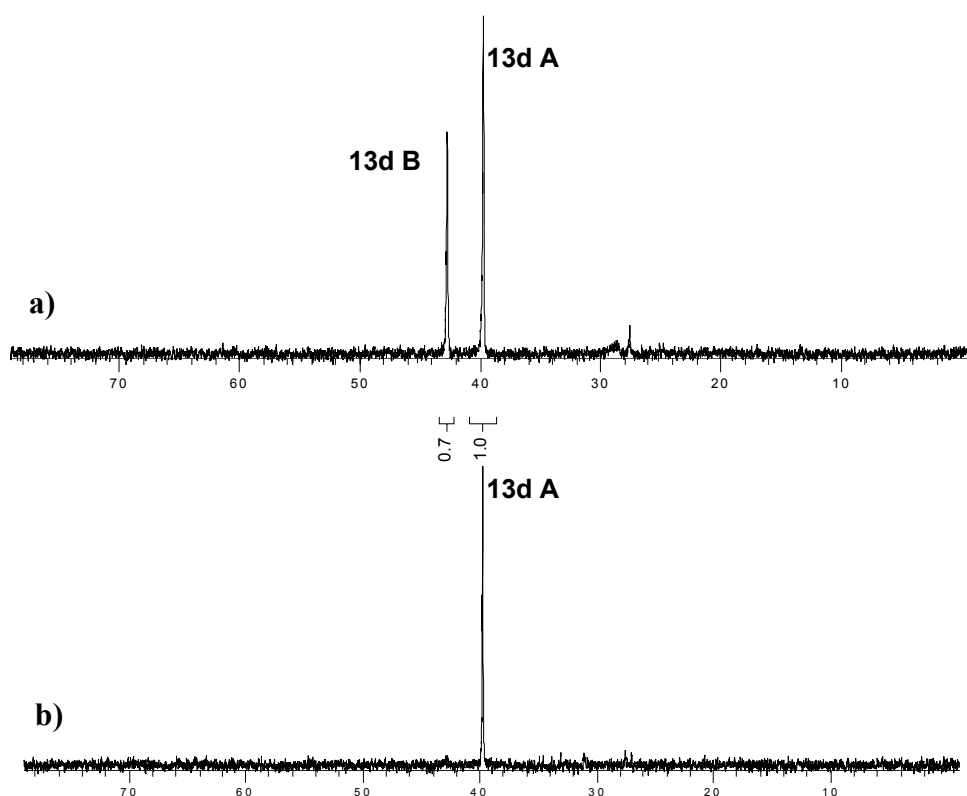


Abbildung 28: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **13d** nach einer Reaktionszeit von a) sieben und b) zehn Tagen (jeweils in d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

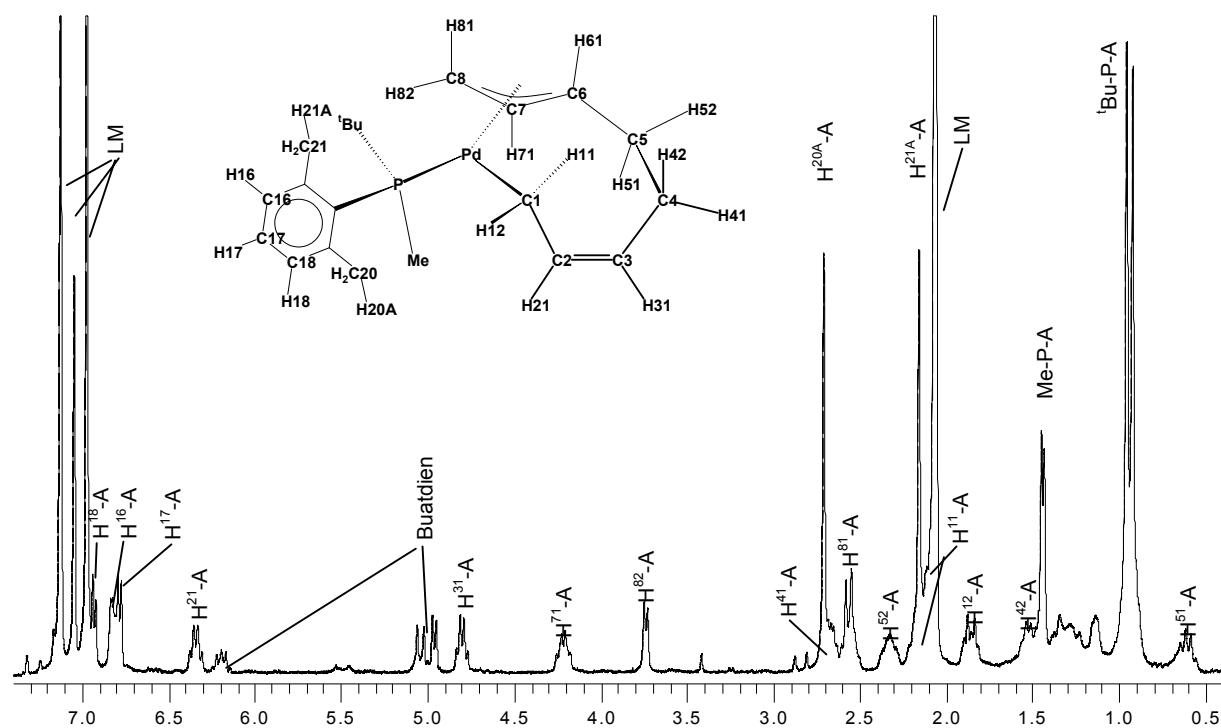


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum von **13d A** nach zehn Tagen Reaktionszeit (jeweils in d_8 -Toluol, $-50\text{ }^\circ\text{C}$).

Die ^1H und ^{31}P -NMR-Resonanzen lassen sich dem Enantiomerenpaar **A** zuordnen, welches im Gegensatz zu den analogen Phosphanaddukten **13b A** und **13c A** in Form blaßgelber Kristalle isolierbar ist, die für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich sind. Die Verbindung kristallisiert ebenso wie **13a** und **13b-d B** als Racemat im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe P-1 (No. 2) (Abbildung 30) mit einer Formeleinheit und einem halben Molekül Butadien pro Elementarzelle.

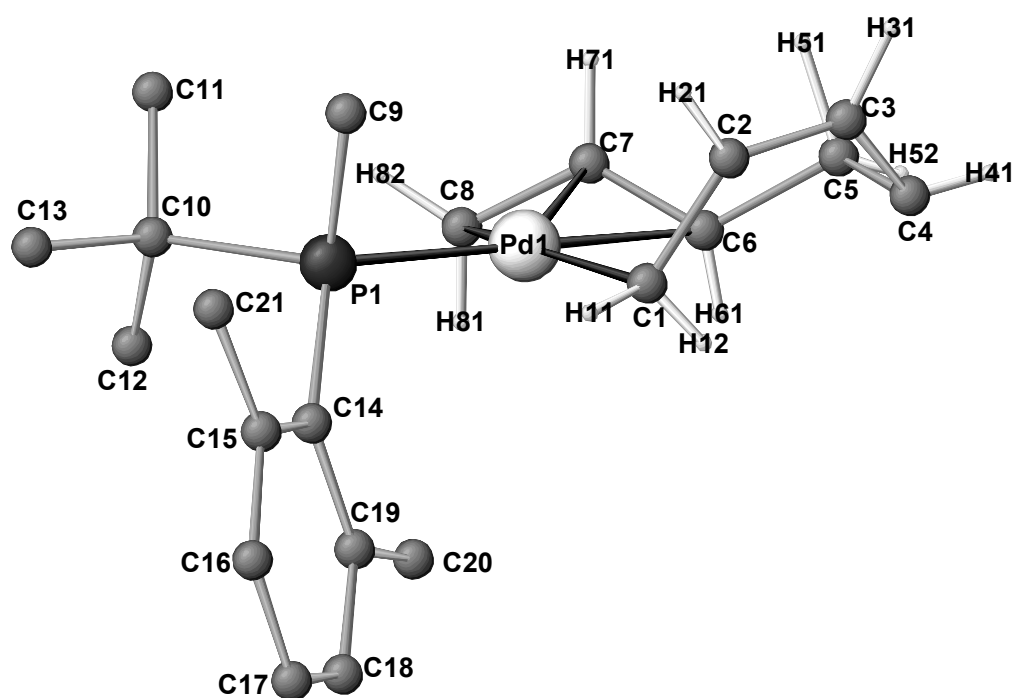


Abbildung 30: Molekülstruktur von **13d A** im Kristall. Die abgebildeten Wasserstoffatome sind gefunden und isotrop verfeinert

Die absoluten Konfigurationen der beiden Enantiomeren von **13d A** in diesen Kristallen sind $[(R)\text{-P},(R)\text{-C}^6]$ und $[(S)\text{-P},(S)\text{-C}^6]$ und entsprechen dem durch Vertauschen des Methyl- und 2,5-Dimethylphenylsubstituenten im Phosphanliganden erhaltenen Epimers **13d B**. Die mit Hilfe der in Kapitel 2.3.5 beschriebenen 2D-NMR-spektroskopischen Methoden vorgenommene Bestimmung der absoluten Konfigurationen wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **13d A** bestätigt.

Ein Vergleich der Molekülstrukturen **13b-d B** mit **13d A** weist auf die Ursache der diastereoselektiven Bildung von **13d A** hin. Hierfür verantwortlich sind in erster Linie sterischen Wechselwirkungen, die sich in zwei Gruppen unterteilen lassen und getrennt diskutiert werden: a) Die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten am Phosphoratom

untereinander und b) die hierdurch hervorgerufenen Verzerrungen der Octadiendiylkette andererseits. ^{XIII}

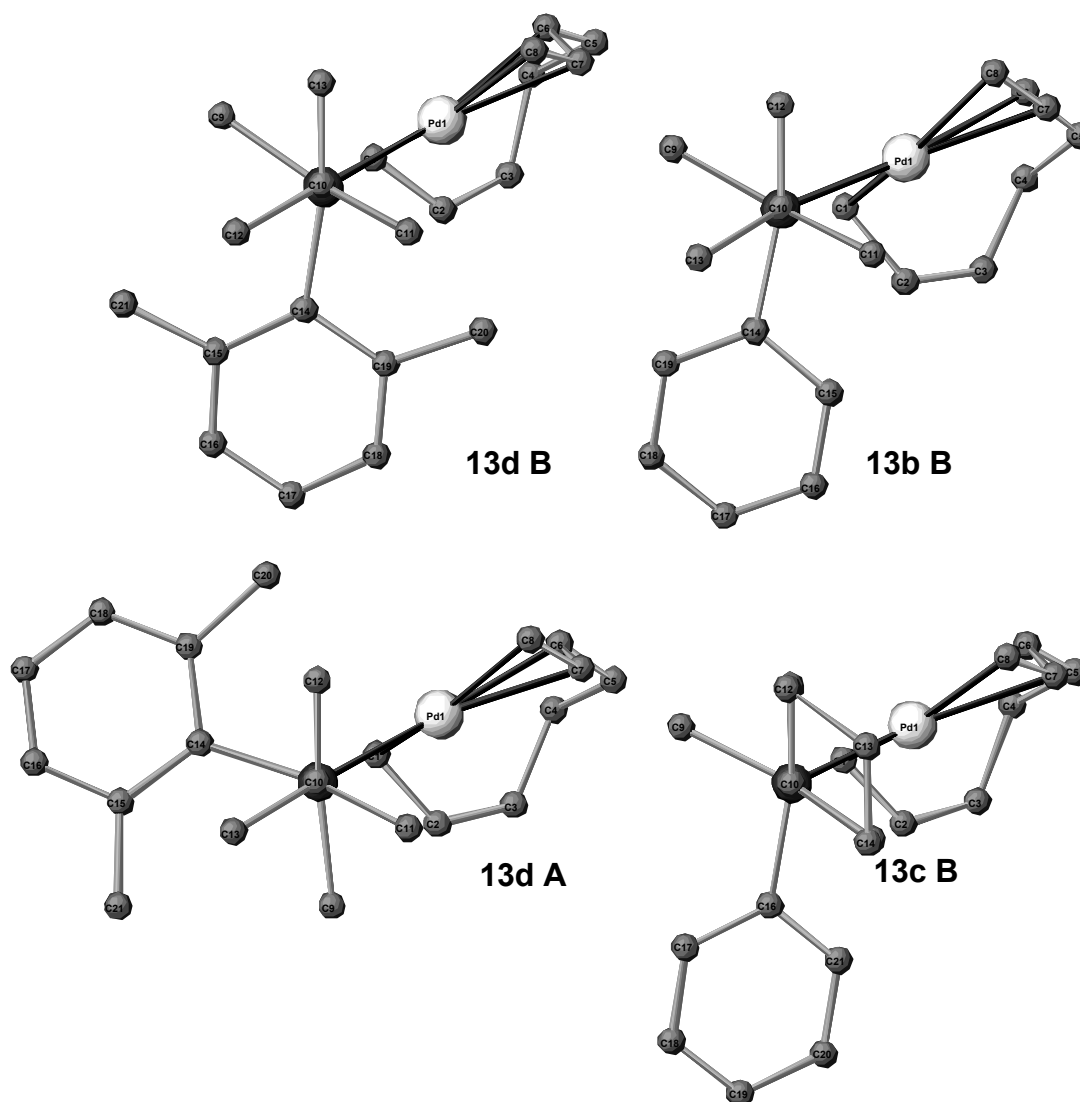


Abbildung 31: Vergleich der Molekülstrukturen von **13b B**, **13c B**, **13d B** und **13d A**. Senkrechte Aufsicht auf die Bindung P – C¹⁰ (quartäres bzw. tertiäres C-Atom der ^tBu- bzw. Cy-Gruppe). Die H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zu a) In Abbildung 31 ist eine Aufsicht auf die Molekülstrukturen gewählt, welche die Anordnung der Substituenten, einschließlich des Octadienyldipalladium(II)-Palladium-

^{XIII} Diese Einteilung ist nicht streng, da das Octadienyldipalladium-Fragment ja seinerseits als Substituent am Phosphoratom betrachtet werden kann und ebenfalls Einfluß auf die Anordnung der Substituenten am Phosphor nimmt.

Fragments, am Phosphoratom im Verhältnis zum P-ständigen Substituenten mit der größten Raumerfüllung erkennen läßt. Augenfällig ist hier, daß in sämtlichen Molekülstrukturen die Substituenten am Phosphor eine gestaffelte Position zu den drei Methylgruppen des ^tButylsubstituenten^{XIV} einnehmen, wobei die Aryl-Substituenten die größte Abweichung von einer antiperiplanaren Position aufweisen. Diese Abweichung findet in der Differenz vom Torsionswinkel τ_1 (Tafel 12) zu 180° Ausdruck. **13d B** hat mit 12.1° die größte Abweichung von 180°, während **13d A** mit 9° die geringste Abweichung von einer antiperiplanaren Position zeigt. Darüber hinaus kann eine weitere Abhängigkeit vom sterisch anspruchsvollsten Substituenten beobachtet werden. Die beiden Methylgruppen in *+sp* und *-sp*-Stellung zum Arylliganden in **13b B**, **13d A** und **B** zwingen diesen in eine coplanare Ausrichtung, zu der durch diese beiden Methyl-C-Atome und das quartäre C-Atom aufgespannte Ebene (Torsionswinkeln τ_2 mit Werten nahe 90°). Bei **13c B** wird dagegen die *+ sp* Position von einem Wasserstoffatom besetzt. Hier beobachtet man eine Verdrehung Arylgruppe um 24.6° aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkungen. Die Ausrichtung der Arylgruppe wird demnach direkt durch den Substituenten mit der größten Raumerfüllung beeinflusst.

Torsionswinkel	13b B	13c B	13d B	13d A
τ_1 (C ¹² -C ¹⁰ -P-C ¹⁴) ^a [°]	170.7	169.3	167.9	171.0
τ_2 (C ¹⁰ -P-C ¹⁴ -C ¹⁵) ^b [°]	88.4	65.4	89.9	94.9

Tafel 12: Wichtige Torsionswinkel der Phosphanliganden [°]. ^a Bei **13c B** ist τ_1 (C¹⁰-P-C¹⁶-C¹⁷). ^b Torsionswinkel zwischen der Methylgruppe des ^tBu-Substituenten anti zum ipso-C-Atom des Phenyl- bzw. 2,6-Dimethylphenylsubstituenten.

^{XIV} **13c A** hat einen Cyclohexylsubstituenten und dadurch respektive zwei Methylen- und einen Wasserstoffsubstituenten in α -Stellung zum Phosphor.

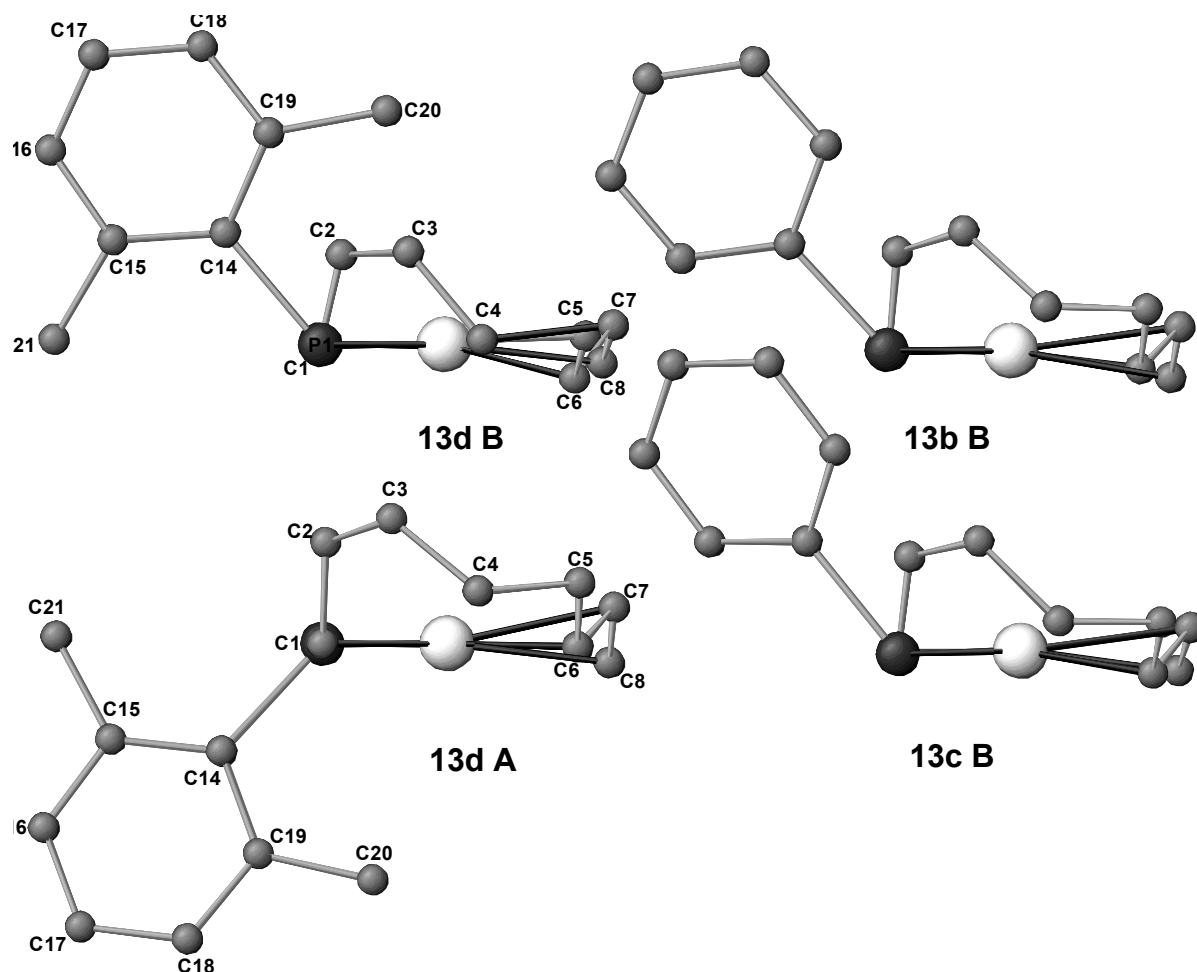


Abbildung 32: Vergleich der Molekülstrukturen von **13b B**, **13c B**, **13d B** und **13d A**. Senkrechte Aufsicht auf die Verbindungsachse zwischen P und C¹. Von den Substituenten des Phosphanliganden sind zur besseren Übersichtlichkeit jeweils nur der Phenylsubstituent dargestellt. Ebenso sind die H-Atome nicht dargestellt.

Zu b) Der Einfluß der in a) beschriebenen erzwungenen Anordnung der Arylgruppen auf die Octadiendiylligandenkette, wird in der in Abbildung 32 gewählten Ansicht deutlich. Durch die coplanare Anordnung ist in **13d B** eine der beiden Methylgruppen des Arylsubstituenten direkt auf die Octadiendiylligandenkette hin ausgerichtet. Als Folge beobachtet man bei **13d B**, im Vergleich zu **13b B**, wo die Positionen der ortho-Methylgruppen durch Wasserstoffatome besetzt sind, eine Annäherung der Octadiendiylligandenatome C³ und C⁴ an die Koordinationsebene (beste Fläche **k**, s. Kap.2.3.4) um 0.166 Å bei C³ und um 0.306 Å bei C⁴ (Tafel 13). Die Octadiendiylligandenkette erfährt dadurch eine Stauchung senkrecht zur Koordinationsebene **k**. Sind die Positionen des Methyl- und des Arylsubstituenten jedoch vertauscht, wie im Epimer **13d A**, erfährt die Octadiendiylligandenkette diese Stauchung nicht. So sind die Octadiendiylligandenkette in **13c B** und **13b B** in ihrer räumlichen Ausrichtung **13d A**

ähnlicher (Abbildung 33), als dem stereochemisch analogen **13d B**, wie aus dem geringen Unterschied der Abstände von C³ und C⁴ zur Koordinationsebene **k** in **13d A** im Vergleich zu **13b B** hervorgeht (Tafel 13).

	13b B	13c B	13d B	13d A
Abstand C ³ zu k [Å]	1.528	1.467	1.362	1.502
Abstand C ⁴ zu k [Å]	0.667	0.534	0.359	0.630

Tafel 13: Abstände wichtiger Octadiendiylkettenatome zur besten Fläche **k**.



Abbildung 33: Überlagerungsansicht der Molekülstrukturen von **13d A** (weiß), **13d B** (schwarz), **13b B** (hellgrau) und **13c B** (dunkelgrau). H-Atome sind nicht abgebildet.

Wie aus den NOE-spektroskopischen Daten ersichtlich ist in **13b** und **13c** eine freie Drehbarkeit des Phenylsubstituenten im Phosphanliganden nicht gehindert. Im Gegensatz hierzu ist die freie Drehbarkeit des Arylsubstituenten bei **13d A** und **B** in Lösung erschwert. Die oben beschriebenen sterischen Wechselwirkungen innerhalb des koordinierten Phosphanliganden **20d**, die zur coplanaren Ausrichtung der beiden raumerfüllenden P-ständigen Substituenten untereinander führen, bedingen gleichzeitig die Ausrichtung einer der

beiden ortho-Methylgruppen auf das Molekülzentrum zu. In **13d B** befinden sich H²¹ und die ortho-Methylgruppe auf derselben Seite der Koordinationsebene **k** was zu einer gesteigerten sterischen Wechselwirkung im Vergleich zu **13b B** und **13c B** führt. In **13d A** befinden sich H²¹ und die ortho-Methylgruppe auf gegenüberliegenden Seiten von **k**, wodurch sie in keine räumliche Wechselwirkung miteinander treten können. In der Summe ergeben sich daraus geringere sterische Wechselwirkungen, was die bevorzugte Bildung von **13d A** bedingt.

Zusammenfassend lassen sich die Eigenschaften von Octadiendiylpalladium(II) **19** und dessen Phosphanaddukte **13b-e** folgendermaßen beschreiben:

19 besitzt als primäres Kupplungsprodukt im Katalysezyklus eine bereits vorgebildete chirale oder zumindest prochirale Octadiendiylkette. Die Bildung von **19** wird bei Anwesenheit von Acetonitril beschleunigt („Nitrileffekt“). Die Anwesenheit von Phosphanliganden übt eine verlangsamende Wirkung auf die Bildungsgeschwindigkeit von **19** aus.

Die Adduktbildung von **19** mit chiralen Phosphanliganden **20b-d** führt jeweils zur Ausbildung zweier zueinander epimerer η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium(II)-Komplexe **13b-d**. Die Substituenten der chiralen Phosphanliganden nehmen in allen Addukten eine diskrete Position bezüglich der Koordinationsebene ein, wobei sich der sterisch anspruchsvollste Substituent in der Koordinationsebene befindet, während die übrigen Substituenten Positionen zu beiden Seiten der Koordinationsebene einnehmen. Epimere unterscheiden sich entweder durch Vertauschen der beiden außerhalb der Koordinationsebene liegenden P-ständigen Substituenten bei gleicher Konfiguration der Octadiendiylketten oder umgekehrt durch eine enantiomere Konfiguration der Octadiendiylketten bei gleicher Konfiguration des Phosphanliganden. Die starren Anordnungen, sowohl der Octadiendiylkette als auch der P-ständigen Substituenten, bleiben auch in Lösung bis zur Zersetzungstemperatur dieser Verbindungen bei etwa $-15\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. So werden Rotationsisomere des Phosphanliganden, sowie Ringkonformere der Octadiendiylkette nicht beobachtet.

2.3.8 Untersuchungen der Octadiendiylpalladium(II)-Komplexe **19** und **13b-d** mittels quantenchemischer Rechnungen

Durch die oben zusammengefassten experimentellen Befunde allein ist eine Klärung ob Acetonitril **19** durch Adduktbildung zu einem Acetonitril- η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium(II)-Komplex zu stabilisieren vermag (vgl. Schema 15) nicht möglich. Zur Beantwortung dieser Frage wurden quantenchemische Rechnungen zu Struktur und Energetik für das in Abwesenheit von Phosphanliganden entstehende primäre Kupplungsprodukt **19** durchgeführt.^{XV}

Für die röntgenographisch bestimmten Konfigurationen der Phosphanaddukte **13b-d B** und **13d A** wurden mittels quantenchemischer Rechnungen Geometrie optimiert und so die energetischen Beziehungen zu deren jeweiligen Epimeren berechnet.

2.3.8.1 Quantenchemische Rechnungen zu Octadiendiylpalladium(II) **19**

Die Geometrieoptimierungen führen für **19** zu insgesamt neun stabilen konfigurationsisomeren Octadiendiylpalladium(II)-Strukturen, von denen fünf eine η^3, η^3 - (Abbildung 34) und vier eine η^1, η^3 -Koordination (Abbildung 35) der Octadiendiylkette aufweisen. Das energetisch auf dem niedrigsten Niveau liegende Isomer **19a¹** (Abbildung 34) besitzt C_2 -Symmetrie. Seine Konfiguration ist folgendermaßen zu beschreiben:

Beide Allylgruppen sind η^3 -koordiniert. Die Anordnung beider C_4H_6 -Untereinheiten ist entsprechend der in Kapitel 2.3.2 eingeführten Benennung jeweils anti. Die Mesowasserstoffatome der beiden Allylgruppen (an C^2 und an C^6) sind bezüglich der Allyl-Pd-Allyl-Achse zueinander trans-ständig. Die vollständige Benennung der Konfiguration dieses Isomers lautet: $(\eta^3\text{-a}, \eta^3\text{-a}, t)$.^{XVI}

^{XV} Die DFT-Rechnungen wurden am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe von Dr. C. Hättig durchgeführt. Details hierzu im Experimentellen Teil (Kap.4.1).

^{XVI} Obwohl **19a¹** chiral ist wird kein weiterer stereochemischer Descriptor analog den Phosphanaddukten **13a-d** [(R)- oder (S)- C^6 bzw. hier auch C^3] eingeführt, da hier nur energetische Beziehungen diskutiert werden.

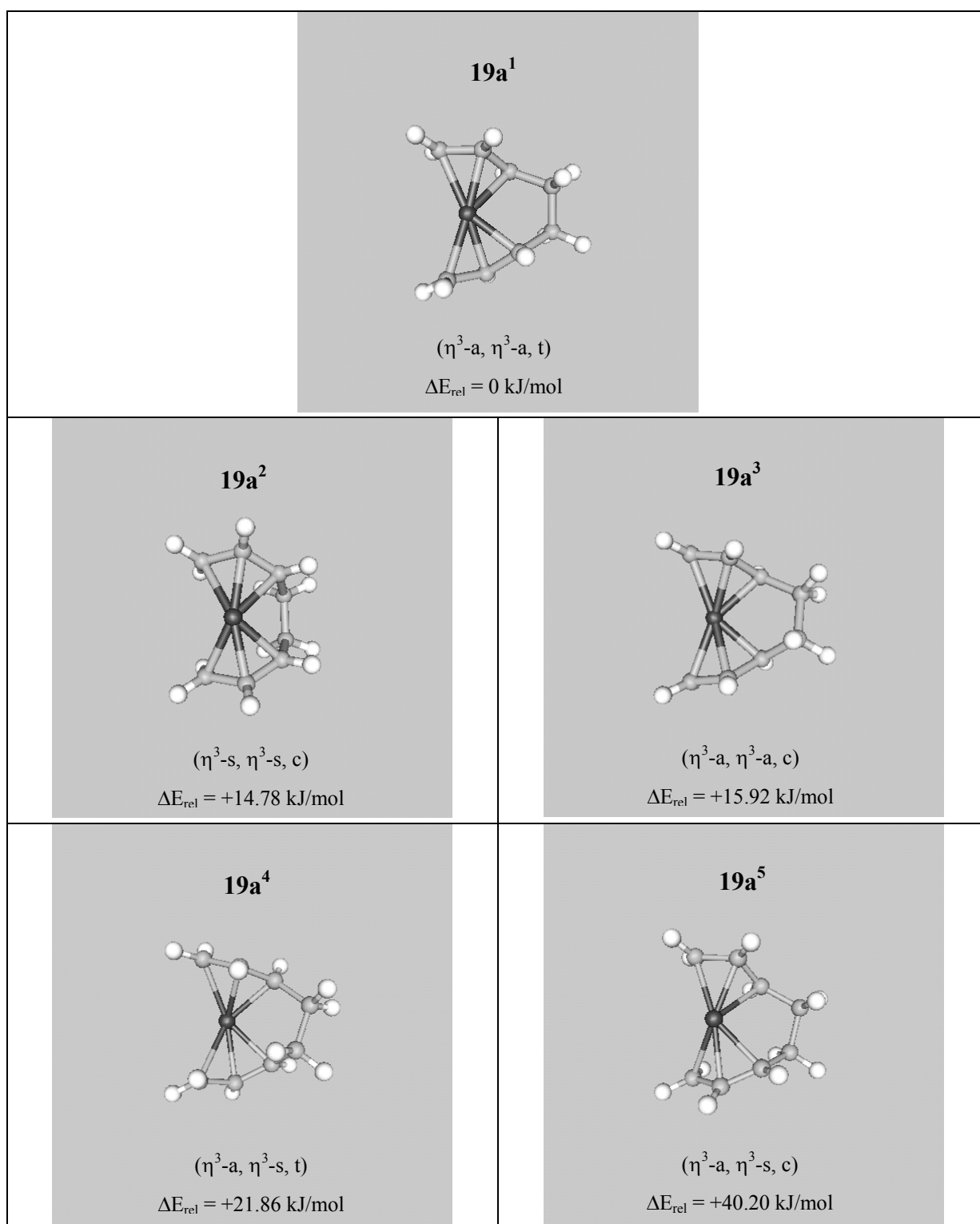


Abbildung 34: Berechnete Molekülstrukturen der η³,η³-Octadienylpalladium(II)-Isomere. Die relativen Energien beziehen sich auf das Isomer **19a¹** (η³-a, η³-a,t); s=syn, a=anti, c=cis, t=trans.

Bei den in der Literatur beschriebenen quantenchemischen Berechnungen von η³,η³-Octadienylpalladium(II) wird **19a³** (η³-a,η³-a,c) als energetisch niedrigstliegendes Isomer angegeben, welches unseren Berechnungen zufolge aber um +15 kJ/mol energiereicher als

19a¹ ist.⁶⁰ Das energetisch ungünstigste Konfigurationsisomer ist **19a⁵** (η^3 -a, η^3 -s,c). Durch die starke Verzerrung der Octadiendiylkette ist **19a⁵** um +40 kJ/mol gegenüber dem energetisch niedrigstliegenden Isomer **19a¹** destabilisiert.

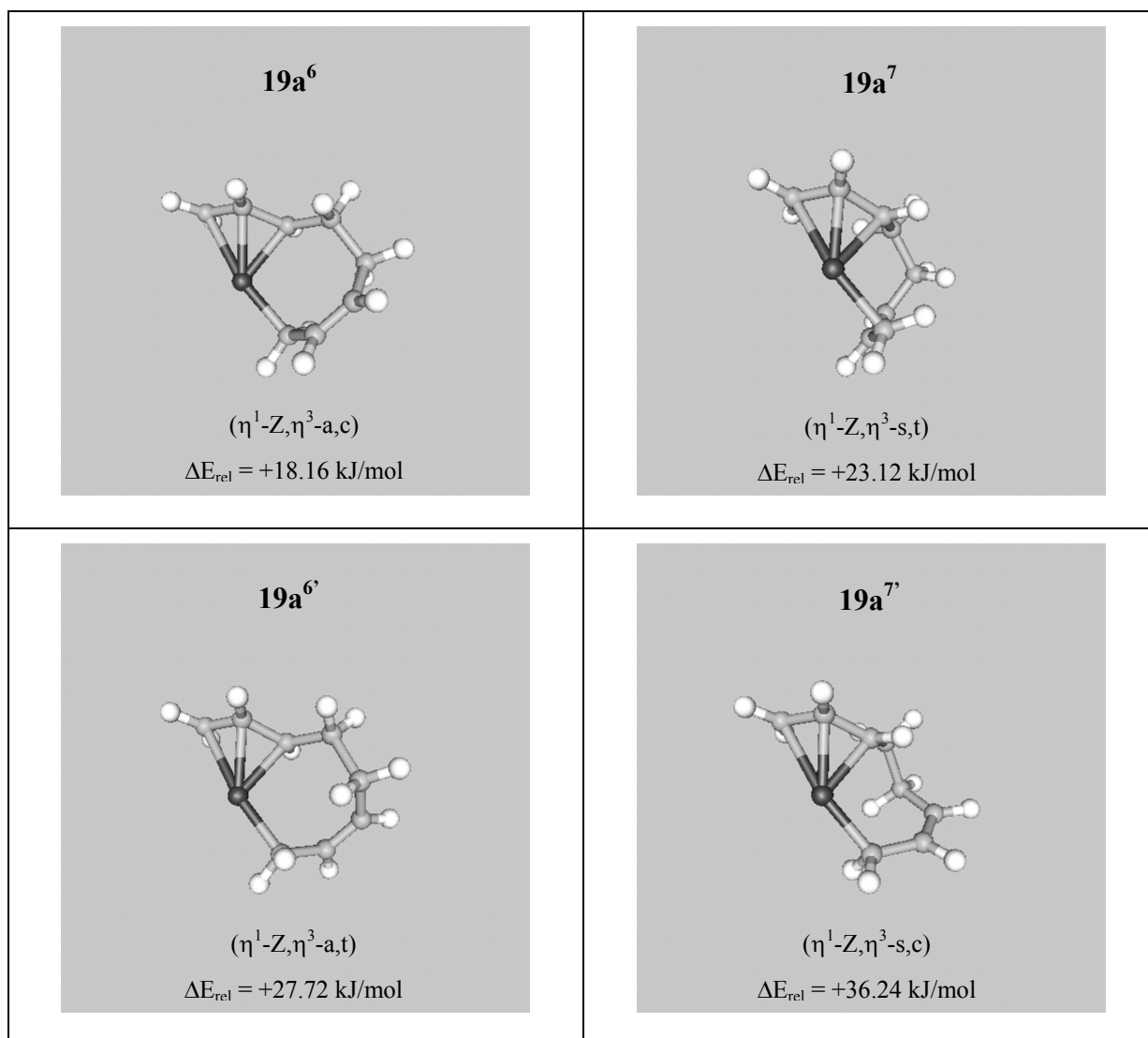


Abbildung 35: Berechnete Molekülstrukturen der η^3,η^1 -Octadiendiylpalladium(II)-Isomere. Die relativen Energien beziehen sich auf das Isomer **19a¹**. s=syn, a=anti, c=cis, t=trans.

Bei den Octadiendiylpalladium(II)-Isomeren mit η^1,η^3 -Koordination der Allylgruppen sind die energetischen Unterschiede bezogen auf **19a¹** weniger groß (Abbildung 35). Das Isomer **19a⁶** (η^1 -Z, η^3 -a,c), dessen Konfiguration der Octadiendiylkette derjenigen in den Phosphanaddukten **13a-d** entspricht, ist energetisch um +18 kJ/mol gegenüber **19a¹** destabilisiert. Die Isomere **19a⁶** (η^1 -Z, η^3 -a,c) und **19a^{6'}** (η^1 -Z, η^3 -a,t) sind zueinander konformationsisomer, da sie sich jeweils durch Drehung um die beiden C,C-

Einfachbindungen der η^1 -koordinierten C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} ineinander umwandeln lassen^{XVII}. Bemerkenswert ist die energetische Destabilisierung um etwa + 10 kJ/mol, die mit der Konformationsänderung von (η^1-Z, η^3-a, t) **19a⁶** nach (η^1-Z, η^3-a, c) **19a⁶** einhergeht.

Berechnet man die relativen Energien der Octadiendiylpalladium(II)-Komplexe **19a¹-19a⁷** unter Berücksichtigung der Koordination eines Nitrilsolvensmoleküls^{XVIII} ergibt sich eine veränderte Situation:

Für das energetisch niedrigstliegende Isomer **19a¹** sowie die beiden energetisch darüberliegenden Isomere **19a²** und **19a³** (Abbildung 34) resultieren die Rechnungen nicht in stabilen η^1, η^3 -Solvensaddukten. Die Umlagerung zu einer η^1, η^3 -koordinierenden Octadiendiylkette durch Koordination eines Solvensmoleküls (**19a¹-a³** \rightarrow **19b¹-b³**) verläuft nicht unter Absenkung der relativen Energie; die relativen Energien von **19a¹-a³** bleiben daher unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Solvensmolekülen gleich (Schema 30 gestrichelte Linie). Für die beiden anderen Isomere mit η^3, η^3 -koordinierender Octadiendiylkette **19a⁴** und **19a⁵** (Abbildung 34) können zwar stabile η^1, η^3 -Solvensaddukte berechnet werden, bei beiden verläuft die $\eta^3-\eta^1$ -Umlagerung aber nicht unter Koordinierung des terminalen Kohlenstoffatoms (C^1) der jeweiligen Allylgruppen, sondern unter Ausbildung eines gespannten Palladacyclopentans mit einer exocyclischen Vinylgruppe in α -Position zum Zentralatom (Abbildung 36). Hierdurch entsteht ein weiteres Stereozentrum. Die beiden daraus hervorgehenden Solvensaddukte **19b⁴** und **19b⁵** sind daher zueinander diastereomer und unterscheiden sich energetisch um etwa 6 kJ/mol voneinander.

^{XVII} Ringkonformationsänderungen sind nur bei η^1, η^3 -Koordination der Allylgruppen möglich. Bei diesen Isomeren unterscheidet der dritte Descriptor (c bzw. t) nur zwei unterschiedliche Ringkonformationen und keine Konfigurationsisomere. Er besitzt somit bei η^1, η^3 -Koordination der Allylgruppen keine Relevanz. Dies ist auch der Grund, weshalb bei der stereochemischen Beschreibung der η^1, η^3 -Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Verbindungen **13b-d** auf die Einführung dieses Descriptors verzichtet wird. Bei den berechneten η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium(II)-Strukturen **19a⁶** und **19a⁷**, sowie bei den HCN-Addukten **19b¹-19b⁴** wird dieser Descriptor nur aus Konsistenzgründen mit angegeben.

^{XVIII} Zur Vereinfachung der DFT-Rechnungen wurde MeCN durch HCN ersetzt.

