

# Neuartige Phosphan-Liganden und ihre Palladium-Komplexe

Auf dem Weg zu Palladium-Kupfer-  
„Single Source Precursoren“

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Departments Chemie  
der Universität Hamburg

**vorgelegt von**  
**Michael Schmidt**

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
der Universität Hamburg

Hamburg 2011

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung sowie der Bereitstellung der dazu benötigten Möglichkeiten. Er gab mir die Freiheit in meiner Gestaltung der Forschung und hat mich durch anregende Diskussionen unterstützt.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen und Kolleginnen sowie den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit sowie deren Hilfs- und Diskussionsbereitschaft: Anne-Kathrin Baum, Matthias Böge, Katrin Brüggemann, Marina Büchert, Dr. Markus Dede, Alejandra Escibano, Nils Pagels, Enno Meyer, Anne Sachs, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Christoph Strohecker, Sabrina Trtica, Sebastian Tschersich, Dr. Christian Wittenburg, Anne Wolter und Elisabeth Ziemann sowie Sladjana Baljak, Dr. Christian Fowelin, Dr. Jan Holtmann, Dr. Peter Kitaev, Anna Lubinus, Dr. Sonja Schörshusen, Dr. Jörn Wochnowski und Dr. Daniela Zeysing. Sie haben immer für eine freundliche Arbeitsatmosphäre gesorgt; hervorheben möchte ich Frau Katrin Brüggemann als gute Seele des Arbeitskreises.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem ehemaligen Laborkollegen Dr. Christian Fowelin für die schöne Zeit im Labor, wo wir ausführliche Diskussionen sowohl im fachlichen Bereich als auch auf anderen Gebieten führten.

Für ihr Engagement bei den Arbeiten im Labor gilt mein herzlichster Dank den Forschungspraktikanten Mario von Deyn, Annette Wurl und Jessica Franke.

Allen Mitarbeitern der Serviceabteilungen in der Universität Hamburg danke ich für die hilfsbereite Zusammenarbeit. Insbesondere danke ich dem Leiter der NMR-Abteilung Herrn Dr. Erhard T. K. Haupt für die unermüdlichen Erklärungen und Hinweise. Für die Unterstützung bei der röntgenographischen Strukturanalyse sowie den Fachgesprächen möchte ich mich bei Prof. Dr. Ulrich Behrens bedanken.

Ein großer Dank gebührt auch meiner Familie insbesondere meinen Eltern Doris und Gerhard Schmidt, die mich stets unterstützt haben. Herzlichen Dank!

*Für meine Eltern*

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Dezember 2005 und April 2011 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

Gutachter

Prof. Dr. J. Heck

Prof. Dr. Marc H. Prosenc

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 12. Juli 2011

## Abkürzungsverzeichnis

|                            |  |
|----------------------------|--|
| CVD                        | chemical vapor deposition  |
| DC                         | Dünnschichtchromatographie   |
| DEPTQ                      | distortionless enhancement by polarization transfer including the detection of quaternary nuclei |
| DFT                        | density functional theory  |
| DMF                        | <i>N,N</i> -Dimethylformamid   |
| dppe                       | 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan  |
| EI                         | Elektronenstoß-Ionisation  |
| Et                         | Ethyl  |
| FAB                        | fast-atom bombardment  |
| HMBC                       | heteronuclear multiple bond correlation  |
| HSQC                       | heteronuclear single quantum coherence   |
| <i>i</i> Pr                | Isopropyl  |
| IR                         | Infrarot   |
| IUPAC                      | international union of pure and applied chemistry  |
| Me                         | Methyl   |
| MS                         | Massenspektrometrie  |
| nmp                        | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon  |
| NMR                        | nuclear magnetic resonance   |
| PE                         | Polyethylen  |
| Ph                         | Phenyl   |
| ppm                        | parts per million  |
| <i>R</i> -Werte            | Zuverlässigkeitsfaktoren (residuals)   |
| <i>R<sub>f</sub></i> -Wert | Retentionsfaktor (ratio of fronts)   |
| RT                         | Raumtemperatur   |
| <i>tert.</i>               | tertiär  |
| THF                        | Tetrahydrofuran  |
| UV                         | Ultraviolett   |

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>1 Einleitung</b> .....   | <b>1</b>   |
| 1.1 Wacker-Oxidation .....  | 1          |
| 1.2 CVD-Verfahren .....   | 5          |
| 1.3 Palladium-Kupfer-Verbindungen .....   | 7          |
| <b>2 Synthesestrategie</b> .....  | <b>10</b>  |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....  | <b>14</b>  |
| 3.1 Synthese der Enaminoketone .....  | 14         |
| 3.2 Darstellung von Diaryl- und Dialkylphosphanyl-amino-Derivaten .....                                       | 18         |
| 3.3 Dichloridopalladium(II)-Komplexe der Diarylphosphanyl-amino-Liganden .....                                | 31         |
| 3.4 Dichloridopalladium(II)-Komplexe der Dialkylphosphanyl-amino-Liganden .....                               | 48         |
| 3.5 Chloridomethylpalladium(II)-Komplexe des Diphenylphosphanyl-amino-Liganden.....                           | 57         |
| 3.6 Dibromidopalladium(II)-Komplexe der Diaryl- und Dialkylphosphanyl-amino-Liganden..                        | 61         |
| 3.7 Erste Versuche zur Darstellung von Palladium-Kupfer-Komplexen .....                                       | 75         |
| 3.8 Variation der Darstellung des Dichloridopalladium(II)-Komplexes <b>13</b> .....                           | 77         |
| 3.9 Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on.....                        | 81         |
| 3.10 Dihalegonidopalladium(II)-Komplexe mit (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethyl-                        | 88         |
| amino)pent-3-en-2-on-Liganden .....   | 88         |
| 3.11 Weitere Versuche zur Darstellung von Palladium-Kupfer-Komplexen .....                                    | 100        |
| <b>4 Zusammenfassung</b> .....  | <b>106</b> |
| <b>5 Summary</b> .....  | <b>108</b> |
| <b>6 Experimenteller Teil</b> .....   | <b>110</b> |
| 6.1 Methoden zur Charakterisierung.....   | 110        |
| 6.2 Synthesen und Charakterisierung der Enaminoketone .....   | 113        |
| 6.2.1 Darstellung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on ( <b>1</b> ) .....  | 113        |
| 6.2.2 Darstellung von (Z)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylhept-4-en-3-on ( <b>2</b> ) .....                        | 113        |
| 6.2.3 Darstellung von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on ( <b>3</b> ) .....                             | 114        |
| 6.3 Synthesen und Charakterisierung der Diarylphosphanyl-amino-Derivate .....                                 | 115        |
| 6.3.1 Darstellung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>4</b> ).....                       | 115        |
| 6.3.2 Charakterisierung von (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>5</b> ) .....          | 116        |
| 6.3.3 Darstellung von (Z)-1,1,1-Trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>6</b> ).....        | 117        |
| 6.3.4 Darstellung von Chlorbis(pentafluorphenyl)phosphan ( <b>7</b> ) .....                                   | 118        |
| 6.3.5 Darstellung von (Z)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>8</b> ) .....         | 118        |
| 6.4 Synthesen und Charakterisierung der Dialkylphosphanyl-amino-Derivate.....                                 | 120        |
| 6.4.1 Darstellung von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>9</b> ).....                    | 120        |
| 6.4.2 Darstellung von (Z)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>10</b> ) .....                      | 121        |
| 6.5 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Chlorido-Komplexe .....                                     | 122        |
| 6.5.1 Darstellung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>11</b> ) .....              | 122        |
| 6.5.2 Darstellung von Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) ( <b>12</b> ) .....                             | 123        |
| 6.5.3 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)-    | 123        |
| palladium(II) ( <b>13</b> ).....  | 123        |
| 6.5.4 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-     | 124        |
| on- $\kappa$ P)palladium(II) ( <b>15</b> ) .....  | 124        |
| 6.5.5 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-       | 125        |
| on- $\kappa$ P)palladium(II) ( <b>16</b> ) .....  | 125        |
| 6.5.6 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)- | 126        |
| palladium(II) ( <b>17</b> ).....  | 126        |

|  |            |
|--|------------|
| 6.5.7 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-1)-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) ( <b>18</b> ).....   | 127        |
| 6.5.8 Darstellung von Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) ( <b>19</b> ).....  | 129        |
| 6.5.9 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-3)-Chloridomethylbis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) ( <b>20</b> ).....  | 129        |
| <b>6.6 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Bromido-Komplexe.....</b>   | <b>130</b> |
| 6.6.1 Darstellung von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>21</b> ) .....  | 130        |
| 6.6.2 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) ( <b>22</b> ).....   | 131        |
| 6.6.3 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) ( <b>23</b> ).....  | 132        |
| 6.6.4 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) ( <b>24</b> ).....  | 134        |
| <b>6.7 Synthesen und Charakterisierung der ((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino-Derivate</b><br>.....  | <b>135</b> |
| 6.7.1 Darstellung von ( <i>Z</i> )-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>25</b> ) .....  | 135        |
| 6.7.2 Darstellung von ( <i>Z</i> )-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>26</b> ) .....  | 135        |
| 6.7.3 Darstellung von ( <i>Z</i> )-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>27</b> ) .....   | 137        |
| <b>6.8 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Chlorido-Komplexe mit</b><br><b>Oxyphosphanylgruppen (Phosphinit)</b> .....   | <b>138</b> |
| 6.8.1 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>28</b> ).....  | 138        |
| 6.8.2 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-2)-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ).....                                      | 139        |
| 6.8.3 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-1)-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>30</b> ).....                                   | 140        |
| 6.8.4 Darstellung von ( <i>SP</i> -4-2)- ( <b>31</b> ) und ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>32</b> ) ..... | 141        |
| <b>6.9 Sonstige Synthesen und Charakterisierung .....</b>  | <b>142</b> |
| 6.9.1 Darstellung von ( <i>Z</i> )-4-(2'-Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>33</b> ) .....   | 142        |
| 6.9.2 Darstellung von Kupfer(II)-acetylacetonat ( <b>34</b> ).....   | 143        |
| <b>7 Literatur.....</b>  | <b>145</b> |
| <b>8 Anhang .....</b>  | <b>I</b>   |
| <b>9 Gefahrstoffe.....</b>   | <b>XXI</b> |

## Abbildungsverzeichnis

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Katalysezyklus des Wacker-Verfahrens .....   | 3  |
| 2  | Darstellung der wichtigsten Reaktionsschritte beim CVD-Verfahren .....   | 6  |
| 3  | Struktur von <i>trans</i> -[Pd <sub>2</sub> (CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-3) <sub>2</sub> ] $\cdot$ [Cu(tfacac) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> als zweidimensionales Netzwerk.....                   | 7  |
| 4  | Molekülstruktur des dreikernigen Komplexes CuPd <sub>2</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> .....  | 8  |
| 5  | Beispiel für die Struktur des makrocyclischen Kations.....   | 9  |
| 6  | Verknüpfung eines Palladium(II)- mit einem Kupfer(II)-Precursor .....  | 11 |
| 7  | Struktur des Komplexes <i>trans</i> -[Mo(CO) <sub>5</sub> (Ph <sub>2</sub> PNHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -O)] <sub>2</sub> M .....   | 11 |
| 8  | Struktur des Zirconium-Platin-Komplexes mit Phosphinoamiden nach <i>Nagashima</i> et al..  | 12 |
| 9  | Berechnete Struktur eines optimierten Palladium-Kupfer-Komplexes .....   | 13 |
| 10 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-Aminopent-3-en-2-on ( <b>1</b> ).....   | 15 |
| 11 | Molekülstruktur von ( <i>Z</i> )-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on ( <b>2</b> ).....   | 16 |
| 12 | Molekülstruktur von ( <i>Z</i> )-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on ( <b>3</b> ).....  | 17 |
| 13 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) von <b>4</b> und seinen Nebenprodukten.....  | 19 |
| 14 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>4</b> ).....   | 21 |
| 15 | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>4</b> ) .....   | 21 |
| 16 | Molekülstruktur von ( <i>Z</i> )- <i>P</i> -Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>5</b> ) .....   | 22 |
| 17 | Ausschnitte aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) des Kristalls ( <b>4</b> und <b>5</b> ) .....  | 23 |
| 18 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>8</b> ) .....   | 25 |
| 19 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>9</b> ) .....   | 27 |
| 20 | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>9</b> ).....   | 27 |
| 21 | Ausschnitt der Isopropylgruppen aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von <b>9</b> ....  | 28 |
| 22 | Vergrößerung des Signals für das am Stickstoffatom gebundene Proton (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz) von <b>13</b> .....  | 33 |
| 23 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>13</b> ) .....         | 34 |
| 24 | <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum (DEPTQ, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>13</b> ) ..... | 34 |
| 25 | Der Ausschnitt aus dem <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100 MHz) zeigt die aromatischen Kohlenstoff-Kerne der Verbindung <b>13</b> . .....                                  | 35 |
| 26 | Konfigurationsisomerie in Abhängigkeit vom Tolman-Winkel $\theta$ .....  | 36 |



|  |    |
|--|----|
| 27 Infrarot-Spektrum des fernen Bereichs von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>13</b> ) .....  | 37 |
| 28 Molekülstruktur von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>13</b> ) .....  | 37 |
| 29 <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>13</b> ) .....                              | 39 |
| 30 Molekülstruktur von [μ-ClPd(PPh <sub>2</sub> OH)(PPh <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ( <b>14</b> ) .....  | 39 |
| 31 <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>15</b> ) .....   | 42 |
| 32 <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>15</b> ) .....                      | 42 |
| 33 <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>15</b> ) .....                             | 44 |
| 34 Molekülstruktur von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>15</b> ) .....   | 44 |
| 35 <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) der Verbindung ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>16</b> ) und Nebenprodukten .....                   | 47 |
| 36 <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) der Verbindung ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>16</b> ) und Nebenprodukten ..... | 47 |
| 37 Ausschnitte aus dem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz) von <b>17</b> .....   | 49 |
| 38 <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>17</b> ) .....   | 50 |
| 39 <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum (DEPTQ, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>17</b> ) .....                                     | 50 |
| 40 Ausschnitt aus dem <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100 MHz) von <b>17</b> .....   | 51 |
| 41 Molekülstruktur von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>17</b> ) .....   | 52 |
| 42 <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>18</b> ) .....   | 54 |
| 43 <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>18</b> ) .....                                      | 54 |
| 44 Molekülstruktur von ( <i>SP-4-1</i> )-Dichloridobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>18</b> ) .....   | 56 |
| 45 <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP-4-3</i> )-Chloridomethylbis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>20</b> ) .....  | 59 |
| 46 <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP-4-3</i> )-Chloridomethylbis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>20</b> ) .....  | 59 |

|    |  |    |
|----|--|----|
| 47 | Molekülstruktur von ( <i>SP</i> -4-3)-Chloridomethylbis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>20</b> ).....  | 60 |
| 48 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>22</b> ) .....                                    | 63 |
| 49 | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>22</b> ).....            | 63 |
| 50 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>22</b> ) .....                  | 65 |
| 51 | Molekülstruktur von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>20</b> ) .....  | 65 |
| 52 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) der Mischung von <b>17</b> und <b>23</b> .....   | 67 |
| 53 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>23</b> ) .....                   | 68 |
| 54 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>23</b> ) ..... | 68 |
| 55 | Molekülstruktur von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>23</b> ).....  | 69 |
| 56 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>24</b> ) .....                                     | 71 |
| 57 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>24</b> ) .....                   | 71 |
| 58 | <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 162 MHz) der Mischung aus <b>18</b> und <b>24</b> .....   | 72 |
| 59 | Molekülstruktur von ( <i>SP</i> -4-1)-Dibromidobis(( <i>Z</i> )-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>24</b> ) .....   | 73 |
| 60 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>SP</i> -4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>28</b> ).....   | 79 |
| 61 | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>SP</i> -4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>28</b> ) .....   | 79 |
| 62 | Molekülstruktur von ( <i>SP</i> -4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa$ <i>P</i> )palladium(II) ( <b>28</b> ).....   | 80 |
| 63 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>25</b> ) .....  | 82 |
| 64 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>26</b> ) .....  | 83 |
| 65 | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>26</b> ) .....   | 83 |
| 66 | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) von ( <i>Z</i> )-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>27</b> ).....  | 86 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 67 | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ, $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (Z)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>27</b> ).....   | 86  |
| 68 | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) der Zersetzungsprodukte aus der Säulenchromatographie von <b>27</b> .....   | 87  |
| 69 | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ) .....  | 89  |
| 70 | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ, $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ).....  | 89  |
| 71 | Infrarot-Spektrum des fernen Bereichs von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ) .....  | 91  |
| 72 | Molekülstruktur von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ) .....  | 91  |
| 73 | Vergrößerung des Protonensignals der Position 2' im $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) der Palladium-Komplexe <b>29</b> (rechts) und <b>30</b> (links) .....   | 93  |
| 74 | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>30</b> ) .....   | 94  |
| 75 | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ, $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>30</b> ).....                                     | 94  |
| 76 | Molekülstruktur von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>30</b> ) .....   | 95  |
| 77 | Ausschnitt aus dem $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Gemisches aus (SP-4-1)- ( <b>32</b> ) bzw. (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>31</b> ) ..... | 96  |
| 78 | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Gemisches aus (SP-4-1)- ( <b>32</b> ) bzw. (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>31</b> ) .....                    | 97  |
| 79 | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) des Gemisches aus (SP-4-1)- ( <b>32</b> ) bzw. (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>31</b> ) .....   | 97  |
| 80 | Molekülstruktur von (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>31</b> ) .....   | 99  |
| 81 | Molekülstruktur des polynuklearen Palladium-Kupfer-Komplexes (links) sowie ein Ausschnitt der Kupfer-Tetramer-Einheit (rechts).....   | 101 |
| 82 | Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ nach Kilbourn und Dunitz.....   | 102 |
| 83 | Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPEt}_3)_4]$ und $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{nmp})_3(\text{OH}_2\cdots\text{nmp})]$ .....   | 102 |
| 84 | Molekülstruktur von (SP-4-2)-Dichloridobis(chlordiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II)....   | 103 |
| 85 | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>33</b> ) .....  | 105 |
| 86 | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ, $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>33</b> ).....  | 105 |

## Schemaverzeichnis

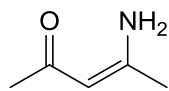
|    |  |     |
|----|--|-----|
| 1  | Reaktionen für die katalytische Umsetzung bei der Wacker-Oxidation .....   | 2   |
| 2  | Darstellung von Decan-2-on unter den Reaktionsbedingungen der Wacker-Oxidation .....   | 4   |
| 3  | Darstellung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on ( <b>1</b> ) .....   | 15  |
| 4  | Darstellung von (Z)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on ( <b>2</b> ) .....   | 16  |
| 5  | Darstellung von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on ( <b>3</b> ) .....  | 17  |
| 6  | Allgemeine Darstellung der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen .....   | 18  |
| 7  | Darstellung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>11</b> ) .....   | 31  |
| 8  | Darstellung von Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) ( <b>12</b> ) .....  | 31  |
| 9  | Allgemeine Darstellung der Komplexe (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diorganylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) .....  | 32  |
| 10 | Bildung von $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$ .....   | 40  |
| 11 | Hydrolyse des Palladium-Komplexes <b>13</b> .....  | 40  |
| 12 | Darstellung von Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) ( <b>19</b> ) .....   | 57  |
| 13 | Darstellung von (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>20</b> ) .....  | 57  |
| 14 | Darstellung von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>21</b> ) .....  | 61  |
| 15 | Allgemeine Darstellung der (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diorganylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) .....  | 61  |
| 16 | Gleichgewichtsreaktion in den NMR-Experimenten .....   | 72  |
| 17 | Wechselwirkung zwischen dem Alkalimetall und dem <i>trans</i> -Palladium(II)-Komplex .....   | 75  |
| 18 | Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem <i>trans</i> -Palladium(II)-Komplex .....  | 75  |
| 19 | Reaktion von $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ mit (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>4</b> ) .....   | 77  |
| 20 | Darstellung von (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>25</b> ) .....   | 81  |
| 21 | Allgemeine Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on .....   | 81  |
| 22 | Darstellung von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>29</b> ) .....  | 88  |
| 23 | Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>30</b> ) .....   | 93  |
| 24 | Darstellung von (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>31</b> ) und (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) ( <b>32</b> ) ..... | 96  |
| 25 | Umsetzung von <b>29</b> mit Kupfer(II)-Verbindungen .....  | 100 |
| 26 | Darstellung von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>33</b> ) .....   | 104 |

## Tabellenverzeichnis

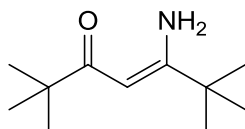
|    |   |      |
|----|---|------|
| 1  | Ausgewählte NMR-Signale der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen .....   | 29   |
| 2  | <sup>1</sup> H-NMR-Daten der Palladium-Komplexe <b>13</b> und <b>15</b> .....   | 41   |
| 3  | Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe <b>13</b> und <b>15</b> .....   | 45   |
| 4  | Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Daten zwischen dem Liganden (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on ( <b>9</b> ) und dessen Komplex (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>17</b> ) .....                     | 49   |
| 5  | Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Daten zwischen dem Liganden (Z)-4-((Diethylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on ( <b>10</b> ) und dessen Komplex (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>18</b> ) .....                            | 53   |
| 6  | <sup>31</sup> P-NMR-Verschiebungen der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Liganden und deren trans-Dichloridopalladium(II)-Komplexe .....   | 55   |
| 7  | Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe <b>17</b> und <b>18</b> .....   | 56   |
| 8  | Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Daten zwischen den Komplexen (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>13</b> ) und (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>22</b> ) ..     | 62   |
| 9  | Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe <b>13</b> und <b>22</b> .....   | 66   |
| 10 | Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe <b>23</b> und <b>24</b> .....   | 74   |
| 11 | Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Daten zwischen dem Liganden (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on ( <b>26</b> ) und dessen Komplex (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>29</b> ) ..... | 90   |
| 12 | Kristallographische Daten für (Z)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylhept-4-en-3-on ( <b>2</b> ) .....  | I    |
| 13 | Kristallographische Daten für (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on ( <b>3</b> ) .....   | II   |
| 14 | Kristallographische Daten für (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on ( <b>5</b> ) .....  | III  |
| 15 | Kristallographische Daten für Dichlorido(η <sup>4</sup> -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>11</b> ) .....   | IV   |
| 16 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>13</b> ) .....  | V    |
| 17 | Kristallographische Daten für [μ-ClPd(PPh <sub>2</sub> OH)(PPh <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ( <b>14</b> ) .....  | VI   |
| 18 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>15</b> ) .....  | VII  |
| 19 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>17</b> ) .....   | VIII |
| 20 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>18</b> ) .....   | IX   |
| 21 | Kristallographische Daten für (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>20</b> ) .....  | X    |
| 22 | Kristallographische Daten für Dibromido(η <sup>4</sup> -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) ( <b>21</b> ) .....  | XI   |

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 23 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>22</b> ).....                   | XII   |
| 24 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>23</b> ) .....               | XIII  |
| 25 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>24</b> ).....                    | XIV   |
| 26 | Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan-κP)-palladium(II) ( <b>28</b> ) .....  | XV    |
| 27 | Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>29</b> ) .....    | XVI   |
| 28 | Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>30</b> ) ..... | XVII  |
| 29 | Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) ( <b>31</b> ) .....     | XVIII |
| 30 | Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis(chlordiphenylphosphan-κP)-palladium(II).....   | XIX   |
| 31 | Kristallographische Daten für <i>trans</i> -Di(μ-bromido)dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)dipalladium(II).....             | XX    |

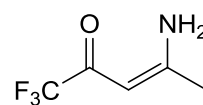
# Molekülstrukturverzeichnis



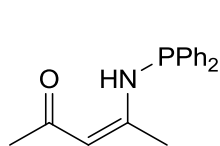
**1**



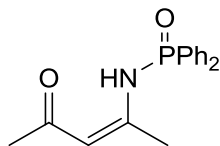
**2**



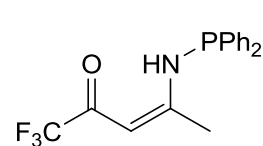
**3**



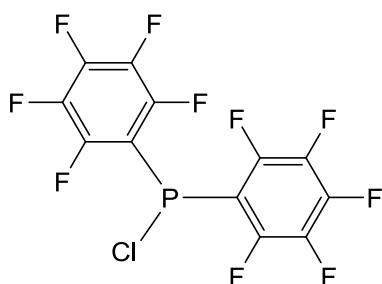
**4**



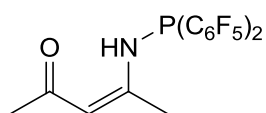
**5**



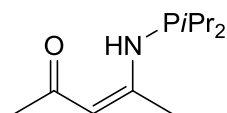
**6**



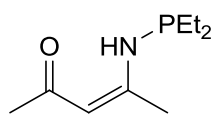
**7**



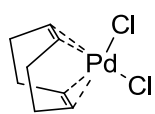
**8**



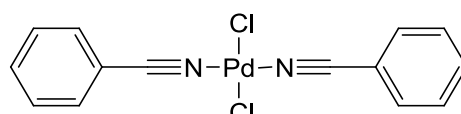
**9**



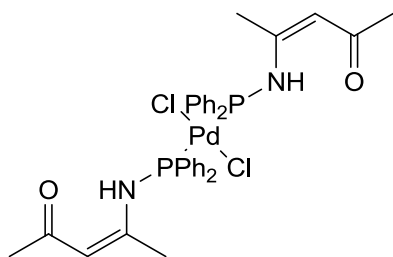
**10**



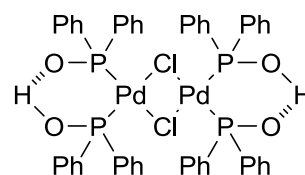
**11**



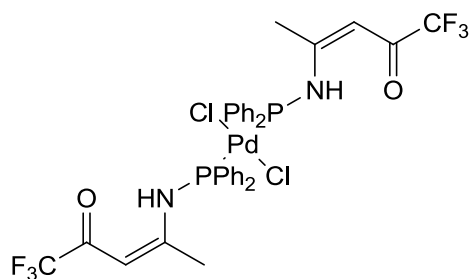
**12**



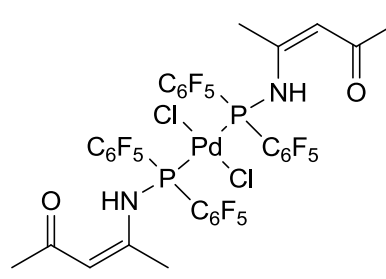
**13**



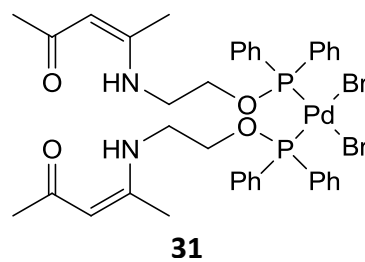
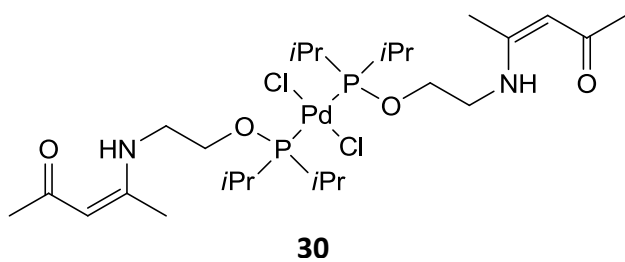
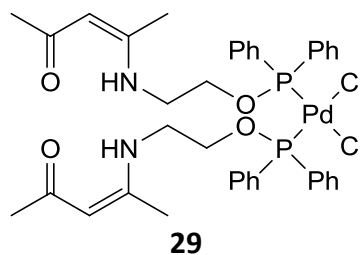
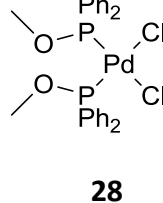
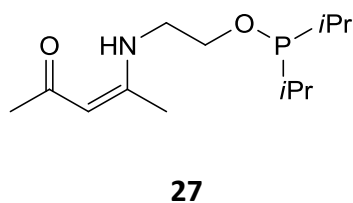
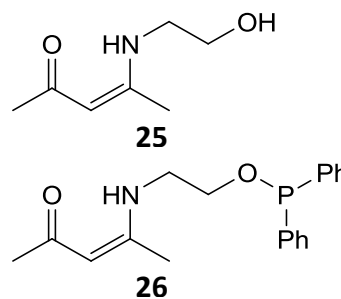
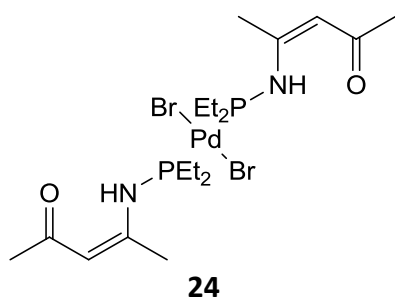
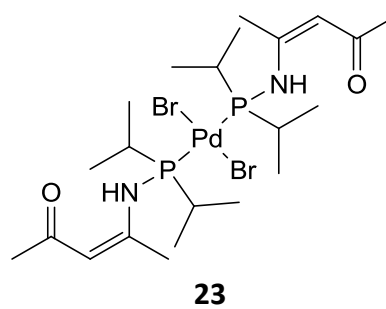
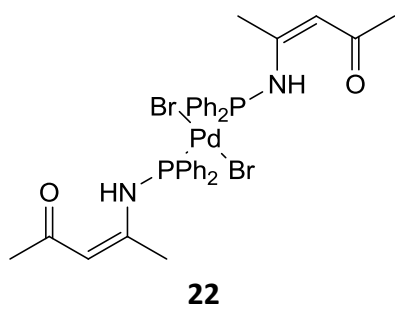
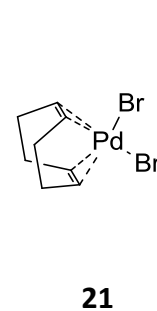
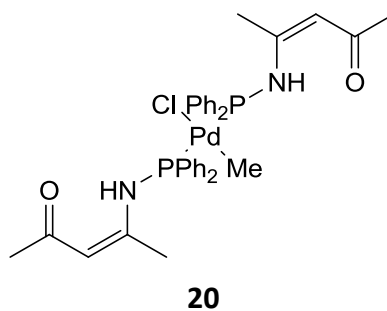
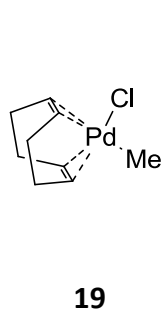
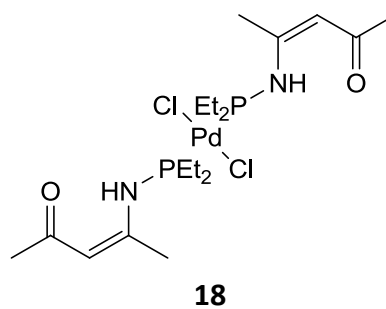
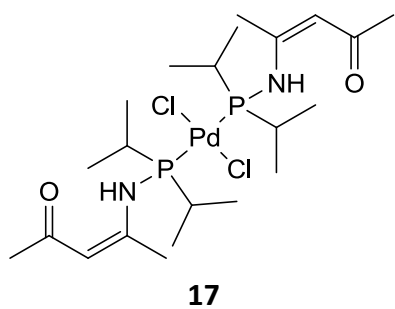
**14**



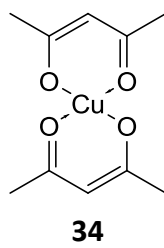
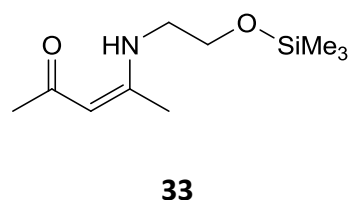
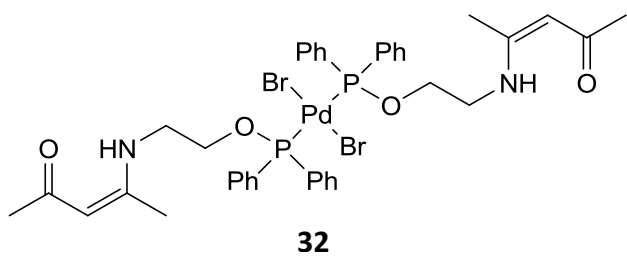
**15**



**16**







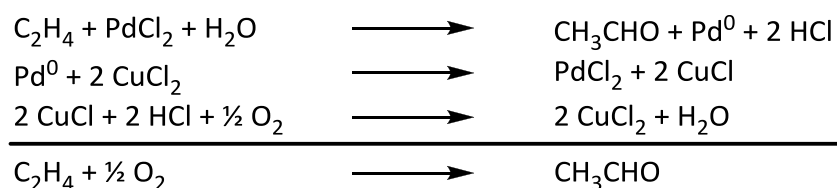


# 1 Einleitung

In der chemischen Industrie ist die Entwicklung von Katalysatoren von größter Bedeutung und in fast allen großtechnischen Prozessen kommen diese zum Einsatz. Zu den bekanntesten Verfahren wie der Ammoniaksynthese oder Schwefelsäureherstellung gehört auch die Wackeroxidation. Diese ist ein Beispiel für Palladium-katalysierte Reaktionen, welche in der Chemie eine wichtige Rolle spielen. Dieses zeigt auch die Vergabe des Nobelpreises 2010 an *Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki* für „palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis“. Bei der Wacker-Oxidation handelt es sich um eine homogene Katalyse zur Bildung von Acetaldehyd, die aber auch in der organischen Synthese zur Darstellung von Methylketonen genutzt wird. Die Gewinnung solcher Verbindungen durch eine heterogene Reaktionsführung würde ohne Einsatz eines Lösungsmittels auskommen und böte damit eine Möglichkeit der Darstellung im Hinblick auf „green chemistry“. In der Arbeitsgruppe von *J. Heck* wurden dazu erste Experimente durchgeführt, in denen reaktive Metallzentren mit Hilfe des CVD-Verfahrens und spezieller Technik auf die Oberfläche in Kapillaren aufgebracht wurden.<sup>[1,2]</sup> In Kontakt mit Ethen lieferten diese in einer Reaktion verschiedene organische Verbindungen; darunter Methylketone unterschiedlicher Länge.<sup>[3]</sup>

## 1.1 Wacker-Oxidation

Der von den Firmen Wacker und Hoechst in den Jahren 1957-1959<sup>[4]</sup> entwickelte Prozess der partiellen Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd mittels eines Palladium-Katalysators ist eines der erfolgreichsten Verfahren der chemischen Industrie nach dem 2. Weltkrieg. Die Bildung von Acetaldehyd durch Einleitung von Ethen in eine wässrige Palladiumchlorid-Lösung wurde schon 1894 von *F. C. Phillips* beschrieben.<sup>[5,6]</sup> Eine analoge Reaktion wurde auch bei der Hydrolyse des Zeise-Salzes  $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$  von *J. S. Anderson* im Jahre 1934 beobachtet.<sup>[7]</sup> Später lieferte *J. Chatt* ein Modell für die Bindung des Ethen-Liganden im Zeise-Salz sowie seinen Einfluss bei der Dissoziation in wässrigen Lösungen.<sup>[8,9]</sup> Die für die Wacker-Oxidation wichtige Reoxidation des Palladiums wurde erstmals von *Smidt et al.* beschrieben,<sup>[10]</sup> wodurch erst eine Reaktionsführung als Katalyse (Schema 1) ermöglicht wurde.<sup>[11]</sup>



Schema 1: Reaktionen für die katalytische Umsetzung bei der Wacker-Oxidation

Der in Abbildung 1 vorgeschlagene Katalysezyklus ergibt sich aus verschiedenen Markierungsexperimenten und kinetischen Studien. Er beginnt nach der *in situ*-Bildung des Tetrachloridopalladat(II)-Komplexes mit der Substitution zweier Chlorido-Liganden durch ein Ethen- sowie einem Wasser-Molekül (**a**). Auf den  $\eta^2$ -koordinierten Ethen-Liganden des Palladium-Komplexes erfolgt ein nucleophiler Angriff von Wasser, welcher entweder intermolekular (**b**) oder intramolekular (**b'**) stattfinden kann. Aus dem  $\beta$ -Hydroxyethyl-Komplex tritt nach der Abspaltung eines Chlorido-Liganden (**c**) die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (**d**) ein und es entsteht der  $\alpha$ -Hydroxyethyl-Komplex durch Insertion des Olefins in die Palladium-Wasserstoff-Bindung (**e**). Durch die reduktive Eliminierung (**f**) dieses Komplexes wird Acetaldehyd unter Bildung von Palladium(0) und Chlorwasserstoff erhalten. Die oxidative Regeneration des Palladium-Katalysators erfolgt im letzten Schritt durch den Co-Katalysator Kupfer(II), der in einem eigenen Zyklus durch Sauerstoff reoxidiert wird (**g**).

Die erste mechanistische Beschreibung der Wacker-Oxidation aufgrund von kinetischen Studien wurde 1979 von *Bäckvall et al.* veröffentlicht.<sup>[12]</sup> In heutiger Zeit konnten vor allem durch theoretische Untersuchungen die bei der Wacker-Oxidation konkurrierenden Reaktionen aufgetrennt und die Geschwindigkeitsgesetze richtig beschrieben werden. Des Weiteren können durch die gewählten Bedingungen unterschiedliche Produkte erhalten werden. Die Geschwindigkeitsgesetze sowie die Produktverteilung hängen hauptsächlich von der Chlorid- sowie der Co-Katalysator-Konzentrationen ab und führen somit zu vier verschiedenen Reaktionsbedingungen.<sup>[13]</sup> Einen guten Überblick über die wichtigsten Arbeiten zur Aufklärung dieses komplexen Mechanismus liefert dabei ein Artikel von *J. A. Keith und P. M. Henry* aus dem Jahre 2009.<sup>[14]</sup>

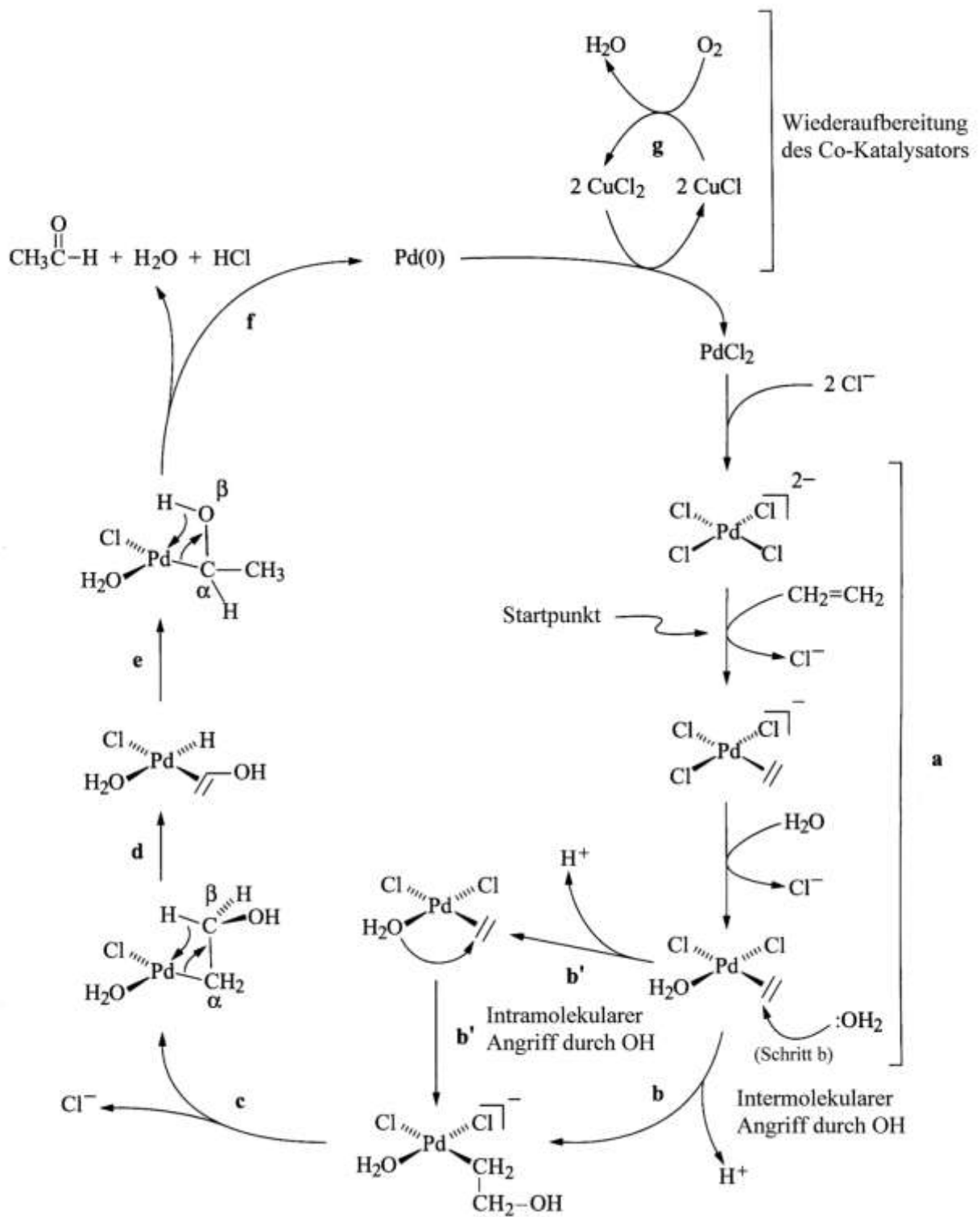
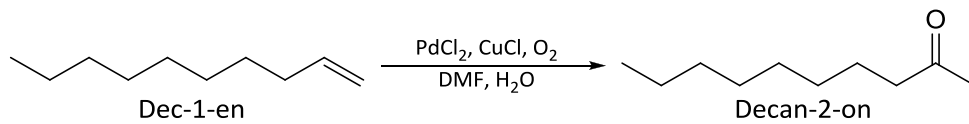


Abbildung 1: Katalysezyklus des Wacker-Verfahrens<sup>[15]</sup>

Die homogene Katalyse findet aber nicht nur Anwendung im großtechnischen Prozess zur Gewinnung von Acetaldehyd. Die Verwendung der Palladium-katalysierten Reaktion unter den Bedingungen der Wacker-Oxidation ist auch wichtig bei der organischen Synthese und wird meist als Wacker-Reaktion bezeichnet.<sup>[16]</sup> Zum Einsatz kommt diese daher auch bei der Umsetzung von terminalen Olefinen zu Methylketonen.<sup>[17-19]</sup> Dieses zeigt zum Beispiel die Darstellung von Decan-2-on aus Dec-1-en nach *Tsuji et al.* (Schema 2).<sup>[20]</sup>



Schema 2: Darstellung von Decan-2-on unter den Reaktionsbedingungen der Wacker-Oxidation<sup>[20]</sup>

## 1.2 CVD-Verfahren

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist ein Beschichtungsverfahren, in dem Verbindungen, die durch die Gasphase zu einer Substratoberfläche transportiert werden, an dieser durch chemische Reaktion umgewandelt werden und deren Zersetzungsprodukte als dünne Schichten wachsen.<sup>[21]</sup> Dieses Verfahren liefert nicht nur Schichten in reproduzierbarer Weise, sondern bildet auch gleichmäßige Oberflächen aus, deren Reinheit, Zusammensetzung und Dicke sowie Morphologie gesteuert werden können. Als chemische Komponente werden sogenannte Precursoren verwendet. Diese sind Verbindungen, deren Moleküle die abzuscheidenden Elemente teilweise oder vollständig beinhalten. Die klassischen CVD-Precursoren bestehen aus binären Elementhalogeniden oder -hydriden und lassen nur geringe Variationsmöglichkeiten zu. Des Weiteren sind diese Verbindungen meistens kinetisch stabil und benötigen daher hohe Prozesstemperaturen. Auch muss zum parallelen Aufbringen verschiedener Elemente häufig eine Mehrkomponentenstrategie verfolgt werden.

Das moderne CVD-Verfahren verwendet dagegen häufig organometallische Verbindungen als Precursoren, die eine Vielzahl von Vorteilen bringen. Diese Verbindungen können maßgeschneidert synthetisiert werden, wobei eine große strukturelle und stoffliche Vielfalt möglich ist. Es lassen sich kinetisch labile Moleküle herstellen, die auf Grund niedriger Aktivierungsenergien schon bei geringen Temperaturen zersetzt werden können und somit Prozessbedingungen ermöglichen, die das Substrat schonen. Durch geeignete Modifikationen der organometallischen Verbindungen lassen sich bestimmte Eigenschaften des Precursors steuern. Damit lässt sich die Flüchtigkeit oder auch die thermische Robustheit beeinflussen, so dass verschiedene Konzentrationen des Precursors in der Gasphase durch die Variation des Dampfdruckes bzw. unterschiedliche Zersetzungstemperaturen erreicht werden. Mit diesem Verfahren kann der Einbau aller gewünschten Elemente in die Schicht mit einer Einkomponentenstrategie erfolgen, bei der nur ein einziges Molekül als sogenannter „Single Source Precursor“ synthetisiert wird. Durch Verwendung von nur einem Precursormolekül wird die Einstellung eines konstanten Konzentrationsverhältnisses der einzelnen Komponenten in der Gasphase eingespart und die Optimierung kann auf das Design der organometallischen Verbindung gelegt werden.

Die beim CVD-Verfahren mit organometallischen Precursoren ablaufenden Reaktionsschritte sind in Abbildung 2 aufgezeigt. Die Organometall-Verbindung besteht dabei aus dem Metallzentrum, welches auf der Substrat-Oberfläche die Schicht bildet, und den Liganden, die für die thermische Stabilität, die kinetische Labilität sowie für die Flüchtigkeit der Verbindung individuell entwickelt werden.

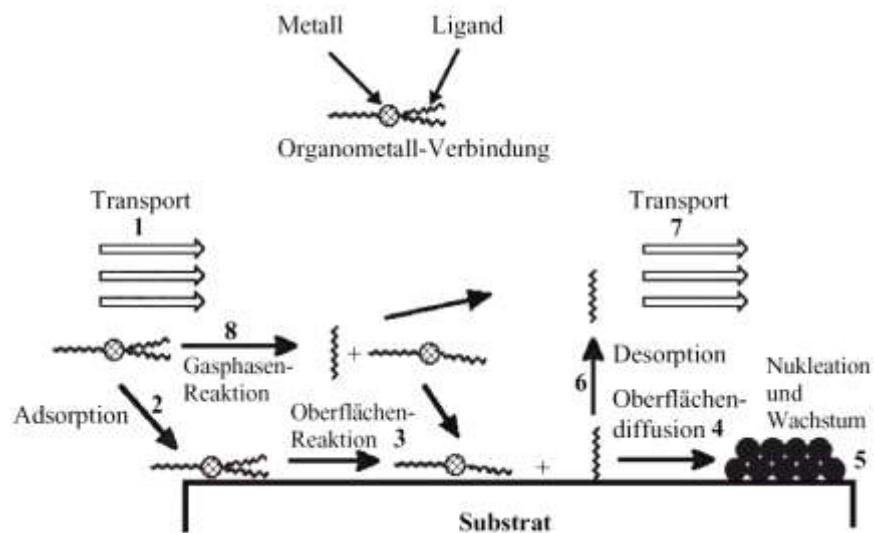


Abbildung 2: Darstellung der wichtigsten Reaktionsschritte beim CVD-Verfahren<sup>[22]</sup>

Nach dem Verdampfen der Organometall-Verbindung in einem Reaktor wird diese zu dem Substrat transportiert (1). Dort kommt es zu einer Adsorption des Moleküls auf der Oberfläche (2) und die Liganden werden durch Reaktionen vom Metallzentrum abgetrennt (3). Die Entfernung der Liganden vom Substrat erfolgt durch Desorption (6), woraufhin diese wieder in die Gasphase gelangen und aus dem Reaktionsraum abtransportiert werden (7). Die adsorbierten Produkte unterliegen einer Oberflächendiffusion (4) um einen stabilen Kern zu bilden, an welchem das nachfolgende Schichtwachstum der weiteren Metallatome stattfindet (5). Unter bestimmten Umständen kann auch eine Gasphasen-Reaktion erfolgen, bei der die Abspaltung der Liganden nicht auf der Substratoberfläche beginnt (8). Die vollständige Zersetzung des Precursors in der Gasphase ist in der Regel unerwünscht, da dieses nicht zu einer homogenen Aufwachsung der Schicht führt. Die genauen Einzelheiten der Oberflächenreaktion lassen sich nicht im Allgemeinen beschreiben, da sie von verschiedenen Faktoren abhängig sind. Dazu zählen neben dem Precursor, der Oberfläche und der Temperatur auch andere Abscheidungsbedingungen, wie zum Beispiel das Vorhandensein eines Reaktandgases.



### 1.3 Palladium-Kupfer-Verbindungen

In der Literatur sind verschiedene Palladium-Kupfer-Verbindungen bekannt. So berichten A. Mayr *et al.* von Palladium-Kupfer-Komplexen mit Cyanoisocyanoarenen<sup>[23]</sup> sowie Pyridylphenylisocyaniden und Pyridylethynylphenylisocyaniden<sup>[24]</sup> als Liganden, die Koordinations-Polymere ausbilden. Der Ligand wird dabei zuerst mit Palladium(II)-iodid zum *trans*-Komplex umgesetzt, bevor die anschließende Reaktion mit Bis(1,1,1-trifluoracetylacetonato)kupfer(II)  $\text{Cu}(\text{tfacac})_2$  im Verhältnis 1:2 zum Palladium-Kupfer-Komplex führt. Die Koordination der beiden Metallzentren erfolgt dabei über unterschiedliche Donoratome. So wird Palladium über die Isocyanid-Gruppe und Kupfer über ein Stickstoffatom koordiniert. Als weiteres Beispiel wird von einem Palladium-Kupfer-Komplex mit dem Liganden 3-Isocyanopyridin ( $\text{CNC}_5\text{H}_4\text{N-3}$ ) berichtet. Dieser entsteht aus den Verbindungen *trans*-Diiodidobis(3-isocyanopyridin)palladium(II) und Bis(1,1,1-trifluoracetylacetonato)kupfer(II) und bildet ein zweidimensionales Netzwerk durch die Wechselwirkungen zwischen Kupfer und dem Pyridin-Stickstoff sowie Kupfer und dem Iodido-Liganden aus. Die Struktur ist in Abbildung 3 gezeigt, wobei zur besseren Übersicht die Dichlormethan-Moleküle entfernt und der Komplex  $\text{Cu}(\text{tfacac})_2$  als  $\text{CuO}_4$ -Einheit dargestellt wurden.

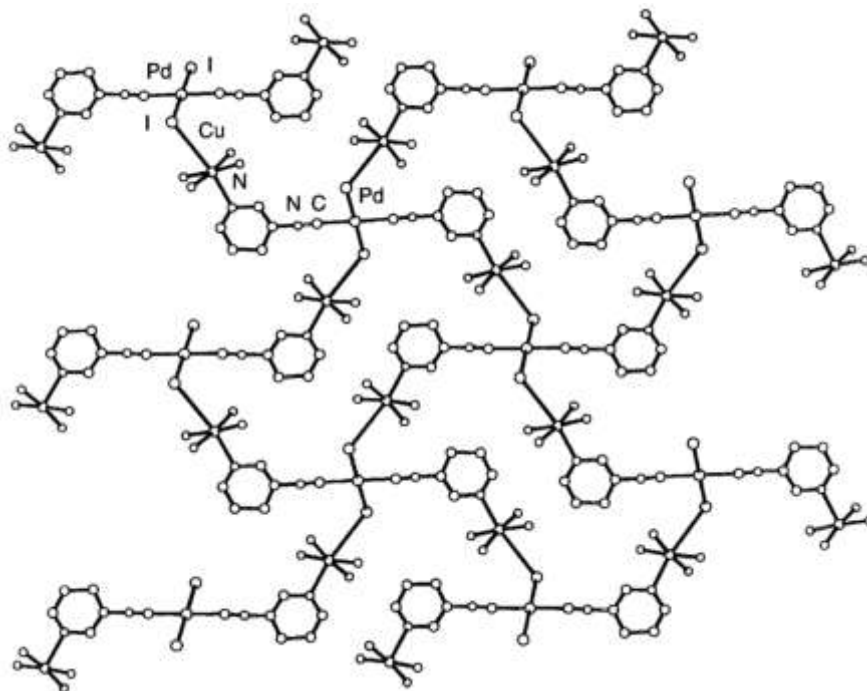


Abbildung 3: Struktur von *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{CNC}_5\text{H}_4\text{N-3})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{tfacac})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als zweidimensionales Netzwerk. Dichlormethan-Moleküle sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen und  $\text{Cu}(\text{tfacac})_2$  als  $\text{CuO}_4$ -Einheit gezeichnet worden.<sup>[24]</sup> (In der Abbildung wurde die Beschriftung der Isocyanid-Gruppe korrigiert.)

Natürlich existieren Palladium-Kupfer-Komplexe auch ohne polymere Strukturen als einzelne Moleküle. In einer Veröffentlichung von *R. W. Brandon und D. V. Claridge* wird ein solcher heterobimetallischer Komplex bestehend aus verbrückenden Acetato-Liganden beschrieben.<sup>[25]</sup> Diese wurden durch Erhitzen äquimolarer Mengen an Palladium(II)-acetat und Kupfer(II)-acetat in Essigsäure erhalten.

Dabei stellte sich aber heraus, dass hier die Stöchiometrie der Metallatome nicht 1:1 ist, sondern nur eine Mischung zwischen  $\text{CuPd}(\text{OOCCH}_3)_4$  und  $\text{CuPd}_2(\text{OOCCH}_3)_6$  vorliegt, da das Palladium(II)-acetat-Trimer  $\text{Pd}_3(\text{OOCCH}_3)_6$  nicht komplett von Kupfer(II)-acetat aufgebrochen wird. Durch geeignete Wahl der Stöchiometrie erhielten *N. Yu. Kozitsyna et al.* bei der Umsetzung des Palladium(II)-acetat-Trimers mit Kupfer(II)-acetat den dreikernigen Acetato-verbrückenden Komplex  $\text{CuPd}_2(\text{OOCCH}_3)_6$  (Abbildung 4).<sup>[26]</sup>

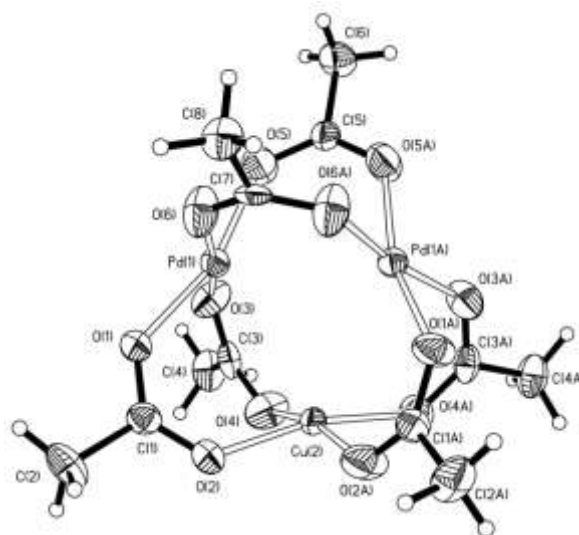


Abbildung 4: Molekülstruktur des dreikernigen Komplexes  $\text{CuPd}_2(\text{OOCCH}_3)_6$ <sup>[26]</sup>

Von Palladium-Kupfer-Verbindungen mit einem äquimolaren Verhältnis der Metallatome berichten *M. Higashijima et al.*<sup>[27]</sup> Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung des Komplexes (*SP-4-1*)-Dichloridobis(2-hydroxypyridin)palladium(II) mit Kupfer(II)-acetat durch Zusatz von 2-Hydroxypyridin zur Stabilisierung. Die quadratisch-planare Koordination des Palladium-Zentralatoms erfolgt über die Stickstoff-Donoratome dreier Oxypyridinato- sowie einem Chlorido-Liganden. Das Sauerstoff-Donoratom der Oxypyridinato-Liganden wird für die Komplexbildung des Kupfers benötigt, wobei einer dieser Liganden ein weiteres Kupfer verbrückend koordiniert und somit ein heterobimetallisches Dimer ausgebildet wird.

Auch existieren Palladium-Kupfer-Komplexe, die nur von einem einzigen Liganden koordiniert werden. So berichten *T. Panther* und *U. Behrens* in einer Publikation von der Synthese kationischer, heterodinuklearer Komplexe mit makrocyclischen Liganden vom *Robson*-Typ, deren Struktur in Abbildung 5 gezeigt wird.<sup>[28]</sup> Die Synthese erfolgte aus dem einkernigen Palladium-Komplex mit *N,N'*-Phenylen-bis(3-formyl-5-*tert.*-butyl-salicylaldimin) als Liganden und bildete den zweikernigen Komplex durch Umsetzung mit Kupfer(II)-perchlorat und Propylendiamin.

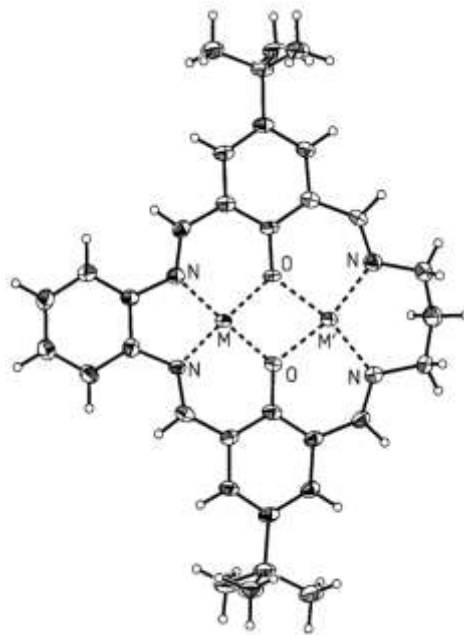


Abbildung 5: Beispiel für die Struktur des makrocyclischen Kations<sup>[28]</sup> (gezeigt ist hier der Komplex mit  $M = \text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $M' = \text{Co}^{\text{II}}$ ). Zur besseren Übersicht wurden die DMF-Moleküle und Perchlorat-Anionen entfernt.

Heterobimetallische Verbindungen bestehend aus einem Palladium und einem Kupfer müssen aber nicht immer durch große Strukturen erzeugt werden. Von einem anderen Typ der Palladium-Kupfer-Verbindungen berichten in einer Veröffentlichung *Cramer, Tolman et al.*<sup>[29]</sup> Dabei handelt es sich um Bis( $\mu$ -oxido)-Komplexe, die aus der Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdO}_2$  mit einem Kupfer(I)-Precursor gebildet werden. Diese können aber nur bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden, da sie thermisch sehr instabil sind und sich schnell zersetzen.

## 2 Synthesestrategie

In dieser Arbeit sollen Synthesen für „Single Source Precursoren“ aus Palladium und Kupfer entwickelt werden, um mit Hilfe des CVD-Verfahrens Schichten bestehend aus diesen Metallen auf eine Oberfläche zu bringen. Eine Möglichkeit der Erzeugung von Palladium-Kupfer-Legierungen ist die Verwendung von Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoracetylacetonato)-palladium(II) als Precursor bei einem Kupfer-Substrat, wodurch in einer Redoxreaktion eine Transmetallierung stattfindet. Nachteile dieses Verfahrens sind neben der Limitierung der Schichtdicke durch Diffusion die Ausbildung weiterer Kupfer-Beschichtungen an anderen Stellen durch das Entstehen von Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoracetylacetonato)kupfer(II).<sup>[30]</sup>

Kupfer-Precursoren bestehen dabei häufig aus Komplexen mit Acetylaceton-Derivaten wie ein Übersichtsartikel von *J. Rickerby und J. H. G. Steinke* zeigt.<sup>[31]</sup> Mit diesen Liganden gibt es eine Vielzahl von CVD-Precursoren, wobei Kupfer sowohl in der Oxidationsstufe +1 als auch +2 vorliegen kann. Bei der Abscheidung von metallischem Kupfer auf einer Oberfläche zeigen diese aber ein unterschiedliches Verhalten. Während bei Kupfer(I)-Verbindungen durch thermische Zersetzung eine Disproportionierung erfolgt, erfordern Kupfer(II)-Komplexe für den Reduktionsmechanismus ein Trägergas wie Wasserstoff. Eine für die Synthesestrategie wichtige Klasse an Kupfer(II)-Precursoren bilden die Schiff'schen Basen des Acetylacetons, aus dessen  $\beta$ -Enaminoketonen die  $\beta$ -Ketoiminato-Kupfer-Komplexe gebildet werden.

Für die Synthese einer Palladium-Kupfer-Verbindung als „Single Source Precursor“ wird noch ein geeigneter Palladium-Precursor benötigt. Wie schon oben beschrieben können dafür auch modifizierte Acetylacetonato-Liganden verwendet werden. Des Weiteren werden aber auch Organometall-Verbindungen wie Allylpalladium(II)-Komplexe sowie Dimethylpalladium(II)-Komplexe mit Phosphan-Liganden eingesetzt, die zum Teil thermisch sehr instabil sind.<sup>[32]</sup>

Die Darstellung des „Single Source Precursors“ sollte durch Verknüpfung zweier solcher Precursoren erfolgen, wobei darauf geachtet werden musste, dass die Koordination der Metalle möglichst selektiv stattfindet. Dazu wurden, wie oben erwähnt, für die Komplexbildung des Kupfers Enaminoketon-Liganden ausgewählt. Die Bildung solcher Komplexe ist in der Literatur schon lange bekannt und beschrieben worden.<sup>[33-36]</sup> Die Koordination des Palladiums sollte durch einen Phosphan-Liganden erfolgen, damit Palladium so stark gebunden wird, dass keine Komplexbildungsreaktion mit dem Enaminoketon-Liganden stattfindet. Zu diesem Zweck fiel die Wahl des Precursors auf ein Dimethylpalladium(II)-Komplex.<sup>[37]</sup>

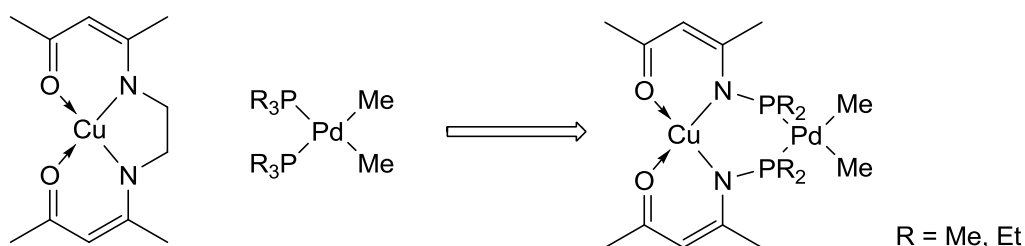


Abbildung 6: Verknüpfung eines Palladium(II)- mit einem Kupfer(II)-Precursor

Die Verwendung eines Enaminoketon-Liganden für die Komplexbildung des Kupfer(II)-Kations ermöglicht die Bindung weiterer funktioneller Gruppen über das Stickstoffatom, was die Liganden aus Acetylaceton nicht anbieten. Eine entsprechende Modifikation des Palladium(II)-Komplexes lässt sich über die Synthese der Phosphan-Liganden erreichen. So kann aus den in Abbildung 6 gezeigten Palladium(II)-<sup>[37]</sup> und Kupfer(II)-Precursor<sup>[38]</sup> ein Ligand entwickelt werden, der die beiden Metalle selektiv koordinieren kann.

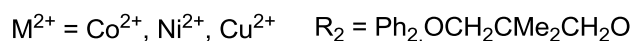
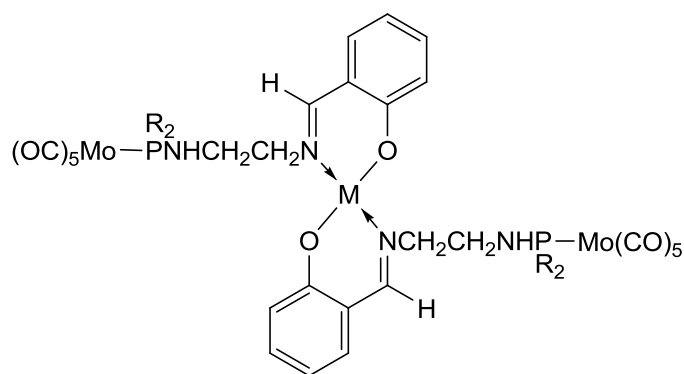


Abbildung 7: Struktur des Komplexes  $trans-[Mo(CO)_5(Ph_2PNHCH_2CH_2N=CHC_6H_4-o-O)]_2M^{[39]}$

In der Literatur sind Beispiele für die Entwicklung solcher Liganden für andere heterobimetallische Verbindungen bekannt. So berichten *Gray et al.* von Komplexen des Typs *trans*-[Mo(CO)<sub>5</sub>(Ph<sub>2</sub>PNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-O)]<sub>2</sub>M (Abbildung 7), bei den die Komplexbildung des Molybdäns über das Phosphor-Donoratom des Liganden erfolgt, während Metalle (M) wie Kupfer, Cobalt oder Nickel durch zwei Salicylaldiminato-Gruppen koordiniert sind.<sup>[39,40]</sup> Des Weiteren berichten *Nagashima et al.* von heterobimetallischen Komplexen zwischen Zirconium und Platin durch Verwendung von Phosphinoamiden, in denen die verbrückende Koordination zwischen den Metallzentren am Zirconium über das Stickstoff-Donoratom und am Palladium über das Phosphor-Donoratom erfolgt (Abbildung 8).<sup>[41]</sup>

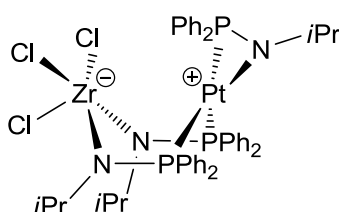


Abbildung 8: Struktur des Zirconium-Platin-Komplexes mit Phosphinoamiden nach *Nagashima et al.*<sup>[41]</sup>

Ein Modell des vorangestellten Palladium-Kupfer-Komplexes wurde mit Hilfe von theoretischen Rechnungen entwickelt. Das Molekül wurde mit dem Programm Spartan '06 und dessen Kraftfeldoptimierung für die Strukturverfeinerung vorbereitet.<sup>[42]</sup> Die weitere Optimierung der erhaltenen Koordinaten erfolgte durch DFT-Rechnungen mit dem Programm ORCA,<sup>[43]</sup> wobei das BP86-Funktional und Standard-Basissätze des Programmes (DefBas-n, n = 1-4)<sup>[44-46]</sup> verwendet wurden. Die ermittelte Struktur wurde anschließend durch Änderung der Konvergenz-Kriterien verbessert. Zum Schluss erfolgte die Berechnung der Schwingungsfrequenzen, da negative Werte auf einen Sattelpunkt in der Energiehyperfläche hindeuten und damit die Optimierung nicht zum Energieminimum geführt hat. Die in Abbildung 9 gezeigte Palladium-Kupfer-Verbindung besitzt keine solchen negativen Schwingungsfrequenzen und könnte somit existieren.

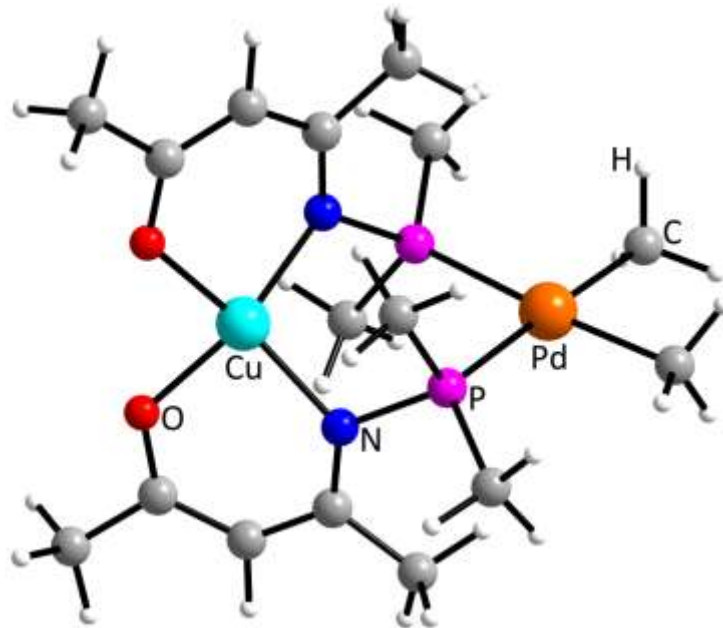


Abbildung 9: Berechnete Struktur eines optimierten Palladium-Kupfer-Komplexes  
Die Zeichnung der Struktur wurde mit dem Programm Diamond<sup>[47]</sup> erstellt.

Die Entwicklung dieser heterobimetallischen Komplexe beginnt mit der Darstellung des Liganden durch Verknüpfung des Enaminoketons mit dem Phosphan-Molekül. Durch Verwendung verschiedener Reste für beide Gruppen kann eine große Vielfalt an Liganden synthetisiert werden. Anschließend können diese Liganden, wie in Kapitel 1.3 gezeigt, mit Palladium-Verbindungen umgesetzt werden. Zuerst werden die Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe gebildet, da die entsprechenden Methyl-Komplexe thermisch labil sind. Diese können aber zum Beispiel durch Umsetzung der Dibromidopalladium(II)-Komplexe mit Methyllithium erhalten werden.<sup>[48]</sup> Durch die Koordination des Kupfers wird die Synthese der Palladium-Kupfer-Verbindung abgeschlossen. Die für einen CVD-Precursor benötigte Flüchtigkeit sollte durch Modifikation des Liganden gesteuert werden können.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Synthesen und Charakterisierungen der dargestellten Verbindungen. Den Anfang des Syntheseweges bildet die Darstellung der verschiedenen Enaminoketone (Kapitel 3.1 und 3.9). Diese werden anschließend mit Chlordiarylphosphan bzw. Chlordialkylphosphan umgesetzt, um die jeweiligen Phosphan-Liganden zu erhalten (Kapitel 3.2 und 3.9). Durch Umsetzung mit verschiedenen Palladium-Vorstufen wurden die entsprechenden Komplexe gebildet (Kapitel 3.3-3.6, sowie 3.8 und 3.10). Als letztes werden noch die Versuche zur Darstellung von Palladium-Kupfer-Verbindungen beschrieben (Kapitel 3.7 und 3.11).

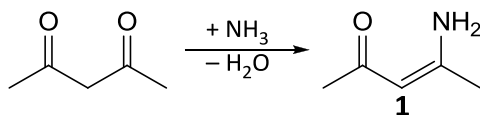
Die Benennung der dargestellten Koordinationsverbindungen erfolgte nach der aktuellen Empfehlung der IUPAC für die Nomenklatur der anorganischen Chemie.<sup>[49]</sup>

#### 3.1 Synthese der Enaminoketone

Die Synthese von (*Z*)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) ist in der Literatur<sup>[50-54]</sup> schon mehrfach beschrieben worden. Aus Acetylaceton und Ammoniak konnte *Combes* im Jahre 1892 diese Verbindung erhalten. Diese Darstellung wurde über die Jahrzehnte hinsichtlich Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit verbessert. Durch Umsetzung von Acetylaceton mit Ammoniumacetat<sup>[51]</sup> konnte eine Ausbeute von 90 % erreicht werden. In heutiger Zeit konnte die nahezu vollständige Umsetzung durch Verwendung von Katalysatoren erreicht werden.<sup>[52]</sup> Auch konnte die Reaktionszeit reduziert werden. Im Jahre 2006 gelang *Srinivasan et al.* in einer heterogenen Katalyse die Ausbeute in nur zehn Minuten auf 93 % zu bringen.<sup>[53]</sup>

In dieser Arbeit erfolgte die Darstellung nach *A. Miller*<sup>[50]</sup> durch die Umsetzung von Acetylaceton mit Ammoniakwasser (Schema 3), einer modifizierten Vorschrift von *Combes*. Dazu wurden die beiden Substanzen unter kräftigem Rühren zusammengegeben. Es bildete sich sofort ein Niederschlag, der sich aber nach kurzer Zeit auflöste. Die Lösung wurde nach einer Reaktionszeit von drei Stunden mit Chloroform extrahiert. Durch die Reinigung, die sowohl säulenchromatographisch<sup>[51]</sup> als auch durch Destillation<sup>[50]</sup> erfolgte, konnte das Produkt **1** als schwach-gelber Feststoff erhalten werden.





Schema 3: Darstellung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**)

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist je nach Literatur sehr unterschiedlich. So beträgt die niedrigste Temperatur für diesen  $T = 30\text{--}32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,<sup>[52]</sup> wird im Organikum<sup>[54]</sup> mit  $T = 39\text{ }^{\circ}\text{C}$  angegeben und wurde von *Weinstein und Wyman* mit einem Wert von  $T = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$  bestimmt.<sup>[55]</sup>

Im (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) unterscheiden sich die beiden Protonen der Aminogruppe stark, da eines der Protonen durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Dieses zeigt sich zum Beispiel im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, in dem für die Protonen am Stickstoffatom zwei Signale, eines davon mit starker Tieffeldverschiebung, vorhanden sind (Abbildung 10).

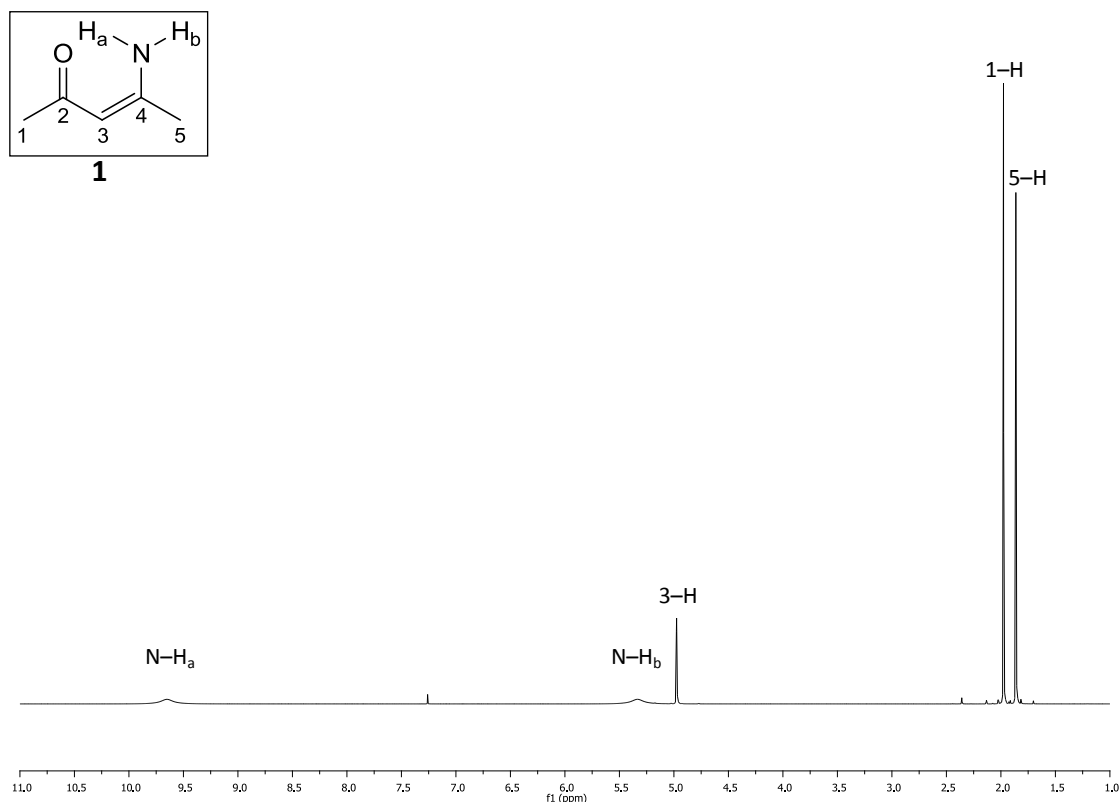
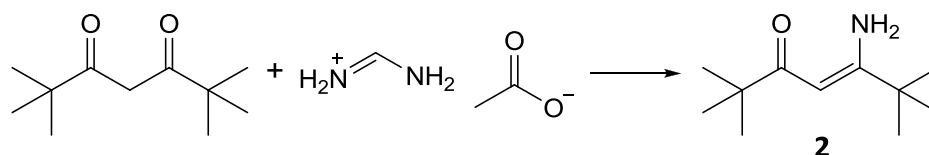


Abbildung 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**)

Dieser Unterschied ist für den weiteren Reaktionsverlauf wichtig. Bei der nachfolgenden Substitutionsreaktion (Abschnitt 3.2) sollte es deshalb möglich sein, dass selektiv nur eines der beiden Protonen an der Aminogruppe abstrahiert wird. *Ab initio*-Rechnungen<sup>[56]</sup> belegen, dass die Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung durch verschiedene Substituenten noch gesteigert wird.

Da die Darstellung von Enaminoketonen ein Schlüsselschritt in der Syntheseroute ist, wurden neben dem (*Z*)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) weitere analoge Verbindungen synthetisiert. Dabei wurden die Modifikationen mit dem Ziel der Erhöhung der Flüchtigkeit für potentielle Precursoren durchgeführt. Dieses kann erreicht werden, indem die Methyl-Gruppen von **1** durch die Einführung von Trifluormethyl- oder durch die Verwendung von sperrigen Resten wie *tert.*-Butyl-Gruppen ersetzt werden. Dieses führte zur Synthese von (*Z*)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on (**2**) und (*Z*)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (**3**).



Schema 4: Darstellung von (*Z*)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on (**2**)

(*Z*)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on (**2**) wird in Anlehnung an die Vorschrift von *Musso et al.*<sup>[57]</sup> durch die Umsetzung von 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion mit Formamidinacetat synthetisiert (Schema 4). Die beiden Substanzen wurden zusammengegeben und für mehrere Tage bei erhöhter Temperatur gerührt. Nachdem das Produkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurde, konnte **2** durch Umkristallisation in Form von Nadeln erhalten werden. Durch die röntgenographische Untersuchung konnte die Molekülstruktur (Abbildung 11) ermittelt werden. Die Kristalldaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den publizierten Ergebnissen.<sup>[58,59]</sup>

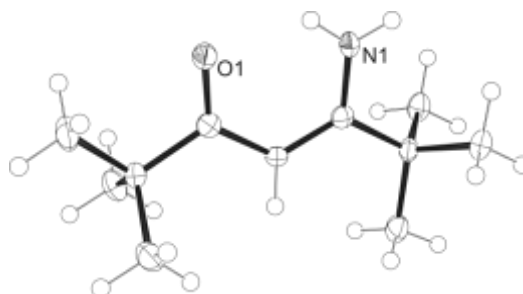
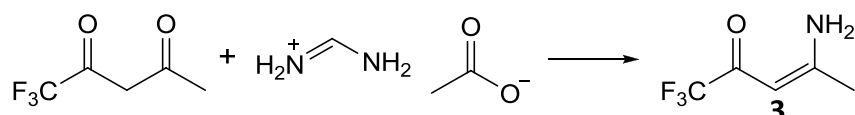


Abbildung 11: Molekülstruktur von (*Z*)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on (**2**)

Die Darstellung von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (**3**) kann nicht wie bei **1** durch die direkte Umsetzung von 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion mit Ammoniakwasser erfolgen, da es hierbei zu einer heftigen Reaktion kommt. Das halogenierte Edukt wird sofort von Ammoniak in einer Säure-Base-Reaktion deprotoniert. Eine in der Literatur beschriebene Syntheseroute ist die Bildung des Lithium- $\beta$ -diketonats<sup>[60]</sup> und die anschließende Reaktion mit Ammoniumacetat.<sup>[61]</sup> Die dazu durchgeführten Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Ergebnis.



Schema 5: Darstellung von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (**3**)

Als Alternative wurde deshalb ein analoger Reaktionsweg wie bei der Darstellung von **2** gewählt. Das Produkt konnte durch die Reaktion von 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion mit Formamidinacetat erhalten werden (Schema 5). Das Acetylaceton-Derivat wurde in Toluol gelöst und mit dem Formamidinacetat versetzt. Die Suspension wurde für fast drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittel sowie einer säulenchromatographischen Reinigung konnte das Produkt erhalten werden. Durch diese Syntheseroute konnte aber nur eine geringe Ausbeute von 25 % erreicht werden. Aus dem Produkt **3** konnten durch Lösen in Chloroform und Übersichtung mit *n*-Hexan Kristalle gezüchtet werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

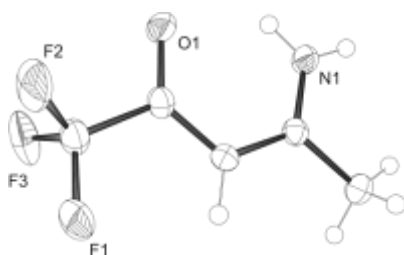
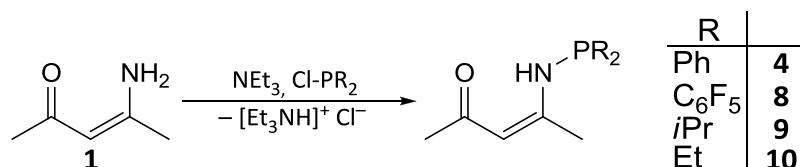


Abbildung 12: Molekülstruktur von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (**3**)

### 3.2 Darstellung von Diaryl- und Dialkylphosphanyl-amino-Derivaten

Aus den im vorherigen Kapitel beschriebenen Enaminoketonen kann durch Substitution eines Wasserstoffatoms am Stickstoffatom die Phosphan-Verbindung gebildet werden. Die Darstellung der jeweiligen Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen sollte analog der Umsetzung von Aminen mit Chlordiarylphosphanen bzw. Chlordialkylphosphanen erfolgen. Die Reaktion von Chlordiphenylphosphan mit primären Alkylaminen kann aber schwierig sein,<sup>[62]</sup> da nicht nur das monosubstituierte sondern auch das disubstituierte Produkt gebildet wird. Dieses sollte bei den verwendeten Enaminoketonen durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung nicht vorkommen. Bei der Reaktion mit primären Alkylaminen werden diese im großen Überschuss eingesetzt, um auch als Base den entstehenden Chlorwasserstoff abzufangen. Eine weitere Möglichkeit zeigt die Darstellung von 1,2-Bis((diphenylphosphanyl)amino)ethan aus 1,2-Diaminoethan,<sup>[63]</sup> bei der die Umsetzung mit äquivalenten Stoffmengen unter Zugabe einer sperrigen Base wie Triethylamin erfolgt. In Anlehnung an diesen Syntheseweg sollte die Darstellung der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen nach Schema 6 erfolgen.



Schema 6: Allgemeine Darstellung der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen

Die Synthesen müssen alle unter Standard-Schlenk-Bedingungen durchgeführt werden, damit die entstehende Phosphor(III)-Verbindung nicht durch Sauerstoff zu einer Phosphor(V)-Spezies oxidiert wird. Dieses gilt auch für die verwendeten Reinigungsoperationen, so dass die dargestellten Phosphan-Verbindungen nur sehr aufwendig zu synthetisieren sind.

Die Darstellung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) gelang in Anlehnung an Vorschriften von *Balkrishna et al.* durch die Umsetzung von **1** mit Chlordiphenylphosphan mit wasser- und sauerstofffreiem Triethylamin in Diethylether.<sup>[64-66]</sup> Nach 21 Stunden erfolgte die Abtrennung des Feststoffes Triethylammoniumchlorid und die Entfernung des Lösungsmittels. Als Rückstand wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten.

Erste Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie zeigten, dass die Synthese eine Vielzahl an Verbindungen lieferte. Dieses zeigt sich vor allem im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, aus welchem die gebildeten Substanzen zum Teil als Reaktionsprodukte von Chlordiphenylphosphan identifiziert werden konnten (Abbildung 13).

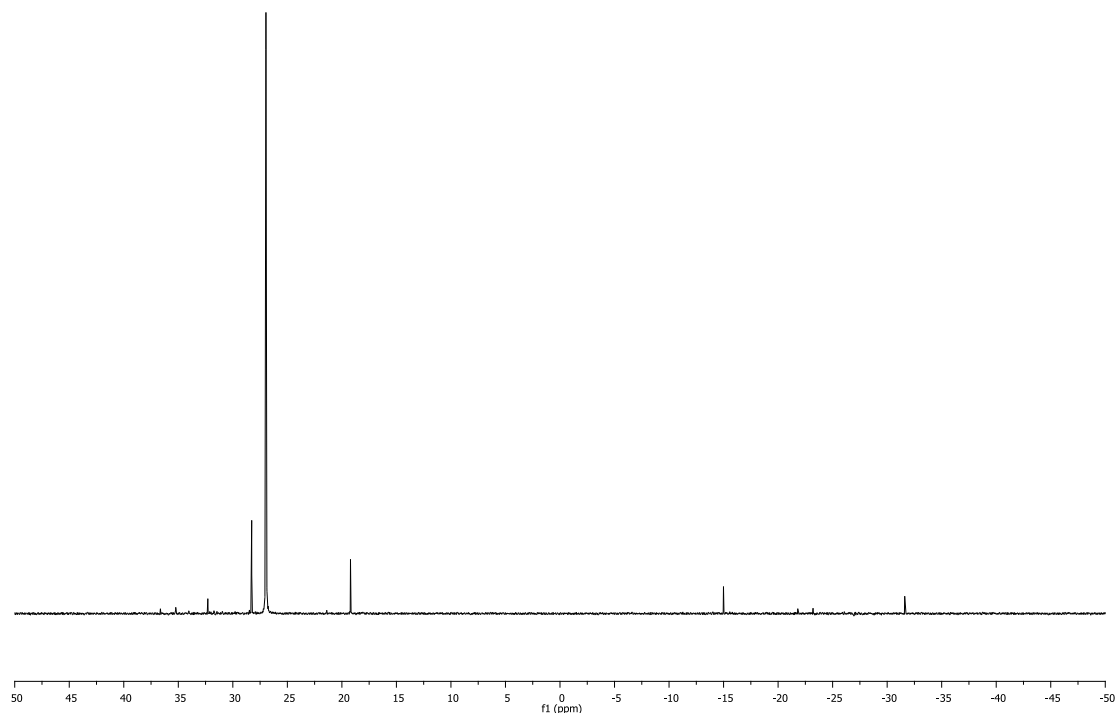


Abbildung 13:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) von **4** und seinen Nebenprodukten

Das größte Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 26.9$  ppm kann dem erwarteten Produkt **4** zugeordnet werden. Als weitere Verbindung wurde ((*Z*)-*P*-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**5**), das Oxidationsprodukt von **4**, identifiziert. Dieses besitzt, wie später noch gezeigt wird, eine chemische Verschiebung von  $\delta = 19.2$  ppm. Als Nebenprodukt entsteht auch Tetraphenyldiphosphan bei  $\delta = -15.0$  ppm, welches durch *Fluck und Issleib*<sup>[67]</sup> mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Auffallend ist das AB-Spinsystem ( $\delta = 35.9$  ppm und  $\delta = -22.5$  ppm) mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P,P}} = 228$  Hz. Dieses konnte durch Literaturrecherchen den Tetraphenyldiphosphanmonooxid zugeordnet werden, welches bei *Fluck und Binder*<sup>[68]</sup> sowie bei *Braunstein et al.*<sup>[69]</sup> sehr ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweist.

Bei analogen Reaktionen konnten *Matt et al.*<sup>[70]</sup> die Bildung von Nebenprodukten durch Verwendung von Ethyldiisopropylamin (*Hünig*-Base) anstatt von Triethylamin etwas reduzieren. Sie berichten, dass sterisch wenig gehinderte Basen eine signifikant größere Menge an Nebenprodukten hervorbringen. Die Bildung von Nebenprodukten lässt sich aber auch durch die Verwendung der oben genannten Base nicht verhindern, so dass trotz einer möglichen Verringerung der Ausbeute die Synthesen der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen weiterhin mit Triethylamin durchgeführt wurden.

Die Isolierung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) erfolgte durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung, die ausschließlich unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt wurde. Als stationäre Phase wurde Kieselgel verwendet, das zuvor für mehrere Tage im Vakuum vom Sauerstoff befreit wurde. Als mobile Phase wurden die Lösungsmittel Diethylether bzw. Toluol verwendet. Aus der abgetrennten Produktfraktion wurde nach einer abschließenden Vakuumdestillation die Verbindung **4** sauber erhalten, so dass im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = 26.9$  ppm vorhanden ist.

Abbildung 14 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **4**, in welchen fast alle Protonen eine Kopplung mit dem Phosphor-Kern aufweisen. Die Signale für die Protonen des Enaminoketon-Gerüsts weisen deshalb ein Dublett als Kopplungsmuster auf. Nur die Protonen der Methylgruppe in Position 1 bleiben durch die große Entfernung zum Phosphoratom als Singulett erhalten. Diese Methylgruppe hebt sich auch deshalb von den anderen Protonen ab, weil sie gegenüber dem Edukt **1** als einzige eine Hochfeldverschiebung aufweist. Die stärkste Tieffeldverschiebung erfährt das Proton am Stickstoffatom durch die Einführung des Phosphors am selbigen. Auch der Einfluss der Substitution auf die Protonen in Position 3 und 5 zeigt sich durch eine leichte Verschiebung von ca.  $\Delta\delta = 0.17-0.18$  ppm gegenüber **1** in Richtung des tiefen Feldes.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 15) weist entsprechende Kopplungen zwischen dem Phosphor-Kern und den Kohlenstoff-Kernen auf. Dabei nimmt die Methylgruppe in Position 5 eine Sonderstellung ein. Dessen Kohlenstoff-Kern besitzt in der Verbindung **4** die größte Kopplungskonstante, welche gegenüber der Position 3 fast zehnmal höher ist ( $^3J_{C3,P} = 2.4$  Hz,  $^3J_{C5,P} = 22.4$  Hz). Des Weiteren zeigt sich, dass dieser als Einziger, verglichen mit dem Edukt **1**, eine Hochfeldverschiebung erfährt.

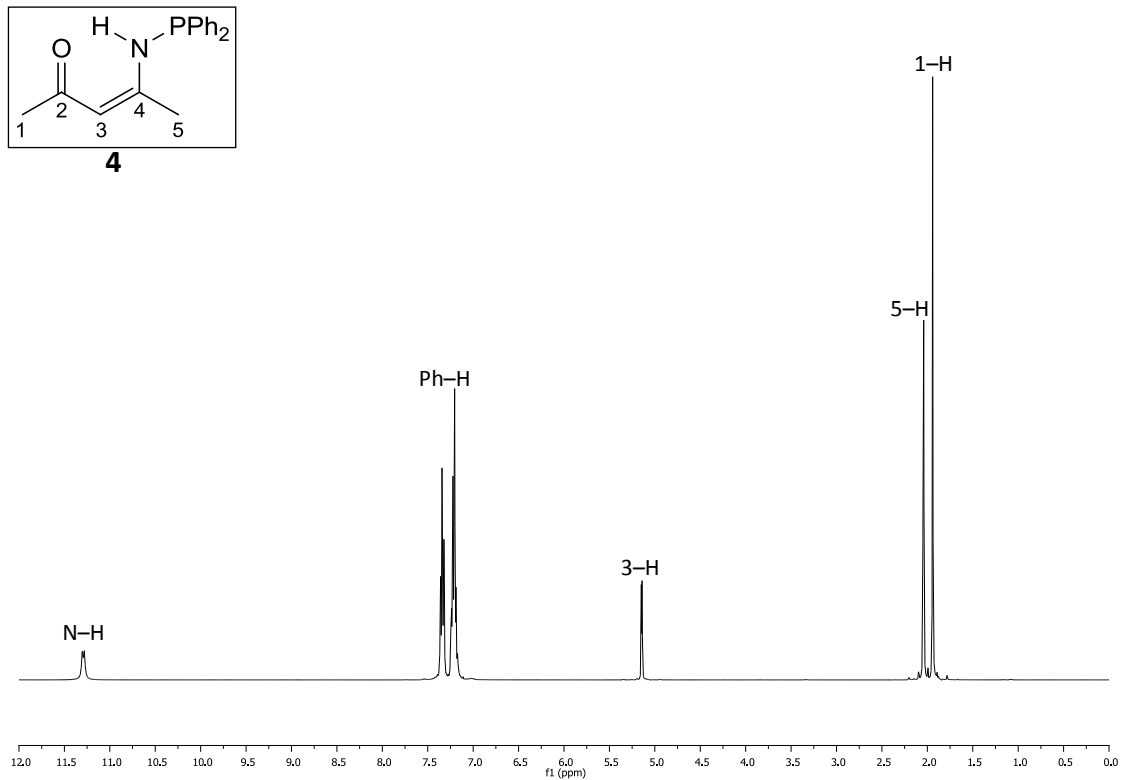


Abbildung 14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**)

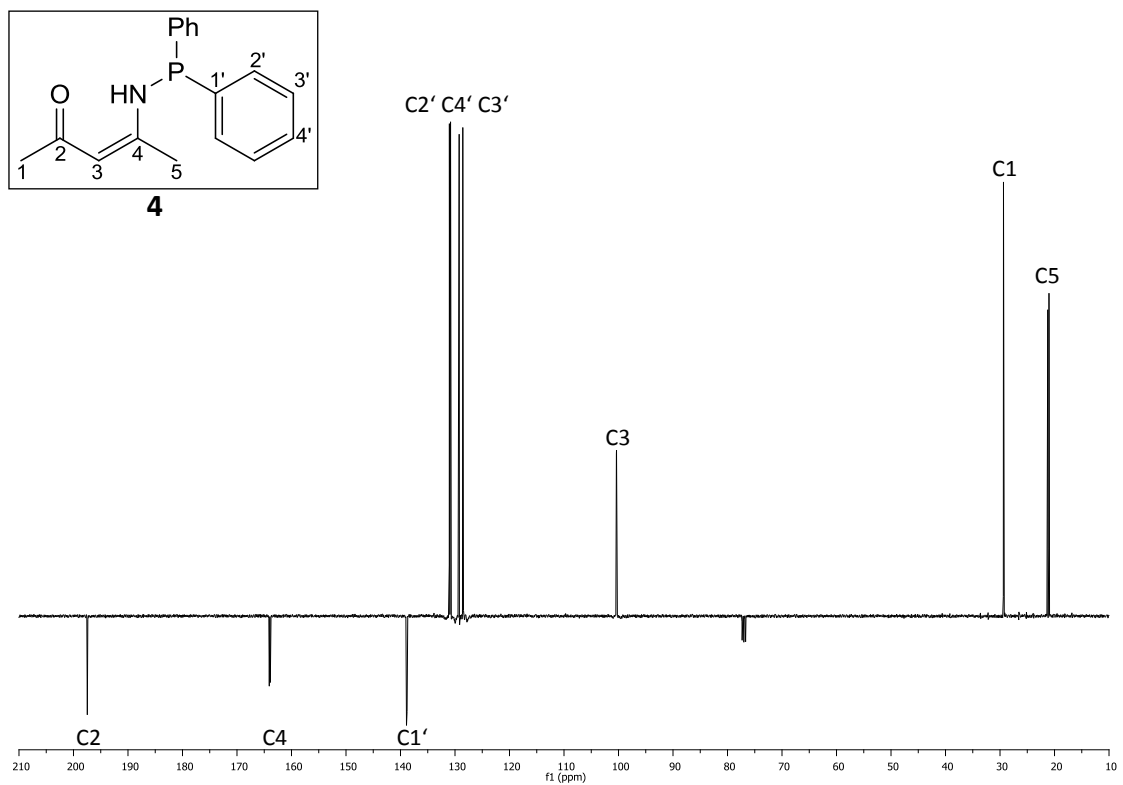


Abbildung 15:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**)

Das Produkt **4** ist eine ölige Flüssigkeit, die unter Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt wurde. Jedoch entstand bei einem Versuch nach mehreren Wochen ein farbloser, kristalliner Feststoff an einigen Stellen im Öl. Diese Kristalle konnten mittels Röntgenbeugung vermessen werden und aus der Strukturanalyse wurde ermittelt, dass es sich hierbei um das Oxidationsprodukt (*Z*)-*P*-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**5**) handelt (Abbildung 16). Dieses hatte sich gebildet, da die Verbindung **4** durch einen Haarriss im Aufbewahrungsgefäß in Kontakt mit Sauerstoff gekommen ist. Bei der Strukturanalyse zeigte sich aber, dass das Oxidationsprodukt **5** mit einem geringen Teil der Verbindung **4** kokristallisiert ist.

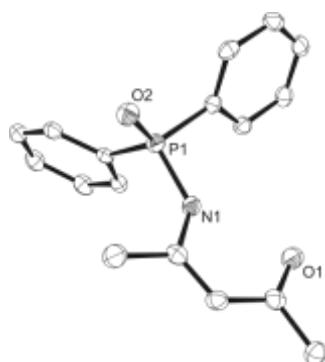


Abbildung 16: Molekülstruktur von (*Z*)-*P*-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**5**)

Dieses wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle bestätigt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist neben dem Hauptsignal bei  $\delta = 19.2$  ppm für **5** noch ein kleineres Signal bei  $\delta = 26.9$  ppm vorhanden, welches wie oben erwähnt der Verbindung **4** zugeordnet werden kann. Der Unterschied der beiden Verbindungen durch das zusätzliche Sauerstoffatom und damit den Wechsel der Oxidationsstufe von +3 auf +5 am Phosphoratom zeigt sich vor allem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. So kommt es bei fast allen Protonensignalen zu einer Tieffeldverschiebung für die oxidierte Form **5** gegenüber **4**; nur die Methylgruppe in Position 5 zeigt hier ein anderes Verhalten (Abbildung 17).



Die Methylgruppe in Position 5 ist nur noch als leicht verbreitertes Signal zu erkennen, während dieses in der Verbindung **4** durch die Kopplung mit dem Phosphor-Kern als Dublett erscheint. Ebenso fällt auf, dass die Positionen der Signale für die beiden Methylgruppen vertauscht sind. So liegt bei der Verbindung **5** das Signal der Methylgruppe in Position 1 links von der in Position 5 und ist damit in Richtung des tiefen Feldes verschoben. Die chemische Verschiebung der Phenyl-Gruppen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind vergleichbar mit denen von Triphenylphosphan<sup>[71]</sup> gegenüber Triphenylphosphanoxid.<sup>[72]</sup> Des Weiteren ist die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{N-H,P}}$  für die Kopplung des Protons am Stickstoffatom mit dem Phosphor-Kern für die oxidierte Form größer, wie auch ähnliche Beispiele von *Verstuyft et al.* zeigen.<sup>[73]</sup>

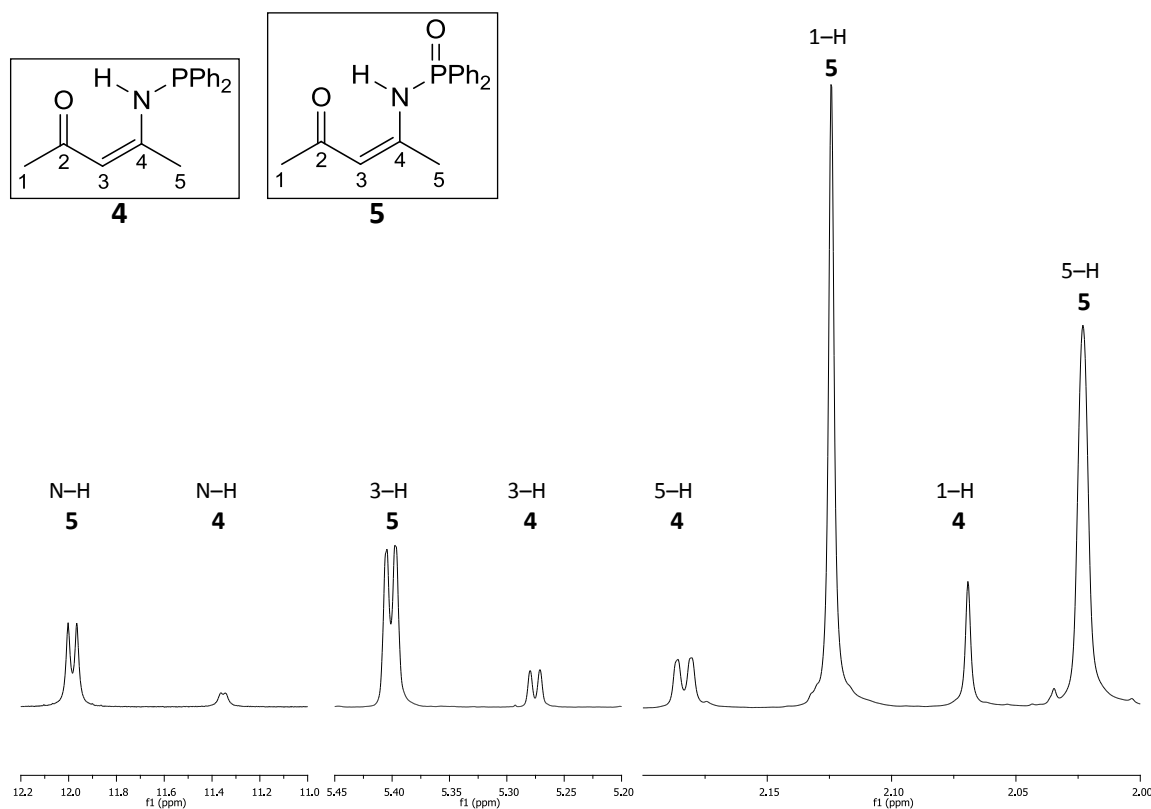


Abbildung 17: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Kristalls (**4** und **5**)

Nach der erfolgreichen Synthese der ersten Diphenylphosphanyl-amino-Verbindungen mit (*Z*)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) sollten in analoger Weise derartige Phosphan-Liganden mit den anderen Enaminoketonen aus Kapitel 3.1 dargestellt werden. Die Umsetzung von (*Z*)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylpent-4-en-3-on (**2**) und (*Z*)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (**3**) erfolgte deshalb zuerst einmal mit Chlordiphenylphosphan.

Bei der Synthese mit **2** entstand aus der Reaktion der entsprechenden Substanzen in Diethylether eine Suspension, die dieses Mal länger als ein Tag gerührt wurde, da die Menge des gebildeten weißen Niederschlages von Triethylammoniumchlorid anfangs nur gering war. Nach Filtration des Niederschlages und Entfernung des Lösungsmittels blieb ein gelblich-weißer Niederschlag zurück. Erste NMR-Untersuchungen zeigten, dass kaum eine Reaktion stattgefunden hatte und so das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte. Die sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butyl-Gruppen verhindern vermutlich eine Reaktion, da auch nach längerer Reaktionszeit hauptsächlich die Edukte identifiziert wurden.

Die Darstellung von (*Z*)-1,1,1-Trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**6**) konnte dagegen unter den gleichen Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass im Gegensatz zu **4** weit weniger Nebenprodukte entstanden sind, so dass schon nach einer einzigen säulenchromatographischen Reinigung das Produkt sauber erhalten und auf eine Destillation verzichtet werden konnte, was wiederum zu einer besseren Ausbeute führte. Auch diese Verbindung ist eine ölige Flüssigkeit, die unter Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt wurde. Beim Vergleich der beiden Phosphor-Verbindungen **4** und **6** weisen diese ein sehr ähnliches Verhalten im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf. Sie besitzen vergleichbare Kopplungskonstanten, wobei diese für die Kopplung zwischen dem Phosphor-Kern und dem Proton am Stickstoffatom bei **6** durch die Breite des Signals nicht bestimmt werden konnte. Weiterhin zeigen diese Phosphor-Verbindungen gegenüber ihren Edukten die gleiche Änderung in den chemischen Verschiebungen.

Weitere Modifikationen der Diphenylphosphanyl-amino-Verbindung mit **1** als Enaminoketon-Gerüst wurden durch Substitution der Reste am Phosphoratom erreicht. Die Phenyl-Gruppe der Verbindung **4** wurde zuerst durch den Pentafluorphenyl-Rest ersetzt. Für diese Reaktion musste zuerst Chlorbis(pentafluorphenyl)phosphan (**7**) nach einer Vorschrift von *Jones et al.* synthetisiert werden.<sup>[74]</sup> Dazu wurde das in Diethylether gelöste Brompentafluorbenzol vorsichtig unter Eiskühlung zum Magnesium getropft, da diese Reaktion stark exotherm ist. In einer Grignard-Reaktion konnte dann die Reaktionslösung mit Phosphortrichlorid umgesetzt werden. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum konnte die Substanz **7** sauber isoliert werden.

Für die Darstellung einer Diarylphosphanyl-amino-Verbindung mit Pentafluorphenyl-Rest wurde **7** in Diethylether gelöst und zu einer Lösung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) in Diethylether zusammen mit Triethylamin gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde der Niederschlag filtriert und aus der Lösung das Lösungsmittel entfernt. Im Gegensatz zu den anderen Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen **4** und **6** blieb ein gelber Feststoff zurück. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung wurde die Verbindung (Z)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**8**) erhalten.

Beim Vergleich von **8** mit der entsprechenden nicht-fluorierten Verbindung **4** fällt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18) auf, dass dieses Mal sämtliche Protonen gegenüber dem Edukt **1** eine Tieffeldverschiebung erfahren. Dieses lässt sich durch den starken elektronischen Einfluss des Pentafluorphenyl-Restes erklären. Dieser ist besonders beim Proton am Stickstoffatom ausgeprägt, so dass dieses im Vergleich mit dem Phenyl-Derivat eine chemische Verschiebung von  $\Delta\delta = 0.47$  ppm in Richtung des tiefen Feldes erfährt, während der Einfluss für die weiteren Protonen von **8** nur die Hälfte oder weniger beträgt.

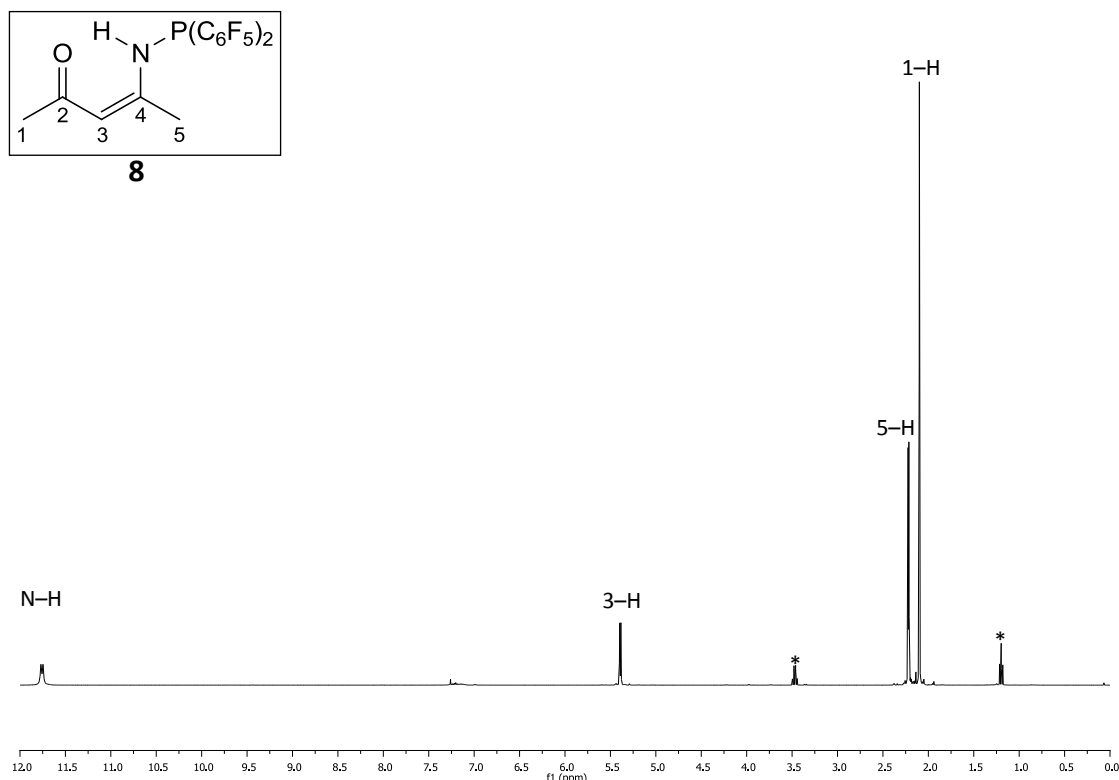


Abbildung 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (Z)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**8**)  
\* markiert Signale vom Lösungsmittel

Neben den oben genannten Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen können durch die Variation der Reste am Phosphoratom die Eigenschaften als Ligand für die anstehende Koordination an Palladium verändert werden. Durch die Verwendung von Alkyl-Resten kann zum Einen die molare Masse und zum Anderen bei Verwendung von Ethyl- und Methyl-Gruppen auch der sterische Anspruch reduziert werden. Dieses ist besonders wichtig für die Bildung von Konfigurationsisomeren in Palladium-Komplexen, da der räumliche Bedarf des Phosphan-Liganden neben dem elektronischen Einfluss eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[75]</sup> Die Darstellung solcher Dialkylphosphanyl-amino-Derivate sollte in analoger Art und Weise (siehe Schema 6) aus der Reaktion mit dem entsprechenden Chlordialkylphosphan erfolgen.

Die Umsetzung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) mit Chlordiisopropylphosphan führte zu (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**). Die Reaktion wurde in Diethylether durchgeführt und nach 24 Stunden der Niederschlag filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittel blieb eine ölige Flüssigkeit zurück und erste Untersuchungen zeigten, dass auch hier Nebenprodukte gebildet worden, deren Anteil aber geringer als bei der Synthese zu **4** war. Nach der säulenchromatographischen Reinigung konnte **9** als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 69 % isoliert werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** (Abbildung 19) weist große Ähnlichkeit zu den bisher besprochenen Spektren der Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen auf. Alle Protonen besitzen gegenüber dem Edukt **1** eine chemische Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes. Auch zeigen sich für fast alle Protonen Kopplungen mit dem Phosphor-Kern. Es fallen aber sofort die Signale für die Protonen der Isopropylgruppe auf. Die Isopropyl-Methylprotonen sind magnetisch nicht äquivalent und besitzen verschiedene chemische Verschiebungen sowie unterschiedliche Kopplungskonstanten für die Kopplung mit dem Phosphor-Kern (Abbildung 21).

Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 20) ergeben sich für die Kohlenstoff-Kerne der Methylgruppen im Isopropylrest verschiedene chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

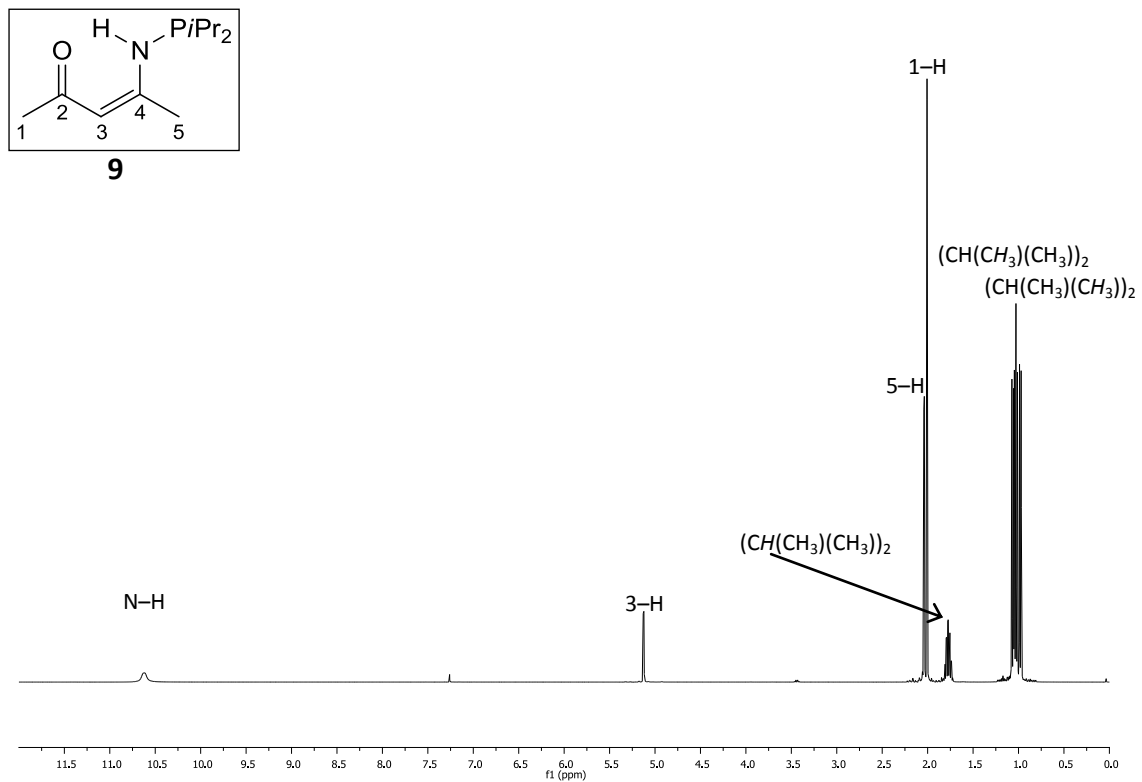


Abbildung 19: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**)

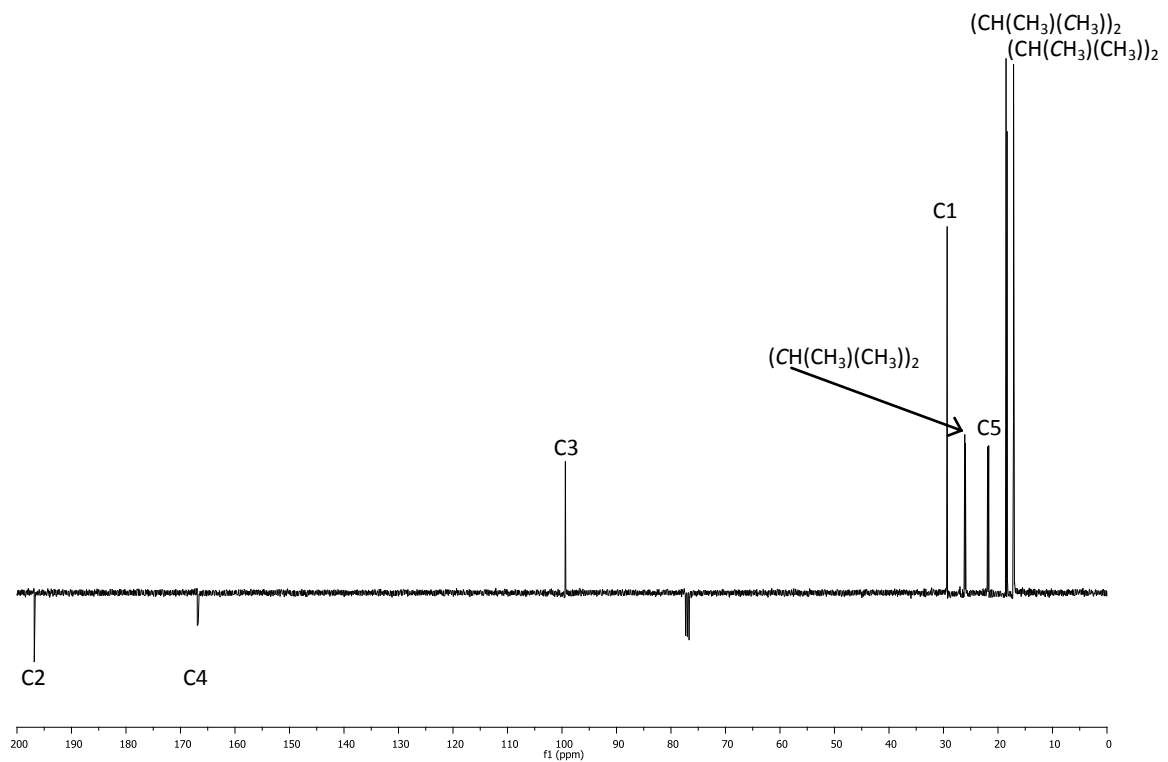


Abbildung 20: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**)

Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich und zeigt sich schon bei tertiären Phosphanen wie Diisopropylphenylphosphan und erklärt sich hauptsächlich durch die inhärente Asymmetrie.<sup>[76]</sup> Aktuellere Beispiele sind Verbindungen, die durch Umsetzung mit Chlordiisopropylphosphan von *Braunstein et al.* publiziert wurden, wie (2-Oxazoline-2-ylmethyl)-diisopropylphosphan<sup>[77]</sup> und *N*-Diisopropylphosphanylacetamid,<sup>[78]</sup> wobei das letztere Molekül ebenso wie **9** eine Stickstoff-Phosphor-Bindung besitzt.

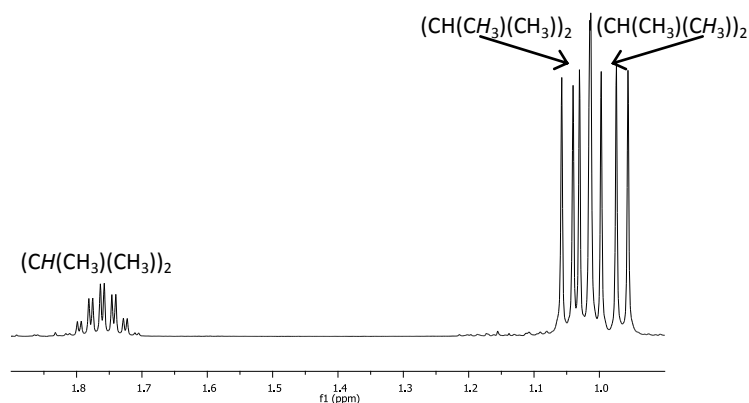


Abbildung 21: Ausschnitt der Isopropylgruppen aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von **9**

Nach erfolgreicher Synthese einer Dialkylphosphanyl-amino-Verbindung sollte der sterische Anspruch reduziert werden und die Isopropylgruppe durch einen Ethyl-Rest ausgetauscht werden. Dieses Ziel konnte trotz der vergleichbaren Reaktion aber nicht so einfach erreicht werden, weshalb die Darstellung von (*Z*)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**10**) etwas von den bisherigen Durchführungen abweicht. Bei der Umsetzung von **1** mit Chlordiethylphosphan und Triethylamin in Diethylether wurde bei ähnlicher Konzentration die Reaktionszeit auf das Fünffache verlängert. Ein weiterer Unterschied zeigte sich bei der säulenchromatographischen Reinigung. Während diese bei **9** problemlos erfolgte, zersetzte sich hierbei **10** langsam und führte zu vielen Nebenprodukten. Die Verbindung **10** konnte aber durch eine Vakuumdestillation mit Hilfe einer Vigreux-Kolonnen erhalten werden. Bei der isolierten Fraktion handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit.