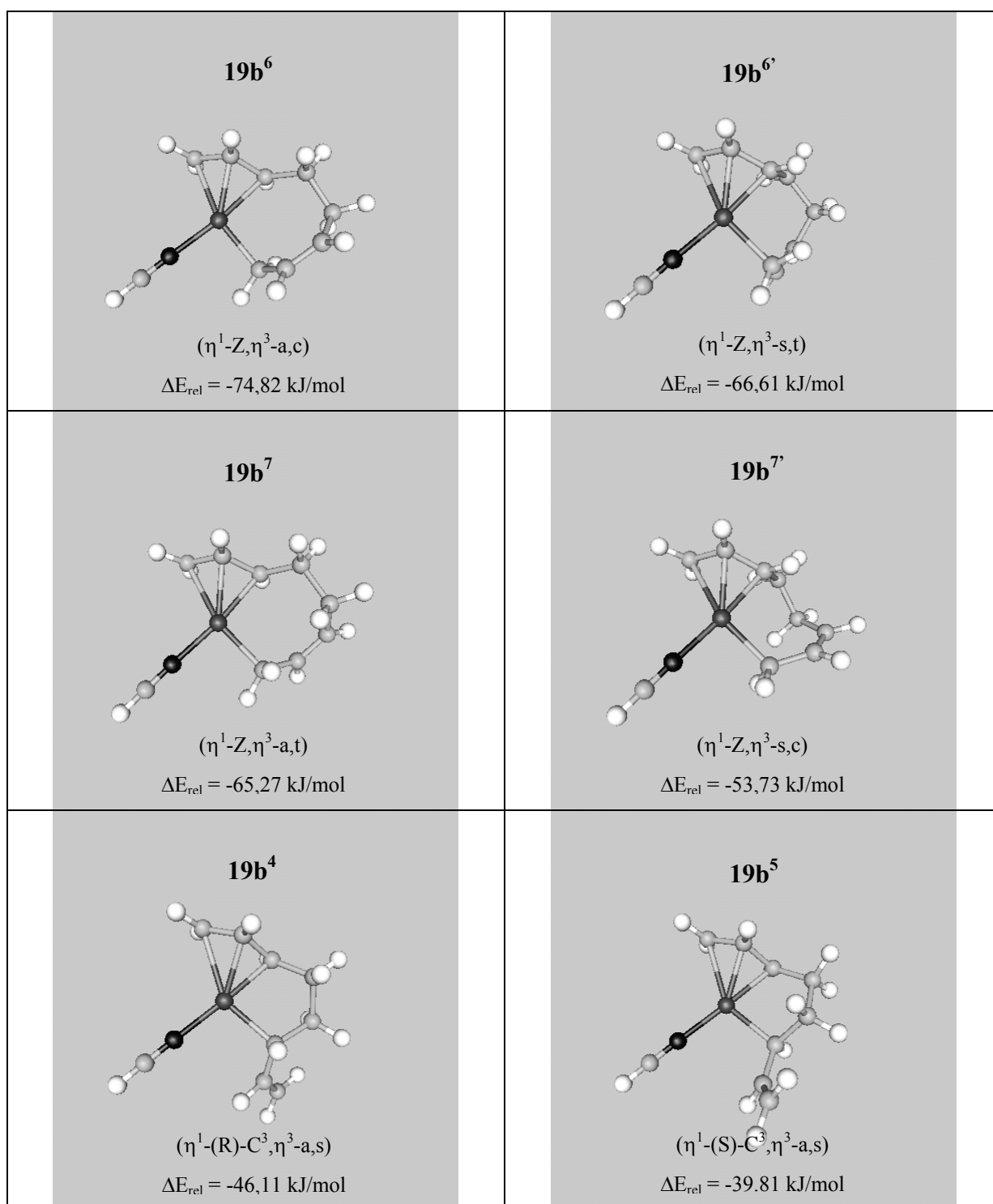
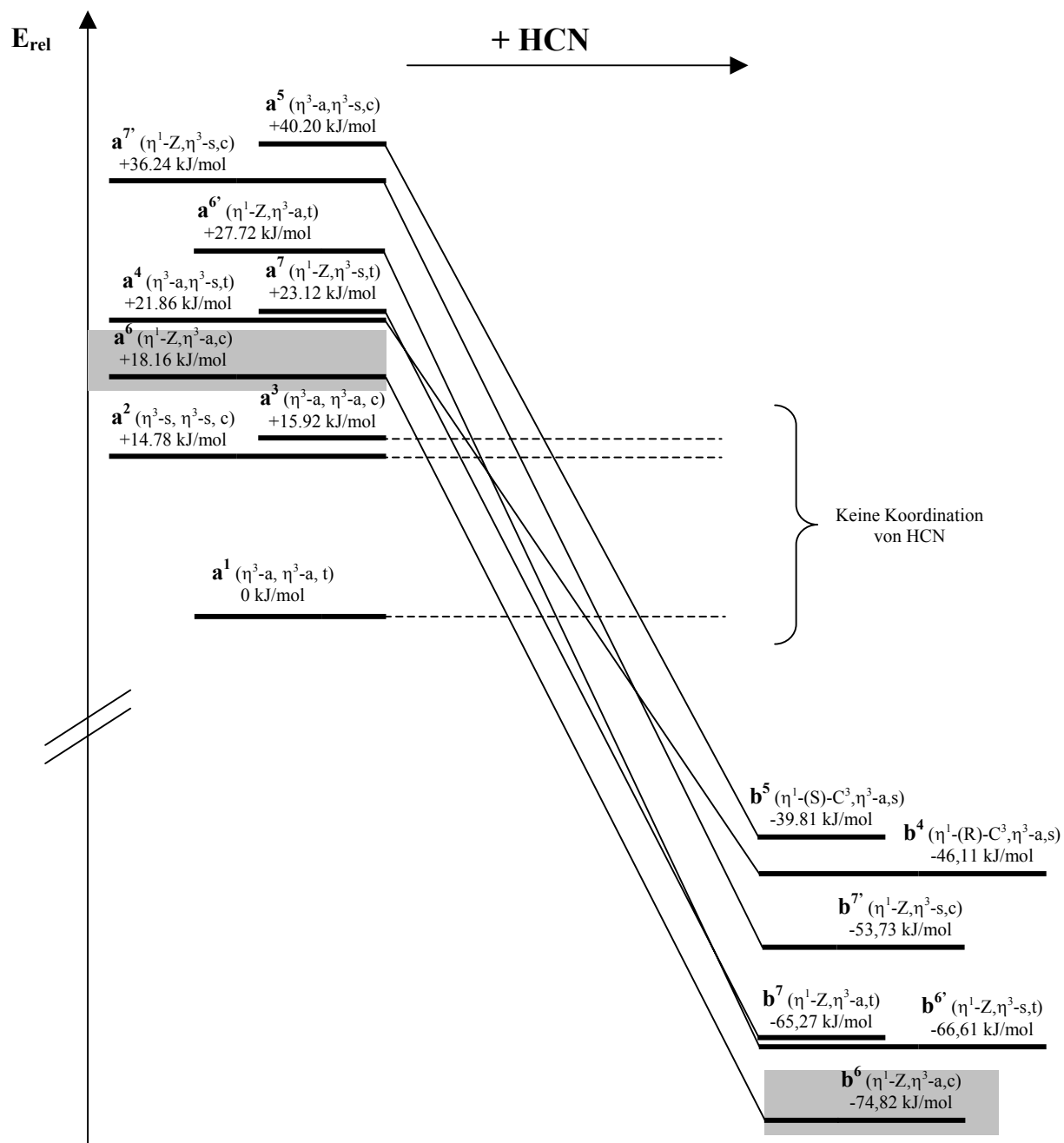


Abbildung 36: Berechnete Molekülstrukturen der HCN- η^3 , η^1 -Octadiendiylpalladium(II)-Isomere. Die relativen Energien beziehen sich auf das Isomer **19a¹**. s=syn, a=anti, c=cis, t=trans.

Die Rechnungen führen lediglich für jene Isomere, in denen die Octadiendiylketten bereits in einer η^1 , η^3 -Koordination vorliegen, zu den erwarteten η^1 , η^3 -Solvensaddukten. Die mit der Koordination des Solvensmoleküls verbundene Stabilisierungsenergie ist bei dem Isomer **19b¹** (η^3 -a, η^1 -Z,c), welches eine zu jener in den Phosphanaddukten **13a-d** isomorphe

Octadiendiylkette besitzt, am größten und beläuft sich auf $\Delta E_{\text{rel}} = 97 \text{ kJ/mol}$ (Schema 30 grau hinterlegt). Im Vergleich zu dem energetisch niedrigstliegenden „solvensfreien“ Isomer **19a¹**, welches in seiner relativen Energie unverändert bleibt, ist es um 75 kJ/mol stabiler.



Schema 30: Energetische Beziehungen zwischen den berechneten Octadiendiylpalladium(II)-Isomeren **19** vor und nach Koordination eine Solvensmoleküls HCN (**19a**→**19b**). Die relativen Energien beziehen sich auf das Isomer **19a¹**. Die Isomeren mit zu den experimentell beobachteten Phosphanaddukten **13a-d** isomorphen Octadiendiylketten sind grau hinterlegt. s = syn, a = anti, c = cis, t = trans.

Als stabilstes „solvensfreies“ Konfigurationsisomer wird **19a¹** berechnet, dessen relative Energie aber beim Vergleich mit dem energetisch niedrigstliegenden Solvensaddukt **19b⁶** mit + 79 kJ/mol vergleichsweise hoch ist, da sich **19a¹** nicht wie **19a⁶** durch Adduktbildung mit einem Nitrilsolvensmolekül zu stabilisieren vermag. Für die katalytische Bildung von **19**, die in Anwesenheit von Acetonitril als Lösungsmittel ausgeführt wird, ist daher die Bildung einer „solvensfreien“ Zwischenstufe **19a¹** unwahrscheinlich.

Für eine intermediäre Bildung des Solvensadduktes **19b⁶** im Katalyseskreislauf gibt es dagegen deutliche Hinweise: Zum einen ist **19b⁶** von allen berechneten Octadiendiylpalladium(II)-Isomeren das energetisch niedrigstliegende und darüber hinaus ist die Konfiguration seiner Octadiendiylkette zu jener in den experimentell beobachteten Phosphanaddukten **13a-d** (Abbildung 33) isomorph. **19b⁶** ist C₁-symmetrisch und existiert folglich in Form zweier energetisch gleicher Enantiomere, deren Abfangreaktion mit den chiralen Phosphanliganden **20b-d** (Kap.2.2.3) die experimentell beobachtete Bildung zweier zueinander epimerer Enantiomerenpaare (Phosphanaddukte **13b-d A** und **B**) gut erklärt.

Die experimentellen Befunde für den Octadiendiylpalladium(II)-Komplex **19**, sowie dessen Phosphanaddukte **13b-d** werden durch die quantenchemischen Rechnungen bestätigt.

2.3.8.2 Quantenchemische Rechnungen zu den Phosphanaddukten **13b-d**

Zur Quantifizierung der energetischen Beziehungen zwischen den zueinander epimeren Konfigurationen der Phosphanaddukte **13b-d A** und **B** werden ebenfalls quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^{XV} Diese resultieren in geometrieoptimierten Molekülstrukturen, die sich bezüglich der Bindungslängen und -winkel in guter Übereinstimmung mit den auf röntgenographischem Wege bestimmten Molekülstrukturen **13b-d B** befinden (Abbildung 37 linke Seite). Man erwartet daher auch für die berechneten Molekülstrukturen der jeweiligen Epimere **13b-d B** (Abbildung 37 rechte Seite), deren Startgeometrien durch Vertauschung der beiden außerhalb der Koordinationsebene liegenden P-ständigen Substituenten konstruiert werden (vgl. Kap. 2.3.6), eine entsprechend gute Übereinstimmung. Der Vergleich zwischen der röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur **13d A** (Abbildung 37 unten rechts→schwarz) mit der entsprechenden berechneten Molekülstruktur (Abbildung 37 unten rechts→weiß) bestätigt dies.

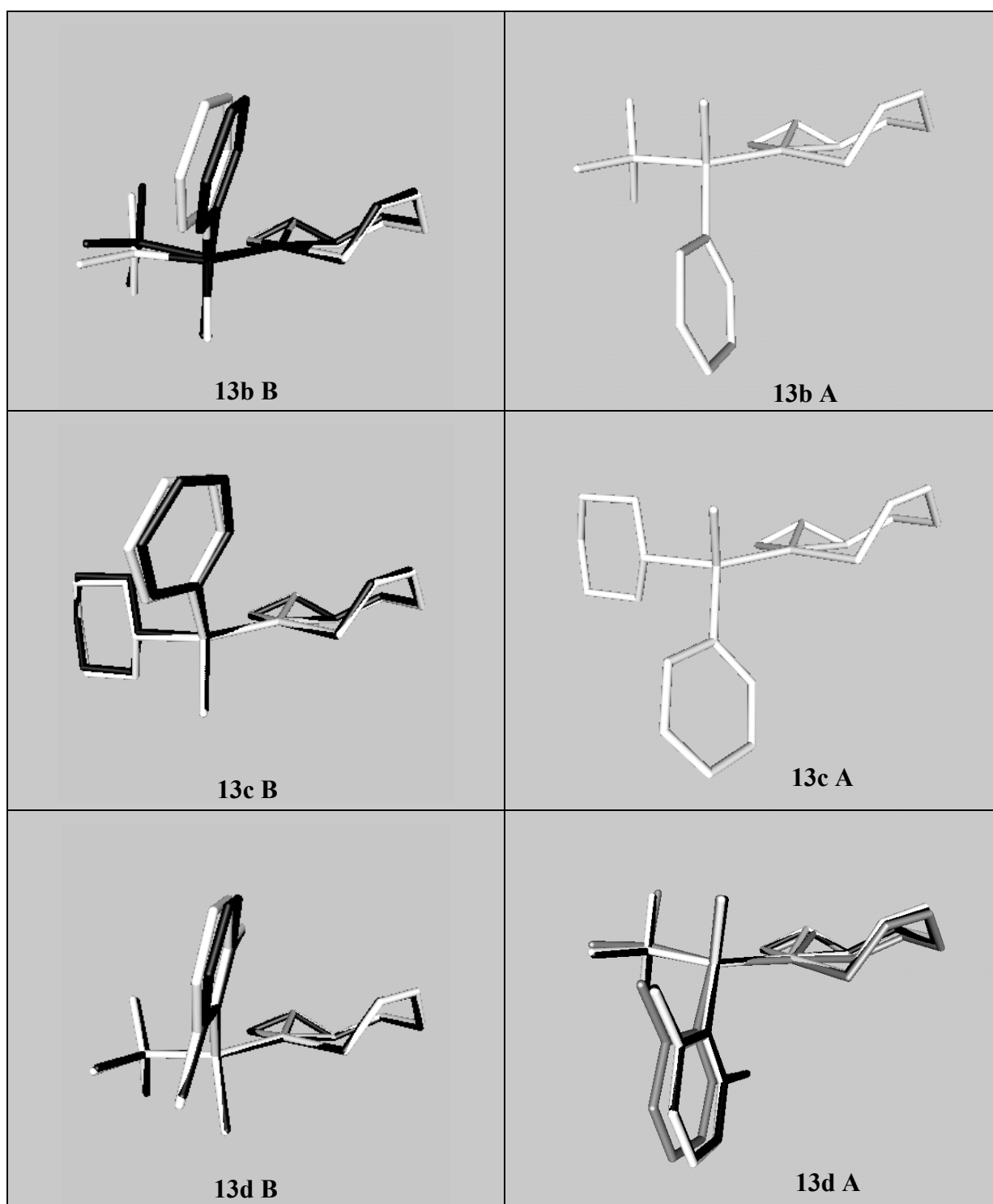
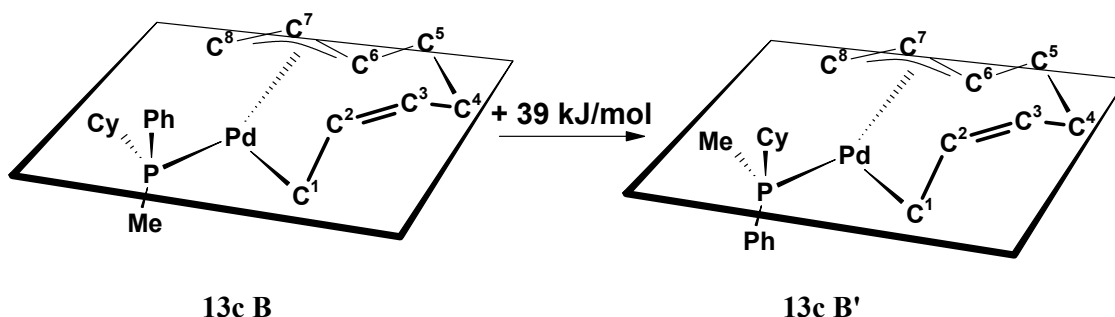


Abbildung 37: Linke Seite: Überlagerungsansichten der röntgenographisch bestimmten (schwarz) und geometrieoptimierten (weiß) Molekülstrukturen der Phosphanaddukte **13b-d B**. Rechts: berechnete Molekülstrukturen der Epimere **13b-d A**. Bei **13d A** ist neben der röntgenographisch bestimmten (schwarz) und der berechneten (weiß) Molekülstruktur zusätzlich die geometrieoptimierte Form dargestellt (grau).

Bezüglich der Energetik der drei Epimerenpaare **13b-d A** und **B** ergeben die Rechnungen, daß im Rahmen ihrer Genauigkeit kein signifikanter Energieunterschied zwischen den Epimeren **A** und **B** besteht. Für die Epimerenpaare von **13b** sowie **13c A** und **B** ist dies in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, nach dem keine Diastereoselektivität hinsichtlich deren Bildung beobachtet wird. Für die experimentell beobachtbare diastereoselektive Bildung von **13d A** (Kap. 2.3.7) kann der berechnete geringe relative Energieunterschied zwischen den Epimeren **13d A** und **B** aber als Hinweis darauf gewertet werden, daß sie auf kinetische Effekte, verursacht durch einen energetisch höherliegenden Übergangszustand bei der Phosphanadduktbildung von **19** zu **13d B** im Vergleich zur Phosphanadduktbildung zum epimeren **13d A** zurückzuführen ist.

Zur Aufklärung der Ursache für die charakteristische Weise, in der sich in den Phosphanaddukten **13b-d** die P-ständigen Substituenten der Phosphanliganden bezüglich der Koordinationsebene anordnen, werden ebenfalls quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hierbei wird in **13c B** der Phosphanligand in der Weise um die P-Pd-Achse gedreht, daß der Methylsubstituent auf der Position des ursprünglich in der Koordinationsebene liegenden Cyclohexylsubstituenten zu liegen kommt (Schema 31).



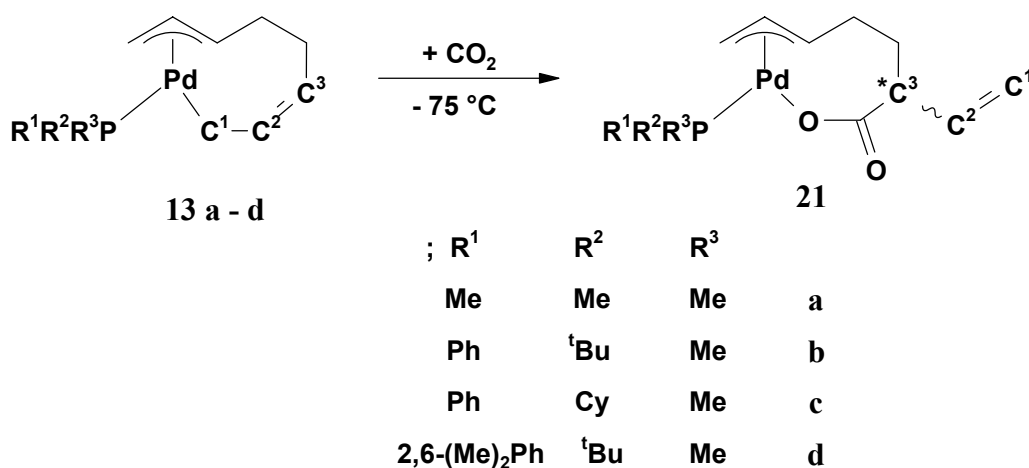
Schema 31: Energetische Destabilisierung, die mit einer Drehung um die Pd-P-Achse verbunden ist.

Die damit verbundene energetische Destabilisierung wird mit + 39.45 kJ/mol berechnet. Auch hier bestätigen die quantenchemischen Rechnungen die experimentellen Beobachtungen, da Rotationsisomere des Phosphanliganden in den Phosphanaddukten **13b-d** nicht beobachtet werden.

2.4 Untersuchungen zur Stereochemie der Kohlendioxidaddition^{XIX}

2.4.1 Allgemeines

Die Darstellung des Carboxylato-Komplexes **21a** (Schema 32) wurde erstmals 1980 in der Literatur beschrieben.⁶¹ Obwohl seither weitere Derivate mit achiralen Phosphanliganden synthetisiert und weitgehend charakterisiert wurden, gelang in keinem Fall eine Konfigurationsaufklärung durch eine Röntgenstrukturanalyse.

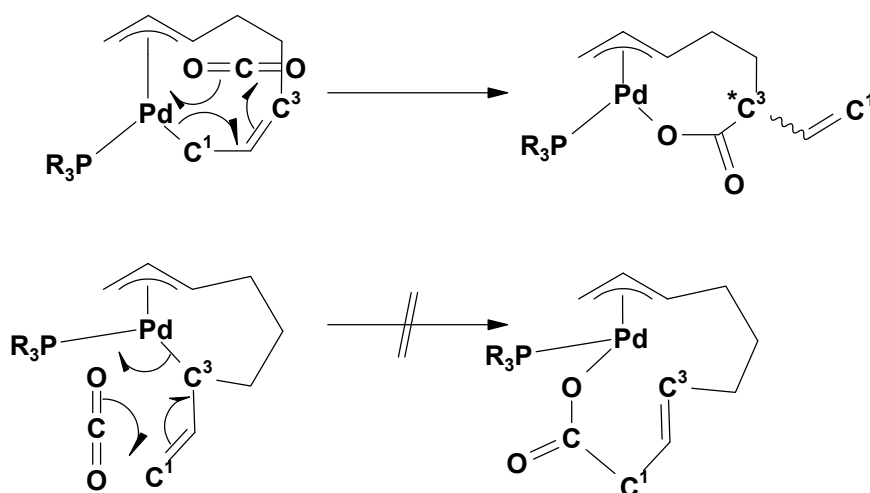


Schema 32: Kohlendioxid-Addition unter Bildung von Carboxylato-Komplexen **21a-d**.

Der Mechanismus der Kohlendioxid-Addition an die cyclischen Phosphan- η^1, η^3 -Octadienyldipalladium(II)-Verbindungen ist bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Ito et al. beschreiben den Reaktionsmechanismus als konzertierte Additions-Reaktion, die eine regioselektive Verknüpfung des Kohlendioxidkohlenstoffatoms mit C³ voraussagt (Schema 33).⁶² Kohlendioxid kann hier entweder an eine über C¹ an das Palladium koordinierte η^1 -Allylgruppe oder an die über C³-koordinierte η^1 -Allylgruppe addieren. Nur im ersten Fall führt die Reaktion zu den tatsächlich beobachtbaren siebengliedrigen palladacyclischen Carboxylato-Komplexen **21**, wohingegen die Addition an die über C³ koordinierte

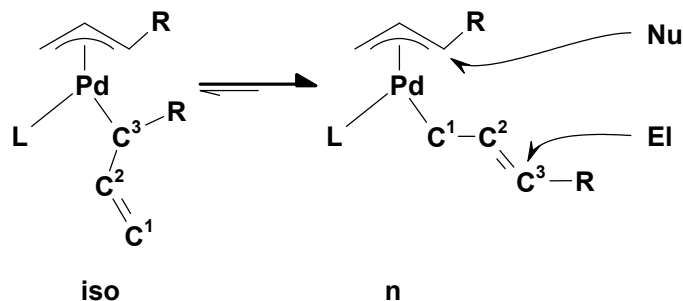
^{XIX} Die Reaktion wird in der Literatur oft als Kohlendioxid-Einschub beschrieben. Da das Kohlendioxidmolekül jedoch nicht in die Pd-C¹-Bindung inseriert, sondern am Kohlenstoffatom C³ der η^1 -Allyl-Gruppe angreift (Schema 33), geben wir der Bezeichnung „Kohlendioxid-Addition“ den Vorzug.

Zwischenstufe zur Bildung eines instabilen neungliedrigen Palladacyclus führt. Folgeprodukte dieses Carboxylato-Komplexes wären dementsprechend entweder ein ϕ -Lacton oder dreifach ungesättigte C₉-Carbonsäuren, deren Bildung experimentell aber niemals beobachtet werden konnten (vgl. auch Schema 2).



Schema 33: Beide formal möglichen Reaktionswege bei einer konzertierten Kohlendioxid-Addition.⁶²

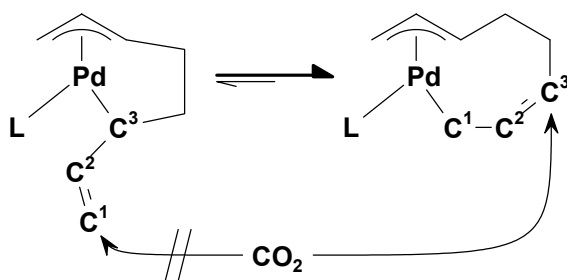
Die Frage nach der Regioselektivität, ist auch unter Anwendung Dichtefunktionstheoretischer Betrachtungen an ähnlichen, acyclischen Mono- und Bis(η^3 -allyl)palladium(II)-Verbindungen untersucht worden.⁶³ Bis(η^3 -allyl)palladium-Verbindungen werden demnach durch Nucleophile bevorzugt an der höhersubstituierten Seite ihrer η^3 -koordinierten Allylgruppen angegriffen (Schema 34), wohingegen der Angriff durch Elektrophile ausschließlich an der γ -Position (C³) einer η^1 -koordinierten Allylgruppe erfolgt.^{64,65}



Schema 34: Nucleophiler bzw. elektrophiler Angriff auf die Allylgruppen in Bis(η^3 -allyl)palladium(II)-Komplexen.

Die Autoren erklären die erhöhte Nucleophilie des Kohlenstoffatoms C^3 durch $d_\sigma \rightarrow \pi^*$ hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen der Pd-C-Bindung und der C,C-Doppelbindung der η^1 -Allylgruppe. Die Überlappung der daran beteiligten Molekülorbitale wird bei einem Torsionswinkel (PdC₃C₂C₁) bzw. (PdC₁C₂C₃) von 90° maximal und führt zu einer erhöhten Elektronendichte an C₁ respektive C₃. Bei substituierten Allylgruppen können sich durch die η^1 -Koordination zwei verschiedene Isomere (**iso**, **n**) bilden, von denen das mit der linear koordinierten η^1 -Allylgruppe bevorzugt gebildet wird, da es thermodynamisch stabiler ist (Schema 34).⁶⁶

Die in dieser Arbeit diskutierte Reaktion der Phosphan- η^1, η^3 -octadiendylpalladium(II)-Verbindungen **13a-d** mit Kohlendioxid ist ebenfalls ein elektrophiler Angriff auf das in γ -Position der η^1 -koordinierten Allylgruppe befindliche Kohlenstoffatom. Im Vergleich zu acyclischen η^1, η^3 -Bis(allyl)palladium(II)-Komplexen unterliegen die cyclischen Phosphan- η^1, η^3 -Octadiendylpalladium(II)-Komplexe **13 a-d** aber zusätzlichen Restriktionen. Eine η^1 -Koordination des höher substituierten Ringkohlenstoffatoms C³ an das Zentralatom analog dem iso-Isomer in Schema 34 hätte die Bildung eines Palladacyclopentans zur Folge (Schema 35 links). Dieses wäre im Vergleich zu dem aus einer η^1 -Koordination über C¹ hervorgehenden Palladacycloheptan (Schema 35 rechts) durch seine höhere Ringspannung destabilisiert. Das Palladacyclopentan-Isomer wird dementsprechend experimentell nicht beobachtet. Als Folge hieraus erwartet man einen exklusiven Angriff des Kohlendioxidmoleküls an C₃.



Schema 35: Regioselektivität des Kohlendioxid-Angriffes an Komplexe des Typs **13**.

Auch die in Kapitel 2.3.8.2 vorgestellten quantenchemischen Rechnungen weisen auf einen elektrophilen Angriff des Kohlendioxidmoleküls an C³ hin (Abbildung 38), da das HOMO des Octadiendylpalladium(II)-Komplexes an C³ eine erhöhte Elektronendichte aufweist.

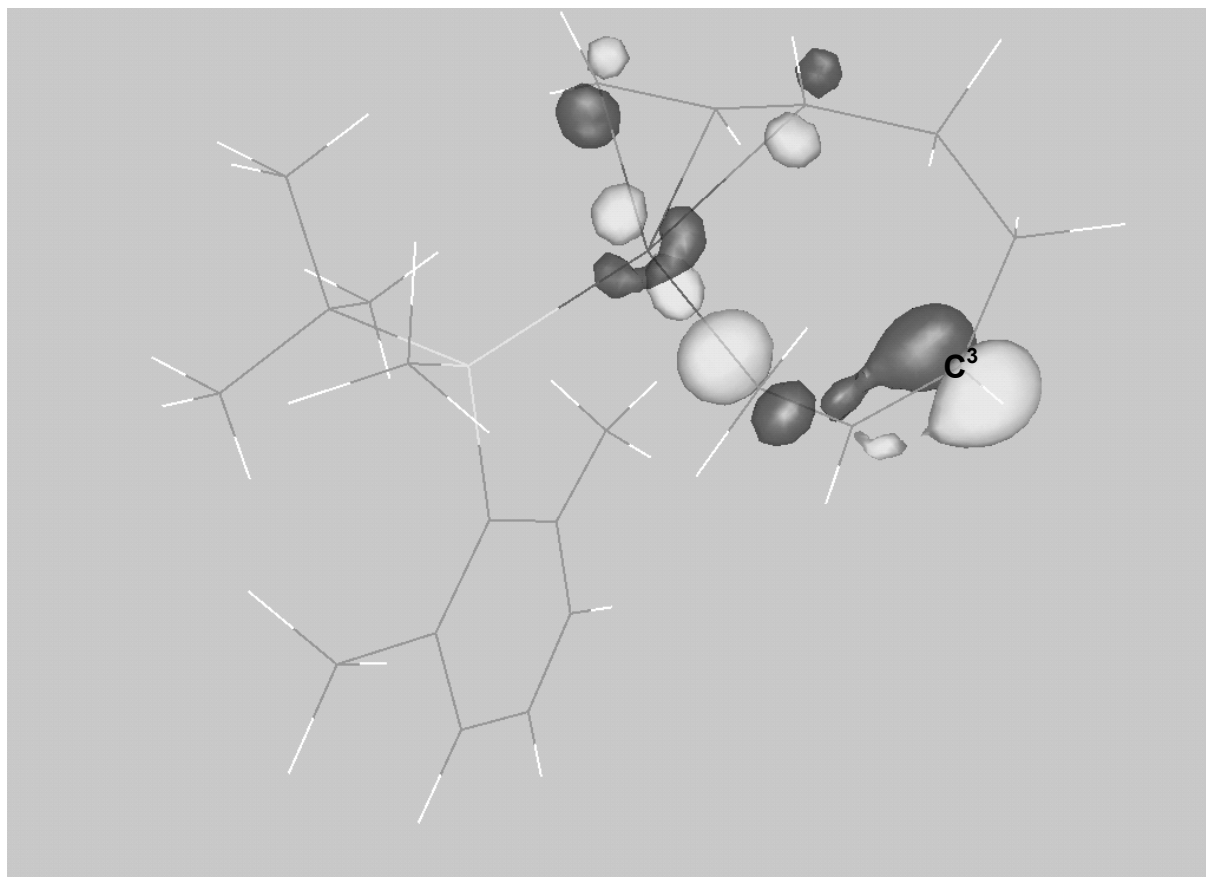


Abbildung 38: Schematische Darstellung des HOMO von **13d B**.

Allgemein reagieren die Phosphanooctadienylpalladium(II)-Komplexe **13a-d** selbst bei sehr niedrigen Temperaturen ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) glatt innerhalb kurzer Zeit (30-60 min) mit Kohlendioxid unter Bildung der Carboxylato-Komplexe **21a-d** ab (Schema 32). Bezogen auf den literaturbekannten Katalysemechanismus handelt es sich hierbei um Reaktionsschritt **C** (Schema 7).

2.4.2 Untersuchungen zur Stereoselektivität der Reaktion von **13b** mit Kohlendioxid

Zur Untersuchung der Stereoselektivität dieser Reaktion wird zunächst geprüft, ob die Umsetzung von **13b** mit Kohlendioxid für beide Epimere **A** und **B** jeweils mit gleicher Geschwindigkeit verläuft. Dazu wird die Reaktion „in situ“, unter Verwendung eines Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchens, bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 39).

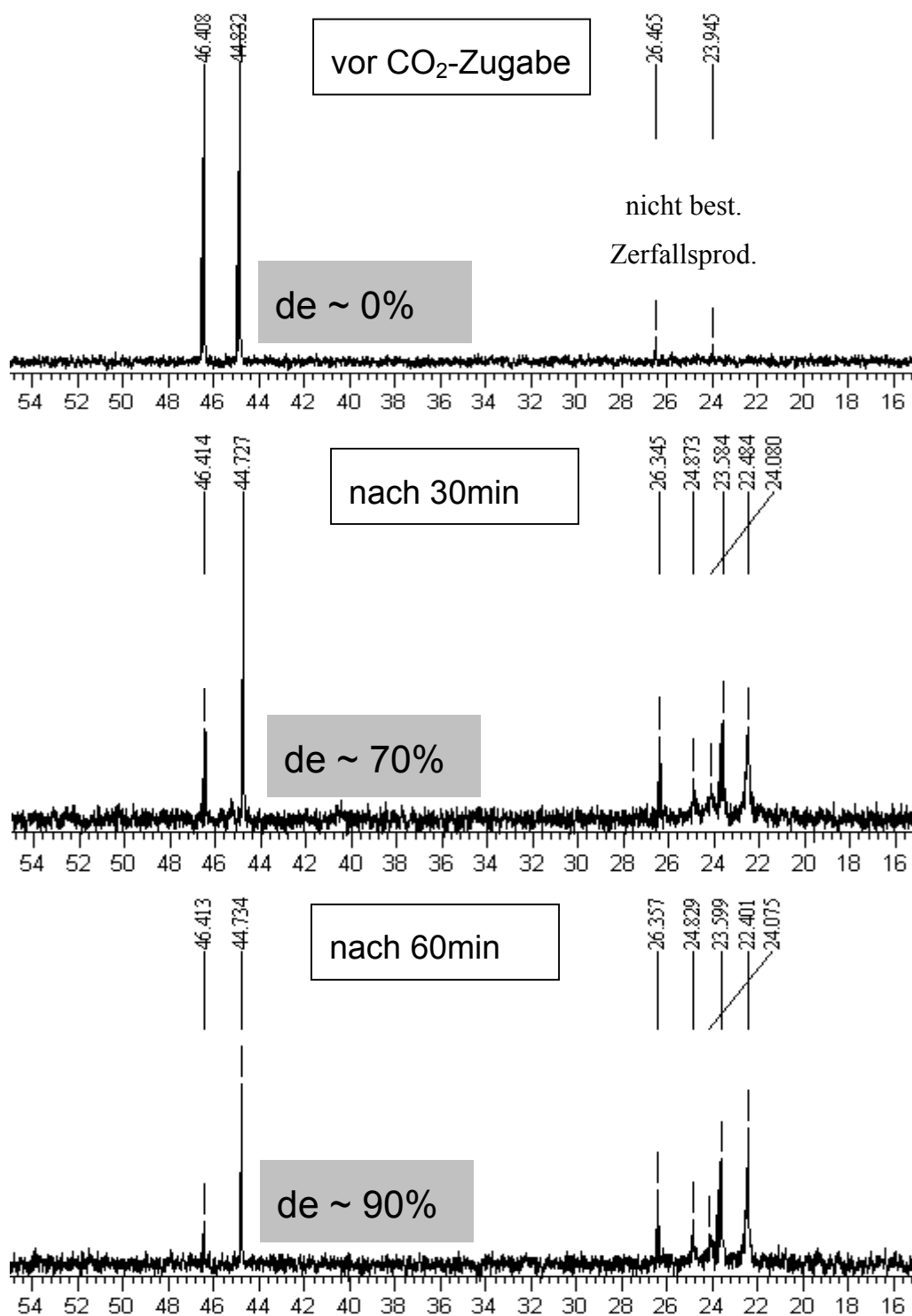


Abbildung 39: Verfolgung der Kohlendioxid-Addition an **13b** ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch bei -75 °C in d₈-Toluol.

Auf der linken Seite des Spektrums resonieren die beiden diastereomeren Edukte [$\delta = 46,4$ ppm **13b A** und $44,7$ ppm **13b B**]. Hier wird mit Fortschreiten der Reaktion eine beschleunigte Abnahme eines der beiden Signale beobachtet. Es handelt sich um das Signal

des in nicht kristalliner Form isolierbaren Enantiomerenpaares **13b A** (s. Kap. 2.3.3). Nach 60 min beträgt das Verhältnis der beiden Signale für **13bA** und **13b B** einen Wert von ca. 90%.

Zur Überprüfung ob die Bildung der Produkte [$\delta = 22,4\text{-}24,8$ ppm] ebenfalls diastereoselektiv verläuft, wird ein Diastereomeregemisch des Phosphanadduktes mit dem Enantiomerenreinen Phosphan (S)-**20b** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Kohlendioxid umgesetzt. Dabei wird die Reaktion jeweils nach 30, 60 und 90 min durch Entspannen des Hochdruck-NMR-Röhrchens und anschließende Zugabe von überschüssigem Trimethylphosphan abgebrochen. Durch diese Reaktionsführung soll gewährleistet werden, daß das $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ -Fragment keine Isomerisierungsreaktionen eingeht, da unter schonenden Reaktionsbedingungen vom Palladiumzentrum eliminiert wird. Im so erhaltenen Reaktionsgemisch wird nach weiterer Aufarbeitung gaschromatographisch das Enantiomerenverhältnis des entstehenden δ -Lactons **1** untersucht. In keinem Fall wird jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit ein Enantiomerenüberschuß nachgewiesen. Die Eduktdiastereoselektivität der Kohlendioxid-Addition an **13b** ist offensichtlich zu gering, um bei dieser Reaktionsführung meßbare Enantiomerenüberschüsse zu realisieren.

Bei einem dieser Experimente konnten als Nebenprodukt der Reaktion einzelne zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus dem Hochdruck-NMR-Röhrchen isoliert werden. Dabei handelt es sich um ein Palladium(II)-Carbonato-Komplex **25**, an dem zwei der chiralen Phosphanliganden (S)-PPh^tBuMe koordinieren (Abbildung 40). Seine Entstehung ist wahrscheinlich durch die Anwesenheit von Wasser-Spuren bedingt, die auf unvollständig aus dem Reaktionsgefäß entferntes Wasser zurückzuführen ist. Die Bildung von **25** analogen Bis(phosphan)palladium(II)-Carbonato-Komplexen wurde bereits in der Literatur beschrieben.⁶⁷ Diese können dann entstehen, sobald im Lösungsmittel bei der katalytischen Umsetzung geringe Mengen Wasser beigefügt werden.

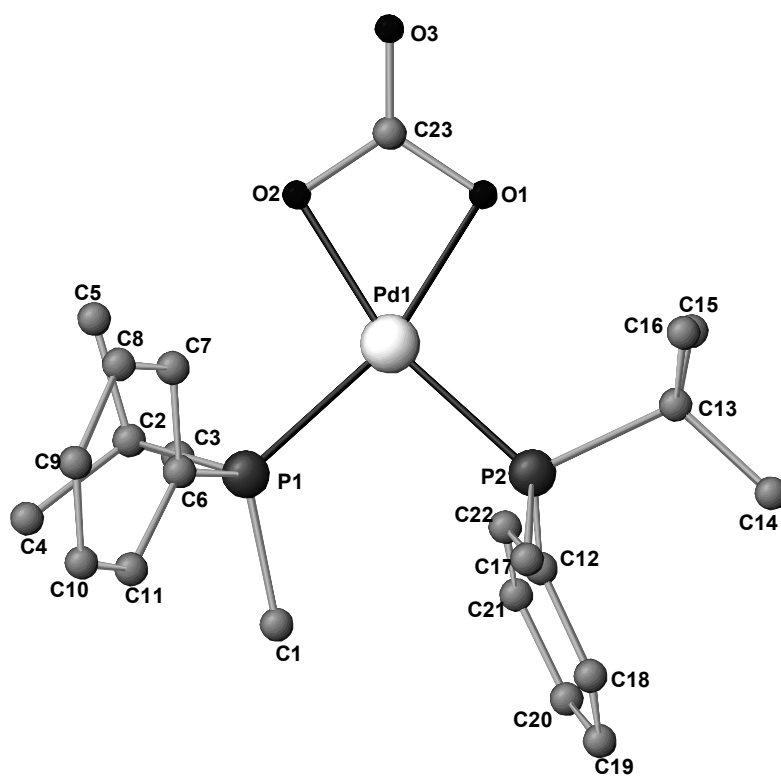


Abbildung 40: Molekülstruktur von **25** im Kristall. Aufsicht auf die in der Papierebene liegende durch Pd,P¹,P²,O¹ und O² aufgespannte Koordinationsebene.

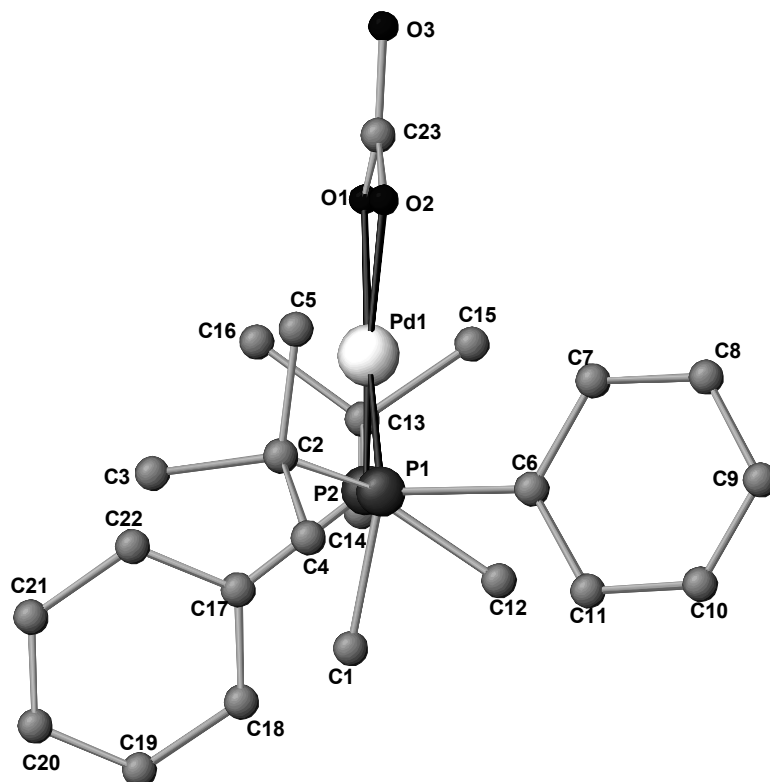


Abbildung 41: Aufsicht auf **25** senkrecht zur Koordinationsebene (beste Ebene **k**).