Die Synthese der entsprechenden Dimethylphosphanyl-amino-Verbindungen verlief dagegen nicht mit dem gewünschten Erfolg. Die Reaktion mit Chlordimethylphosphan erwies sich auf Grund der großen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser als sehr schwierig. Nach der Umsetzung von Chlordimethylphosphan mit (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**) in Gegenwart von Triethylamin wurde der Niederschlag filtriert und die Lösung vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene gelbe Öl zeigt nach ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen aber nur einen sehr geringen Umsatz. Auch konnte das Produkt durch Destillation nicht sauber isoliert werden. Das Destillat enthielt noch die Edukte und Nebenprodukte.

In den Untersuchungen der dargestellten Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie zeigen sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch zum Teil starke Abweichungen. So ergibt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine unterschiedlich starke chemische Verschiebung für das Proton, das am Stickstoffatom gebunden ist und damit in der direkten Nachbarschaft zum Phosphoratom liegt. Diese Verschiebung ist erheblich von der Art des organischen Restes am Phosphoratom abhängig und beträgt für die Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen mehr als 11 ppm, während sie bei denen mit Alkylresten am Phosphoratom unterhalb dieses Wertes liegt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte NMR-Signale der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen

| Verbindung                                | Chemische Verschiebung $\delta$ /ppm |       |      |      |      |
|---|--------------------------------------|-------|------|------|------|
|   | $^{31}\text{P}$                      | N-H   | 1-H  | 3-H  | 5-H  |
| <b>4</b> (R = Ph)                         | 26.9                                 | 11.29 | 1.94 | 5.15 | 2.04 |
| <b>6</b> (R = Ph), $\text{F}_3\text{CCO}$ | 31.4                                 | 11.25 | -    | 5.49 | 2.24 |
| <b>8</b> (R = $\text{C}_6\text{F}_5$ )    | -10.3                                | 11.76 | 2.10 | 5.39 | 2.22 |
| <b>9</b> (R = <i>i</i> Pr)                | 52.9                                 | 10.61 | 1.99 | 5.11 | 2.02 |
| <b>10</b> (R = Et)                        | 37.7                                 | 10.55 | 2.03 | 5.14 | 2.08 |

Zwischen den Verbindungen mit dem Phenyl-Rest und den Alkyl-Resten gibt es bei den chemischen Verschiebungen der Protonen des Enaminoketon-Gerüsts nur sehr geringe Abweichungen. Erst durch den Einfluss elektronenziehender Gruppen ergeben sich Unterschiede, indem die Protonen dieser Verbindung stärker in Richtung des tiefen Feldes verschoben werden.

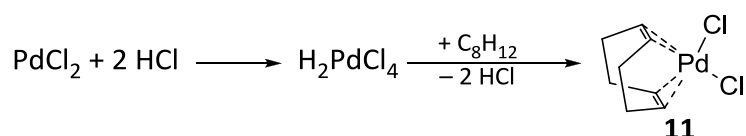
Bei allen synthetisierten Phosphor(III)-Verbindungen der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Derivate zeigt sich, dass das Signal für die Methylgruppe in Position 5 gegenüber dem in Position 1 immer bei tieferem Feld erscheint und die Kopplungskonstanten für die Kopplung zwischen den Phosphor-Kernen und den Protonen dieser Methylgruppe in Position 5 bei ca.  $J = 2$  Hz liegen.

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergeben sich hauptsächlich durch die Verwendung der verschiedenen organischen Reste. Dieses zeigt sich auch bei den tertiären Phosphanen, deren Verschiebung üblicherweise im Bereich zwischen  $\delta = -70$  ppm und  $\delta = 70$  ppm liegen.<sup>[79]</sup> Dieses gilt auch für die in dieser Arbeit dargestellten Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Verbindungen, die gegenüber ihren Chlordiarylphosphan- bzw. Chlordialkylphosphan-Edukten unterschiedlich starke Hochfeldverschiebungen zeigen. Die Verbindungen **9** und **10** weisen eine Differenz der chemischen Verschiebung von ca.  $\Delta\delta = 80$  ppm auf, die bei den Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen dagegen stark unterschiedlich aber stets geringer ist. Für diese Verbindungen erfolgt die chemische Verschiebung von  $\delta = 82.8$  ppm für das Edukt Chlordiphenylphosphan<sup>[80]</sup> auf  $\delta = 26.9$  ppm in **4** bzw.  $\delta = 31.4$  ppm in **6**, während es bei dem Pentafluorphenyl-Derivat **8** lediglich zu einer Hochfeldverschiebung von  $\delta = 11.6$  ppm<sup>[74]</sup> für **7** nach  $\delta = -10.3$  ppm kommt. Zwischen den Verbindungen **4** und **6** gibt es nur einen geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta = 4.5$  ppm, so dass die Trifluormethyl-Gruppe, bedingt durch ihren großen Abstand, nur einen geringen elektronischen Einfluss auf das Phosphoratom besitzt und somit bei der anschließenden Koordination an Palladium ähnliche Eigenschaften wie **4** zeigen sollte.



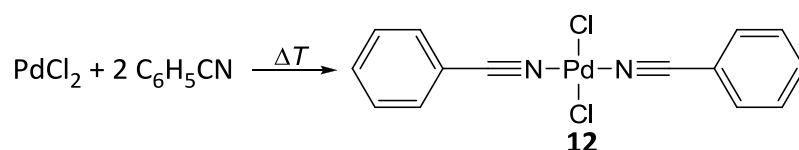
### 3.3 Dichloridopalladium(II)-Komplexe der Diarylphosphanyl-amino-Liganden

Die im vorherigen Kapitel synthetisierten Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen werden als Phosphan-Liganden mit entsprechenden Palladium-Vorstufen zu den jeweiligen Komplexen umgesetzt. Die Darstellung der Dichloridopalladium(II)-Komplexe erfolgte hierbei entweder aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) (Schema 7) oder aus Bis(benzonitril)-dichloridopalladium(II) (**12**) (Schema 8). Die Palladium-Vorstufe **11** wurde nach einer Vorschrift von *Drew* und *Doyle* synthetisiert.<sup>[81,82]</sup>



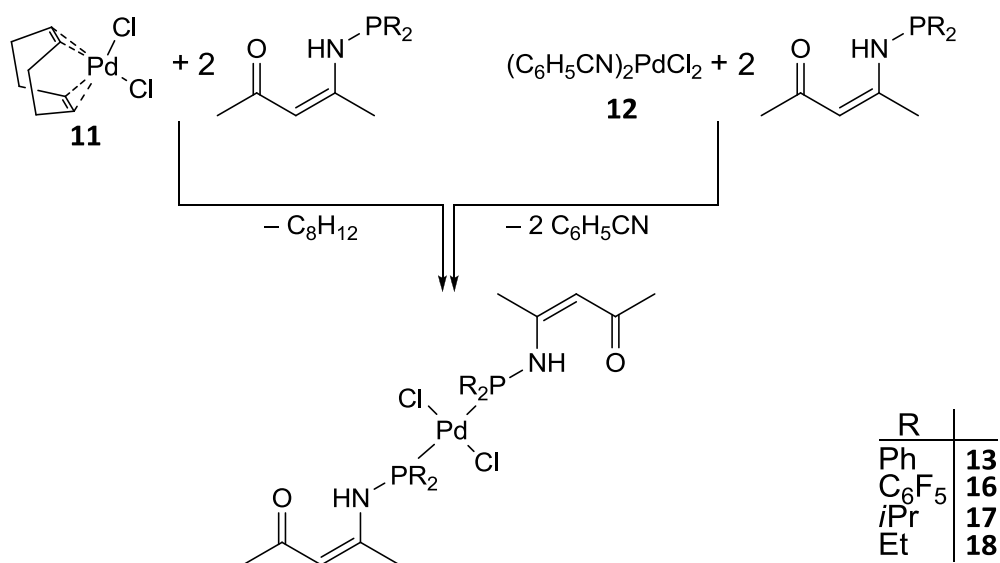
Schema 7: Darstellung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**)

Für die Synthese wurde zuerst das Palladium(II)-chlorid in wenig Salzsäure gelöst und mit Ethanol verdünnt. Unlösliche Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und zu der Lösung unter Rühren Cycloocta-1,5-dien gegeben. Durch die Zugabe bildete sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der filtriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Der Palladium-Komplex konnte aus Dichlormethan als orangefarbene Kristalle erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergibt sich durch die Koordination des Cycloocta-1,5-diens nicht nur eine Tieffeldverschiebung der Protonen, sondern zeigt sich auch durch die zwei unterschiedlichen Signale für die Methylenprotonen.<sup>[83]</sup> Dabei erfahren die nach innen gerichteten Protonen eine größere chemische Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes. Für die Darstellung des Palladium-Komplexes **12** wurde Palladium(II)-chlorid in Benzonitril gegeben und für eine halbe Stunde bei 100 °C zur Reaktion gebracht.<sup>[84]</sup> Die Lösung wurde durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit und in Petrolether gegeben, so dass **12** als gelber Niederschlag gefällt wurde. Dieser wurde gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf eine NMR-spektroskopische Untersuchung wurde verzichtet, da der Palladium-Komplex nur bei tiefen Temperaturen in Deuteriochloroform stabil ist.



Schema 8: Darstellung von Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (**12**)

Die allgemeine Darstellung der Palladium-Komplexe mit Diarylphosphanyl-amino-Verbindungen (Schema 9) erfolgte ausschließlich unter Standard-Schlenk-Bedingungen. Die Palladium-Vorstufen wurden in Diethylether suspendiert, mit einer Lösung des jeweiligen Phosphan-Liganden in Diethylether versetzt und für mehrere Stunden gerührt. Die Umsetzung erfolgte im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 (Palladium:Phosphan-Ligand), wobei der Ligand mit einem geringen Überschuss eingesetzt wurde, damit nur der einkernige Palladium-Komplex erhalten wird. Die Palladium-Verbindungen wurden filtriert und durch Kristallisation aus Dichlormethan und Überschichtung mit Diethylether gereinigt.



Schema 9: Allgemeine Darstellung der Komplexe (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*)-4-((diorganylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II)

Während der Umsetzung von (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) mit **12** in Diethylether bildete sich aus der orangefarbenen Suspension über Nacht ein gelber Niederschlag, der am Rand des Glaskolbens haftete. Bei dem entstandenen Komplex handelt es sich um (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)-palladium(II) (**13**), einem *trans*-Palladium-Komplex, wie die nachfolgenden Ergebnisse zeigen.

In Palladium-Verbindungen mit Protonen, welche an Atome gebundenen sind, die in  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom stehen, ist das  $AXX'A'$ -Spinsystem charakteristisch für die Konfigurationsisomerie solcher Komplexe. Für einen *trans*-Palladium-Komplex ergibt die Kopplungskonstante  $J_{XX'}$  im Spinsystem einen sehr großen Wert und erscheint daher im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als „1:2:1-Triplett“.

In einem Übersichtsartikel zeigt *J. G. Verkade*,<sup>[85]</sup> dass *trans*-Komplexe des Palladiums als „Triplett“ vorliegen und Kopplungskonstanten von ca.  $J_{P,P} = 500$  Hz besitzen, während das *cis*-Isomer als „Dublett“ erscheint, da in diesem Fall die Kopplungskonstante sehr klein ist.

Als Beispiele können Verbindungen mit  $\alpha$ -Methyl- bzw. Methylenprotonen herangezogen werden, wie in den Palladium-Komplexen mit  $(\text{PhCH}_2)\text{Ph}_2\text{P}$  oder  $\text{Me}_2\text{PhP}$  als Ligand. Im Falle des Benzyldiphenylphosphan-Liganden konnten *Nelson* und *Redfield*<sup>[86]</sup> anhand des Signalmusters auf einen *trans*-Komplex schließen. Für den Komplex  $[\text{PdCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$  konnten *Jenkins* und *Shaw*<sup>[87]</sup> aus den Kopplungsmustern zeigen, dass beide Isomere als Mischung vorliegen. Das Verhältnis wurde durch Integration des Protonenspektrums ermittelt und beträgt in Chloroform sowie in Dichlormethan<sup>[88]</sup> jeweils 67:33 für das *cis*-Isomer.

Durch die Koordination ergibt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung für fast alle Protonen des Palladium-Komplexes **13** in Richtung des tiefen Feldes gegenüber dem Liganden **4** (Abbildung 23). Diese ist besonders groß für das am Stickstoffatom gebundene Proton. Dieser Befund wurde durch die unmittelbare Nähe zum Phosphoratom erwartet. Bei näherer Betrachtung des Signals für dieses Proton zeigt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal höherer Ordnung, das wie oben beschrieben für einen *trans*-Komplex charakteristisch ist (Abbildung 22).

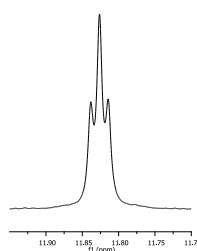


Abbildung 22: Vergrößerung des Signals für das am Stickstoffatom gebundene Proton ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **13**

Besonderheiten zeigen sich bei dem Proton in Position 5. Dieses erfährt durch die Koordination keine Tieffeldverschiebung und erscheint nur noch als leicht verbreitertes Singulett. Des Weiteren liegt das Signal gegenüber dem in Position 1 in Richtung des hohen Feldes. Dieses Verhalten sowie die chemischen Verschiebungen der weiteren Protonen sind sehr auffällig und zeigen große Ähnlichkeiten mit der Verbindung **5**, bei der es sich um die oxidierte Form des Liganden **4** handelt.

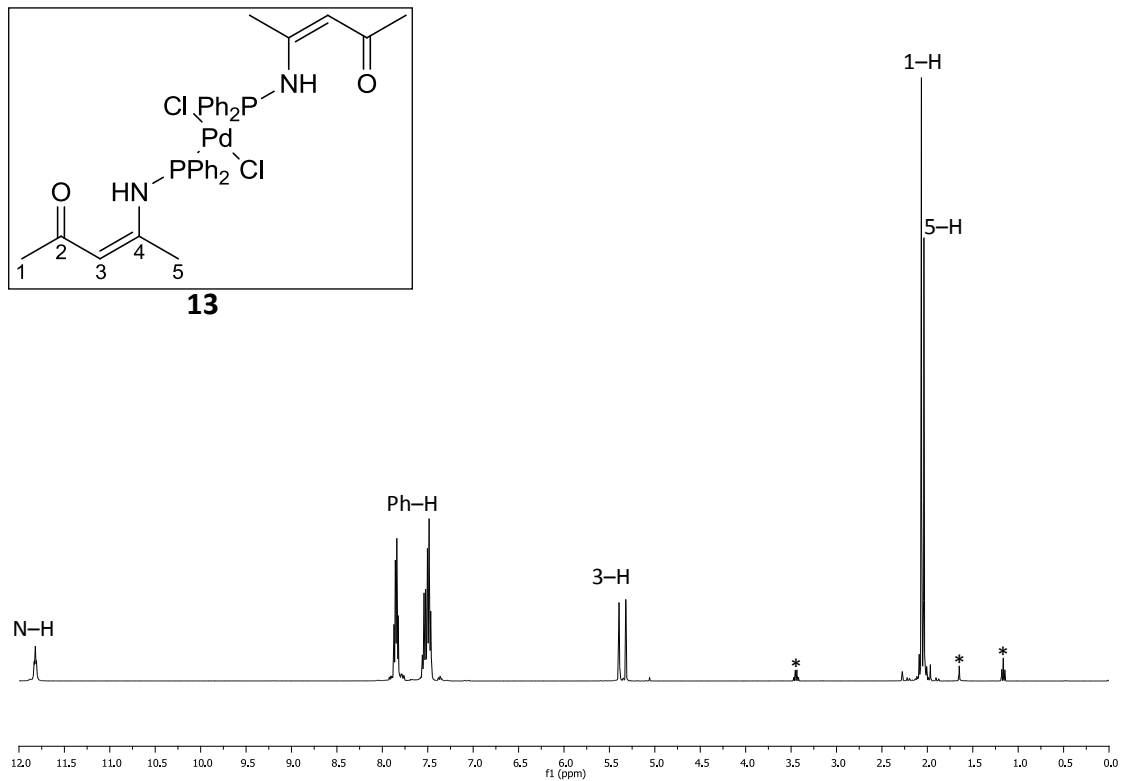


Abbildung 23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

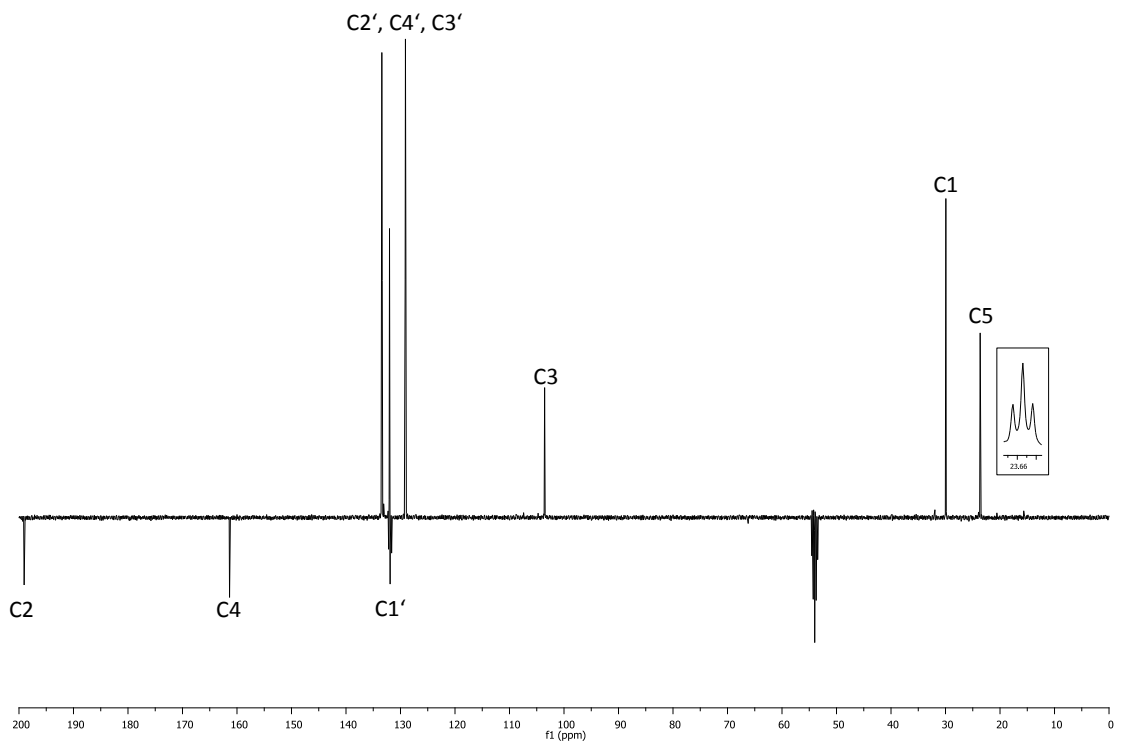


Abbildung 24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**)

Diese Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung kann dadurch erklärt werden, dass sowohl durch die Koordination als auch durch die Oxidation eine Änderung der Hybridisierung des Phosphoratoms vorgenommen wird und es ebenfalls zur Reduzierung der Elektronendichte am Phosphoratom kommt, ähnlich dem induktiven Effekt, der durch das Sauerstoffatom im Phosphanoxid hervorgerufen wird.

Die Konfigurationsisomerie des Palladium-Komplexes lässt sich nicht nur aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ermitteln. Das Signal des Protons am Stickstoffatom erfährt durch Letzteres eine Linienverbreiterung, so dass das Spinsystem nicht immer gut zu erkennen ist. Deshalb kann im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Kopplungsmuster der Kohlenstoffatome im Phenyl-Ring herangezogen werden, um eine bessere Aussage über das Isomer zu treffen. *Nelson et al.*<sup>[89]</sup> zeigten in Computer-Simulationen, dass im NMR-Spektrum im Falle eines  $\text{AXX}'$ -Spinsystems mit einer sehr großen Kopplungskonstante  $J_{\text{XX}'}$  von 500 Hz ( $J_{\text{AX}} = 25$  Hz bzw.  $J_{\text{AX}'} = 3$  Hz) ein „Triplett“ gebildet wird. Bei der Verbindung **13** ist dieses „1:2:1-Triplett“ für die *ipso*-Position ( $\text{C1}'$ ) des Phenyl-Ringes im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deutlich zu erkennen (Abbildung 25).

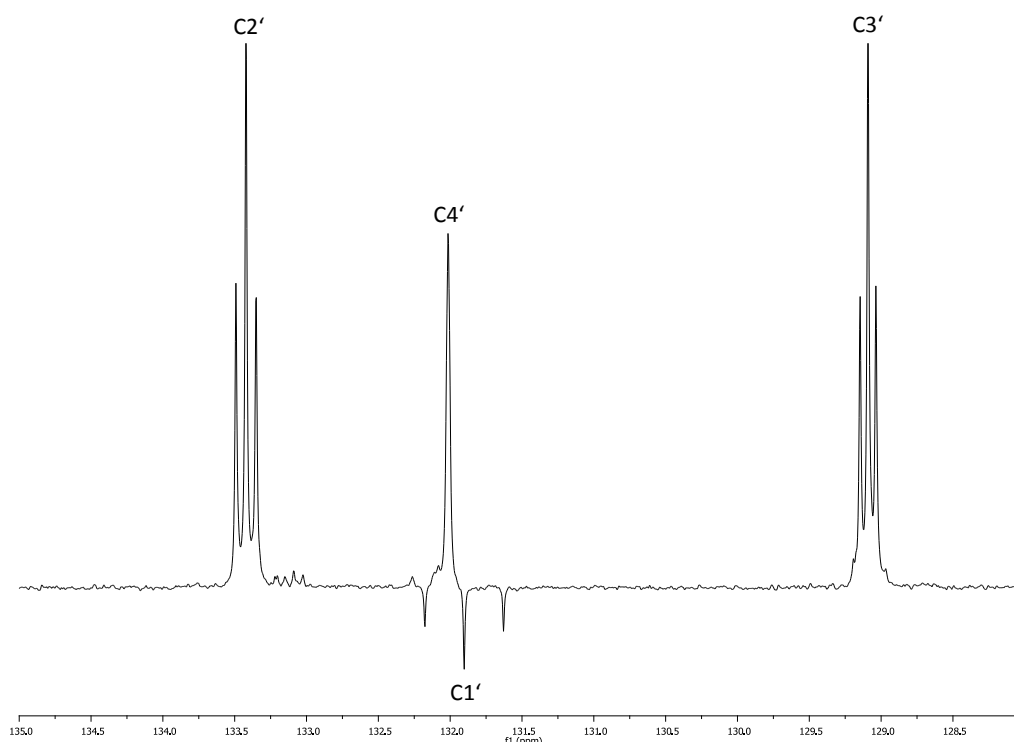


Abbildung 25: Der Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) zeigt die aromatischen Kohlenstoff-Kerne der Verbindung **13**.

Die NMR-Daten reichen für die Bestimmung der Konfigurationsisomerie eines Dichloridopalladium(II)-Komplexes mit Phosphan-Liganden nicht immer aus und sollten durch weitere Daten bestätigt werden. Zusätzliche Informationen erlangt man mit Hilfe der Infrarotspektroskopie im fernen IR-Bereich. Während bei quadratisch-planaren Komplexen mit *trans*-Konfiguration durch die hohe Symmetrie nur die asymmetrische Palladium-Halogen-Streckschwingung IR-aktiv ist, weisen solche *cis*-Komplexe zusätzlich eine symmetrische Streckschwingung auf. Der Komplex *trans*-Dichloridobis(triphenylphosphan)palladium(II) besitzt nur die asymmetrische Palladium-Chlor-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 360 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[90]</sup> Der Komplex **13** zeigt eine ähnlich starke Bande bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 363 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 27). Außerdem sind noch einige der X-sensitiven Schwingungen<sup>[91]</sup> im Bereich von  $\tilde{\nu} = 490\text{-}540 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>[92]</sup>

Die Kristallisation der Verbindung durch das Lösen in wenig Dichlormethan und der nachfolgenden Überschichtung mit Diethylether brachte Einkristalle hervor, die für die Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignet waren. Die Molekülstruktur der Palladium-Verbindung **13** zeigt, dass im Kristall ein *trans*-Komplex vorliegt (Abbildung 28).

Die Bildung eines *cis*- oder *trans*-Isomers im quadratisch-planaren Dichloridopalladium(II)-Komplex mit Phosphan-Liganden hängt stark von dem Tolman-Winkel  $\theta$  ab.<sup>[75]</sup> So konnten *Ziółkowski et al.* auf Basis von Literaturdaten die Zuordnung der Isomerie nach der folgenden, allgemeinen Regel vornehmen:<sup>[93]</sup>

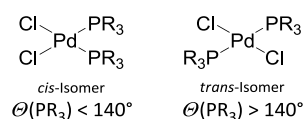


Abbildung 26: Konfigurationsisomerie in Abhängigkeit vom Tolman-Winkel  $\theta$

Bei Phosphan-Liganden mit geringem sterischen Anspruch liegt dessen Dichloridopalladium(II)-Komplex in der *cis*-Form vor, während bei sperrigen Gruppen das *trans*-Isomer gebildet wird. Aus der Molekülstruktur von **13** kann man leicht erkennen, dass der Tolman-Winkel  $\theta$  für den Liganden **4** sehr groß ist. Dieses liegt nicht nur an den großen Phenyl-Resten, sondern auch am Enaminoketon-Rest, dessen Methylgruppe in Position 5 den Tolman-Winkel  $\theta$  erheblich vergrößert.

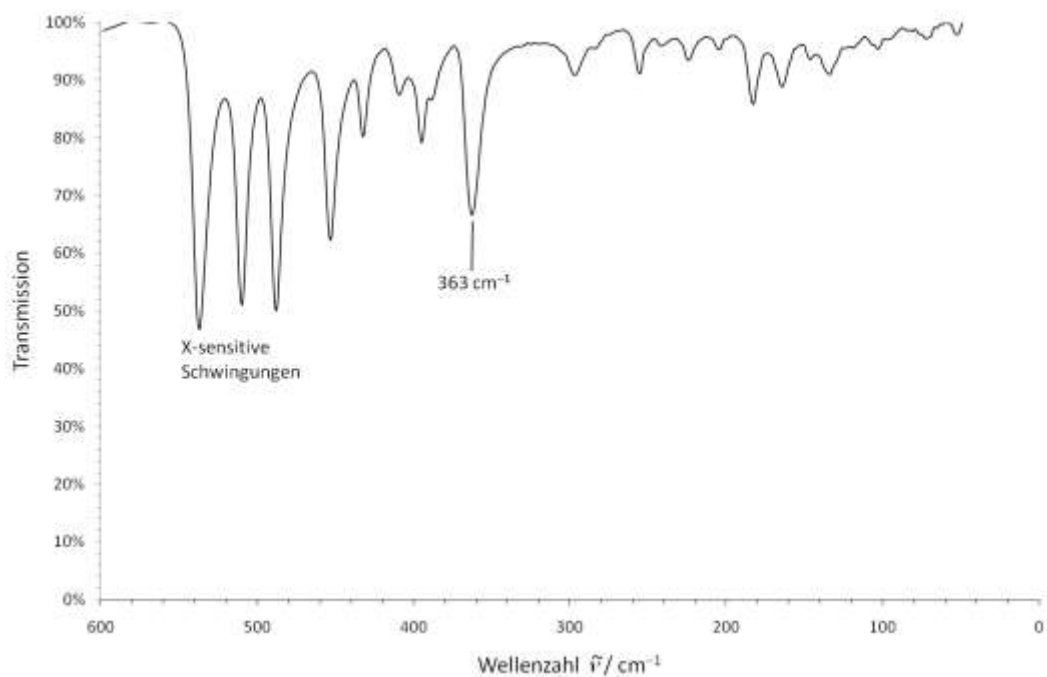


Abbildung 27: Infrarot-Spektrum des ferneren Bereichs von (*SP-4-1*)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**)

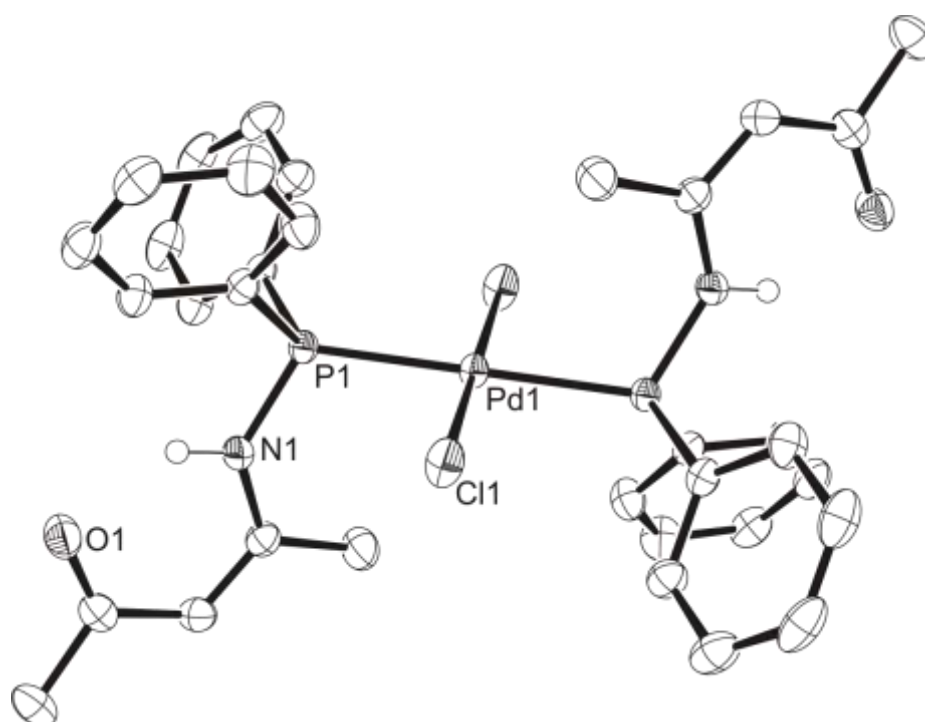


Abbildung 28: Molekülstruktur von (*SP-4-1*)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**)

Aus der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchung des dargestellten Palladium-Komplexes (*SP-4-1*)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**13**) geht hervor, dass zusätzlich zu dessen Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 49.3$  ppm ein AB-Spinsystem mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{P,P}} = 635$  Hz (Abbildung 29) auftrat. Hierbei handelt es sich anscheinend um eine Verunreinigung. Dieses AB-Spinsystem könnte ebenfalls von einem *trans*-Palladium-Komplex stammen, der von zwei unterschiedlichen Phosphan-Liganden koordiniert wird, so dass es dadurch zu einer Kopplung zwischen den beiden Phosphor-Kernen kommt. Da der Schwerpunkt des zum tiefen Feld verschobenen Signals auf dem Signal der Verbindung **13** liegt, handelt es sich hierbei vermutlich um den bekannten Liganden **4** in einem gemischten *trans*-Palladium-Komplex. Der andere Ligand ist um ca. 12.5 ppm zum hohen Feld verschoben. Es konnte aber abschließend nicht geklärt werden, um welche Verunreinigung es sich handelt. Dass bei *trans*-Dichloridopalladium(II)-Komplexen mit verschiedenen Phosphan-Liganden ein solches Kopplungsmuster gebildet wird, zeigt zum Beispiel eine Publikation von Clarke *et al.*<sup>[94]</sup> Sie berichten in dieser von einem gemischten Komplex aus den Liganden  $\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}\}_3$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , dessen chemische Verschiebungen nahe bei denen der symmetrischen Komplex-Analoga liegt und der eine Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{P,P}} = 641$  Hz besitzt. Es soll an dieser Stelle aber schon einmal erwähnt werden, dass dieses AB-Spinsystem nur bei den Palladium-Komplexen mit Chlorido- und Diphenylphosphanyl-amino-Liganden auftritt. Bei den entsprechenden Komplexen mit Dialkylphosphanyl-amino-Liganden sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem erwarteten keine weiteren Signale vorhanden.

Die Verbindung (*SP-4-1*)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**13**) ist empfindlich gegenüber Wasser. Dieses zeigte sich schon bei dessen erster Darstellung, da hier neben dem Produkt eine weitere Verbindung auftrat, die mittels röntgenographischer Strukturanalyse als  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$  (**14**) identifiziert werden konnte (Abbildung 30).



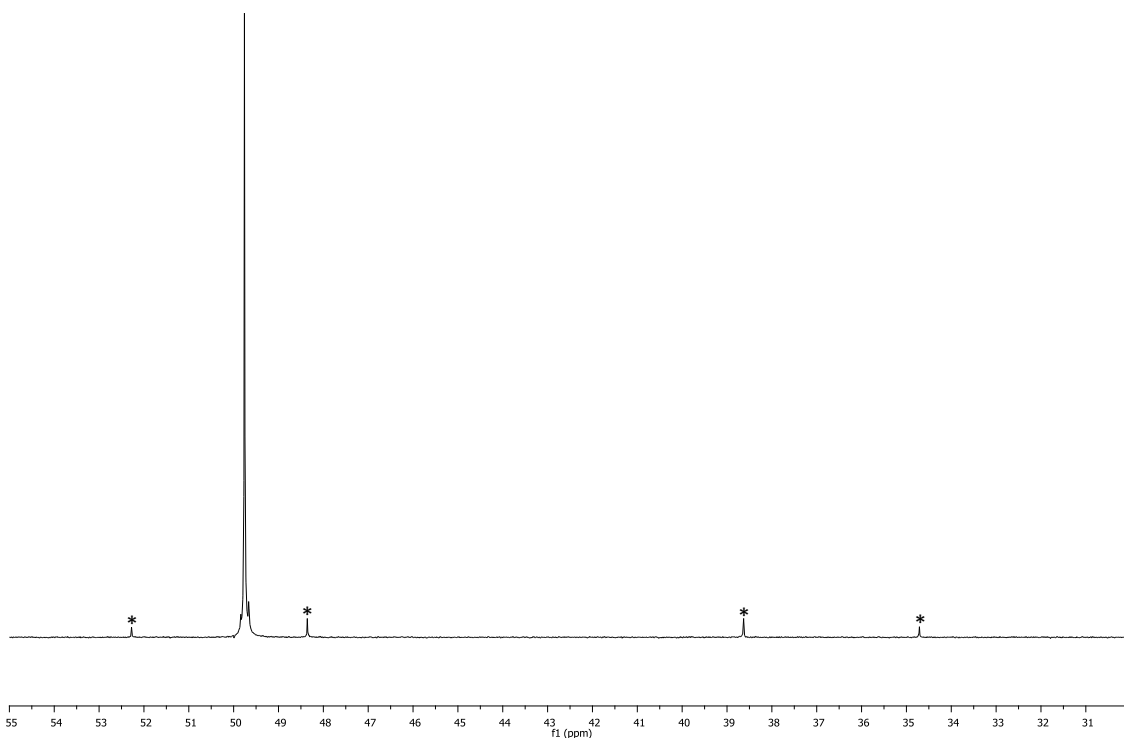


Abbildung 29:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**13**) \* markiert Signale vom Nebenprodukt

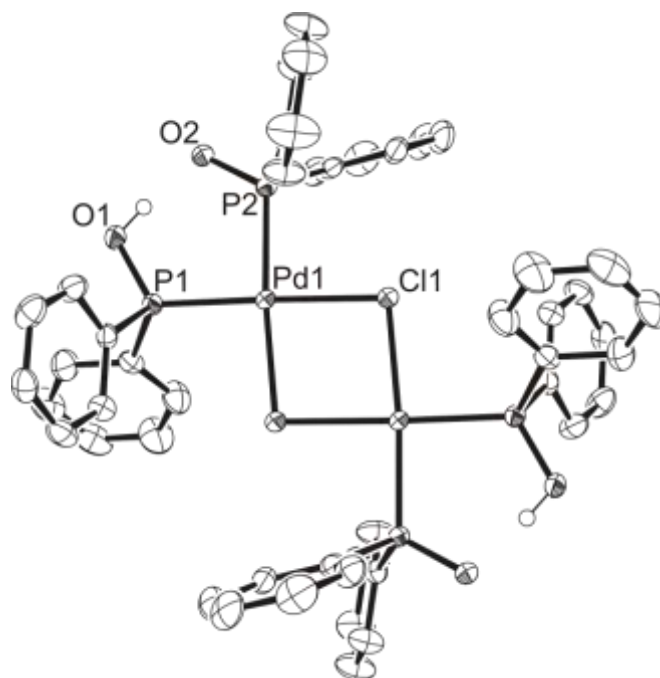
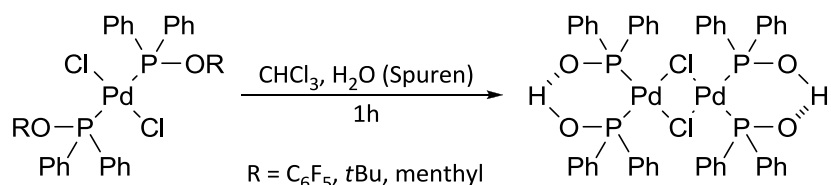


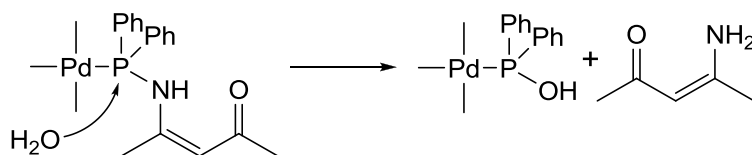
Abbildung 30: Molekülstruktur von  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$  (**14**) (in Übereinstimmung mit Treziak et al.<sup>[95]</sup>) Diethylether-Moleküle sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Dass diese Verbindung bei Spuren von Wasser gebildet werden kann, haben *Trzeciak et al.* schon bei ähnlichen Verbindungen beobachtet.<sup>[95]</sup> Bei diesen erfolgte in halogenierten Lösungsmitteln innerhalb von einer Stunde eine Spaltung durch Wasser (Schema 10) unter Bildung des zweikernigen Komplexes  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$  (**14**).



Schema 10: Bildung von  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$

Für den dargestellten Komplex **13** ist diese Reaktion begünstigt, da die Bindung des Phosphoratoms mit Stickstoff schwächer als die mit Sauerstoff ist.<sup>[96]</sup> Außerdem wird mit dem (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on ein sehr stabiles Molekül zurückgebildet. Die Hydrolyse ist in Schema 11 analog der Reaktion von *Trzeciak et al.* beschrieben.<sup>[95]</sup>



Schema 11: Hydrolyse des Palladium-Komplexes **13**

Die Bildung des Dimers  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$  (**14**) erfolgt dann im Anschluss durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Bei Anwesenheit von Triethylamin kann das Dimer sogar in einen polymeren Komplex überführt werden, bei dem der anionische Ligand  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})^-$  an Palladium koordiniert ist.

Durch die Darstellung von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**15**) lassen sich die Beobachtung bei **13** überprüfen. Dieser Palladium-Komplex besitzt ebenfalls einen Diphenylphosphanyl-amino-Liganden und unterscheidet sich nur durch die Trifluormethyl-Gruppe im Enaminoketon-Gerüst, welche aber durch die Entfernung zum Phosphoratom nur einen geringen Einfluss haben sollte. Die Synthese von **15** erfolgte dieses Mal durch Umsetzung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) mit dem entsprechenden Liganden (*Z*)-1,1,1-Trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**6**) in Diethylether.

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde der gelbe Feststoff gereinigt, indem das Produkt aus einer Lösung von **15** in Dichlormethan und durch Überschichtung mit Diethylether zur Kristallisation gebracht wurde.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 31) zeigt der Palladium-Komplex **15** ein ähnliches Verhalten wie **13**. Durch das Kopplungsmuster eines „1:2:1-Triplett“ für das Proton am Stickstoffatom kann auch hier auf einen Palladium-Komplex mit *trans*-Konfiguration geschlossen werden. Des Weiteren fällt in **15** auf, dass bis auf die Methyl-Gruppe in Position 5 alle Protonen einer Tieffeldverschiebung unterliegen, während diese wie in Verbindung **13** gegenüber der Position 1 in Richtung des hohen Feldes verschoben sind. Auch ist ein Kopplungsmuster mit dem Phosphor-Kern nicht mehr zu erkennen, sondern das Signal ergibt auch hier nur noch ein leicht verbreitertes Singulett.

Tabelle 2:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Palladium-Komplexe **13** und **15**

| Komplex   | Chemische Verschiebung $\delta/\text{ppm}$ |           |      |           |      |
|-----------|--|-----------|------|-----------|------|
|           | N-H  | Ph-H      | 1-H  | 3-H       | 5-H  |
| <b>13</b> | 11.82                                      | 7.88-7.45 | 2.07 | 5.41-5.38 | 2.04 |
| <b>15</b> | 11.51                                      | 7.90-7.46 | —    | 5.64-5.61 | 2.13 |

Im Vergleich der Komplexe **13** und **15** zeigt sich, dass die Protonen im aromatischen Bereich ähnlich starke Verschiebungen aufweisen (Tabelle 2). Die Protonen in Position 3 und 5 erfahren aber im Komplex **15** durch die Trifluormethyl-Gruppe eine stärkere Tieffeldverschiebung. Der Unterschied zeigt sich für das Proton am Stickstoffatom, das in der Verbindung **13** eine um  $\Delta\delta = 0.3$  ppm stärkere chemische Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes besitzt, obwohl nahezu kein Unterschied bei den jeweiligen Ligand festzustellen war. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 32) zeigen sich Abweichungen in der chemischen Verschiebung zwischen dem Komplex **13** und **15** hauptsächlich im Enaminoketon-Gerüst, bedingt durch die Trifluormethyl-Gruppe. Die Kohlenstoff-Kerne im aromatischen Bereich besitzen dagegen auch hier annähernd identische chemische Verschiebungen und zeigen das gleiche Kopplungsmuster mit den Phosphor-Kernen. Dieses gilt auch für die nach erster Ordnung ermittelten Kopplungskonstanten. Aus dem direkt an das Phosphoratom gebundenen Kohlenstoff-Kern des Phenylringes bestätigt sich die *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes **15**.

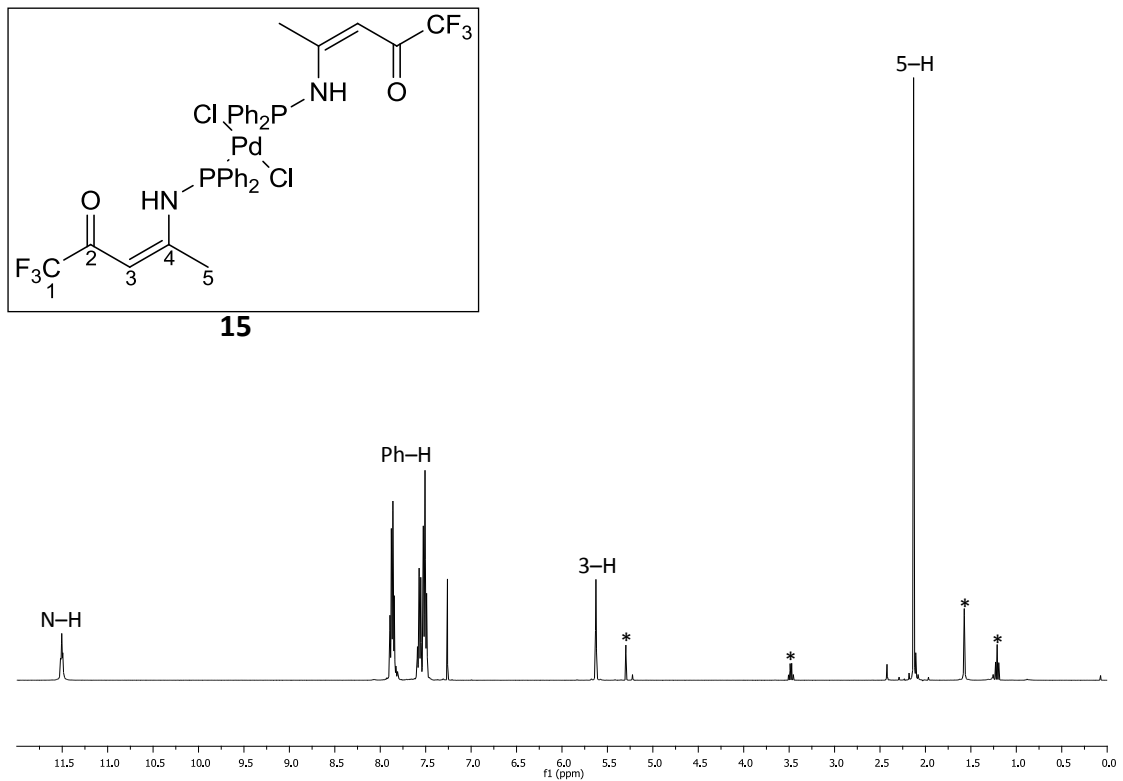


Abbildung 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**15**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

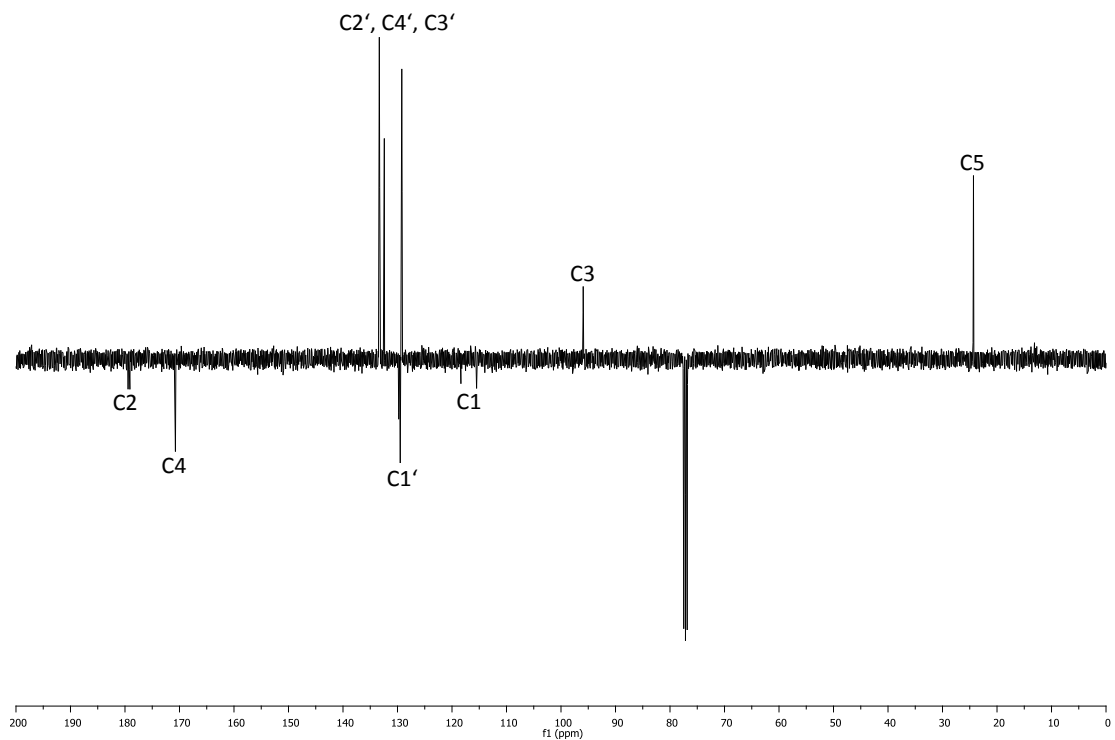


Abbildung 32:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**15**)

Die beiden Komplexe **13** und **15** zeigten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein sehr ähnliches Verhalten. Die chemische Verschiebung beträgt für **15**  $\delta = 54.5$  ppm (Abbildung 33) und liegt damit gegenüber **13** um etwa  $\Delta\delta = 5$  ppm in Richtung des tiefen Feldes, welches ungefähr die gleiche Differenz ist, die schon die Liganden aufgewiesen hatten. Zusätzlich weist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für den Komplex **15** wiederum ein AB-Spinsystem auf, bei dem der Schwerpunkt des einen Signals auf dem des Hauptsignals liegt.

Die Verbindung **15** wurde in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet, um Einkristalle zu züchten, die für die röntgenographische Strukturanalyse geeignet sind. Aus dieser bestätigte sich die mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung ermittelte Konfiguration des Palladium-Komplexes. Im Vergleich der beiden Kristallstrukturen der Palladium-Komplexe **13** und **15** ist auffällig, dass diese in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren. Für **13** wurde die monokline Raumgruppe  $C2/c$  und für **15** die trikline Raumgruppe  $P-1$  ermittelt.

Die Molekülstruktur von **15** (Abbildung 34) besitzt leicht vergrößerte anisotrope Schwingungsellipsoide für die Fluor-Atome, die aber nicht durch ein Fehlorderungsmodell angepasst werden mussten. Die ermittelte Struktur bestätigt die *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes. Beim Vergleich der beiden Verbindungen **13** und **15** im Kristall ergeben sich bei den Bindungslängen nur sehr kleine Abweichungen. So ist die Palladium-Phosphor-Bindung bei **13** geringfügig kürzer, wo hingegen der Abstand zwischen Palladium und dem Chlorido-Liganden ein wenig länger geworden ist. Auch der Winkel zwischen Phosphor, Palladium und Chlor ist bei beiden Verbindungen mit knapp unter  $90^\circ$  annähernd gleich. Diese marginalen Unterschiede lassen vermuten, dass die Koordination der beiden Diphenylphosphanyl-amino-Liganden an Palladium ähnlich stark ist. Interessant ist der Phosphor-Stickstoff-Abstand, der bei **13** erheblich kürzer ist und somit auf eine stärkere Bindung zwischen diesen Atomen hindeutet.

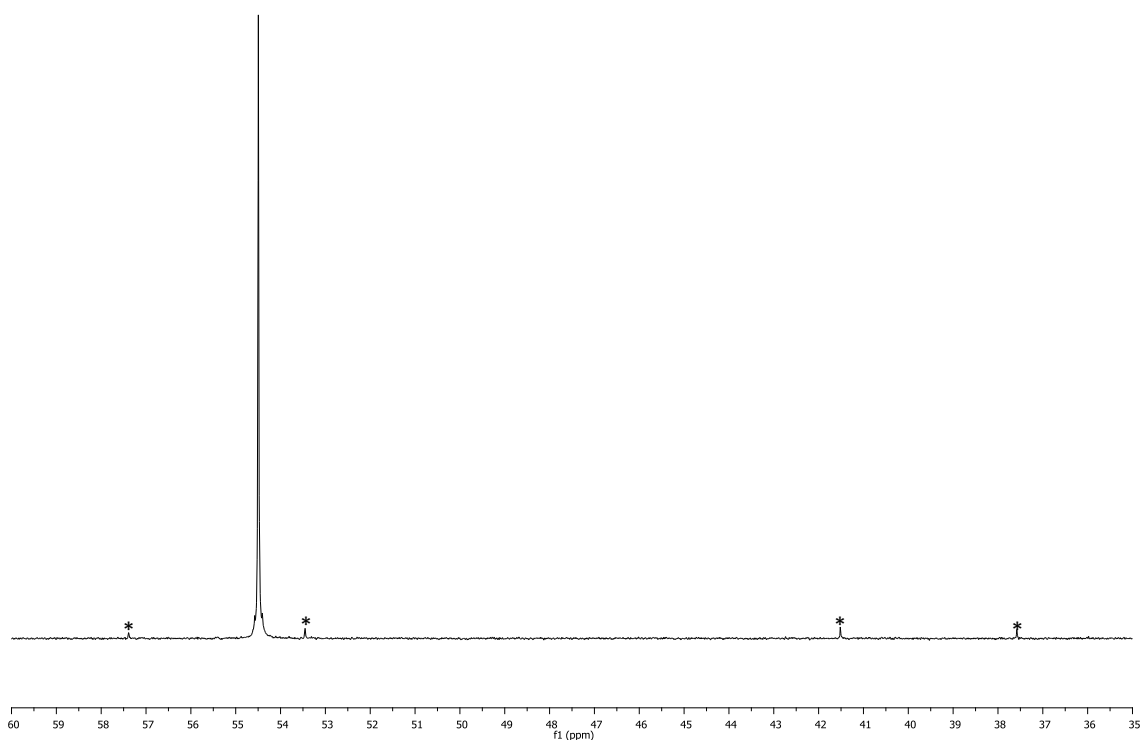


Abbildung 33:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**15**) \* markiert Signale vom Nebenprodukt

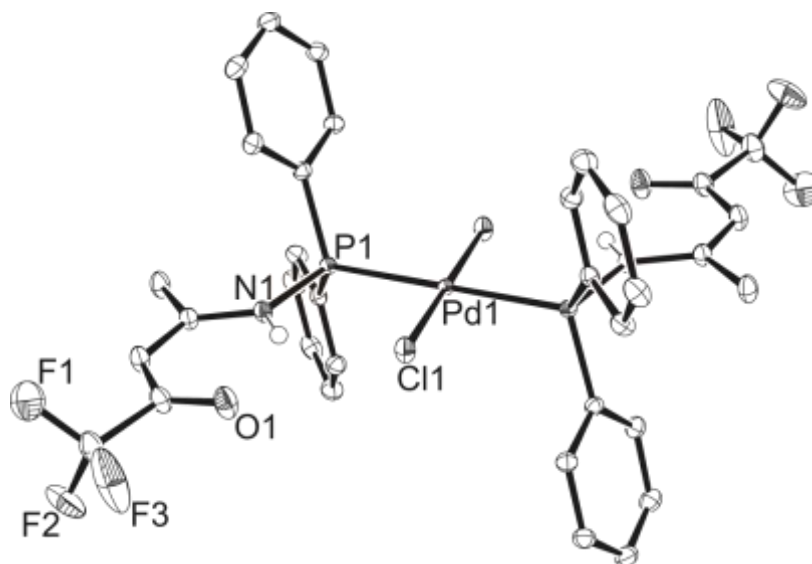


Abbildung 34: Molekülstruktur von (*SP*-4-1)-Dichloridobis(*Z*-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**15**)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe **13** und **15**

|           | <b>13</b>  | <b>15</b>  |
|-----------|------------|------------|
| Pd–Cl     | 2.2932(3)  | 2.2851(3)  |
| Pd–P      | 2.3281(3)  | 2.3351(3)  |
| P–N       | 1.6882(11) | 1.7037(11) |
| P–Pd–Cl   | 86.01(1)   | 87.20(1)   |
| N–P–Pd–Cl | 60.933(45) | 8.265(46)  |

Der größte Unterschied lässt sich aber sofort aus den Molekülstrukturen erkennen. Im Kristall ist die räumliche Anordnung der Substituenten am Phosphoratom verschieden, so dass der Enaminoketon-Rest bei den jeweiligen Molekülen eine andere Position zur koordinierten Palladium-Ebene einnimmt. Dieses lässt sich durch die unterschiedlichen Winkel zur quadratisch-planaren Palladium-Koordinationssphäre belegen. So beträgt der Diederwinkel  $\alpha(\text{N–P–Pd–Cl})$  bei **13** etwa  $60^\circ$ , während dieser in der Verbindung **15** bei ca.  $8^\circ$  liegt und damit annähernd parallel zur koordinierten Palladium-Ebene ist (Tabelle 3).

Der dritte Dichloridopalladium(II)-Komplex mit Diphenylphosphanyl-amino-Liganden sollte durch die Synthese von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) mit dem Liganden (*Z*)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**8**) erhalten werden. Die Durchführung erfolgte dieses Mal in Toluol und führte zu (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**16**). Die gewünschte Verbindung konnte aber nicht in genügender Reinheit synthetisiert werden, da die Kristallisation aus Dichlormethan und Diethylether nicht gelang. Trotz einer viel schlechteren Löslichkeit in halogenierten Lösungsmitteln als die Verbindung **13** und **15** kristallisiert die Verbindung nicht oder fiel als Feststoff aus.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die Hauptsignale dem Palladium-Komplex zugeordnet werden. So zeigt das Kopplungsmuster für das Proton am Stickstoffatom ein „1:2:1-Triplett“, welches wie bei der Verbindung **13** der *trans*-Konfiguration zugeordnet werden kann (Abbildung 35). Der dargestellte Komplex **16** unterscheidet sich aber von den beiden oben erwähnten Palladium-Verbindungen **13** und **15**.

So beträgt die chemische Verschiebung für das Proton am Stickstoffatom  $\delta = 12.53$  ppm und ist damit gegenüber dem entsprechenden Signal des freien Liganden stärker in Richtung des tiefen Feldes verschoben. Auch die Protonen-Signale der Methyl-Gruppen zeigen ein abweichendes Verhalten. Die chemischen Verschiebungen der Verbindung zeigen aber eine Übereinstimmung mit den Palladium-Komplexen mit Dialkylphosphanyl-amino-Liganden, welche im nächsten Kapitel besprochen werden.

Die chemische Verschiebung des erwarteten Produkts (*SP-4-1*)-Dichloridobis((*Z*)-4-((bis-(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**16**) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 36) beträgt  $\delta = 19.0$  ppm. Durch die Breite dieses Hauptsignals können keine Kopplungen zwischen dem Phosphor-Kern und den Fluor-Kernen ermittelt werden. Als ein Nebenprodukt wurde der freie Ligand **8** identifiziert. Die Zuordnung des Signals konnte mit Hilfe der chemischen Verschiebung von  $\delta = -10.3$  ppm sowie dessen Kopplungskonstante und Kopplungsmuster erfolgen.

Der Palladium-Komplex weist aber in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel ein unterschiedliches Verhalten auf. In deuteriertem Dichlormethan zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum immerhin die gleichen Signale, nur dass dieses Mal die Intensitäten ein anderes Verhältnis zu einander besitzen. Eine geringe Stabilität des Palladium-Komplexes in Lösung könnte somit die Ursache für das Auftreten von Nebenprodukten sein.



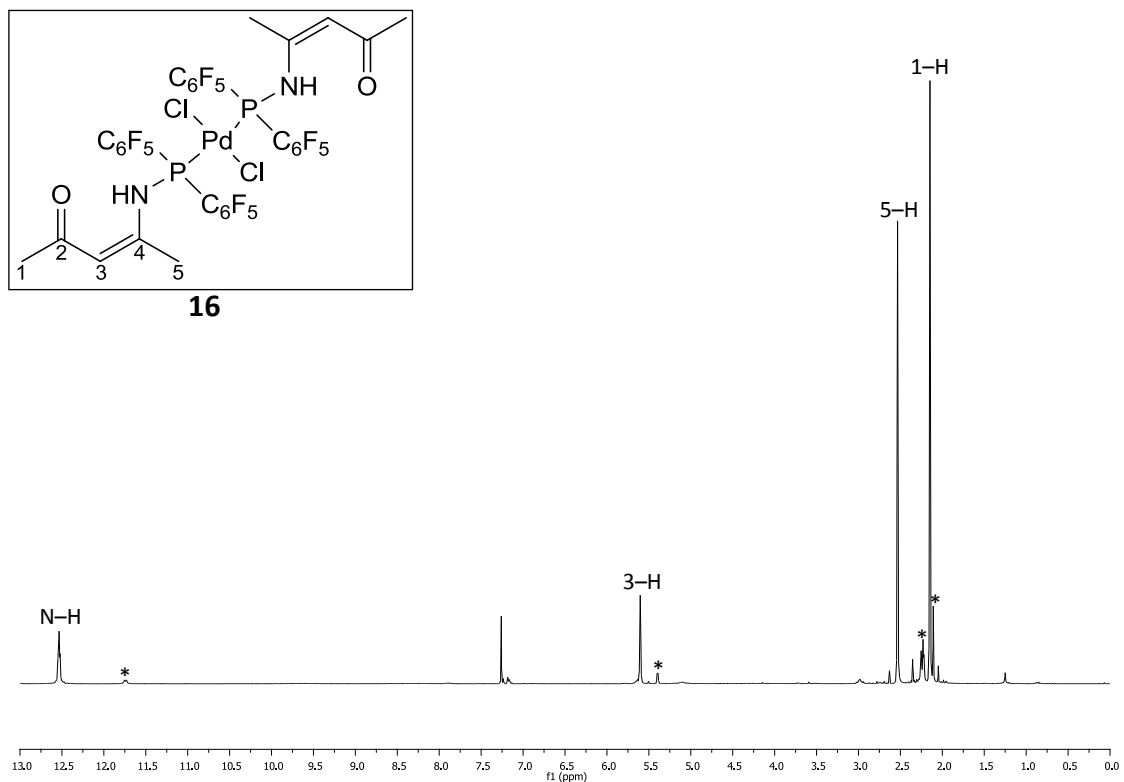


Abbildung 35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) der Verbindung (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**16**) und Nebenprodukten  
\* markiert die Signale des freien Liganden **8**

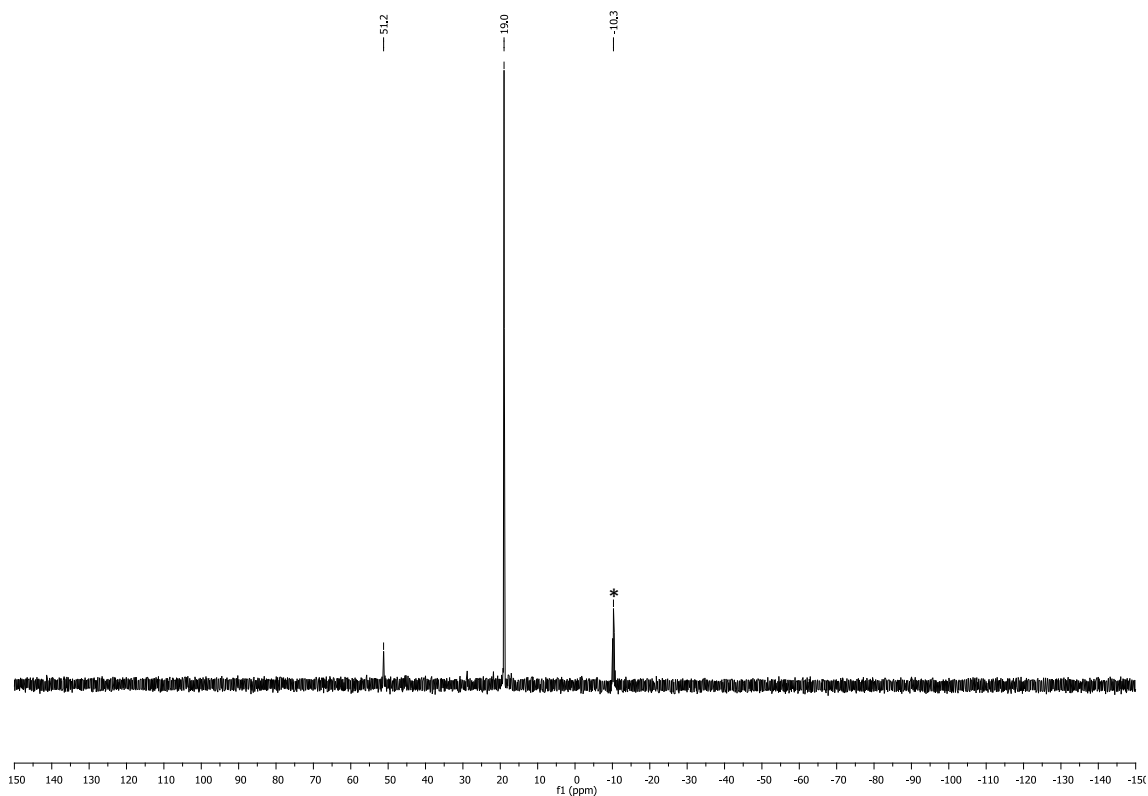


Abbildung 36:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) der Verbindung (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**16**) und Nebenprodukten  
\* markiert das Signal des freien Liganden **8**

### 3.4 Dichloridopalladium(II)-Komplexe der Dialkylphosphanylamino-Liganden

Die Darstellung der Dichloridopalladium(II)-Komplexe mit Dialkylphosphanylamino-Liganden erfolgte in gleicher Weise wie für die in Kapitel 3.3 beschriebenen Komplexe. Durch Verwendung von Alkyl-Resten kann die molare Masse bzw. der Raumbedarf reduziert werden. Neben einem möglichen Konfigurationswechsel muss untersucht werden, ob eine vergleichbare Stabilität zu den Palladium-Komplexen mit Diarylphosphanylamino-Liganden erreicht werden kann. Dazu wurde als Erstes ein Palladium-Komplex mit dem Liganden (*Z*)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**) synthetisiert. Durch Umsetzung mit Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (**12**) in Diethylether wurde nach zwei Tagen ein gelber Niederschlag erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Kristallisation, indem der Palladium-Komplex in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet wurde. Diese Synthese führte zum Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**).

Für die Bildung des Komplexes (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**) konnten, wie in Kapitel 3.3 gezeigt, aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Hinweise auf die Konfigurationsisomerie erhalten werden, indem das Kopplungsmuster des Protons am Stickstoffatom untersucht wurde. In dem Komplex **17** kann aber für dieses Proton kein Kopplungsmuster ermittelt werden, da das Signal in diesem Fall zu stark verbreitet ist. Durch die sperrigen Isopropylgruppen ist zu erwarten, dass auch in diesem Fall ein *trans*-Komplex gebildet wird. Im Gegensatz zu den Palladium-Komplexen mit Diarylphosphanylamino-Liganden besitzt **17** durch die Isopropylgruppen aber  $\alpha$ -Methin-Protonen, mit Hilfe deren Kopplungsmuster die Konfiguration bestimmt werden kann. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist zu erkennen, dass das Signal aus einem höheren Spinsystem besteht, welches neben einer Septett-Aufspaltung durch die Methyl-Protonen auch noch ein „1:2:1-Triplett“-Muster durch die Phosphor-Kopplung besitzt (Abbildung 37).

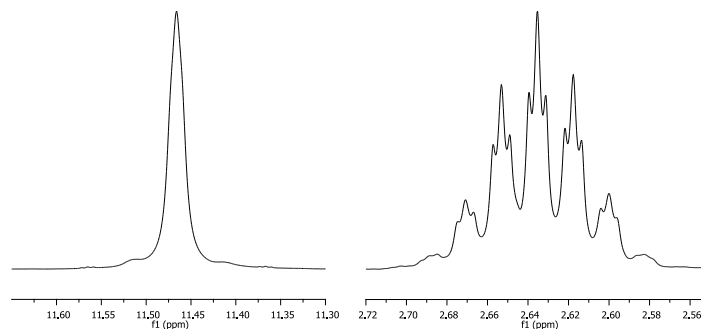


Abbildung 37: Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von **17**

Der Komplex **17** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 38) für alle Protonen eine Tieffeldverschiebung gegenüber seinem Liganden **9**. Am stärksten sind das Proton am Stickstoffatom und das Methin-Proton der Isopropylgruppe verschoben, die durch die Nähe zum Phosphor-Donoratom dem größten elektronischen Einfluss bei der Koordination unterliegen. Des Weiteren sind die Protonen der Methylgruppe in Position 5 um  $\Delta\delta = 0.47$  ppm verschoben und unterliegen damit sogar einem stärkeren Effekt als die Isopropylmethylgruppen (Tabelle 4). Durch diese ausgeprägte Tieffeldverschiebung sind die beiden Methylgruppen des Enaminoketon-Gerüsts deutlich separiert, wie dieses schon für den oben erwähnten Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**16**) beobachtet wurde. Dieses stellt einen großen Unterschied zum Palladium-Komplex **13** mit Diphenylphosphanyl-amino-Liganden dar, weil bei dieser Verbindung die Protonen in Position 5 gegenüber denen in Position 1 in Richtung des hohen Feldes liegen.

Tabelle 4: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zwischen dem Liganden (*Z*)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**) und dessen Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**)

|                   | Chemische Verschiebung $\delta/\text{ppm}$ |      |      |      |   |   |
|-------------------|--|------|------|------|---|---|
|                   | N-H  | 1-H  | 3-H  | 5-H  | $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ | $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ |
| Ligand <b>9</b>   | 10.61                                      | 1.99 | 5.11 | 2.02 | 1.76                                      | 1.03 und 0.98                             |
| Komplex <b>17</b> | 11.47                                      | 2.04 | 5.35 | 2.49 | 2.64                                      | 1.35 und 1.29                             |

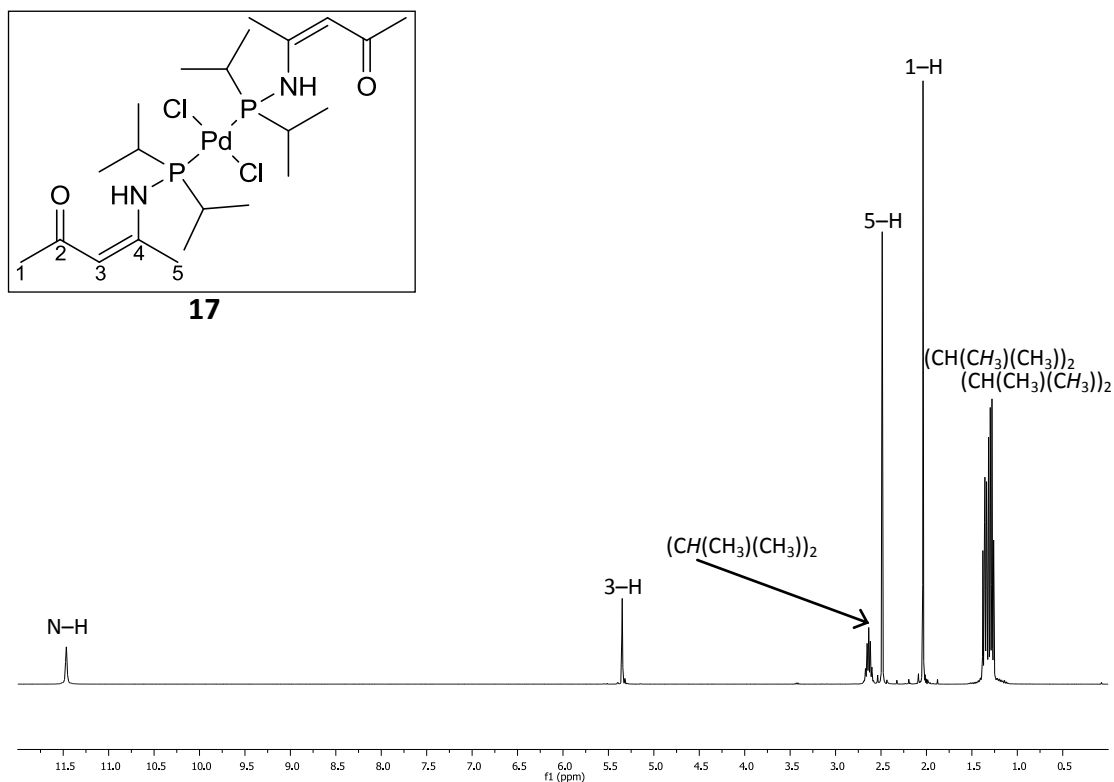


Abbildung 38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**)

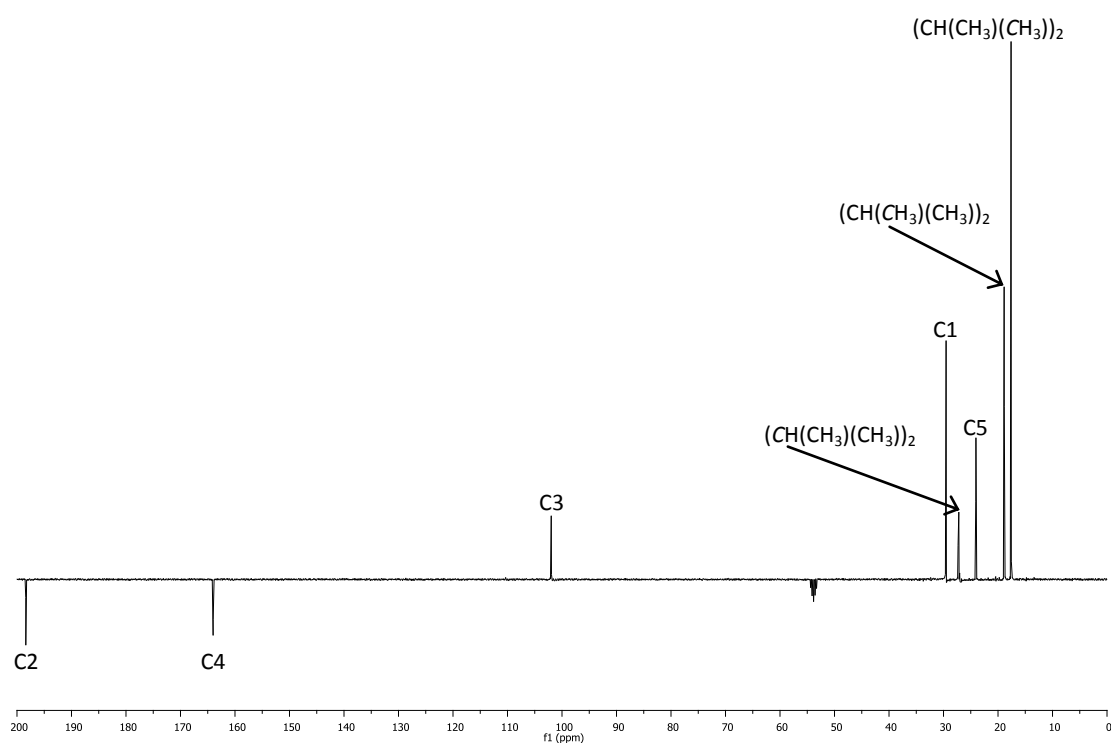


Abbildung 39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**)

Mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 39) lässt sich die *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes **17** ebenfalls bestätigen. So zeigt das Kopplungsmuster für den Kohlenstoff-Kern der Methin-Gruppe auch hier das bekannte „1:2:1-Triplett“. Dieses besitzt auch wie für die vorherigen Palladium-Komplexe mit den Diphenylphosphanyl-amino-Liganden die Methylgruppe in Position 5 des Enaminoketon-Gerüsts und ist trotz der Entfernung zum Phosphor-Kern ausgeprägter als bei den Isopropylmethylgruppen. Diese unterscheiden sich wie schon im Liganden **9** und sind gegenüber dessen entsprechenden Signalen nur leicht verschoben. Während im Liganden die Signale beider Isopropylmethylgruppen eine Kopplung mit dem Phosphor-Kern von  $^2J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 7.3 \text{ Hz}$  bzw.  $^2J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 19.6 \text{ Hz}$  aufweisen, ist im Komplex nur für eine dieser Methylgruppen eine Kopplung deutlich zu erkennen, die als Kopplungsmuster ein „1:2:1-Triplett“ besitzt (Abbildung 40).

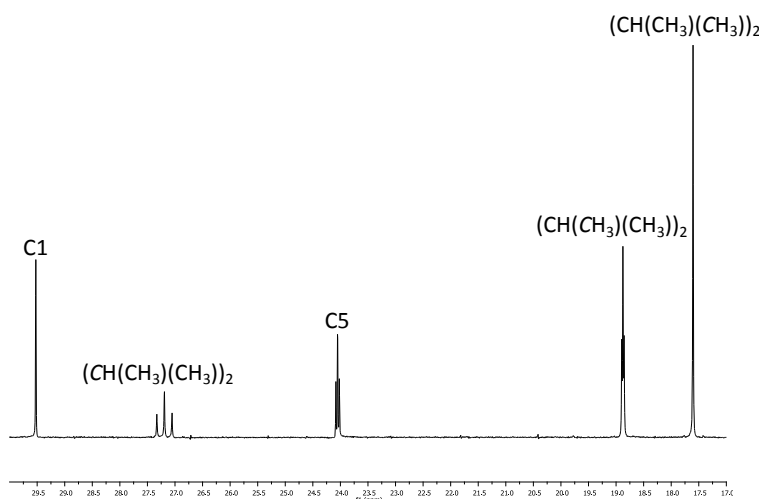


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) von **17**

Ein weiterer Gegensatz zwischen der Verbindung **17** und den Palladium-Komplexen aus Kapitel 3.3 ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu finden. Die Verbindung **17** weist neben dem Signal bei  $\delta = 73.2 \text{ ppm}$  kein zusätzliches AB-Spinsystem auf. Dagegen beträgt der Unterschied in der chemischen Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals zwischen Ligand **9** und Komplex **17**  $\Delta\delta = 20.3 \text{ ppm}$  und besitzt damit eine ähnliche Differenz wie für den Komplex **13** und dessen Ligand **4**.

Dass es sich bei der Verbindung **17** um einen *trans*-Komplex handelt, bestätigt nicht nur die Molekülstruktur (Abbildung 41), die aus der Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung ermittelt wurde. Dieses stimmt auch mit den Beobachtungen im IR-Spektrum des fernen Bereiches überein, aus dem die Bande mit einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 349 \text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische Palladium-Chlor-Streckschwingung zugeordnet wurde, welche vergleichbar mit der entsprechenden Bande bei  $\tilde{\nu} = 351 \text{ cm}^{-1}$  für den Komplex *trans*-Dichloridobis(triisopropylphosphan)palladium(II) ist.<sup>[90]</sup>

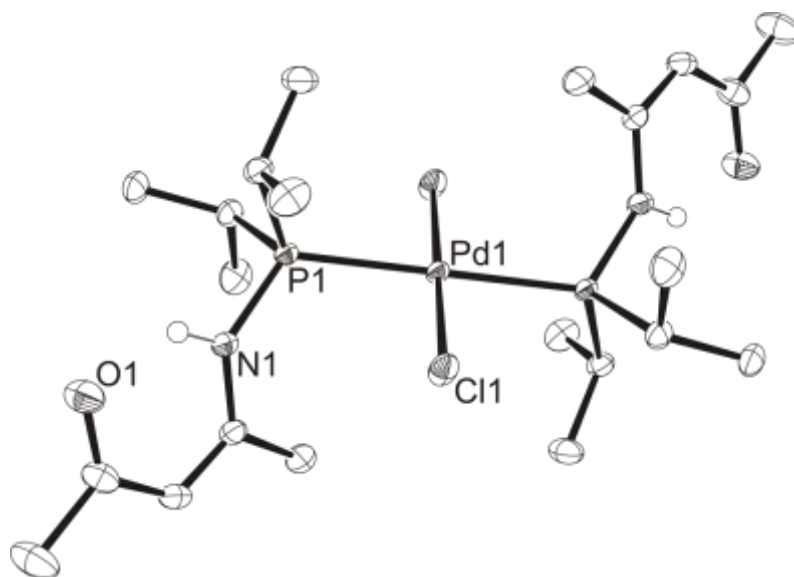


Abbildung 41: Molekülstruktur von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**)

Die Ausbildung eines *cis*-Palladium-Komplexes soll durch Verwendung eines Ethyl- anstatt der Isopropyl-Reste erreicht werden, da hierdurch der sterische Anspruch und damit die räumliche Ausdehnung als Ligand reduziert werden kann. Bei dem vergleichbaren Palladium-Komplex mit dem Liganden Diethylphenylphosphan zeigt sich, dass beide Konfigurationsisomere existieren.<sup>[88]</sup>

Durch Umsetzung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) mit dem Liganden (*Z*)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**10**) in Diethylether konnte nach 20 Stunden ein gelber Niederschlag erhalten werden, der in Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation mit Diethylether überschichtet wurde. Diese Synthese führte zur Darstellung von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**18**), bei dem es sich ebenfalls um einen Palladium-Komplex in *trans*-Form handelt.

Die Konfigurationsisomerie des Palladium-Komplexes **18** konnte aber nicht aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 42) abgeleitet werden, da das Proton am Stickstoffatom wie bei **17** nur ein verbreitertes Signal liefert. Des Weiteren können nicht ohne großen Aufwand aus den Methylen-Protonen der Ethyl-Gruppe Rückschlüsse auf die Konfiguration des Komplexes gezogen werden, da diese ein sehr komplexes Kopplungsmuster aufweisen. Alle Signale der Protonen weisen im Vergleich zum Liganden **10** durch die Komplexbildung eine starke Tieffeldverschiebung auf. Insbesondere die Protonen der Methylen-Gruppe und das Proton am Stickstoffatom unterliegen durch ihre Nähe zum Donoratom einem sehr starken Einfluss. Eine solche Differenz in der chemischen Verschiebung zu den entsprechenden Signalen des Liganden wurde auch bei dem Palladium-Komplex **17** beobachtet. Weitere Übereinstimmung findet sich in der chemischen Verschiebung für die weiteren Protonen des Enaminoketon-Gerüsts, wobei auch hier die Protonen der Methylgruppe in Position 5 eine Sonderstellung einnehmen.

Tabelle 5: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zwischen dem Liganden (Z)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**10**) und dessen Komplex (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)-palladium(II) (**18**)

|                   | Chemische Verschiebung $\delta$ /ppm |      |      |      |   |   |
|-------------------|--------------------------------------|------|------|------|---|---|
|                   | N-H                                  | 1-H  | 3-H  | 5-H  | (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| Ligand <b>10</b>  | 10.55                                | 2.03 | 5.14 | 2.08 | 1.57  | 1.07  |
| Komplex <b>18</b> | 11.23                                | 2.06 | 5.34 | 2.47 | 2.18  | 1.21  |

Die Konfiguration des Palladium-Komplexes lässt sich aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ermitteln (Abbildung 43). Der Kohlenstoff-Kern der Methylengruppe weist durch die Kopplung mit den Phosphor-Kernen ein „1:2:1“-Triplett auf, so dass auf die *trans*-Form geschlossen werden kann. Das Vorhandensein des anderen Konfigurations-Isomers kann ausgeschlossen werden. Dieses wird auch durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 58.3$  ppm entspricht einzig der *trans*-Form und besitzt gegenüber seinem Ligand die gleiche Differenz wie beim verwandten Palladium-Komplex **17** mit dem Liganden (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**).

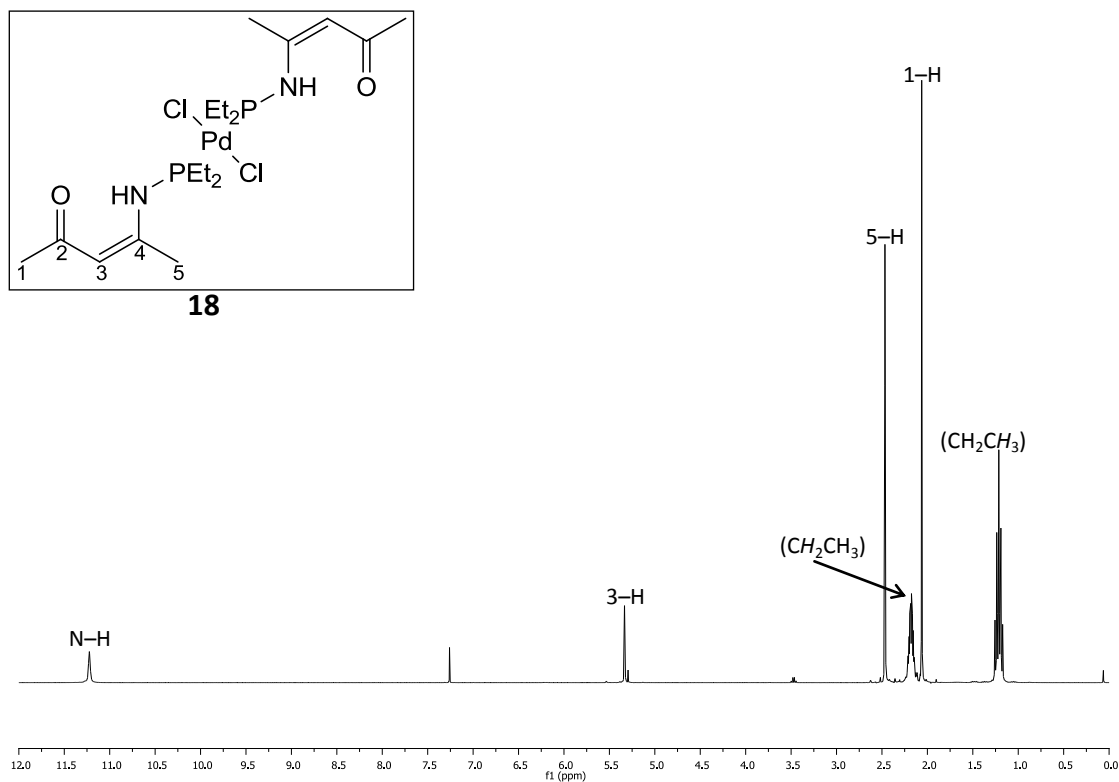


Abbildung 42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**18**)

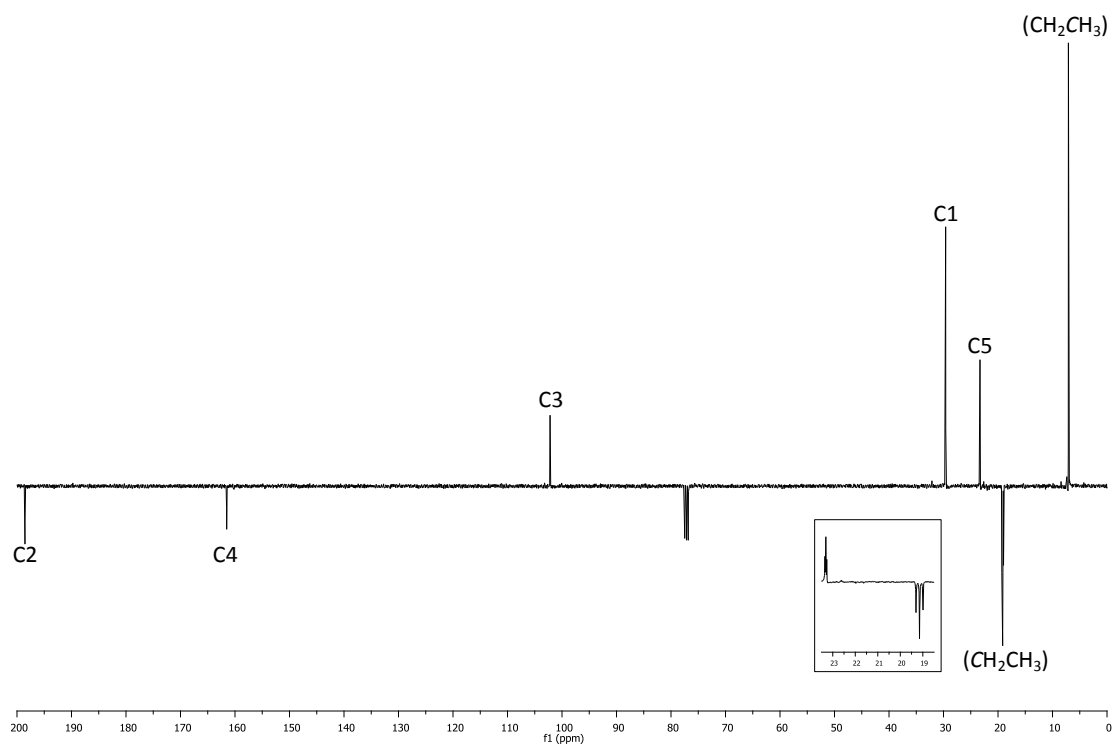


Abbildung 43:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**18**)



Tabelle 6:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Liganden und deren *trans*-Dichloridopalladium(II)-Komplexe

| Ligand                                    | Chemische Verschiebung $\delta$ /ppm |                   |
|---|--------------------------------------|-------------------|
|   | Freier Ligand                        | Palladium-Komplex |
| <b>4</b> (R = Ph)                         | 26.9                                 | 49.3*             |
| <b>6</b> (R = Ph), $\text{F}_3\text{CCO}$ | 31.4                                 | 54.5              |
| <b>8</b> (R = $\text{C}_6\text{F}_5$ )    | -10.3                                | 19.0              |
| <b>9</b> (R = <i>i</i> Pr)                | 52.9                                 | 73.2*             |
| <b>10</b> (R = Et)                        | 37.7                                 | 58.3              |

\*Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen

Die Differenz der chemischen Verschiebung des Phosphor-Kerns zwischen den freien Liganden und deren *trans*-Dichloridopalladium(II)-Komplexe entspricht für die Diphenylphosphanyl-amino-Liganden (**4** bzw. **6**) etwas mehr als 20 ppm. Diese Verschiebungsdifferenz wird auch für die Dialkylphosphanyl-amino-Liganden (**9** bzw. **10**) und ihren entsprechenden Komplexen beobachtet. Der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen dem Ligand (*Z*)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**8**) und dessen Komplex **16** weicht geringfügig ab und ist mit  $\Delta\delta = 29.3$  ppm am größten (Tabelle 6).

Die Bestätigung der *trans*-Konfiguration für **18** erfolgte durch die IR-Spektroskopie im fernen Bereich. Die Bande der asymmetrischen Palladium-Chlor-Streckschwingung wurde bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 367 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt und weicht hier geringfügig von den vergleichbaren Komplexen *trans*-Dichloridobis(triethylphosphan)palladium(II) und *trans*-Dichloridobis(diethylphenylphosphan)palladium(II) ab, deren Palladium-Chlor-Schwingung bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 358 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\tilde{\nu} = 356 \text{ cm}^{-1}$  liegt.<sup>[90]</sup> Die *trans*-Konfiguration belegt auch die Molekülstruktur, die aus der röntgenographischen Einkristallstrukturanalyse erhalten wurde.

Aus der Molekülstruktur lässt sich aber leicht erkennen, dass durch die Methyl-Gruppe in Position 5 der Tolman-Winkel  $\theta$  stark vergrößert wird, was die Ausbildung des *trans*-Dichloridopalladium(II)-Komplexes erklärt (Abbildung 44).

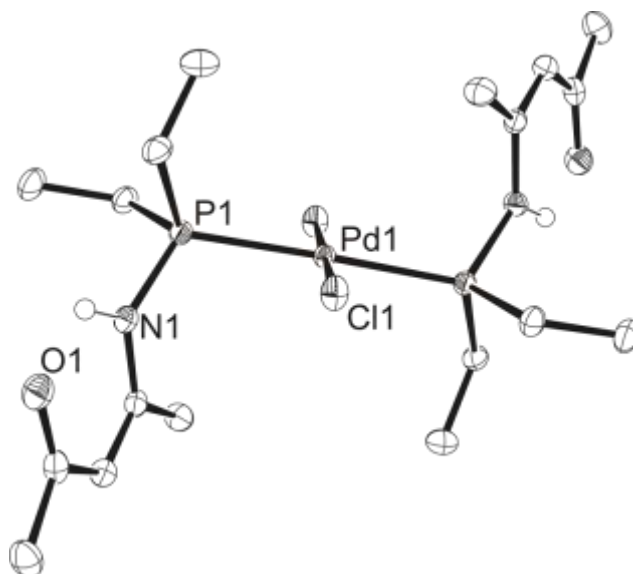


Abbildung 44: Molekülstruktur von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**18**)

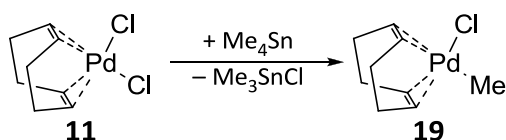
Die in Tabelle 7 aufgeführten Bindungslängen der Dichloridopalladium(II)-Komplexe mit Dialkylphosphanylamino-Liganden zeigen, dass diese bei der Verbindung **17** jeweils etwas länger sind. Durch den größeren Raumbedarf der Isopropylgruppe unterscheiden sich auch die Winkel sehr stark. Während der Winkel Phosphor-Palladium-Chlor nahezu 90° beträgt, besitzt dieser bei **18** einen etwas kleineren Wert. Die Winkel sowie die Abstände besitzen für diese Verbindung ähnliche Werte wie beim Palladium-Komplex **13** mit Diphenylphosphanylamino-Liganden. Der größte Unterschied zeigt sich aber beim Diederwinkel, der nur für **18** in Richtung 60° tendiert. Die röntgenographische Strukturanalyse ergibt auch verschiedene monokline Raumgruppen für die Dichloridopalladium(II)-Komplexe mit Dialkylphosphanylamino-Liganden. Die Verbindung **17** kristallisierte übereinstimmend mit **13** in der Raumgruppe  $C2/c$ , während für die Verbindung **18** die Raumgruppe  $P2_1/c$  ermittelt wurde.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe **17** und **18**

|           | <b>17</b> ( <i>i</i> Pr) | <b>18</b> (Et) |
|-----------|--------------------------|----------------|
| Pd–Cl     | 2.3060(3)                | 2.2995(4)      |
| Pd–P      | 2.3327(3)                | 2.3190(4)      |
| P–N       | 1.7021(10)               | 1.6989(15)     |
| P–Pd–Cl   | 89.56(1)                 | 87.67(2)       |
| N–P–Pd–Cl | 35.528(46)               | 54.505(56)     |

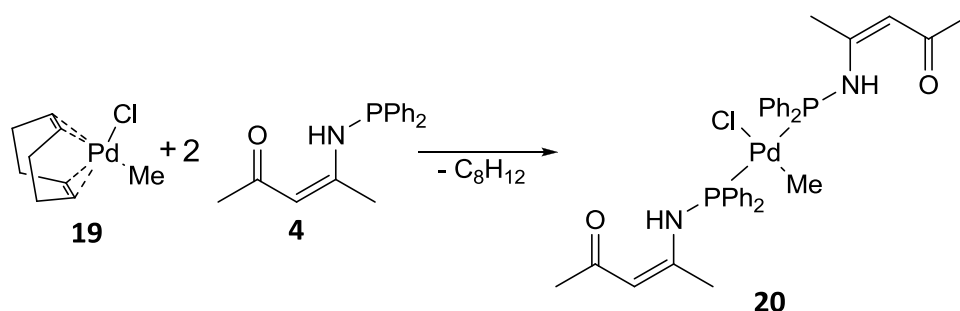
### 3.5 Chloridomethylpalladium(II)-Komplexe des Diphenylphosphanyl-amino-Liganden

Bei den Synthesen der Palladium-Komplexe in Kapitel 3.3 und 3.4 wurde nur der Phosphan-Ligand variiert. Eine erste Modifikation hin zu Palladium(II)-Verbindungen mit Methyl-Liganden ist der Austausch eines Halogenido-Liganden. Im Gegensatz zum geplanten Syntheseweg kann aber hierbei auf eine Substitution dieses Liganden aus den bereits dargestellten Palladium-Komplex mit Diorganylphosphanyl-amino-Liganden verzichtet werden und die Synthese analog Schema 9 mit einer entsprechenden Palladium-Vorstufe durchgeführt werden. Dazu wurde Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) (**19**) nach einer Vorschrift von *Vrieze et al.* synthetisiert (Schema 12).<sup>[97]</sup>



Schema 12: Darstellung von Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) (**19**)

Eine Lösung aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) in Dichlormethan wurde mit Tetramethylzinn im Überschuss versetzt und bei Raumtemperatur solange gerührt bis die gelbe Lösung sich entfärbt hatte. Diese wurde über Celite in eine auf 0 °C gekühlte Vorlage filtriert und durch verminderten Druck vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Feststoff wurde gewaschen und nach der Trocknung wegen seiner Temperaturempfindlichkeit bei 0 °C aufbewahrt.



Schema 13: Darstellung von (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**20**)

Für die Darstellung des Komplexes (*SP*-4-3)-Chloridomethylbis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (**20**) wurde **19** mit (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on (**4**) in Diethylether bei 0 °C versetzt (Schema 13). Nach einer Stunde wurde für weitere 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der hellgelbe Feststoff konnte aus einer Lösung in Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether kristallisiert werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 45) des Palladium-Komplexes **20** besitzt für die Protonen ähnliche chemische Verschiebungen wie der entsprechende Dichloridopalladium(II)-Komplex **13**. Dabei lässt sich die Konfiguration nicht aus dem Proton am Stickstoffatom ermitteln, da anders als für **13** kein Kopplungsmuster des Signals durch eine Verbreiterung zu erkennen ist. Ein Unterschied besteht in der stärkeren Verschiebung in Richtung des tiefen Feldes für das Protonensignal in Position 5, welche aber geringer ist als bei den Palladium-Komplexen mit Dialkylphosphanylamino-Liganden.

Das Protonensignal für die an Palladium gebundene Methylgruppe zeigt sich bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.28$  und besitzt als Kopplungsmuster ein Triplett aus der Kopplung mit den beiden Phosphor-Kernen. Dieses deutet auf einen *trans*-Komplex hin, da bei *cis*-Komplexen die beiden Phosphor-Kerne chemisch unterschiedlich wären und durch unterschiedliche Kopplungskonstanten zu jeweils einem Dublett führen sollten. Dieses zeigt sich zum Beispiel bei den Komplexen  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$ .<sup>[98,99]</sup>

Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46) ist ersichtlich, dass außer dem Signal für den Komplex **20** bei  $\delta = 57.1$  ppm das Signal eines AB-Spinsystem zu sehen ist. Die Kopplungskonstante des Spinsystem ist mit  $^2J_{\text{P,P}} = 489$  Hz sehr groß und deutet erneut auf einen *trans*-Komplex mit zwei unterschiedlichen Phosphan-Liganden hin. Es kann sich also hierbei nicht um ein Gemisch der beiden Konfigurationsisomere handeln. Bei einem *cis*-Komplex wie  $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  beträgt die Kopplungskonstante gerade einmal  $^2J_{\text{P,P}} = 27$  Hz und ist auch bei dem Komplex  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]$  mit  $^2J_{\text{P,P}} = 76$  Hz noch weit geringer als die gemessene Kopplungskonstante.

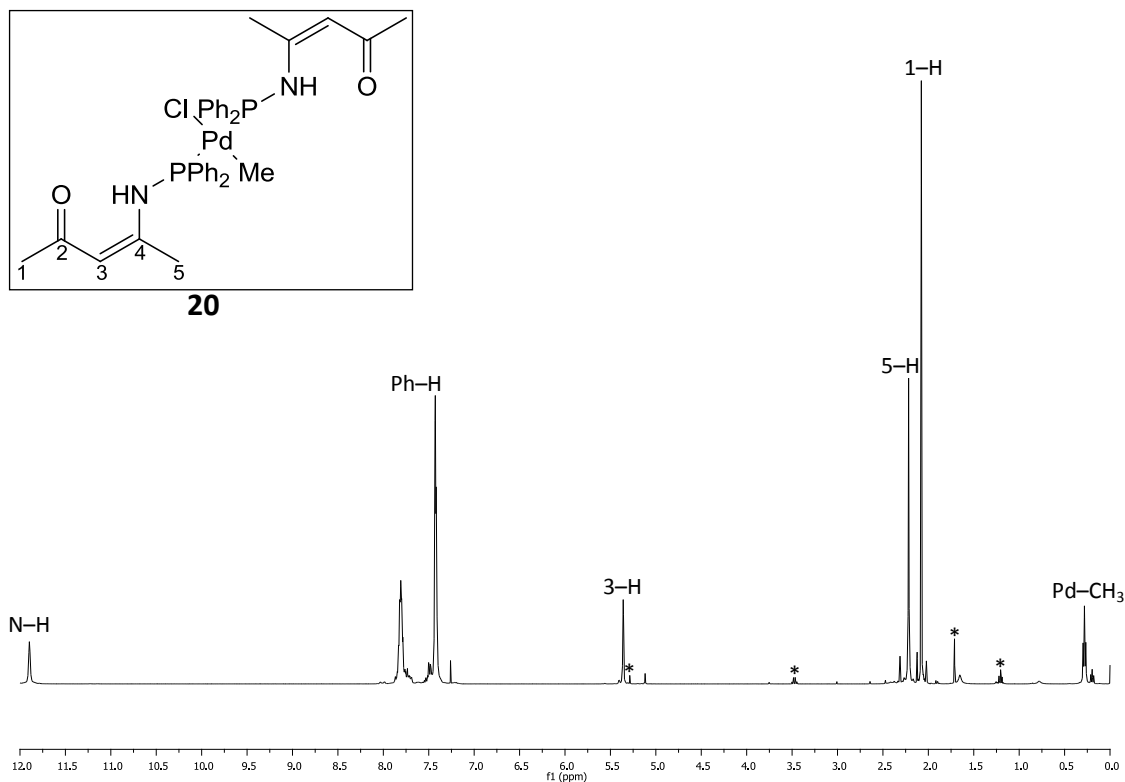


Abbildung 45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP*-4-3)-Chloridomethylbis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**20**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

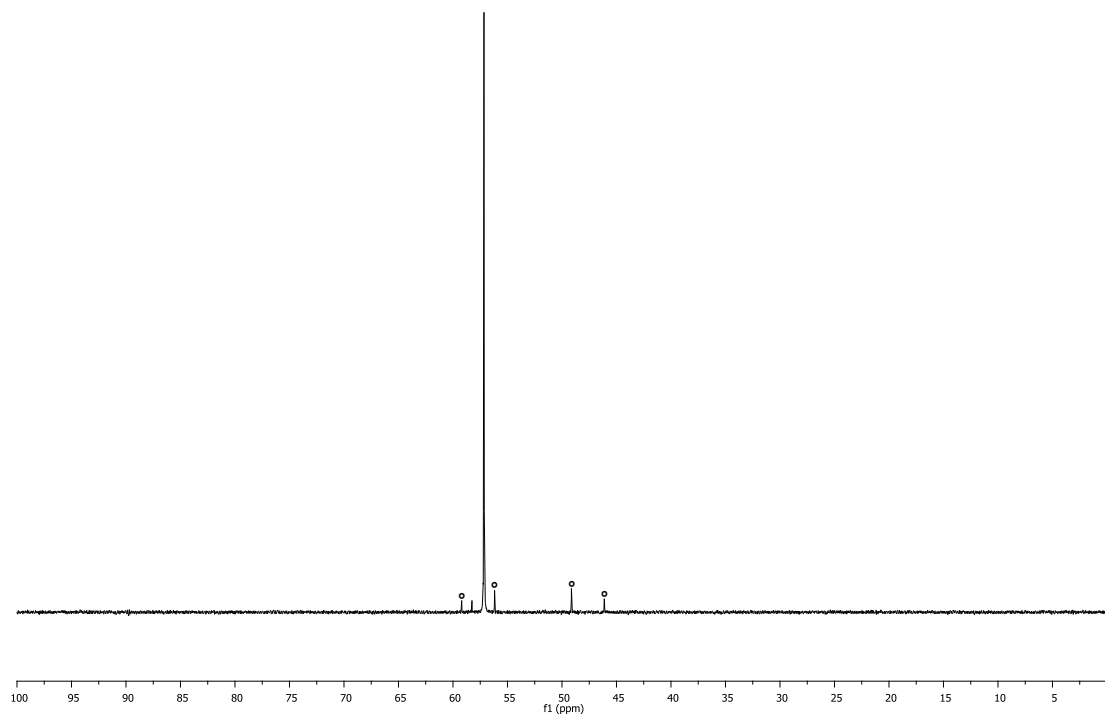


Abbildung 46:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) von (*SP*-4-3)-Chloridomethylbis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**20**) ° markiert Signale vom Nebenprodukt

Das Auftreten von AB-Spinsystemen ist schon von den Dichloridopalladium(II)-Komplexen **13** und **15** mit Diphenylphosphanyl-amino-Liganden bekannt. Allerdings sind diese weniger ausgeprägt als bei **20** und besitzen eine größere Kopplungskonstante von  $^2J_{P,P} = 635$  Hz. Der dem AB-Spinsystem zugehörige *trans*-Komplex zeigt sich dieses Mal auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Signal für den an Palladium gebundenen Methyl-Liganden zeigt auch hier ein Triplett durch die Kopplung mit den beiden Phosphor-Kernen, das mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.20$  ppm im Vergleich zum entsprechenden Signal des Palladium-Komplexes **20** leicht in Richtung des hohen Feldes liegt.

Durch die Einkristallstrukturanalyse konnte die aufgrund spektroskopischer Befunde vorgeschlagene Molekülstruktur des *trans*-Komplexes bestätigt werden (Abbildung 47). Die Kristallstruktur besitzt aber eine Fehlordnung, bei der die Positionen des Methyl- und des Chlorido-Liganden vertauscht sind.

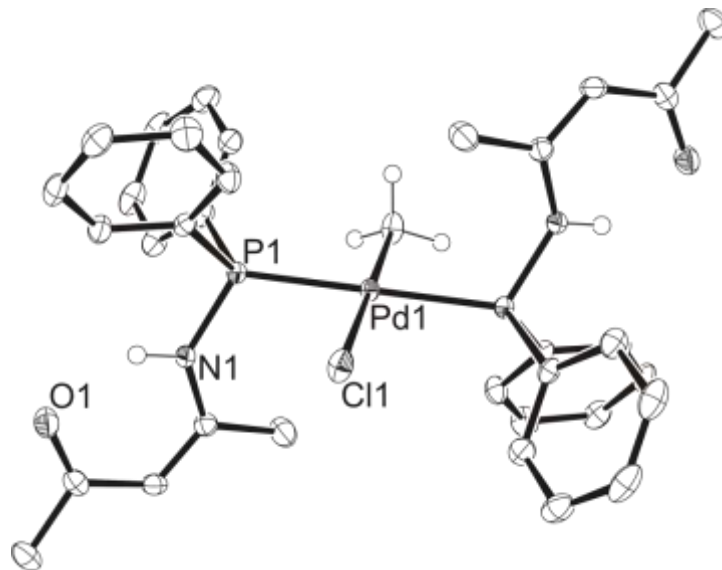
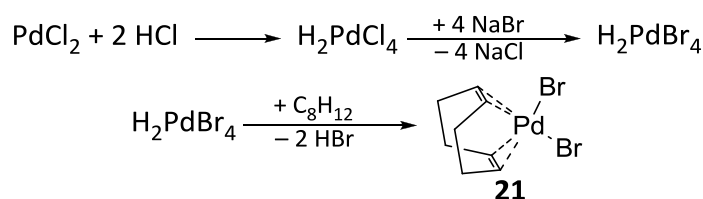


Abbildung 47: Molekülstruktur von (*SP-4-3*)-Chloridomethylbis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**20**)

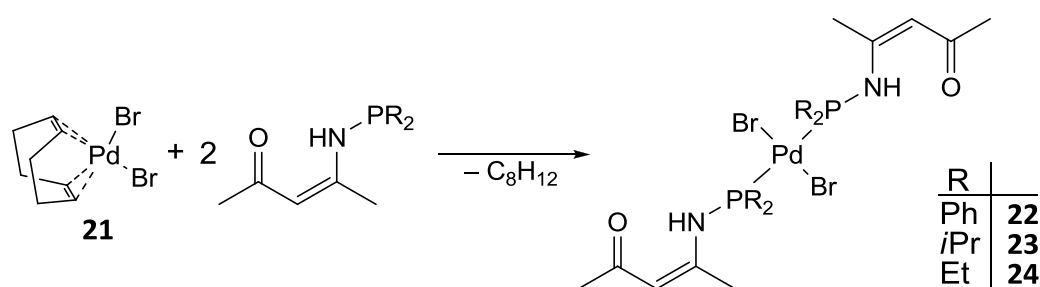
### 3.6 Dibromidopalladium(II)-Komplexe der Diaryl- und Dialkylphosphanyl-amino-Liganden

Als weitere Modifikation erfolgte die Darstellung der Dibromidopalladium(II)-Komplexe mit verschiedenen Diorganylphosphanyl-amino-Liganden. Dieses wurde aber nicht durch die Substitution der Chlorido-Liganden durch Bromido-Liganden aus den in vorherigen Kapiteln dargestellten Komplexen erreicht, sondern eine Syntheseroute über die Palladium-Vorstufe Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**) gewählt. Die Darstellung von **21** wurde nach einer Vorschrift von *Drew und Doyle* durchgeführt (Schema 14).<sup>[81]</sup>



Schema 14: Darstellung von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**)

Durch Erhitzen von Palladium(II)-chlorid in Salzsäure wurde eine rote Lösung erhalten, welche mit einer Lösung von Natriumbromid in Wasser versetzt wurde. Nach Erwärmen der Lösung auf 50 °C wurde diese mit Ethanol verdünnt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde der gebildete Niederschlag filtriert. Zur Lösung wurde Cycloocta-1,5-dien gegeben und der entstandene orangefarbene Niederschlag filtriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan kann diese als rote Kristalle erhalten werden.



Schema 15: Allgemeine Darstellung der (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II)

Die Darstellung kann nun analog der Dichloridopalladium(II)-Komplexe durchgeführt werden (Schema 15). Die Suspension aus der Umsetzung von Verbindung **21** mit (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) in Diethylether wurde nach einem Tag filtriert. Der erhaltene gelbe Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Kristallisation erfolgte aus einer Lösung des Produktes in Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether. Diese Synthese lieferte die Verbindung (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)-palladium(II) (**22**), bei der es sich um einen *trans*-Palladium-Komplex handelt.

Die Konfiguration des Palladium-Komplexes **22** lässt sich aus der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung ermitteln (Abbildung 48), da das Kopplungsmuster für das Proton am Stickstoffatom ein „1:2:1-Triplett“ ist. Dieses ergibt sich beim *trans*-Isomer durch die Kopplung mit den Phosphor-Kernen, analog des entsprechenden Dichloridopalladium(II)-Komplex **13**. Im Vergleich mit diesen sind nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen zu ermitteln. Als Einziges weist dabei das Proton am Stickstoffatom eine Tieffeldverschiebung auf, dessen Differenz gerade einmal  $\Delta\delta = 0.12$  ppm beträgt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Daten zwischen den Komplexen (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**13**) und (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**22**)

| Komplex        | Chemische Verschiebung $\delta$ /ppm |           |      |           |      |
|----------------|--------------------------------------|-----------|------|-----------|------|
|                | N-H                                  | Ph-H      | 1-H  | 3-H       | 5-H  |
| <b>13</b> (Cl) | 11.82                                | 7.88-7.45 | 2.07 | 5.41-5.38 | 2.04 |
| <b>22</b> (Br) | 11.94                                | 7.85-7.40 | 2.06 | 5.35-5.32 | 2.04 |

Neben den Signalen für Lösungsmittel (Chloroform, Dichlormethan, Diethylether und Wasser) sowie dem Palladium-Komplex **22** ist deutlich ein weiteres Signal bei  $\delta = 11.88$  ppm zu erkennen. Dieses besitzt als Kopplungsmuster ein „1:2:1-Triplett“, das gleiche wie für das Proton am Stickstoffatom beschrieben. Da weitere Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht zu ermitteln sind, handelt es sich beim Nebenprodukt anscheinend ebenfalls um einen *trans*-Komplex mit (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) wie **22**.



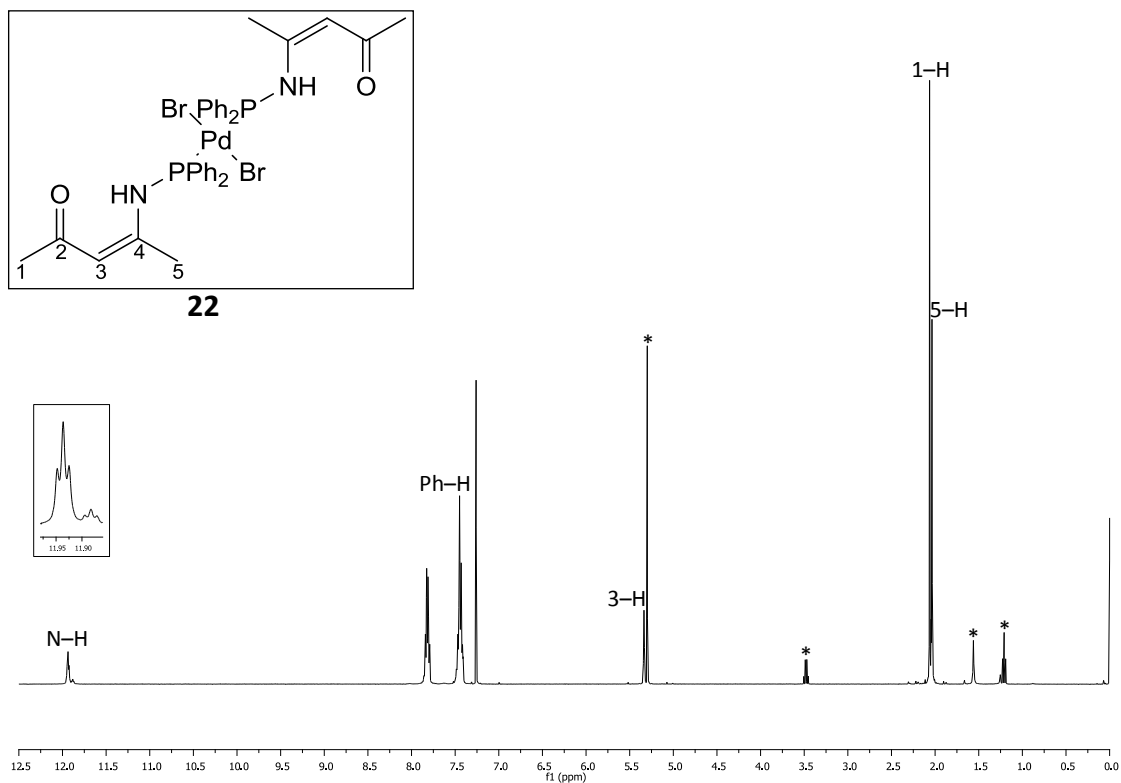


Abbildung 48:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ palladium(II) (**22**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

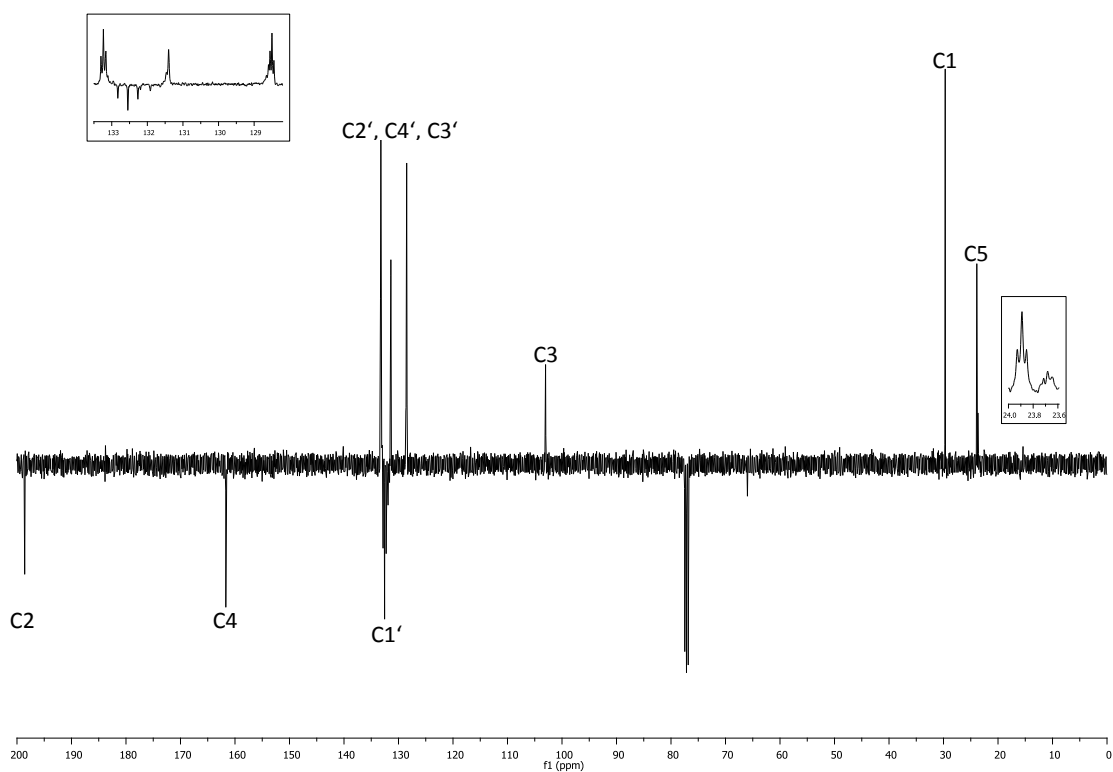


Abbildung 49:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ palladium(II) (**22**)

Die durchgeführten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen (Abbildung 49) verdeutlichen noch einmal das Ergebnis, dass es sich beim Nebenprodukt um einen sehr ähnlichen Palladium-Komplex wie **22** handeln muss. Im Gegensatz zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben den Signalen für die Kohlenstoff-Kerne von **22** dieses Mal kleinere Signale für das Nebenprodukt zu erkennen, wobei die Unterschiede der chemischen Verschiebung für diese gegenüber den Signalen von **22** nur gering sind. Eine leicht größere Abweichung ist nur bei den Kohlenstoff-Kernen in *ipso*-Position des Phenyl-Ringes sowie für die Methylgruppe in Position 5 festzustellen. Diese zeigen wie ihre entsprechenden Signale im Palladium-Komplex **22** das Kopplungsmuster eines „1:2:1-Triplets“, so dass für beide Verbindungen auf das *trans*-Isomer eines Palladium-Komplexes geschlossen werden kann. Bei diesen Signalen handelt es sich aber nicht um die Verbindung **13**, also dem Dichloridopalladium(II)-Komplex, da die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Kerne des Nebenproduktes Unterschiede aufweisen.

Dieses bestätigt auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 50) des Palladium-Komplexes **22**. Dessen chemische Verschiebung von  $\delta = 49.3$  ppm ist nahezu identisch mit der von **13**. Deutlich ist aber das zusätzliche Signal bei  $\delta = 50.0$  ppm für das Nebenprodukt zu erkennen, welches durch die geringe Abweichung der chemischen Verschiebung dem Palladium-Komplex **22** ähnlich sein sollte. Interessanterweise ist im Vergleich zu **13** kein zusätzliches AB-Spinsystem vorhanden.

Aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen wurde vermutet, dass es sich bei dem Nebenprodukt um den Palladium-Komplex handelt, in dem ein Chlorido-Ligand in *trans*-Position zum Bromido-Liganden sitzt. Für die nachfolgenden Dibromidopalladium(II)-Komplexe mit Dialkylphosphanyl-amino-Liganden wurde dieses genauer untersucht.