25 kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe P4 (2) (No.77). Die Abstände der beiden Phosphoratome zum Palladiumatom unterscheiden sich mit 0.025 Å (Tafel 14), während die Abstände der beiden Sauerstoffatome zum Zentralatom innerhalb der Standardabweichung genau übereinstimmen. Bei den Winkeln O¹-Pd-P² und O²-Pd-P¹ zwischen den unterschiedlichen Liganden, beobachtet man genaue Übereinstimmung. Das Palladiumatom spannt zusammen mit den Ligandenatomen P¹,P²,O¹ und O² mit einer Standardabweichung von 0.0598 Å eine beste Ebene **k** auf, aus der das Zentralatom nur 0.045 Å herausragt. Hieraus ergibt sich eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie für **25**.

Pd-P ¹	2.2837(14)	O ¹ -Pd-P ²	100.19(10)
Pd-P ²	2.2584(14)	O ² -Pd-P ¹	100.06(10)
Pd-O ¹	2.063(3)	O ¹ -Pd-O ²	64.10(13)
Pd-O ²	2.064(3)	P ¹ -Pd-P ²	95.56(5)
Abstände der Flächenatome zur besten Ebene k		P ¹ - k	-0.0014
O ¹ - k	-0.0030	P ² - k	0.0038
O ² - k	-0.0051	Pd- k	-0.0045

Tafel 14: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **25**, die Koordinationsgeometrie betreffend.

Im Kristall besitzt das Molekül keine C₂-Symmetrie, da die beiden Phosphanliganden verschiedene rotationsisomere Positionen bezüglich der Koordinationsebene einnehmen (Abbildung 41), woraus bezüglich der Verbindungsachse P¹-P² eine verzerrt gestaffelte Stellung der Phosphorsubstituenten an beiden Phosphanliganden resultiert. Das Kohlenstoffatom C¹ der Methylgruppe, sowie das quartäre Kohlenstoffatom C¹³ der ^tButylgruppe liegen dabei angenähert in der Koordinationsebene **k** (Tafel 15) und die übrigen P-ständigen Substituenten entweder oberhalb oder unterhalb dieser Ebene.

Die Substituenten ordnen sich dabei in der Weise an, daß sich die die Phosphanliganden einhüllenden Raumkegel an der Stelle am nächsten kommen, an der die kleinsten Substituenten, die Methylgruppen zueinander *+sp* stehen und den größten Abstand voneinander dort haben, wo die beiden sterisch anspruchvollsten Substituenten, die ^tButylsubgruppen *+sp* zueinander stehen (Abbildung 41).

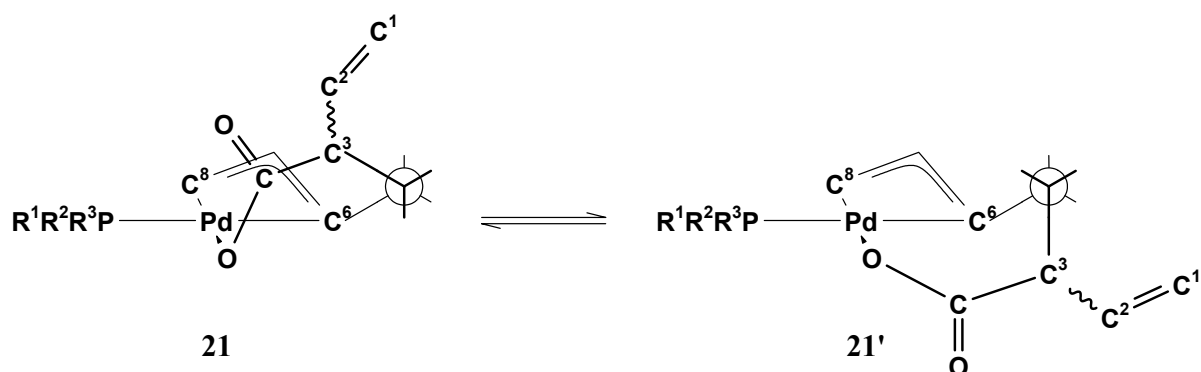
Abstände der Flächenatome zur besten Ebene k		C ¹ -P ¹ -P ² -C ¹³	172.5
C ¹ - k	-0.0332	C ² -P ¹ -P ² -C ¹²	164.6
C ¹³ - k	0.0105	C ⁶ -P ¹ -P ² -C ¹⁷	143.4
180°-(Pd-P ¹ -SP(C ¹ ,C ² C ⁶))	5.3	180°-(Pd-P ² -SP(C ¹² ,C ¹³ ,C ¹⁷))	5.4
C ¹ -C ¹²	3.563	C ² -C ¹³	6.562

Tafel 15: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **25**, die Stellung der P-ständigen Substituenten betreffend.

Eine weitergehende Charakterisierung von **25** war wegen der geringen Menge der isolierten Kristalle nicht möglich.

2.4.3 Stereochemische Beschreibung der Carboxylato-Komplexe **21**

Die elektrophile Addition von Kohlendioxid an das Octadiendiylkettenatom C³ der Phosphanaddukte **13a-d** führt zur Bildung einer exocyclischen Vinylgruppe (Schema 32). Hierdurch entsteht an C³ ein zusätzliches Stereozentrum. Der dritte stereochemische Descriptor Z oder E, der die Konfiguration der C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴ in **13** beschreibt, geht formal gesehen in den stereochemischen Descriptor R oder S für die Konfiguration an C³ in der aus der Kohlendioxidaddition resultierenden C₅H₆O₂-Untereinheit von **21a-d** über. Die Anzahl der formal möglichen Stereoisomere bleibt daher mit sechzehn auch nach der Kohlendioxid-Addition gleich. Wie in Schema 36 gezeigt ist die Kohlendioxid-Addition an die C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴ unter Bildung einer C₅H₆O₂-Untereinheit aber auch mit einer erhöhten konformativen Beweglichkeit der in **13a-d** starren C₄H₆-Untereinheit C¹⁻⁴ verbunden, da das ursprünglich sp²-hybridisierte Kettenatom C³ nach der Kohlendioxid-Addition sp³-hybridisiert ist. Als Folge hieraus wird die Bindung zwischen C³ und dem Carboxylkohlenstoff C⁹ drehbar. In den Carboxylato-Komplexen **21a-d** sind daher im Gegensatz zu den Phosphanaddukten **13a-d** verschiedene Ringkonformationen denkbar (Schema 36).



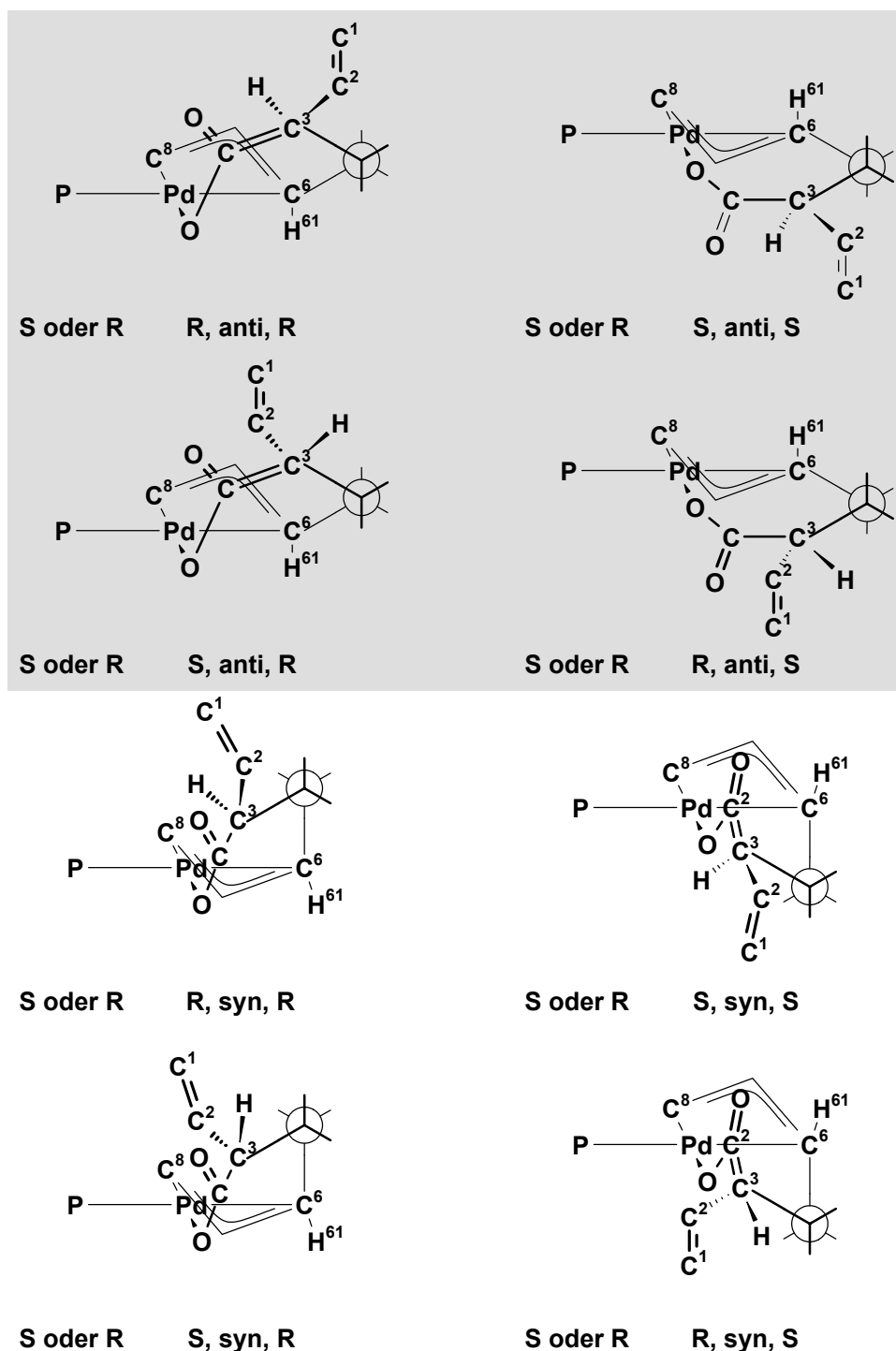
Schema 36: Konformationsänderung am Metallacyclus bei Carboxylato-Komplexen des Typs **21**.

Ein Hinweis auf solche Ringkonformere findet sich in der Literatur.⁶¹ Der Autor beschreibt, daß bei der Umsetzung von **13a** mit Kohlendioxid im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (d_8 -Thf, $-60\text{ }^\circ\text{C}$) vier anstatt der erwarteten zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Isomeren von **21a** im Verhältnis 1:1:4:4 entstehen. Bei höheren Temperaturen ($\geq 0\text{ }^\circ\text{C}$) fallen die Signale reversibel zusammen und ergeben ein sehr breites Singulett, was auf ein dynamisches Verhalten von **21a** hinweist.

Da in Trimethylphosphan alle drei Substituenten des Phosphanliganden gleich sind, kommen unterschiedliche rotationsisomere Stellungen der Methylsubstituenten des Phosphanliganden als Erklärung für die zusätzlichen Phosphorresonanzen nicht in Betracht.

Zur vollständigen Beschreibung der Konfiguration der Verbindungen **21b-d** werden folgende stereochemische Descriptoren verwendet:

- (R)- oder (S)-P
- (R)- oder (S)-Konfiguration an C^3 .
- syn- oder anti-Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} .
- (R)- oder (S)- Konfiguration an C^6 .



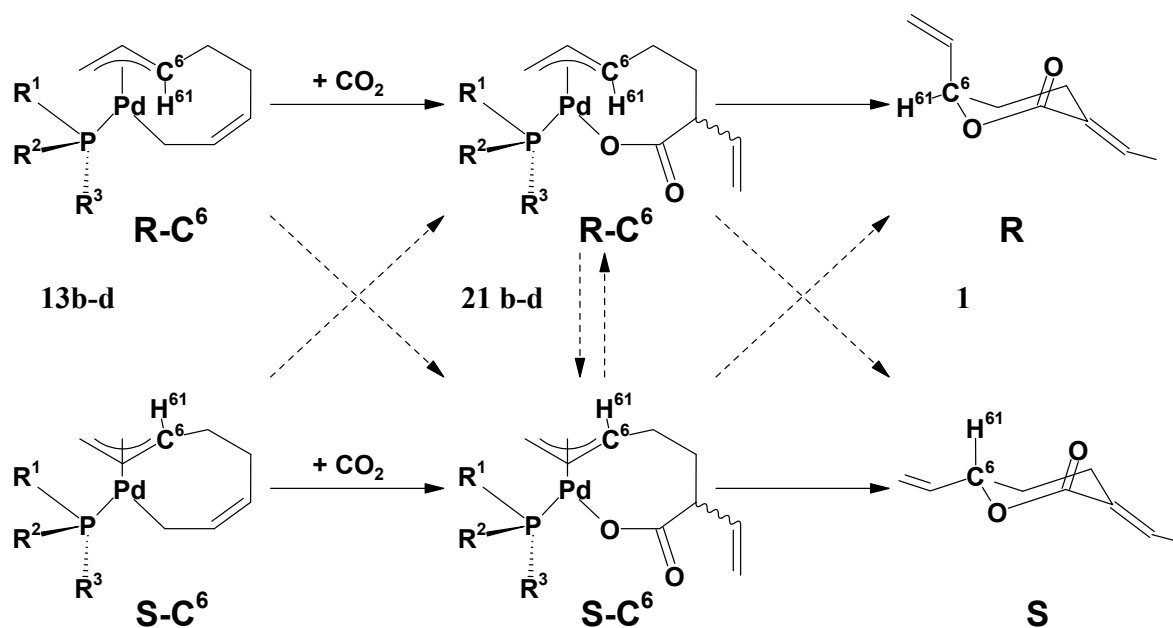
Schema 37: Acht mögliche diastereomere Carboxylato-Komplexe **21**. Die Phosphanliganden werden zur besseren Übersichtlichkeit durch **P** abgekürzt und können jeweils (R)- oder (S)-Konfiguration besitzen. Hieraus ergeben sich insgesamt sechzehn Stereoisomere.

Wie bei den Phosphanaddukten **13b-d** gezeigt werden konnte, werden bei der Adduktbildung nur zwei zueinander epimere Enantiomerenpaare **A** und **B** gebildet. Man erwartet daher bei der Umsetzung von **13b-d** mit Kohlendioxid nicht die Bildung aller in Schema 37 aufgeführten Stereoisomere:

Einerseits stehen nur die vier Stereoisomere aus der Phosphanadduktbildung als Edukte der Kohlendioxid-Addition zur Verfügung und andererseits ist eine Veränderung der Konfiguration innerhalb der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} wegen des regioselektiven Angriffs des Kohlendioxids auf das in der anderen C_4H_6 -Untereinheit C^{1-4} liegende Octadiendiylkettenatom C^3 unwahrscheinlich. Die Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} sollte deshalb erhalten bleiben. Dies reduziert die zu erwartenden Konfigurationen der Carboxylato-Komplexe **21** auf die Hälfte (acht) aller formal möglichen Stereoisomere (grau hinterlegt in Schema 37).

2.4.4 Der Katalyseschritt C: Was beeinflusst die Enantioselectivität der δ -Lactonbildung?

Voraussetzung für jede enantioselective Synthese ist, daß die die Konfiguration des Syntheseproduktes bestimmenden Stereozentren bis zur Produktbildung im letzten Katalyseschritt unverändert erhalten bleibt (Retention) oder selektiv umgewandelt wird (Inversion). Ein Ausschluß von Isomerisierungsreaktionen (siehe Schema 38, gestrichelte Reaktionspfeile) ist im Hinblick auf eine enantioselective Synthese von **1** daher von zentraler Bedeutung.



Schema 38: Prädeterminierung der Chiralität (durchgezogene Reaktionspfeile) oder Racemisierung von **1** via Epimerisierung (gestrichelte Reaktionspfeile) der katalytischen Zwischenstufen **13** und **21**.

Von den stereochemischen Veränderungen an den drei in **21b-d** vorhandenen Stereozentren sind nur die an C⁶ von Bedeutung, da dieses Stereozentrum als einziges (von der Kupplung der beiden Butadienmoleküle unter oxidativer Addition in Katalyseschritt **B**, bis zur reduktiven Eliminierung des Katalyseproduktes **1** in Katalyseschritt **D**) bestehen bleibt. Die Konfiguration des in Katalyseschritt **C** gebildeten Stereozentrums an C³, welches durch eine 1,3-sigmatrope Umlagerung während des Eliminierungsschrittes **D** verloren geht, kann auf die Chiralität von **1** keinen Einfluß haben. Dementsprechend wird die Chiralität des im letzten Syntheseschritt, der reduktiven Eliminierung, gebildeten δ -Lactons **1** bereits durch die Festlegung der Konfiguration an C⁶ im Phosphanaddukt **13** prädeterniniert.

Im Zusammenhang mit Katalyseschritt **C** gilt es daher folgende Fragen zu beantworten:

- Wieviele verschiedene Stereoisomere werden nach der Kohlendioxid-Addition beobachtet, und wie sind ihre stereochemischen Beziehungen sowohl untereinander als auch zu ihren jeweiligen Edukten?
- Verläuft die Kohlendioxid-Addition unter Erhaltung der Konfiguration (anti) der C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ und hier speziell an C⁶ (R oder S)?
- Bleibt die Konfiguration der Carboxylato-Komplexe **21** auch nach ihrer Bildung erhalten, oder Isomerisieren diese durch eine Konfigurationsänderung an C⁶?

2.4.5 Teilweise Konfigurationsaufklärung von **21b** mittels (2D-)NMR-spektroskopischer Methoden

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung eines äquimolaren Gemisches der beiden Enantiomerenpaare von **13b** (A:B = 1:1) (Abbildung 42) enthält sechs intensive Resonanzen (A-F), neben Signalen geringer Intensität, die nicht weiter zugeordnet werden können.

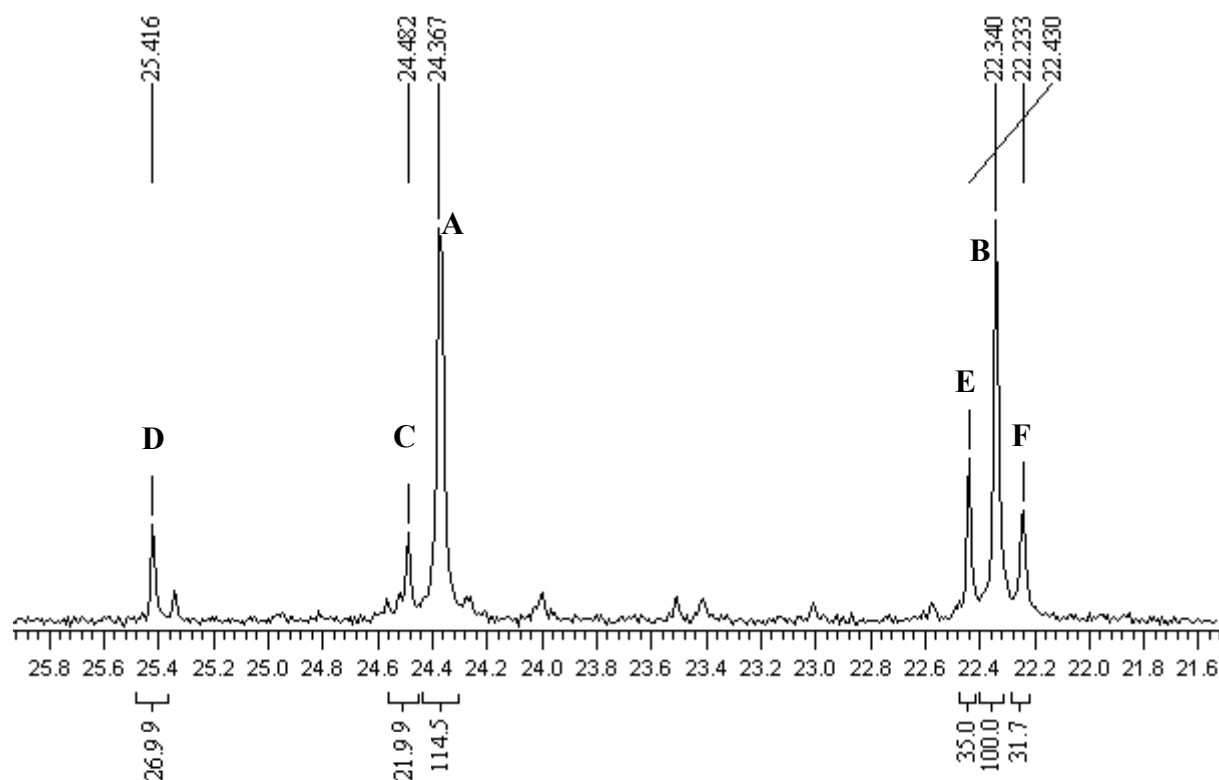


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte des Umsatzes eines 1:1 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Thf. Die Benennung der Resonanzen **A-F** bezieht sich auf die in Abbildung 43.

Faßt man die Resonanzen jeweils zu zwei Dreiergruppen zusammen, so ist die Summe der Integrale von **A**, **C**, **D** (162) und für **B**, **E**, **F** (167) ungefähr 1:1. Die Vermutung liegt daher nahe, daß jeweils eine der Gruppen aus jeweils einem Enantiomerenpaar **13b A** oder **B** hervorgegangen ist. Die Bildung von mindestens sechs NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Stereoisomeren ist durch die Entstehung eines neuen Stereozentrums an C^3 alleine nicht zu erklären:

Entweder entstehen zusätzlich Diastereomere, die aus einer syn-anti-Isomerisierung der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} hervorgehen, oder es liegen, wie in Schema 36 dargestellt, zusätzliche Ringkonformationen des Palladacyclus vor.

Vergleicht man dieses Spektrum mit dem der Umsetzung des 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid (Abbildung 43), so beobachtet man ebenfalls sechs intensive Signale. Durch den Vergleich der Integrale der Phosphorresonanzen aus beiden Umsetzungen kann so eine vorläufige Zuordnung getroffen werden. Die Summen der Integrale der zu den

Dreiergruppen (**A,C,D**) und (**B,E,F**) gehörenden Signale stehen in einem unterschiedlichen Verhältnis zueinander.^{XX}

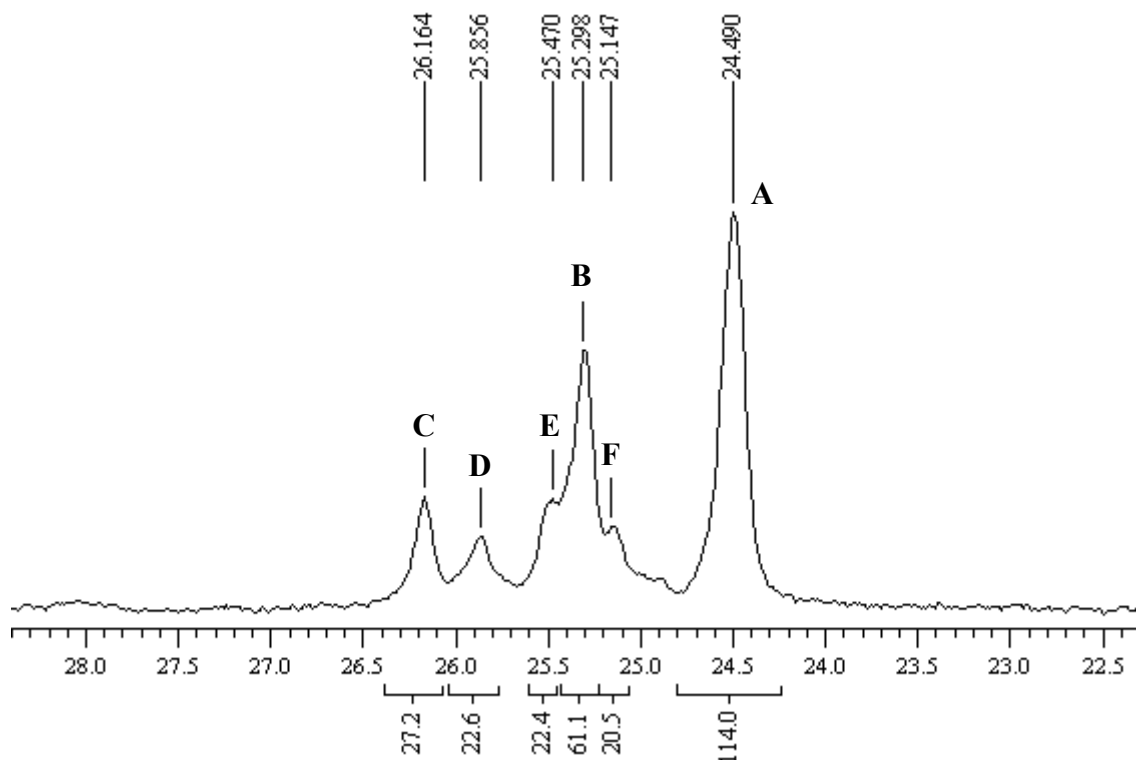


Abbildung 43: Ausschnitt aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **21b** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Toluol. Die einzelnen Resonanzen sind den Werten ihrer Integrale nach durchnummeriert.

Das Epimerenverhältnis (**A**:**B**) 1:3 in **13b** spiegelt sich nicht exakt im Stereoisomerenverhältnis des Produktes **21b** wider, denn das Verhältnis (**B,E,F**):(**A,C,D**) beträgt nur etwa 1:1.6 (104.0:163.8). Extrapoliert man die Werte der Integrale von **21b** **B**, **E** und **F** auf das Verhältnis (**B,E,F**):(**A,C,D**) von 1:1, so ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselben Werte (**B** = 100, **E** = 36.6 und **F** = 33.5) wie bei der Umsetzung des 1:1 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei der Umsetzung von **13b** **A** und **B** mit Kohlendioxid die Stereoisomere **21b** (**B,E,F**) aus **13b** **A** und **21b** (**A,C,D**) aus **13b** **B** hervorgehen, da ein direkter Zusammenhang zwischen dem

^{XX} Die Resonanzen unterscheiden sich stark respektive Halbwertsbreiten sowie chemischen Verschiebungen, da dieses Spektrum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in d_8 -Toluol aufgenommen wurde. Da die Löslichkeit bei $T \leq -30\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl in d_8 -THF als auch in d_8 -Toluol sehr gering ist, werden aufgrund der verdünnten Proben und der gleichzeitigen Verteilung der Intensitäten auf mehrere Diastereomere, sehr lange Meßzeiten nötig, um Spektren hinreichender Qualität zu erhalten. Mit d_8 -THF setzt bereits bei Temperaturen $\geq -30\text{ }^\circ\text{C}$ nach wenigen Minuten ein merklicher Zerfall der Verbindungen ein, wohingegen Lösungen in d_8 -Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Tage hinweg stabil sind. Die entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ und $-75\text{ }^\circ\text{C}$ sind im Anhang abgebildet (Abbildung 60).

Verhältnis der Edukte **13b A** : **13b B** und dem Verhältnis der Produkte **21b (B,E,F)** : **21b (A,C,D)** besteht.

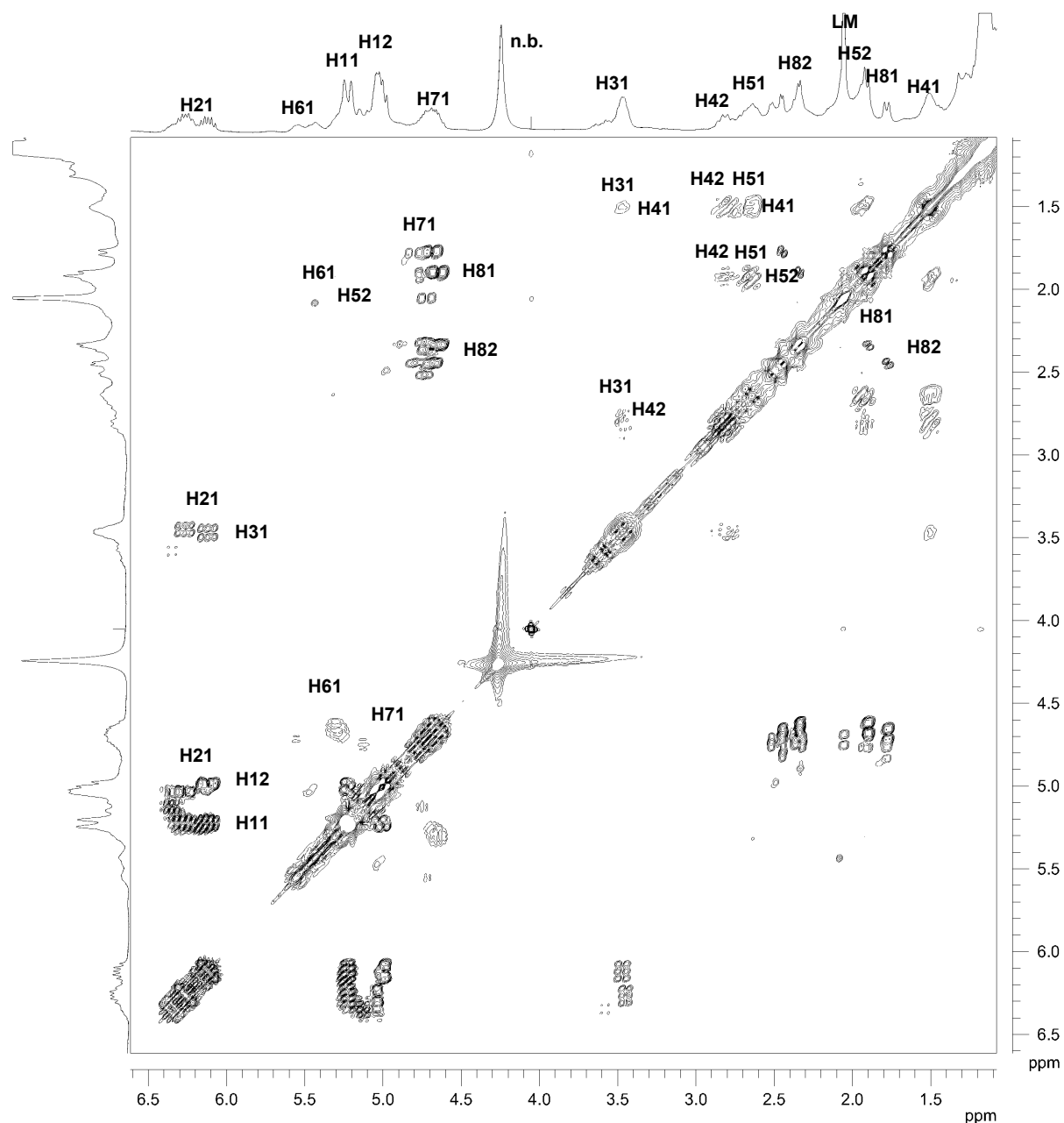


Abbildung 44: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY(90°)-Spektrum von **21b**, aufgenommen bei -30°C in d^8 -Toluol mit einer Meßzeit von 45 h! Ausschnitt der Region des $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ -Fragmentes. Die Zuordnung der Kreuzresonanzen bezieht sich jeweils auf alle Isomere.

In Abbildung 44 ist ein Ausschnitt des zur Umsetzung des 1:3 (**A**:**B**) Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid zu **21b** gehörenden $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrums dargestellt, der den Bereich der Resonanzen der Protonen des $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ -Fragmentes enthält. Analog zu dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Gemisches beobachtet man für viele der koppelnden Protonen eine erheblich größere Anzahl von Kreuzresonanzen als mit dem Vorliegen von vier Diastereomeren erklärt

werden kann. Bei den zum Spinsystem der exocyclischen Vinylgruppe gehörenden Protonen H^{11} , H^{12} und H^{21} überlagern sich die verschiedenen Kreuzresonanzen stark. Eine gute Signalseparation wird dagegen für die Kreuzresonanzen von H^{82} und H^{71} erreicht, die im Folgenden für eine genauere Zuordnung herangezogen werden. Die Pseudo-3D-Darstellung des Bereichs dieser Kreuzresonanzen (H^{82}, H^{71}) in Abbildung 45 enthält acht Signale. Die Integrale der sechs intensiveren Kreuzresonanzen **A-F** und die Integrale der Resonanzen des entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums **A-F** (Abbildung 43) sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Daneben beobachtet man zwei weitere Resonanzen **G** und **H** geringer Intensität, welche auf die Anwesenheit zwei weiterer Isomere hinweisen, deren Phosphorresonanzen NMR-spektroskopisch nicht aufgelöst werden.

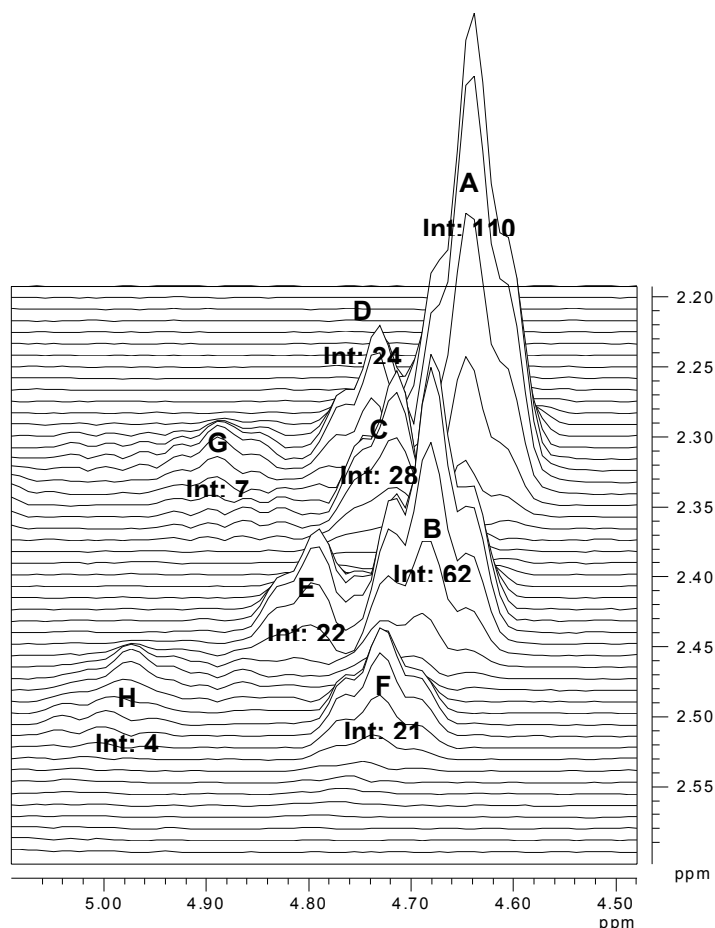
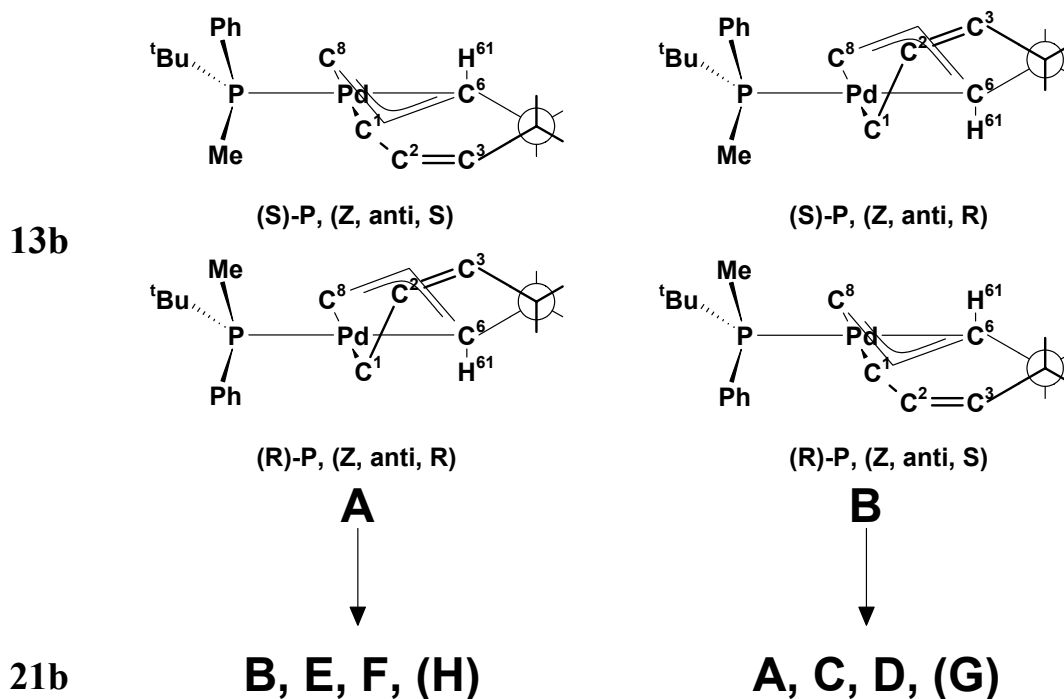


Abbildung 45: Pseudo 3D-Darstellung eines Ausschnittes des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrums von **21b**. Dargestellt ist die Region der Kreuzsignale $H^{71}\sim H^{82}$. Die Integrale wurden mit Hilfe der projizierten ^1H -Spektren in F_2 bestimmt.

Analog den Phosphorresonanzen lassen sich die Signale in zwei Gruppen **21b A,C,D,(G)** sowie **21b B,E,F,(H)** unterteilen (aufgrund der geringen Intensitäten können die Signale **H**

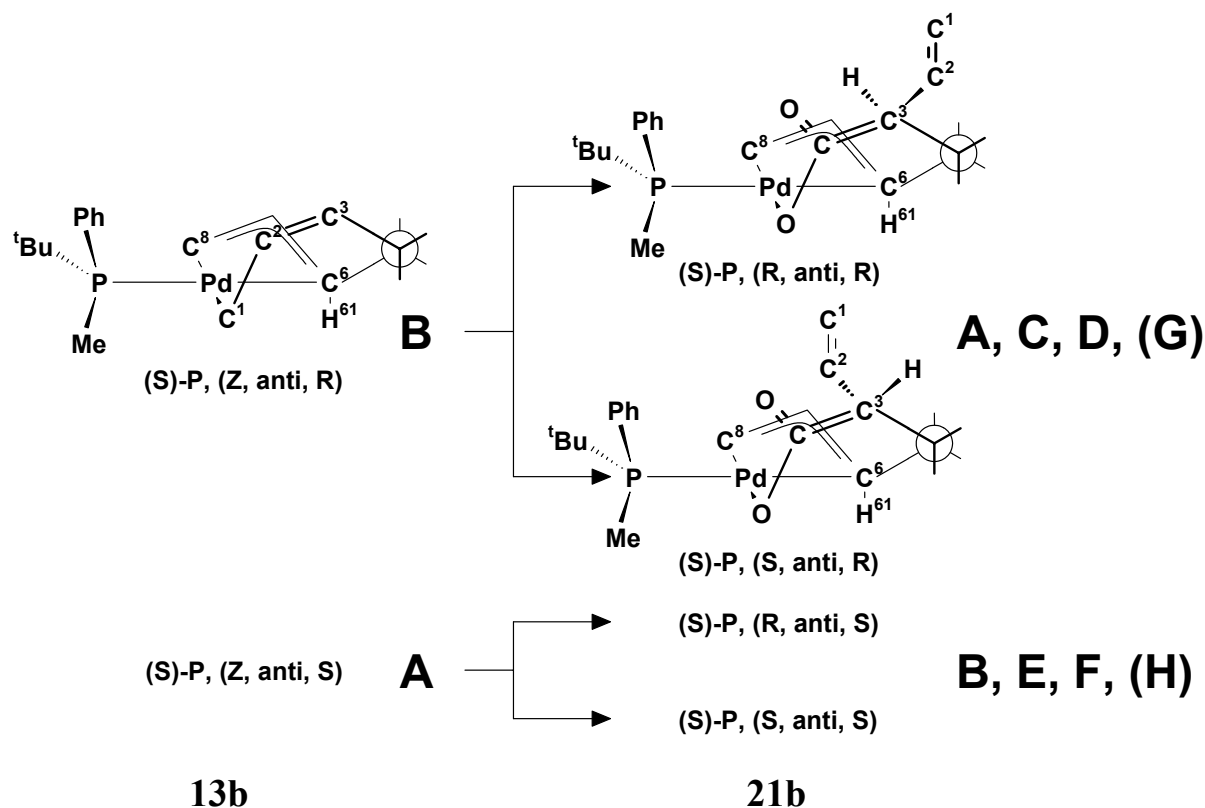
und **G** nicht eindeutig einer der beiden Gruppen zugeordnet werden), die jeweils aus einem der beiden Edukte **13b A** oder **13b B**, wie in Schema 39 dargestellt, entstanden sind:



Schema 39: Stereochemische Reaktionspfade der Kohlendioxid-Addition.

Bei Ausschluß von Isomerisierungsreaktionen während der Kohlendioxidaddition legt diese Zuordnung gleichzeitig die Konfiguration der einzelnen Produkte fest. In Schema 40 sind die stereochemischen Abhängigkeiten zwischen Produkten und Edukten, sowie unter den Produkten selbst, für die Umsetzung der Addukte **13b A** und **13b B** des Enantiomeren-reinen Phosphans (S)-**20b** mit Kohlendioxid zu **21b** dargestellt:

Demnach besteht jede der Vierergruppen **21b A,C,D,(G)** und **21b B,E,F,(H)** aus jeweils zwei Epimeren, die sich in ihrer Gesamtkonfiguration durch die lokale Konfiguration des Stereozentrums an C^3 unterscheiden. Zwei zu unterschiedlichen Vierergruppen gehörende Stereoisomere unterscheiden sich in der Konfiguration von zwei Stereozentren, dem an C^3 und dem an C^6 (s. auch Schema 37 grau unterlegte Stereoisomere). Liegen die $C_9H_{12}O_2$ -Fragmente jedes Diastereomers zusätzlich in zwei unter den Meßbedingungen stabilen Rinkonformationen vor, ergeben sich hieraus die beobachteten acht Resonanzen. Werden dagegen die Addukte **13b A** und **13b B** des racemischen Phosphans **20b** mit Kohlendioxid umgesetzt, liegen sämtliche Stereoisomere noch in ihrer jeweils enantiomeren Form vor.