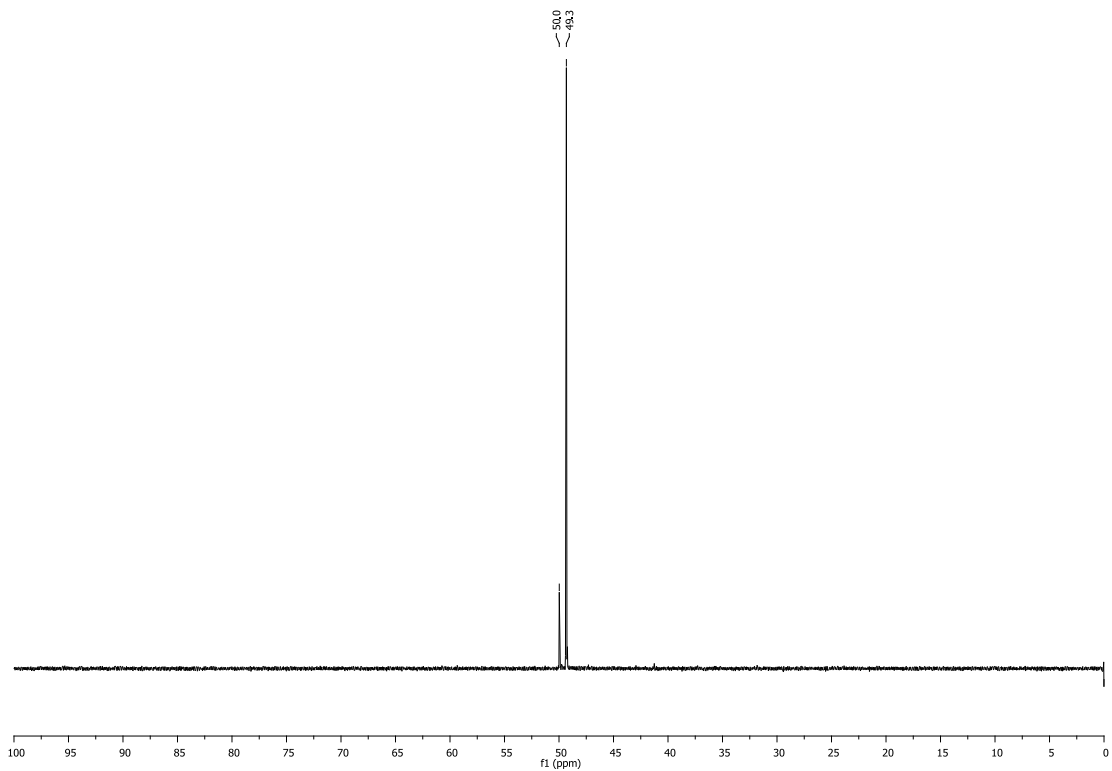


Abbildung 50:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**22**)

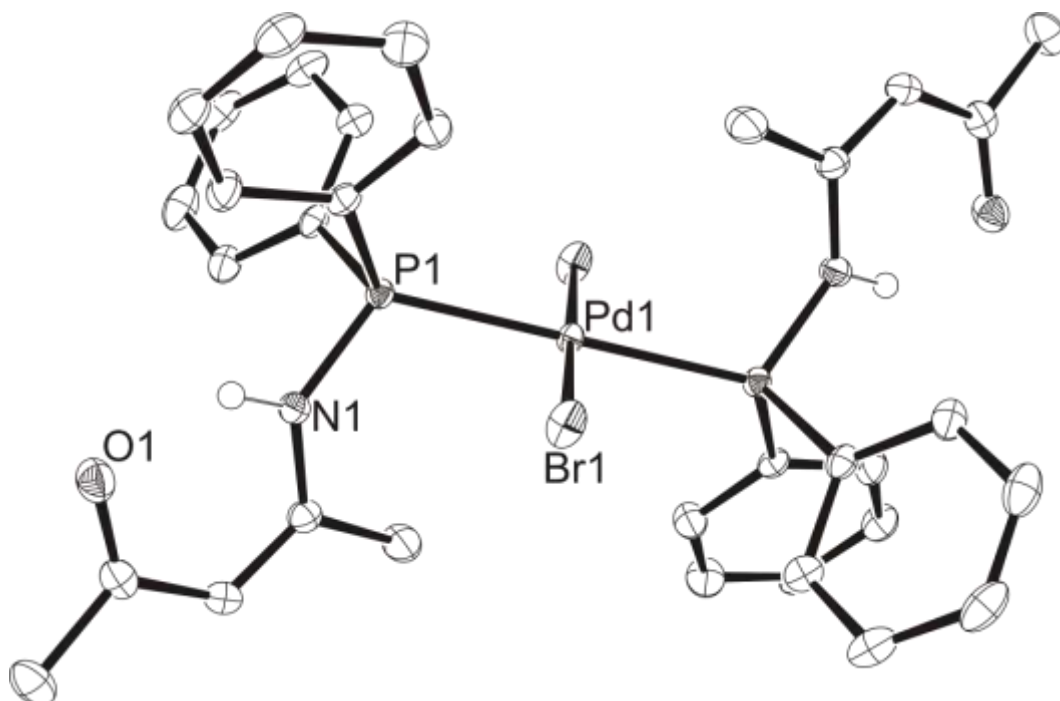


Abbildung 51: Molekülstruktur von (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**20**)

Die röntgenographische Strukturanalyse der Einkristalle liefert die Bestätigung, dass in der Molekülstruktur des Palladium-Komplexes **22** die *trans*-Konfiguration vorliegt (Abbildung 51). Die Verbindung kristallisiert wie der vergleichbare Dichloridopalladium(II)-Komplex **13** in der Raumgruppe *C2/c*. Aus den Strukturdaten ergeben sich nur sehr geringe Abweichungen in den Bindungslängen bezüglich des in beiden Verbindungen verwendeten Liganden (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**). Des Weiteren ist die Palladium-Halogen-Bindungslänge beim Bromido-Liganden erwartungsgemäß länger. Die Bindungswinkel zwischen Phosphor-Palladium-Halogen zeigen noch eine gute Übereinstimmung, während die Diederwinkel N–P–Pd–X durch den unterschiedlich großen sterischen Anspruch des Halogenido-Liganden deutlich abweichen.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe **13** und **22**

| (X = Cl bzw. Br) | <b>13</b>  | <b>22</b>  |
|------------------|------------|------------|
| Pd–X             | 2.2932(3)  | 2.4176(2)  |
| Pd–P             | 2.3281(3)  | 2.3309(3)  |
| P–N              | 1.6882(11) | 1.6917(11) |
| P–Pd–X           | 86.01(1)   | 85.91(1)   |
| N–P–Pd–X         | 60.933(45) | 58.523(54) |

Die Synthese der Verbindung (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**23**) erfolgte analog der Darstellung nach Schema 15. Durch Umsetzung von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**) mit (*Z*)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**) in Diethylether bildete sich der Komplex als gelber Feststoff. Nach der Filtration wurde der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Durch Lösen der Verbindung in Dichlormethan und Übersichtung mit Diethylether erfolgte die Kristallisation von **23**.

Die Ergebnisse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 53) wurden auch hier mit dem analogen Dichloridopalladium(II)-Komplex **17** verglichen. Es fällt erneut die Ähnlichkeit in den chemischen Verschiebungen zwischen beiden Verbindungen auf. Das Proton am Stickstoffatom zeigt durch die Nähe zum Phosphor-Donoratom wiederum eine Tieffeldverschiebung, das bei dem Palladium-Komplex **23** aber auch für das Methin-Proton der Isopropylgruppe zutrifft. Dagegen sind die Protonen der Methylgruppe in Position 5 um  $\Delta\delta = 0.06$  ppm in Richtung des hohen Feldes verschoben. Ein Nebenprodukt, wie es vorher bei **22** beschrieben wurde, zeigt sich auch hier durch die Existenz zusätzlicher Signale. Bei den chemischen Verschiebungen  $\delta = 11.52$  bzw.  $\delta = 2.72$  treten deutlich Signale hervor, deren Kopplungsmuster mit denen des Hauptproduktes identisch sind. Die Bestätigung findet sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 54), da auch hier das Nebenprodukt auftritt und gegenüber dem Hauptsignal nur um  $\Delta\delta = 0.1$  ppm in Richtung des tiefen Feldes verschoben ist.

Die Vermutung, dass es sich bei dem Nebenprodukt um den Komplex (*SP*-4-2)-Bromidochloridobis(*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) handelt, sollte durch ein NMR-Experiment bestätigt werden. Dazu wurden die Verbindungen **17** und **23** gemischt und in deuteriertem Chloroform gelöst. Durch einen Austausch der Halogenido-Liganden könnten in Lösung alle drei Komplexe vorliegen. Dieser Versuch sollte durch die unterschiedliche chemische Verschiebung der Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe zu drei Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum führen (Abbildung 52).

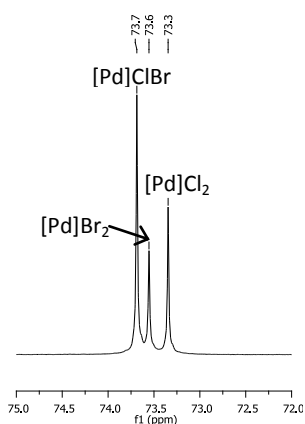


Abbildung 52:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) der Mischung von **17** und **23**

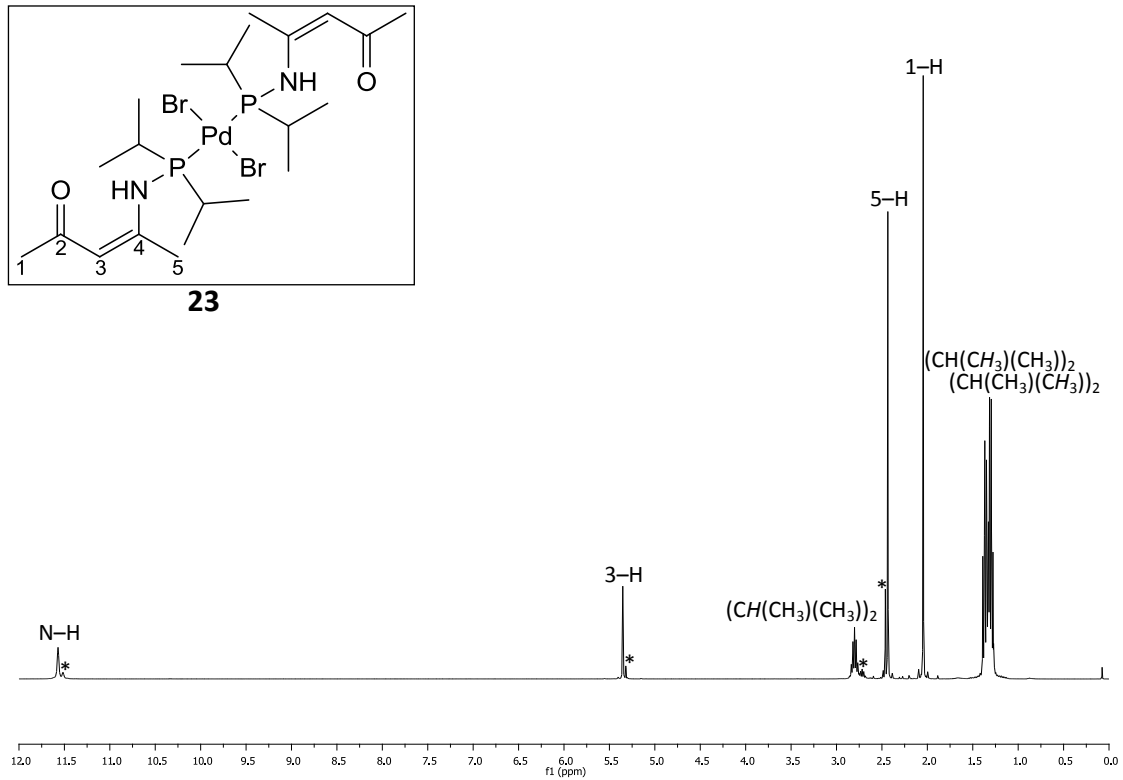


Abbildung 53:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis(*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**23**) \* markiert Signale vom Nebenprodukt

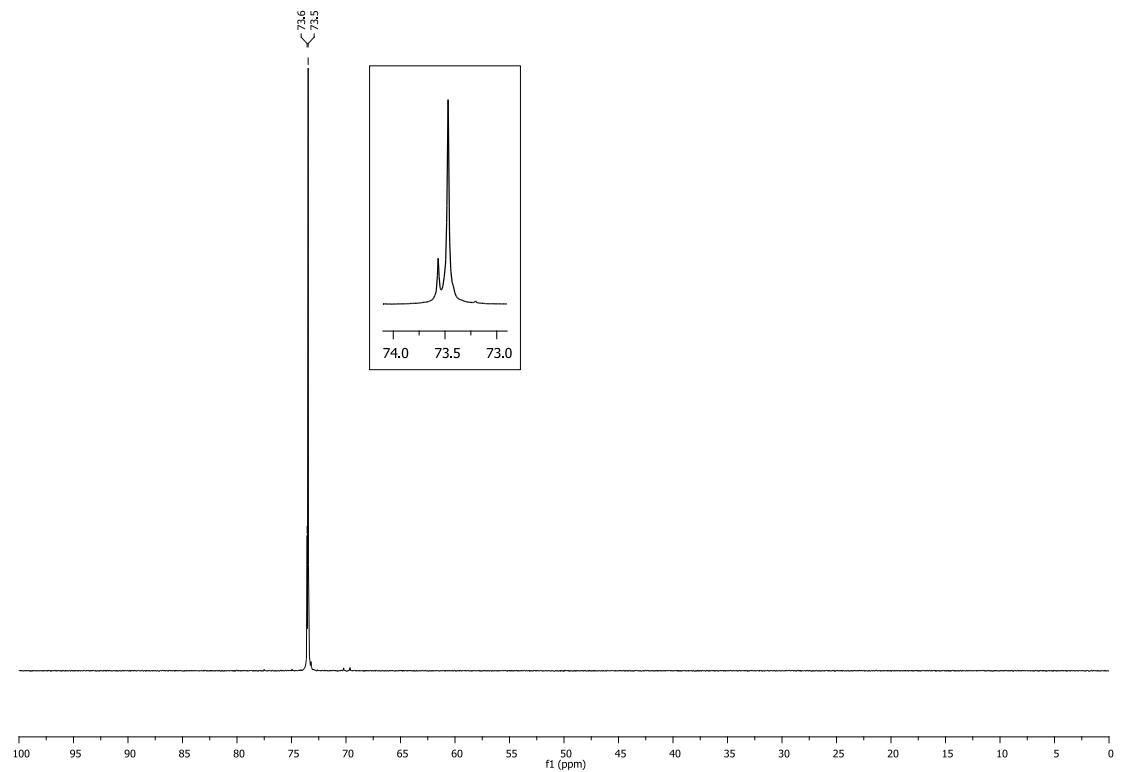


Abbildung 54:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis(*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**23**)

In Abbildung 52 sind die Signale der drei Palladium-Komplexe zu erkennen, die nebeneinander in der Lösung vorliegen. Das Signal mit der stärksten Tieffeldverschiebung besitzt die höchste Intensität und kann dem Palladium-Komplex mit zwei unterschiedlichen Halogenido-Liganden zugeordnet werden. Die Differenz der chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta = 0.1$  ppm zum Komplex (*SP-4-1*)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**23**) findet sich auch in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **23** wieder (Abbildung 54). Des Weiteren zeigen sich die Übereinstimmungen auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

Die Bestätigung der *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes **23** erfolgte durch die röntgenographische Einkristallstrukturanalyse. Die Verbindung kristallisierte in der Raumgruppe *C2/c*. Beim Vergleich mit dem Dichloridopalladium(II)-Komplex **17** zeigt sich, dass die Bindungslängen des Phosphan-Liganden innerhalb von 3 Standardabweichungen gleich sind. Geringe Unterschiede zeigen sich bei den Bindungslängen zwischen den Donoratomen und Palladium. Der Winkel zwischen Phosphor-Palladium-Halogenid beträgt bei beiden Verbindungen nahezu  $90^\circ$ .

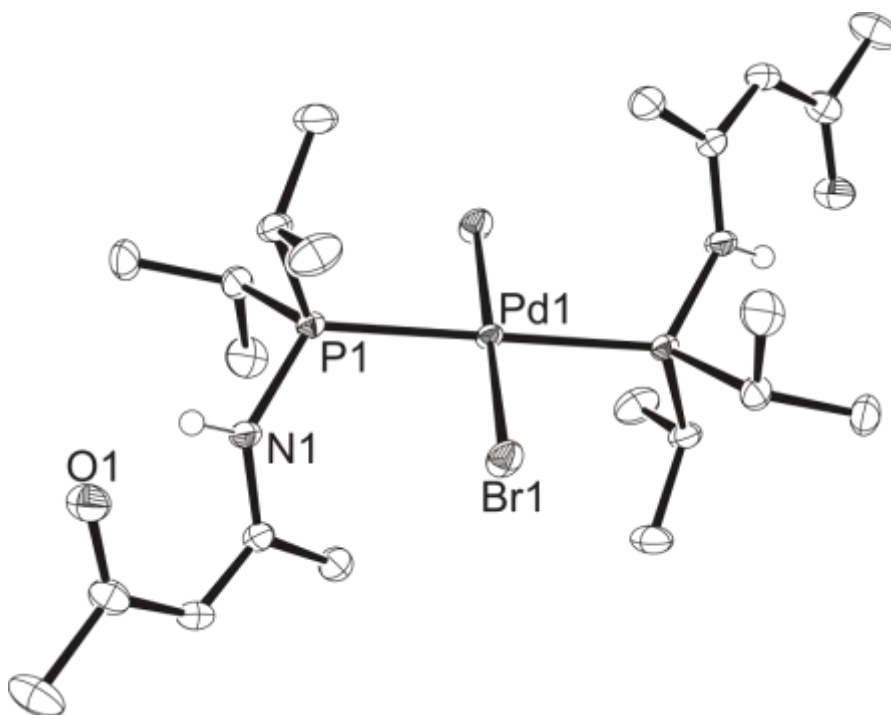


Abbildung 55: Molekülstruktur von (*SP-4-1*)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**23**)

Im fernen Bereich des IR-Spektrums kann der Verbindung **23** die asymmetrische Palladium-Brom-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 268 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, die vergleichbar mit der entsprechenden Bande bei  $\tilde{\nu} = 270 \text{ cm}^{-1}$  für den Komplex (*SP*-4-1)-Dibromidobis(triisopropylphosphan)palladium(II) ist.<sup>[90]</sup>

Die Darstellung des Komplexes (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**24**) erfolgte aus einer Suspension von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**) in Diethylether durch Umsetzung mit dem Liganden (*Z*)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**10**). Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurde der gelbe Niederschlag filtriert und gewaschen. Nach der Trocknung erfolgte die Kristallisation der Verbindung, indem diese in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet wurde.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 56) von **24** werden die gleichen Beobachtungen wie für den Komplex **23** gemacht. Im Vergleich mit dem entsprechenden Dichloridopalladium(II)-Komplex **18** werden das Proton am Stickstoffatom sowie die Protonen der Methylengruppe von **24** in Richtung des tiefen Feldes verschoben. Die Verschiebung des Resonanzsignals für die Protonen der Methylgruppe in Position 5 ist mit einer Differenz von  $\Delta\delta = 0.07 \text{ ppm}$  nahezu identisch. Die Konfiguration des Komplexes kann zwar nicht aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet werden, wohl aber aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ermittelt werden. Der Kohlenstoff-Kern der Methylengruppe besitzt wiederum das Kopplungsmuster eines „1:2:1-Tripletts“, so dass hier ebenfalls das *trans*-Isomer vorliegt. Neben den Signalen für den Palladium-Komplex **24** zeigen sich kleinere Signale für ein Nebenprodukt, bei dem es sich, wie die nachfolgende Untersuchung zeigt, um (*SP*-4-2)-Bromidochloridobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) handelt. Das Nebenprodukt tritt deutlich im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 57) hervor und zeigt, dass beide Komplexe nebeneinander vorliegen. Es treten auch hier erneut zwei Signale hervor, wie es bei den anderen Palladium-Komplexen dieses Kapitels schon beschrieben worden ist.



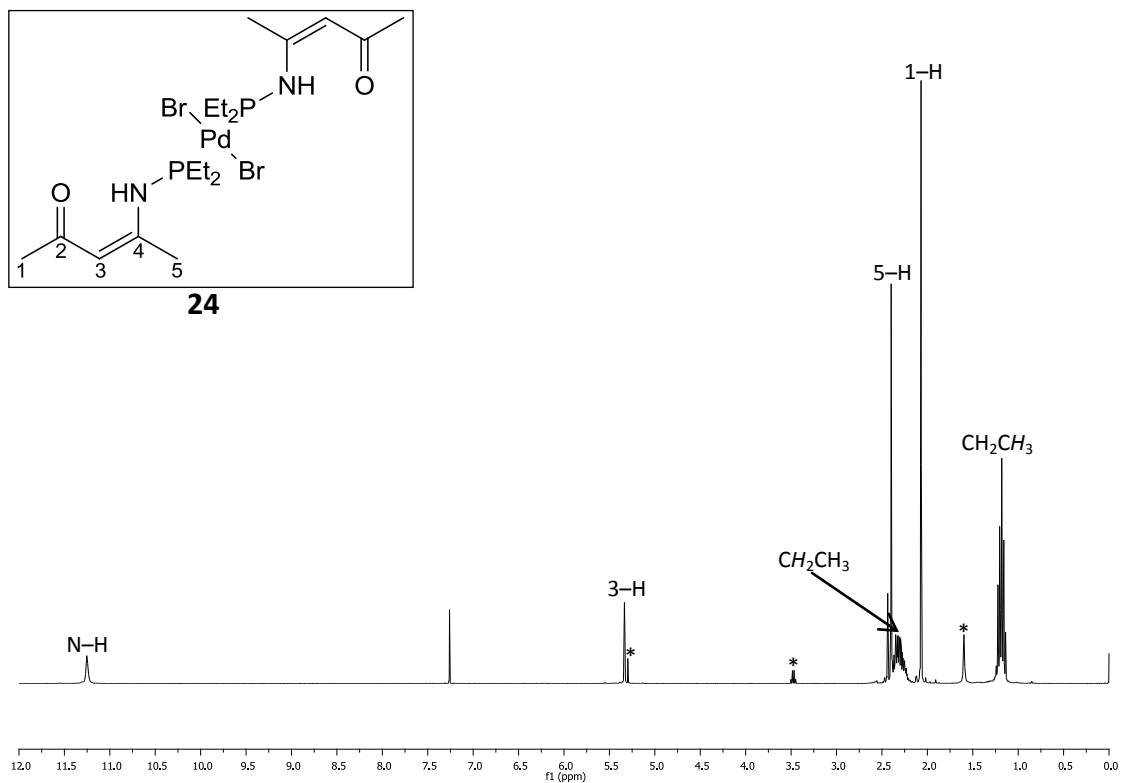


Abbildung 56:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**24**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

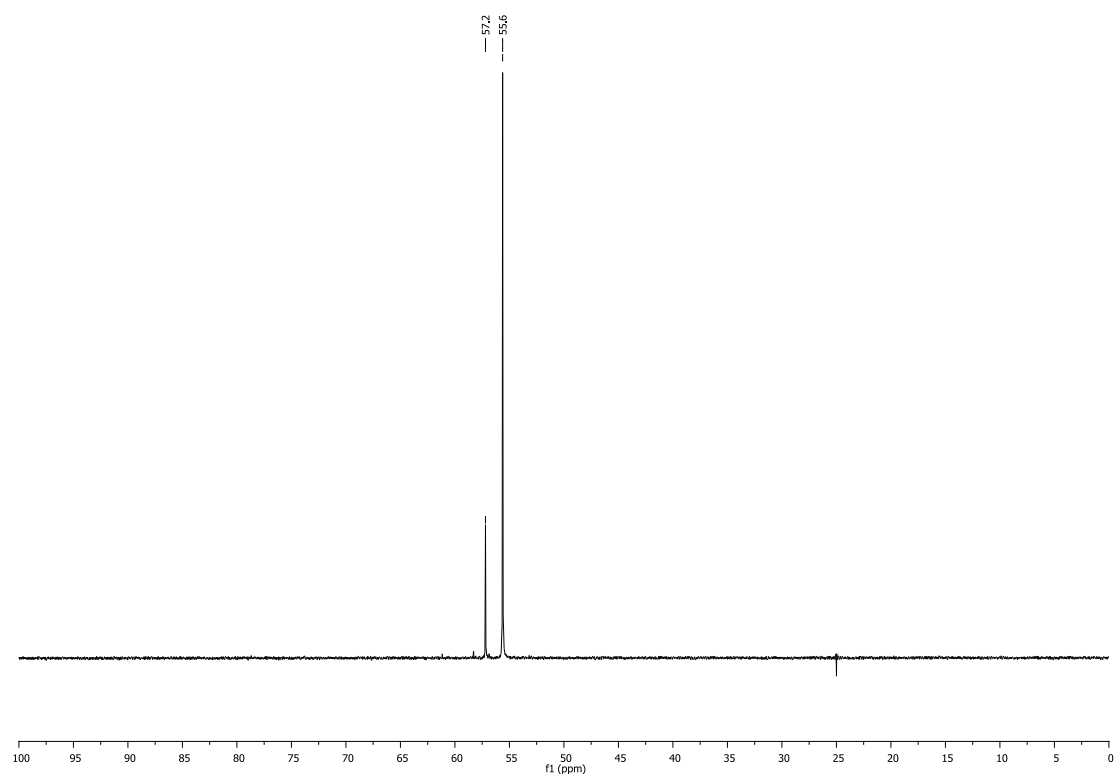


Abbildung 57:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz) von (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**24**)

Das NMR-Experiment zur Bestätigung des Nebenproduktes wurde auch für diesen Palladium-Komplex durchgeführt, indem die Verbindungen **18** und **24** zu gleichen Teilen in deuteriertem Chloroform gelöst wurden (Abbildung 58). Im Gegensatz zum vorherigem NMR-Experiment ist die chemische Verschiebung von  $\delta = 57.2$  ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für *(SP-4-2)*-Bromidochloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )-palladium(II) gegenüber dem Komplex **18** in Richtung des hohen Feldes erfolgt, unterliegt aber weiterhin gegenüber der Verbindung **24** einer Tieffeldverschiebung. Ebenso ist auffällig, dass die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Komplexen **18** und **24** mit  $\Delta\delta = 2.7$  ppm größer ist als bei den dargestellten Palladium-Komplexen mit Phenyl- bzw. Isopropyl-Gruppen am Phosphoratom.

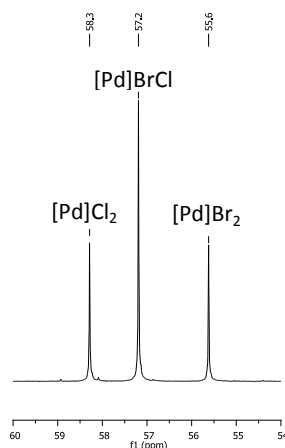
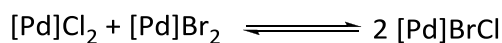


Abbildung 58:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) der Mischung aus **18** und **24**

Das NMR-Experiment zeigt, dass sich zwar relativ schnell ein Gleichgewicht (Schema 16) einstellt. Der Austausch läuft jedoch so langsam ab, dass auf der NMR-Zeitskala drei getrennte Signale erhalten werden.



Schema 16: Gleichgewichtsreaktion in den NMR-Experimenten

Die Bestätigung der Konfiguration erfolgte erneut über die Infrarotspektroskopie. Im fernen Bereich kann der Verbindung **24** die asymmetrische Palladium-Brom-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 264 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Diese ist vergleichbar mit der entsprechenden Bande bei  $\tilde{\nu} = 269 \text{ cm}^{-1}$  für den Komplex (SP-4-1)-Dibromidobis(triethylphosphan)palladium(II).<sup>[90]</sup>

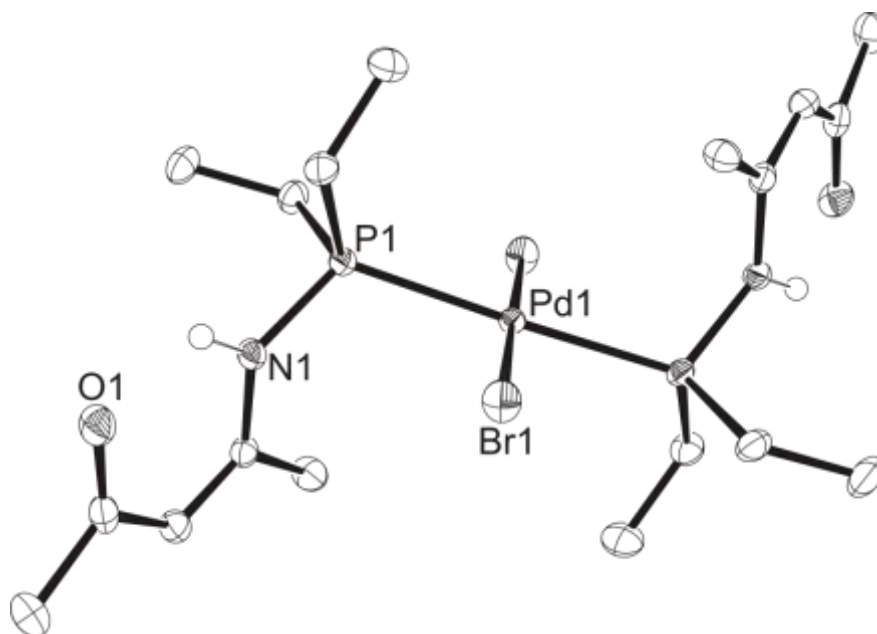


Abbildung 59: Molekülstruktur von (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**24**)

Die *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes **24** ist auch aus der Molekülstruktur zu erkennen, die aus der röntgenographischen Einkristallstrukturanalyse erhalten wurde (Abbildung 59). Es zeigt sich, dass analog dem Vergleich der Dichloridopalladium(II)-Komplexe die in Tabelle 10 aufgeführten Bindungslängen für **23** jeweils etwas länger sind. Auch der Winkel Phosphor-Palladium-Brom beträgt wieder nahezu  $90^\circ$ . Bei der Betrachtung des Diederwinkels ergibt sich erneut die in Kapitel 3.4 beschriebene Abweichung durch die unterschiedliche Sperrigkeit der organischen Reste am Phosphoratom. Dagegen zeigen die Bindungslängen und Winkel für **24** von neuem eine gute Übereinstimmung mit dem Dibromidopalladium(II)-Komplex **22** mit Diphenylphosphanyl-amino-Liganden. Die ermittelten Raumgruppen der Dibromidopalladium(II)-Komplexe stimmen mit denen der Dichloridopalladium(II)-Komplexe überein.

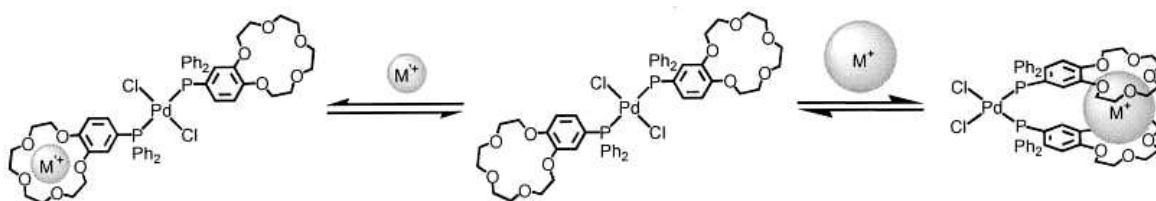
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) der Komplexe **23** und **24**

|           | <b>23</b> ( <i>i</i> Pr) | <b>24</b> (Et) |
|-----------|--------------------------|----------------|
| Pd–Br     | 2.4306(2)                | 2.4099(2)      |
| Pd–P      | 2.3368(4)                | 2.3262(5)      |
| P–N       | 1.7028(13)               | 1.6973(18)     |
| P–Pd–Br   | 89.36(1)                 | 85.83(1)       |
| N–P–Pd–Br | 34.008(54)               | 55.965(63)     |

Die ermittelten Bindungslängen Palladium-Brom sind in guter Übereinstimmung mit Werten, die in anderen vergleichbaren Verbindungen gefunden wurden.<sup>[100]</sup> Durch eventuelle Verunreinigung an Chlorid könnten diese aber eine geringfügige Abweichung aufweisen.

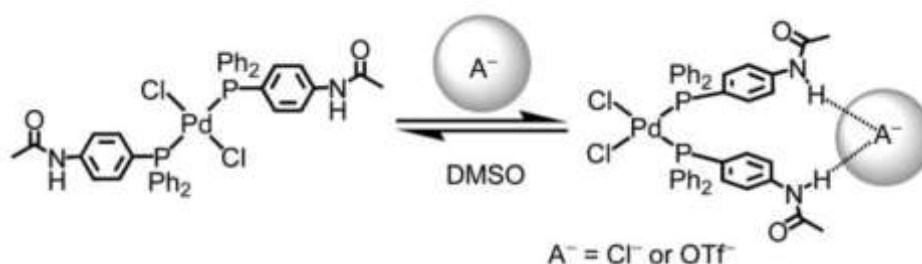
### 3.7 Erste Versuche zur Darstellung von Palladium-Kupfer-Komplexen

Die in den vorherigen Kapiteln synthetisierten Palladium-Komplexe besitzen durch die voluminösen Phosphan-Liganden einen sehr großen Tolman-Winkel  $\theta$  und existieren deshalb nur in der *trans*-Konfiguration. Für die Darstellung eines Palladium-Kupfer-Komplexes mit Diaryl- bzw. Dialkylphosphanyl-amino-Liganden, der nicht eine polymere Koordinationsverbindung ausbildet, wird aber das *cis*-Isomer des Palladium-Komplexes benötigt. Bei verschiedenen Palladium-Komplexen konnte im NMR-Experiment trotz sperriger organischer Reste am Phosphan-Ligand eine *trans-cis*-Isomerie beobachtet werden. So konnten Yam *et al.* im Jahre 2003 über die Beobachtung eines durch Alkalimetalle induzierten Konfigurationswechsels bei Palladium(II)-Komplexen mit Phosphan-Liganden berichten (Schema 17).<sup>[101]</sup> Dieser besitzt drei Phenyl-Reste, bei dem an einen ein Kronenether anneliert ist. Durch geeignete Wahl dieses Kronenethers und des Alkalimetalls konnte erreicht werden, dass das Alkalimetall eine Sandwich-Verbindung zwischen zwei Kronenether-Einheiten bildete, wodurch der Palladium-Komplex seine Konfiguration änderte.



Schema 17: Wechselwirkung zwischen dem Alkalimetall und dem *trans*-Palladium(II)-Komplex

Diese *trans-cis*-Isomerie eines Palladium-Komplexes konnten Yam *et al.* 2005 ebenfalls durch Anionen erzeugen, indem durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bei einem Acetanilid-Rest am Phosphan-Liganden die Konfigurationsänderung erreicht wurde (Schema 18).<sup>[102]</sup>

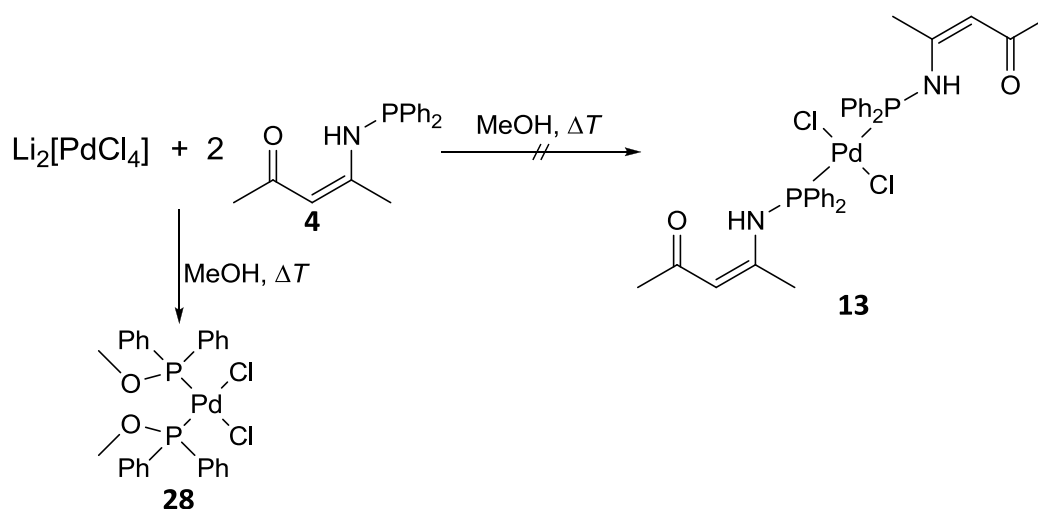


Schema 18: Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem *trans*-Palladium(II)-Komplex

Die ersten Versuche zur Darstellung der Palladium-Kupfer-Komplexe erfolgten daher aus der Umsetzung des (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**13**) mit Kupfer(II)-Salzen. Neben Kupfer(II)-acetat wurde auch Kupfer(II)-acetylacetonat (**34**) verwendet, dessen Synthese aus Kupfer(II)-chlorid durch Umsetzung mit Natriummethanolat und Acetylaceton erfolgte.<sup>[103]</sup> Diese Reaktionen führten aber nicht zu den geplanten Resultaten, sondern ergaben nur die Zersetzung des Palladium-Komplexes.

### 3.8 Variation der Darstellung des Dichloridopalladium(II)-Komplexes 13

Die Darstellung der bisher vorgestellten Dichloridopalladium(II)-Komplexe erfolgte aus den Verbindungen Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) und Bis(benzonitril)-dichloridopalladium(II) (**12**), indem diese in Diethylether mit den entsprechenden Phosphan-Liganden umgesetzt wurden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung mit Palladium(II)-chlorid in einer Stufe. Die Synthese sollte daher entsprechend der Bildung von Dichloridobis(triphenylphosphan)palladium(II) nach *Oskooie, Heravi et al.* durchgeführt werden.<sup>[104]</sup> Für die Darstellung wurde zuerst Palladium(II)-chlorid mit Lithiumchlorid in Methanol gelöst und mit 2 Äquivalenten des Liganden (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**) versetzt (Schema 19). Die Reaktion wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei nach kurzer Zeit der erste Niederschlag gebildet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurde die Suspension abgekühlt und filtriert. Dass die Farbe des Niederschlages nicht gelb sondern grau war, kann durch die zusätzliche Bildung von elementarem Palladium erklärt werden, welches zum Beispiel bei der Oxidation von Methanol entstehen kann. Dieses löste sich nicht in Dichlormethan und konnte durch eine anschließende Filtration entfernt werden. Zur Gewinnung des Palladium-Komplexes wurde die Lösung mit Diethylether überschichtet. Daraufhin fiel ein gelber Feststoff aus.



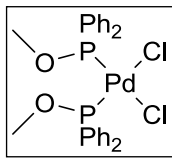
Schema 19: Reaktion von  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  mit (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**4**)

Die ersten NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass sich nicht der erwartete Palladium-Komplex **13** gebildet hatte. Die isolierte Verbindung besitzt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 60) für die aromatischen Protonen ein anderes Kopplungsmuster und weist keine Signale für ein Enaminoketon-Gerüst auf. Des Weiteren existiert nur ein Multiplett bei  $\delta = 3.35\text{--}3.30$  ppm, dessen Form einem Dublett ähnelt. Bei einem Integralverhältnis zu den aromatischen Protonen von 10:3 kann dieses Signal einer Methylgruppe zugeordnet werden. Durch die starke Tieffeldverschiebung kann angenommen werden, dass die Methylgruppe an einen elektronenziehenden Substituenten wie Sauerstoff gebunden ist. Dieses wird durch die chemische Verschiebung des zugehörigen Kohlenstoff-Kerns im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt (Abbildung 61). Weiterhin fällt auf, dass das Kopplungsmuster für den Kohlenstoff-Kern der *ipso*-Position des Phenyl-Rings kein „1:2:1-Triplett“ aufweist und somit auf ein *cis*-Palladium-Komplex hindeutet.

Auch die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 112.6$  ppm ist gegenüber dem Palladium-Komplex **13** mit  $\delta = 49.3$  sehr stark in Richtung des tiefen Feldes erfolgt, welches ebenfalls durch einen elektronenziehenden Einfluss am Phosphoratom erklärt werden kann. Durch eine Literaturrecherche konnte die Verbindung als (*SP*-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (**28**) identifiziert werden, welches im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach *Robinson et al.* ein Dublett mit virtueller Kopplung von  $|^3J(\text{PH}) + ^5J(\text{PH})| = 12.3$  Hz besitzt.<sup>[105]</sup> Die Ausbildung von **28** kann durch eine Solvolyse des Komplexes **13** analog des Schema 11 erklärt werden.

Die Konfiguration des Palladium-Komplexes konnte nicht nur aus den spektroskopischen Daten ermittelt werden. Durch Kristallisation der Verbindung aus Chloroform konnte nach einer röntgenographischen Strukturanalyse die Molekülstruktur ermittelt werden (Abbildung 62). Der Palladium-Komplex **28** besitzt durch den verringerten sterischen Anspruch des Liganden einen kleineren Tolman-Winkel  $\theta$  und damit die *cis*-Konfiguration.<sup>[106]</sup>





**28**

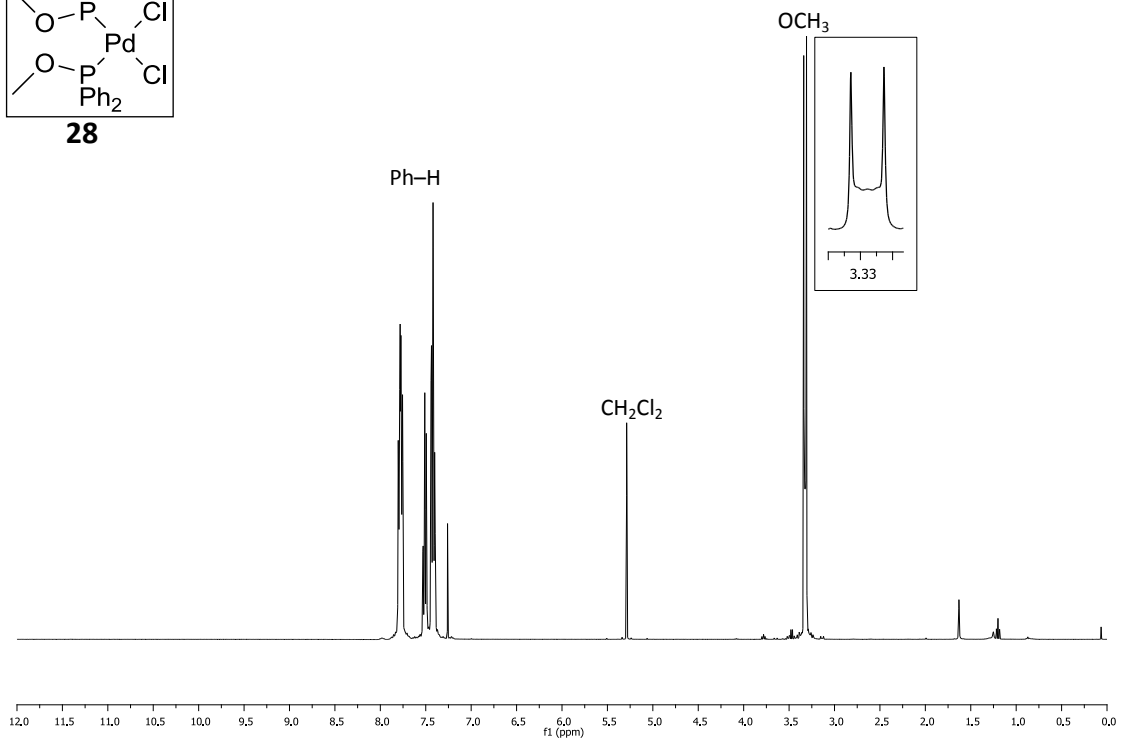


Abbildung 60:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP-4-2*)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) (**28**)

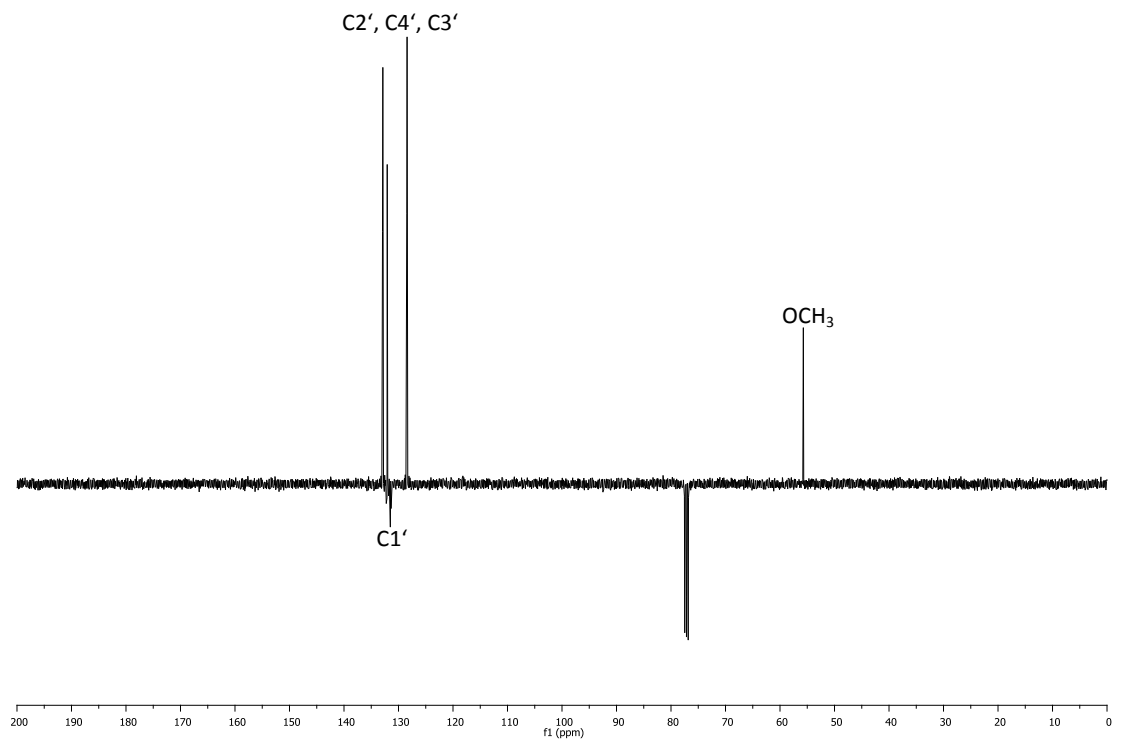


Abbildung 61:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (*SP-4-2*)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) (**28**)

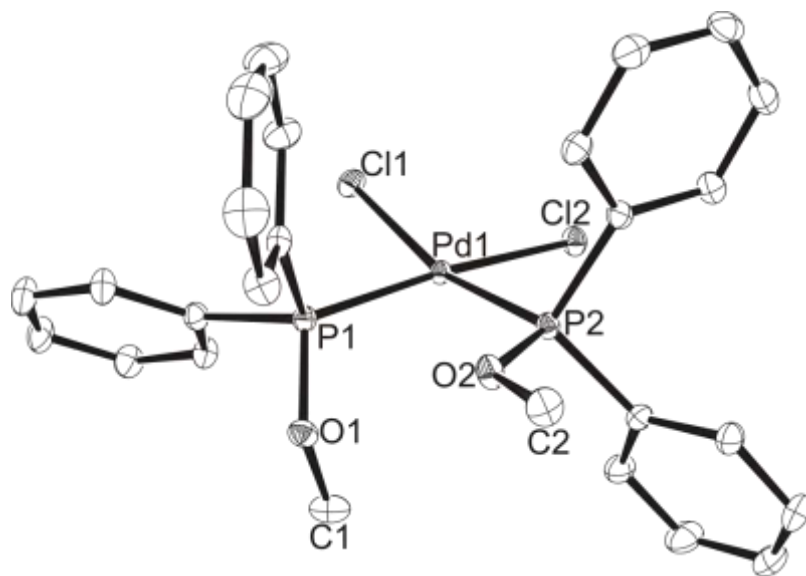
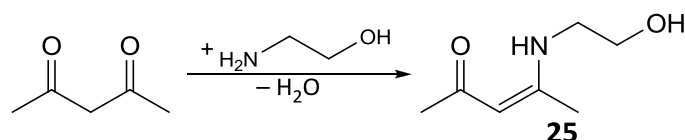


Abbildung 62: Molekülstruktur von (SP-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) (**28**) (Zur besseren Übersicht ist das Chloroform-Molekül entfernt worden)

Die quadratisch-planaren Dichloridopalladium(II)-Komplexe mit Phosphinit-Liganden besitzen eine *cis*-Konfiguration, wie neben **28** auch der homologe Komplex (SP-4-2)-Dichloridobis(ethoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) zeigt.<sup>[93]</sup> Dieses Ergebnis führte zu einem Wechsel in der Synthesestrategie, bei dem der Ligand entsprechend modifiziert wird. Die neue Synthesestrategie besteht in der Darstellung von (*Z*)-4-(2'-Hydroxyethylamino)-pent-3-en-2-on (**25**), welches im weiteren Verlauf mit einem Chlordiorganylphosphan umgesetzt werden soll. Durch die Ethoxy-Brücke zwischen dem Enaminoketon-Gerüst und dem Phosphoratom sollte zum Einen der Tolman-Winkel  $\theta$  bei der Koordination an Palladium reduziert werden und somit ein *cis*-Komplex bevorzugt sein. Zum Anderen kann durch die erhöhte Flexibilität die Koordination des Kupfers erleichtert werden. Durch die Bindung des Sauerstoffes an das Phosphoratom wird zudem eine größere Stabilität des Liganden gegenüber einem nucleophilen Angriff, wie zum Beispiel Wasser, erreicht.

### 3.9 Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on

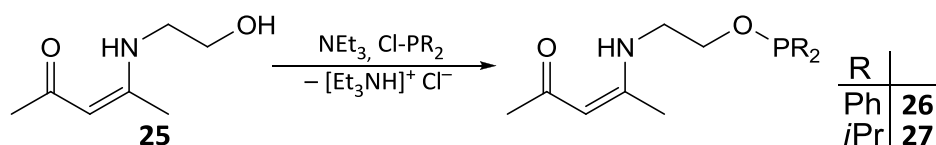
Die Syntheseroute soll entsprechend der bisherigen Darstellung der Diphenylphosphanyl-amino-Verbindung erfolgen. Diese startet mit der Darstellung von (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**). Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von *Stefani et al.* durch Umsetzung von Acetylaceton mit Ethanolamin im wässrigen Medium, wobei die Amino-Komponente im Verhältnis 2:1 eingesetzt wurde (Schema 20).<sup>[107]</sup> Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde das Produkt mit Chloroform extrahiert und nach Entfernung des Lösungsmittels als hellbrauner Feststoff erhalten.



Schema 20: Darstellung von (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**)

Die Verbindung besitzt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 63) für die Protonen im Enaminoketon-Gerüst ähnliche chemische Verschiebungen wie (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (**1**). Auch hier wird die Stabilität durch die Wasserstoffbrückenbindung erhöht und das Proton am Stickstoffatom weist eine starke Tieffeldverschiebung auf, die gegenüber **1** durch die Bindung an die Methylengruppe noch größer ist.

Die Darstellung der Verbindungen (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on sollte analog der in Kapitel 3.2 durchgeführten Synthesen erfolgen. Durch die Stabilität des Enaminoketon-Gerüsts kann die Hydroxygruppe selektiv mit der Chlordiphenylphosphan- bzw. Chlordiisopropylphosphan-Verbindung umgesetzt werden. Die Reaktionen erfolgten ausschließlich unter Standard-Schlenk-Bedingungen in Diethylether. Das Edukt **25** besitzt nur eine sehr schlechte Löslichkeit in Diethylether, so dass die Reaktion trotz erhöhter Lösungsmittelmenge aus einer Suspension durchgeführt wurde.



Schema 21: Allgemeine Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on

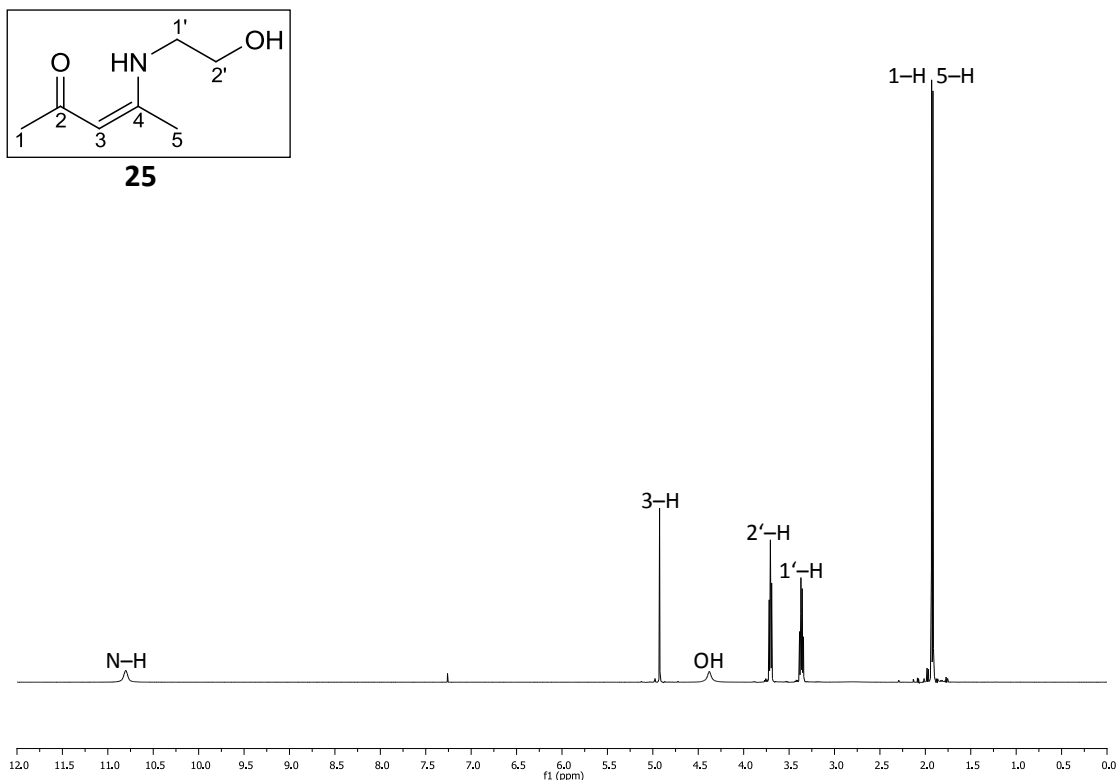


Abbildung 63:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**)

Für die Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**) wurde **25** in Diethylether nach Zugabe von Triethylamin langsam mit Chlordiphenylphosphan versetzt und die Suspension 24 Stunden gerührt (Schema 21). Nachdem der Niederschlag filtriert und gewaschen wurde, erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels aus den vereinigten Lösungen unter vermindertem Druck. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt und **26** als schwach-gelbes Öl erhalten.

Im Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 64) von **26** mit dem vom Edukt **25** zeigt sich, dass durch die Substitution fast alle Protonen eine Tieffeldverschiebung erfahren. Hierbei besitzen die Protonen der Methylen-Gruppe in Position 2' durch die unmittelbare Nähe zum Phosphoratom die stärkste Verschiebung mit  $\Delta\delta = 0.19$  ppm. Nur für die Methylgruppe in Position 5 ergibt sich eine chemische Verschiebung von  $\Delta\delta = 0.08$  ppm in Richtung des hohen Feldes.

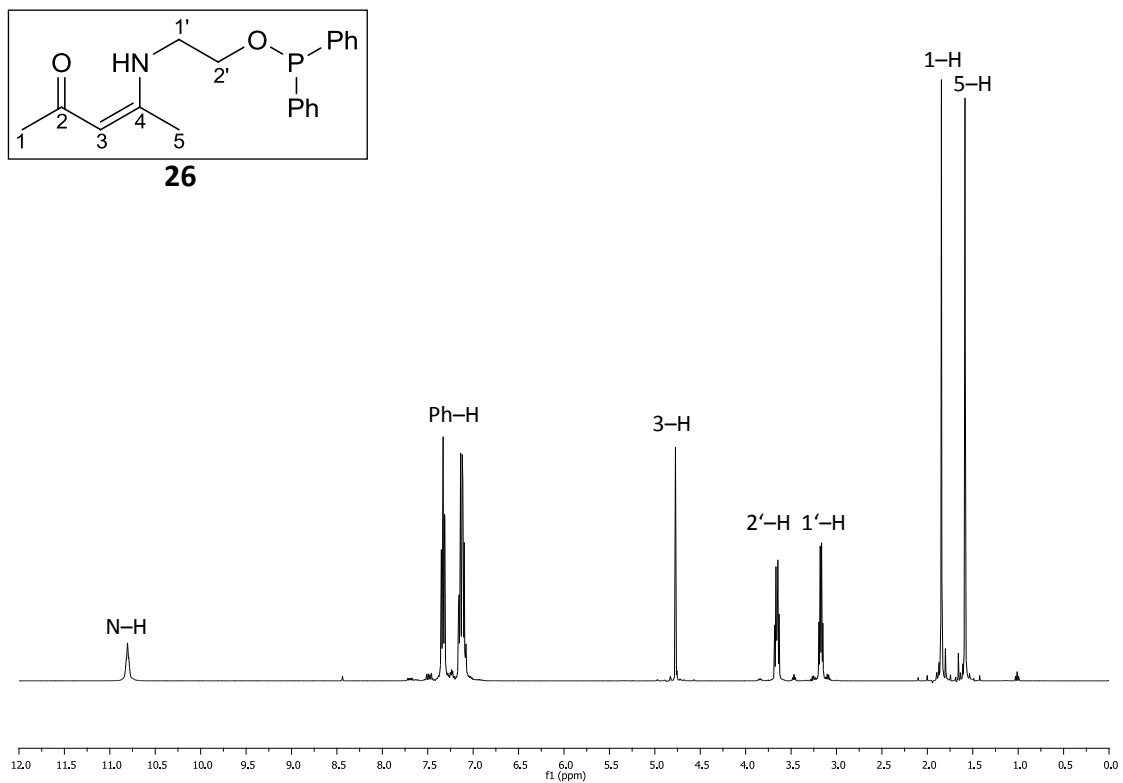


Abbildung 64: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**)

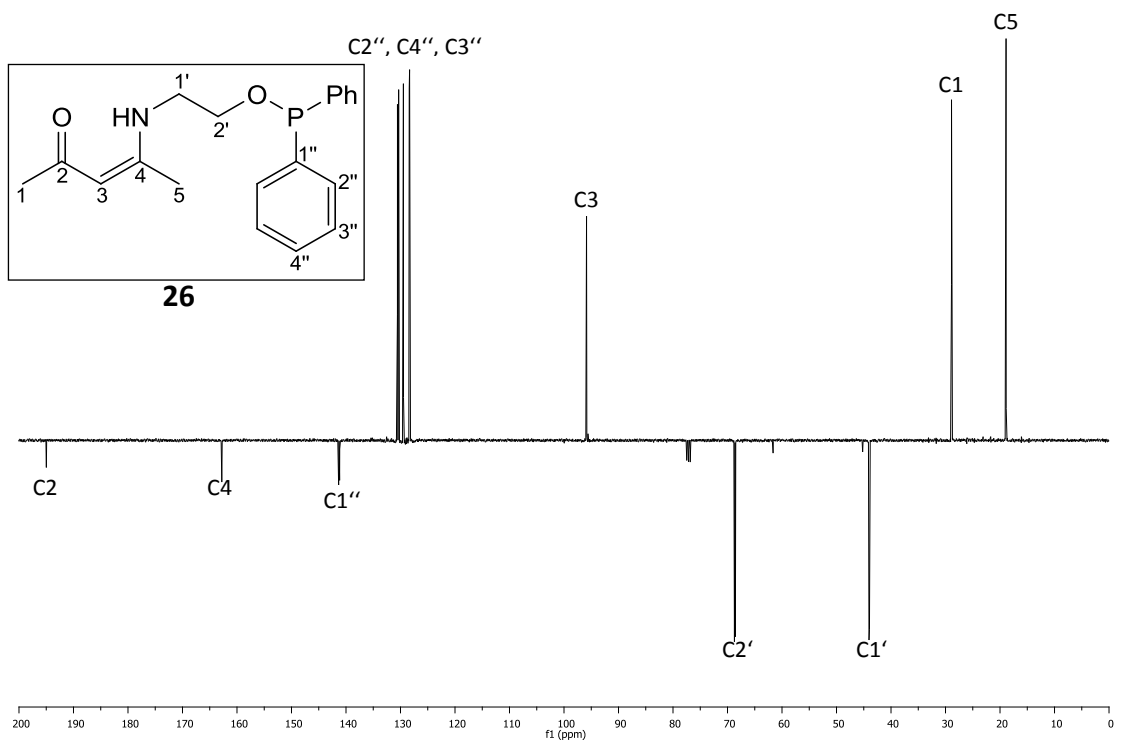


Abbildung 65: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (DEPTQ, CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**)

Die chemischen Verschiebungen zeigen im Falle des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 65) sehr ähnliche Tendenzen. Auch hier sind die Signale der Kohlenstoff-Kerne gegenüber den entsprechenden Signalen des Eduktes in Richtung des tiefen Feldes verschoben. Die stärkste Verschiebung erfährt der Kohlenstoff-Kern der Methylengruppe in Position 2'. Der einzige Unterschied ist, dass es neben der Methylgruppe in Position 5 auch bei der Methylengruppe in Position 1' zu einer Hochfeldverschiebung kommt.