Schema 40: Determination der Produktkonfiguration durch die Konfiguration der Edukte der Kohlendioxid-Addition, bei Ausschluß von Isomerisierungsreaktionen. Die enantiomeren Konfigurationen aller Stereoisomere, sowie mögliche Ringkonformere bei **21b** sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Für die weitere Diskussion wird das $C_9H_{12}O_2$ -Fragment von **21b**, analog der Octadiendiyllkette in **13b**, in zwei über die Kettenatome C^4 und C^5 verknüpfte Untereinheiten unterteilt und deren jeweilige Konfigurationen getrennt analysiert.

$C_5H_6O_2$ -Untereinheit C^{1-4} , C^9 :

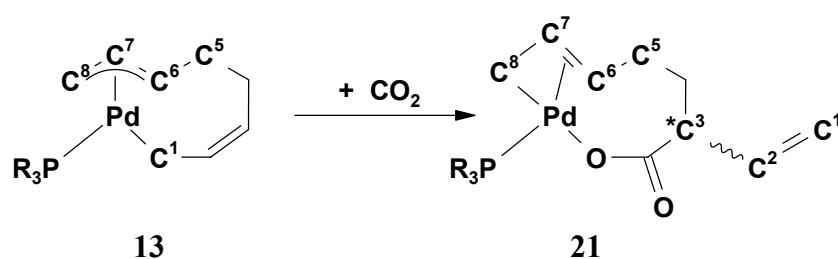
Einzig für C^3 , an dem das neu entstandene Stereozentrum lokalisiert ist, findet man im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die acht Resonanzen für die Stereoisomere **A-H**. Im $^1H, ^1H$ -COSY werden jeweils acht Kreuzresonanzen für die zum Spinsystem der an C^3 gebundenen exocyclischen Vinylgruppe gehörenden Methinproton H^{21} und H^{31} beobachtet (Tafel 16). Die Bestimmung der Kopplungskonstanten ist wegen der Überlagerung der Resonanzen nur für die höher populierte Stereoisomere möglich. Die Bestimmung der Konfiguration (R oder S) an C_3 sowie die eindeutige Zuordnung zu verschiedenen Ringkonformationen der Palladacyclen mittels NOE- bzw. EXCSY-spektroskopischer Methoden, ist anhand der für die $C_5H_6O_2$ -Untereinheit erhaltenen Daten nicht möglich.

Isomer	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁹	H ¹¹	H ¹²	H ²¹	H ³¹	H ⁴¹	H ⁴²
A	113.67	141.09	55.44	35.51	177.32	5.21	4.98	6.12	3.45	1.52	2.80
B	113.76	141.22	55.50	35.41	177.47	5.21	5.03	6.26	3.43	1.49	2.76
C	113.45	140.93	55.46	35.18	177.41	5.23	5.01	6.16	3.48	1.52	2.80
D	x	141.04	55.43	35.00	177.38	5.21	5.12	6.33	3.56	2.07	2.38
E	113.55	141.32	55.49	~35.2	177.44	5.21	5.03	6.26	3.49	1.49	2.76
F	x	141.38	55.51	~35.2	177.46	5.21	5.01	6.36	3.62	2.02	2.38
G	x	x	55.33	x	x	x	x	6.31	3.62	x	x
H	x	x	55.36	x	x	x	x	6.30	3.55	x	x

Tafel 16: ¹H, ¹³C-NMR chemische Verschiebungen [ppm] der C₅H₆O₂-Untereinheit C¹-C⁴,C⁹. [x] bezeichnet nicht aufgelöste Resonanzen.

C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸:

Die ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen der η³-Allylgruppe aller Isomere von **21b** sind gegenüber den entsprechenden Resonanzen in **13b** signifikant verschoben: Für C⁶ findet man eine Tieffeldverschiebung um etwa 35 ppm, wohingegen die Resonanzen von C⁸ um etwa 23 ppm hochfeld verschoben sind. Die Resonanzen von C⁷ bleiben nahezu unverändert. Eine tendenziell vergleichbare Verschiebung beobachtet man auch in den ¹H-NMR-Spektren für die Protonen der η³-Allylgruppe (Tafel 17). Die chemische Verschiebungen von C⁸ sowie die der Protonen H⁸¹ und H⁸² von **21b** liegen im Bereich der terminalen Methylengruppe (C¹,H¹¹ und H¹²) der η¹-koordinierten Allylgruppe in **13b**. Die chemischen Verschiebungen von C⁶ und H⁶¹ liegen aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung dagegen im Bereich der Methingruppe (C² und H²¹) der exocyclischen Vinylgruppe in **21b**. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine durch den Einbau des Kohlendioxidmoleküls in den Palladacyclus veränderte Koordination der in **13b** η³-koordinierten Allylgruppe hin zu einer η¹,η²-Koordination in **21b**(Schema 41).



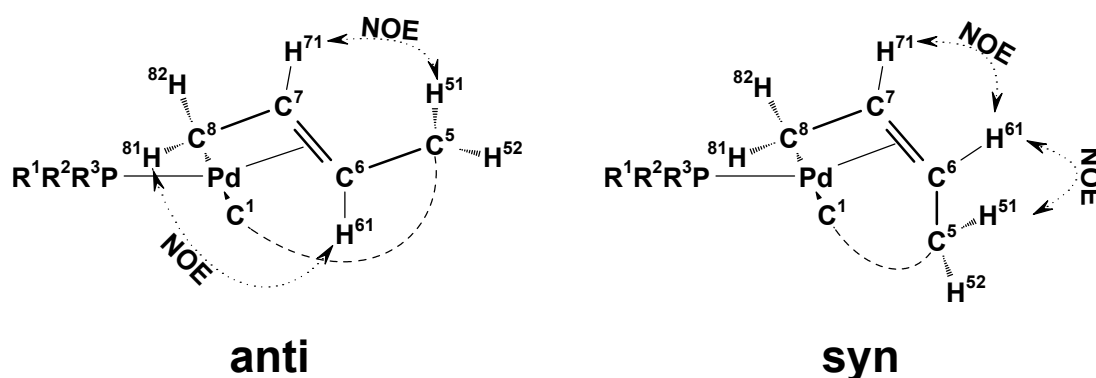
Schema 41: Durch Kohlendioxid-Addition veränderte Koordination der η³-Allylgruppe in **13b** hin zu einer η¹,η²-Koordination in **21**.

Isomer	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	H ⁵¹	H ⁵²	H ⁶¹	H ⁷¹	H ⁸¹	H ⁸²	³ J(C ⁶ ,P)	³ J(C ⁸ ,P)	³ J(H ⁶¹ ,H ⁷¹)
A	32.69	103.84	114.43	45.22	1.92	2.63	5.29	4.67	1.92	2.33	24.9	3.8	13.8
B	33.76	103.79	114,59	45.71	1.79	2.63	5.26	4.70	1.79	2.43	24.5	3.4	13.8
C	32.21	103,83	114.39	44.10	1.92	2.63	5.13	4.76	1.92	2.31	~24.9	4.2	x
D	32.49	103.86	114.46	44.19	1.79	2.63	5.54	4.74	2.09	2.36	~24.9	3.6	13.8
E	33.31	103.77	114.65	46.03	1.79	2.63	5.08	4.81	1.79	2.43	~24.5	3.4	x
F	33.63	103.75	114.56	46.23	1.79	2.63	5.10	4.76	1.95	2.51	~24.5	3.4	x
G	x	x	x	x	x	x	x	4.49	1.83	2.33	x	x	x
H	x	x	x	x	x	x	x	5.03	1.76	2.47	x	x	x

Tafel 17: ¹H, ¹³C-NMR chemische Verschiebungen [ppm] und ausgewählte Kopplungskonstanten [Hz] der C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸. [x] bezeichnet nicht aufgelöste Resonanzen.

Für die Aufklärung der Konfiguration der C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ in **21b** gelten grundsätzlich dieselben Überlegungen wie bei **13b** (Kap.2.3.5, Schema 26). So sind die Kopplungskonstanten der vicinalen Methinprotonen H⁶¹ und H⁷¹ bei allen beobachteten Stereoisomeren mit jeweils etwa 13.8 Hz in dem Bereich, den man für eine trans-Kopplung olefinischer Protonen erwartet. Entsprechendes beobachtet man auch für die Kopplungen der Allylkohlenstoffe C⁸ und C⁶ mit dem Phosphorkern, deren Kopplungskonstanten sich mit Werten von ~25 Hz für das zum Phosphoratom transständige C⁶ und ~4.0 Hz für C⁸ stark unterscheiden. Die entsprechenden Kopplungskonstanten der Stereoisomere untereinander unterscheiden sich dagegen nur geringfügig, was ein Hinweis darauf ist, daß die C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ in allen Stereoisomeren dieselbe Konfiguration besitzt.

Zur Klärung, ob die C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ von **21b** jeweils in einer syn- oder einer anti-Konfiguration vorliegt, werden die hierfür charakteristischen räumlichen Wechselwirkungen mittels NOE-Spektroskopie analysiert (Schema 42).



Schema 42: Für eine Zuordnung (syn oder anti) wichtige NOE-WW in der C_4H_6 -Untereinheit in **21b**.

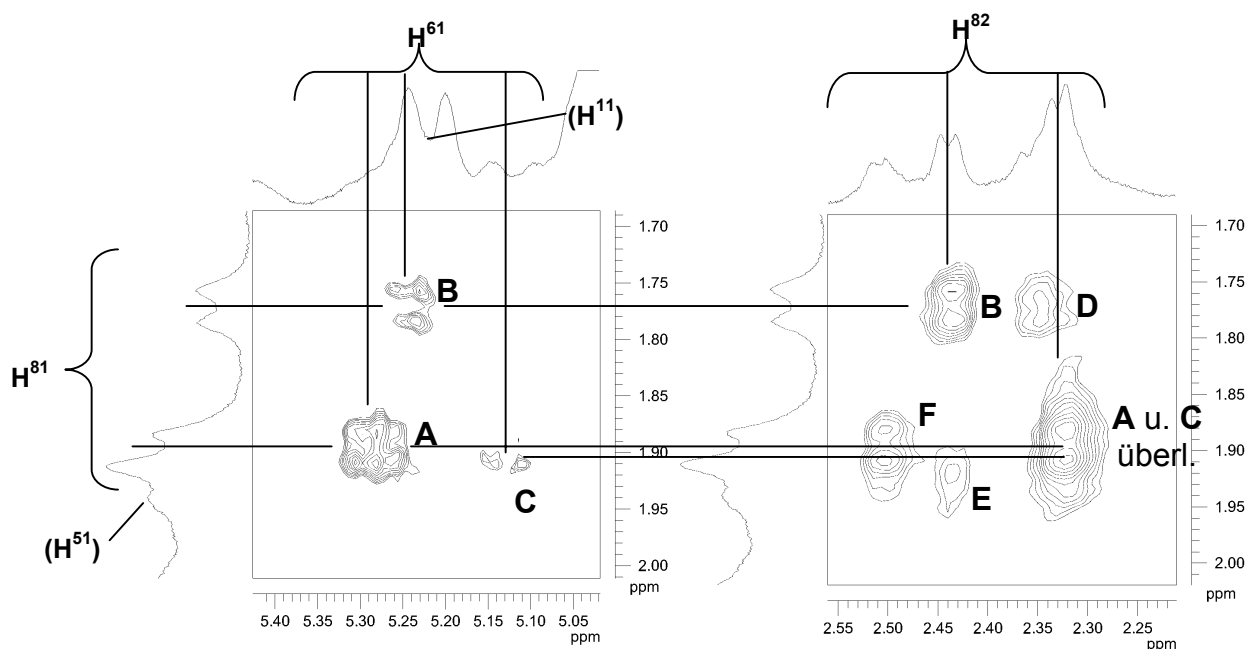


Abbildung 46: Zwei Ausschnitte der Regionen der Kreuzresonanzen zwischen H^{81} und H^{61} bzw. H^{81} und H^{82} aus dem NOESY-Spektrum von **21b** (d_8 -Toluol, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$). Der rechte Ausschnitt wird zur Bestimmung der genauen Lage der Resonanzen von H^{81} A-F herangezogen.

Analog den Betrachtungen für **13b** (Kap. 2.3.5) erwartet man für eine syn-Konfiguration charakteristische räumliche Wechselwirkungen zwischen den Protonen H^{71} und H^{61} , sowie H^{61} und H^{51} (Schema 42 rechts). Für eine anti-Konfiguration werden dagegen Wechselwirkungen zwischen H^{71} und H^{51} , sowie H^{81} und H^{61} erwartet (Schema 42 links). Eine eindeutige Zuordnung gelingt bei den Kreuzresonanzen zwischen H^{81} und H^{61} (Abbildung 46). Diese wird folgendermaßen vorgenommen:

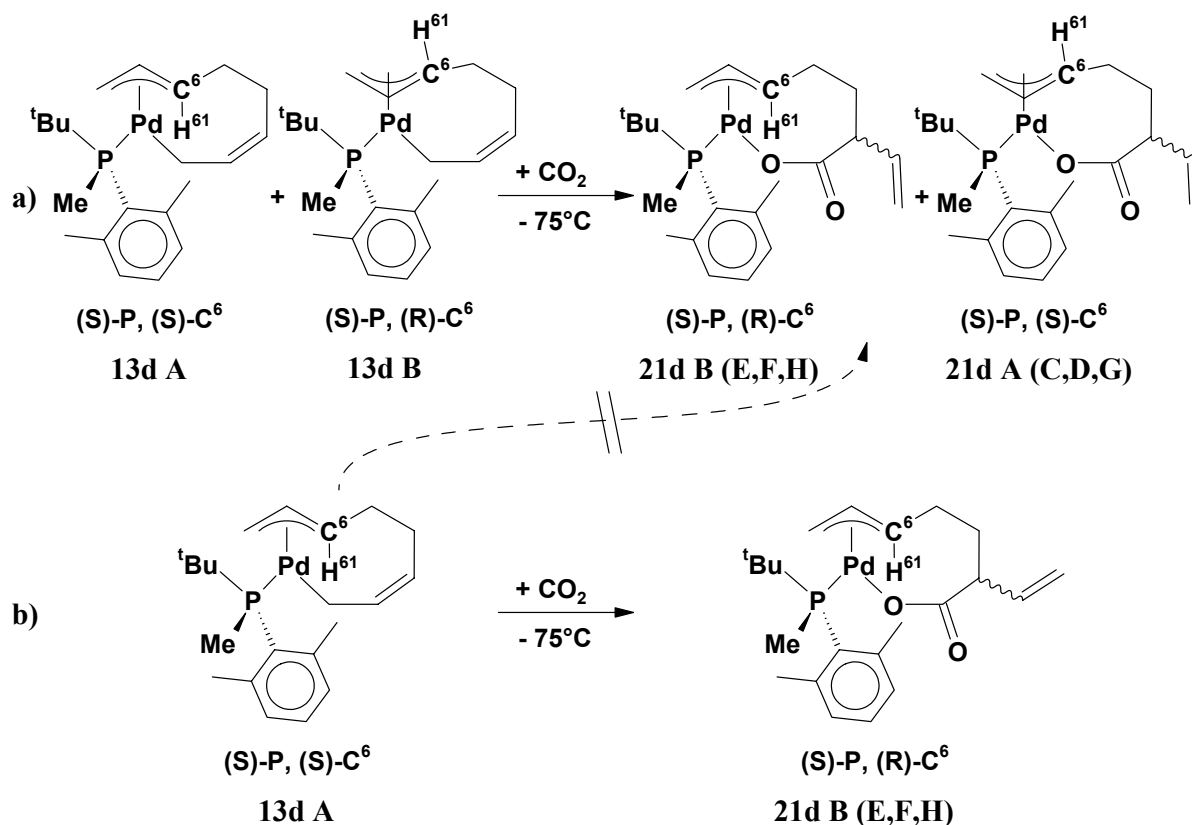
Die Resonanzen von H^{61} **A-F** sind im 1D-Spektrum fast vollständig durch die Resonanzen von H^{11} überlagert. Ihre genauen Lagen können aber aus dem $^1H, ^1H$ -COSY-Spektrums bestimmt werden (Abbildung 44 und Tafel 17).^{XXI} Die rechte Seite in Abbildung 46 zeigt die NOE-Kreuzresonanzen $H^{81} \sim H^{82}$ **A-F**. Ihre Lage kann jeweils zur Zuordnung der Kreuzresonanzen $H^{81} \sim H^{61}$ herangezogen werden. Es werden nur die Kreuzresonanzen mit den größten Intensitäten $H^{81} \sim H^{61}$ **A, B** und **C** aufgelöst.

Aus den experimentellen Befunden geht hervor, daß die Konfiguration der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} , zumindest bei der Bildung der drei Stereoisomeren **21b A,B** und **C**, die nahezu drei Viertel sämtlicher bei der Kohlendioxid-Addition entstehenden Stereoisomere repräsentieren, unverändert aus der Reaktion hervorgehen, da die C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} nach wie vor trans konfiguriert ist. Für alle übrigen, in geringeren Populationen entstehenden Stereoisomere **21b D-H**, kann eine Isomerisierung der C_4H_6 -Untereinheit C^{5-8} nicht beobachtet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Dementsprechend kann, zumindest für die Stereoisomere **21b A-C**, gezeigt werden, daß die Kohlendioxid-Addition unter Konfigurationserhaltung an C^6 verläuft.

2.4.6 Vergleich mit der Umsetzungen von Phosphanaddukt **13d** mit Kohlendioxid unter Bildung von **21d**

Es werden die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Umsetzung eines analog der in Kapitel 2.3.4 (vgl.Fußnote VIII) beschriebenen Weise, durch Anreicherung mittels Isolierung einzelner Kristalle von **13d B** hergestellten 1:1.3 (**A:B**) Gemisches des Phosphanadduktes **13d** (Schema 43 **a**) und der Umsetzung von Epimeren-reinem **13d A** (Schema 43 **b**) mit Kohlendioxid vergleichend ausgewertet:

^{XXI} Die Zuordnungen können jeweils dadurch eindeutig vorgenommen werden, da H^{61} , H^{51} und H^{71} zum selben Spinsystem gehören und jeweils stark miteinander koppeln. H^{82} **A-H** koppeln stark mit den vicinalen Protonen H^{71} **A-H**, wodurch die gut aufgelösten Kreuzresonanzen eine eindeutige Zuordnung erlauben.



Schema 43: Epimerisierung durch Konfigurationsänderung an C⁶. Aus Platzgründen wird jeweils nur ein Enantiomer dargestellt.

Beim Umsatz des Diastereomeren-reinen **13d A** müßte eine durch Konfigurationsänderung an C⁶ hervorgerufene Epimerisierung (Schema 43 gestrichelter Reaktionspfeil) ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch direkt beobachtbar sein:

Verläuft die Kohlendioxid-Addition unter Konfigurationserhaltung an C⁶ erwartet man die halbe Anzahl von Phosphorresonanzen als für eine Isomerisierung an C⁶ während der Reaktion. Bei einer Isomerisierung an C⁶ sollte sich demnach der Spektrenhabitus beider den Reaktionspfaden **a)** und **b)** in Schema 43 entsprechenden Umsetzungen gleich sein.

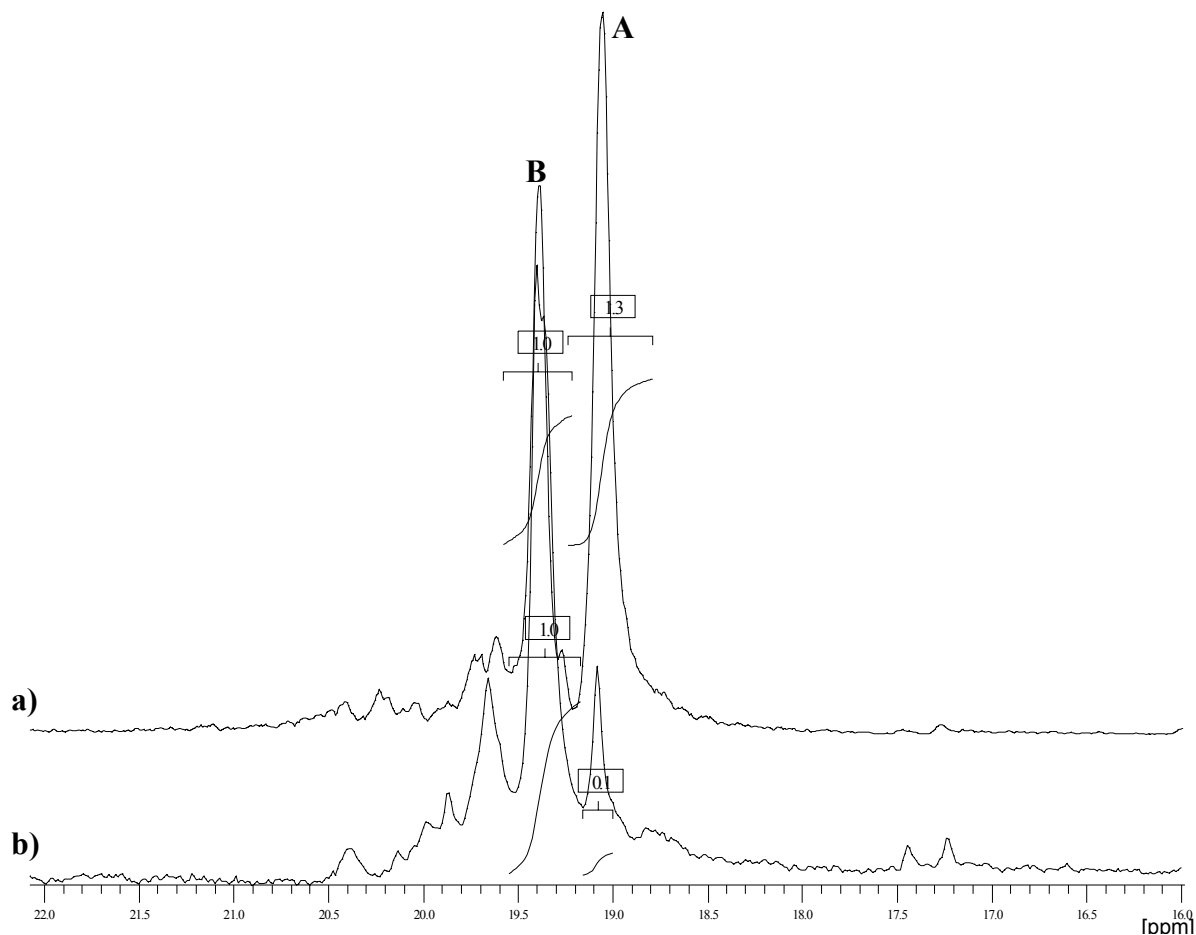


Abbildung 47: Ausschnitt aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen : **a)** 1:1.3 (A:B) –Gemisch von **13d** und **b)** Diastereomeren-reines **13d A** mit Kohlendioxid in d_8 Toluol bei -75°C .

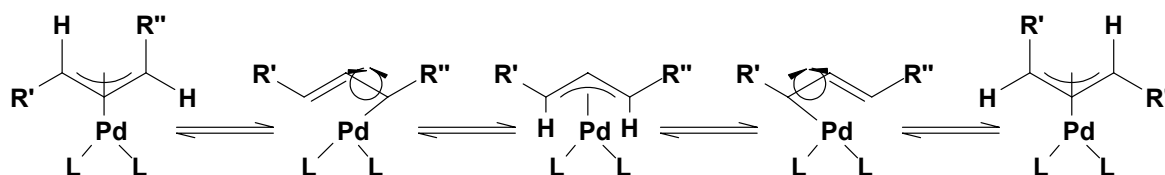
In Abbildung 47 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Produktgemische beider Umsetzungen **a)** und **b)** dargestellt. Im Spektrum der Umsetzung **a)** beobachtet man zwei intensive Resonanzen im Verhältnis 1:1.3, die den diastereomeren Enantiomerenpaaren **21d A** und **B**, den Hauptprodukten der Umsetzung, zugeordnet werden. Aufgrund ihrer geringen Intensität gelingt eine Zuordnung für die weniger intensiven Resonanzen zu den erwarteten Stereoisomeren **21d C-H** nicht. Beim Vergleich mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung **b)** ist die dem Stereoisomer **21d B** zugeordnete Resonanz nur zu 7% vorhanden. Beim Erwärmen der NMR-Probe auf eine Temperatur von -20°C nimmt diese Resonanz aber in ihrer Intensität langsam zu. Hierbei wird gleichzeitig die Bildung nicht näher identifizierter Zerfallsprodukte, sowie die Abscheidung elementaren Palladiums beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich die Reaktionsprodukte **21d A** und **B** temperaturabhängig ineinander umwandeln können, die Kohlendioxid-Addition selbst aber nicht mit einer Isomerisierung an C^6 einhergeht (vgl. nächstes Kap.).

Dadurch, daß die Kohlendioxid-Addition unter Erhaltung der Konfiguration an C⁶ verläuft und damit keinen inhärenten Isomerisierungsschritt enthält, wird eine wesentliche Voraussetzung für eine potentielle enantioselektive Reaktionsführung zu Enantiomerenangereichertem δ -Lacton **1** erfüllt.

2.4.7 Isomerisierung im Palladacyclus von **21**

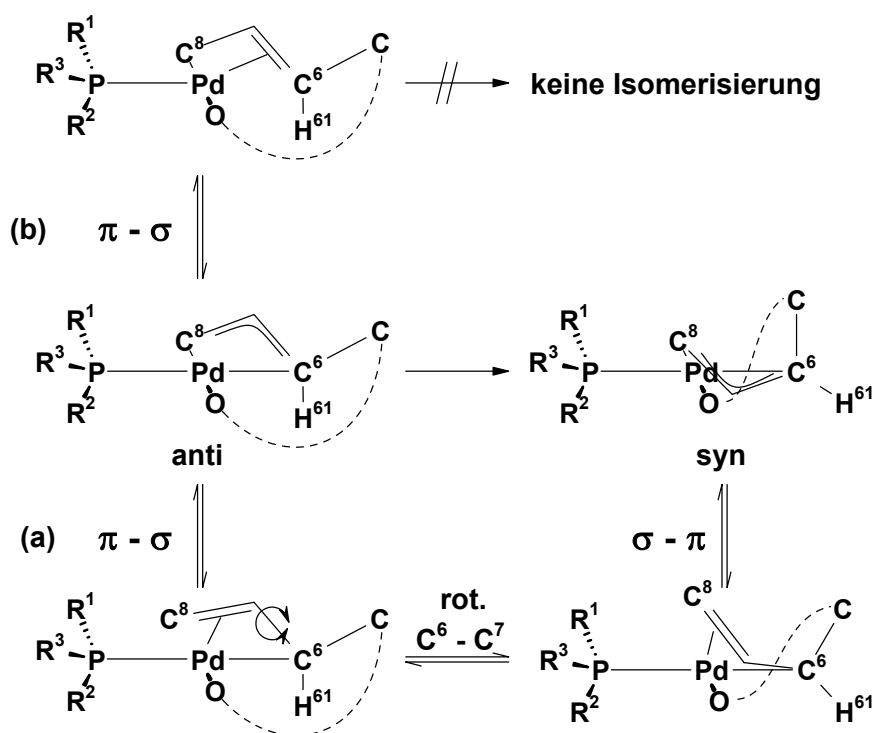
Eine aus einer π - δ - π -Umlagerung resultierende syn-anti-Isomerisierung der C₄H₆-Untereinheit C⁵⁻⁸ in den Carboxylato-Komplexen **21** wird in der Literatur als mögliche Ursache einer Racemisierung des beim nachfolgenden Eliminierungsschritt gebildeten δ -Lactons diskutiert.^{35,53} Da die experimentellen Beobachtungen bei den Umsetzungen von **13b** und **13d** mit Kohlendioxid Hinweise auf eine Isomerisierung der Reaktionsprodukte **21b** und **21d** enthalten, sollen mögliche Isomerisierungsmechanismen an dieser Stelle einer kritischen Überprüfung auf ihre Relevanz hinsichtlich einer enantioselektiven Bildung von **1** unterzogen werden.

Im Zusammenhang mit nucleophilen Substitutionsreaktionen an der η^3 -Allyl-Gruppe mono- und disubstituierter η^3 -Allylpalladium(II)-Verbindungen sind syn-anti-Isomerisierungen oder deren Auswirkungen auf die Regioselektivität des nucleophilen Angriffes sowie auf das Enantiomeren-Verhältnis der hierbei entstehenden Substitutionsprodukte Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen.^{68,69,70} Die π - δ - π -Umlagerung wird durch einen Bindungsbruch zwischen Zentralatom und einem terminalen Kohlenstoffatom der η^3 -Allyl-Gruppe unter Ausbildung eines σ -Komplexes eingeleitet. Durch Drehung um die Einfachbindung und anschließender Rückkoordination unter erneuter Ausbildung der η^3 -Koordination ändert sich die Konfiguration (R oder S) (vgl. Kap. 2.3.2) jenes Kohlenstoffatoms, dessen Bindung zum Zentralatom zu Beginn der Umlagerung gebrochen wird.



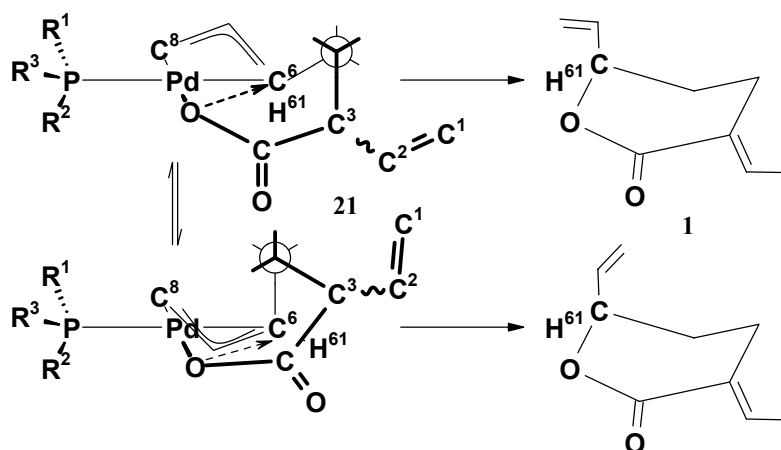
Schema 44: Syn-anti-Isomerisierung via π - δ - π -Umlagerung in acyclischen η^3 -Allylpalladium(II)-Komplexen.

Im Gegensatz zu den acyclischen η^3 -Allylpalladium(II)-Verbindungen, bei denen sich durch π - δ - π -Umlagerung die Konfigurationen beider terminaler Allyl-Kohlenstoffatome verändern können, unterliegen die palladacyclischen Carboxylatokomplexe **21** zusätzlichen Restriktionen: Nur bei dem Bindungsbruch der Pd-C⁸-Bindung (Weg **a** in Schema 45) entsteht eine exocyclische Vinylgruppe, die um die σ -Bindung (C⁶-C⁷) rotieren kann. Ein Bruch der Pd-C⁶-Bindung (Weg **b** in Schema 45) fixiert die Z-Konfiguration der C₄H₆-Untereinheit. Die entstandene Doppelbindung liegt innerhalb des Palladacyclus wodurch bei einer Rotation (gleichzeitig um C⁵-C⁶ und C⁷-C⁸) zumindest eines der olefinischen Wasserstoffatome auf der dem Zentralatom zugewandten Seite durch den Palladacyclus durchrotieren müßte. Aufgrund der sterischen Hinderung ist dies unwahrscheinlich.



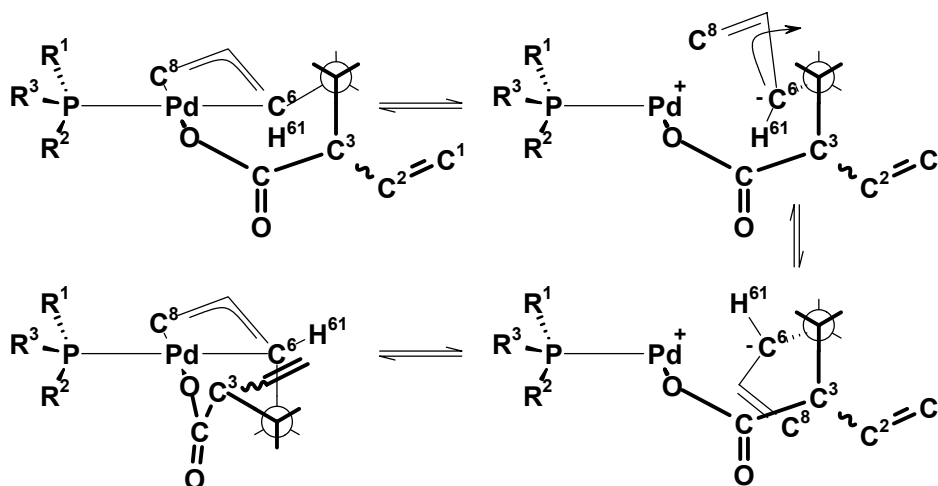
Schema 45: Syn-anti-Isomerisierung^{VII} in **21** via π - δ - π -Umlagerung. Die Untereinheit C¹⁻⁴, C⁹ wird zur besseren Übersicht durch die gestrichelte Linie symbolisiert.

Für die die Chiralität des Katalyseendproduktes **1** prädestinierende Konfiguration des Kohlenstoffatoms C⁶ hat die π - δ - π -Umlagerung (a) in Schema 45 ebenfalls keine Konsequenz, da sie die Konfiguration an C⁶ nicht verändern würde (Schema 46). Die aus umgelagertem (syn) und nicht umgelagertem (anti) **21** durch 1,1-reduktive Eliminierung vom Palladiumzentrum hervorgehenden isomeren Reaktionsprodukte **1** besäßen die gleiche Konfiguration ihres Chiralitätszentrums und würden sich als Rotationskonformere nur in der Stellung der frei drehbaren exocyclischen Vinylgruppe voneinander unterscheiden.



Schema 46: Rotationsisomere Katalyseendprodukte nach syn-anti-Isomerisierung in **21**.

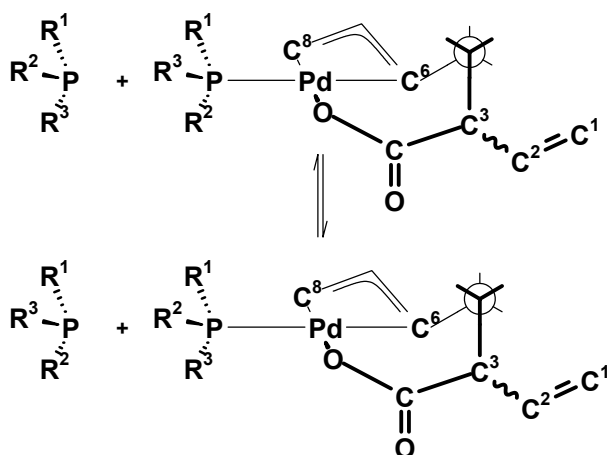
Die zur Racemisierung des Katalyseendproduktes **1** führende Konfigurationsänderung an C^6 kann nur bei völliger Dissoziation der η^3 -Allylgruppe in **21** stattfinden (Schema 47).



Schema 47: Syn-anti-Isomerisierung unter Konfigurationsänderung an C^6 .

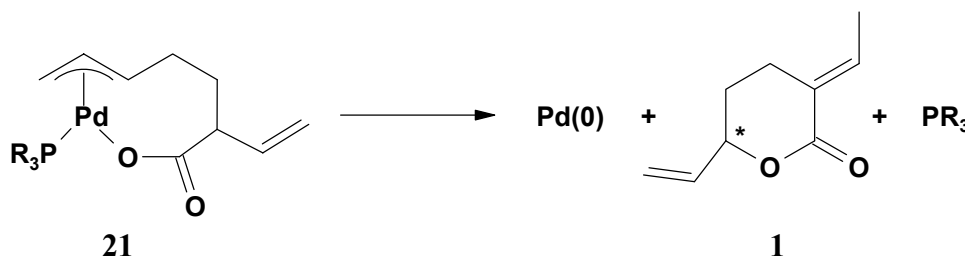
Die hierfür notwendigen Bindungsbrüche mit den nachfolgenden Rotationen hätten die Zersetzung der sehr reaktiven Carboxylato-Komplexe **21** zur Folge. Darüber hinaus sind Isomerisierungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur bei jenen Carboxylato-Komplexen (**21b** und **21d**) beobachtbar, die aus Umsetzungen Diastereomeren-angereicherter Phosphanaddukte (**13b** und **13d**) mit Kohlendioxid hervorgehen (Kap. 2.4.5 u. 2.4.6). Da diese aber die Addukte racemischer Phosphane sind, ist ein alternativer Isomerisierungsmechanismus sehr viel wahrscheinlicher. Bei diesem wird durch Austausch eines Phosphanliganden durch sein im Reaktionsgemisch ebenfalls vorhandenes Enantiomer das entsprechende diastereomere Addukt gebildet. Die sich hieraus ergebende Veränderung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrenhabitus

ist dieselbe, die eine vollständige Ringinversion des Palladacyclus hervorrufen würde, da sich Enantiomere $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden lassen (Schema 48).



Schema 48: Isomerisierung von **21** durch Austausch des Phosphanliganden.

Die Isomerisierungen werden experimentell immer nur bei gleichzeitiger Zersetzung von **21** beobachtet, was eine mögliche Quelle des benötigten freien Phosphans darstellt (Schema 49).



Schema 49: Bildung freien Phosphans durch Zersetzung von **21**.

Für die Konfiguration der Octadiendiylkette und speziell an C^6 hätte dieser Isomerisierungsmechanismus dementsprechend keine Konsequenz. Darüber hinaus sind bei Verwendung Enantiomeren-reiner Phosphanliganden, wie sie bei einer enantioselektiven Synthese ja eingesetzt würden, Edukt und Produkt des Ligandenaustausches gleich.

Hieraus ergibt sich, daß syn-anti-Isomerisierungen bezüglich einer Konfigurationsänderung an dem Kohlenstoffatom C^6 in den Carboxylato-Komplexen **21**, keine Relevanz haben.

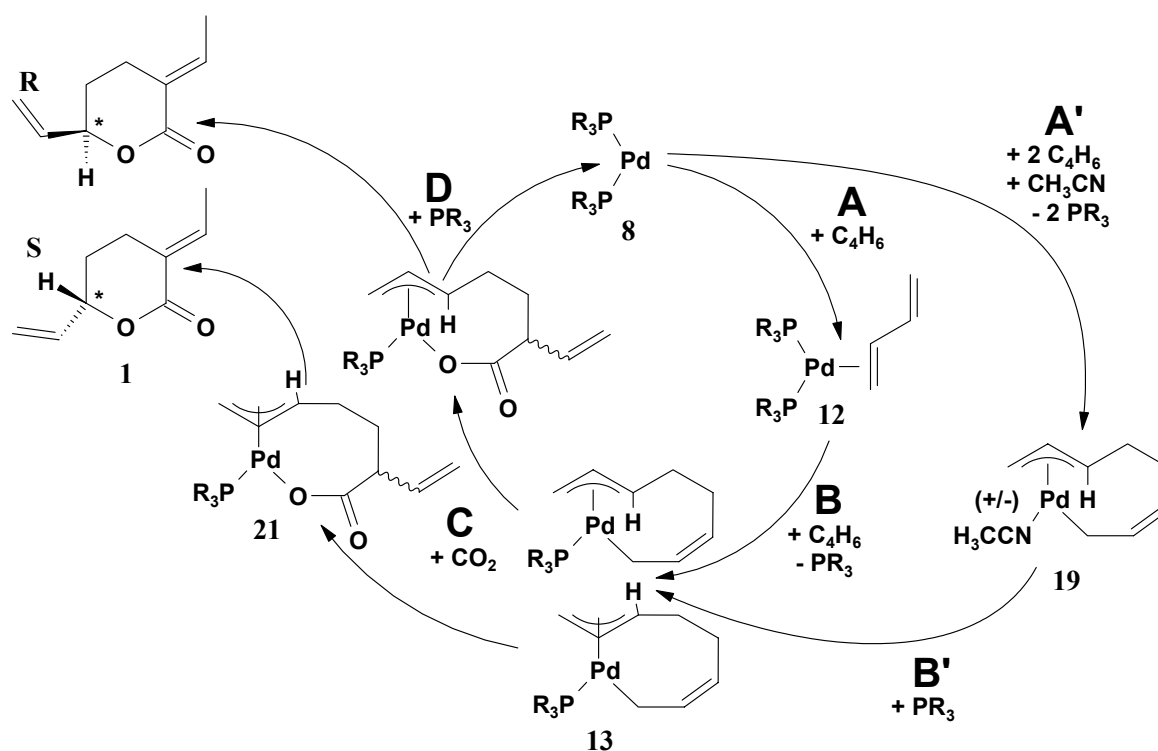
Die Ergebnisse zur Bildung von Octadiendiylpalladium(II) **19**, dessen Phosphanaddukte **13** und wiederum deren Additionsprodukte mit Kohlendioxid **21** zeigen, daß die Untersuchungen zum Katalysemechanismus bei der Bildung von **1** als abgeschlossen betrachtet werden können, da die einzelnen Reaktionschritte hinsichtlich ihres stereochemischen Ablaufes verstanden sind.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Palladium-katalysierten Cooligomerisierung von Butadien und Kohlendioxid entsteht (E)-2-Ethylidenhept-6-en-5-olid **1**, ein chirales δ -Lacton. Bemühungen, durch den Einsatz chiraler Phosphanliganden eine stereochemische Kontrolle bei der katalytischen Synthese von **1** auszuüben, waren bislang jedoch nicht erfolgreich.