Der Phosphor-Kern besitzt durch die Bindung mit dem Sauerstoffatom und dessen elektronischen Einfluss eine chemische Verschiebung von  $\delta = 115.5$  ppm. Dieses ist nur ein geringer Unterschied zu der Verbindung Ethoxydiphenylphosphan ( $\delta = 108.4$  ppm)<sup>[108]</sup> und sollte deshalb ähnliche Eigenschaften bei der nachfolgenden Komplexbildung mit Palladium besitzen.

Parallel wurde auch eine Phosphinit-Verbindung mit Alkyl-Resten dargestellt, die aus der Umsetzung von (*Z*)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**) mit Chlordiisopropylphosphan entstehen sollte. Die Synthese wurde analog des Schema 21 durchgeführt, gestaltete sich allerdings schwieriger als bei der Synthese der Verbindung **26**. Nachdem zu der Suspension aus **25** in Diethylether eine Lösung aus Chlordiisopropylphosphan im gleichen Lösungsmittel zugegeben wurde, bildete sich nur sehr langsam der weiße Niederschlag von Triethylammoniumchlorid aus. Nach 70 Stunden wurde die Niederschlagsmenge, die trotz ähnlicher Konzentrationsverhältnisse weit geringer als bei der Reaktion mit Chlordiphenylphosphan war, filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt, so dass sich erneut ein weißer Niederschlag bildete, welcher wiederum durch Filtration entfernt wurde. Die zurückgebliebene Lösung wurde dieses Mal komplett vom Lösungsmittel befreit. Durch Aufnahme des Rückstandes in *n*-Hexan konnte weiteres Triethylammoniumchlorid abgetrennt werden. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch eine Vakuumdestillation, so dass (*Z*)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**27**) als schwachgelbes Öl erhalten wurde.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 66) der Verbindung **27** weist nur geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Protonensignale zum Edukt **25** auf. Die größte Tieffeldverschiebung mit gerade einmal  $\Delta\delta = 0.06$  ppm erfährt die Methylengruppe in Position 2'. Damit ist der Einfluss der Diisopropylphosphanyl-Gruppe auf das Enaminoketon-Gerüst weit geringer als bei der vorher synthetisierten Verbindung **26** mit Phenyl-Resten am Phosphoratom. Für die Isopropylmethylgruppen existieren zwei Signale mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten aus der Kopplung mit dem Phosphor-Kern, wie es schon in der Verbindung (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**9**) beobachtet wurde.

Dieses wird auch durch die Ergebnisse im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 67) bestätigt. Die Kohlenstoff-Kerne für die Methylgruppen des Isopropylrestes besitzen wiederum unterschiedliche chemische Verschiebungen sowie verschiedene Kopplungskonstanten. Die größte Tieffeldverschiebung gegenüber dem Edukt besitzt der Kohlenstoff-Kern in Position 2' analog der Verbindung **26**. Weitere Übereinstimmungen finden sich in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoff-Kerne im Enaminoketon-Gerüst. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal erscheint bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 154.8$  ppm und liegt durch die Bindung mit dem Sauerstoffatom in Richtung des tiefen Feldes gegenüber dem Phosphor-Kern des Eduktes Chlordiisopropylphosphan.

Aus den NMR-spektroskopischen Daten geht hervor, dass hier noch geringe Mengen an Nebenprodukten vorhanden sind. Diese Substanzen wurden schon bei einem vorherigen Versuch zur Darstellung von **27** beobachtet. Hierbei wurde als Reinigungsoperation die Säulenchromatographie an Kieselgel mit Diethylether gewählt, wie sie bei **26** durchgeführt wurde. Diese Methode stellte sich aber für die Verbindung **27** als ungeeignet heraus, da kein Produkt isoliert werden konnte und im NMR nur Zersetzungsprodukte identifiziert wurden (Abbildung 68). Bei dem ersten Zersetzungsprodukt handelt es sich um das Edukt (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**). Die übrigen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beinhalten die Isopropyl-Gruppen, sowie ein Dublett vom Triplet mit einer großen Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{H,P}} = 435.6$  Hz. Zusammen mit dem einzigen Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 56.2$  ppm konnte dieses zweite Zersetzungsprodukt als Diisopropylphosphanoxid identifiziert werden.<sup>[109]</sup>

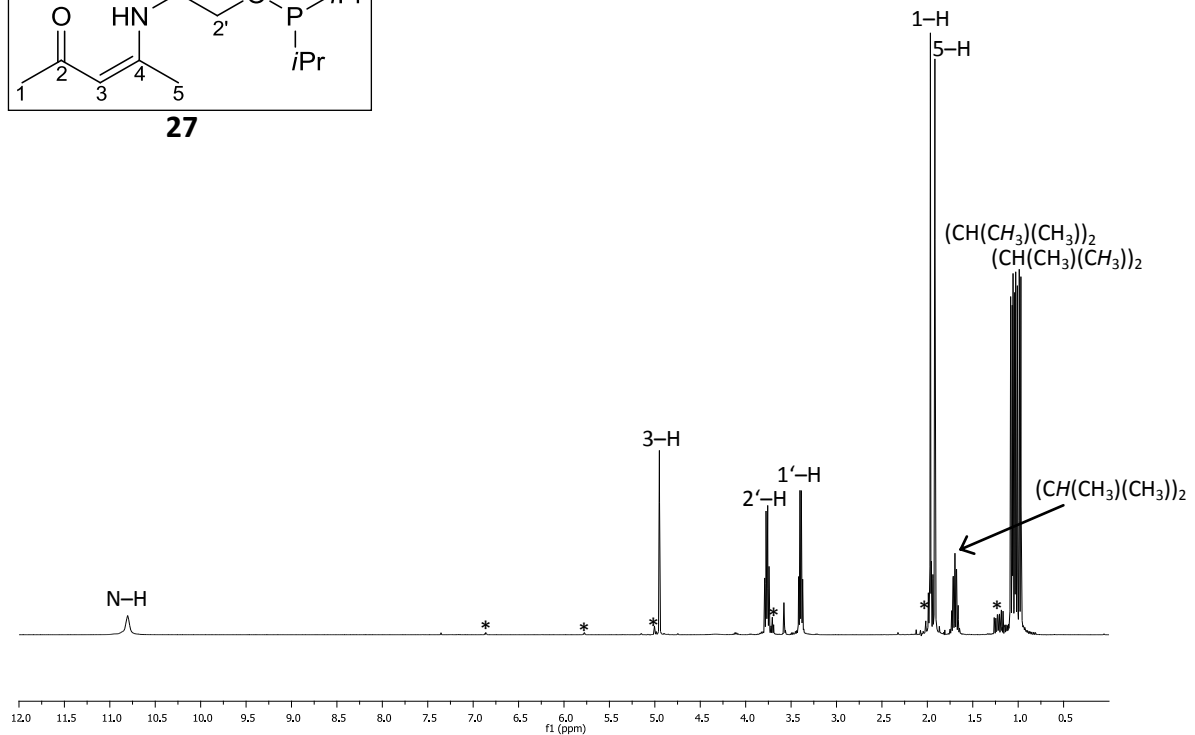
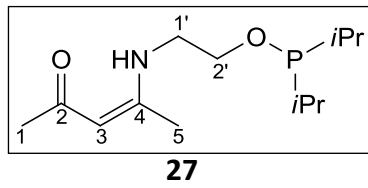


Abbildung 66:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*Z*)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**27**)

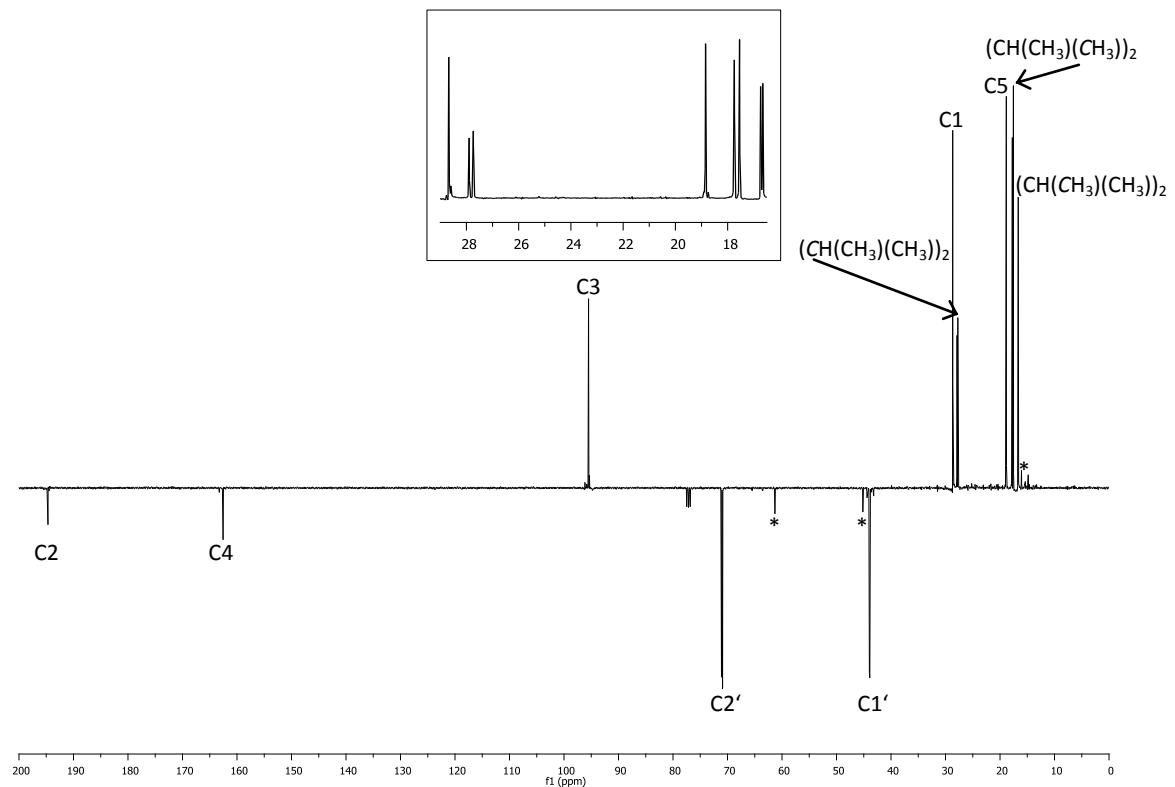


Abbildung 67:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (*Z*)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**27**)

\* markiert Signale von Zersetzungsprodukten (vergleiche Abbildung 68)



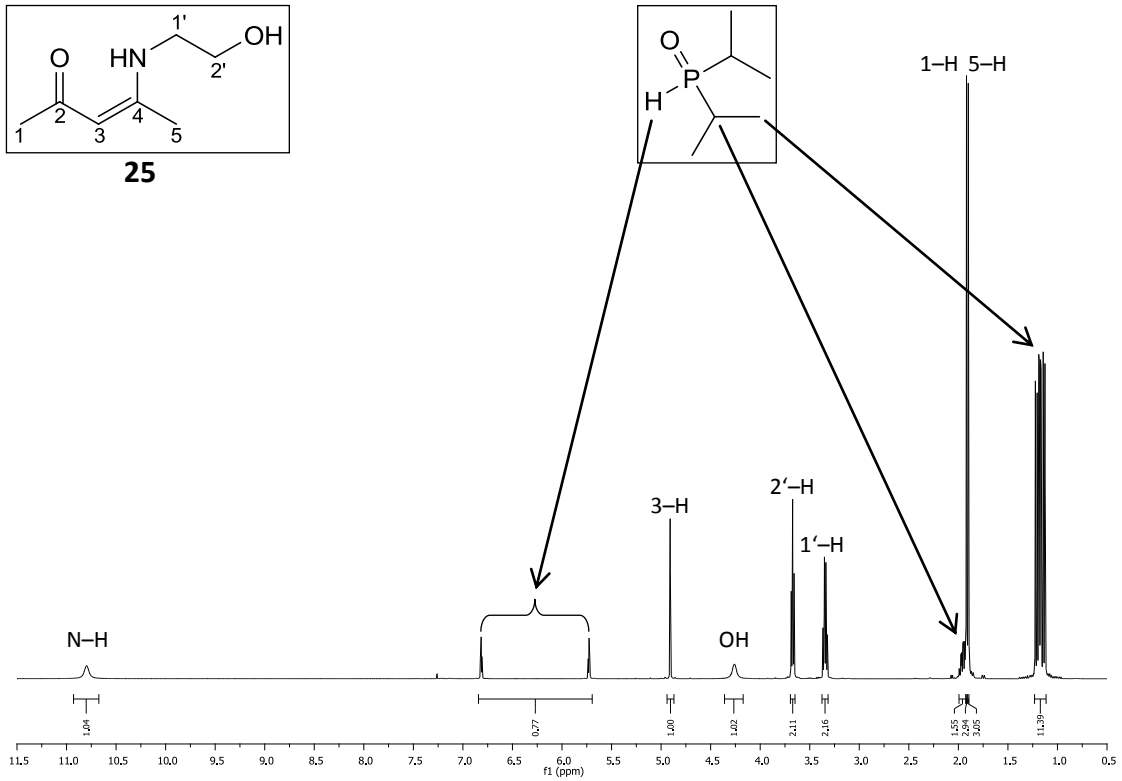
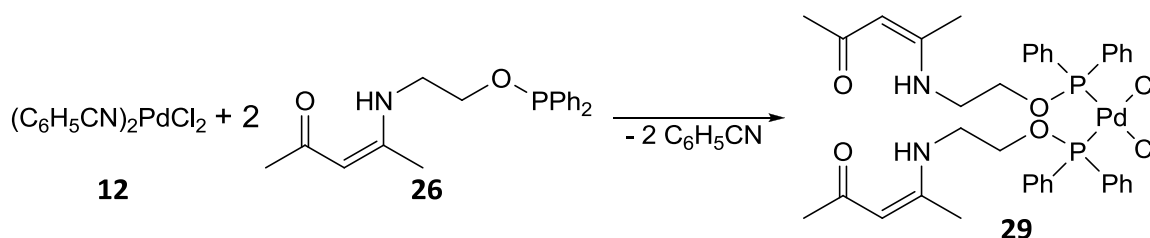


Abbildung 68:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) der Zersetzungsprodukte aus der Säulenchromatographie von **27**

### 3.10 Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe mit (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-Liganden

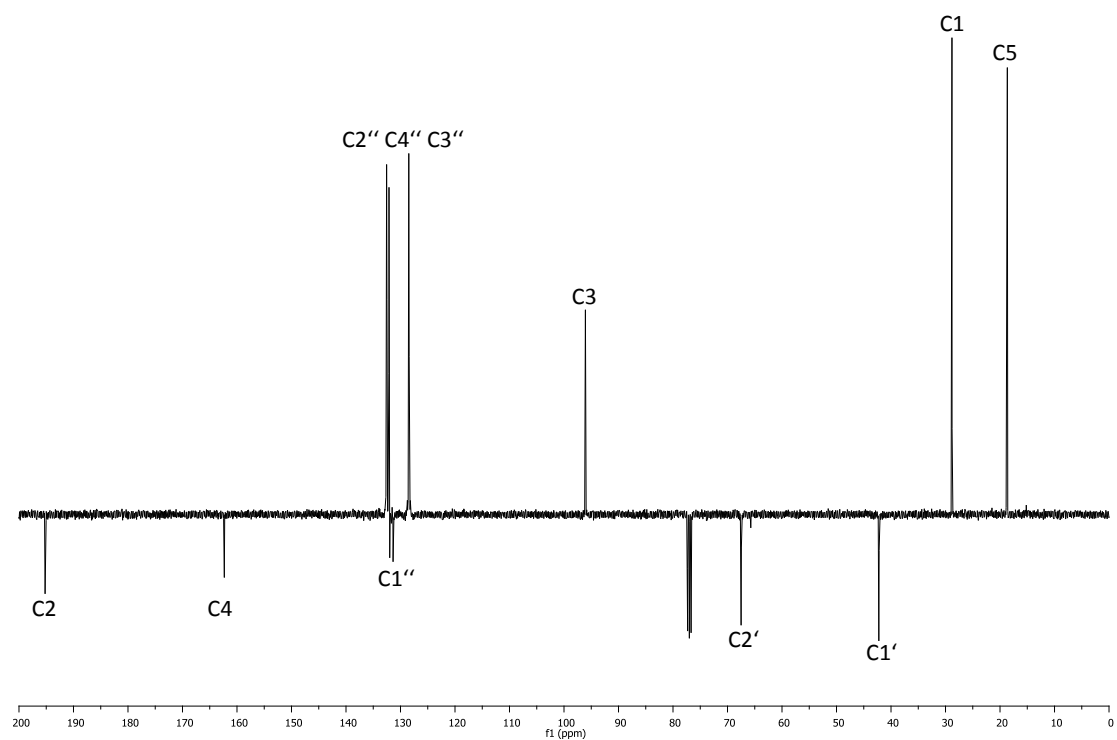
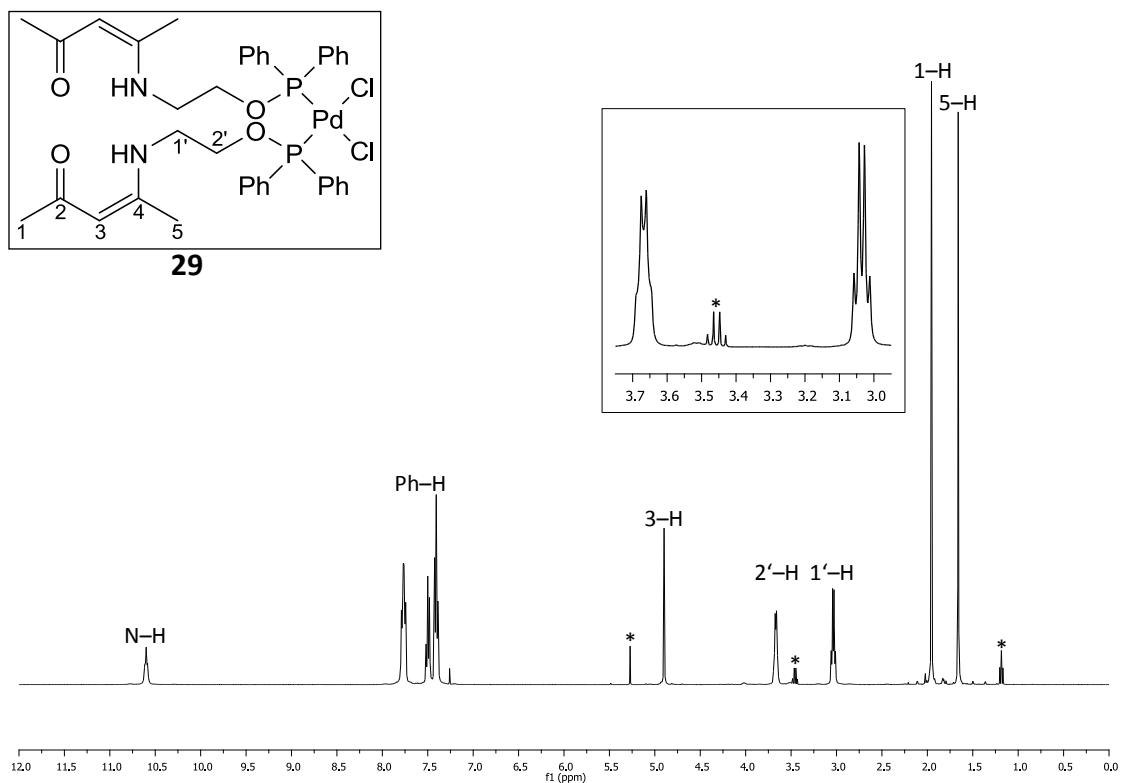
Nach der erfolgreichen Synthese der (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-Liganden sollte nun die Darstellung der Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe erfolgen. Diese sollten unter den gleichen Bedingungen dargestellt werden, wie bei den Palladium-Verbindungen in Kapitel 3.3, 3.4 und 3.6. Durch Verwendung der (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-Liganden wurde die Ausbildung eines quadratisch-planaren Komplexes mit *cis*-Konfiguration erwartet.

Für die Synthese wurde (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**) in Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (**12**) im gleichen Lösungsmittel gegeben (Schema 22). Die Reaktion wurde für 22 Stunden gerührt, wobei sich die orangefarbene Suspension hellgelb färbte. Nach der Filtration wurde der Feststoff mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Die Kristallisation erfolgte aus einer Lösung in Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether. Der Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) (**29**) wurde so als hellgelber Feststoff erhalten.



Schema 22: Darstellung von (*SP*-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**29**)

Die spektroskopischen Daten des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 69) von **29** ermöglichen nicht die Zuordnung der Konfigurationsisomerie des Palladium-Komplexes wie in Kapitel 3.3, da diese Verbindung über kein Proton verfügt, das an ein Atom in  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom gebunden ist. So ist für die Protonen der Methylengruppe in Position 2', das neben den aromatischen Protonen dem Phosphor-Kern am nächsten liegt, nur ein Signal höherer Ordnung zu erkennen, dessen Kopplungsmuster einem stark verbreiterten Quartett ähnelt.



Als Anhaltspunkt für eine *cis*-Konfiguration dienen daher die Protonen im aromatischen Bereich, deren Kopplungsmuster nahezu identisch zum schon bekannten Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) **28** sind (siehe Abbildung 60). Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwischen dem Liganden **26** und dessen Dichloridopalladium(II)-Komplex **29** zeigt sich, dass durch die Komplexbildung die aromatischen Protonen der Phenyl-Gruppe wie erwartet eine Tieffeldverschiebung erfahren (Tabelle 11). Bei allen anderen Protonen erfolgt aber die chemische Verschiebung gegenüber dem Liganden in Richtung des hohen Feldes. Dieses ist ein großer Unterschied zu den in Kapitel 3.3 untersuchten Palladium-Komplexen mit *trans*-Konfiguration.

Tabelle 11: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zwischen dem Liganden (*Z*)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**) und dessen Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**29**)

|                   | Chemische Verschiebung $\delta$ /ppm |           |           |           |      |      |      |
|-------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|------|------|------|
|                   | N-H                                  | Ph-H      | 2'-H      | 1'-H      | 5-H  | 3-H  | 1-H  |
| Ligand <b>26</b>  | 10.94                                | 7.52-7.31 | 3.90      | 3.46      | 1.84 | 4.97 | 2.03 |
| Komplex <b>29</b> | 10.60                                | 7.80-7.47 | 3.71-3.62 | 3.07-3.00 | 1.66 | 4.90 | 1.95 |

Insbesondere die Methylen-Protonen der Ethoxy-Brücke unterliegen durch die unmittelbare Nähe zum Phosphor-Donoratom einem stärkeren Einfluss in der chemischen Verschiebung und besitzen deshalb verständlicherweise die größte Differenz zum freien Liganden von  $\Delta\delta = 0.24$  ppm bzw.  $\Delta\delta = 0.42$  ppm. Eine derartig große Änderung der chemischen Verschiebung in Richtung des hohen Feldes ist bei dem Liganden Methoxydiphenylphosphan gegenüber seinem Dichloridopalladium(II)-Komplex für die Protonen der Methyl-Gruppe nicht zu beobachten. Diese besitzen eine chemische Verschiebung von  $\delta = 3.39$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )<sup>[110]</sup> für den Liganden und  $\delta = 3.33$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) im Palladium(II)-Komplex **29**. Die Verschiebungsdifferenz ist aber durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel nicht unmittelbar vergleichbar. Unterschiedlich starke chemische Verschiebungen ergeben sich auch für die weiteren Protonen des Enaminoketon-Gerüsts. Die Komplexbildung wirkt sich vor allem beträchtlich auf das Proton am Stickstoffatom und die Protonen der Methyl-Gruppe in Position 5 aus.

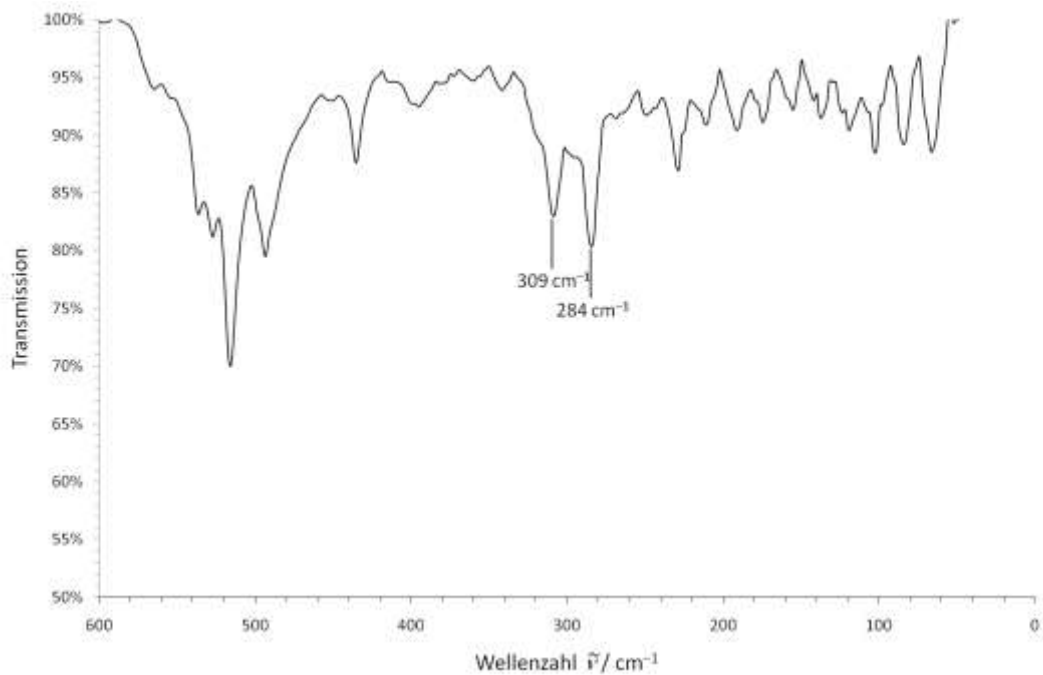


Abbildung 71: Infrarot-Spektrum des fernen Bereichs von (*SP*-4-2)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (**29**)

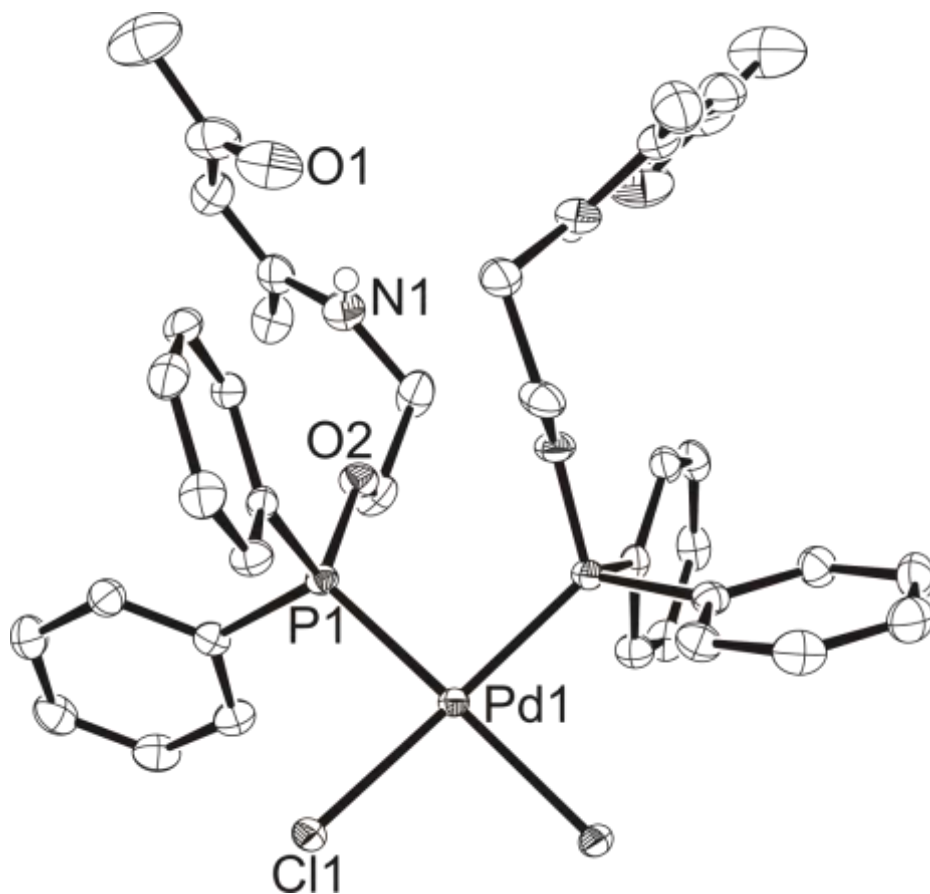


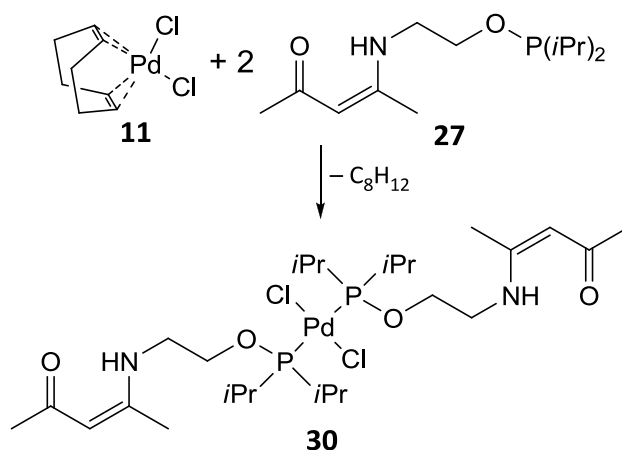
Abbildung 72: Molekülstruktur von (*SP*-4-2)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (**29**)

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 70) zeigt dagegen, dass die Abweichungen in den chemischen Verschiebungen zwischen dem Liganden **26** und dessen Palladium-Komplex **29** für fast alle Kohlenstoff-Kerne eher gering ist. Nur der Kohlenstoff-Kern des Phenylrings in *ipso*-Position erfährt eine größere chemische Verschiebung von  $\delta = 9.5$  ppm in Richtung des hohen Feldes. Beim Vergleich mit dem Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) (**28**) ergibt sich jedoch eine sehr gute Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung sowie in dessen Kopplungsmuster. Aus diesem Grund kann auf einen *cis*-Konfiguration für den Palladium-Komplex **29** geschlossen werden. Auch ist die Differenz der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwischen dem Liganden **26** und seinem Palladium-Komplex **29** mit  $\Delta\delta = 3.8$  ppm fast genauso groß wie bei der Verbindung **28** und Methoxydiphenylphosphan<sup>[110]</sup>.

Die Bestätigung der *cis*-Konfiguration für den synthetisierten Palladium-Komplex **29** erhält man durch die Infrarot-Spektroskopie (Abbildung 71). Im fernen Bereich des IR-Spektrums können die zwei Banden bei den Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = 309\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 284\text{ cm}^{-1}$  zum Einen der symmetrischen und zum Anderen der asymmetrischen Palladium-Chlor-Streckschwingung zugeordnet werden.

Die Konfiguration lässt sich auch aus der Molekülstruktur des Palladium-Komplexes ermitteln, die durch eine röntgenographische Strukturanalyse erhalten wurde (Abbildung 72). Durch die Flexibilität der Ethoxy-Brücke hat sich im Vergleich zum Komplex **13** der Tolman-Winkel  $\theta$  so sehr verkleinert, dass hier das *cis*-Isomer ausgebildet werden konnte.

Durch die Verwendung des Liganden (*Z*)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**27**) sollte ebenfalls ein solcher Palladium-Komplex erhalten werden (Schema 23). Durch Umsetzung einer Suspension von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**11**) in Diethylether mit **27** färbte sich der Niederschlag nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden gelb. Dieser wurde durch Filtration isoliert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgte, indem die Substanz in Dichlormethan gelöst und zur Kristallisation mit Diethylether überschichtet wurde. Der Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**) wurde als hellgelber Feststoff erhalten.



Schema 23: Darstellung von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**)

Dieser Palladium-Komplex besitzt allerdings die *trans*-Konfiguration wie erste NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten. So weisen nahezu alle Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 74) eine Tieffeldverschiebung gegenüber den vergleichbaren Protonen im Liganden **27** auf. Dieses wurde für den vorher diskutierten *cis*-Palladium-Komplex **29** nicht beobachtet. Auffällig sind hier vor allem die Methylenprotonen der Ethoxy-Brücke, deren chemische Verschiebung durch die Komplexbildung eben nicht in Richtung des hohen Feldes erfolgte. Zudem besitzen die Methylenprotonen in Position 2' ein völlig anderes Kopplungsmuster (Abbildung 73).

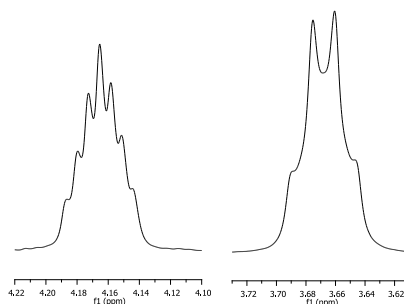


Abbildung 73: Vergrößerung des Protonensignals der Position 2' im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) der Palladium-Komplexe **29** (rechts) und **30** (links)

Auch durch die NMR-Spektroskopie der anderen Kerne wird die *trans*-Konfiguration des Palladium-Komplexes **30** experimentell ermittelt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 75) besitzt der an das Phosphoratom gebundene Kohlenstoff-Kern als Kopplungsmuster ein „1:2:1-Triplett“, welches vergleichbar mit dem Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**17**) ist. Identisch ist außerdem, dass dieses Kopplungsmuster für nur eines der beiden Kohlenstoffkerne der Isopropylmethylgruppe existiert.

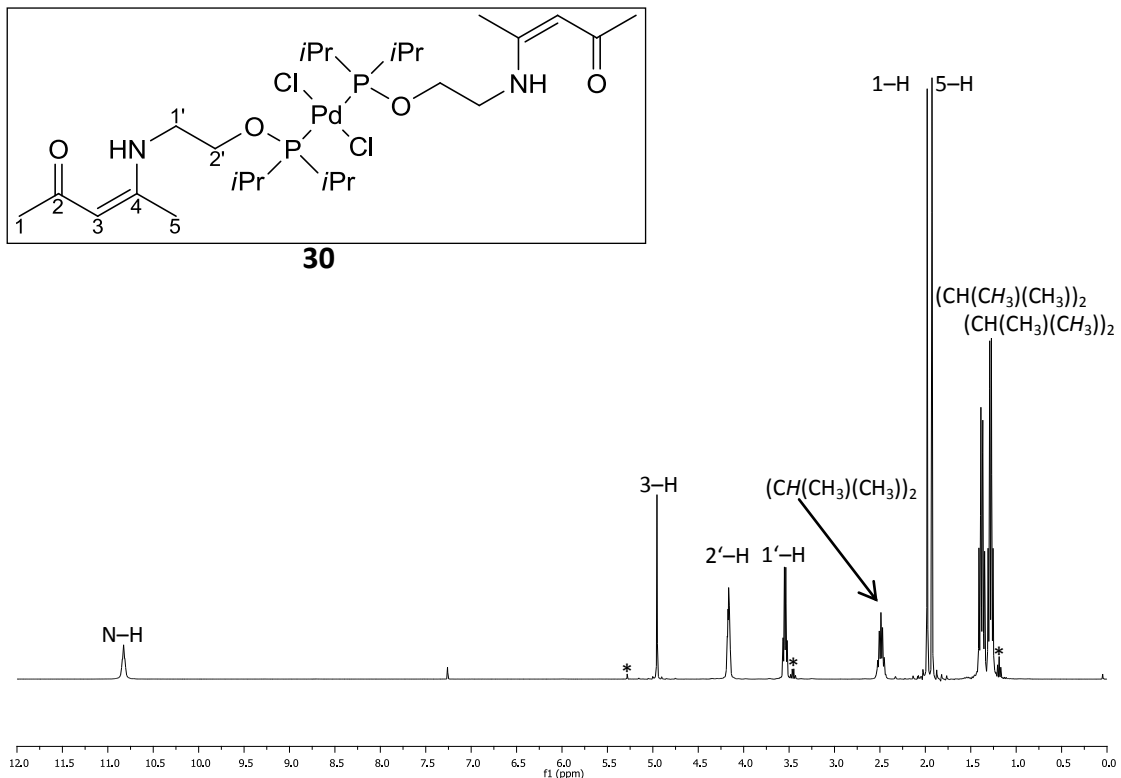


Abbildung 74:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**) \* markiert Signale von Lösungsmitteln

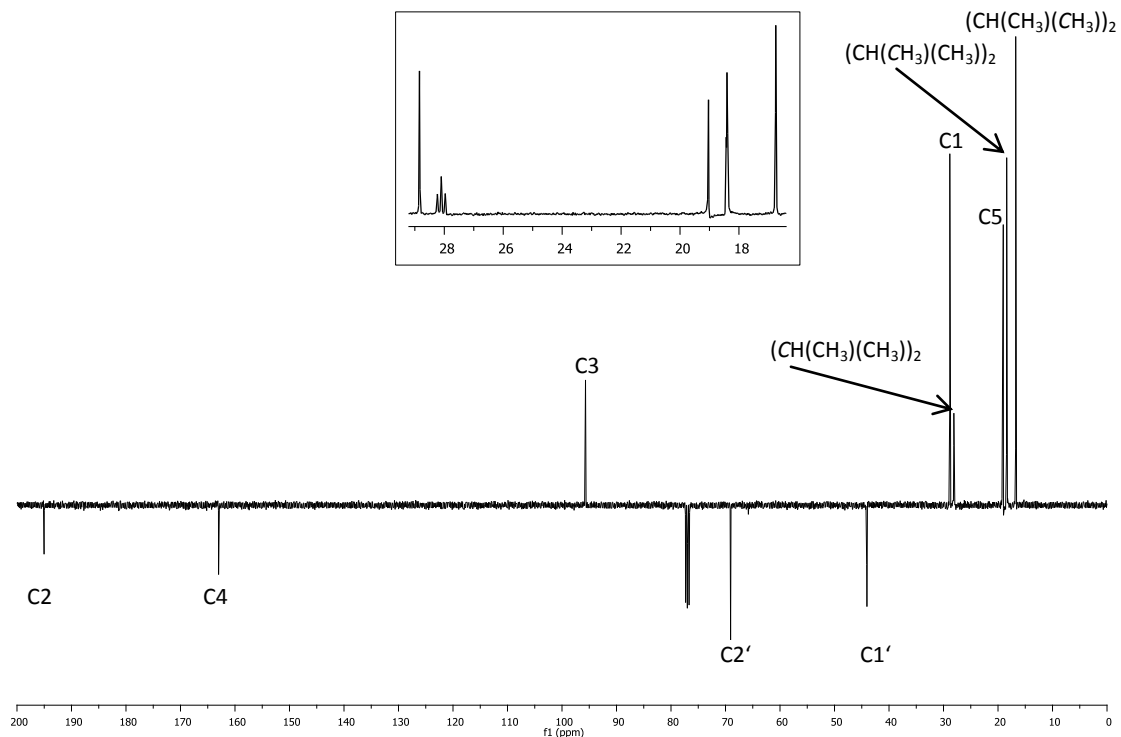


Abbildung 75:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**)



Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergibt sich, dass die Differenz der chemischen Verschiebung des Phosphor-Kerns zum Liganden  $\Delta\delta = 9.6$  ppm beträgt und damit mehr als doppelt so groß ist wie bei dem *cis*-Palladium-Komplex **29** und seinem entsprechenden Liganden.

Die Bestätigung der Konfiguration wurde durch die röntgenographische Strukturanalyse erhalten. Aus der Molekülstruktur von **30** ergibt sich eindeutig die *trans*-Form des Palladium-Komplexes (Abbildung 76).

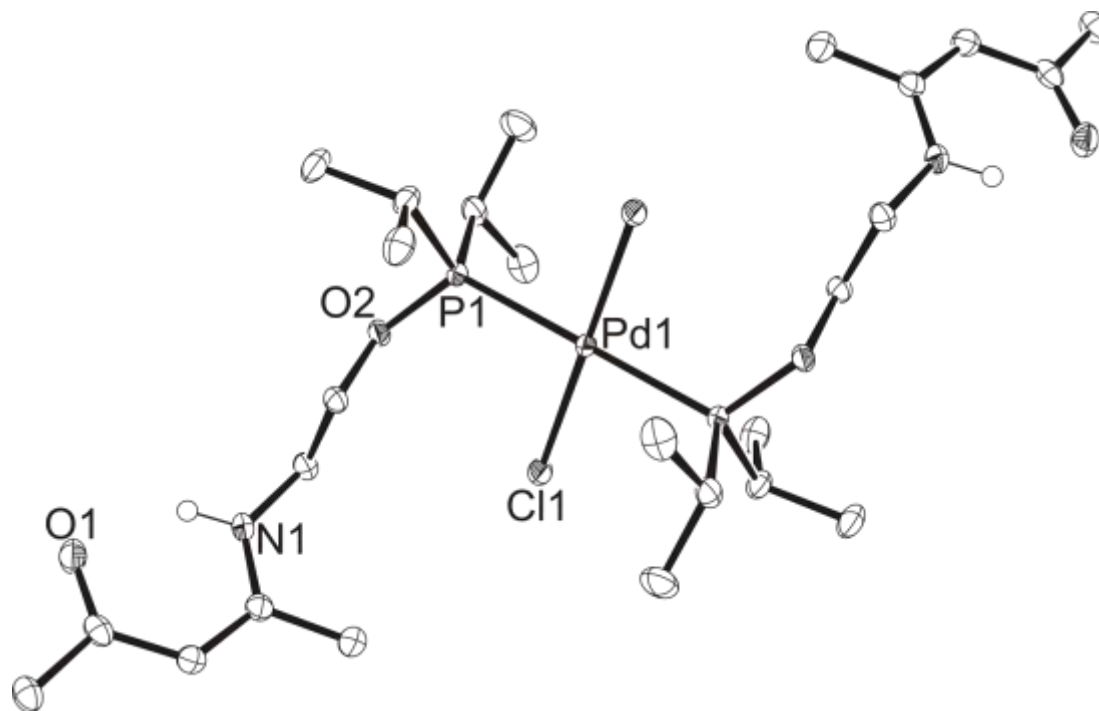
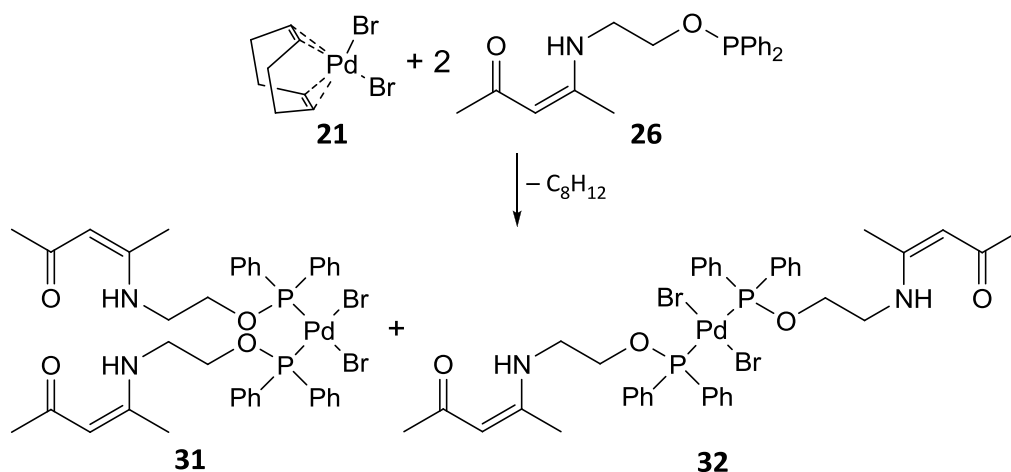


Abbildung 76: Molekülstruktur von (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (**30**)

Die Darstellung eines entsprechenden Dibromidopalladium(II)-Komplexes wurde ausschließlich mit dem Liganden (*Z*)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**) durchgeführt (Schema 24). Die Suspension von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**) mit **26** wurde für 21 Stunden gerührt und der Niederschlag nach der Filtration mit Diethylether gewaschen. Nach der Trocknung des gelben Feststoffes erfolgte die Kristallisation durch Lösen in Dichlormethan und Überschichtung mit Diethylether.



Schema 24: Darstellung von (*SP*-4-2)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**) und (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**32**)

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass als Produkt ein Gemisch zweier Verbindungen isoliert wurde. Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 78) der beiden Verbindungen deuten auf den *trans*-Komplex (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**32**) und dessen *cis*-Isomer (*SP*-4-2)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**) hin. Einen ersten Hinweis geben zum Beispiel die unterschiedlichen Kopplungsmuster für das Proton in Position 2' (Abbildung 77).

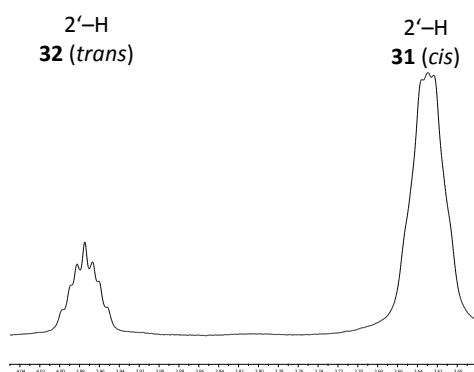


Abbildung 77: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Gemisches aus (*SP*-4-1)- (**32**) bzw. (*SP*-4-2)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**)

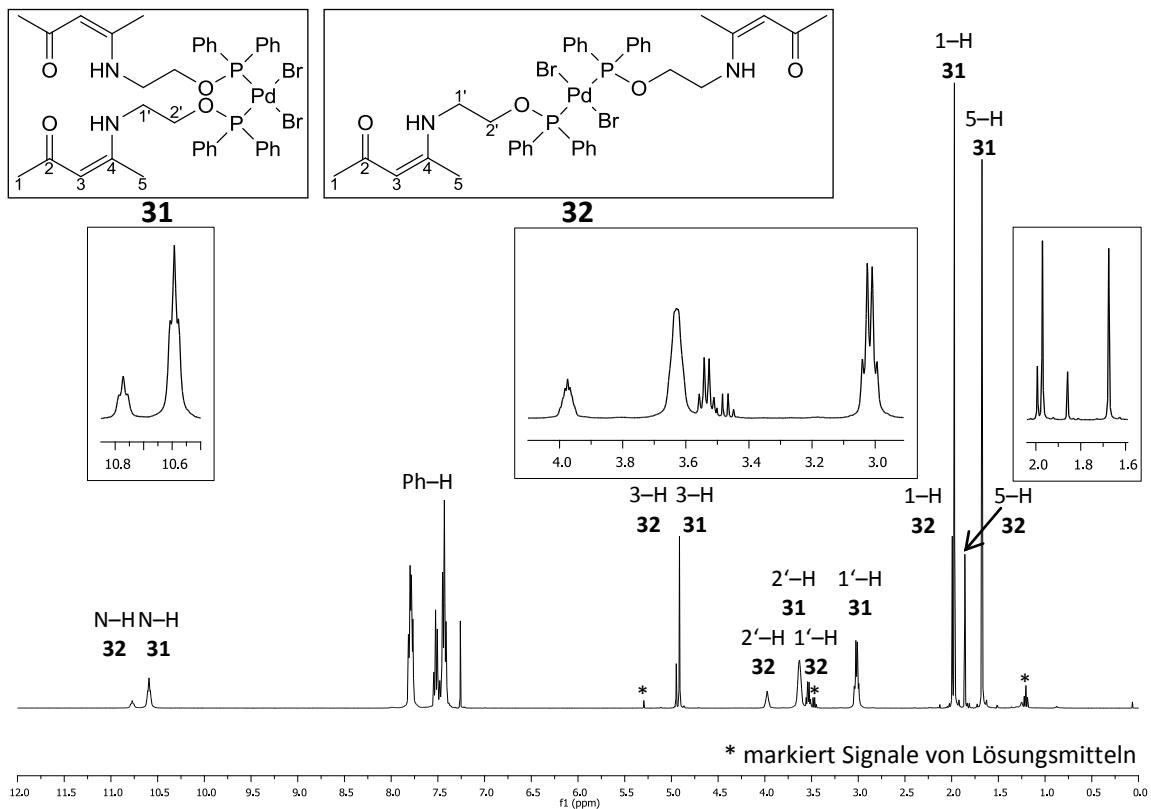


Abbildung 78:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des Gemisches aus (*SP*-4-1)- (**32**) bzw. (*SP*-4-2)-Dibromidobis(*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**)

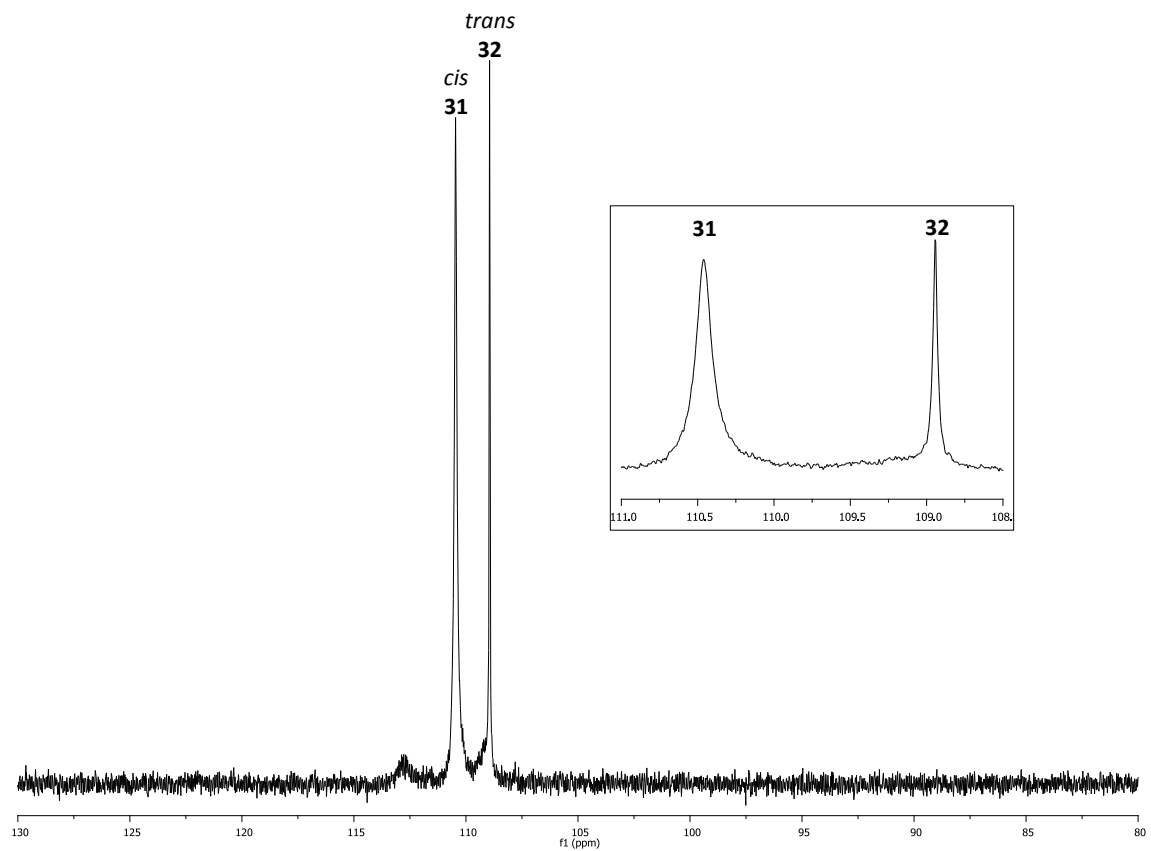


Abbildung 79:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz) des Gemisches aus (*SP*-4-1)- (**32**) bzw. (*SP*-4-2)-Dibromidobis(*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**)

Dieses konnte schon bei dem Vergleich der entsprechenden Protonen der Dichloridopalladium(II)-Komplexen **29** bzw. **30** mit (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-Liganden beobachtet werden. Die Protonen der Ethoxy-Brücke besitzen gegenüber dem Liganden **26** beim *cis*-Dibromidopalladium(II)-Komplex **31** eine chemische Verschiebung in Richtung des hohen Feldes, während sie im *trans*-Isomer **32** eine Tieffeldverschiebung erfahren. Dieses gilt auch für die Protonen der Methylgruppe in Position 5 des Enaminoketon-Gerüsts. Durch die Koordination über das Phosphoratom sind die Signale der aromatischen Protonen gegenüber den entsprechenden Signalen der Protonen im freien Liganden sowohl für den *cis*- **31** als auch für den *trans*-Komplex **32** in Richtung des tiefen Feldes verschoben. Eine genaue Zuordnung lässt sich im Gemisch aber nicht treffen. Der *cis*-Dibromidopalladium(II)-Komplex **31** weist insgesamt sehr ähnliche chemische Verschiebungen zum vergleichbaren Dichloridopalladium(II)-Komplex **29** auf. Das Verhältnis der beiden Konfigurationsisomere lässt sich durch Integration der Protonensignale bestimmen und beträgt bei der Messung in Deuteriochloroform 4:1 (*cis:trans*).

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 79) ergeben sich für die beiden Isomere verschiedene chemische Verschiebungen sowie Signal-Formen. Der *cis*-Dibromidopalladium(II)-Komplex **31** besitzt ein breiteres Signal sowie eine chemische Verschiebung von  $\delta = 110.5$  ppm und ist gegenüber der *trans*-Form **32** ( $\delta = 108.9$  ppm) in Richtung des tiefen Feldes verschoben.

Aus den Kristallen konnte die Molekülstruktur des *cis*-Dibromidopalladium(II)-Komplexes **31** mittels röntgenographischer Analyse bestimmt werden (Abbildung 80). Im Vergleich mit dem *cis*-Dichloridopalladium(II)-Komplex **29** zeigen sich geringe Unterschiede bei der quadratisch-planaren Koordination des Palladiums. In der Verbindung **29** ist die Bindungslänge zwischen Palladium und dem Halogen sowie die zwischen Palladium und Phosphor kürzer, genauso wie dieses für den Dichloridopalladium(II)-Komplex **13** und dem entsprechenden Dibromidopalladium(II)-Komplex **22** beobachtet wurde (Tabelle 9). Der Winkel zwischen Halogen-Palladium-Halogen ist bei beiden Verbindungen nahezu gleich und beträgt annähernd 90°.

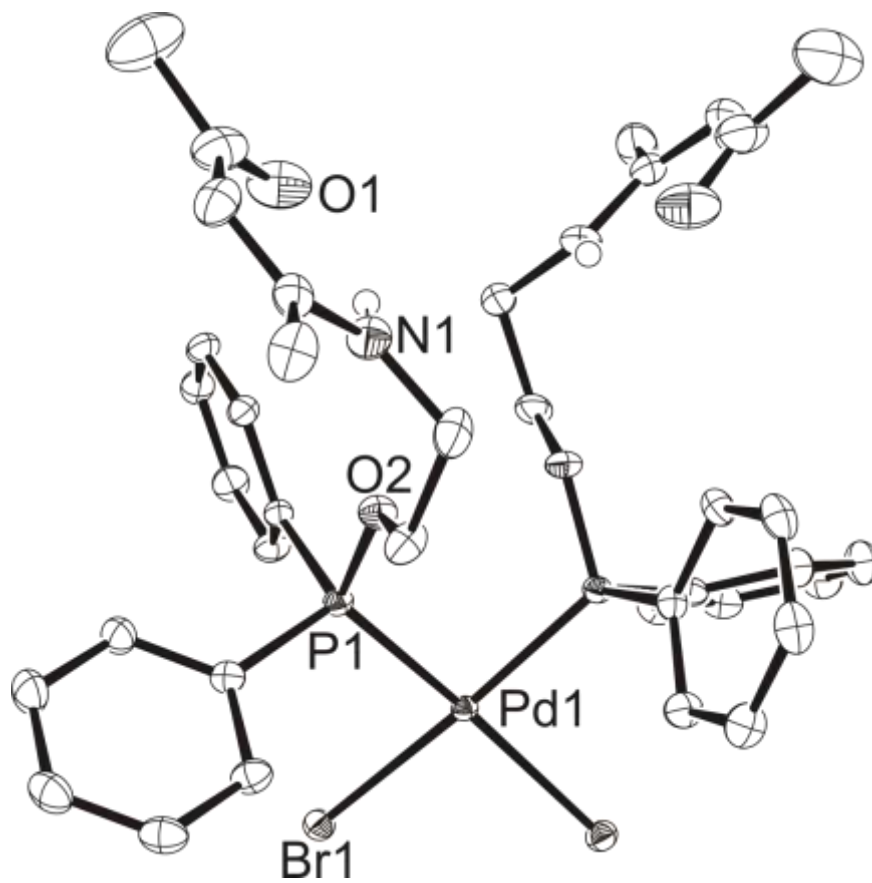
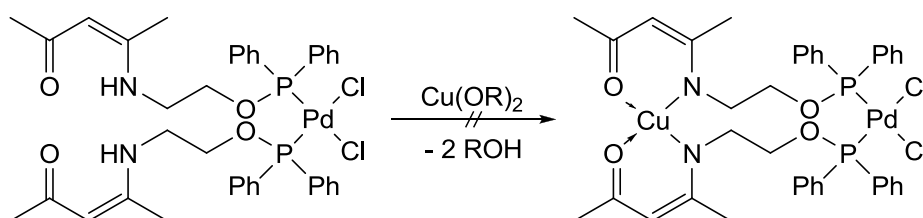


Abbildung 80: Molekülstruktur von (*SP*-4-2)-Dibromidobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**31**)

### 3.11 Weitere Versuche zur Darstellung von Palladium-Kupfer-Komplexen

Die Darstellung eines Palladium-Kupfer-Komplexes sollte aus dem synthetisierten Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )-palladium(II) (**29**) erfolgen. Dieser besitzt durch die *cis*-Konfiguration und die Beweglichkeit des Enaminoketon-Gerüsts über die Ethoxy-Brücke ideale Voraussetzungen für die Komplexbildung von Kupfer(II)-Ionen.