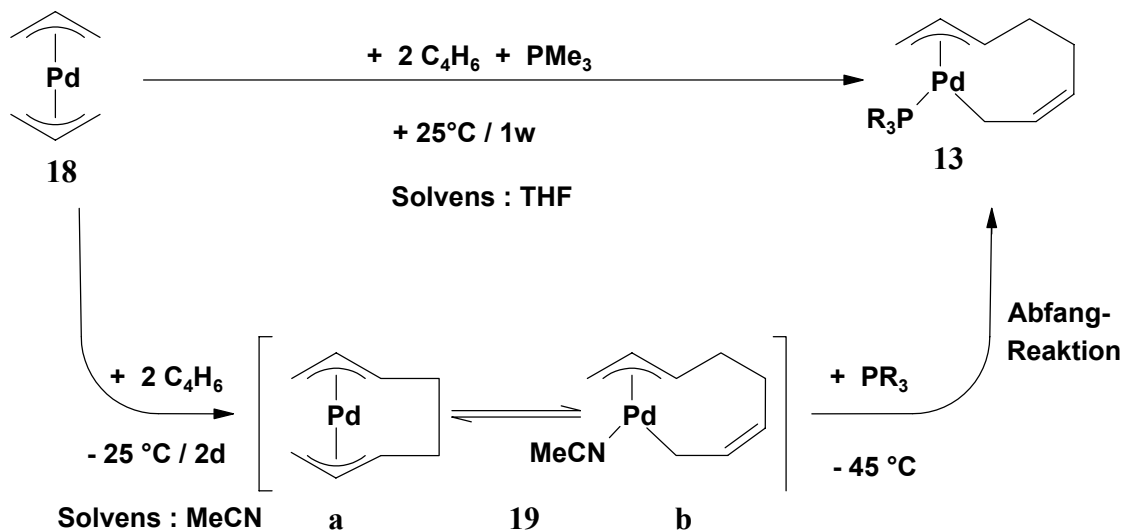
In der hier vorliegenden Arbeit sollte die Stereochemie der Gesamtreaktion aufgeklärt werden, um beurteilen zu können, ob eine stereochemische Kontrolle bei der Bildung von **1** grundsätzlich möglich ist oder ob einer der Teilschritte des Katalysezyklus inhärent mit einer Isomerisierung des Substrates einhergeht und so eine potentielle Enantioselektivität der Gesamtreaktion ausschließt.

Der in der Literatur beschriebene Katalysezyklus besteht aus vier Teilschritten **A-D** (Schema 7 und Schema 50 - innerer Kreis). Er enthält ausschließlich solche Intermediate, in denen zumindest ein Phosphanligand koordiniert ist. Ab dem in Katalyseschritt **B** gebildeten Kopplungsprodukt zweier Butadienmoleküle, dem Phosphanoctadiendiylpalladium(II)-Komplex **13**, sind bis zur Rückbildung des Bis(phosphan)palladium-Komplexes **8** alle Intermediate chiral.



Schema 50: Der in der Literatur diskutierte Katalysemechanismus (**A-D**) und seine Erweiterung (**A',B'**).

Abfangexperimente belegen, daß der Bildung von Phosphanocyclooctadienylpalladium-Komplexen **13** in Schritt **B** die Entstehung eines Phosphan freien Octadienylpalladium-Komplexes **19** vorgelagert ist (Reaktionsweg **A'** in Schema 50 und Schema 51).



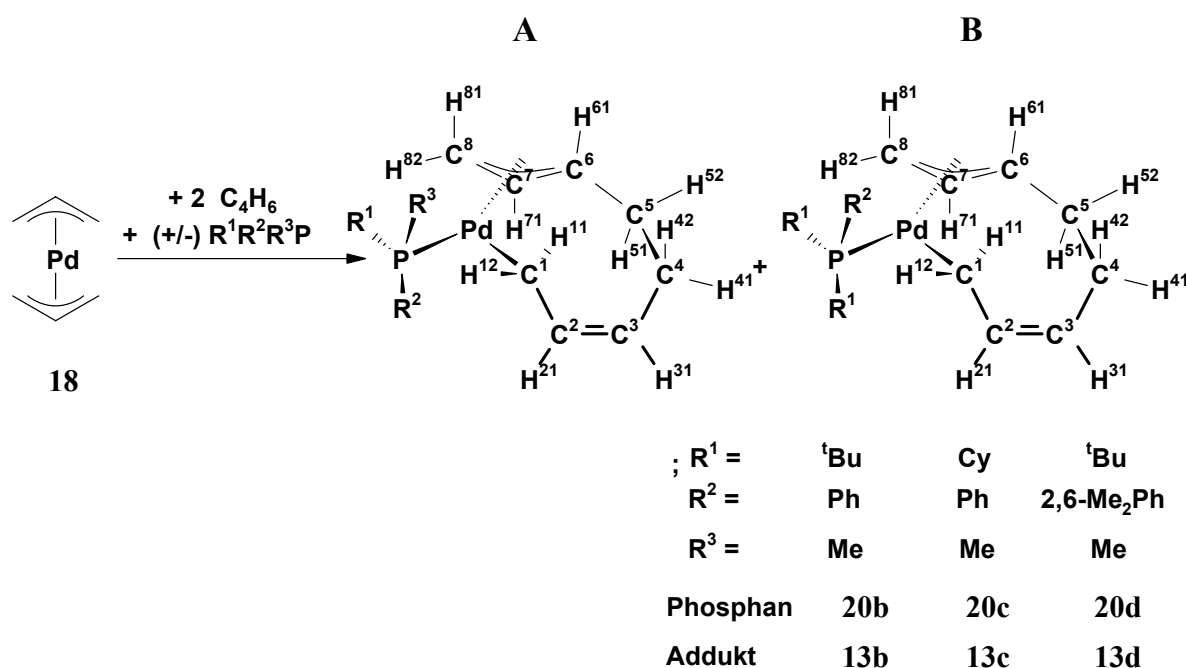
Schema 51: **19** ist das primäre Kopplungsprodukt bei der Bildung von Phosphanocyclooctadienylpalladium(II)-Komplexen **13**.

Das primäre Kopplungsprodukt **19a** entsteht ohne Beteiligung von Phosphanliganden. Die Bildung von **19a** verläuft bei Abwesenheit von Phosphanliganden beschleunigt. Sie hängt aber von der Anwesenheit des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril ab, was die Existenz einer durch Acetonitril stabilisierten Form **19b** wahrscheinlich macht. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der zweistufigen Synthese von **13** (Schema 51), bei der Kopplungsreaktion und Phosphanadduktbildung getrennt voneinander ablaufen, ist ein Hinweis darauf, daß Phosphanliganden das Kopplungsprodukt **19** durch Adduktbildung zu **13** zu stabilisieren vermögen, die Kopplungsreaktion selbst aber inhibieren.

Wird die Abfangreaktion von **19** mit chiralen Phosphanliganden des Horner-Typs wie **20b** ausgeführt, entstehen dabei zwei diastereomere Phosphanocyclooctadienylpalladium(II)-Komplexe **13b A** und **13b B** (Schema 52). Hieraus ergibt sich, daß die in Katalyseschritt **A'** gebildete Zwischenstufe **19** die erste im Katalysezyklus (Schema 50) auftretende chirale Spezies darstellt.

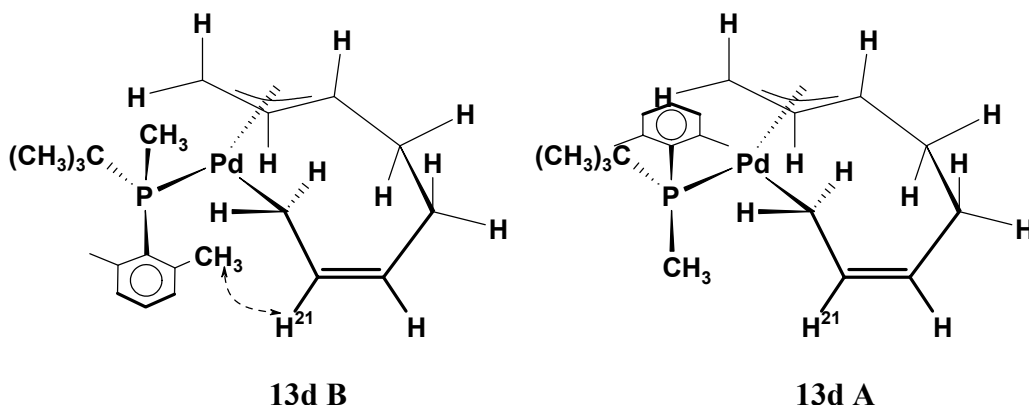
Durch Korrelation struktureller Daten (**13b-d B**, **13d A**) mit NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten (**13b-d A** und **B**) wurde gezeigt, daß die Octadienylkette in allen Stereoisomeren der planar-quadratischen Phosphanaddukte **13b-d** dieselbe (in zwei enantiomeren Konfigurationen existierende) Topologie aufweist. Auch die Ausrichtung der P-ständigen

Substituenten gegenüber dem Octadiendiylpalladium(II)-Fragment gehorcht in allen Komplexen **13b-d** A jeweils derselben Systematik, da die freie Drehbarkeit um die Pd-P-Bindung stark gehindert ist: Der sterisch anspruchsvollste Substituent liegt dabei in der Koordinationsebene, während die beiden Substituenten geringerer Raumerfüllung jeweils Positionen zu beiden Seiten der Koordinationsebene einnehmen (Schema 52). Die Diastereomeren können entweder durch Spiegelung der P-ständigen Substituenten oder der Octadiendiylkette an der Koordinationsebene ineinander überführt werden.



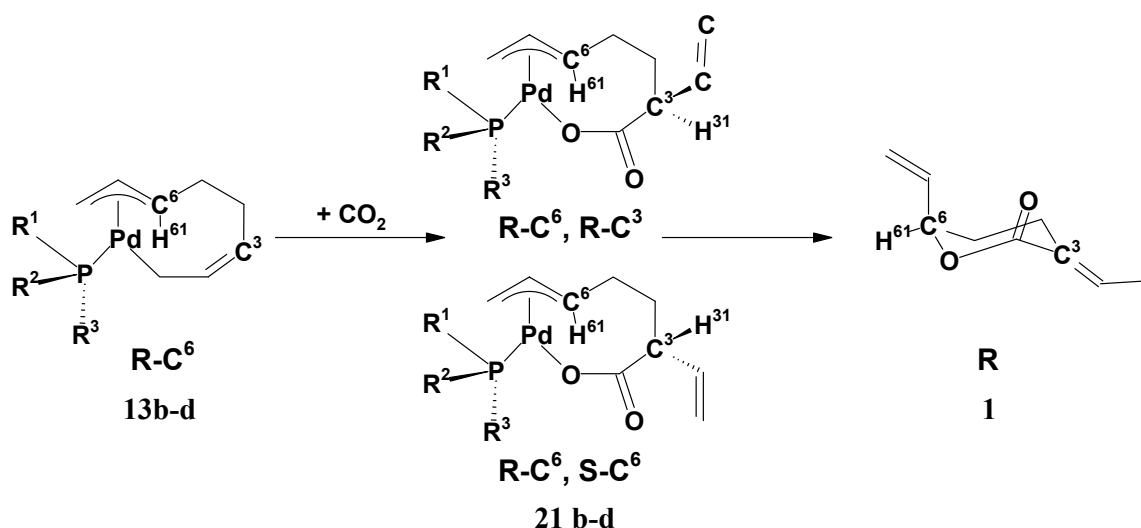
Schema 52: Die beobachteten Phosphanaddukte **13b-d** A und **13b-d** B. Dargestellt ist jeweils nur ein Enantiomer von A bzw. B. Bezeichnung der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome analog den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse.

Dieses „starre“ Anordnungsprinzip von Octadiendiylkette und Phosphanliganden schränkt die Anzahl der bei der Phosphanadduktbildung zu **13** entstehenden Diastereomere von acht denkbaren auf zwei tatsächlich beobachtete ein. Gleichzeitig ergeben sich hieraus unterschiedlich starke räumliche Wechselwirkungen zwischen den nicht in der Koordinationsebene liegenden P-ständigen Substituenten und der Octadiendiylkette (Schema 53), was für eine selektive Reaktionsführung ausgenutzt werden kann: Wird die Phenylgruppe im Phosphanliganden **20b** gegen eine sterisch anspruchsvollere 2,6-Dimethylphenylgruppe (**20d**) ausgetauscht, verläuft die stöchiometrische Bildung von **13d** A wie NMR-spektroskopisch und röntgenographisch nachgewiesen werden konnte, diastereoselektiv.



Schema 53: Unterschiedliche räumliche Wechselwirkungen zwischen den nicht in der Koordinationsebene liegenden P-ständigen Substituenten und dem olefinischen Wasserstoffatom H²¹ der Octadiendiylkette.

Bei der Addition eines Kohlendioxidmoleküls (Katalyseschritt **C** in Schema Schema 50) entsteht zusätzlich zu den zwei bereits vorhandenen Stereozentren durch Ausbildung einer exocyclischen Vinylgruppe in α -Position zum Carboxylkohlenstoff ein weiteres Stereozentrum (Schema 54). Hierdurch verdoppelt sich die Anzahl der beobachteten Stereoisomere auf insgesamt acht. Das neu ausgebildete Stereozentrum ist aber nur intermediär im C₉H₁₂O₂-Fragment vorhanden, da es bei der reduktiven Eliminierung zum Katalyseprodukt **1** durch Umlagerung der Vinyl- zu einer Ethyliden-Gruppe verloren geht. Das einzige nach der Eliminierung zum Katalyseprodukt **1** (Katalyseschritt **D** in Schema Schema 50) im C₉H₁₂O₂-Fragment verbleibende Stereozentrum ist jenes an C⁶.



Schema 54: Kohlendioxid-Addition an ein Stereoisomer von **13** unter Ausbildung eines zusätzlichen Stereozentrums in C³ und anschließende Isomerisierung während des Eliminierungsschrittes.

Für die Umsetzung der Komplexe **13b** und **13d** mit Kohlendioxid zu den Carboxylato-Komplexen **21b** und **21d** konnte NMR-spektroskopisch (NOESY, COSY) nachgewiesen

werden, daß die Reaktion zumindest weitgehend unter Erhaltung der Konfiguration dieses Stereozentrums verläuft. Hiermit wird eine wesentliche Voraussetzung für eine potentielle enantioselektive Reaktionsführung erfüllt. Bei der Kohlendioxid-Addition an Diastereomeren-reines **13d A** erhält man daher die halbe Anzahl stereoisomerer Carboxylato-Komplexe **21d** als bei der entsprechenden Umsetzung eines Diastereomeren-Gemisches aus **13d A** und **13d B**.

In der Summe deuten die experimentellen Beobachtungen darauf hin, daß eine enantioselektive Darstellung von **1** bei stöchiometrischer Reaktionsführung durchführbar ist. Bei Verwendung des chiralen Phosphans **20d** in Enantiomeren-reiner Form erwartet man die diastereoselektive Bildung von **13d A**. Da die Kohlendioxid-Addition unter Konfigurationserhaltung der Stereozentren verläuft, erwartet man im abschließenden Eliminierungsschritt **D** die Bildung von Enantiomeren-reinem **1**.

Unter den traditionellen Katalysebedingungen, bei denen Kohlendioxid von Beginn an im Reaktionsgemisch vorhanden ist, ist eine enantioselektive Bildung von **1** aus den folgenden Gründen erschwert:

- Das primäre Kopplungsprodukt **19** entsteht ohne Beteiligung der chiralen Phosphanliganden, seine Bildung kann daher keiner stereochemischer Kontrolle durch Phosphanliganden unterliegen.
- **19** kann auch direkt mit Kohlendioxid zum Katalyseprodukt **1** abreagieren. Da dieser Reaktionskanal ebenfalls „Phosphan-frei“ ist, führt er zur Entstehung eines Racemates von **1**. Die Reaktion verläuft zwar vergleichsweise langsamer als die Kohlendioxid-Addition an die entsprechenden Phosphanaddukte **13**, wirkt aber im Sinne einer Konkurrenzreaktion einer potentiellen Enantioselektivität der Katalyse entgegen.
- Eine diastereoselektive Bildung von **13d A** wird nur unter Reaktionsbedingungen beobachtet, die auf eine langsame Anreicherung eines Diastereomers aufgrund kinetischer Kontrolle bei der Adduktbildung schließen lassen. In Gegenwart von Kohlendioxid reagieren die Phosphanaddukte **13** schnell weiter, wodurch für die Anreicherung nur eines Diastereomers nicht genügend Zeit bleibt.

Für den Fall, daß beide Enantiomere Formen von **19** in einem schnellen Gleichgewicht miteinander vorliegen, sollte sich aber auch unter katalytischen Bedingungen bei Verwendung eines hypothetischen chiralen Phosphanliganden, der selektiv nur mit einem Enantiomer des

primären Kopplungsproduktes **19** zum entsprechenden Phosphanaddukt **13** abreagiert, ein Enantiomerenüberschuß beim Katalyseprodukt **1** bilden. Verhält sich **19** bezüglich der Stabilität seiner Octadiendiylkette aber analog zu seinen Phosphanaddukten **13b-d**, bei denen eine Isomerisierung der Octadiendiylkette nicht nachgewiesen werden konnte, sollten die beiden enantiomeren Formen von **19** nicht in einem schnelle Gleichgewicht miteinander vorliegen.

Unter Reaktionsbedingungen, analog der stöchiometrischen diastereoselektiven Darstellung von **13d A**, bei denen die Bildung des Posphanooctadiendiylpalladium(II)-Komplexes von seiner Umsetzung mit Kohlendioxid räumlich getrennt ablaufen könnte, wäre eine katalytische enantioselective Synthese von **1** aber auch ohne dieses Gleichgewicht denkbar. Denkbar wäre hier eine Reaktionsführung in einem Zweiphasensystem, in dem sich **19**, durch die Phasengrenzfläche getrennt von dem in der zweiten Phase gelösten Kohlendioxid und den restlichen Zwischenstufen, bilden könnte. Diese Reaktionsbedingungen sind aber bisher noch nicht für die katalytische Synthese von **1** realisiert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Quantenchemische Rechnungen

Von Dr. C. Hättig vom Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums Karlsruhe wurden zu jeweils beiden Diastereomeren der Verbindungen **13b-d**, sowie zum Intermediat **19** quantenchemische Rechnungen bezüglich Struktur und Energetik durchgeführt. Für diese Rechnungen wurde das Programmpaket TURBOMOLE verwendet.⁷¹

Zunächst wurde die Geometrie aller sechs Diastereomeren auf Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Niveau bestimmt. Dazu wurde einmal das B3LYP-Funktional^{72,73} zusammen mit TZVP-Basissatz⁷⁴ und zum Vergleich das B-P86-Funktional^{75,76,77} mit dem Basissatz SVP⁷⁸ verwendet. Bei allen Rechnungen wurden die des $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10}$ Cores am Palladium durch ein relativistisches effektives Core-Potential (RECP)⁷⁹ beschrieben. Für die Rechnungen mit dem B-P86-Funktional wurde die RI-J-Näherung^{80,81} für die Coulombenergie verwendet. Um die Ergebnisse mit einer genaueren Methode zu verifizieren, wurden für alle sechs Verbindungen MP2-Rechnungen mit TZVPP-Basissatz⁷⁴ durchgeführt. Für diese Rechnungen wurden die auf DFT-Niveau mit dem B3LYP-Funktional bestimmten Geometrien verwendet. Wie bei den DFT-Rechnungen wurden die $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10}$ Core-Elektronen am Palladium durch das RECP beschrieben. Es wurde eine frozen core-Näherung verwendet, d. h. die Elektronen in den (nach dem [Ni]-Core des Palladiums) tiefstliegenden 28 Molekülorbitalen, die den Core-Elektronen $1s^2$ (C-Atome), $1s^2 2s^2 p^6$ (P-Atom) und $4s^2 p^6$ (Pd-Atom) entsprechen, wurden in den MP2-Rechnungen nicht korreliert.

Für die Rechnungen zu **19** gelten dieselben technischen Details und Referenzen wie bei den Rechnungen zu **13b-d**. Als Startgeometrie zur Berechnung der Octadiendiylkette wird 1,5-Hexadien herangezogen. Hier werden jeweils zwei der terminaler Wasserstoffatome durch Methylengruppen ersetzt.

4.2 Präparative Arbeitsweise

Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen metallorganischen Verbindungen wurden in Inertgasatmosphäre (Argon 6.0 Linde, Air Liquide) nach der gängigen Schlenk- bzw. Kanülentechnik in bei 120 °C im Ölpumpenvakuum (ÖV) ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt.⁸² Die Präparation der extrem empfindlichen Pd(0)-Verbindungen erfolgte in zusätzlich mittels eines Bunsenbrenners ausgeheizten Glasapparaturen. Geschlossene Apparaturen wurden über Rückschlagventile an die Abgasleitung angeschlossen. Die Trocknung der synthetisierten Feststoffe, erfolgte im Hochvakuum (HV) für mindestens 24 Stunden.

Den Vakuumangaben entsprechen dabei folgende Drücke:

Ölpumpenvakuum (ÖV) : 10^{-3} - 10^{-5} bar

Hochvakuum (HV) : 10^{-6} - 10^{-8} bar

4.2.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Für die Synthesen der metallorganischen Verbindungen wurden bereits vorgereinigte und vorgetrocknete Lösungsmittel verwendet (Fa. FLUKA, puriss. p.a. über Molekularsieb 3 Å). Diese kommerziell erhältlichen Lösungsmittel wurden argongesättigt⁸³ und ihr Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration überprüft. Flüssige Reagenzien wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt, argongesättigt und über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Hochreine flüssige Edukte wurden durch Entgasung mittels wiederholtem Ausfrieren in flüssigem Stickstoff unter ÖV und anschließender Lagerung unter Argon inertisiert. Deuterierte Lösungsmittel wurden zusätzlich vom Trocknungsmittel unter Argon jeweils umkondensiert. Käufliche feste Ausgangsprodukte wurden ohne weitere Reinigung unter Argon aufbewahrt und eingesetzt. Die Gase Kohlendioxid (Fa. LINDE 6.0) und Kohlenmonoxid (Fa. LINDE 4.8) wurden ohne Nachreinigung eingesetzt. 1,3-Butadien (99 %, stabilisiert mit 75 - 125 ppm *p-tert.*-Butylcatechol, ALDRICH) wurde vor der Verwendung umkondensiert.

4.2.2 Analytik

Für die analytischen bzw. spektroskopischen Nachweise fanden folgende Methoden und Geräte Anwendung:

Schmelzpunktbestimmung :

BÜCHI B-545

Die Bestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Aufheiz-geschwindigkeit von 1-2 °C / min. Die Werte sind nicht korrigiert und manuell bestimmt.

NMR - Spektroskopie :

VARIAN Unity INOVA 400 MHz und BRUKER Avance 250 MHz

¹H - NMR (399.99 MHz) bzw. (249.884 MHz)

Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben.

Benennung von Protonen: (o)rtho, (m)eta, (p)ara, (ar)omatisch, (ol)efinisch.

¹³C - NMR (100.63 MHz) bzw. (62.189 MHz)

Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum jeweiligen Lösungsmittelsignal angegeben.

Benennung von Kohlenstoffatomen: (q)uartär, (t)ertiär, (s)ecundär, (p)rimär, (i)pso.

³¹P - NMR (161.916 MHz) bzw. (101.155 MHz)

Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zum externen Standard H₃PO₄ angegeben.

Allgemein werden die Daten der NMR-Spektren in folgendem Format angegeben:
 δ [ppm] (Multiplizität, Kopplungskonstanten J in Hz, Integral; Zuordnung),.

Die Multiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), pseudo(p). Breite Signale werden (br) abgekürzt.

Kopplungskonstanten sind jeweils nur bei den erstgenannten relevanten Protonen angegeben.

Infrarot - Spektroskopie :

BIORAD 175C FT-IR

Die Aufnahme der Spektren erfolgte in KBr (Preßling) oder als Nujol-Verreibung zwischen zwei KBr-Platten. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Intensität der Absorption wird folgendermaßen abgekürzt : schwach (w), mittel (m), stark (s), sehr stark (vs), Schulter (sh), breit (br).

Massenspektroskopie :

MS (EI) [Elektronenstoß-Ionisation]:

FINNIGAN MAT 4000 - 1 (Ionisationspotential 70 eV)

MS (ESI) [Electron Spray Ionisation]:

HP Series 100 MSD (Eluent: 5 mmol NH_4OAc in MeOH, Fragmentorspannung 10-200V).

Es werden die wichtigsten Fragmentionen mit Angabe von Intensitäten der Hauptfragmente in m/z-Werten (Molekulargewicht/Ladung) aufgeführt.

Gaschromatographie :

GC(FID)

Carlo Erba Instruments HRGC 5160 Mega Series mit Anzeigemodul MFC 500 und Autosampler Carlo Erba Instruments A200S

Säule γ -dex 225 (30m; 0.25mm; 0.25 μm). Temperaturprogramm: 80 °C (1 min), 5 °C/min auf 210 °C, (15 min), Injektortemp.:225 °C, Detektor: FID (250 °C), Splitverhältnis 1:20

Röntgendiffraktometrie :

Siemens SMART 5000 CCD-Diffraktometer

Strahlung mit Mo K_α Graphit-Monochromator, Lorentz- und Polarisationskorrektur, experimentelle Absorptionskorrektur mit SADABS.⁸⁴

Zur Auswertung der Daten wurden die Programme SHELX-97⁸⁵, XPMA und ZORTEP⁸⁶ benutzt.

Meßbedingungen: Bei Standardmessungen wurde die gesamte Ewaldkugel mit 10/s und mit ω -Scan ($\Delta\omega = 0.3^\circ - 0.45^\circ$) gemessen.

Elementaranalyse :

Alle Analysen wurden unter Inertgasatmosphäre bei der Firma Kolbe Mikroanalytisches Labor in Mühlheim a. d. Ruhr durchgeführt. Bei den temperaturlabilen Verbindungen wurde die Probenpräparation zusätzlich unter Kühlung ausgeführt.

4.3 Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen

Die Synthesen von Bis(η^2 -dibenzylidenaceton)palladium(0)⁸⁷, Allylmagnesiumchlorid, Metallylmagnesiumchlorid und ^tButylmagnesiumchlorid⁸⁸, Bis(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-nickel(0)⁸⁹, (-)-(1R,5S)-Myrthenylbromid^{45,90}, Bis(η^3 -propenyl)di- μ -chloro-dipalladium(II) und Bis(η^3 -2-methylpropenyl)di- μ -chloro-dipalladium(II)⁹¹, Bis(η^3 -dodecatriendiyl)-palladium(II)⁵², (Bis(η^3 -2-methylpropenyl)-palladium(II))⁹¹ und Trimethylphosphan- η^1, η^3 -octadiendiylpalladium(II)⁵⁴ erfolgte nach den Arbeitsvorschriften der zitierten Literatur.

4.4 Darstellung der Verbindungen

4.4.1 Darstellung der Phosphanliganden

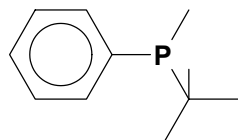
Die Phosphane wurden zunächst analog der in der Literatur beschriebenen zweistufigen Syntheseroute dargestellt.⁹² Hierbei werden die Chlorsubstituenten an Phenylphosphanndichlorid schrittweise zunächst durch ein Grignard-Reagenz und dann durch eine lithiumorganische Verbindung (i.d. Regel MeLi) substituiert. Die bei jeder Synthesestufe erhaltenen Rohprodukte werden jeweils destillativ aufgearbeitet. Auch bei wiederholten Versuchen gelang es nicht die Literaturliteraturausbeuten von 50% bis 60 % d. Th. zu erzielen. Daher wird zur Steigerung der Ausbeute und zur Vereinfachung der Reaktionsführung ein einstufiger Syntheseweg gewählt, bei dem die beiden aufeinanderfolgenden Substitutionsreaktionen lediglich getrennt durch eine Filtration des Reaktionsgemisches von dem im ersten Syntheseschritt entstehenden MgCl₂ durchgeführt werden. Die Ausbeuten konnten hierdurch signifikant gesteigert werden.

Allgemeine Vorschrift :

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 0.1 l-Zweihalsstickstoffkolben, bestückt mit einem Tropftrichter und einem Magnetrührkern werden 7.16g (0.04 mol) C₆H₅PCl₂, gelöst in 40 ml Et₂O vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 40 ml einer 0.1 N Et₂O-Lösung der entsprechenden Alkyl-Grignard-Verbindung während 4 h zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend noch für 20 h bei RT gerührt und dann vom ausgefallenen MgCl₂ abfiltriert. Die so erhaltene Lösung wird zu 50 ml einer auf –20 °C gekühlten 0.1 N Lösung von MeLi in Et₂O unter Rühren während einer Stunde zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion und zum Entfernen des überschüssigen MeLi wird anschließend noch 48 h lang am Rückfluß erhitzt. Nach erneutem Abfiltrieren wird vom Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende gelbliche Öl unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert.

4.4.1.1 ^tButylmethylphenylphosphan (20b)

PMe^tBuPh

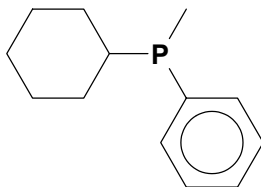


C₁₁H₁₇P 180,23 g/mol

Die Verbindung wird mit einer Ausbeute von 4.952g (2.748×10^{-2} mol ~ 68.69 % d. Th.) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.⁴⁵

4.4.1.2 Cyclohexylmethylphenylphosphan (20c)

PMeCyPh



C₁₃H₁₉P 208.28 g/mol

Das Phosphan geht bei der fraktionierten Destillation bei einem Druck von 2.9×10^{-4} bar und einer Temperatur von $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ über. Sie wird mit einer Ausbeute von 5.101 g (2.449×10^{-2} mol $\sim 61.23\%$ d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, CDCl_3 ; 302,1K): $\delta = 7.39(\text{m}, ^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 7.34\text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}^{\text{o}})$ $7.26(\text{m}, 1\text{H}, \text{H}^{\text{p}})$ $7.23(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^{\text{m}})$ $1.71\text{-}1.39$ und $1.15\text{-}0.88(11\text{H}, \text{H}^{\text{Cy}})$ $1.28(\text{d}, ^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 3.19\text{ Hz}, 3\text{H}, \text{H}^{\text{Me}})$;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63MHz, CDCl_3 ; 302,1 K): $\delta = 138.7(\text{d}, ^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 14.57\text{ Hz}; \text{C}^{\text{ipso}})$ $132.4(\text{d}, ^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 17.8\text{ Hz}; \text{C}^{\text{o}})$ $128.2(\text{d}, ^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 34.0\text{ Hz})$ $128.0(\text{C}^{\text{p}})$ $38.98(\text{d}, ^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.7\text{ Hz}; \text{C}^1)$ 29.376 und $28.79(\text{d}, ^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 12.96\text{ Hz}; \text{C}^2$ bzw. $\text{C}^{2'})$ 26.98 und $26.92(\text{d}, ^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 9.72; \text{C}^3$ bzw. $\text{C}^{3'})$ $26.36(\text{C}^4)$ $8.26(\text{d}, ^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 14.57\text{ Hz}; \text{C}^{\text{Me-P}})$;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (161.916M Hz, CDCl_3 , 302.1K): $\delta = -23.01(\text{s})$,

IR(KBr-Nujol) ν [cm^{-1}] = 3071(w), 3055(w), 1588(w), 1282(w), 1268(w), 1174(w), 1607(w), 1207(w), 1000(w), 917(w) 744(m), 731(m), 696(m). 509(w), 485(w);

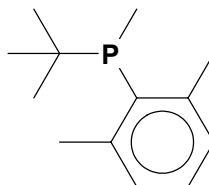
MS (ESI, Fragmentorspannung 10V, Eluent: MeOH) m/z 209($\text{M}^+\text{+H}$);

Elementaranalyse:

C ₁₃ H ₁₉ P (208.28 g/mol)	C	H	P
Ber.:	74.97 %	10.16 %	14.87 %
Gef.:	75.06 %	9.68 %	13.83 %

4.4.1.3 ^tButylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan (20d)

PMe^tBu(2,6-Me₂C₆H₃)



C₁₃H₂₁P 206.26 g/mol

Die Synthese unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden darin, daß zunächst ^tBuPCl₂, gelöst in 30 ml Et₂O, vorgelegt und mit einer 1M Lösung von 2,6-(CH₃)₂C₆H₃MgBr in Thf umgesetzt wird. Bei der fraktionierten Destillation geht die Verbindung bei einem Druck von 5 x 10⁻⁴bar und einer Temperatur von 105 °C über. Die analysenreine Verbindung kann mit einer Ausbeute von 5.323 g (2.581 x 10⁻² mol ~ 64.52% d. Th) in Form eines farblosen Öls erhalten werden.

¹H-NMR (399.99MHz, CDCl₃; 302,1K): δ = 7.21(m, 1H; H^p) 7.17(br, 2H; H^m) 2.73(br, 6H; H^{o-Me}) 1.68(d, ³J(H,P) = 4.9 Hz, 3H; H^{Me-P}) 1.27(d, ³J(H,P) = 12.25 Hz, 9H; H^{tBu});

¹³C{¹H}-NMR (100.63MHz, CDCl₃; 302,1 K): δ = 134.37(d, ¹J(C,P) = 32.39 Hz; Cⁱ) 129.81(sehr breit; C^o) 129.28(C^m) 129.01(C^p) 22.68(C^{q tBu-P}) 28.73(d, ²J(C,P) = 14.58 Hz; C^{tBu}) 24.74(sehr breit, C^{o-Me}) 8.22(d, ²J(H,P) = 21.05 Hz;

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, CDCl₃, 302.1K): δ = -12.01 (s);

IR(KBr-Nujol) ν [cm⁻¹] = 3053(m), 1929(w), 1853(w), 1585(m), 1567(m), 1286(w), 1240(w), 1182(m), 1129(w), 1029(m), 1016(m), 935(w), 907(m), 882(m), 856(m), 811(m), 769(s), 699(m) 510(w), 421(w);

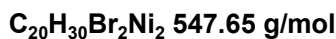
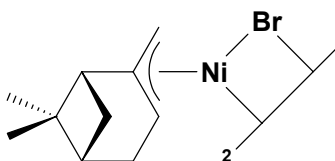
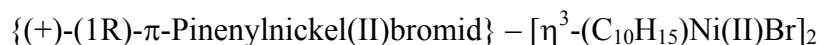
MS(ESI, Fragmentorspannung 10V, Eluent:MeOH) m/z 209(M⁺+H);

Elementaranalyse:

C ₁₃ H ₂₁ P (206.26 g/mol)	C	H	P
Ber.:	75.70 %	9.28 %	15.02 %
Gef.:	75.65 %	9.26 %	14.91 %

4.4.2 Trennung der Enantiomeren von **20b**

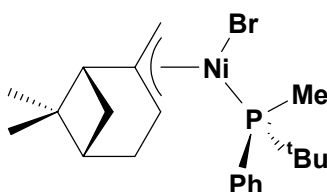
4.4.2.1 Bis(2,3,10- η^3 -[(1R)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-enyl])di- μ -bromodinickel(II) (**22**)



Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Literatur.^{45,51} In einem ausgeheizten und sekurierten Zweiliter-Stickstoffkolben, bestückt mit einem 250 ml Tropftrichter und einem Magnetrührkern, werden 108.4g (3.984×10^{-1} mol) Ni(Cod)₂ neben 5 ml frisch destilliertem Cod bei -30 °C in 1.6l Diglyme suspendiert und anschließend während 3 h das in 150 ml Diglyme gelöste (-)-(1R)-Myrthenylbromid zugegeben. Nach langsamem Erwärmen (ca. 1 h) wird zunächst 48 h bei 16 °C und anschließend noch für weitere 18 h bei RT gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck (ca. $1.5 - 0.1 \times 10^{-3}$ bar) wird der verbleibende rote kristalline Feststoff in 1.7l Pentan gelöst, von den Zerfallsprodukten abfiltriert, und bei -30 °C auskristallisiert. 56.8 g (1.037×10^{-1} mol ~ 56.23 % d. Th.) des analysereinen Syntheseproduktes werden in Form blutroter Kristallnadeln erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden direkt hieraus isoliert. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.⁴⁵

4.4.2.2 Bromo(^tbutylmethylphenyl)phosphan(2,3,10- η^3 -[(1R)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-enyl)nickel(II) (23)

[cis-((S)-PPh^tBuMe)-(η^3 -(C₁₀H₁₅))NiBr]

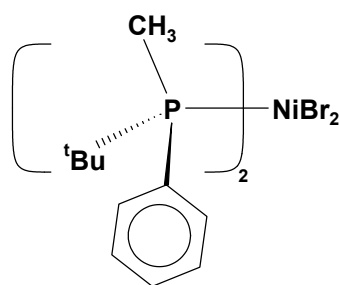


C₂₁H₃₂BrNiP 454.05 g/mol

Die Verbindung wird analog der in der Literatur beschriebenen Weise hergestellt und kann in einer Ausbeute von 8.632 g (1.901 x 10⁻² mol ~ 68.68% d. Th.) in Form roter Kristallquader isoliert werden. Die analytischen Daten, einschließlich der röntgenographisch bestimmten Elementarzellparameter stimmen mit denen der Literatur überein.⁴⁵

4.4.2.3 cis-Dibrombis(^tbutylmethylphenylphosphan)nickel(II) (24)

[cis ((R)-PMe^tBuPh)₂Ni(II)Br]₂



C₂₂H₃₄Br₂NiP₂ 578.95 g/mol

Erneutes Einengen der nach Abtrennung der Kristalle von **23** verbleibenden Mutterlauge auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens und erneutes Auskristallisieren bei -30 °C führt nach etwa sechs Wochen zur Abscheidung violetter Kristallquader. Nachdem diese abfiltriert und dreimal mit auf -78 °C gekühltem Pentan gewaschen und 24 h im HV bei -50° C getrocknet wurden erhält man 2.121 g **24** (3.663 x 10⁻³ mol ~ 13.24% d. Th.). Zur

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können direkt aus dem Kristallisationsansatz entnommen werden. Die Kristalle zerfallen innerhalb weniger Tage beim Stehenlassen unter Argonathmosphäre bei -30°C zu einem grünen Pulver, welches aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung an Magnetrührstäben haften bleibt. Aus diesem Grund ist die Qualität der NMR-Spektren für eine Auswertung nicht ausreichend.

IR (KBr-Pressling) ν [cm^{-1}] = 3075(w), 3055(w), 2963(m), 2903(m), 2866(m), 1482(w), 1473(m), 1466(m), 1436(m), 1422(w), 1396(w), 1365(m), 1287(w), 1186(m), 1160(w), 1102(m), 1077(w), 1019(m), 998(w), 942(w), 887(vs), 876(s), 852(w), 812(w), 748(s), 732(m), 699(s), 582(w), 499(s), 448(w);

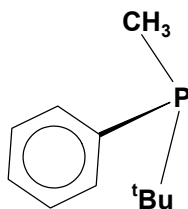
MS (ESI, Fragmentorspannung 150V, Eluent:MeOH): m/z 217(NiBr_2^+), 197($\text{PMe}^t\text{BuPh}^++\text{O}+\text{H}$); der Komplex zersetzt sich

Elementaranalyse:

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (578.95g/mol)	C	H	P	Br	Ni
Ber.:	45.641 %	5.919 %	10.7 %	27.603 %	10.137 %
Gef.:	45.46 %	6.13 %	10.55 %	27.44 %	10.05 %

4.4.2.4 (S)-^tButylmethylphenylphosphan ((S)-20b)

(S)- $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}\{\text{CH}_3\}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)$



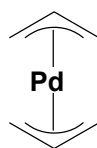
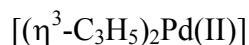
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{P}$ 180.23 g/mol

Das literaturbekannte Enantiomeren-reine Phosphan (S)-**20b** wird gemäß der Vorschrift durch Zugabe eines Überschusses an Trimethylphosphan aus **23** freigesetzt.⁴⁵ Die analysenreine

Substanz wird durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck mit einer Ausbeute von 1.284 g (7.124×10^{-3} mol \sim 37.48 %d. Th) erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen des Enantiomergemisches **20b** überein. Die optische Reinheit wird mittels GC-FID bestimmt. Als stationäre Phase findet eine β -Dex 225-Säule Verwendung. Die so ermittelte optische Reinheit beträgt >98%.

4.4.3 Darstellung der palladiumorganischen Verbindungen.

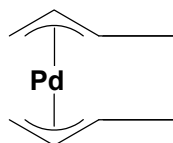
4.4.3.1 Bis(η^3 -propenyl)palladium(II) (**18a**)



Die Synthese erfolgt in Abwandlung der Literaturvorschrift.^{93,93,51} In einem ausgeheizten und sekurierten 250 ml Schlenkkolben, bestückt mit einem 100 ml Tropftrichter und einem Magnetrührkern, werden bei Raumtemperatur 11.35 g (3.1×10^{-2} mol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})\text{Pd}]_2$ in 100 ml Et₂O suspendiert. Die Reaktionsmischung wird daraufhin auf -78°C abgekühlt und eine Lösung, bestehend aus 6.8×10^{-2} mol $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$ in 100 ml Et₂O, langsam während 45 min unter Rühren zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 12 h bei -78°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und bei einer Temperatur von -75°C verbleibt ein gelblich-beiger Feststoff. Ein amorphes, gelbliches Rohprodukt wird hieraus durch zunächst dreimaliges Rühren mit jeweils 150 ml Pentan, Filtration über eine d4 Fritte und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei -75°C erhalten. Es wird durch schnelle Hochvakuum-Sublimation bei Raumtemperatur gereinigt, wobei 3.85 g (2.048×10^{-2} mol $\sim 33\%$ d. Th) des analysenreinen Produkts als gelber feinkristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 34°C anfallen. Zur Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch langsames (14 Tage) Umkristallisieren von 100 mg **18a** in einem Gemisch aus 60 ml Butadien und 5 ml Thf bei -75°C erhalten. In Lösung liegen das trans-Isomer (Allyl-Gruppen in gestaffelter Anordnung zueinander) und cis-Isomer (Allyl-Gruppen ekliptisch) in einem von der Temperatur abhängigen Verhältnis trans:cis zueinander vor. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der zitierten Literatur.⁹³

4.4.3.2 1-3- η^3 ,6-8- η^3 -Octa-2,6-dien-1,8-diylpalladium(II) (**19**)

Octadiendiylpalladium(II) - [(C₈H₁₂)Pd(II)]



C₈H₁₂Pd 214.60 g/mol

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 250 ml Zweihalsstickstoffkolben werden 284.4mg [(η^3 -C₄H₇)₂Pd(II)] **18b** in 34.5 g Butadien suspendiert und anschließend bei –20 °C während 96 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren von Zersetzungsprodukte bei –45 °C kann die Ausbeute über die Konzentration der nunmehr gelben Lösung durch Zugabe einer Definierten Menge eines Überschusses an Trimethylphosphan ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch anhand des Verhältnisses von Phosphanaddukt **13a** zu freiem Trimethylphosphan bestimmt werden. Man findet Umsätze zwischen 80 – 90% zu **19**. Für weitere Umsetzungen muß die Lösung ohne weitere Lagerung sofort verwendet werden.

MS (ESI, Fragmentorspannung 50V, Eluent:MeOH): m/z 231 (M⁺+O+H), 215 (M⁺+H), 188(M⁺-C₂H₃), 147(M⁺-C₅H₇+H);

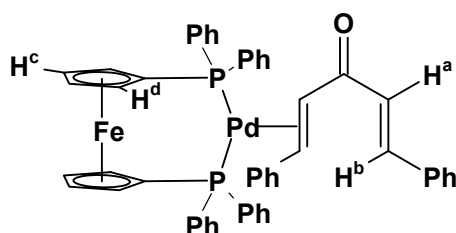
Umsetzung von 19 mit einem CO₂/¹³CO₂ - Gemisch zu 1:

0,4 ml der wie oben beschrieben hergestellten Lösung von **19** werden bei –40 °C in ein mit Rückschlagventil versehenes Saphireinkristall-Hochdruck-NMR-Röhrchen⁹⁵ übergehebert, mit wenigen Tropfen CD₃CN versetzt und das Reaktionsgemisch über eine Edelstahlkappilare mit 0,1 ml eines Gemisches aus CO₂ und ¹³CO₂ (ca. 10:1) versetzt (Abbildung 48). Die sofort auftretende gelbliche Trübung des Reaktionsgemisches verschwindet langsam beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

¹³C{¹H}-NMR (100.63MHz, d₃-Acetonitril, 302.1K): s. Allg. Teil Kap. 2.2.2 Abbildung 13.

4.4.3.3 (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-P,P')-(1,2- η^2 -1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-on)-palladium(0) (12a)

[(Dppf)Pd(0)(Db)]



C₅₁H₄₂P₂OFePd 895.10 g/mol

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Darstellung analoger Verbindungen.⁹⁴ Eine Lösung, bestehend aus 571 mg (1.03×10^{-3} mol) Dppf und 592 mg (1.03×10^{-3} mol) Pd(Dba)₂ in 50 ml Thf, wird in einem ausgeheizten und sekurierten 75 ml Schlenkrohr während 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf etwa 5 ml eingengt, wobei ein voluminöser orangefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser wird auf eine G₄-Steigbügelfritte aufgebracht und anschließend während 2 h mit Pentan extrahiert. Der nunmehr ockerfarbene Feststoff wird mit wenig Thf von der Fritte gespült und erneut auf ca. 5 ml eingengt. Das restliche Thf wird durch Zugabe von ca. 50 ml Pentan und durch Abdestillieren bei vermindertem Druck und bei Raumtemperatur aus dem Lösungsmittelgemisch herausgeschleppt und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum während 24 h getrocknet, wobei 0.653 g (7.295×10^{-4} mol \sim 70.82 % d. Th.) des analysereinen Syntheseproduktes in Form eines feinkristallinen beigeen sich bei 148 °C zersetzenden Pulvers erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch umkristallisieren des Feststoffes in siedendem Acetonitril erhalten.

¹H-NMR (399.99MHz, C₆D₆, 302.1K): δ = 7.79 (d, ³J(H^a,H^b) = 16.1 Hz, 1H; H^a), 7.75-7.68 (m, 8H; H^{meta PPh}), 7.3-6.9 (überlagert, 27H; H^{Ar.+ Ol.}), 4.72 (d, 4H, ³J(H^c,H^d) = 1.95 Hz; H^c), 4.27 (d, 4H; H^d);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, C₆D₆, 302.1K): δ = 18.79 (d, ²J(P^A,P^B) = 7.9 Hz, 1P), 17.36 (d, 1P);

IR (KBr-Pressling) ν [cm^{-1}] = 3051(br), 2959(br), 2864(br), 1640(s), 1559(s), 1476(s), 1433(s), 1332(m), 1191(s), 1128(s), 1095(s), 1027(m), 973(w), 812(w), 745(s), 697(vs), 633(w), 516(s), 486(s), 461(m) cm^{-1} ;

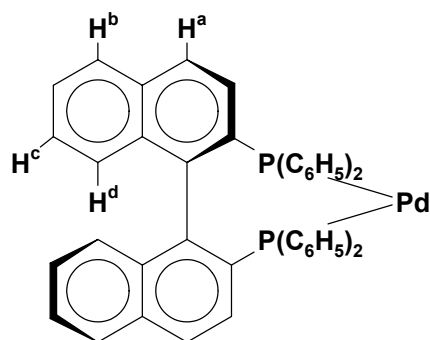
MS (EI) m/z 662 (DppfPd^+), 556 (Dppf^+), 477 ($\text{Dppf}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 446 ($\text{Dppf}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{P}$), 262 ($\text{Dppf}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{P} - \text{P}(\text{Ph})_2$), 234 (Dba^+), 183 ($\text{Dppf}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{P} - \text{P}(\text{Ph})_2$), 131 ($\text{Dba}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_2^+$), 108 ($\text{P}(\text{Ph})_2^+$), 103 ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_2^+$), 77 (C_6H_5^+), 28 (CO^+);

Elementaranalyse:

$\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{OFePd}$ (895.10 g/mol)	C	H	P	Fe	Pd
Ber.:	68.44 %	4.73 %	6.92 %	6.24 %	11.89 %
Gef.:	67.95 %	4.92 %	7.42 %	6.67 %	12.85 %

4.4.3.4 (R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-(1,1'-binaphthyl)-palladium(0) (**15**)

[(R)-BinapPd(0)]:



a) In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 100 ml Schlenkrohr wird zu einer frisch bereiteten Lösung von **19**, hergestellt aus 246.3 mg (1.148×10^{-3} mol) **18a**, unter Rühren bei -45 °C langsam eine Lösung von (R)-Binap in 15 ml Thf zugetropft, worauf sich die Lösung unmittelbar rötlich zu färben beginnt. Anschließend wird bei derselben Temperatur vom Lösungsmittel abgezogen und im HV während 72 h getrocknet.

b) Alternative Darstellung: In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 100 ml Schlenkrohr wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu Lösung, von 183.27 mg **13a** (6.30×10^{-4} mol) in 30 ml Diethylether eine Lösung, hergestellt aus 15 ml Thf, 30 ml Diethylether und 392.6 mg (R)-Binap (6.30×10^{-4} mol) langsam zugetropft. Die Farbe der Lösung schlägt schnell von hellgelb nach rot um. Anschließend wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vom Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende rote Feststoff bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ während 72 h im HV getrocknet.

Bei beiden Synthesewegen entsteht 1-Vinyl-3-cyclohexen als Zerfallsproduktprodukt der Octadiendiyllketten und läßt sich nur schwerlich abtrennen. Die Darstellung der analysenreinen Verbindung gelingt durch Umkristallisieren aus Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die dunkelroten Kristalle zersetzen sich beim Dekantieren des Lösungsmittels zügig und sind für eine Röntgenstrukturanalyse nicht mehr geeignet. Nach Trocknung im HV erhält man ein bei $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzliches dunkelrotes Kristallpulver in einer Ausbeute für a) von 0.6834 g (9.37×10^{-4} mol $\sim 81.64\%$ d. Th) und b) 0.4291 g (5.89×10^{-4} mol $\sim 93.42\%$ d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Thf, 238.1K): $\delta = 7.99$ (m, 1H; H^a), 7.91 (m, 1H; H^b), 7.52 – 6.99 (überlagert, 28H; Binap), 6.86 (d, $^3\text{J}(\text{H}^c, \text{H}^d) = 8.8\text{ Hz}$, 1H; H^c), 6.81 (d, 1H; H^d);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Thf, 238.1K): $\delta = 27.69$;

IR (KBr-Pressling) ν [cm^{-1}] = 3049(br), 2887(w), 1945(w), 1655(w), 1637(w), 1617(w), 1585(m), 1548(w), 1500(m), 1476(m), 1434(s), 1305(br), 1259(w), 1199(m), 1183(m), 1156(m), 1114(m), 1088(m), 1025(m), 1000(w), 945(m), 867(w), 815(s), 775(w), 743(vs), 695(vs), 671(m), 640(w), 620(w), 575(w), 539(m), 520(s), 506(s), 458(m), 437(m) cm^{-1} ;

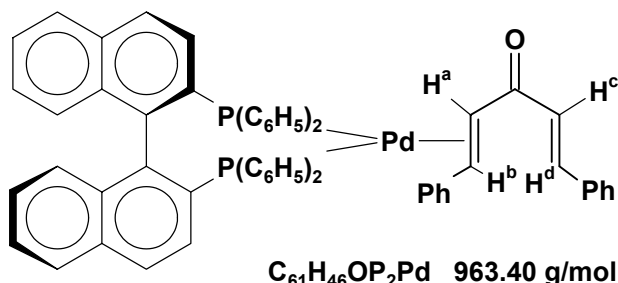
MS (ESI, Fragmentorspannung 150V, Eluent:MeOH): m/z 729 ($\text{M}^+\text{+H}$), 655($\text{Binap}^+\text{+H+2O}$);

Elementaranalyse:

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Pd}$ (729.10 g/mol)	C	H	P	Pd
Ber.:	72.484	4.423	8.496	14.596
Gef.:	72.15	4.49	8.65	14.36

4.4.3.5 (R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl-P,P')-(1,2- η^2 -1,5-diphenyl-penta-1,4-dien-3-on)-palladium(0) (12b)

[(R)-Binap]Pd(0)(Dba)



Zu 358.9 mg (3.919×10^{-4} mol) in 15 ml Thf suspendiertem Pd₂Dbas₃ werden 485mg (7.789×10^{-4} mol) von in 10 ml Thf gelöstem (R)-Binap zugetropft und der Ansatz während 48 h bei RT gerührt. Nachdem der Ansatz fast bis zur Trockene eingengt wurde, wird zunächst für weitere 24 h in 25 ml Pentan gerührt, der verbleibende Feststoff isoliert, noch weitere fünfmal mit jeweils 25 ml Pentan gewaschen, 24 h im HV getrocknet und aus siedendem Acetonitril umkristallisiert. Erneutes 24 stündiges Trocknen im HV führt mit einer Ausbeute von 0.2549 g (2.65×10^{-4} mol \sim 67.51 % d. Th) zu roten, bei 143 °C zersetzlichen für die Röntgenstrukturanalyse tauglichen Kristallen.

¹H-NMR (399.99MHz, d⁸-Thf, 238.1K): δ = 7.73 (d, ³J(H^c,H^d) = 16.1 Hz, 1H; H^c), 7.63 (d, 1H; H^d), 7.98 – 6.0 (m, 44H; H^{Ar}), 6.31 (br, 1H; H^a), 6.06 (br, 1H; H^b);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d⁸-Thf, 238.1K): δ = 28.43 (d, ²J(P,P) = 10.9 Hz, 1P), 27.55 (d, 1P);

IR (KBr-Pressling) ν [cm⁻¹] = 3051(br), 2923(w), 2853(w), 1944(w), 1656(w), 1637(s), 1594(m), 1564(m), 1542(m), 1521(w), 1498(m), 1472(s), 1434(s), 1331(s), 1257(w), 1208(m), 1180(m), 1092(s), 1068(m), 1026(w), 998(w), 937(m), 863(m), 847(w), 812(s), 786(w), 761(m), 743(vs), 695(vs), 670(m), 640(w), 617(w), 602(w), 579(w), 553(m), 522(s), 497(s), 469(m), 434(m), 419(w) cm⁻¹;

MS (ESI, Fragmentorspannung 150V, Eluent:MeOH): m/z 963(M⁺+H), 655(Binap⁺+H+2O), 235(Dba⁺+H);

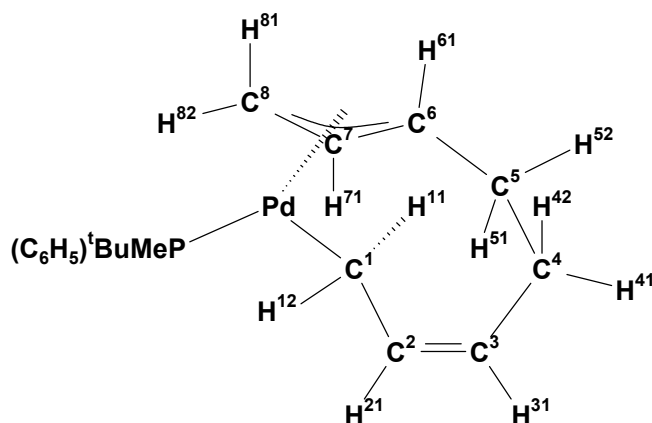
Elementaranalyse:

$C_{61}H_{46}OP_2Pd$ (963.40g/mol)	C	H	O	P	Pd
Ber.:	76.051	4.812	1.661	6.430	11.046
Gef.:	75.88	4.71	1.79(diff.)	6.47	11.15

4.4.4 Phosphanaddukte

4.4.4.1 (^tButylmethylphenylphosphan)-(1- η^1 ,6-8- η^3 -octa-di-2,6-en-1,8-yl)-palladium(II) (13b)

[PMe^tBuPh(η^1, η^3 -C₈H₁₂)Pd(II)]



$C_{19}H_{29}PPd$ 394.11 g/mol

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphanaddukte:

156 mg (7.2×10^{-4} mol) [$(\eta^3$ -C₄H₇)₂Pd(II)] **18b** und 129.8 mg (7.2×10^{-4} mol) PMe^tBuPh **20b** werden in einem auf -78 °C gekühlten Gemisch, bestehend aus 10 ml Et₂O und 20,02 g Butadien ($0,382 \times 10^{-1}$ mol) gelöst und in einen mit einem Magnetrührkern versehenen 50 ml Glasautoklaven überführt. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend

während 192 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird von Zersetzungsprodukten über eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte D_4 -Mantelfritte abfiltriert und die nunmehr klare zitronengelbe Lösung bei dieser Temperatur unter vermindertem Druck auf ca. 1/6 eingengt. Das Syntheseprodukt scheidet sich nach ca zwei Tagen aus dieser Lösung ab. Nach zweimaligem Waschen mit einem Pentan Butadiengemisch (1:1) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann das analysereine Syntheseprodukt nach Trocknung im HV während 72 h bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ als blaßgelber amorpher Feststoff mit einer Ausbeute von 0.1817 g ($4.61 \times 10^{-4}\text{ mol} \sim 65.86\% \text{ d. Th}$) erhalten werden. Es besteht aus zwei zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren (**A** und **B**) im Verhältnis **A**:**B** von 1:1.

Enantiomerenpaar A:

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 7.34$ (m, $^3\text{J}(\text{H}^{\text{o}},\text{H}^{\text{m}}) = 7.5\text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{H}^{\text{o}},\text{H}^{\text{p}}) = 1.8\text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 10.0\text{ Hz}$, 2H; H^{o}), 7.01 (überlagert vom LM, 1H; H^{p}), 6.99 (überlagert vom LM, 2H; H^{m}), 6.28 (ddd, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{11}) = 11.2\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{12}) = 5.9\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{31}) = 10.7\text{ Hz}$, 1H; H^{21}), 4.76 (m, $^4\text{J}(\text{H}^{31},\text{H}^{11}) = 0.9\text{ Hz}$ $^3\text{J}(\text{H}^{31},\text{H}^{21}) = 10.7\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{31},\text{H}^{41}) = 5.3\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{31},\text{H}^{42}) = 6.5\text{ Hz}$, 1H; H^{31}), 4.19 (dt, $^3\text{J}(\text{H}^{71},\text{H}^{61}) = 12.7\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{71},\text{H}^{81}) = 10.8\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{71},\text{H}^{82}) = 9.4\text{ Hz}$, 1H; H^{71}), 3.68 (dd, $^2\text{J}(\text{H}^{82},\text{H}^{81}) = 1.5\text{ Hz}$, 1H; H^{82}), 2.74 (dd, 1H; H^{81}), 2.64 (m, überlagert von H^{61} , 1H; H^{41}), 2.62 (überlagert von H^{41} , $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) \approx 8\text{ Hz}$, 1H; H^{61}), 2.33 (dt, $^3\text{J}(\text{H}^{52},\text{H}^{41}) = 6.1\text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H}^{52},\text{H}^{51}) = 10.1\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{52},\text{H}^{61}) = 5.9\text{ Hz}$, 1H; H^{52}), 2.23 (dd $^2\text{J}(\text{H}^{11},\text{H}^{12}) = 6.8\text{ Hz}$, 1H; H^{11}), 1.69 (dt, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 17.3\text{ Hz}$, 1H; H^{12}), 1.53 (q, $^2\text{J}(\text{H}^{42},\text{H}^{41}) = 10.1\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{42},\text{H}^{51}) = 10.0\text{ Hz}$, 1H; H^{42}), 1.26 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 6.4\text{ Hz}$, 3H; MeP), 0.84 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 14.1\text{ Hz}$, 9H; $^t\text{Bu-P}$), 0.65 (q, $^3\text{J}(\text{H}^{51},\text{H}^{61}) = 11.1\text{ Hz}$, 1H; H^{51});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 135.15$ (br; C^{14}), 133.6 (br; C^2), 131.28 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.1\text{ Hz}$; $\text{C}^{15,19}$), 130.4 (C^{17}), 127.0 ($\text{C}^{16,18}$), 115.36 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.5\text{ Hz}$; C^7), 107.25 (br; C^3), 68.79 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 29.2\text{ Hz}$; C^6), 58.49 (C^8), 40.65(br; C^{10}), 26,47 (d; $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.8\text{ Hz}$; $\text{C}^{11,12,13}$); 25.12 (C^4), 24.85 (br; C^5), 14.4 (br; C^1), 5.75(br; C^9);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(161.916MHz, d^8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 46.42$ (s);

Enantiomerenpaar B:

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 7.26$ (m, $^3\text{J}(\text{H}^{\text{o}},\text{H}^{\text{m}}) = 7.5$, $^4\text{J}(\text{H}^{\text{o}},\text{H}^{\text{p}}) = 1.7\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H},\text{P}) = 9.9\text{ Hz}$, 2H; H^{o}), 7.01 (überlagert vom LM, 1H; H^{p}), 6.99 (überlagert vom LM, 2H, H^{m}), 5.89 (ddd, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{11}) = 11.1\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{12}) = 6.1\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H}^{21},\text{H}^{31}) = 10.3\text{ Hz}$, 1H; H^{21}),

4.71 (m, $^4J(H^{31},H^{11}) = 0.9$ Hz, $^3J(H^{31},H^{41}) = 5.3$ Hz, $^3J(H^{31},H^{42}) = 6.5$ Hz, 1H; H^{31}), 4.26 (dt, $^3J(H^{71},H^{61}) = 12.8$ Hz, $^3J(H^{71},H^{81}) = 12.7$ Hz, $^3J(H^{71},H^{82}) = 8.1$ Hz, 1H; H^{71}), 3.65 (dd, $^2J(H^{82},H^{81}) = 1.5$ Hz, 1H; H^{82}), 2.66 (dd, 1H; H^{81}), 2.64 (überlagert von H^{61} , 1H; H^{41}), 2.62 (m, überlagert von H^{41} , $^3J(H, P) \approx 8$ Hz, 1H; H^{61}), 2.34 (dt, $^3J(H^{52},H^{41}) = 6.1$ Hz, $^2J(H^{52},H^{51}) = 10.1$ Hz, $^3J(H^{52},H^{61}) = 5.9$ Hz, 1H; H^{52}), 2.17 (dd, $^2J(H^{11},H^{12}) = 5.9$ Hz, 1H; H^{11}), 1.65 (dt, $^3J(H,P) = 17.0$ Hz, 1H; H^{12}), 1.52 (q, $^2J(H^{42},H^{41}) = 10.1$ Hz, $^3J(H^{42},H^{51}) = 10.0$ Hz, 1H; H^{42}), 1.26(d, $^3J(H,P) = 6.4$ Hz, 3H, MeP), 0.84 (d, $^3J(H,P) = 14.1$ Hz, 9H, t Bu-P), 0.64(q, $^3J(H^{51},H^{61}) = 11.1$ Hz, 1H; H^{51});

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.63MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 135.15$ (br; C^{14}), 133.6 (br; C^2), 131.19 (d, $^2J(C,P) = 11.3$ Hz; $C^{15,19}$), 130.4 (C^{17}), 127.0 ($C^{16,18}$), 115.51 (d, $^2J(C,P) = 3.5$ Hz; C^7), 107.25 (br; C^3), 68.86 (d, $^2J(C,P) = 30.5$ Hz; C^6), 57.76 (C^8), 40.65(br; C^{10}), 26,41 (d; $^3J(C,P) = 4.9$ Hz; $C^{11,12,13}$); 24.99 (C^4), 24.85 (br; C^5), 13.35(br; C^1), 5.75(br; C^9);

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 44.85$ (s);

Alle Isomere:

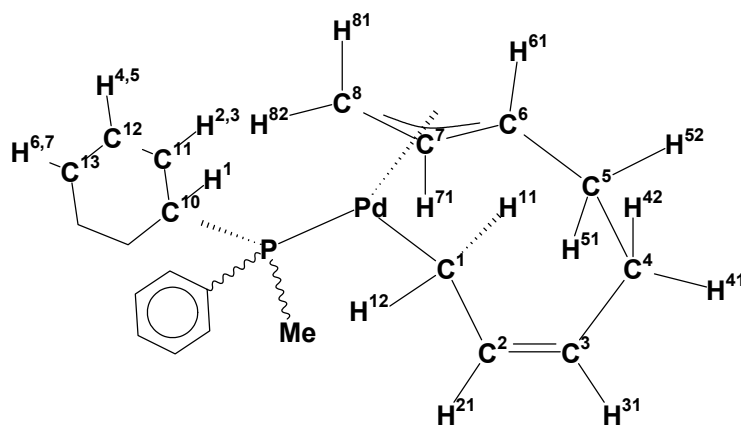
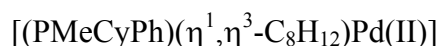
IR (KBr-Pressling) ν [cm^{-1}] = 3070(w), 2995(w), 2970(m), 2955(m), 2921(m), 2863(m), 1639(w), 1601(m), 1571(w), 1473(m), 1463(m), 1434(s), 1416(m), 1388(m), 1361(m), 1309(w), 1289(w), 1219(w), 1185(m), 1158(w), 1102(m), 1074(w), 1016(m), 1001(m), 968(m), 937(w), 910(m), 878(vs), 811(m), 747(vs), 718(s), 697(vs), 585(m), 499(s), 462(m), 420(w);

MS (ESI, Fragmentorspannung 100V, Eluent:MeOH): m/z 411 ($MH^+ + O$), 395 (MH^+ , 100%), 197 ($PhCyMePOH^+$);

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Enantiomerenpaares **13b B** sind durch langsame (vier Wochen) Kristallisation direkt aus dem auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengten Filtrat des Reaktionsgemisches erhältlich. Der gesamte sich dabei abscheidende Feststoff ist nur zu einem geringen Teil kristallin. Der Hauptteil besteht aus einem amorphen gelben Pulver. Dennoch kann durch mehrmaliges Aufschlännen mit einer auf -78 °C gekühlten Mischung aus Butadien und Pentan und anschließendem Dekantieren die kristalline Phase auf ein Verhältnis **A:B** von 1:3 angereichert werden. Die Reindarstellung der kristallinen Phase ist aufgrund ihrer extrem leichten Zersetzbarkeit nicht möglich. So müssen die Kristalle von **13b B** in Gegenwart von Butadien bei -78 °C aufbewahrt werden. Entfernt

man die Butadienatmosphäre, so zersetzt sich ihre kristalline Struktur innerhalb weniger Minuten unter Befreiung des im Einkristall eingeschlossenen Butadiens.

4.4.4.2 Cyclohexylmethylphenylphosphan-(1- η^1 ,6-8- η^3 -octa-di-2,6-en-1,8-yl)-palladium(II) (13c)



Es werden 0.2997 g (7.12×10^{-4} mol \sim 59.36% d. Th) des Syntheseproduktes in Form eines amorphen gelben Feststoffes erhalten. Es liegt ein 1:1 Gemisch zweier Enantiomerenpaare von **13cA** und **B** vor.

Enantiomerenpaar A:

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 7.40$ (m, $^3\text{J}(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}^o, \text{H}^p) = 2$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 10.3$ Hz, 2H; H^o), 7.03 (überlagert vom LM, 3H; H^m und H^p), 6.36 (ddd, überlagert von H^{21} -B, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 10.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 7.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{31}) = 10.9$ Hz, 1H; H^{21}), 4.82 (m, überlagert von H^{31} -B, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 10.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{41}) = 5.5$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{42}) = 8.0$ Hz, 1H; H^{31}), 4.27 (dt, überlagert von H^{71} -B, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{61}) = 12.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 13.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) = 7.4$ Hz, 1H; H^{71}), 3.58 (d, 1H; H^{82}), 2.71 (m, überlagert von H^{41} -B; H^{61} -A und B, 1H; H^{41}), 2.68 (überlagert von H^{61} -B; H^{81} -A; H^{41} -A und B, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) \approx 8$ Hz, 1H; H^{61}), 2.62 (d, 1H; H^{81}), 2.38 (m, überlagert von H^{52} -B; H^{11} -A und B, $^2\text{J}(\text{H}^{52}, \text{H}^{51}) = 10$ Hz, 1H; H^{52}), 2.38 (dd, $^2\text{J}(\text{H}^{11}, \text{H}^{12}) = 6.9$ Hz, 1H; H^{11}), 2.16 (dt, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 15.9$ Hz, 1H; H^{12}), 1.67-1.42 (6H; $\text{H}^1, \text{H}^4, \text{H}^5$), 1.58 (m, überlagert von Cy-H, $^2\text{J}(\text{H}^{42}, \text{H}^{31}) = 8$ Hz, $^2\text{J}(\text{H}^{42}, \text{H}^{41}) = 10$ Hz, 1H; H^{42}),

1.26 (d, $^3J(\text{H},\text{P}) = 7.4$ Hz, 3H; MeP), 1.22-1.03(4H; H^2, H^3), 1.03-0.85 (2H; H^6, H^7), 0.72 (m, br, $^3J(\text{H}^{51}, \text{H}^{42}) = 12.4$ Hz, $^{21}J(\text{H}^{51}, \text{H}^{52}) = 10$ Hz, $^3J(\text{H}^{51}, \text{H}^{61}) = 11$ Hz, 1H; H^{51});

^{13}C (- ^1H -g-HSQC)-NMR (d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 132.5$ (C^2), 132.4(C^0), 129.8(C^m , C^p), 114.2(C^7), 106.3(C^3), 68.0(C^6), 55.5(C^8), 38.8(C^{10}), 27.0($\text{C}^{13}, \text{C}^{14}$), 26.6(C^{11}), 25.9(C^{12}), 25.5(C^{15}), 24.3(C^4), 23.8(C^5), 11.2(C^1), 9.2(C^{Me});

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 29.47$ (s);

Enantiomerenpaar B

^1H -NMR (399.99MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 7.40$ (m, $^3J(\text{H}^o, \text{H}^m) = 7$ Hz, $^4J(\text{H}^o, \text{H}^p) = 2$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 10.3$ Hz, 2H; H^o), 7.03 (überlagert vom LM, 3H; H^m und H^p), 6.29 (ddd, überlagert von H^{21} -A, $^3J(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 10.3$ Hz, $^3J(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{H}^{21}, \text{H}^{31}) = 10.8$ Hz, 1H; H^{21}), 4.79 (m, überlagert von H^{31} -A, $^3J(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 10.8$ Hz, $^3J(\text{H}^{31}, \text{H}^{41}) = 5.5$ Hz, $^3J(\text{H}^{31}, \text{H}^{42}) = 8.0$ Hz, 1H; H^{31}), 4.23 (dt, überlagert von H^{71} -A, $^3J(\text{H}^{71}, \text{H}^{61}) = 12.9$ Hz, $^3J(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 13.0$ Hz, $^3J(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) = 7.4$ Hz, 1H; H^{71}), 3.65 (d, 1H; H^{82}), 2.71 (m, überlagert von H^{61} -A; H^{41} -A; H^{61} -A und B, 1H; H^{41}), 2.68 (überlagert von H^{81} -A; H^{41} -A und B, $^3J(\text{H}, \text{P}) \approx 8$ Hz, 1H; H^{61}), 2.59 (d, 1H; H^{81}), 2.38 (m, überlagert von H^{52} -A; H^{11} -A und B, $^2J(\text{H}^{52}, \text{H}^{51}) = 10$ Hz, 1H; H^{52}), 2.37 (dd, $^2J(\text{H}^{11}, \text{H}^{12}) = 6.9$ Hz, 1H; H^{11}), 2.16 (dt, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 16.1$ Hz, 1H; H^{12}), 1.67-1.42 (6H; $\text{H}^1, \text{H}^4, \text{H}^5$), 1.52 (m, überlagert von H^{Cy} , $^2J(\text{H}^{42}, \text{H}^{31}) = 8$ Hz, $^2J(\text{H}^{42}, \text{H}^{41}) = 10$ Hz, 1H; H^{42}), 1.29 (d, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 7.0$ Hz, 3H; MeP), 1.22-1.03(4H; H^2, H^3), 1.03-0.85 (2H; H^6, H^7), 0.72 (m, br, $^3J(\text{H}^{51}, \text{H}^{42}) = 12.4$ Hz, $^{21}J(\text{H}^{51}, \text{H}^{52}) = 10$ Hz, $^3J(\text{H}^{51}, \text{H}^{61}) = 11$ Hz, 1H; H^{51});

^{13}C (- ^1H -g-HSQC)-NMR (d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 132.2$ (C^2), 132.2(C^o), 129.8(C^m , C^p), 113.8(C^7), 106.4(C^3), 68.2(C^6), 55.9(C^8), 38.8(C^{10}), 27.0($\text{C}^{13}, \text{C}^{14}$), 26.6(C^{11}), 25.9(C^{12}), 25.5(C^{15}), 24.5(C^4), 23.9(C^5), 11.5(C^1), 9.7(C^{Me});

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 27.05$ (s);

Alle Isomere: IR (KBr-Pressling) ν [cm^{-1}] = 3072(w), 3048(w), 2992(m), 2918(br), 2850(m), 1655(m), 1637(m), 1602(s), 1571(m), 1485(w), 1448(m), 1434(s), 1385(m), 1344(w), 1309(w), 1289(w), 1270(w), 1174(m), 1114(m), 1102(m), 1074(w), 1027(w), 1001(s), 937(w), 917(m), 895(s), 878(s), 848(m), 820(w), 794(w), 747(s), 733(s), 718(s), 697(vs), 581(w), 515(s), 486(m), 462(m), 408(w);

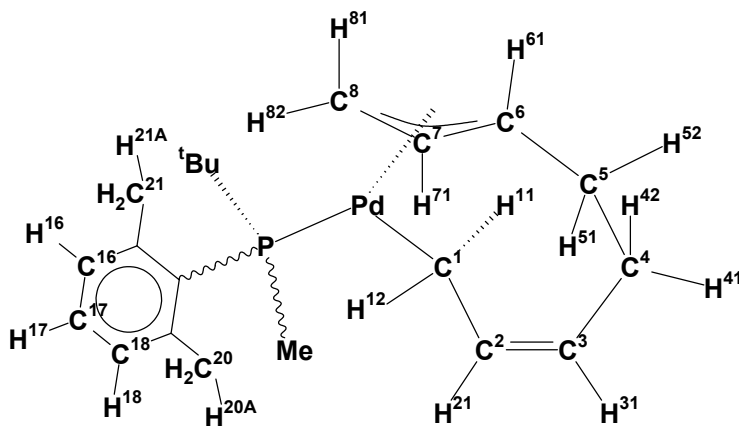
MS (ESI, Fragmentorspannung 100V): m/z 437 ($\text{MH}^+ + \text{O}$), 421 (MH^+ , 100%), 223 (PhCyMePOH^+);

Elementaranalyse:

$C_{21}H_{31}PPd$ (420.87 g/mol)	C	H	P	Pd
Ber.:	59.931	7.423	7.360	25.268
Gef.:	59.81	7.54	7.43	25.16

4.4.4.3 ^tButylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan)-(1- η^1 ,6-8- η^3 -octa-di-2,6-en-1,8-yl)-palladium(II) (13d)

$[(PMe^tBu(2,6-Me_2C_6H_3))(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})Pd(II)]$



$C_{21}H_{33}PPd$ 422.88 g/mol

Nach einer Reaktionszeit von 192 h entstehen die beiden Enantiomerenpaare von **13d A** und **B** in einem Verhältnis von (A:B) 1:0.7. Nach zehn Tagen Reaktionszeit kann nur noch das Enantiomerenpaar **A** isoliert werden. 0.1620 g (3.83×10^{-4} mol \sim 59.36% d. Th) des Syntheseproduktes **A** werden in Form eines Gemisches aus einem blaßgelben amorphen und gelben kristallinen Feststoff erhalten.

Enantiomerenpaar A:

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 6.93 (d, ³J(H¹⁸,H¹⁷) = 8.6 Hz, 1H; H¹⁸), 6.83 (dd, ³J(H¹⁷,H¹⁶) = 7.3 Hz, 1H; H¹⁷), 6.78 (d, 1H; H¹⁶), 6.44 (dt, ³J(H²¹,H¹¹) = 10.2 Hz, ³J(H²¹,H¹²) = 7.7 Hz, ³J(H²¹,H³¹) = 10.3 Hz, 1H; H²¹), 4.89 (ddd, ⁴J(H³¹,H¹¹) = 0.8 Hz, ³J(H³¹,H⁴¹) = 5.1 Hz, ³J(H³¹,H⁴²) = 7.2 Hz, 1H; H³¹), 4.26 (dt, ³J(H⁷¹,H⁶¹) = 14.2 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸¹) = 12.6 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸²) = 7.5 Hz, 1H; H⁷¹), 3.79 (dd, ²J(H⁸²,H⁸¹) = 1.4 Hz, 1H; H⁸²), 2.74 (s, 3H; H^{20A}), 2.72 (q, teilweise überlagert von H^{20A}, ²J(H⁴¹,H⁴²) = 10.2 Hz; H⁴¹), 2.61 (dd, 1H; H⁸¹), 2.55 (m überlagert von H⁸¹, ³J(H⁶¹,H⁵¹) = 11.2 Hz, 1H; H⁶¹), 2.36 (ddd, ³J(H⁵²,H⁴¹) = 6.9 Hz, ²J(H⁵²,H⁵¹) = 10.1 Hz, 1H; H⁵²), 2.20 (dd, ²J(H¹¹,H¹²) = 7.0 Hz, 1H; H¹¹), 2.13 (s, 3H; H^{21A}), 1.94 (dt, ³J(H,P) = 17.1 Hz, 1H; H¹²), 1.56 (m, ³J(H⁴²,H⁵¹) = 12.1 Hz, 1H; H⁴²), 1.44 (d, ³J(H,P) = 5.9 Hz, 3H; Me-P), 0.94 (d, ³J(H,P) = 13.9 Hz, 9H; ^tBu), 0.60 (m, 1H; H⁵¹);

¹³C(-¹H-g-HSQC)-NMR (d₈-Toluol, 243.1K): δ = 133.9 (C²), 131.9(C¹⁸), 131.0(C¹⁷), 130.8(C¹⁶), 113.5(C⁷), 107.2(C³), 65.4(C⁶), 57.6(C⁸), 26.8(C^{t-Bu}), 26.2(C²⁰), 25.5(C²¹), 24.7(C⁴), 24.0(C⁵), 12.4(C^{Me}), 10.5(C¹), 9.2(C^{Me});

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d⁸-Toluol, 223.1K): δ = 42.7 (s);

IR (KBr-Pressling) ν [cm⁻¹] = 3072(w), 3048(w), 2992(m), 2958(w), 2929(br), 2850(m), 1602(m), 1572(w), 1485(w), 1448(m), 1434(s), 1385(w), 1343(w), 1309(w), 1289(w), 1272(w), 1217(w), 1201(w), 1174(w), 1142(w), 1113(m), 1101(m), 1074(w), 1046(w), 1028(w), 999(s), 937(w), 917(w), 895(s), 878(s), 848(w), 820(w), 794(w), 747(s), 732(s), 718(vs), 695(s), 581(w), 515(m), 502(w), 485(m), 463(s), 408(m);

MS (ESI, Fragmentorspannung 100V): m/z 439 (MH⁺+O), 423 (MH⁺, 100%), 225 (PhCyMePOH⁺);

Elementaranalyse:

C ₂₁ H ₃₃ PPd (422.88 g/mol)	C	H	P	Pd
Ber.:	59.646	7.865	7.324	25.165
Gef.:	59.26	8.05	7.12	25.01

Enantiomerenpaar B:

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 6.93$ (d, $^3\text{J}(\text{H}^{18}, \text{H}^{17}) = 8.6$ Hz, 1H; H^{18}), 6.83 (dd, $^3\text{J}(\text{H}^{17}, \text{H}^{16}) = 7.3$ Hz, 1H; H^{17}), 6.78 (d, 1H; H^{16}), 5.96 (dt, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 10.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 7.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{31}) = 10.4$ Hz, 1H; H^{21}), 4.81 (ddd, $^4\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{11}) = 0.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{41}) = 5.1$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{42}) = 7.2$ Hz, 1H; H^{31}), 4.17 (dt, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{61}) = 13.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 12.0$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) = 7.2$ Hz, 1H; H^{71}), 3.63 (dd, $^2\text{J}(\text{H}^{82}, \text{H}^{81}) = 1.2$ Hz, 1H; H^{82}), 2.72 (q überlagert von $\text{H}^{20\text{A}}$ -A und B, $^2\text{J}(\text{H}^{41}, \text{H}^{42}) = 10.2$ Hz; H^{41}), 2.65 (s, 3H; $\text{H}^{20\text{A}}$), 2.63 (dd, überlagert von $\text{H}^{20\text{A}}$ -B, 1H; H^{81}), 2.57 (m, überlagert von H^{61} -A und H^{81} -A, $^3\text{J}(\text{H}^{61}, \text{H}^{51}) = 11.2$ Hz, 1H; H^{61}), 2.33 (m, überlagert von H^{52} -A, 1H; H^{52}), 2.21 (dd, überlagert von H^{11} -A; $\text{H}^{21\text{A}}$ -A und B, $^2\text{J}(\text{H}^{11}, \text{H}^{12}) = 7.3$ Hz, 1H; H^{11}), 2.17 (s, 3H; $\text{H}^{21\text{A}}$), 1.84 (dt, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 16.8$ Hz, 1H; H^{12}), 1.59 (m, teilweise überlagert von H^{42} -A, $^3\text{J}(\text{H}^{42}, \text{H}^{51}) = 12.1$ Hz, 1H; H^{42}), 1.44 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 5.9$ Hz, 3H; Me-P), 0.94 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 13.9$ Hz, 9H; ^tBu), 0.63 (m, 1H; H^{51});

^{13}C -(^1H -g-HSQC)-NMR (d_8 -Toluol, 243.1K) $\delta = 135.1$ (C^2), 131.9(C^{18}), 131.0(C^{17}), 130.8(C^{16}), 113.2(C^7), 106.8(C^3), 66.6(C^6), 55.8(C^8), 26.8($\text{C}^{t\text{-Bu}}$), 25.6(C^{20}), 25.4(C^{21}), 24.9(C^4), 24.1(C^5), 12.7(C^{Me}), 11.3(C^1);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(161.916MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 39.7$ (s);

4.4.5 Carboxylato-Komplexe

Zur Vermeidung von Isomerisierung werden die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Proben direkt im deuterierten Lösungsmittel frisch hergestellt und ohne weiteren Reinigungsschritt für die Untersuchungen eingesetzt. Dabei wird eine bei der entsprechenden Meßtemperatur gesättigte Lösung des entsprechenden Phosphadduktes **13** in d_8 -Toluol in ein gekühltes Hochdruck-NMR-Röhrchen (Abbildung 48) überführt und die Reaktion durch Aufpressen von Kohlendioxid gestartet. Die zeitliche Verfolgung der Kohlendioxidadditionen werden entweder $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-spektroskopisch unter Verwendung von Kohlendioxid 6.0 der Firma Linde oder aber $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch unter Verwendung von ^{13}C -markiertem Kohlendioxid der Firma Sigma Aldrich ausgeführt. Hierfür wurde ein von Dr.T.Zevaco (ITC-CPV Forschungszentrum Karlsruhe) modifiziertes Saphir-Hochdruck-NMR-Röhrchen im Druckbereich von 0 bis 60 bar eingesetzt.⁹⁵

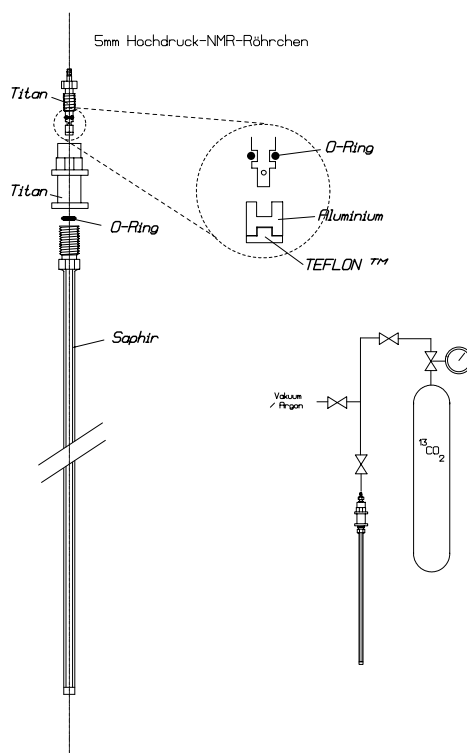
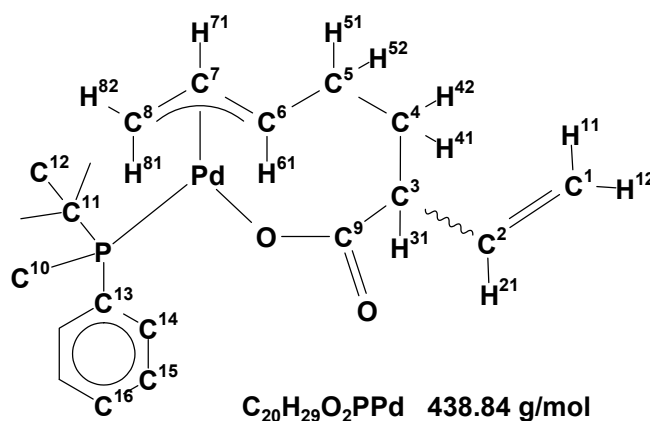


Abbildung 48: Schematische Darstellung des für die „in situ“-NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwendete Saphir-HPNMR-Röhrchen.