Für die Komplexbildung muss allerdings das Enaminoketon deprotoniert werden. Dieses sollte hier durch die Verwendung von Kupfer(II)-alkanolaten erreicht werden, wobei das Metall-Ion für die Koordination gleichzeitig bereitgestellt wird (Schema 25). Es wurden dafür mehrere Versuche durchgeführt, bei denen unterschiedliche Kupfer(II)-Verbindungen umgesetzt sowie die Lösungsmittel variiert wurden. Bei allen diesen Reaktionen konnte aber nicht das erwartete Produkt isoliert werden, sondern führten hauptsächlich zur Zersetzung des eingesetzten Palladium-Komplexes **29**.



Schema 25: Umsetzung von **29** mit Kupfer(II)-Verbindungen

Allerdings konnte bei einer der Reaktionen eine sehr geringe Menge eines Produktes isoliert werden, welches zum einem unerwarteten Palladium-Kupfer-Komplex führte. Von dieser Verbindung konnte ein Einkristall erhalten werden, dessen röntgenographische Strukturanalyse allerdings durch Verwachsungen nur eine mäßige Qualität besitzt. Aus der ermittelten Molekülstruktur ergibt sich, dass bei dieser Verbindung keine Deprotonierung für eine Komplexbildung des Kupfer(II)-Ions erfolgt ist. Stattdessen hat sich ein Kupfer-Tetramer gebildet, welches von sechs verbrückenden Chlorido-Liganden sowie einem inneren Oxido-Liganden umgeben ist. Die Stabilisierung erfolgt durch die Koordination mit vier Sauerstoffatomen aus dem Enaminoketon-Rest der Palladium-Verbindung **29**, wobei dafür zwei dieser Palladium-Komplexe benötigt werden. Die polynukleare Verbindung besitzt die Summenformel  $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{Cl}_{10}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_9\text{P}_4\text{Pd}_2$  (Abbildung 81).

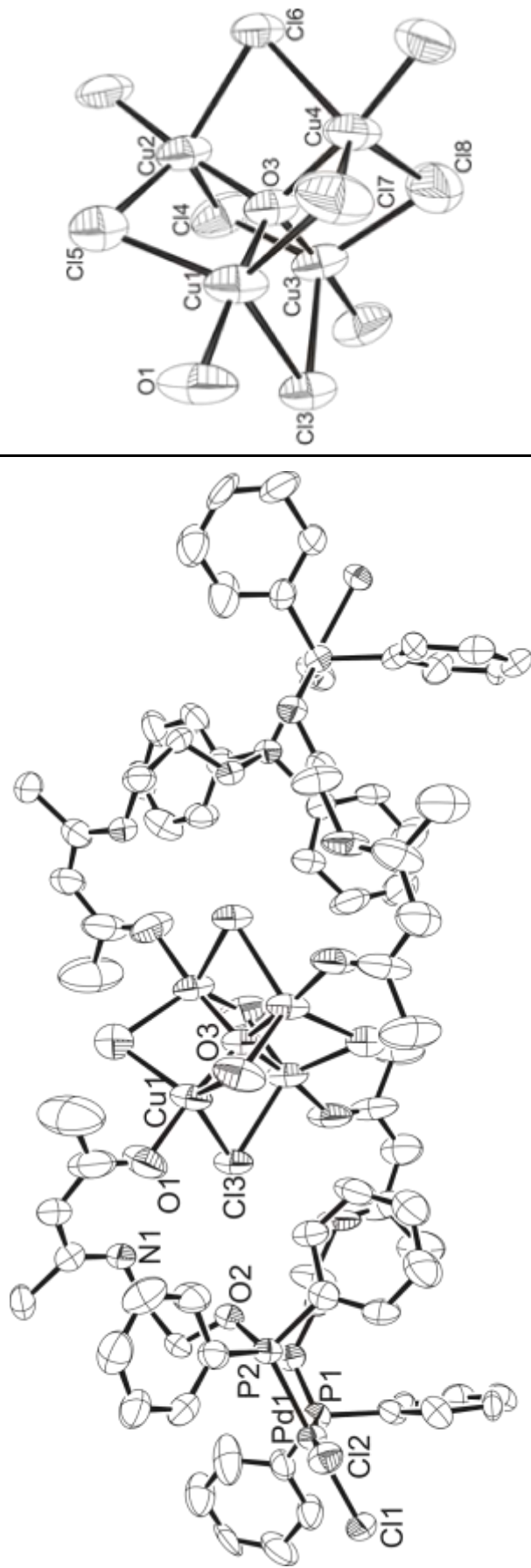


Abbildung 81: Molekülstruktur des polynuklearen Palladium-Kupfer-Komplexes (links) sowie ein Ausschnitt der Kupfer-Tetramer-Einheit (rechts)  
 (Zur besseren Übersicht wurden die Lösungsmittel-Moleküle entfernt)

Diese Art von Kupfer-Komplexierung, bei der sowohl eine  $\mu_4$ -Oxido- als auch  $\mu$ -Hexachlorido-Koordination vorliegt, ist schon in der Literatur bekannt. So haben *Kilbourn* und *Dunitz* bereits 1967 die Molekülstruktur eines solchen Kupfer-Tetramers mit vier Pyridin-Molekülen veröffentlicht (Abbildung 82).<sup>[111]</sup>

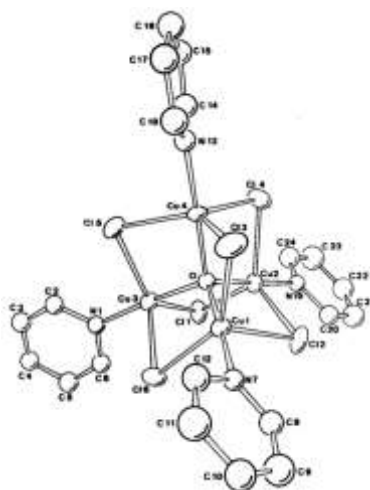


Abbildung 82: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$  nach *Kilbourn* und *Dunitz*<sup>[111]</sup>

Des Weiteren existieren auch Kupfer-Komplexe dessen Koordination anstatt über Stickstoff mit vier Sauerstoff-Donoratomen erfolgt. So berichteten *Churchill et al.* von analogen Molekülstrukturen für die Verbindungen  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPEt}_3)_4]$  und  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{nmp})_3(\text{OH}_2 \cdots \text{nmp})]$  (Abbildung 83).<sup>[112,113]</sup>

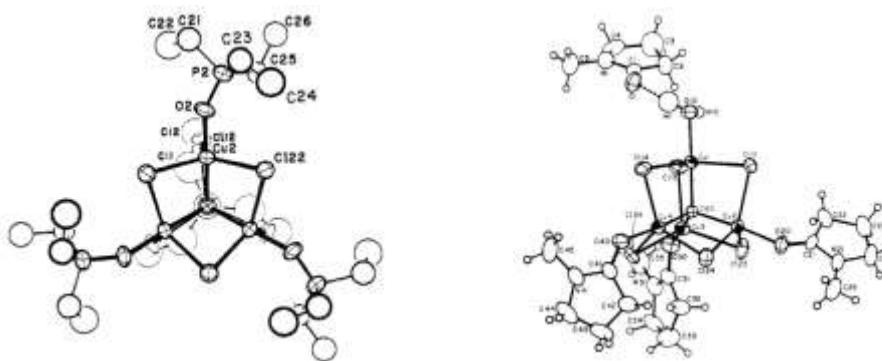


Abbildung 83: Molekülstrukturen von  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPEt}_3)_4]$ <sup>[112]</sup> und  $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{nmp})_3(\text{OH}_2 \cdots \text{nmp})]$ <sup>[113]</sup>

Aus den bisherigen Umsetzungen der Palladium-Komplexe mit Kupfer(II)-Verbindungen wurden nur Zersetzungs- oder Nebenprodukte erhalten. Als alternativer Syntheseweg wurde die Darstellung eines Kupfer(II)-Komplexes mit Enaminoketon-Liganden erwogen, der in einer nachfolgenden Reaktion mit einem entsprechenden Palladium-Komplex das gewünschte Produkt bilden sollte.



Ein Nachteil dieses Reaktionsweges ist die Ausbildung eines Kupfer(II)-Komplexes mit *trans*-Konfiguration, so dass für die Anbindung an Palladium die verbrückenden Gruppen eine ausreichende Flexibilität besitzen müssen. In der Literatur berichteten *Bergamini et al.*,<sup>[114,115]</sup> dass sie Palladium-Komplexe mit Diphenylphosphinit-Liganden durch Synthese von *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>], welches *in situ* aus Dichlorido(η<sup>4</sup>-cycloocta-1,5-dien)palladium(II) und Chlordiphenylphosphan gebildet wurde, mit Diolen unter Verwendung von Basen zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes erhalten haben.

Für diese Syntheseroute wurde zuerst der Komplex (*SP*-4-2)-Dichloridobis(chlordiphenylphosphan-κ*P*)palladium(II) durch Umsetzung von Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (**12**) mit Chlordiphenylphosphan in Dichlormethan dargestellt und durch Übersichtungung mit Diethylether ausgefällt. Dabei wurden auch Einkristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignet waren (Abbildung 84).

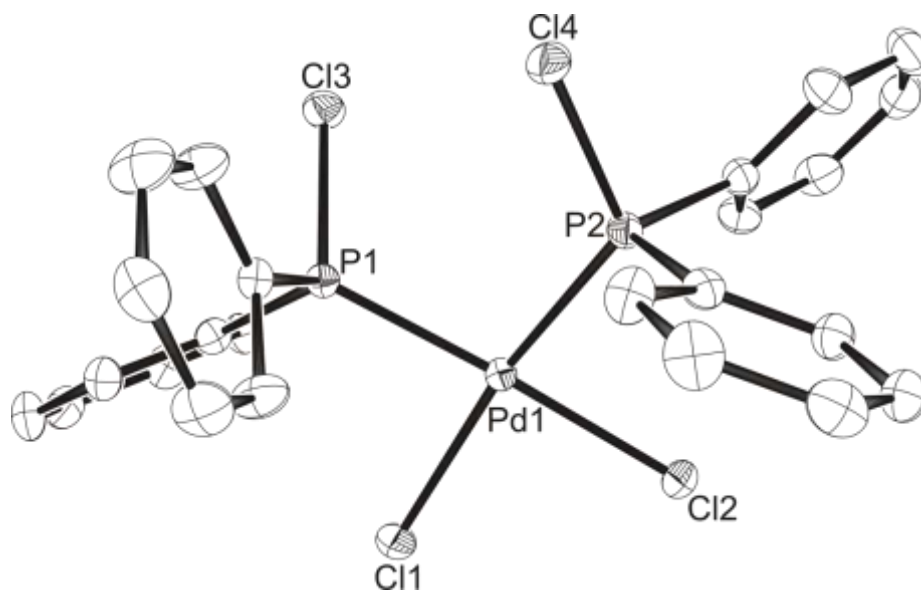
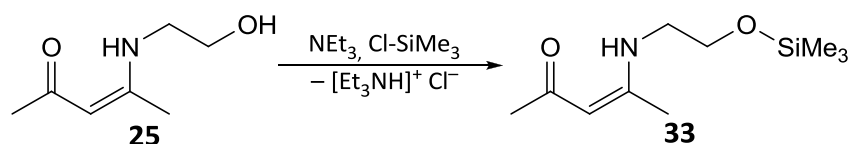


Abbildung 84: Molekülstruktur von (*SP*-4-2)-Dichloridobis(chlordiphenylphosphan-κ*P*)palladium(II)

Für den Kupfer(II)-Komplex sollte als Ligand ein Derivat von (*Z*)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (**25**) verwendet werden, da eine Deprotonierung der OH-Gruppe während der Verknüpfung der beiden Komplexen mit einer Base zu weiteren Nebenprodukten führen könnte. Dieses Problem sollte durch die Verwendung einer Trimethylsilylgruppe gelöst werden, wobei im Anschluss der Palladium-Komplex mit dem Kupfer-Komplex durch Eliminierung von Chlortrimethylsilan miteinander verbunden werden kann.

Die Darstellung von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**33**) erfolgte durch die Umsetzung von **25** mit einem Überschuss an Chlortrimethylsilan in THF und Triethylamin als Base. Die gebildete Suspension wurde nach einer Reaktionszeit von 41 Stunden filtriert und die Lösung eingeeengt. Nach einer erneuten Filtration wurde die Lösung vom Lösungsmittel komplett befreit und getrocknet. Die Verbindung wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten.



Schema 26: Darstellung von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**33**)

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 85 und Abbildung 86) zeigen wie erwartet nur geringe Unterschiede zwischen dem Produkt **33** und seinem Edukt **25**, so dass die Komplexbildung von Kupfer(II)-Ionen nach einer analogen Vorschrift durchgeführt werden kann.

Vor der Synthese eines Kupfer(II)-Komplexes mit **33** erfolgten ersten Versuche zur Umsetzung der Verbindung **33** mit Chlordiphenylphosphan. Diese wurden analog einer Vorschrift von *Braunstein et al.* durchgeführt.<sup>[78]</sup> Die Reaktion erfolgte in Toluol bei einer Temperatur von  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei zur Entfernung des gebildeten Chlortrimethylsilan für kurze Zeit Vakuum angelegt wurde. Dieses führte aber nicht nur zu dem Produkt (Z)-4-(2'-(Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**), sondern es bildeten sich weit mehr Nebenprodukte als bei der direkten Umsetzung mit **25**. Daher wurde der Ansatz der Verknüpfung zwischen dem Palladium- und dem Kupfer-Komplex aus **33** nicht weiter verfolgt.

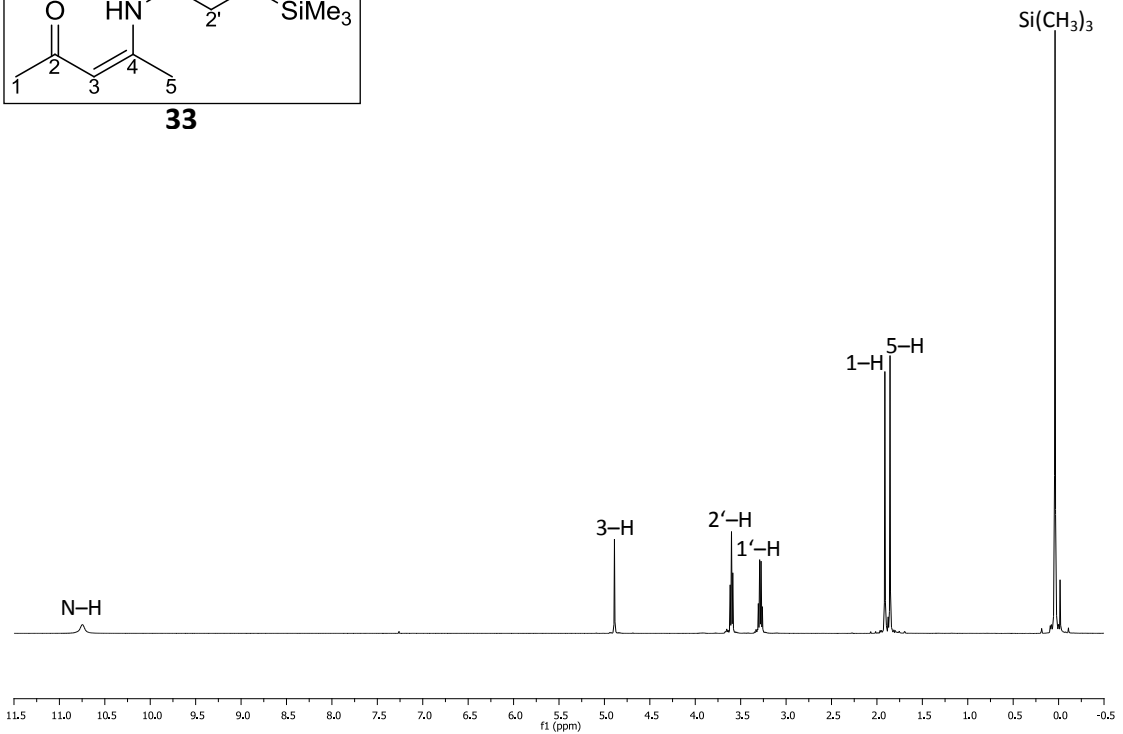
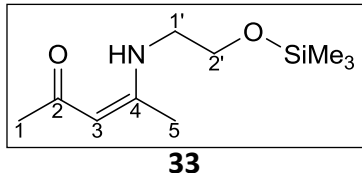


Abbildung 85:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**33**)

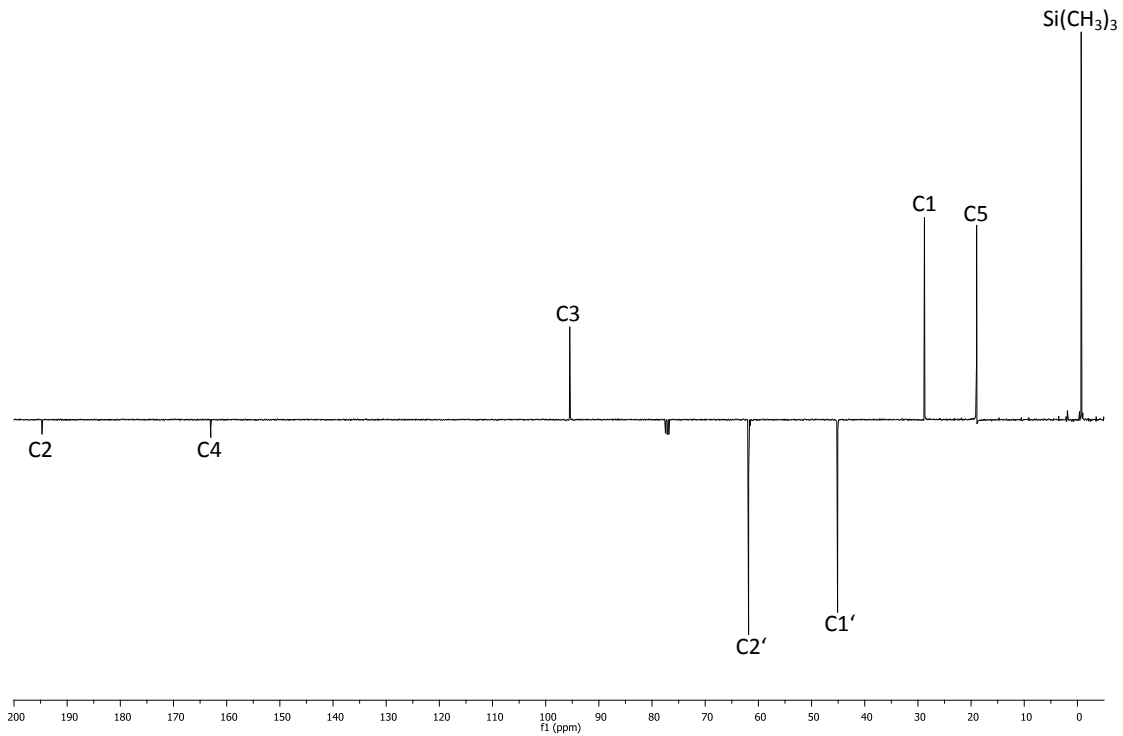


Abbildung 86:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DEPTQ,  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**33**)

## 4 Zusammenfassung

Diese Arbeit hatte zum Ziel, einen Liganden zu synthetisieren, der durch Koordination zu heterobimetallischen Palladium-Kupfer-Komplexen führt, die als potentielle Precursoren für das CVD-Verfahren eingesetzt werden können. Die Komplexbildung sollte durch die Verwendung von  $\beta$ -Ketoiminato-Liganden für Kupfer und von Phosphan-Liganden für Palladium selektiv erreicht werden, wofür aus diesen bewährten Verbindungen ein neuer Ligand entwickelt wurde. Dieses führte zur Synthese von (Z)-4-((Diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-Verbindungen **4, 6, 8-10** (Abbildung I), die als Phosphor(III)-Verbindungen gegenüber einer Oxidation sehr empfindlich sind, wie die Bildung von (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (**5**) zeigte.

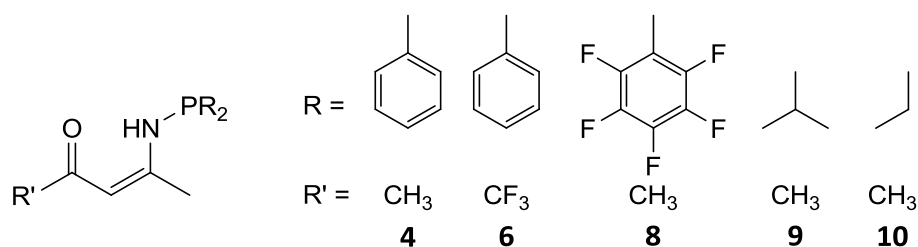


Abbildung I: (Z)-4-((Diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-Verbindungen

Die Umsetzung dieser Liganden führte mit Dichloridopalladium(II)-Vorstufen zu den Komplexen **13, 15-18** des Typs (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II), deren Konfigurationsisomerie ausschließlich die *trans*-Form zeigte. Ebenso konnten auch die analogen Dibromidopalladium(II)-Komplexe **22-24** aus entsprechenden Ausgangsverbindungen erhalten werden (Abbildung II). Diese sowie der Komplex (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)-palladium(II) (**20**) besitzen ebenfalls die *trans*-Konfiguration. Versuche, in denen Kupfer(II)-Verbindungen beim Komplex **13** zu einer *trans-cis*-Umwandlung und gleichzeitig zur Bildung eines Palladium-Kupfer-Komplexes führten, gelangen indes nicht.

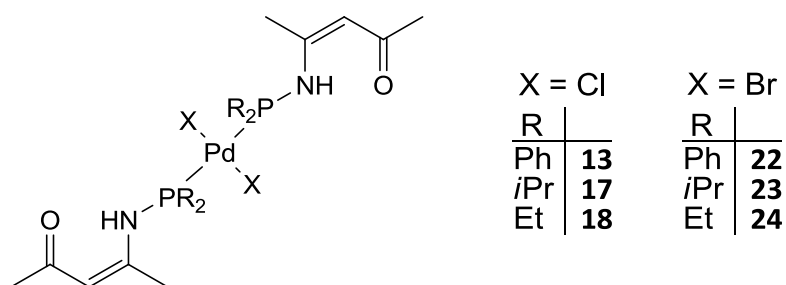


Abbildung II: Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe der neuartigen Phosphan-Liganden

Die aus den röntgenographischen Untersuchungen erhaltenen Molekülstrukturen zeigten, dass durch die sperrigen Substituenten der Liganden ein sehr großer Tolman-Winkel  $\theta$  gebildet wird und somit eine *cis*-Konfiguration der Palladium-Komplexe nicht bevorzugt ist. Die *cis*-Konfiguration sollte schließlich durch Modifikation des Liganden hinsichtlich mehr Flexibilität und damit Verringerung des Raumbedarfs bei der Koordination erreicht werden. Durch Einbau einer Ethoxy-Brücke konnten die Verbindungen (*Z*)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**26**) sowie (*Z*)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**27**) dargestellt werden. Diese beiden Liganden bildeten Dichloridopalladium(II)-Komplexe aus, die sich in ihrer Konfigurationsisomerie unterscheiden. Aus der Verbindung **26** wurde (*SP*-4-2)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**29**), ein *cis*-Komplex, erhalten, während durch den Liganden **27** der *trans*-Komplex (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**) gebildet wurde. Durch Umsetzung von **26** mit Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (**21**) wurde ein *cis-trans* Mischung aus (*SP*-4-2)- (**31**) und (*SP*-4-1)-Dichloridobis((*Z*)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (**32**) isoliert (Abbildung III).

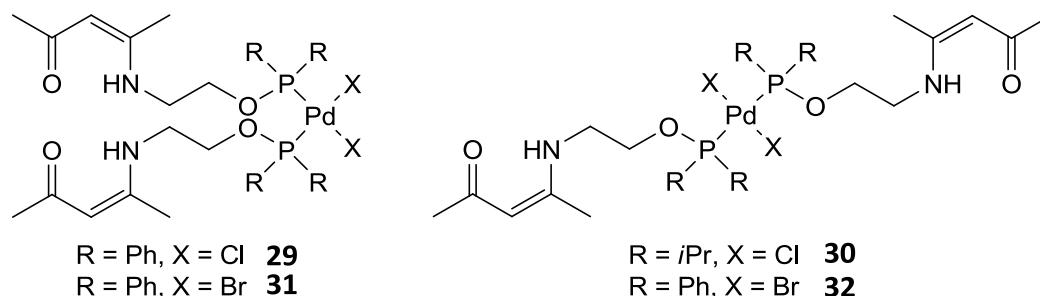


Abbildung III: Dihalogenidopalladium(II)-Komplexe mit (*Z*)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-on

Bei der Umsetzung von **29** mit diversen Kupfer(II)-Verbindungen wurde nicht der gewünschte Palladium-Kupfer-Komplex erhalten, sondern führte in einem Fall zu einer heterobimetallischen Verbindung, in der zwei Moleküle von **29** ein tetrameres Kupfer-Zentrum des Typs  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6]$  koordinieren.

## 5 Summary

The aim of this thesis was to synthesize a ligand leading to the coordination of heterobimetallic palladium copper complexes as potential precursors in the CVD process. The selective complexation should be achieved by using  $\beta$ -ketoiminato ligands for copper and phosphane ligands for palladium. The new ligand was developed from these proven compounds and led to the synthesis of (Z)-4-((Diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-one **4, 6, 8-10** (Figure I). These phosphorous(III) compounds were air-sensitive as the formation of (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-one showed.

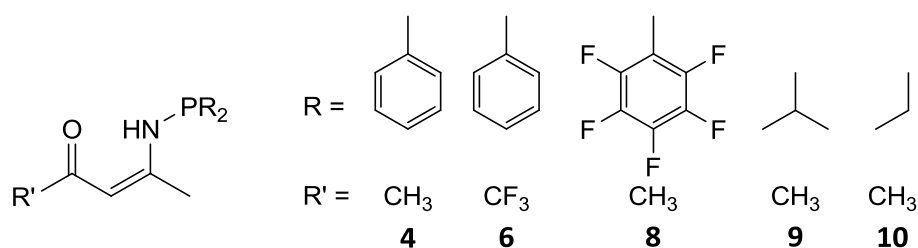


Figure I: (Z)-4-((Diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-one compounds

The reaction of these ligands with dichloridopalladium(II) precursors led to complexes **13, 15-18** of the type (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diorganylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-one- $\kappa P$ )palladium(II). Their configuration isomerism showed the *trans* form exclusively. Furthermore, the analogous dibromidopalladium(II) **20-22** could be obtained from corresponding starting materials (Figure II). These complexes as well as (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-one- $\kappa P$ )palladium(II) exhibit the *trans* configuration too. Experiments in which copper(II) compounds led to a *trans-cis* isomerisation at **13** and the formation of a palladium copper complex did not succeed.

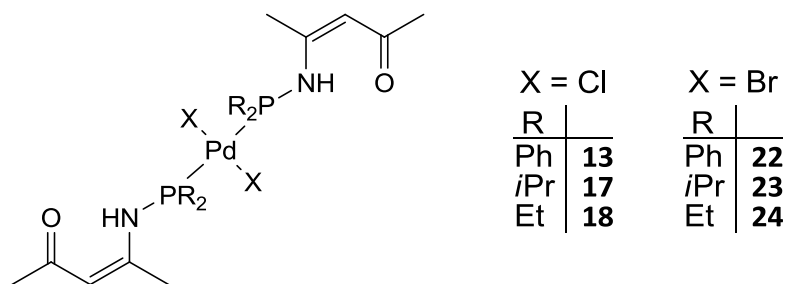


Figure II : Dihalogenidopalladium(II) complexes of the novel phosphane ligands

The molecular structure from X-ray diffraction measurements showed a very large Tolman cone angle  $\theta$  for the ligands due to the bulky substituents. Thus did not prefer the *cis* configuration in palladium complexes. The *cis* configuration should be finally achieved by modification of these ligands regarding more flexibility and decrease in space requirement for the coordination. By using of ethoxy bridges the compounds (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-one (**26**) as well as (Z)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-one (**27**) were obtained. These two ligands formed dichloridopalladium(II) complexes which differ in the configuration isomerism. From compound **26** the *cis* complex (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-one- $\kappa P$ )palladium(II) (**29**) were obtained, while the ligand **27** formed the *trans* complex (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-one- $\kappa P$ )palladium(II) (**30**). By reaction of **26** with Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene)palladium(II) (**21**) a *cis trans* mixture of (SP-4-2)- (**31**) and (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-one- $\kappa P$ )palladium(II) (**32**) were isolated (Figure III).

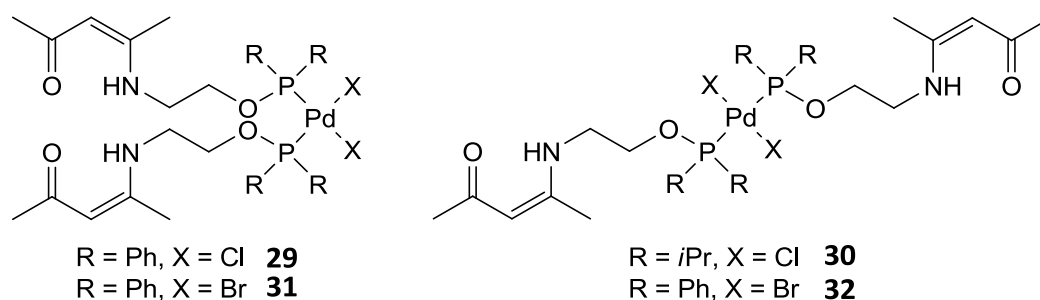


Figure III: Dihalogenidopalladium(II) complexes with (Z)-4-(2'-((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino)-pent-3-en-2-one

During the conversion of **29** with various copper(II) compounds the desired palladium copper complex could not be isolated. These reactions only led in one case to a heterobimetallic compound, in which two molecules of **29** coordinate a tetramer copper centre of the type  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6]$ .

## 6 Experimenteller Teil

Die in diesem Kapitel aufgeführten Synthesen wurden zum größten Teil unter Anwendung der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt mit Stickstoff als Inertgas und getrockneten sowie sauerstofffreien Lösungsmitteln. Die Reaktionsapparaturen wurden mehrfach im Vakuum mit einem Heißluftgebläse erhitzt und mit trockenem Stickstoff gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit einem entsprechenden Trockenmittel<sup>[116]</sup> in Umlaufapparaturen mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt und mit Stickstoff gespült. Bei Verwendung von Natrium bzw. Kalium als Trockenmittel konnte durch Zugabe von Benzophenon die Entfernung des Wassers indiziert werden. Als Trocknungsmittel worden folgende Substanzen verwendet:

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| Natrium        | Toluol                    |
| Natrium/Kalium | Diethylether              |
| Kalium         | Triethylamin              |
| Magnesium      | Methanol                  |
| Calciumhydrid  | Dichlormethan, Chloroform |

### 6.1 Methoden zur Charakterisierung

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Varian Gemini 2000 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 188 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 81 MHz) und Bruker AVANCE 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 162 MHz) falls nicht anders angegeben bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen wurden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren relativ zum protonierten und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren relativ zum deuterierten NMR-Lösungsmittelsignal angegeben, wie sie von *Gottlieb, Kotlyar und Nudelman*<sup>[117]</sup> bzw. *Fulmer et al.*<sup>[118]</sup> veröffentlicht sind. Bei den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden nur  $^1\text{H}$ -entkoppelte Spektren aufgenommen und kein Referenzsignal verwendet, sondern die Kalibrierung des Gerätes benutzt. Als Ergänzung wurden für die Zuordnung der Signale weitere Messmethoden wie DEPTQ,<sup>[119]</sup> HSQC und HMBC verwendet. Die Spektren mit Signalen höherer Ordnung wurden, wenn möglich, nach 1. Ordnung ausgewertet und mit dem Zusatz „m~“ versehen. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde nicht ermittelt, sondern nur der Betrag angegeben.

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten im Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität Hamburg.



### **Infrarotspektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Vertex 70 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Für die Aufnahmen im fernen Infrarotbereich ( $680\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ ) wurden die Substanzen als Presslinge mit Polyethylen vorbereitet, während für den mittleren Infrarotbereich ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) Kaliumbromid-Presslinge oder Nujol verwendet wurden. Für die Messung im fernen Infrarotbereich wurde der Probenraum mit trockener Luft gespült.

### **Massenspektrometrie**

Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Spektrometer VG 70-250 S der Firma VG Analytical aufgenommen. Für den Atomstrahl wurde Xenon und als Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol verwendet. Für die EI-Massenspektren wurde ein Finnigan MAT 311 A bei 70 eV eingesetzt. Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg.

### **Elementanalytik**

Die Elementaranalysen wurden mit dem Vario EL III der Firma Elementar (luftempfindliche Proben) bzw. mit dem EA 1108 CHNS-O der Firma Carlo Erba (luftunempfindliche Proben) gemessen. Die Analysen wurden von der Zentralen Elementanalytik an der Universität Hamburg durchgeführt.

### **Schmelzpunkte**

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur (nach Dr. Tottoli) der Firma Büchi durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden nicht korrigiert und bei einer Zersetzung entsprechend gekennzeichnet.

### **Säulenchromatographie**

Die säulenchromatographische Reinigung der Substanzen erfolgte mit Kieselgel 60 (70-230 mesh) bzw. Aluminiumoxid 90 aktiv neutral (Aktivitätsstufe I, 70-230 mesh) der Firma Merck mit den angegebenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen (unter Angabe des Volumen-zu-Volumen-Verhältnisses). Die  $R_f$ -Werte wurden auf Kieselgel 60 bzw. Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> DC-Alufolien der Firma Merck ermittelt, wobei die Detektion mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  erfolgte.

## Röntgenographische Strukturaufklärung

Die Kristalle wurden unter Inertgasatmosphäre aus der Mutterlauge in ein Polyalphaolefin-Öl überführt. Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurde dieser mit einer dünnen Spitze eines Glasfadens aufgenommen und auf den Goniometerkopf eingesetzt. Durch eine Cryostream-Stickstoffstrom-Kühlung erstarrt das Öl und es kann eine Tieftemperaturmessung bis 100 K durchgeführt werden. Die Intensitätsmessungen der Reflexe erfolgten auf einem Einkristalldiffraktometer mit einem Flächenzähler der Firma Bruker („SMART CCD“) betrieben mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die Ermittlung der Reflexintensitäten aus den aufgenommenen Frames erfolgte mit dem Programm SAINT<sup>[120]</sup> und die Absorptionseffekte wurden mit dem Programm SADABS<sup>[121]</sup> korrigiert.

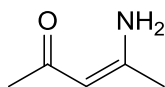
Für die Auswertung der Messung wurde das Softwarepaket SHELXTL<sup>[122]</sup> verwendet. Die Raumgruppe wurde anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP ermittelt. Das Phasenproblem wurde durch das Programm SHELXS-97<sup>[123]</sup> mittels Patterson- oder Direkten Methoden gelöst. Zur Strukturverfeinerung wurde SHELXL-97<sup>[124]</sup> verwendet. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren. Alle Wasserstoffatome wurden nach dem Reiter-Modell behandelt. Der isotrope Auslenkungsparameter wurde an die verbundenen Atome gekoppelt, der das 1.2- bzw. 1.5-fache (nur für CH<sub>3</sub>-Gruppen) von diesen beträgt. Die Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3<sup>[125]</sup> erzeugt. Die Schwingungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt und die Wasserstoffatome zum Teil für eine bessere Übersicht entfernt. Die Diederwinkel und deren Standardabweichung wurden mit dem Programm Diamond ermittelt.<sup>[47]</sup> Als Qualitätsmerkmal für das ermittelte Strukturmodell werden die *R*-Werte und der „Goodness of fit“ *S* angegeben, die wie folgt definiert sind.<sup>[126]</sup>

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$
$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

$m = \text{Anzahl der Reflexe}, n = \text{Anzahl der Parameter}$

## 6.2 Synthesen und Charakterisierung der Enaminoketone

### 6.2.1 Darstellung von (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (1)



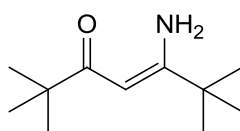
Acetylaceton (10.011 g, 99.990 mmol) wurde unter kräftigem Rühren mit Ammoniakwasser (50 mL, 13 mol L<sup>-1</sup>, 0.65 mol) versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich nach fünf Minuten auf. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt und für weitere zwei Stunden stehen gelassen. Die gelbe Lösung wurde dreimal mit Chloroform (je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat:Methanol 10:1) gereinigt und das Produkt nach einer Vakuumdestillation (Ölbad 80 °C) als Feststoff erhalten.

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>           | 6.518 g (65.75 mmol): 66 % (Literatur <sup>[50]</sup> : 71 %) |
| <b>Aussehen</b>           | schwach-gelber Feststoff                                      |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO                              |
| <b>Molare Masse</b>       | 99.13 g mol <sup>-1</sup>                                     |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.55 (Ethylacetat:Methanol 10:1)                              |
| <b>Schmelzpunkt</b>       | 40 °C (Literatur <sup>[51]</sup> : 40-41 °C)                  |
| <b>Siedepunkt</b>         | 48-49 °C ( <i>p</i> = 1-2 · 10 <sup>-2</sup> mbar)            |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 9.65 (br, 1H, N-H<sub>a</sub>), 5.33 (br, 1H, N-H<sub>b</sub>), 4.98 (s, 1H, 3-H), 1.98 (s, 3H, 1-H), 1.86 (s, 3H, 5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, HMBC)  $\delta$ / ppm = 196.5 (C2), 161.2 (C4), 95.6 (C3), 29.2 (C1), 22.2 (C5)

### 6.2.2 Darstellung von (Z)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylhept-4-en-3-on (2)



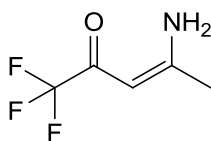
2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (2.517 g, 13.66 mmol) wurde mit Formamidinacetat (2.483 g, 23.85 mmol) versetzt. Die Suspension wurde sechs Tage bei 90 °C gerührt. Es bildeten sich farblose Kristalle in einer gelben Lösung. Die gelbe Lösung wurde entfernt und der Feststoff dreimal mit *n*-Pentan (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Dichlormethan) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei das Produkt nach Abkühlen auf –30 °C als farblose, kristalline Nadeln erhalten wurde.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>           | 0.616 g (3.36 mmol): 25 % (Literatur <sup>[57]</sup> : 35 %) |
| <b>Aussehen</b>           | farbloser Feststoff  |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO                           |
| <b>Molare Masse</b>       | 183.29 g mol <sup>-1</sup>                                   |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.64 (Dichlormethan)   |
| <b>Schmelzpunkt</b>       | 131 °C (Literatur <sup>[57]</sup> : 134-135 °C)              |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ / ppm = 10.41 (br, 1H, N–Ha), 5.36 (t, 1H, *J* = 1 Hz, 4–H), 5.10 (s, 1H, N–Hb), 1.20 (s, 9H, C(NH<sub>2</sub>)–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (s, 9H, C(O)–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, HSQC, HMBC) δ / ppm = 205.6 (C3), 173.6 (C5), 86.7 (C4), 41.9 (C2), 35.9 (C6), 28.7 (C(NH<sub>2</sub>)–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.8 (C(O)–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

### 6.2.3 Darstellung von (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (3)



1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion (5.493 g, 35.65 mmol) wurde in Toluol (200 mL) gelöst und mit Formamidinacetat (5.596 g, 53.75 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 70 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat:Methanol 20:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wurde aus *n*-Hexan:Chloroform 10:1 mehrfach kristallisiert.

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>           | 1.346 g (8.792 mmol): 25 %                      |
| <b>Aussehen</b>           | farbloser Feststoff                             |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> F <sub>3</sub> NO |
| <b>Molare Masse</b>       | 153.10 g mol <sup>-1</sup>                      |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.62 (Ethylacetat:Methanol 20:1)                |
| <b>Schmelzpunkt</b>       | 86 °C (Literatur <sup>[127]</sup> ): 86 °C)     |

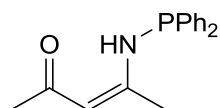
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ / ppm = 10.03 (br, 1H, N-H<sub>a</sub>), 6.53 (br, 1H, N-H<sub>b</sub>), 5.37-5.35 (m, 1H, 3-H), 2.09 (s, 3H, 5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ) δ / ppm = 177.0 (q, <sup>2</sup>J<sub>C2,F</sub> = 32.8 Hz, C2), 169.8 (C4), 117.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>C2,F</sub> = 288.9 Hz, C1), 89.1 (q, <sup>3</sup>J<sub>C3,F</sub> = 1.5 Hz, C3), 22.8 (C5)

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz) δ / ppm = -76.9

### 6.3 Synthesen und Charakterisierung der Diarylphosphanyl-amino-Derivate

#### 6.3.1 Darstellung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (4)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (5.239 g, 52.85 mmol) in Diethylether (50 mL) wurde Triethylamin (5.348 g, 52.85 mmol) gegeben. Eine Lösung aus Chlordiphenylphosphan (11.736 g, 53.191 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde zugetropft. Die Suspension wurde 21 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert. Aus der Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrmals säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether bzw. Toluol) gereinigt und das Produkt nach einer Vakuumdestillation als Öl erhalten.

|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 5.822 g (20.55 mmol): 39 %          |
| <b>Aussehen</b>     | schwach-gelbes Öl                   |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NOP |
| <b>Molare Masse</b> | 283.30 g mol <sup>-1</sup>          |

**R<sub>f</sub>-Wert** 0.74 (Diethylether), 0.10 (Toluol)  
**Siedepunkt** 135-137 °C ( $p = 1-2 \cdot 10^{-2}$  mbar)

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.29 (d br, 1H,  $^2J_{N-H,P} = 8.4$  Hz, N-H), 7.37-7.31 (m, 4H, Ph-H), 7.25-7.16 (m, 6H, Ph-H), 5.15 (d, 1H,  $^4J_{3-H,P} = 3.5$  Hz, 3-H), 2.04 (d, 3H,  $^4J_{5-H,P} = 2.3$  Hz, 5-H), 1.94 (s, 3H, 1-H)

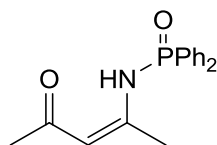
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 197.6 (C2), 164.1 (d,  $^2J_{C4,P} = 19.6$  Hz, C4), 139.0 (d,  $^1J_{C1',P} = 10.6$  Hz, C1'), 131.1 (d,  $^2J_{C2',P} = 21.6$  Hz, C2'), 129.4 (C4'), 128.7 (d,  $^3J_{C3',P} = 7.2$  Hz, C3'), 100.5 (d,  $^3J_{C3,P} = 2.4$  Hz, C3), 29.5 (C1), 21.3 (d,  $^3J_{C5,P} = 22.4$  Hz, C5)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 26.9

**MS (EI)**  $m/z = 283$  (100 %, [M<sup>+</sup>]), 268 (50 %, [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]), 206 (30 %, [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]), 201 (19 %), 183 (52 %), 82 (32 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 72.02 / 72.10 / 72.14; H, 6.46 / 6.43 / 6.44; N, 4.75 / 4.91 / 5.14. Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NOP in %: C, 72.07; H, 6.40; N, 4.94.

### 6.3.2 Charakterisierung von (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (5)



**Aussehen** schwach gelber Feststoff

**Summenformel** C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>P

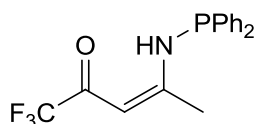
**Molare Masse** 299.30 g mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.97 (d br, 1H,  $^2J_{N-H,P} = 14.6$  Hz, N-H), 7.86-7.78 (m, 4H, Ph-H), 7.55-7.43 (m, 6H, Ph-H), 5.38 (d, 1H,  $^4J_{3-H,P} = 3.1$  Hz, 3-H), 2.10 (s, 3H, 1-H), 2.00 (s, 3H, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 199.6 (C2), 159.8 (C4), 132.5 (d,  $^4J_{C4',P} = 3.0$  Hz, C4'), 132.3 (d,  $^1J_{C1',P} = 128.6$  Hz, C1'), 131.3 (d,  $^3J_{C3',P} = 10.4$  Hz, C2'), 129.0 (d,  $^2J_{C2',P} = 13.1$  Hz, C3'), 103.6 (d,  $^4J_{C3,P} = 5.8$  Hz, C3), 30.0 (C1), 21.6 (d,  $^4J_{C5,P} = 4.3$  Hz, C5)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 19.2

### 6.3.3 Darstellung von (Z)-1,1,1-Trifluor-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (6)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-1,1,1-Trifluor-4-aminopent-3-en-2-on (408 mg, 2.66 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde Triethylamin (253 mg, 2.50 mmol) gegeben. Eine Lösung aus Chlordiphenylphosphan (561 mg, 2.54 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde zugetropft. Die Suspension wurde 20 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol) gereinigt.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>           | 454 mg (1.35 mmol): 53 %                           |
| <b>Aussehen</b>           | schwach-gelbes Öl                                  |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> NOP |
| <b>Molare Masse</b>       | 337.28 g mol <sup>-1</sup>                         |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.59 (Toluol)                                      |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ/ ppm = 11.25 (br, 1H, N-H), 7.40-7.28 (m, 10H, Ph-H), 5.49 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>3-H,P</sub> = 2.9 Hz, 3-H), 2.24 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>5-H,P</sub> = 2.1 Hz, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ/ ppm = 178.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>2</sub>,F</sub> = 33.5 Hz, C2), 173.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>4</sub>,P</sub> = 19.2 Hz, C4), 137.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>1</sub>',P</sub> = 10.8 Hz, C1'), 131.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>2</sub>',P</sub> = 22.1 Hz, C2'), 130.3 (C4'), 129.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C<sub>3</sub>',P</sub> = 7.4 Hz, C3'), 117.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>C<sub>1</sub>,F</sub> = 288.7 Hz, C1), 93.7-93.6 (m, C3), 22.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>C<sub>5</sub>,P</sub> = 22.4 Hz, C5)

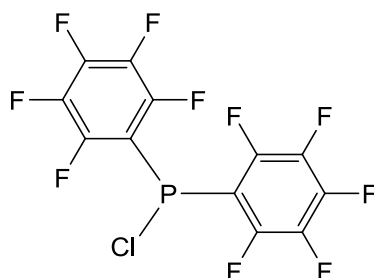
**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz)** δ/ ppm = -77.0

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)** δ/ ppm = 31.4

**MS (EI)** m/z = 337 (100 %, [M<sup>+</sup>]), 268 (14 %, [M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>]), 260 (10 %, [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]), 201 (20 %), 194 (25 %), 185 (27 %), 183 (78 %, [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]), 107 (21 %), 77 (24 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 60.95 / 60.85; H, 4.27 / 4.55; N, 4.07 / 4.04. Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>NOP in %: C, 60.54; H, 4.48; N, 4.15.

### 6.3.4 Darstellung von Chlorbis(pentafluorphenyl)phosphan (7)



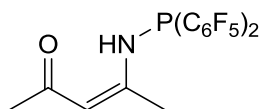
Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Suspension aus Magnesium (1.264 g, 52.01 mmol) in Diethylether (8 mL) wurde unter kräftigem Rühren bei 0 °C eine Lösung aus Brompentafluorbenzol (6.20 mL, 1.98 g cm<sup>-3</sup>, 49.7 mmol) in Diethylether (16 mL) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde 15 Minuten bei 0 °C und anschließend für eine Stunde bei RT weitergerührt. Die Suspension wurde dekantiert und die braune Lösung zu einer Lösung aus Phosphortrichlorid (2.20 mL, 1.57 g cm<sup>-3</sup>, 25.2 mmol) in Diethylether (25 mL) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Suspension wurde für eine Stunde gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation an einer Vigreux-Kolonnen gereinigt.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 2.810 g (7.016 mmol): 28 % (Literatur <sup>[74]</sup> : 80 %) |
| <b>Aussehen</b>     | farblose Flüssigkeit  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>12</sub> ClF <sub>10</sub> P                           |
| <b>Molare Masse</b> | 400.54 g mol <sup>-1</sup>                                    |

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz) δ / ppm = 11.4 (quint, <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub> = 35.8 Hz)

### 6.3.5 Darstellung von (Z)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (8)





Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (1.069 g, 10.78 mmol) in Diethylether (15 mL) wurde Triethylamin (1.101 g, 10.88 mmol) gegeben. Eine Lösung aus Chlorbis(pentafluorphenyl)phosphan (4.353 g, 10.87 mmol) in Diethylether (30 mL) wurde zugetropft. Die Suspension wurde 24 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mehrmals säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether bzw. Toluol) gereinigt.

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>           | 2.526 g (5.453 mmol): 51 %                         |
| <b>Aussehen</b>           | schwach-gelber Feststoff                           |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> F <sub>10</sub> NOP |
| <b>Molare Masse</b>       | 463.21 g mol <sup>-1</sup>                         |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.77 (Diethylether), 0.30 (Toluol)                 |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 11.76 (d br, 1H, <sup>2</sup>J<sub>N-H,P</sub> = 9.2 Hz, N-H), 5.39 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>3-H,P</sub> = 5.2 Hz, 3-H), 2.22 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>5-H,P</sub> = 3.3 Hz, 5-H), 2.10 (s, 3H, 1-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ / ppm = 199.2 (C2), 160.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C4,P</sub> = 30.1 Hz, C4), 148.4-145.4 (m, C2'), 144.6-141.5 (m, C4'), 139.4-136.2 (m, C3'), 103.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C3,P</sub> = 4.7 Hz, C3), 29.9 (C1), 20.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C5,P</sub> = 26.0 Hz, C5)

**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz)** δ / ppm = -133.0 (m, 2F), -148.9 (m, 1F), -159.5 (m, 2F)

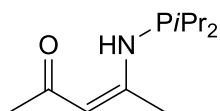
**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = -10.3 (quint, <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub> = 33.2 Hz)

**MS (EI)** m/z = 463 (46 %, [M<sup>+</sup>]), 448 (10 %, [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]), 365 (10 %), 296 (100 %, [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]), 217 (9 %), 129 (12 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 44.34 / 44.37; H, 1.82 / 1.86; N, 2.89 / 2.93. Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>F<sub>10</sub>NOP in %: C, 44.08; H, 1.74; N, 3.02.

## 6.4 Synthesen und Charakterisierung der Dialkylphosphanyl-amino-Derivate

### 6.4.1 Darstellung von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (9)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (1.065 g, 10.74 mmol) in Diethylether (15 mL) wurde Triethylamin (1.070 g, 10.57 mmol) gegeben. Eine Lösung aus Chlordiisopropylphosphan (1.630 g, 10.68 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde zugetropft. Die Suspension wurde 24 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether) gereinigt.

|                           |                                     |
|---------------------------|-------------------------------------|
| <b>Ausbeute</b>           | 1.576 g (7.321 mmol): 69 %          |
| <b>Aussehen</b>           | farbloses Öl                        |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NOP |
| <b>Molare Masse</b>       | 215.27 g mol <sup>-1</sup>          |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.70 (Diethylether)                 |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 10.61 (br, 1H, N-H), 5.11 (d, 1H, <sup>4</sup>J<sub>3-H,P</sub> = 3.0 Hz, 3-H), 2.02 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>5-H,P</sub> = 2.0 Hz, 5-H), 1.99 (s, 3H, 1-H), 1.76 (d sept, 2H, <sup>2</sup>J<sub>CH,P</sub> = 2.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 1.03 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 10.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 0.98 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 16.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

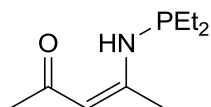
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)** δ / ppm = 196.9 (C2), 166.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C<sub>4</sub>,P</sub> = 16.4 Hz, C4), 99.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C<sub>3</sub>,P</sub> = 1.4 Hz, C3), 29.4 (C1), 26.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH,P</sub> = 11.4 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 21.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C<sub>5</sub>,P</sub> = 20.4 Hz, C5), 18.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 19.6 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 17.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 7.3 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = 52.9

**MS (EI)**  $m/z = 215$  (32 %,  $[M^+]$ ), 172 (100 %,  $[M^+ - C_3H_7]$ ), 130 (25 %), 112 (17 %), 84 (32 %), 49 (50 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 61.36 / 61.38 / 61.37; H, 10.13 / 10.24 / 10.25; N, 6.34 / 6.37 / 6.40. Berechnet für  $C_{11}H_{22}NOP$  in %: C, 61.37; H, 10.30; N, 6.51.

#### 6.4.2 Darstellung von (Z)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (10)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-4-Aminopent-3-en-2-on (1.915 g, 19.32 mmol) in Diethylether (30 mL) wurde Triethylamin (1.849 g, 18.27 mmol) gegeben. Eine Lösung aus Chlordiethylphosphan (2.334 g, 18.74 mmol) in Diethylether (40 mL) wurde zugetropft. Die Suspension wurde fünf Tage gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Produkt wurde durch Vakuumdestillation an einer Vigreux-Kolonnen gereinigt.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 1.484 g (7.927 mmol): 42 %  |
| <b>Aussehen</b>     | farbloses Öl  |
| <b>Summenformel</b> | $C_9H_{18}NOP$  |
| <b>Molare Masse</b> | $187.22 \text{ g mol}^{-1}$   |
| <b>Siedepunkt</b>   | $36-37 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $p = 5-6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ ) |

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)**  $\delta$  / ppm = 10.55 (br, 1H, N-H), 5.14 (d, 1H,  $^4J_{3-H,P} = 3.0 \text{ Hz}$ , 3-H), 2.08 (d, 3H,  $^4J_{5-H,P} = 2.2 \text{ Hz}$ , 5-H), 2.03 (s, 3H, 1-H), 1.65-1.49 (m, 4H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.07 (dt, 6H,  $^3J_{\text{CH}_3,P} = 15.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$  / ppm = 197.0 (C2), 166.1 (d,  $^2J_{\text{C}_4,P} = 16.6 \text{ Hz}$ , C4), 99.4 (d,  $^3J_{\text{C}_3,P} = 1.6 \text{ Hz}$ , C3), 29.4 (C1), 23.5 (d,  $^1J_{\text{CH}_2,P} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 21.8 (d,  $^3J_{\text{C}_5,P} = 21.7 \text{ Hz}$ , C5), 8.4 (d,  $^2J_{\text{CH}_3,P} = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

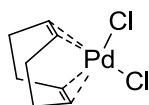
**$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)**  $\delta$  / ppm = 37.7

**MS (EI)**  $m/z = 187$  (45 %,  $[M^+]$ ), 172 (3 %,  $[M^+ - CH_3]$ ), 158 (100 %,  $[M^+ - CH_2CH_3]$ ), 140 (6 %), 130 (4 %), 82 (13 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 57.22/ 57.68 / 57.49; H, 9.45 / 9.49 / 9.58; N, 7.30 / 7.32 / 7.39. Berechnet für  $C_9H_{18}NOP$  in %: C, 57.74; H, 9.69; N, 7.48.

## 6.5 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Chlorido-Komplexe

### 6.5.1 Darstellung von Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (11)



Palladium(II)-chlorid (5.537 g, 31.23 mmol) wurde mit Salzsäure (13 mL, 32 %) versetzt und solange erhitzt, bis eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wurde Ethanol (400 mL, 96 %) zugegeben und filtriert. Zum Filtrat wurde unter Rühren Cycloocta-1,5-dien (9.0 mL, 0.88 g  $cm^{-3}$ , 73 mmol) gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde 15 Minuten gerührt. Nach 30 Minuten ohne Rühren wurde der Niederschlag filtriert und dreimal mit Diethylether (je 150 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan kristallisiert.

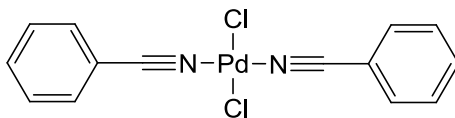
|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 7.385 g (25.87 mmol): 83 % (Literatur <sup>[82]</sup> : 96 %) |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff (orangefarbene Kristalle)                    |
| <b>Summenformel</b> | $C_8H_{12}Cl_2Pd$   |
| <b>Molare Masse</b> | 285.51 g $mol^{-1}$   |

**$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)**  $\delta$  / ppm = 6.35-6.28 (m, 4H, =CH), 2.99-2.84 (m, 4H, C-H<sub>i</sub>), 2.64-2.50 (m, 4H, C-H<sub>a</sub>)

**$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz, HSQC)**  $\delta$  / ppm = 116.7 (=CH), 30.9 (CH<sub>2</sub>)

**IR (Nujol)**  $\tilde{\nu}$  /  $cm^{-1}$  = 1522, 1510, 1478, 1450, 1420, 1342, 1312, 1246, 1234, 1178, 1087, 1011, 994, 906, 822, 791, 765, 680

### 6.5.2 Darstellung von Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (12)

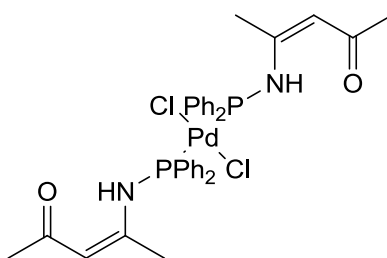


Palladium(II)-chlorid (395 mg, 2.23 mmol) wurde mit Benzonitril (10 mL) versetzt und 30 Minuten bei 100 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und in Petrolether 30/50 (60 mL) gegeben. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert und fünfmal mit Petrolether 30/50 (je 5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 531 mg (1.38 mmol): 62 % (Literatur <sup>[128]</sup> : 95 %)      |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 383.57 g mol <sup>-1</sup>  |

**IR (Nujol)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 2288, 1592, 1486, 1446, 1295, 1198, 1177, 1164, 1096, 1069, 1025, 999, 937, 854, 841, 762, 684, 549

### 6.5.3 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (13)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (1.277 g, 3.329 mmol) in Diethylether (40 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (2.159 g, 7.621 mmol) in Diethylether (25 mL) versetzt und 22 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 2.097 g (2.819 mmol): 85 %  |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 743.94 g mol <sup>-1</sup>  |
| <b>Schmelzpunkt</b> | 128 °C  |

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 11.82 (m~t, 2H, J<sub>N-H,P</sub> = 4.9 Hz, N-H), 7.88-7.82 (m, 8H, Ph-H), 7.57-7.45 (m, 12H, Ph-H), 5.41-5.38 (m, 2H, 3-H), 2.07 (s, 6H, 1-H), 2.04 (s, 6H, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ / ppm = 198.9 (C2), 161.2 (C4), 133.3 (m~t, J<sub>C2',P</sub> = 7.1 Hz, C2'), 131.9 (C4'), 131.7 (m~t, J<sub>C1',P</sub> = 27.5 Hz, C1'), 128.9 (m~t, J<sub>C3',P</sub> = 5.6 Hz, C3'), 103.4 (m~t, J<sub>C3,P</sub> = 2.0 Hz, C3), 29.8 (C1), 23.5 (m~t, J<sub>C5,P</sub> = 3.8 Hz, C5)

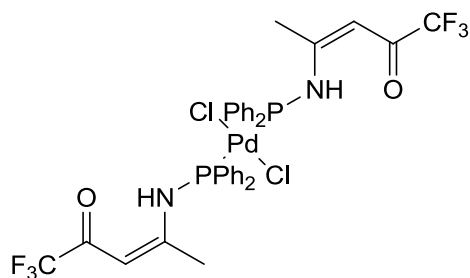
**<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = 49.3

**IR (PE)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 363 (ν<sub>as</sub> Pd-Cl)

**MS (FAB)** m/z = 745 (2 %, [M+H<sup>+</sup>]), 707 (2 %, M<sup>+</sup>-Cl), 671 (7 %, M<sup>+</sup>-2Cl-H), 284 (36 %), 283 (47 %), 282 (100 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 54.90 / 54.73; H, 5.03 / 4.88; N, 3.69 / 3.61. Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 54.89; H, 4.88; N, 3.77.