Die dabei entstehenden Isomergemische können nicht weiter getrennt werden und werden nur NMR-Spektroskopisch untersucht.

4.4.5.1 (^tButylmethylphenylphosphan)-(5-7- η^3 -2-vinyl-5-en-8-yloato)-palladium(II) (21b)

$[(\text{PMe}^t\text{BuPh})(\eta^1, \eta^3\text{-C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)\text{Pd}(\text{II})]$



Isomer A (39.7 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^0), 7.14 (m, br überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.12 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 17.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 9.9$ Hz, 1H; H^{21}), 5.29 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{61}, \text{H}^{71}) = 13.8$ Hz; H^{61}), 5.21 (d, 1H; H^{11}), 4.98 (d, 1H; H^{12}), 4.67 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.45 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 17.7$ Hz, 1H; H^{31}), 2.80 (m, br, 1H; H^{42}), 2.63 (br, 1H; H^{52}), 2.33 (d, 1H; H^{82}), 1.92 (m, überlagert von H^{81} , 1H; H^{51}), 1.92 (d, 1H; H^{81}), 1.52 (br, 1H; H^{41});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63M Hz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 177.32$ (C^9); 141.09 (C^2); 137.60 (br; C^{15}), 137.04 (br, C^{13}), 133.72 (C^{14}), 130.16 (br; C^{14}), 114.43 (C^7), 113.67 (C^1), 103.84 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 24.9$ Hz; C^6), 55.44 (C^3), 45.22 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 3.8$ Hz; C^8), 35.51 (C^4), 32.69 (C^5), 31.24 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 20.2$ Hz; C^{11}), 26.40 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) \approx 4$ Hz; C^{12}), 7.20 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) \approx 21.5$ Hz; C^{10});

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 24.49$ (s);

Isomer B (22.3 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^0), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.26 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 17.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 8.1$ Hz, 1H; H^{21}), 5.26 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{61}, \text{H}^{71}) = 13.8$ Hz, 1H; H^{61}), 5.21 (d, 1H; H^{11}), 5.03 (d, 1H; H^{12}), 4.70 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.43 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 19.7$ Hz, 1H; H^{31}), 2.76 (m, br, 1H; H^{42}), 2.63 (br, 1H; H^{52}), 2.43 (d, 1H; H^{82}), 1.79 (m, überlagert von H^{81} , 1H; H^{51}), 1.79 (d, 1H; H^{81}), 1.49 (br, 1H; H^{41});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 177.47$ (C^9); 141.22 (C^2); 137.54 (br; C^{15}); 137.11 (br, C^{13}), 133.84 (C^{14}), 130.24 (br; C^{14}), 114.59 (C^7), 113.76 (C^1), 103.79 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 24.5$ Hz; C^6), 55.50 (C^3), 45.71 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 3.4$ Hz; C^8), 35.41 (C^4), 32.76 (C^5), 31.34 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 21.1$ Hz; C^{11}), 26.40 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) \approx 4$ Hz; C^{12}), 7.16 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) \approx 21.5$ Hz; C^{10});

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 25.30$ (s);

Isomer C (10.1 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^0), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.16 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 15.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 9.9$ Hz, 1H; H^{21}), 5.23 (d, 1H; H^{11}), 5.13 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{61}, \text{H}^{71}) = 13.8$ Hz, 1H; H^{61}), 5.01 (d, 1H; H^{12}), 4.76 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.48 (m, überlagert von H^{31} -A, 1H; H^{31}), 2.80 (m, br, 1H; H^{42}), 2.63 (br, 1H; H^{52}), 2.31 (d, 1H; H^{82}), 1.92 (m, überlagert von H^{81} , 1H; H^{51}), 1.92 (d, 1H; H^{81}), 1.52 (br, 1H; H^{41});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63M Hz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 177.41$ (C^9), 140.93 (C^2); 114.39 (C^7), 113.45 (C^1), 103.83 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) \approx 25$ Hz; C^6), 55.46 (C^3), 44.10 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 4.2$ Hz; C^8), 35.18 (C^4), 32.21 (C^5);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.916MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 26.16$ (s);

Isomer D (8.6 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^0), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.33 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 15.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 8.4$ Hz, 1H; H^{21}), 5.54 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{61}, \text{H}^{71}) = 13.8$ Hz, 1H; H^{61}), 5.21 (d, 1H; H^{11}), 5.12 (d, 1H; H^{12}), 4.74 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.56 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 17.7$ Hz, 1H; H^{31}), 2.63 (br, 1H; H^{52}), 2.38 (m, br, 1H; H^{42}), 2.36 (d, 1H; H^{82}),

2.09 (d, 1H; H⁸¹), 2.07 (überlagert von H⁵² u. H²¹, ³J(H⁴¹,H³¹) = 9.1 Hz, 1H; H⁴¹), 1.79 (m, überlagert von H⁸¹, 1H; H⁵¹);

¹³C{¹H}-NMR (100.63MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 177.38 (C⁹); 141.04 (C²); 114.46 (C⁷), 103.86 (d, ²J(C,P) ≈ 25 Hz; C⁶), 55.43 (C³), 44.19 (d, ²J(C,P) = 3.6 Hz; C⁸), 35.0 (C⁴), 32.49 (C⁵);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d⁸-Toluol, 243.1K): δ = 25.86 (s);

Isomer E (7.9 %):

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 7.58 (m, br, 2H; H^o), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.26 (m, 1H; H²¹), 5.21 (d, überlagert von H¹¹-B, 1H; H¹¹), 5.08 (m, ³J(H⁶¹,H⁷¹) = 13.8 Hz, 1H; H⁶¹), 5.03 (d, überlagert von H¹²-B, 1H; H¹²), 4.81 (m, ³J(H⁷¹,H⁸²) ≈ 8 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸¹) = 9.8 Hz, 1H; H⁷¹), 3.49 (m, überlagert von H³¹-B, 1H; H³¹), 2.76 (m, br, 1H; H⁴²), 2.63 (br, 1H; H⁵²), 2.43 (d, 1H; H⁸²), 1.79 (m, überlagert von H⁸¹, 1H; H⁵¹), 1.79 (d, 1H; H⁸¹), 1.49 (br, 1H; H⁴¹);

¹³C{¹H}-NMR (100.63MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 177.44 (C⁹); 141.22 (C²); 114.65 (C⁷), 113.55 (C¹), 103.77 (d, ²J(C,P) = 24.5 Hz; C⁶), 55.49 (C³), 46.03 (d, ²J(C,P) = 3.4 Hz; C⁸), 35.0 (C⁴), 33.31 (C⁵);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d⁸-Toluol, 243.1K): δ = 25.47 (s);

Isomer F (7.5 %):

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 7.58 (m, br, 2H; H^o), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.36 (m, ³J(H²¹,H¹¹) = 15.8 Hz, ³J(H²¹,H¹²) = 9.9 Hz, 1H; H²¹), 5.21 (d, 1H; H¹¹), 5.10 (m, ³J(H⁶¹,H⁷¹) = 13.8 Hz, 1H; H⁶¹), 5.01 (d, 1H; H¹²), 4.76 (m, ³J(H⁷¹,H⁸²) ≈ 8 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸¹) = 9.8 Hz, 1H; H⁷¹), 3.62 (m, ³J(H³¹,H²¹) = 17.7 Hz, 1H; H³¹), 2.63 (br, 1H; H⁵²), 2.38 (m, br, 1H; H⁴²), 2.51 (d, 1H; H⁸²), 2.02 (überlagert von H⁵¹ u. H²¹, ³J(H⁴¹,H³¹) = 7.9 Hz, 1H; H⁴¹), 1.95 (d, 1H; H⁸¹), 1.79 (m, überlagert von H⁸¹, 1H; H⁵²);

¹³C{¹H}-NMR (100.63MHz, d₈-Toluol, 243.1K): δ = 177.46 (C⁹), 141.38 (C²); 114.56 (C⁷), 103.75 (d, ²J(C,P) = ~24.5 Hz; C⁶), 55.51 (C³), 46.23 (d, ²J(C,P) = 3.4 Hz; C⁸), 35.2 (C⁴), 33.63 (C⁵);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d⁸-Toluol, 243.1K): δ = 25.15 (s);

Isomer G (2.5 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^o), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.31 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{11}) = 17.7$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{21}, \text{H}^{12}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{21}), 4.94 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.62 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 15.8$ Hz, 1H; H^{31}), 2.33 (d, 1H; H^{82}), 1.83 (d, 1H; H^{81});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63MHz, d^8 Toluol, 243.1K): $\delta = 55.33$ (C^3);

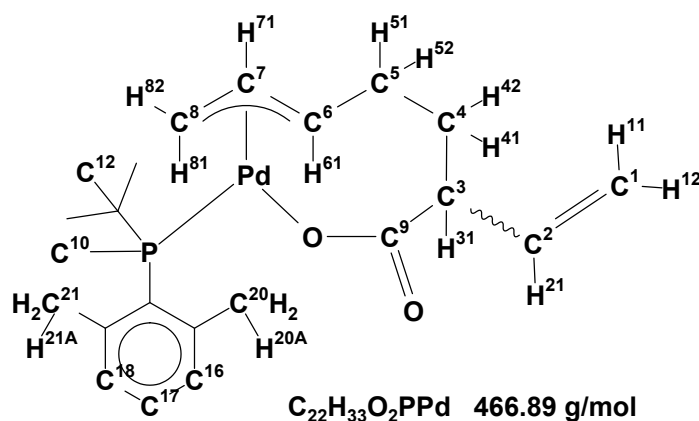
Isomer H (1.4 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 7.58$ (m, br, 2H; H^o), 7.14 (m, br, überlagert vom LM, 1H; H^p), 7.10 (m, br, überlagert vom LM, 2H; H^m), 6.30 (m, überlagert von H^{21} -D u. F, 1H; H^{21}), 5.03 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{82}) \approx 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{71}, \text{H}^{81}) = 9.8$ Hz, 1H; H^{71}), 3.55 (m, $^3\text{J}(\text{H}^{31}, \text{H}^{21}) = 14.8$ Hz, 1H; H^{31}), 2.47 (d, 1H; H^{82}), 1.76 (d, 1H; H^{81});

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63MHz, d_8 -Toluol, 243.1K): $\delta = 55.36$ (C^3);

4.4.5.2 (t Butylmethyl(2,6-dimethylphenyl)phosphan)-(5-7- η^3 -(5E)-2-vinyl-5-en-8-yloato)-palladium(II) (21d)

$[(\text{PMe}^t\text{Bu}(2,6\text{-Me}_2\text{Ph})(\eta^1, \eta^3\text{-C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)\text{Pd}(\text{II}))]$



Isomer B (69.4 %):

$^1\text{H-NMR}$ (399.99MHz, d_8 -Toluol, 223.1K): $\delta = 6.85$ (pt, br, $^3\text{J}(\text{H}^{16}, \text{H}^{17}) = 9.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}^{16}, \text{H}^{17}) = 9.4$ Hz, 1H; H^{17}), 6.77 (br, 1H; H^{16}), 6.66 (br, 1H; H^{18}), 6.29 (m, überlagert von

H²¹-E, ³J(H²¹,H¹¹) ≈ 16 Hz, ³J(H²¹,H¹²) ≈ 9 Hz, 1H; H²¹), 5.50 (m, ³J(H⁶¹,H⁷¹) = 13.1 Hz, 1H; H⁶¹), 5.28 (d, 1H; H¹¹), 5.09 (d, 1H; H¹²), 4.37 (m, ³J(H⁷¹,H⁸²) = 8.0 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸¹) = 10.2 Hz, 1H; H⁷¹), 3.51 (m, ³J(H³¹,H²¹) = 14.7 Hz, 1H; H³¹), 3.23 (br, H^{20A}), 3.10 (br, H^{21A}), 2.85 (m, br, 1H; H⁴²), 2.51 (br, 1H; H⁵¹), 2.28 (d, 1H; H⁸²), 1.92 (d, 1H; H⁸¹), 1.52 (br, 1H; H⁵²), 1.31 (br, 1H; H⁴¹);

¹³C(-¹H-g-HSQC)-NMR (d₈-Toluol, 223.1K): δ = 141.3 (C²); 130.7 (C¹⁷), 130.6 (C¹⁶), 130.5 (C¹⁸), 114.3 (C¹), 113.4 (C⁷), 101.1 (C⁶), 55.8 (C³), 46.0 (C⁸), 35.5 (C⁴), 33.5 (C⁵), 27.1 (C²⁰), 26.7 (C¹²), 25.3 (C²¹), 14.2 (C¹⁰);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d₈-Toluol, 223.1K): δ = 19.41 (s);

Isomer E (24.0 %):

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 223.1K): δ = 6.85 (pt, br, ³J(H¹⁶,H¹⁷) = 9.2 Hz, ³J(H¹⁶,H¹⁷) = 9.4 Hz, 1H; H¹⁷), 6.77 (br, 1H; H¹⁶), 6.65 (br, 1H; H¹⁸), 6.29 (m, überlagert von H²¹-B, ³J(H²¹,H¹¹) ≈ 16 Hz, ³J(H²¹,H¹²) ≈ 9 Hz, 1H; H²¹), 5.55 (m, ³J(H⁶¹,H⁷¹) ≈ 13.1 Hz, 1H; H⁶¹), 5.32 (d, 1H; H¹¹), 5.09 (d, 1H; H¹²), 4.46 (m, ³J(H⁷¹,H⁸²) = 7.8 Hz, ³J(H⁷¹,H⁸¹) = 10.4 Hz, 1H; H⁷¹), 3.55 (m, ³J(H³¹,H²¹) = 14.1 Hz, 1H; H³¹), 3.27 (br, H^{20A}), 3.13 (br, H^{21A}), 2.82 (m, br, 1H; H⁴²), 2.55 (br, 1H; H⁵¹), 2.25 (d, 1H; H⁸²), 1.84 (d, 1H; H⁸¹), 1.54 (br, 1H; H⁵²), 1.34 (br, 1H; H⁴¹);

³¹P{¹H}-NMR (161.916MHz, d₈-Toluol, 223.1K): δ = 19.10 (s);

Isomer F (5.5 %):

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 223.1K): δ = 6.46 (m, überlagert von H²¹-H, 1H; H²¹), 5.21 (d, 1H; H¹¹), 5.14 (d, 1H; H¹²), 3.59 (m, 1H; H³¹);

Isomer H (~1 %):

¹H-NMR (399.99MHz, d₈-Toluol, 223.1K): δ = 6.46 (m, überlagert von H²¹-F, 1H; H²¹), 5.20 (d, 1H; H¹¹), 5.13 (d, 1H; H¹²), 3.61 (m, 1H; H³¹);

Die nicht aufgeführten Resonanzen der einzelnen Carboxylato-Komplexe **21b** und **d** wurden wegen der geringen Population nicht beobachtet.

5 Anhang

5.1 Spektren

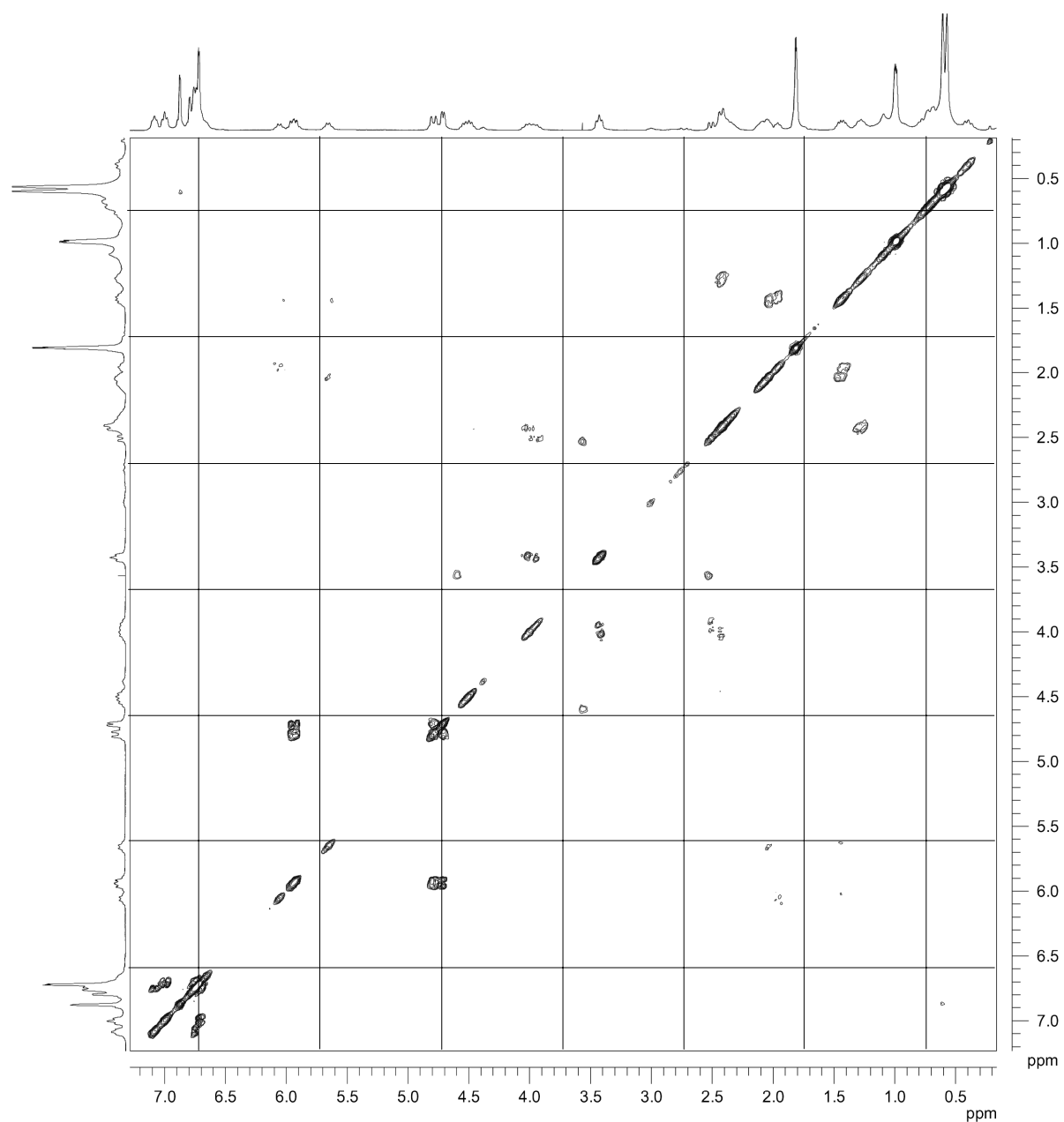


Abbildung 49: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum eines Gemisches von **13b A** und **B** im Verhältnis (A:B) 1:3 (d_8 -Toluol, $T = 213.15\text{K}$).

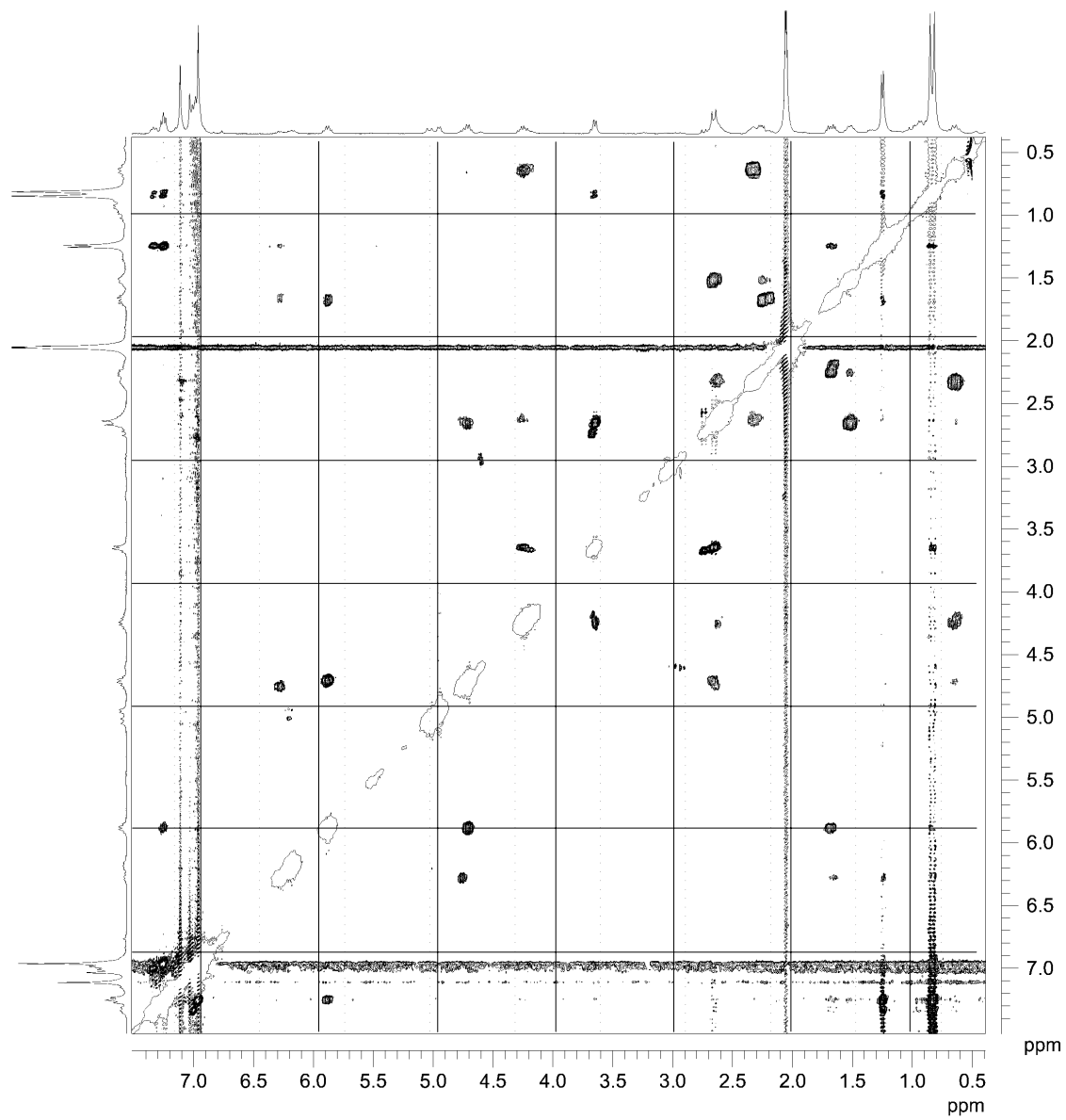


Abbildung 50: ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum eines Gemisches von **13b A** und **B** im Verhältnis (A:B) 1:3 (d_8 -Toluol, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$, $T = 223.15\text{K}$).

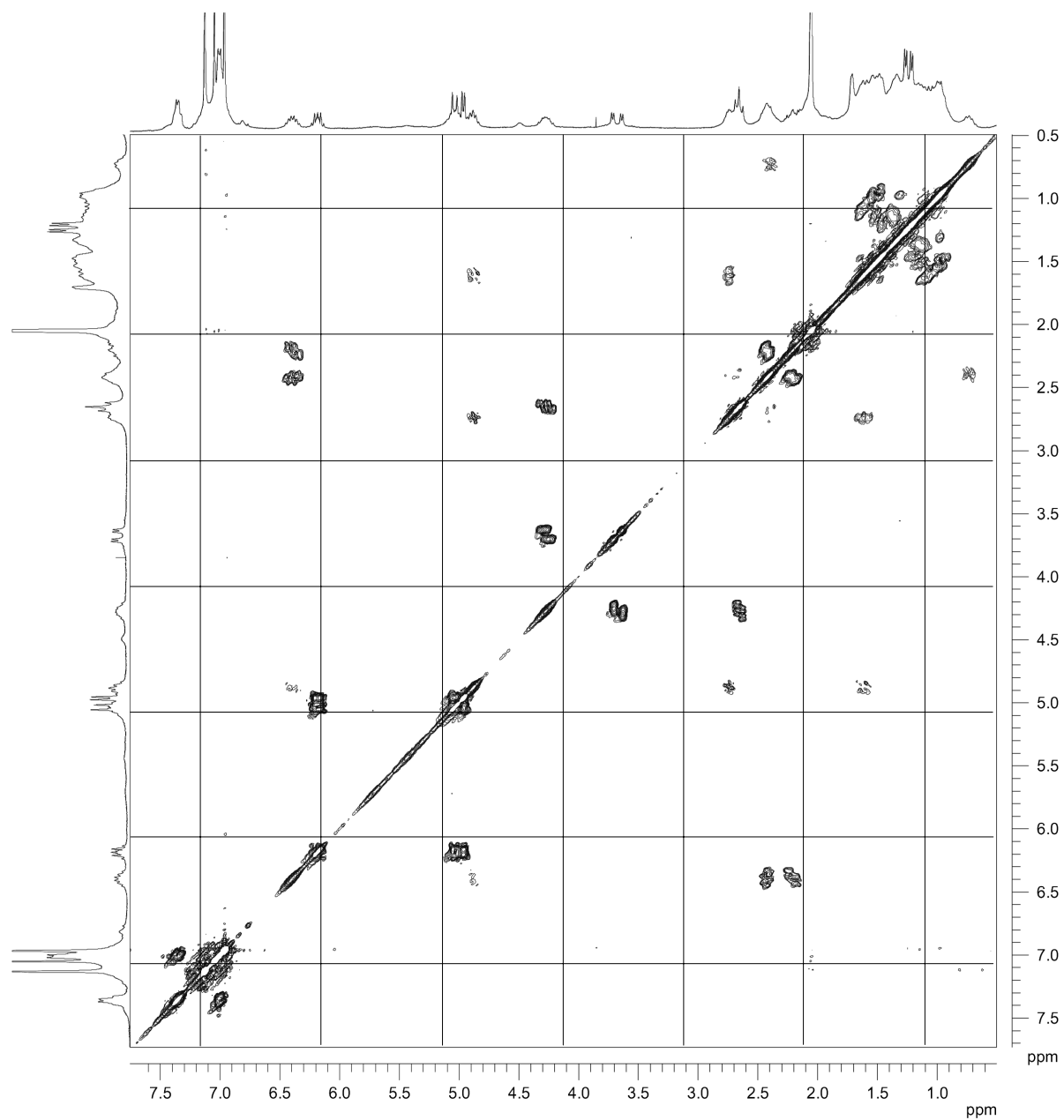


Abbildung 51: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum eines Gemisches von **13c A** und **B** im Verhältnis (**A**:**B**) 1:1 (d_8 -Toluol, $T = 198.15\text{K}$).

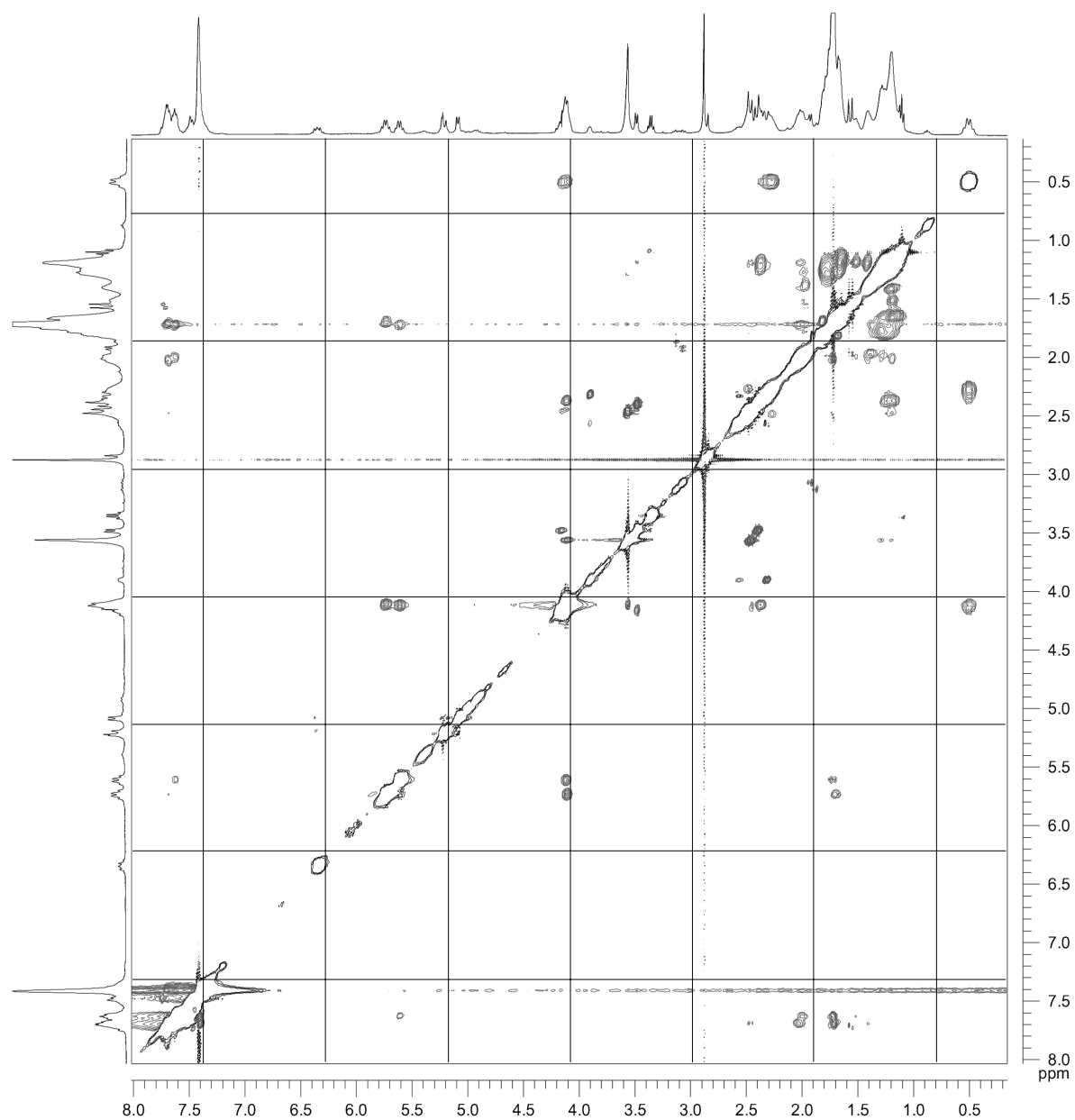


Abbildung 52: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum eines Gemisches von **13c A** und **B** im Verhältnis (**A**:**B**) 1:1 (d_8 -Toluol, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$, $T = 223.15\text{K}$).

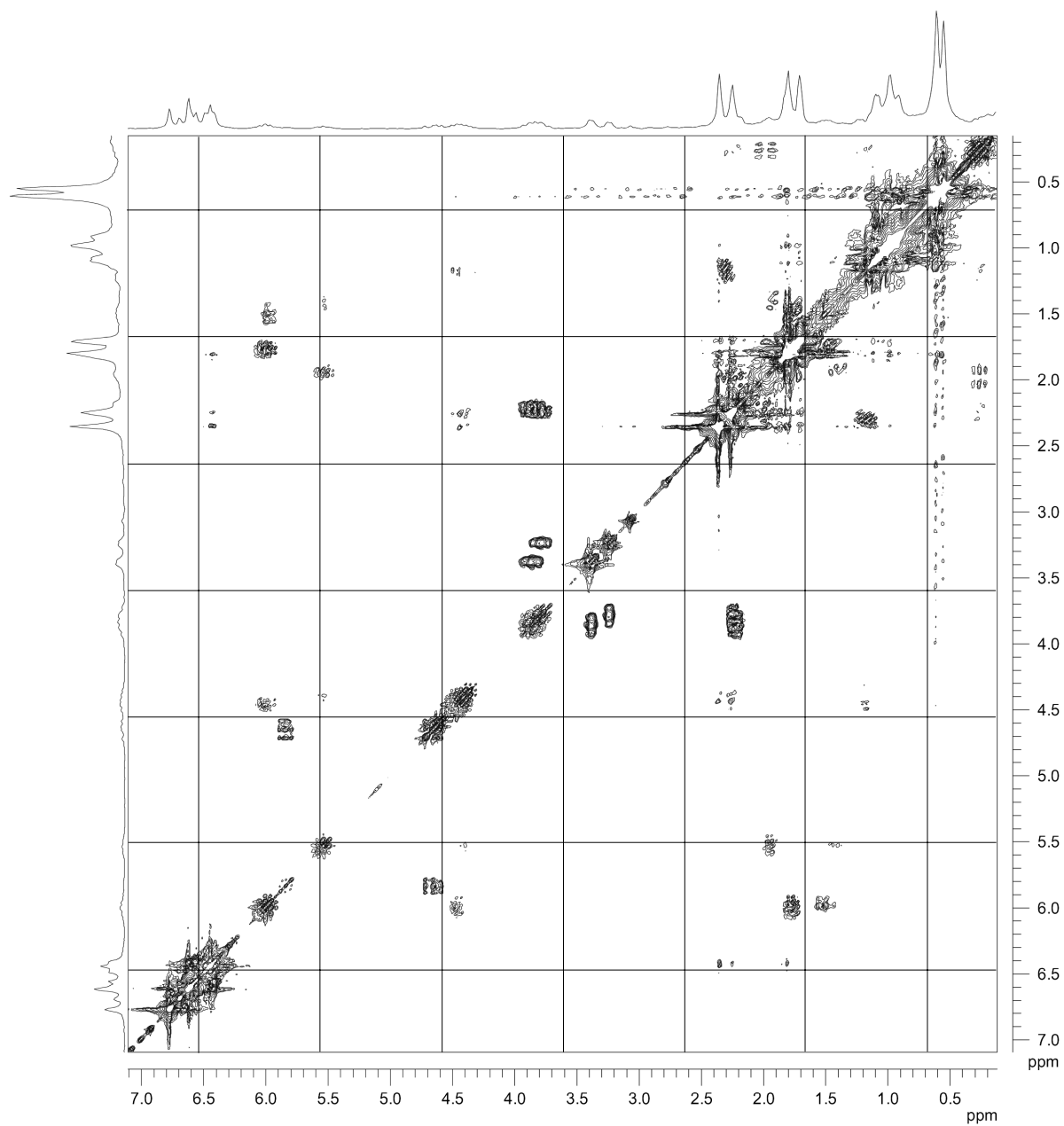


Abbildung 53 $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum eines Gemisches von **13d A** und **B** im Verhältnis (A:B) 1:0.7 (d_8 -Toluol, $T = 223.15\text{K}$). Die 1D-Spektren in F^1 und F^2 sind jeweils projiziert.

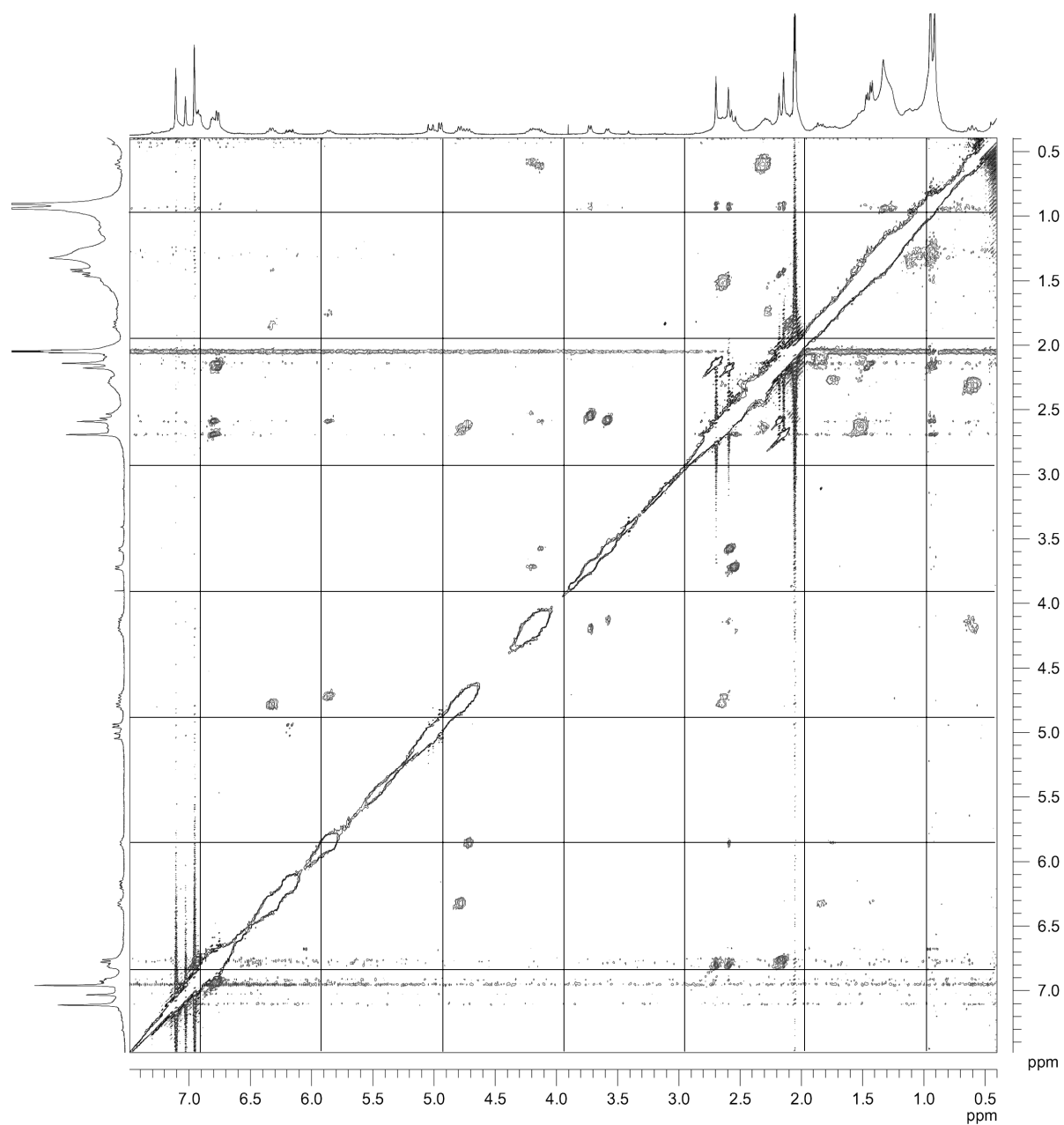


Abbildung 54: ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum eines Gemisches von **13d A** und **B** im Verhältnis (A:B) 1:0.7 (d_8 -Toluol, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$, $T = 223.15\text{K}$).

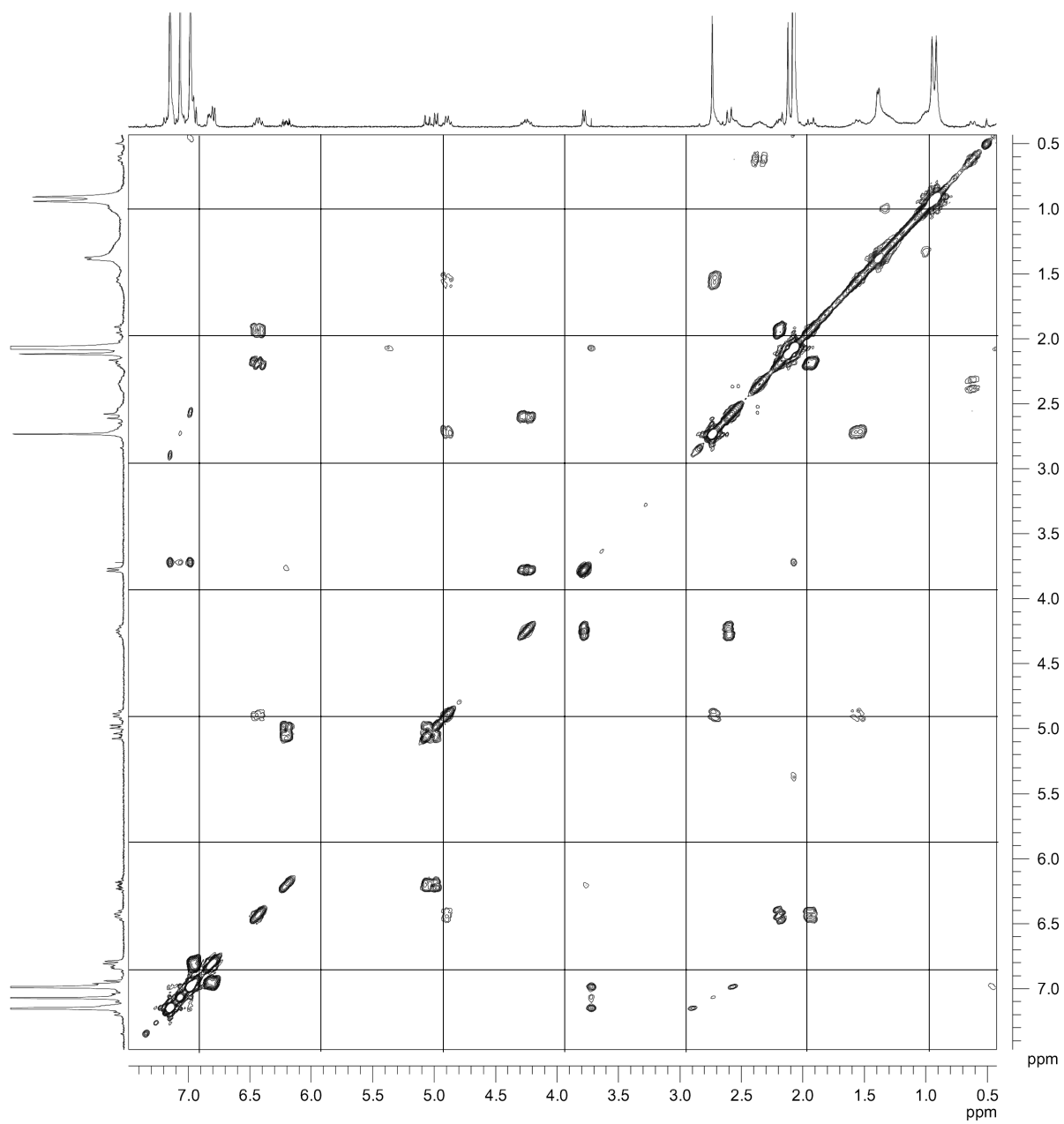


Abbildung 55: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von **13d A** (d_8 -Toluol, $T = 198.15\text{K}$).

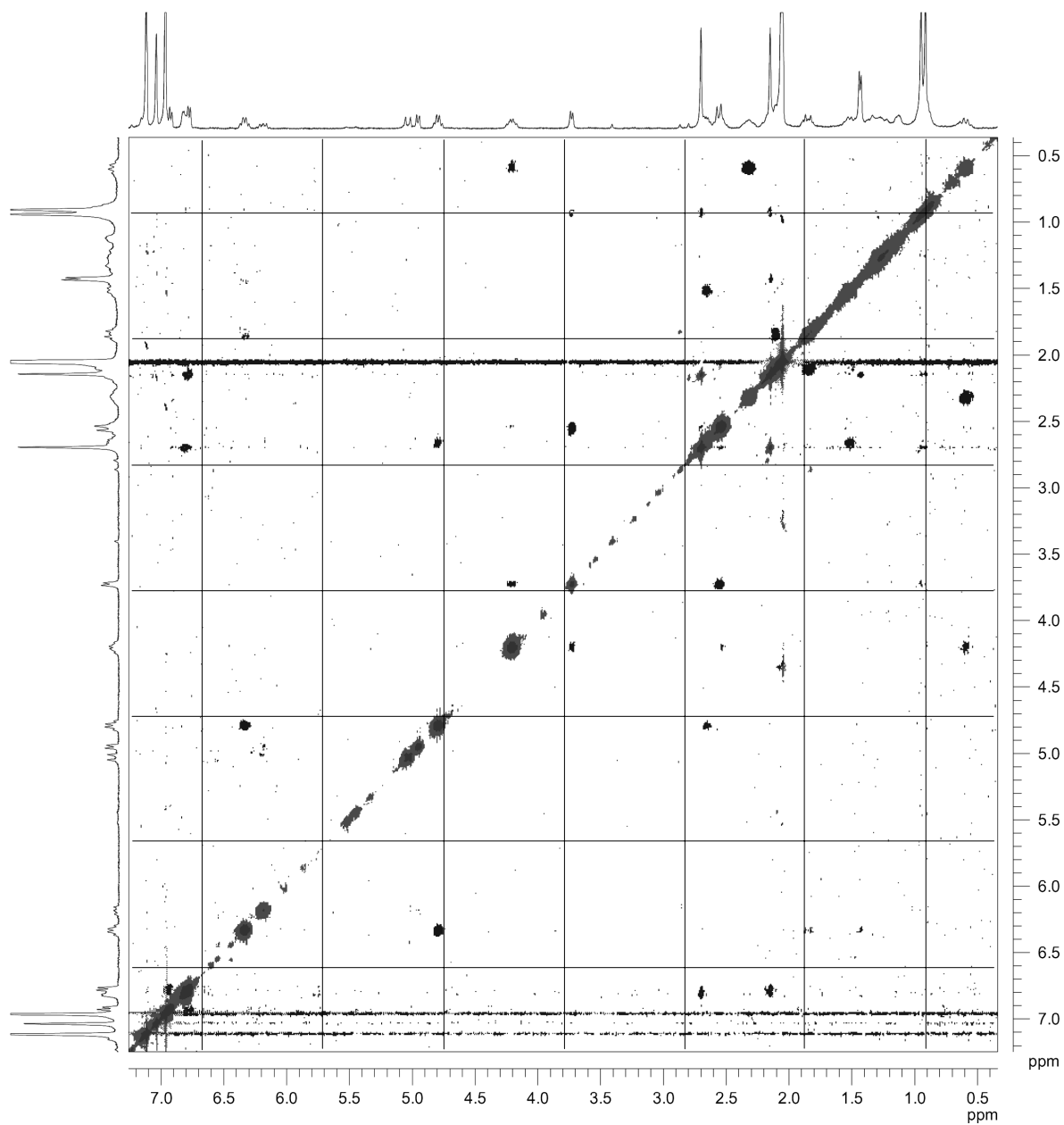


Abbildung 56: ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum von **13d A** (d_8 -Toluol, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$, $T = 223.15\text{K}$).

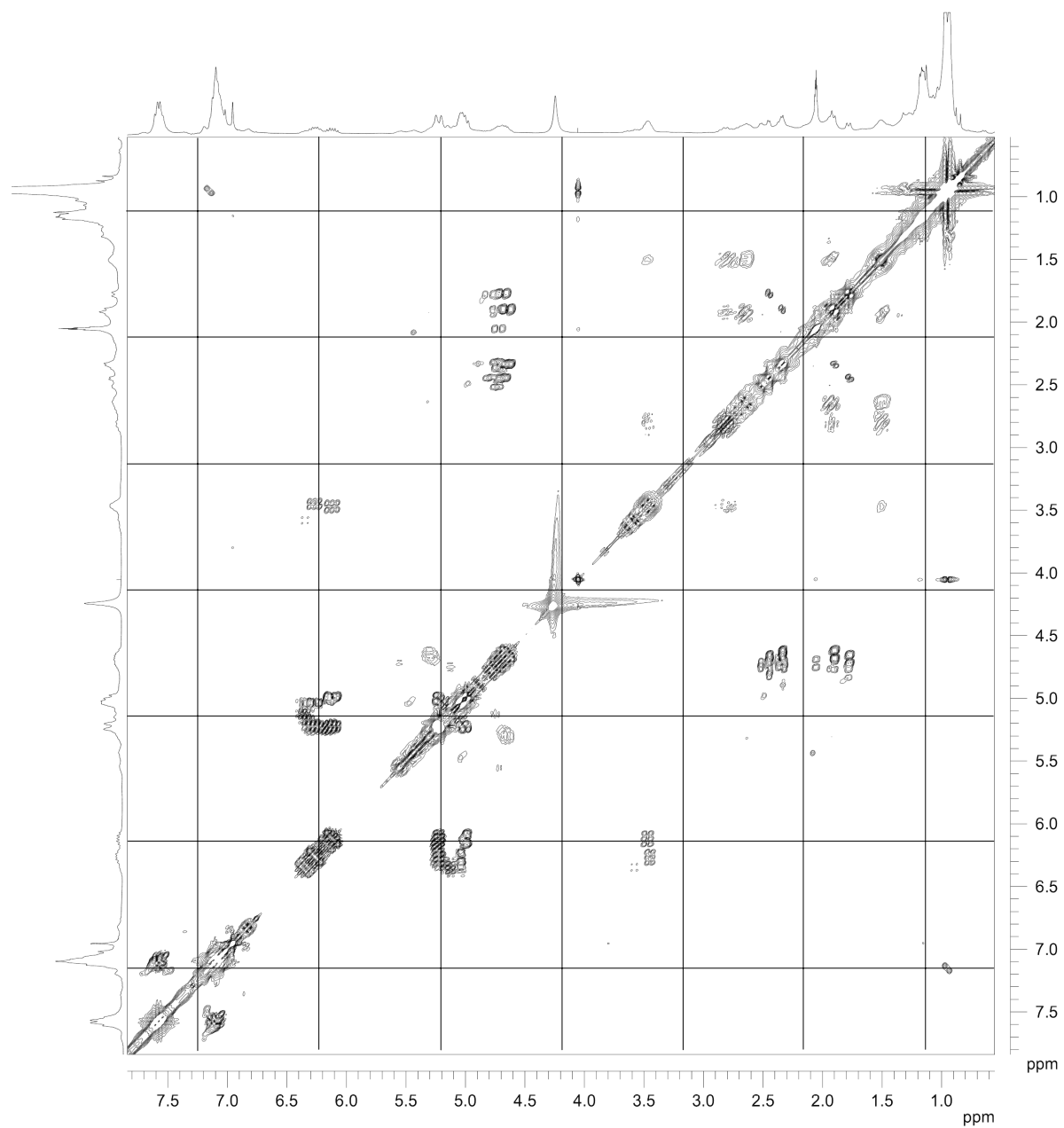


Abbildung 57: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von **21b** (Produktgemisch der Umsetzung eines (A:B) 1:3 Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$): d_8 -Toluol, $T = 243.15\text{K}$

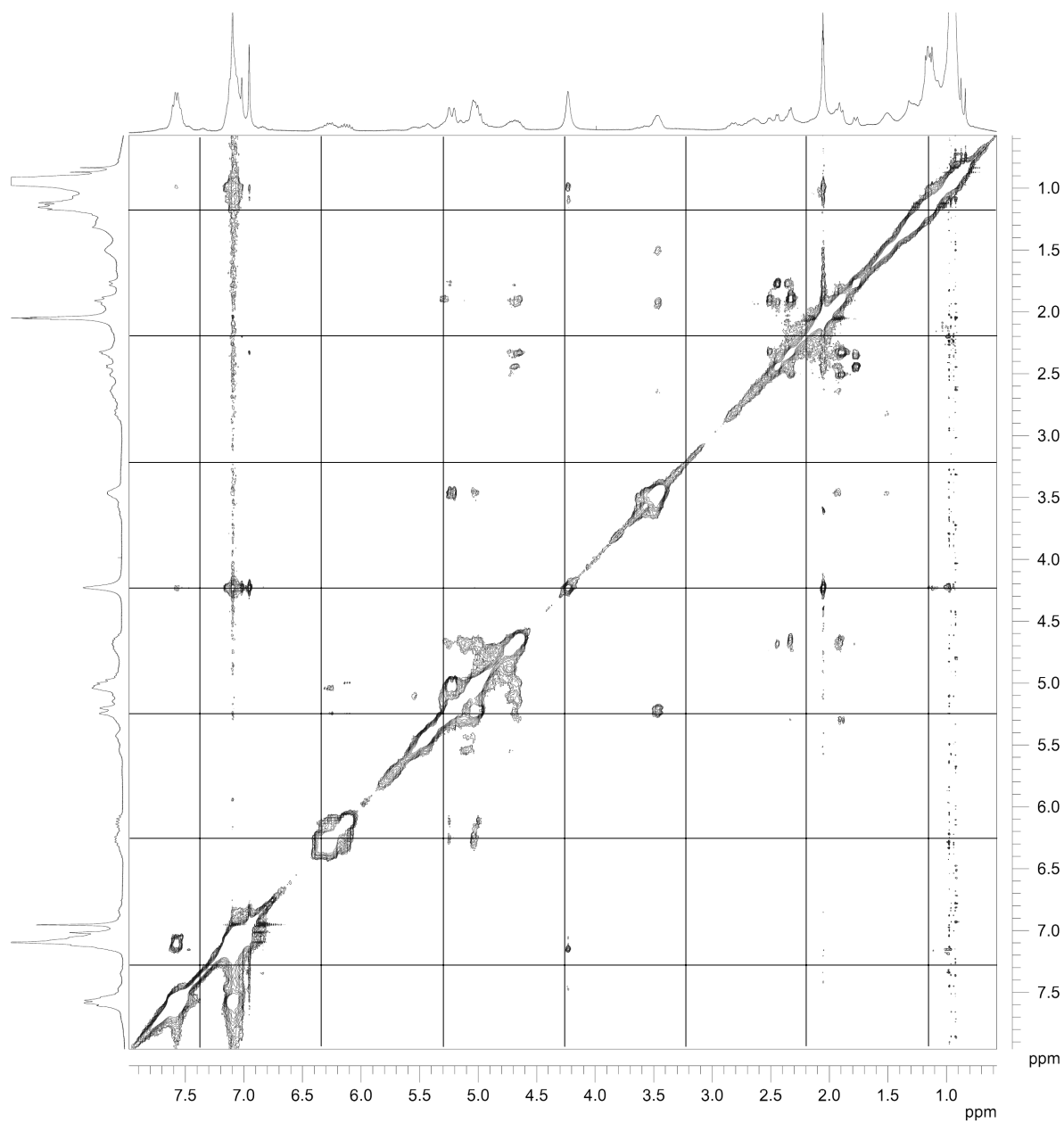


Abbildung 58:NOESY-Spektrum von **21b** (Produktgemisch der Umsetzung eines (A:B) 1:3 Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$): d_8 -Toluol, $\tau_{\text{mix}} = 1000\text{ms}$, $T = 243.15\text{ }^{\circ}\text{K}$.

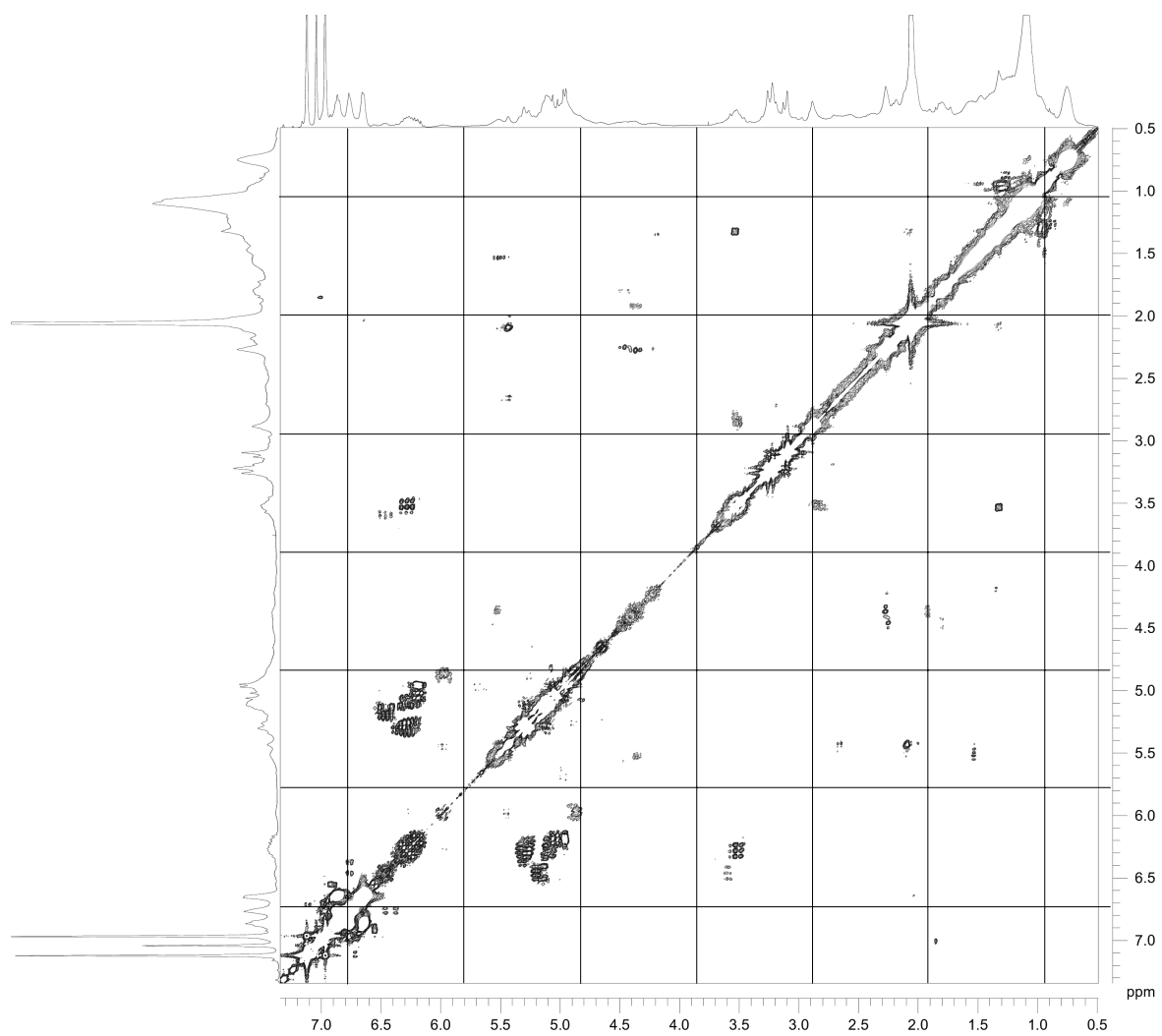


Abbildung 59: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von **21d** (Produktgemisch der Umsetzung von **13d A** mit Kohlendioxid bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$): d_8 -Toluol, $T = 243.15\text{ }^\circ\text{K}$

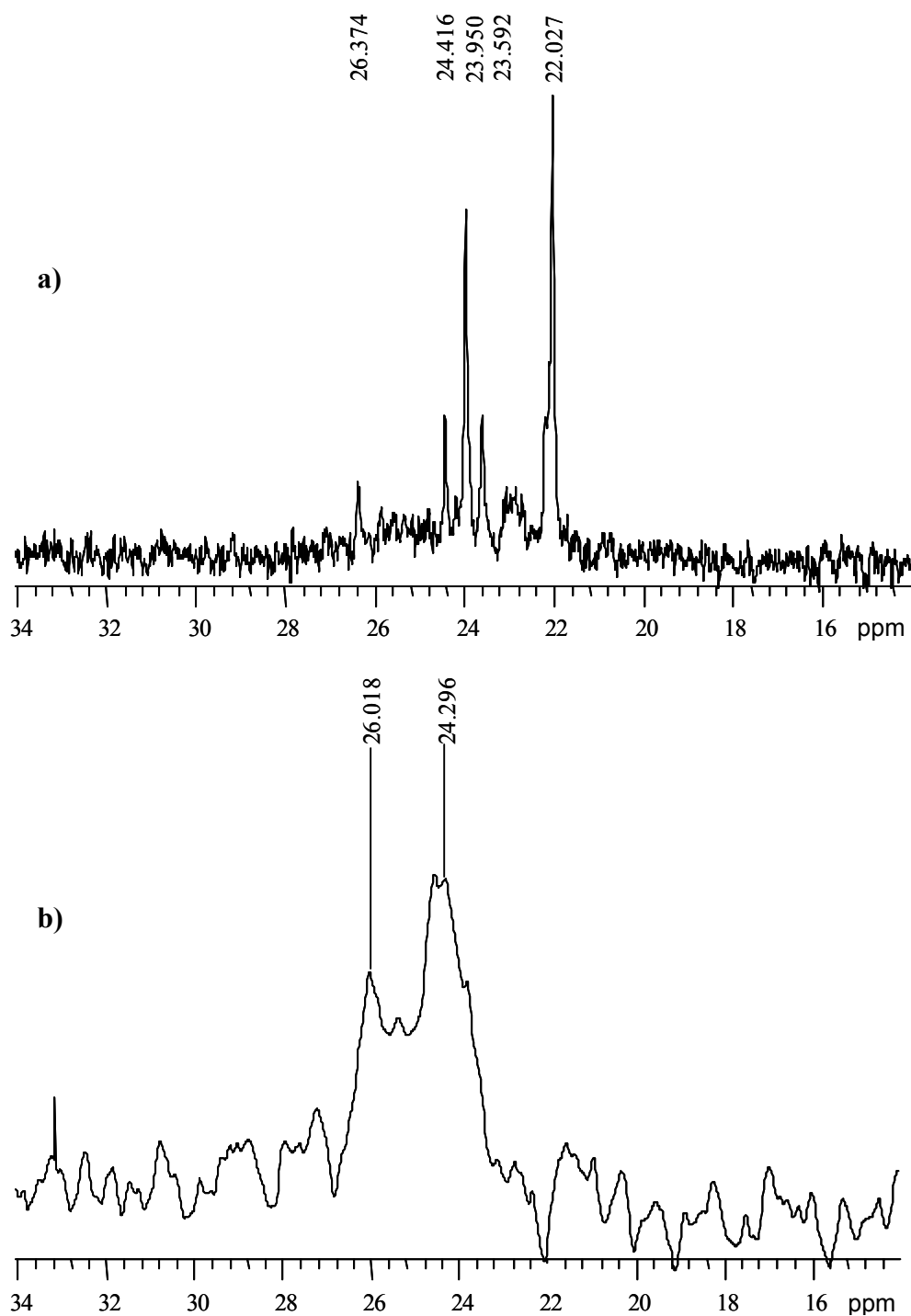


Abbildung 60: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches der Umsetzung eines (**A**:**B**) 1:3 Gemisches von **13b** mit Kohlendioxid bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$: d_8 -Toluol, **a)** $T = 198.15^\circ\text{K}$ **b)** $T = 258.15^\circ\text{K}$.

5.2 Kristallographische Daten

Mo _{Kα} (λ = 0.71073 Å)	18a	12a	12b
Summenformel	C ₆ H ₁₀ Pd	C ₅₁ H ₄₂ P ₂ O ₂ FePd	C ₆₁ H ₄₆ OP ₂ Pd
Molgewicht [g mol ⁻¹]	188.56	895.10	963.40
Kristallhabitus	gelbe Nadeln	rote Rhomben	rote Rhomben
Kristallabmessungen [mm ³]	0.2 x 0.1 x 0.15	0.3 x 0.3 x 0.1	0.2 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/c (No. 14)	P-1 (No. 2)	P2(1)2(1)2(1) (No.19)
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Z, Dichte (ber.) ρ [g cm ⁻³]	4, 1.991	2, 1.459	4, 1.382
V [Å ³]	314.42(5)	2041.47(10)	4628.8(5)
a [Å]	5.0208(5)	9.6168(3)	12.8574(8)
b [Å]	8.3814(8)	9.7657(3)	17.9207(11)
c [Å]	7.8703(8)	24.1461(6)	20.0890(12)
α [°]	90	84.805(7)	90
β [°]	108.3110(10)	82.981(8)	90
γ [°]	90	65.218(9)	90
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.821	0.913	0.514
Reflexe beob./ unabh.	3234 / 766	21332 / 9599	49475 / 11377
Reflexe/Restraints/Parameter	766 / 0 / 54	9599 / 0 / 521	11377 / 0 / 594
Θ-Bereich [°]	3.65 to 28.29	1.70 - 28.25	1.52 - 28.30
goodness of fit on F ²	1.093	1.024	0.841
R1; wR2 (F)	0.0171, 0.0425	0.0304, 0.0636	0.0524, 0.0814
R1; wR2 (F ²)	0.0222, 0.0453	0.0453, 0.0682	0.1731 0.1036
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.319 u. -0.665	0.409 u. -0.568	0.960 u. -1.305

Tafel 18: Kristallographische Daten der Palladium-Komplexe **18a**, **12a** und **12b**.

Anhang

Mo _{Kα} (λ = 0.71073 Å)	22	24	25
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ BrNi	C ₂₂ H ₃₄ Br ₂ NiP ₂	C ₂₃ H ₃₄ O ₃ P ₂ Pd
Molgewicht [g mol ⁻¹]	547.68	578.95	526.84
Kristallhabitus	blutrote Nadeln	violette Quader	blaßgelbe Nadeln
Kristallabmessungen [mm ³]	0.2 x 0.15 x 0.25	0.3 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	P2(1) (No. 4)	P2(1)2(1)2(1) (No. 19)	P4(2) (No. 77)
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Z, Dichte (ber.) ρ [g cm ⁻³]	2, 1.724	4, 1.544	4, 1.419
V [Å ³]	1054.81(18)	2490.9(7)	2466.0(3)
a [Å]	11.8296(12)	10.1396(17)	16.1802(12)
b [Å]	6.0837(6)	15.033(3)	16.1802(12)
c [Å]	15.5947(16)	16.341(3)	9.4193(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	109.973	90	90
γ [°]	90	90	90
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.572	4.121	0.902
Reflexe beob./ unabh.	11252 / 4871	26541 / 6109	26682 / 6013
Reflexe/Restraints/Parameter	4871 / 1 / 222	6109 / 0 / 258	6013 / 1 / 276
Θ-Bereich [°]	1.39 - 28.30	1.84 - 28.39	1.26 - 28.29
goodness of fit on F ²	0.916	0.959	0.938
R1; wR2 (F)	0.0387, 0.0811	0.0377, 0.0833	0.0397, 0.0695
R1; wR2 (F ²)	0.0693, 0.1004	0.0566, 0.0884	0.0987, 0.0835
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.586 u. -0.408	0.787 u. -0.604	0.541 u. -0.449

Tafel 19: Kristallographische Daten der Palladium-Komplexe **22**, **24**, **25**.

Anhang

$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	13b B	13c B	13d B	13d A
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{PPd}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{PPd}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{PPd}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{PPd}$
Molgewicht [g mol^{-1}]	394.83	420.87	422.84	422.84
Kristallhabitus	blaßgelbe Nadeln	blaßgelbe Nadeln	blaßgelbe Nadeln	blaßgelbe Nadeln
Kristallabmessungen [mm^3]	0.2 x 0.2 x 0.2	0.15 x 0.15 x 0.3	0.3 x 0.2 x 0.2	0.2 x 0.15 x 0.1
Kristallsystem	triklin,	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1 (No. 2)	C2/c (No. 15)	P2(1)/n (No. 14)	P-1 (No. 2)
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(3)	200(2)
Z, Dichte (ber.) ρ [g cm^{-3}]	2, 1.371	8, 1.418	4, 1.413	1, 1.334
V [\AA^3]	1022.0(4)	3943.6(6)	1987.8(3)	1120.3(2)
a [\AA]	9.1120(15)	18.1315(14)	8.7466(7)	7.8464(8)
b [\AA]	10.705(2)	14.5984(14)	14.1384(11)	10.8273(11)
c [\AA]	11.270(3)	16.3494(14)	16.4151(13)	13.7288(14)
α [$^\circ$]	89.022(19)	90	90	93.435(2)
β [$^\circ$]	79.418(16)	114.317(2)	101.6910(10)	9.528(2)
γ [$^\circ$]	71.212(15)	90	90	105.7800(10)
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.985	1.021	1.013	0.903
Reflexe beob./ unabh.	3112 / 3091	20337 / 4797	20291 / 4826	11933 / 5276
Reflexe/Restraints/Parameter	3091 / 0 / 275	4797 / 0 / 226	4826 / 0 / 266	5276 / 0 / 289
Θ -Bereich [$^\circ$]	1.84 to 28.30	1.86 - 28.36	1.92 - 28.28	1.49 to 28.31
goodness of fit on F^2	1.038	1.031	1.054	1.040
R1; wR2 (F)	0.0343, 0.0745	0.0381, 0.0665	0.0222, 0.0491	0.0465, 0.0943
R1; wR2 (F^2)	0.0449, 0.0785	0.0712, 0.0752	0.0297, 0.0515	0.0890, 0.1105
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	0.646 u. -0.679	0.489 u. -0.571	0.354 u. -0.297	0.743 u. -0.990

Tafel 20: Kristallographische Daten der Palladium-Komplexe **13b B**, **13c B**, **13d B** und **13d A**.

6 Dank

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Dinjus danke ich für die Überlassung des Themas, die stets gute Betreuung sowie die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Ferner gilt mein Dank allen Angehörigen des ITC-CPV und hier speziell den Mitgliedern des Arbeitskreises Dinjus für die exzellente Atmosphäre, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Olaf Walter für die engagierte fachliche wie auch organisatorische Betreuung meiner Doktorarbeit sowie den Herren Dr. Stephan Pitter und Dr. Thomas Zevaco für deren fachliche Unterstützung.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ (a) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A5, 5. Aufl., VCH, Weinheim (1986) 165.
(b) *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Bd. 3, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart (1990) 2278.
- ² D. Walther; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40** (1992) 1214.
- ³ R.P.A. Sneed in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Bd. 8, 1. Aufl., Pergamon Press (1982) 225.
- ⁴ (a) A. Behr; *Chem. Ing. Tech.* **57** (1985) 893.
(b) A. Behr; *Chem. Eng. Technol.* **10** (1987) 16.
- ⁵ (a) C.-D. Schönwiese, B. Diekmann; „*Der Treibhauseffekt. Der Mensch verändert das Klima*“, Rowohlt (1990).
(b) W. Seifritz; „*Der Treibhauseffekt*“, Carl Hanser, München (1991).
(c) E.T. Sunderquist; *Science* **259** (1993) 934.
(d) U. Siegenthaler, J.L. Sarmiento; *Nature* **365** (1993) 119.
(e) B. Hileman; *Chem. Eng. News* **17** (1997) 8.
- ⁶ (a) *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Bd. 3 und 4, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart (1990) 2285, 3373.
(b) *Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe* (Kühn-Birett), Bd. 8, 9. Aufl., ecomed, Landsberg/Lech (1990).
- ⁷ (a) „*Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide*“ (Hrsg.: S. Inoue, N. Yamazaki), Wiley, New York (1982).
(b) „*Carbon Dioxide as a Source of Carbon*“ (Hrsg.: M. Aresta, G. Forti), Reidel, Dordrecht (1987).
(c) „*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*“, Vol. 2, (Hrsg.: B. Cornils, W.A. Herrmann), VCH, Weinheim (1996) 1048.
(d) „*Catalytic Activation of Carbon Dioxide*“ (Hrsg.: W.M. Ayers), ACS Symp. Ser.

- (1988) 363.
- (e) „*Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization*“ (Hrsg.: M. Aresta, J.V. Schloss), NATO ASI Ser. C (1990).
- ⁸ A. Behr, „*Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*“, VCH, Weinheim, (1988).
- ⁹ (a) D. Walther, E. Dinjus; *Z. Chem.* **23** (1983) 237.
 (b) D. Walther; *Coord. Chem. Rev.* **79** (1987) 135.
- ¹⁰ (a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **88** (1988) 747.
 (b) I.S. Kolomnikov, T.V. Lysak; *Russ. Chem. Rev.* **59** (1990) 344.
 (c) M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi; *New J. Chem.* **18** (1994) 133.
 (d) P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori; *Chem. Rev.* **95** (1995) 259.
 (e) X. Yin, J.R. Moss; *Coord. Chem. Rev.* **181** (1999) 27.
- ¹¹ W. Leitner; *Angew. Chem.* **107** (1995) 2391.
- ¹² Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1976) 605.
- ¹³ Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2375
- ¹⁴ (a) A. Musco, A. Silvani; *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) C41
 (b) A. Musco; *J. Mol. Catal.* **1** (1975/1976) 443.
- ¹⁵ A. Musco; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1** (1980) 693.
- ¹⁶ A. Musco, C. Perego, V. Tartari; *Inorg. Chim. Acta* **28** (1978) L147
- ¹⁷ C.A. Tolman; *Chem. Rev.* **77** (1977) 313.
- ¹⁸ T. Bartik, T. Himmler, H. Schulte, K. Seevogel; *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 29.
- ¹⁹ E. Dinjus, W. Leitner; *Appl. Organomet. Chem.* **9** (1995) 43.
- ²⁰ A. Behr, K. Juszak; *J. Organomet. Chem.* (1983) 263.
- ²¹ A. Behr; *Angew. Chem.* **100** (1988) 681.
- ²² A. Behr; „*Aspects of Homogeneous Catalysis*“ Ed.: R. Ugo, D. Riedel, Dordrecht vol.5 (1984) 3.

- ²³ (a) A. Behr, K. Juszak, W. Keim; *Synthesis* **17** (1983) S; 5774.
 (b) A. Behr, R. He, K. Juszak, C. Krüger, Y. Tsay; *Chem. Ber.* **119** (1986) 991.
- ²⁴ (a) S. Pitter, E. Dinjus, B. Jung, H. Görls; *Z. Naturforsch.* **51b** 934.
 (b) S. Pitter, E. Dinjus; *J. Mol. Cat.* **125** (1997) 39-45.
- ²⁵ E. Dinjus; *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide* Ed.: T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida, T. Yamaguchi, *Studies in Surface Science and Catalysis* **114** (1998) 127.
- ²⁶ S. Pitter, E. Dinjus, N. Holzhey, DE 197 25 735 A1 (1998).
- ²⁷ (a) N. Holzhey, S. Pitter, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem.* **541** (1997) 243.
 (b) N. Holzhey Dissertation Universität Heidelberg (2000)
- ²⁸ J.A. Daniels, *Eur. Pat. Appl.* EP 0 050 445 A1 (1982).
- ²⁹ W. Keim, A. Behr, K.-D. Juszak, *Eur. Pat. Appl.* EP 0 124 725 A1 (1984).
- ³⁰ A. Behr, Vortrag auf der ICCDU V Karlsruhe, 05.09-10.09 (1999).
- ³¹ A. Behr, M. Heite; *Chem. Ing. Tech.* (72) 2000 48-61.
- ³² P. Jolly; *Angew. Chem.* **97** (1985) 279.
- ³³ (a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel; *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3207.
 (b) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel; *Chem. Rev.* **88** (1988) 747.
- ³⁴ A. Behr, U. Kanne; *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 215.
- ³⁵ M. Nauck, Dissertation Universität Heidelberg (1998).
- ³⁶ R. Benn, P. Betz, R. Goddard, P. Jolly, N. Kokel, C. Kruger, I. Topalovic; *Z. Naturforsch.*, **46b** (1991) 1395
- ³⁷ R. Benn, P. Jolly, T. Joswig, R. Mynott, K. Schick; *Z. Naturforsch.* **41b** (1986) 680.
- ³⁸ S. Fong, J. Vittal, T. Hor; *Organometallics* **19** (2000) 918.
- ³⁹ Spektrendatenbank des National Institute of Advanced Industrial Science and Technologie (AIST) SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>.

- ⁴⁰ A.von Zemlewsy „*Stereochemistry of Coordination Compounds*“ Wiley, New York (1996).
- ⁴¹ J.Gozum, D.Pollina, J.Jensen, G.Girolami; *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2688.
- ⁴² (a) J.Becconsall, S.O’Brien *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) P26
 (b) J.Becconsall, B.Job, S.O’Brien *J.Chem.Soc. (A)* (1967) 423.
- ⁴³ G.Wilke, *Angew. Chem.* **75** (1963) 10.
- ⁴⁴ (a) L.Horner, A.Mentrup *Liebigs Ann. Chem.* **646** (1961) 65
 (b) L.Horner, H.Winkler, A.Rapp, A.Mentrup, H.Hoffmann, P.Beck *Tetr. Lett.* (1961) 161
- ⁴⁵ D. Behrens, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1973.
- ⁴⁶ B.Henc, H.Pauling, G.Wilke, C.Krüger, G.Schroth, E.Hoffmann *Liebigs Ann.Chem.* (1974) 1820.
- ⁴⁷ J.Tsuji “*Organic Syntheses with Palladium Complexes*”, Springer, Berlin (1980).
- ⁴⁸ P.Maitlis „*The Organic Chemistry of Palladium*“ vol.II, Academic Press, New York (1971) 40
- ⁴⁹ R. Benn, P. Jolly, R. Mynott, B.Raspel, G.Schenker, K. Schick, G.Schrot;
Organometallics **4**, (1985) 1945.
- ⁵⁰ F.Bouachir P.Grenouillet, D.Neibecker, J.Poirier, I.Tkatchenko *J.Organomet. Chem.* **569** (1998), 203.
- ⁵¹ G.Wilke, B.Bogdanovic, P.Hardt, P.Heimbach, W.Keim, M.Kröner, W.Oberkirch,
 K.Tanaka, E.Steinbrücke, D.Walter, H.Zimmermann, *Angew. Chemie* **78** (1966) 157-172.
- ⁵² W. Keim, Disstertation Technische Hochschule Aachen (1963).
- ⁵³ A. Elsgäiger; Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena (1997).
- ⁵⁴ G.Schenker; Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1984).
- ⁵⁵ K.Schick Dissertation Universität Bochum (1982).

- ⁵⁶ B.Barnett, B.Büssmeier, P.Heimbach, P.W. Jolly, C.Krüger, I.Tkatchenko, G.Wilke
Tetrahedron Lett. (1972) 1457.
- ⁵⁷ (a) G.Barker, M.Green, J.Howard, J.L.Spencer, F.Stone *J.Am.Chem Soc.* **98** (1976) 3373.
(b) (G.Barker, M.Green, J.Howard, J.L.Spencer, F.Stone *J.Chem Soc.Dalton Trans.*
(1978) 1839.
- ⁵⁸ F.Hartley „*The Chemistry of Platinum and Palladium*“ Applied Science Publishers,
London (1973).
- ⁵⁹ E.Eliel, S.Wilen „*Stereochemistry of Organic Compounds*“ Wiley Interscience, New-York
(1994)
- ⁶⁰ K.Szabo *Chem. Eur. J.* **6** No.13 (2000) 4413
- ⁶¹ H.Trinh; Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1980).
- ⁶² T.Ito, Y.Kindaichi, Y.Takami *Chemistry and Industry* **19** Januar (1980) 83
- ⁶³ A.Dedieu *Chem.Rev.* **100**(2000) 543
- ⁶⁴ (a)V.Branchadell, M.Moreno-Manas, F.Pajuelo, R.Pleixats *Organometallics* **18** (1999)
4934.
(b)F.Delbecq, C.Lapouge *Organometallics* **19** (2000) 2716.
- ⁶⁵ N.Solin, S.Narayan, K.J.Szabo *Org. Lett.* **3** No.6 (2001) 909.
- ⁶⁶ N.Solin, S.Narayan, K.J.Szabo *J.Org.Chem.* **66** (2001) 1686.
- ⁶⁷ J.Albers Diplomarbeit Universität Heidelberg (1998).
- ⁶⁸ (a) M.Kollmar, B.Goldfuss, M.Regglin, F.Rominger, G.Helmchen *Chem.Eur. J.* **7** No.22
(2001) 4913
(b) J.Vazquez, B.Goldfuss, G.Helmchen *J.Organomet.Chem.* **641** (2001) 67.
(c) J.Sprinz, M.Kiefer, G.Helmchen, M.Regglin, G.Huttner, O.Walter, L.Zsolnai
Tetrahedron Lett. **35** (1994) 1523-1526
- ⁶⁹ (a) R.van Haaren, K.Goubitz, J.Fraanje, G.van Strijdonck, H.Oevering, B.Coussens, J.Reek,
P.Kramer, P.van Leuween *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3363.

- (b) R.van Haaren, H.Oevering, B.Coussens, G.van Strijdonck, J.Reek, P.Kramer, P.van Leuween *Eur. J. Inorg. Chem.*(1999) 1237.
- ⁷⁰ P.Pregosin, R.Salzmann *Coord. Chem. Rev.* **155** (1996) 35.
- ⁷¹ R. Ahlrichs, M. Bar, H. Horn, C. Kölmel *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.
- ⁷² A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- ⁷³ C. Lee, W. Yang, R. G. Paar *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- ⁷⁴ A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5829.
- ⁷⁵ A. D. Becke *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- ⁷⁶ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.
- ⁷⁷ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 7406.
- ⁷⁸ A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2571.
- ⁷⁹ D. Andrae, U. Häussermann, D. Dolg, H. Stoll, H. Press *Theor. Chim. Acta* **77** (1990) 123.
- ⁸⁰ K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995) 283.
- ⁸¹ K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 652.
- ⁸² D. F Shriver ;, „*The Manipulation of Air-sensitive Compounds*“, McGraw-Hill, New York (1972) vol.1.
- ⁸³ *Organikum*; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990) 638.
- ⁸⁴ R.H.Blessing; *Acta Crystallogr. Sect. A* **51** (1994) 33.
- ⁸⁵ G.Scheldrick; SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- ⁸⁶ L.Zsolnai; XPLA, ZORTEP, Universität Heidelberg (1997).
- ⁸⁷ Y. Takahashi, T. S. Ito, S. Sakai, Y. Ishi; J. Chem. Soc., *Chem. Commun.* (1970) 1065.
- ⁸⁸ *Organikum*; Barth Verlag Heidelberg, Leipzig 20. Auflage (1996) 543.

- ⁸⁹ (a) B.Bogdanovic, M.Kroner, G.Wilke *Annalen* **699** (1966) 1
(b) R.Schunn, S.Ittel, M.Cushing *Inorg.Synth.* **28** (1990) 94
- ⁹⁰ G.Ohloff, H.Farnow, G.Schade *Chem. Ber.* **89** (1956) 1549
- ⁹¹ Y. Tatsuno, T. Yoshida; *Inorg. Synth.* **19** (1979) 220.
- ⁹² G.Wittig, H.Braun, H.J.Cristau *Liebigs Ann. Chem.* **751**, (1971) 17
- ⁹³ B.Henc, P.Jolly, R.Salz, G.Wilke, R.Benn, E.Hoffmann, R.Mynott, G.Schroth, K.Seevogel, J.Sekutowski, C.Krüger *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 425.
- ⁹⁴ W. A. Herrmann, W. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, W. Scherer; *J. Organomet. Chem.*, **461** (1993) 51.
- ⁹⁵ Y. Ducommun, L. Helm, G. Laurency, A. Merbach *Inorg. Chim. Acta* **158(1)** (1989), 3