#### 6.5.4 Darstellung von (*SP-4-1*)-Dichloridobis(*(Z)*-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (15)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dichlorido(η<sup>4</sup>-cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (130 mg, 0.455 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde mit einer Lösung von (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (316 mg, 0.937 mmol) in Diethylether (20 mL) versetzt und 24 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen.

Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>     | 352 mg (0.413 mmol): 91 %  |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff   |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 851.88 g mol <sup>-1</sup>   |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.51 (m~t, 2H,  $J_{N-H,P} = 4.5$  Hz, N-H), 7.90-7.82 (m, 8H, Ph-H), 7.60-7.46 (m, 12H, Ph-H), 5.64-5.61 (m, 2H, 3-H), 2.13 (s, 6H, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 179.3 (q,  $^2J_{C2,F} = 34.2$  Hz, C2), 170.7 (C4), 133.3 (m~t,  $J_{C2',P} = 7.1$  Hz, C2'), 132.4 (C4'), 129.5 (m~t,  $J_{C1',P} = 27.7$  Hz, C1'), 129.2 (m~t,  $J_{C3',P} = 5.7$  Hz, C3'), 116.9 (q,  $^1J_{C1,F} = 289.3$  Hz, C1), 95.9 (C3), 24.3 (m~t,  $J_{C5,P} = 3.7$  Hz, C5)

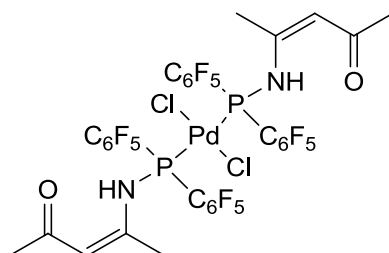
**<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 188 MHz)**  $\delta$ / ppm = -77.2

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 54.5

**IR (PE)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 365 ( $\nu_{as}$  Pd-Cl)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 47.82 / 47.89 H, 3.64 / 3.58; N, 3.14 / 3.16. Berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 47.94; H, 3.55; N, 3.29.

### 6.5.5 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (16)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (98 mg, 0.34 mmol) in Toluol (10 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Bis(pentafluorphenyl)phosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (446 mg, 0.963 mmol) in Toluol (5 mL) versetzt und 76 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit *n*-Hexan (je 5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

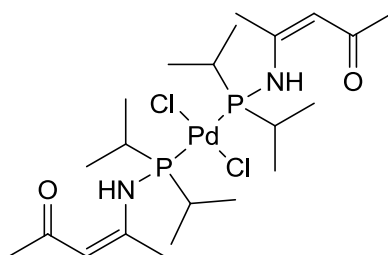
|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 142 mg an verunreinigtem Produkt  |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>34</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 1103.74 g mol <sup>-1</sup>   |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 12.53 (m~t, 2H,  $J_{N-H,P}$  = 4.6 Hz, N-H), 5.62-5.58 (m, 2H, 3-H), 2.53 (s, 6H, 5-H), 2.15 (s, 6H, 1-H)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)  $\delta$ / ppm = 19.0

IR (PE)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 362 ( $\nu_{as}$  Pd-Cl)

#### 6.5.6 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (17)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (225 mg, 0.587 mmol) in Diethylether (25 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (253 mg, 1.175 mmol) in Diethylether (5 mL) versetzt und 48 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit heißem *n*-Hexan (je 10 mL) gewaschen.



Die gelben Feststoffe wurden vereinigt, im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtungung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 270 mg (0.444 mmol): 76 %   |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 607.87 g mol <sup>-1</sup>  |

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 11.49-11.44 (m, 2H, N-H), 5.36-5.34 (m, 2H, 3-H), 2.64 (m~t sept, 4H, J<sub>CH,P</sub> = 1.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.1 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 2.49 (s, 6H, 5-H), 2.04 (s, 6H, 1-H), 1.38-1.32 (m, 12H, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 1.32-1.25 (m, 12H, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ / ppm = 198.4 (C2), 164.0 (C4), 102.0 (m~t, J<sub>C<sub>3</sub>,P</sub> = 1.7 Hz, C3), 29.5 (C1), 27.2 (m~t, J<sub>CH,P</sub> = 13.9 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 24.1 (m~t, J<sub>C<sub>5</sub>,P</sub> = 3.1 Hz, C5), 18.9 (m~t, J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 1.9 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 17.6 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

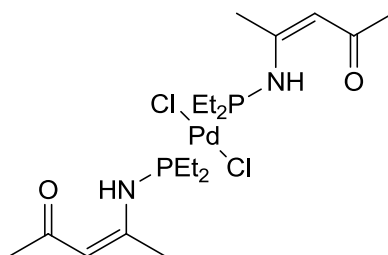
**<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = 73.2

**IR (PE)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 349 (ν<sub>as</sub> Pd-Cl)

**MS (FAB)** m/z = 609 (2 %, [M+H<sup>+</sup>]), 573 (1 %, [M<sup>+</sup>-Cl]), 535 (2 %, M<sup>+</sup>-2Cl-H), 216 (100 %), 215 (53 %), 214 (77 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %]: C, 43.41 / 43.44; H, 7.20 / 7.23; N, 4.50 / 4.52. Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 43.47; H, 7.30; N, 4.61.

### 6.5.7 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (18)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (217 mg, 0.760 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (299 mg, 1.60 mmol) in Diethylether (20 mL) versetzt und 20 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 380 mg (0.689 mmol): 91 %     |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff              |
| <b>Summenformel</b> | $C_{18}H_{36}Cl_2N_2O_2P_2Pd$ |
| <b>Molare Masse</b> | $551.76 \text{ g mol}^{-1}$   |
| <b>Schmelzpunkt</b> | 143 °C                        |

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 11.25-11.20 (m, 2H, N-H), 5.35-5.32 (m, 2H, 3-H), 2.47 (s, 6H, 5-H), 2.23-2.13 (m, 8H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 2.06 (s, 6H, 1-H), 1.26-1.16 (m, 12H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )**

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$ / ppm = 198.5 (C2), 161.5 (C4), 102.2 (m~t,  $J_{\text{C3,P}} = 1.9 \text{ Hz}$ , C3), 29.6 (C1), 23.3 (m~t,  $J_{\text{C5,P}} = 4.1 \text{ Hz}$ , C5), 19.2 (m~t,  $J_{\text{CH}_2,\text{P}} = 15.8 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 7.1 ( $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )**

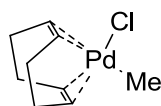
**$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$ / ppm = 58.3**

**IR (PE)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 367 ( $\nu_{\text{as}}$  Pd-Cl)**

**MS (FAB)  $m/z$  = 553 (6 %,  $[\text{M}+\text{H}^+]$ ), 515 (3 %,  $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ ), 479 (3 %,  $[\text{M}^+-2\text{Cl}-\text{H}]$ ), 188 (83 %), 187 (71 %), 186 (78 %)**

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 38.79 / 38.73; H, 6.43 / 6.45; N, 4.89 / 4.88. Berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$  in %: C, 39.18; H, 6.58; N, 5.08.

### 6.5.8 Darstellung von Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) (19)



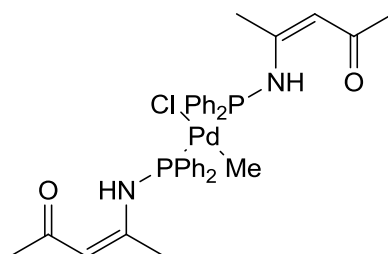
Zu einer Lösung aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (1.410 g, 4.939 mmol) in Dichlormethan (100 mL) wurde Tetramethylzinn (0.86 mL, 1.29 g cm<sup>-3</sup>, 6.2 mmol) gegeben und 42 Stunden gerührt. Die graue Lösung wurde durch Celite in eine auf 0 °C gekühlte Vorlage filtriert. Aus der Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 0 °C entfernt. Der Feststoff wurde dreimal mit Diethylether (je 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>     | 953 mg (3.60 mmol): 73 % (Literatur <sup>[129]</sup> : 95 %) |
| <b>Aussehen</b>     | farbloser Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClPd                          |
| <b>Molare Masse</b> | 265.09 g mol <sup>-1</sup>                                   |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 5.95-5.87 (m, 2H, =C<sub>a</sub>H), 5.18-5.11 (m, 2H, =C<sub>b</sub>H), 2.72-2.52 (m, 4H, C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>), 2.52-2.39 (m, 4H, C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, HSQC)  $\delta$ / ppm = 123.9 (=C<sub>a</sub>H), 100.9 (=C<sub>b</sub>H), 30.9 (C<sub>c</sub>H<sub>2</sub>), 27.6 (C<sub>d</sub>H<sub>2</sub>), 12.2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

### 6.5.9 Darstellung von (*SP*-4-3)-Chloridomethylbis(*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (20)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine bei 0 °C gekühlte Suspension aus Chlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)methylpalladium(II) (108 mg, 0.407 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (230 mg, 0.812 mmol) in Diethylether (20 mL) versetzt, eine Stunde bei 0 °C und weitere 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 236 mg (0.326 mmol): 80 %   |
| <b>Aussehen</b>     | hellgelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>35</sub> H <sub>39</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 723.52 g mol <sup>-1</sup>  |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.92-11.87 (m, 2H, N-H), 7.88-7.75 (m, 8H, Ph-H), 7.46-7.37 (m, 12H, Ph-H), 5.38-5.34 (m, 2H, 3-H), 2.22 (s, 6H, 5-H), 2.08 (s, 6H, 1-H), 0.28 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>Pd-CH<sub>3</sub>,P</sub> = 5.9 Hz, Pd-CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 198.6 (C2), 162.3 (C4), 133.1 (m~t, J<sub>C1',P</sub> = 25.0 Hz, C1'), 132.7 (m~t, J<sub>C2',P</sub> = 7.4 Hz, C2'), 131.1 (C4'), 128.7 (m~t, J<sub>C3',P</sub> = 5.3 Hz, C3'), 102.5 (C3), 29.7 (C1), 23.2 (m~t, J<sub>C5,P</sub> = 4.9 Hz, C5), 4.3-4.2 (m, Pd-CH<sub>3</sub>)

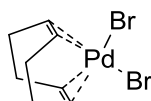
**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 57.2

**MS (FAB)** m/z = 687 (14 %, [M<sup>+</sup>-Cl]), 671 (100 %, M<sup>+</sup>-Cl-CH<sub>4</sub>), 360 (29 %), 283 (41 %), 282 (81 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 57.83 / 57.85; H, 5.46 / 5.44; N, 3.76 / 3.70. Berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 58.10; H, 5.43; N, 3.87.

## 6.6 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Bromido-Komplexe

### 6.6.1 Darstellung von Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (21)



Palladium(II)-chlorid (1.502 g, 8.471 mmol) wurde mit Salzsäure (4 mL, 32 %) versetzt und solange erhitzt, bis eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung aus Natriumbromid (3.495 g, 33.97 mmol) in demineralisiertem Wasser (5 mL) hinzugegeben und fünf Minuten auf 50 °C erwärmt. Die Lösung wurde mit Ethanol (50 mL, 96 %) verdünnt und 15 Minuten bei 0 °C gekühlt. Die Suspension wurde filtriert und der Niederschlag dreimal mit Ethanol (je 10 mL, 75 %) gewaschen. Die Lösungen wurden vereint und unter Rühren mit Cycloocta-1,5-dien (2.25 mL, 0.88 g cm<sup>-3</sup>, 18 mmol) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde für zehn Minuten gerührt, filtriert, zweimal mit demineralisiertem Wasser (je 40 mL) und zweimal mit Diethylether (je 80 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

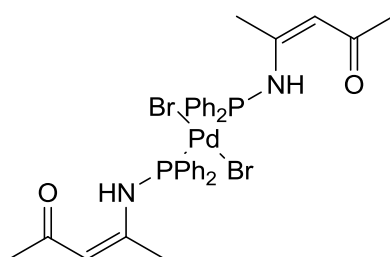
|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 2.907 g (7.764 mmol): 92 % (Literatur <sup>[81]</sup> : 93 %) |
| <b>Aussehen</b>     | orangefarbener Feststoff                                      |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> Pd             |
| <b>Molare Masse</b> | 374.41 g mol <sup>-1</sup>                                    |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ / ppm = 6.45-6.34 (m, 4H, =CH), 2.90-2.73 (m, 4H, C-H<sub>i</sub>), 2.53-2.42 (m, 4H, C-H<sub>a</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, HSQC) δ / ppm = 116.7 (=CH), 30.9 (CH<sub>2</sub>)

IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 1523, 1476, 1447, 1418, 1342, 1310, 1246, 1231, 1174, 1086, 1004, 991, 904, 820, 786, 763, 678

### 6.6.2 Darstellung von (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (22)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (302 mg, 0.807 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (445 mg, 1.57 mmol) in Diethylether (5 mL) versetzt und 24 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

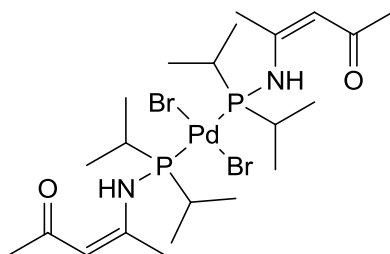
|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 564 mg (0.677 mmol): 86 %     |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff              |
| <b>Summenformel</b> | $C_{34}H_{36}Br_2N_2O_2P_2Pd$ |
| <b>Molare Masse</b> | 832.84 g mol <sup>-1</sup>    |
| <b>Schmelzpunkt</b> | 147 °C                        |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.94 (m~t, 2H,  $J_{N-H,P} = 4.5$  Hz, N-H), 7.85-7.78 (m, 8H, Ph-H), 7.50-7.40 (m, 12H, Ph-H), 5.35-5.32 (m, 2H, 3-H), 2.06 (s, 6H, 1-H), 2.04 (s, 6H, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 198.5 (C2), 161.7 (C4), 133.2 (m~t,  $J_{C2',P} = 6.9$  Hz, C2'), 132.6 (m~t,  $J_{C1',P} = 28.3$  Hz, C1'), 131.4 (C4'), 128.5 (m~t,  $J_{C3',P} = 5.6$  Hz, C3'), 103.1-102.9 (m~t,  $J_{C3',P} = 1.9$  Hz, C3), 29.6 (C1), 23.9 (m~t,  $J_{C5,P} = 3.8$  Hz, C5)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 49.3

### 6.6.3 Darstellung von (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa P$ )palladium(II) (23)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (301 mg, 0.804 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-((Diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (348 mg, 1.62 mmol) in Diethylether (5 mL) versetzt und 54 Stunden gerührt. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 270 mg (0.444 mmol): 76 %   |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |
| <b>Molare Masse</b> | 696.77 g mol <sup>-1</sup>  |
| <b>Schmelzpunkt</b> | 150 °C  |

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 11.60-11.54 (m, 2H, N-H), 5.36-5.34 (m, 2H, 3-H), 2.80 (m~t sept, 4H,  $J_{\text{CH,P}} = 1.5$  Hz,  $^3J_{\text{CH,CH}_3} = 7.1$  Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 2.43 (s, 6H, 5-H), 2.05 (s, 6H, 1-H), 1.39-1.33 (m, 12H, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 1.33-1.27 (m, 12H, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 198.2 (C2), 164.0 (C4), 101.9 (m~t,  $J_{\text{C}_3,\text{P}} = 1.7$  Hz, C3), 29.5 (C1), 28.6 (m~t,  $J_{\text{CH,P}} = 14.0$  Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 24.7 (m~t,  $J_{\text{C}_5,\text{P}} = 3.1$  Hz, C5), 19.4 (m~t,  $J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 1.8$  Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 18.3 (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

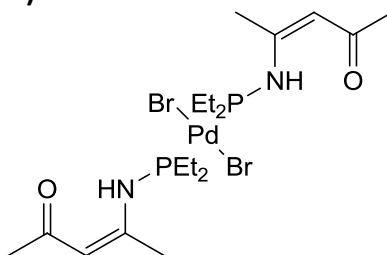
**<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 73.5

**IR (PE)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 268 ( $\nu_{\text{as}}$  Pd-Br)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 37.98 / 37.97; H, 6.33 / 6.35; N, 3.88 / 3.91. Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 37.92; H, 6.36; N, 4.02.

**MS (FAB)** m/z = 697 (2 %, [M+H<sup>+</sup>]), 561 (1 %, [M<sup>+</sup>-Br]), 598 (4 %), 535 (1 %, M<sup>+</sup>-2Br-H), 216 (100 %), 215 (31 %), 214 (77 %)

#### 6.6.4 Darstellung von (*SP*-4-1)-Dibromidobis((*Z*)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (24)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (275 mg, 0.734 mmol) in Diethylether (40 mL) wurde mit einer Lösung von (*Z*)-4-((Diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (281 mg, 1.50 mmol) in Diethylether (20 mL) versetzt und 20 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Überschichtung mit Diethylether kristallisiert.

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 360 mg (0.562 mmol): 77 %     |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff              |
| <b>Summenformel</b> | $C_{18}H_{36}Br_2N_2O_2P_2Pd$ |
| <b>Molare Masse</b> | $640.67 \text{ g mol}^{-1}$   |
| <b>Schmelzpunkt</b> | $139 \text{ }^\circ\text{C}$  |

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  / ppm =** 11.28-11.21 (m, 2H, N–H), 5.35-5.32 (m, 2H, 3–H), 2.40 (s, 6H, 5–H), 2.38-2.24 (m, 8H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 2.07 (s, 6H, 1–H), 1.23-1.13 (m, 12H,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$  / ppm =** 198.5 (C2), 161.6 (C4), 102.1 (m~t,  $J_{\text{C3,P}} = 1.9 \text{ Hz}$ , C3), 29.6 (C1), 23.6 (m~t,  $J_{\text{C5,P}} = 4.3 \text{ Hz}$ , C5), 21.1 (m~t,  $J_{\text{CH}_2,\text{P}} = 16.2 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 7.5 ( $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ )

**$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  / ppm =** 55.6

**IR (PE)  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  =** 264 ( $\nu_{\text{as}}$  Pd–Br)

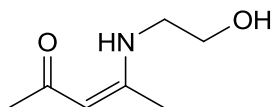
**MS (FAB)  $m/z$  =** 641 (5 %,  $[\text{M}+\text{H}^+]$ ), 561 (3 %,  $[\text{M}^+-\text{Br}]$ ), 542 (4 %), 479 (2 %,  $\text{M}^+-2\text{Br}-\text{H}$ ), 188 (100 %), 187 (70 %), 186 (73 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 33.84 / 33.80; H, 5.70 / 5.71; N, 4.24 / 4.24. Berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$  in %: C, 33.74; H, 5.66; N, 4.37.



## 6.7 Synthesen und Charakterisierung der ((Diorganylphosphanyl)oxy)ethylamino-Derivate

### 6.7.1 Darstellung von (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (25)



Zu einer Lösung aus Ethanolamin (12.526 g, 205.07 mmol) in demineralisiertem Wasser (500 mL) wurde Acetylaceton (10.408 g, 103.96 mmol) gegeben. Die schwach gelbe Lösung wurde 24 Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit 102.263 g Natriumchlorid versetzt und anschließend dreimal mit Chloroform (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

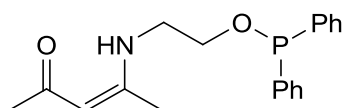
|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>     | 10.248 g (37.90 mmol): 69 % (Literatur <sup>[107]</sup> : 87 %) |
| <b>Aussehen</b>     | hellbrauner Feststoff   |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>                  |
| <b>Molare Masse</b> | 143.18 g mol <sup>-1</sup>                                      |
| <b>Schmelzpunkt</b> | 73-74 °C (Literatur <sup>[130]</sup> : 73 °C)                   |

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 10.80 (br, 1H, N-H), 4.93 (s, 1H, 3-H), 4.38 (br, 1H, O-H), 3.71 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>2'-H,1'-H</sub> = 5.5 Hz, 2'-H), 3.36 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>1'-H,2'-H</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>N-H,1'-H</sub> = 5.7 Hz, 1'-H), 1.93 (s, 3H, 1-H), 1.92 (s, 3H, 5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$ / ppm = 194.8 (C2), 164.1 (C4), 95.6 (C3), 61.4 (C2'), 45.5 (C1'), 28.6 (C1), 19.2 (C5)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 58.64 / 58.71; H, 9.14 / 9.09; N, 9.74 / 9.80. Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> in %: C, 58.72; H, 9.15; N, 9.78

### 6.7.2 Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (26)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt

Zu einer Suspension aus (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (1.996 g, 13.94 mmol) in Diethylether (150 mL) wurde Triethylamin (1.455 g, 14.38 mmol) gegeben und unter Rühren eine Lösung aus Chlordiphenylphosphan (3.032 g, 13.74 mmol) in Diethylether (30 mL) langsam zugetropft. Die Suspension wurde 24 Stunden gerührt und der Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit Diethylether (je 10 mL) gewaschen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether) gereinigt.

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Ausbeute</b>           | 2.844 g (8.688 mmol): 63 %                        |
| <b>Aussehen</b>           | schwach-gelbes Öl                                 |
| <b>Summenformel</b>       | C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> P |
| <b>Molare Masse</b>       | 327.36 g mol <sup>-1</sup>                        |
| <b>R<sub>f</sub>-Wert</b> | 0.44 (Diethylether)                               |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 10.94 (br, 1H, N-H), 7.52-7.46 (m, 4H, Ph-H), 7.38-7.31 (m, 6H, Ph-H), 4.97 (s, 1H, 3-H), 3.90 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>2'-H,P</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2'-H,1'-H</sub> = 5.7 Hz, 2'-H), 3.46 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>N-H,1'-H</sub> = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1'-H,2'-H</sub> = 6.0 Hz, 1'-H), 2.03 (s, 3H, 1-H), 1.84 (s, 3H, 5-H)

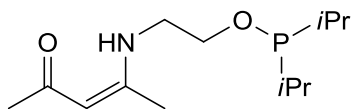
**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ / ppm = 195.0 (C2), 162.8 (C4), 141.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C1'',P</sub> = 17.9 Hz, C1''), 130.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C2'',P</sub> = 22.3 Hz, C2''), 129.5 (C4''), 128.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>C3'',P</sub> = 6.9 Hz, C3''), 95.9 (C3), 68.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C2',P</sub> = 18.1 Hz, C2'), 44.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C1',P</sub> = 8.3 Hz, C1'), 28.9 (C1), 18.9 (C5)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = 115.5

**MS(EI)** m/z = 327 (19 %, [M<sup>+</sup>]), 284 (47 %, [M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>]), 203 (62 %), 201 (56 %), 143 (52 %), 112 (60 %), 109 (100 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 69.55 / 69.59 / 69.46; H, 6.81 / 6.78 / 6.82; N, 4.07 / 4.17 / 4.02. Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NOP in %: C, 69.71; H, 6.77; N, 4.28.

### 6.7.3 Darstellung von (Z)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (27)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Suspension aus (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (2.133 g, 14.90 mmol) in Diethylether (150 mL) wurde Triethylamin (1.512 g, 14.94 mmol) gegeben und unter Rühren eine Lösung aus Chlordiisopropylphosphan (2.289 g, 15.00 mmol) in Diethylether (50 mL) langsam zutropft. Die Suspension wurde 70 Stunden gerührt und der Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit Diethylether (je 10 mL) gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden unter vermindertem Druck auf ca. 25 mL eingeeengt. Der über Nacht entstandene Niederschlag wurde filtriert. Aus der Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Produkt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>Ausbeute</b>     | 2.419 g (9.328 mmol): 63 %                         |
| <b>Aussehen</b>     | schwach-gelbes Öl                                  |
| <b>Summenformel</b> | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> P  |
| <b>Molare Masse</b> | 259.32 g mol <sup>-1</sup>                         |
| <b>Siedepunkt</b>   | 97-99 °C ( <i>p</i> = 1-2 · 10 <sup>-2</sup> mbar) |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)** δ / ppm = 10.80 (br, 1H, N-H), 4.95 (s, 1H, 3-H), 3.77 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>2'-H,P</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1'-H,2'-H</sub> = 5.8 Hz, 2'-H), 3.39 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>N-H,1'-H</sub> = 5.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1'-H,2'-H</sub> = 5.8 Hz, 1'-H), 1.97 (s, 3H, 1-H), 1.92 (s, 3H, 5-H), 1.70 (d sept, 2H, <sup>2</sup>J<sub>CH,P</sub> = 1.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 1.06 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>CH,P</sub> = 10.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 1.00 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>CH,P</sub> = 15.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CH,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)** δ / ppm = 194.7 (C2), 162.6 (C4), 95.5 (C3), 71.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C2',P</sub> = 19.7 Hz, C2'), 43.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>C1',P</sub> = 8.0 Hz, C1'), 28.7 (C1), 27.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH,P</sub> = 16.2 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 18.9 (C5), 17.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 20.0 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>), 16.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CH<sub>3</sub>,P</sub> = 8.3 Hz, (CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>)

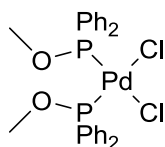
**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)** δ / ppm = 154.8

**MS (EI)**  $m/z = 259$  (7 %,  $[M^+]$ ), 216 (27 %,  $[M^+ - C_3H_7]$  o.  $[M^+ - CH_3CO]$ ), 188 (7 %), 172 (10 %), 135 (41 %), 125 (42 %), 109 (34 %), 82 (32 %), 43 (100 %,  $C_3H_7^+$  o.  $CH_3CO^+$ )

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 57.71/ 58.31 / 58.88; H, 9.42 / 9.72 / 9.85; N, 5.24 / 5.28 / 5.33. Berechnet für  $C_{13}H_{26}NO_2P$  in %: C, 60.21; H, 10.11; N, 5.40.

## 6.8 Synthesen und Charakterisierung der Palladium-Chlorido-Komplexe mit Oxyphosphanylgruppen (Phosphinit)

### 6.8.1 Darstellung von (*SP-4-2*)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan- $\kappa P$ )palladium(II) (28)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Mischung aus Palladium(II)-chlorid (107 mg, 0.603 mmol) und Lithiumchlorid (52 mg, 1.2 mmol) in Methanol (10 mL) wurde mit einer Lösung aus (*Z*)-4-((Diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (378 mg, 1.33 mmol) in Methanol (5 mL) versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Die braune Mischung bildete eine rote Lösung. Nach 15 Minuten bildete sich der erste graue Niederschlag, der nach 1.5 Stunden filtriert wurde und zweimal mit Methanol (je 5 mL) gewaschen. Der graue Feststoff wurde in wenig Dichlormethan suspendiert, filtriert und aus der gelben Lösung das Produkt durch Überschichtung mit Diethylether erhalten.

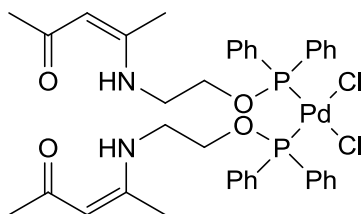
|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 166 mg (0.272 mmol): 45 %   |
| <b>Aussehen</b>     | gelber Feststoff            |
| <b>Summenformel</b> | $C_{26}H_{26}Cl_2O_2P_2Pd$  |
| <b>Molare Masse</b> | $609.76 \text{ g mol}^{-1}$ |

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 7.82-7.75 (m, 8H, Ph-H), 7.54-7.48 (m, 4H, Ph-H), 7.46-7.39 (m, 8H, Ph-H), 3.35-3.30 (m, 6H, OCH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 132.9 (m~t,  $J = 6.3$  Hz, C2'), 132.2-131.3 (m, C1'), 132.1 (C4'), 128.4 (m~t,  $J = 5.8$  Hz, C3'), 55.7 (m~t,  $J = 3.2$  Hz, CH<sub>3</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 112.6

### 6.8.2 Darstellung von (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethyl-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (29)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Bis(benzonitril)dichloridopalladium(II) (192 mg, 0.501 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (348 mg, 1.06 mmol) in Diethylether (10 mL) versetzt und 22 Stunden gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wurde filtriert und zweimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

**Ausbeute** 344 mg (0.413 mmol): 82 %

**Aussehen** hellgelber Feststoff

**Summenformel** C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd

**Molare Masse** 832.04 g mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)**  $\delta$ / ppm = 10.60 (t br, 2H,  $J_{N-H,H-1'} = 5.9$  Hz, N-H), 7.80-7.73 (m, 8H, Ph-H), 7.53-7.47 (m, 4H, Ph-H), 7.44-7.37 (m, 8H, Ph-H), 4.90 (s, 2H, 3-H), 3.71-3.62 (m, 4H, 2'-H), 3.07-3.00 (m, 4H, 1'-H), 1.95 (s, 6H, 1-H), 1.66 (s, 6H, 5-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)**  $\delta$ / ppm = 195.4 (C2), 162.5 (C4), 132.7 (m~t,  $J_{C2'',P} = 6.3$  Hz, C2''), 132.3 (C4''), 132.2-131.4 (m, C1''), 128.6 (m~t,  $J_{C3'',P} = 5.7$  Hz, C3''), 96.2 (C3), 67.7 (m~t,  $J_{C2',P} = 3.1$  Hz, C2'), 42.4 (m~t,  $J_{C1',P} = 3.7$  Hz, C1'), 29.0 (C1), 18.8 (C5)

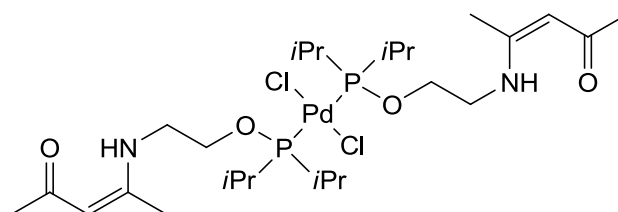
**<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)**  $\delta$ / ppm = 111.7

**IR (PE)**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 309 (\nu_{\text{s}} \text{Pd}-\text{Cl}), 284 (\nu_{\text{as}} \text{Pd}-\text{Cl})$

**MS (FAB)**  $m/z = 795 (14 \%, [\text{M}^+-\text{Cl}]), 759 (100 \%, \text{M}^+-2\text{Cl}-\text{H}), 634 (22 \%), 470 (26 \%), 432 (91 \%), 326 (20 \%), 284 (37 \%), 244 (21 \%), 222 (28 \%), 201 (67 \%)$

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 54.38 / 54.48; H, 5.43 / 5.49; N, 3.22 / 3.24. Berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$  in %: C, 54.85; H, 5.33; N, 3.37.

### 6.8.3 Darstellung von (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethyl-amino)pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)palladium(II) (30)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (176 mg, 0.616 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-(2'-((Diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (329 mg, 1.27 mmol) in Diethylether (10 mL) versetzt und 24 Stunden gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

**Ausbeute** 336 mg (0.483 mmol): 78 %

**Aussehen** hellgelber Feststoff

**Summenformel**  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$

**Molare Masse**  $695.98 \text{ g mol}^{-1}$

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta / \text{ppm} = 10.83$  (m~t, 2H,  $J_{\text{N-H},1'-\text{H}} = 5.6 \text{ Hz}$ , N-H), 4.95 (s, 2H, 3-H), 4.20-4.13 (m, 4H, 2'-H), 3.57-3.51 (m, 4H, 1'-H), 2.55-2.43 (m, 4H,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ ), 1.98 (s, 6H, 1-H), 1.93 (s, 6H, 5-H), 1.42-1.33 (m, 12H,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ ), 1.32-1.24 (m, 12H( $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ )**

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$  / ppm = 195.2 (C2), 163.2 (C4), 95.9 (C3), 69.2 (C2'), 44.2 (m~t,  $J_{\text{C1}',\text{P}} = 4.4$  Hz, C1'), 29.0 (C1), 28.3 (m~t,  $J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 13.5$  Hz,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ ), 19.2 (C5), 18.6 (m~t,  $J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 2.5$  Hz,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ ), 16.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3))_2$ )

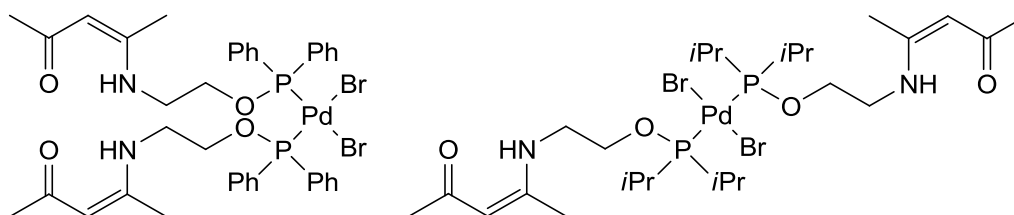
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz)  $\delta$  / ppm = 145.2

**IR (PE)**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 362 ( $\nu_{\text{as}}$  Pd–Cl)

**MS (FAB)**  $m/z$  = 697 (28 %,  $[\text{M}+\text{H}^+]$ ), 659 (4 %,  $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ ), 623 (6 %,  $\text{M}^+-2\text{Cl}-\text{H}$ ), 402 (35 %), 364 (100 %), 260 (88 %), 252 (43 %), 216 (56 %), 188 (25 %)

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 44.74 / 44.83; H, 7.41 / 7.52; N, 3.87 / 3.91. Berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$  in %: C, 44.87; H, 7.53; N, 4.03.

#### 6.8.4 Darstellung von (SP-4-2)- (31) und (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on- $\kappa\text{P}$ )palladium(II) (32)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Eine Suspension aus Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (85 mg, 0.23 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde mit einer Lösung von (Z)-4-(2'-((Diphenylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (152 mg, 0.464 mmol) in Diethylether (5 mL) versetzt und 21 Stunden gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Diethylether (je 5 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Dichlormethan durch Übersichtung mit Diethylether kristallisiert.

**Ausbeute** 134 mg (0.146 mmol): 63 %

**Aussehen** hellgelber Feststoff

**Summenformel**  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$

**Molare Masse**  $920.94 \text{ g mol}^{-1}$

*cis*-Komplex (**31**):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 10.59 (t br, 2H,  $J_{N-H, H-1'} = 5.9$  Hz, N-H), 7.84-7.39 (m, 20H, Ph-H), 4.91 (s, 2H, 3-H), 3.67-3.59 (m, 4H, 2'-H), 3.05-2.98 (m, 4H, 1'-H), 1.97 (s, 6H, 1-H), 1.67 (s, 6H, 5-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$ / ppm = 195.5 (C2), 162.5 (C4), 132.9 (m, C2''), 133.2 (C4''), 128.6 (m, C3''), 96.3 (C3), 67.7 (m, C2'), 42.4 (m, C1'), 29.0 (C1), 18.9 (C5); (C1'' nicht sichtbar)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)  $\delta$ / ppm = 110.5

*trans*-Komplex (**32**):

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 10.77 (t br, 2H,  $J_{N-H, H-1'} = 6.0$  Hz, N-H), 7.84-7.39 (m, 20H, Ph-H), 4.95 (s, 2H, 3-H), 4.01-3.94 (m, 4H, 2'-H), 3.57-3.50 (m, 4H, 1'-H), 1.99 (s, 6H, 1-H), 1.86 (s, 6H, 5-H)

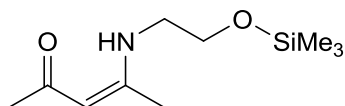
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$ / ppm = 195.2 (C2), 163.3 (C4), 133.0 (m, C2''), 131.6 (C4''), 128.3 (m, C3''), 96.1 (C3), 67.7 (C2'), 43.2 (m, C1'), 29.0 (C1), 19.2 (C5); (C1'' nicht sichtbar)

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz)  $\delta$ / ppm = 108.9

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 49.87 / 49.81; H, 4.83 / 4.84; N, 2.86 / 2.86. Berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd in %: C, 49.56; H, 4.82; N, 3.04.

## 6.9 Sonstige Synthesen und Charakterisierung

### 6.9.1 Darstellung von (Z)-4-(2'-(Trimethylsilyloxy)ethylamino)pent-3-en-2-on (**33**)



Diese Reaktion wurde unter Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

Zu einer Lösung aus (Z)-4-(2'-Hydroxyethylamino)pent-3-en-2-on (4.006 g, 27.98 mmol) in THF (150 mL) wurde Triethylamin (4 mL, 0.72 g cm<sup>-3</sup>, 0.03 mol) und Chlortrimethylsilan (5.5 mL, 0.85 g cm<sup>-3</sup>, 43 mmol) gegeben. Die Suspension wurde 41 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert.



Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingengt und erneut filtriert. Aus der gelben Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und anschließend drei Stunden im Vakuum getrocknet.

|                     |                             |
|---------------------|-----------------------------|
| <b>Ausbeute</b>     | 4.796 g (22.27 mmol): 80 %  |
| <b>Aussehen</b>     | gelbe Flüssigkeit           |
| <b>Summenformel</b> | $C_{10}H_{21}NO_2Si$        |
| <b>Molare Masse</b> | $215.36 \text{ g mol}^{-1}$ |

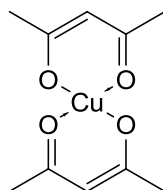
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ / ppm = 10.75 (br, 1H, N–H), 4.89 (s, 1H, 3–H), 3.60 (t, 2H,  $^3J_{2'-\text{H},1'-\text{H}} = 5.5 \text{ Hz}$ , 2'–H), 3.28 (dt, 2H,  $^3J_{1'-\text{H},2'-\text{H}} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{N-H},1'-\text{H}} = 5.8 \text{ Hz}$ , 1'–H), 1.91 (s, 3H, 1–H), 1.86 (s, 3H, 5–H), 0.04 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )**

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, DEPTQ)  $\delta$ / ppm = 194.7 (C2), 163.0 (C4), 95.5 (C3), 61.8 (C2'), 45.1 (C1'), 28.8 (C1), 19.0 (C5), –0.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )**

**MS (EI)  $m/z$  = 215 (32 %,  $[\text{M}^+]$ ), 200 (25 %,  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ ), 172 (21 %,  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}]$ ), 172 (10 %), 125 (13 %), 116 (22 %), 112 (100 %), 101 (15 %), 73 (18 %)**

**Elementaranalyse** Gefunden in %: C, 55.54 / 55.38; H, 9.81 / 9.82; N, 6.44 / 6.42. Berechnet für  $C_{10}H_{21}NO_2Si$  in %: C, 55.77; H, 9.83; N, 6.50.

## 6.9.2 Darstellung von Kupfer(II)-acetylacetonat (34)



Eine Lösung aus Natriummethanolat (1.052 g, 19.47 mmol) in Methanol (80 mL) wurde mit Acetylaceton (2 mL,  $0.98 \text{ g cm}^{-3}$ , 0.02 mol) versetzt und 15 Minuten gerührt. Eine Lösung aus Kupfer(II)-chlorid (1.143 g, 8.501 mmol) in Methanol (40 mL) wurde hinzugegeben und die Suspension zwei Stunden gerührt. Die Suspension wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Chloroform (80 mL) aufgenommen und der Niederschlag filtriert. Die blaue Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Produkt aus Methanol umkristallisiert.

**Ausbeute** 1.543 g (5.895 mmol): 69 % (Literatur<sup>[103]</sup>: 84 %)

**Aussehen** blauer Feststoff

**Summenformel** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>CuO<sub>4</sub>

**Molare Masse** 261.76 g mol<sup>-1</sup>

**IR (KBr)**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 2923, 1578, 1553, 1531, 1416, 1355, 1275, 1190, 1021, 938, 783, 685, 653, 614, 455

## 7 Literatur

- [1] J. Heck, S. Kneip, A. Knöchel, M. Haller, F. Moritz, *Patentschrift*, DE 19852722, **2000**.
- [2] J. Heck, S. Kneip, A. Knöchel, M. Haller, F. Moritz, *Patentschrift*, EP 1001050, **2000**.
- [3] J. Wochnowski, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **2004**.
- [4] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**, S. 699.
- [5] F. C. Phillips, *Am. Chem. J.* **1894**, *16*, 255-277.
- [6] F. C. Phillips, *Z. Anorg. Chem.* **1894**, *6*, 213-228.
- [7] J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 971-974.
- [8] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [9] I. Leden, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2936-2943.
- [10] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93-102. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 80-88.
- [11] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarbeitete Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, 618-621.
- [12] J. E. Bäckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411-2416.
- [13] J. A. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard III., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12342-12343.
- [14] J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9200-9212. J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9038-9049.
- [15] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, 1. Edition, Prentice Hall, **1997**.
- [16] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**,
- [17] J. Tsuji, *Synthesis* **1984**, 369-383.
- [18] D. Pauley, F. Anderson, T. Hudlicky, *Org. Synth.* **1989**, *67*, 121.
- [19] D. G. Miller, D. D. M. Wayner, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2924-2927.
- [20] J. Tsuji, H. Nagashima, H. Nemoto, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 9.
- [21] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, *29*, 141-152.
- [22] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 8-23.

- [23] A. Mayr, L.-F. Mao, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5776-5780.
- [24] A. Mayr, J. Guo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 921-928.
- [25] R. W. Brandon, D. V. Claridge, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 677-678.
- [26] N. Y. Kozitsyna, S. E. Nefedov, F. M. Dolgushin, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2072-2086.
- [27] M. Higashijima, T. Masunaga, Y. Kojima, E. Watanabe, K. Wada, *Studies in Surface Science and Catalysis (1995), Science and Technology in Catalysis* **1994**, *92*, 319-322.
- [28] T. Panther, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1934-1941.
- [29] J. T. York, A. Llobet, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7990-7999.
- [30] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 39-48.
- [31] J. Rickerby, J. H. G. Steinke, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1525-1550.
- [32] V. Bhaskaran, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 85-90.
- [33] H. F. Holtzclaw, J. P. Collman, R. M. Alire, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1100-1103.
- [34] S. Yamada, H. Nishikawa, E. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 994-1002.
- [35] D. H. Gerlach, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 588-594.
- [36] R. K. Mehta, R. K. Gupta, V. C. Singhi, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 843-849.
- [37] Z. Yuan, D. Jiang, S. J. Naftel, T.-K. Sham, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2151-2158.
- [38] M. Becht, T. Gerfin, K.-H. Dahmen, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1288-1298.
- [39] G. M. Gray, N. Takada, A. L. Zell, H. Einspahr, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 339-351.
- [40] G. M. Gray, A. L. Zell, H. Einspahr, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2923-2925.
- [41] T. Sue, Y. Sunada, H. Nagashima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2897-2908.
- [42] Wavefunction Inc., *Spartan '06*, Irvine, California, **2006**.
- [43] F. Neese, *ORCA - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package - Version 2.6-35*, <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>, Universität Bonn, **2007**.
- [44] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [45] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-289.
- [46] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [47] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, *Version 3.2g*, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Rathausgasse 30, D-53111 Bonn, **2011**.

- [48] G. Calvin, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2008-2016.
- [49] N. G. Connelly, T. Damhus, R. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, The Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [50] A. Miller, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4072-4074.
- [51] P. G. Baraldi, D. Simoni, S. Manfredini, *Synthesis* **1983**, 902-903.
- [52] Y. Gao, Q. Zhang, J. Xu, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 909-916.
- [53] A. R. Gholap, N. S. Chakor, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 37-46.
- [54] H. G. O. Becker, *Organikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg, Leipzig, **1996**, 431-432.
- [55] J. Weinstein, G. M. Wyman, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1618-1622.
- [56] H. Raissi, M. Bakavol, I. Jimenez-Fabian, J. Tajabadi, E. Mdoshfeghi, A. F. Jalbout, *J. Mol. Struct.* **2007**, *847*, 47-51.
- [57] K. Dietrich, K. König, G. Mattern, H. Musso, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1277-1283.
- [58] P.-L. Franceschini, H. W. Schmalte, H. Berke, *Private Communication* **2004**, CCDC 249230.
- [59] P. A. Stabnikov, G. I. Zharkova, I. A. Baidina, S. V. Tkachev, V. V. Krisyuk, I. K. Igumenov, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4445-4450.
- [60] E. S. Filatov, P. A. Stabnikov, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, I. K. Igumenov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2006**, *32*, 126-129.
- [61] N. S. Boltacheva, V. I. Filyakova, V. N. Charushin, *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1452-1457.
- [62] G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1543-1547.
- [63] B.-G. Kim, K. Yang, M.-J. Jung, B.-W. Lee, M.-K. Doh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 1162-1166.
- [64] M. S. Balakrishna, R. M. Abhyankar, J. T. Mague, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1407-1412.
- [65] M. S. Balakrishna, M. G. Walawalker, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 76-80.
- [66] M. S. Balakrishna, D. Suresh, P. P. George, J. T. Mague, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3215-3221.
- [67] K. Issleib, E. Fluck, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2674-2680.
- [68] E. Fluck, H. Binder, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1967**, *3*, 307-313.

- [69] P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, R. D. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2205-2214.
- [70] L. Eberhardt, D. Armspach, D. Matt, L. Toupet, B. Oswald, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4153-4161.
- [71] C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524-1531 (Supporting Information).
- [72] Y. Gao, Y. Lam, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2937-2946 (Supporting Information).
- [73] A. W. Verstuyft, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1495-1501.
- [74] G. Mancino, A. J. Ferguson, A. Beeby, N. J. Long, T. S. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 524-525 (Supporting Information).
- [75] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [76] W. McFarlane, *Chem. Commun.* **1968**, 229-230.
- [77] M. Agostinho, P. Braunstein, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 666-676.
- [78] M. Agostinho, V. Rosa, T. Avilés, R. Welter, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2009**, 814-822.
- [79] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 230.
- [80] V. Plack, J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1940-1942.
- [81] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 47-55.
- [82] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 346-349.
- [83] H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2387-2392.
- [84] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 216-219.
- [85] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1972/73**, *9*, 1-106.
- [86] J. H. Nelson, D. A. Redfield, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 807-813.
- [87] J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 770-775.
- [88] S. O. Grim, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 56-60.
- [89] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, *10*, 727-733.
- [90] E. A. Allen, W. Wilkinson, *Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, *30*, 1219-1224.
- [91] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350-1356.
- [92] A. H. Norbury, A. I. P. Sinha, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1211-1218.
- [93] A. M. Trzeciak, H. Bartosz-Bechowski, Z. Ciunik, K. Niesyty, J. J. Ziolkowski, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 752-759.

- [94] M. L. Clarke, D. Ellis, K. L. Mason, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. L. Wingad, D. A. Zaher, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2005**, 1294-1300.
- [95] I. Pryjomska, H. Bartosz-Bechowski, Z. Ciunik, A. M. Trzeciak, J. J. Ziólkowski, *Dalton Trans.* **2006**, 213-220.
- [96] O. Mó, M. Yánez, M. Eckert-Maksic, Z. B. Maksic, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4359-4365.
- [97] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5778.
- [98] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1992**, *11*, 1598-1603.
- [99] Y. Kayaki, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1141-1147.
- [100] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- [101] V. W.-W. Yam, X.-X. Lu, C.-C. Ko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3385-3388. V. W.-W. Yam, X.-X. Lu, C.-C. Ko, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3507-3510.
- [102] X.-X. Lu, H.-S. Tang, C.-C. Ko, J. K.-Y. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.* **2005**, 1572-1574.
- [103] L. David, C. Craciun, O. Cozar, V. Chis, C. Agut, D. Rusu, M. Rusu, *J. Mol. Struct.* **2001**, *563-564*, 573-578.
- [104] H. A. Oskooie, M. M. Heravi, F. K. Behbahani, *Molecules* **2007**, *12*, 1438-1446.
- [105] D. A. Couch, S. D. Robinson, J. N. Wingfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1309-1313.
- [106] T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 399-412.
- [107] H. A. Stefani, I. M. Costa, D. de O. Silva, *Synthesis* **2000**, 1526-1528.
- [108] M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifan'ev, E. E. Nifan'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 78-84.
- [109] A. Brück, K. Ruhland, *Organometallics* **2009**, *28*, 6383-6401.
- [110] C. U. Grünanger, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7346-7349 (Supporting Information). C. U. Grünanger, B. Breit, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7456-7459 (Supporting Information).
- [111] B. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 209-216.
- [112] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, S. J. Mendak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2496-2501.

- [113] M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 853-860.
- [114] P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, U. Loprieno, N. Mantovani, L. Marvelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 918-925.
- [115] P. Bergamini, V. Bertolasi, F. Milani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1277-1284.
- [116] H. G. O. Becker, *Organikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg, Leipzig, **1996**, 685-707.
- [117] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [118] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [119] R. Burger, P. Bigler, *J. Magn. Reson.* **1998**, *135*, 529-534.
- [120] *SAINT 6.02, Program for data reduction*, Bruker Industrial Automation, **2000**.
- [121] *SADABS, Program for area detector absorption corrections*, Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [122] G. Sheldrick, *SHELXTL-NT V5.1*, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [123] G. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for crystal structure solution by Patterson and direct methods*, Universität Göttingen, **1997**.
- [124] G. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [125] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [126] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4., überarbeitete Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**, 154-155.
- [127] V. I. Filyakova, K. I. Pashkevich, I. Y. Postovskii, *Russ. Chem. Bull.* **1981**, *30*, 2207.
- [128] G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 60-63.
- [129] F. T. Ladipo, G. K. Anderson, *Organometallics* **1994**, *13*, 303-306.
- [130] L. Knorr, P. Rössler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 1278-1283.
- [131] Merck KGaA, Darmstadt, *Sicherheitsdatenblätter*, <http://www.merck-chemicals.de/>, **2010**.
- [132] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Material Safety Data Sheet*, <http://www.sigmaaldrich.com/>, **2010**.



## 8 Anhang

Tabelle 12: Kristallographische Daten für (Z)-5-Amino-2,2,6,6-tetramethylhept-4-en-3-on (**2**)

|   |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (tBuC(O)CH=C(NH <sub>2</sub> )tBu) <sub>1</sub> (101ms1)        |                       |
| Summenformel  | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO                              |                       |
| Molare Masse <i>M</i> / g mol <sup>-1</sup>                           | 183.29  |                       |
| Temperatur <i>T</i> / K   | 100(2)  |                       |
| Wellenlänge <i>λ</i> / pm   | 71.073  |                       |
| Kristallsystem  | monoklin  |                       |
| Raumgruppe  | P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c                                  |                       |
| Zelldimensionen   | <i>a</i> = 1201.89(17)  |                       |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / pm                                   | <i>b</i> = 1762.6(3)  | <i>β</i> = 106.912(3) |
| <i>β</i> / °  | <i>c</i> = 1160.99(17)  |                       |
| Zellvolumen <i>V</i> / nm <sup>3</sup>                                | 2.3531(6)   |                       |
| <i>Z</i>  | 8   |                       |
| Berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>                       | 1.035   |                       |
| Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>                    | 0.065   |                       |
| F(000)  | 816   |                       |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>                                       | 0.50 x 0.29 x 0.05  |                       |
| Gemessener <i>θ</i> -Bereich / °                                      | 2.17-27.00  |                       |
| Indexgrenzen  | -15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14   |                       |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 15040   |                       |
| Unabhängige Reflexe   | 5035 [ <i>R</i> (int) = 0.0537]                                 |                       |
| Vollständigkeit bis <i>θ</i> = 27.00°                                 | 0.981   |                       |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten                             |                       |
| Max. und min. Transmission  | 0.9967 und 0.9681   |                       |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für <i>F</i> <sup>2</sup>    |                       |
| Daten / Restraints / Parameter  | 5035 / 0 / 247  |                       |
| Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup>                             | 0.871   |                       |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0474, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0882 |                       |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)                                     | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0842, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0970 |                       |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / e Å <sup>-3</sup> | 0.211 und -0.197  |                       |

Tabelle 13: Kristallographische Daten für (Z)-4-Amino-1,1,1-trifluorpent-3-en-2-on (3)

|  |  |                      |
|--|--|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (F3AcacNH2)_(216ms)  |                      |
| Summenformel   | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> F <sub>3</sub> NO              |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                       | 153.11   |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)   |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073   |                      |
| Kristallsystem   | monoklin   |                      |
| Raumgruppe   | C2/c   |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 1537.8(4)$  |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1328.0(3)$  | $\beta = 102.409(3)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 1380.1(4)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 2.7526(12)   |                      |
| $Z$  | 16   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                | 1.478  |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                              | 0.156  |                      |
| F(000)   | 1248   |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.41 x 0.24 x 0.17   |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                    | 2.05-27.00   |                      |
| Indexgrenzen   | $-19 \leq h \leq 19, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$ |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 11157  |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 2979 [ $R(\text{int}) = 0.0312$ ]                            |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$                                 | 0.991  |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten                       |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9740 und 0.9389  |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$              |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 2979 / 0 / 183   |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.061  |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                                | $R1 = 0.0407, wR2 = 0.1034$                                  |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0552, wR2 = 0.1136$                                  |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 0.376 und $-0.229$   |                      |
| CCDC-Nummer  | 819800   |                      |

Tabelle 14: Kristallographische Daten für (Z)-P-Oxo-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on (5)

|  |  |                      |
|--|--|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | AcacNP(O)Ph2_(5_9msa)  |                      |
| Summenformel   | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>1.83</sub> P         |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                       | 296.57   |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)   |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073   |                      |
| Kristallsystem   | monoklin   |                      |
| Raumgruppe   | P2 <sub>1</sub> /c   |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 885.1(1)$   |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1099.23(12)$  | $\beta = 115.975(2)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 1732.3(2)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 1.5152(3)  |                      |
| Z  | 4  |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                | 1.300  |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                              | 0.184  |                      |
| F(000)   | 627  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.34 x 0.14 x 0.10   |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                    | 2.27-27.50   |                      |
| Indexgrenzen   | $-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$ |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 17644  |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 3469 [ $R(\text{int}) = 0.0542$ ]                            |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$                                 | 0.994  |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten                       |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9819 und 0.9402  |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$              |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 3469 / 0 / 193   |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 0.895  |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]                                | $R1 = 0.0399, wR2 = 0.0801$                                  |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0680, wR2 = 0.0862$                                  |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 0.400 und $-0.278$   |                      |

Tabelle 15: Kristallographische Daten für Dichlorido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (11)

|   |  |
|---|--|
| Strukturkennzeichen   | ((1,5-COD)PdCl <sub>2</sub> )_(ms45k)                        |
| Summenformel  | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> Pd            |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$  | 285.48   |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)   |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$   | 71.073   |
| Kristallsystem  | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | $P2_12_12_1$   |
| Zelldimensionen   | $a = 679.94(3)$  |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1068.64(5)$   |
|   | $c = 1240.65(6)$   |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 0.90147(7)   |
| $Z$   | 4  |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                 | 2.103  |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                               | 2.580  |
| F(000)  | 560  |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.50 x 0.26 x 0.19   |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / °  | 2.52-32.50   |
| Indexgrenzen  | $-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$ |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 23849  |
| Unabhängige Reflexe   | 3254 [ $R(\text{int}) = 0.0376$ ]                            |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$                                  | 0.998  |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten                       |
| Max. und min. Transmission  | 0.6399 und 0.3586  |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$              |
| Daten / Restraints / Parameter  | 3254 / 0 / 101   |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.146  |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                                 | $R1 = 0.0145, wR2 = 0.0375$                                  |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0146, wR2 = 0.0375$                                  |
| Absoluter Strukturparameter   | -0.009(19)   |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.467 und -0.652   |

Tabelle 16: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**13**)

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (AcacNPPH2)2PdCl2_(ms62ka)  |                      |
| Summenformel   | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                     | 743.89  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 153(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                      |
| Kristallsystem   | monoklin  |                      |
| Raumgruppe   | C2/c  |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 1976.66(6)$  |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 851.26(3)$   | $\beta = 104.755(1)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 2036.13(6)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 3.31312(18)   |                      |
| $Z$  | 4   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                              | 1.491   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                            | 0.852   |                      |
| F(000)   | 1520  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.50 x 0.50 x 0.46  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                  | 2.62-31.99  |                      |
| Indexgrenzen   | $-29 \leq h \leq 29, -12 \leq k \leq 12, -30 \leq l \leq 20$                                    |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 23226   |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 5600 [ $R(\text{int}) = 0.0310$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 31.99^\circ$                               | 0.974   |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.6954 und 0.6754   |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 5600 / 0 / 198  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.058   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                              | $R1 = 0.0264, wR2 = 0.0727$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0283, wR2 = 0.0738$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.895 und $-0.823$  |                      |
| CCDC-Nummer  | 819804  |                      |

Tabelle 17: Kristallographische Daten für  $[\mu\text{-ClPd}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]_2$  (14)

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (mu-ClPd(Ph2PO)(Ph2POH))2_(ms62k)   |                      |
| Summenformel   | $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}_4\text{Pd}_2$ ( $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                       | 1164.52   |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 153(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                      |
| Kristallsystem   | monoklin  |                      |
| Raumgruppe   | $P2_1/c$  |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 853.73(7)$   |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1530.87(13)$   | $\beta = 101.238(1)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 2047.73(17)$   |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 2.6250(4)   |                      |
| $Z$  | 2   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                | 1.473   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                              | 0.953   |                      |
| F(000)   | 1180  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.46 x 0.12 x 0.10  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                    | 2.43-27.50  |                      |
| Indexgrenzen   | $-11 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 19, -26 \leq l \leq 26$  |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 30978   |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 5983 [ $R(\text{int}) = 0.0479$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$                                 | 0.994   |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten  |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9107 und 0.6683   |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$   |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 5983 / 2 / 320  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 0.975   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $l > 2 \sigma(l)$ ]                                | $R1 = 0.0292, wR2 = 0.0692$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0368, wR2 = 0.0715$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 0.818 und $-0.461$  |                      |

Tabelle 18: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-1,1,1-trifluor-4-((diphenylphosphanyl)-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (15)

|   |  |                      |
|---|--|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (F3AcacNPPH2)2PdCl2_(219ms)  |                      |
| Summenformel  | C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                    | 851.84   |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)   |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$                                       | 71.073   |                      |
| Kristallsystem  | triklin  |                      |
| Raumgruppe  | P-1  |                      |
| Zelldimensionen   | $a = 862.60(2)$  | $\alpha = 85.193(1)$ |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 892.36(2)$  | $\beta = 74.008(1)$  |
| $\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$  | $c = 1253.48(3)$   | $\gamma = 66.447(1)$ |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 0.84988(3)   |                      |
| $Z$   | 1  |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                             | 1.664  |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                           | 0.866  |                      |
| F(000)  | 428  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.41 x 0.24 x 0.12   |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                 | 2.85-32.50   |                      |
| Indexgrenzen  | $-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$   |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 21866  |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 5934 [ $R(\text{int}) = 0.0153$ ]  |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$                              | 0.965  |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten  |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.9032 und 0.7179  |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$   |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 5934 / 0 / 224   |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.058  |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                             | $R1 = 0.0241, wR2 = 0.0605$  |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0256, wR2 = 0.0615$  |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 1.122 und $-0.773$   |                      |
| CCDC-Nummer   | 819801   |                      |

Tabelle 19: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (17)

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNPiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> _(111ms)                               |                      |
| Summenformel  | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                    | 607.83  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$                                       | 71.073  |                      |
| Kristallsystem  | monoklin  |                      |
| Raumgruppe  | C2/c  |                      |
| Zelldimensionen   | $a = 1903.98(11)$   |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1067.50(6)$  | $\beta = 114.324(1)$ |
| $\beta / ^\circ$  | $c = 1582.41(9)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 2.9307(3)   |                      |
| $Z$   | 4   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                             | 1.378   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                           | 0.945   |                      |
| F(000)  | 1264  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.24 x 0.17 x 0.07  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                 | 2.24-32.50  |                      |
| Indexgrenzen  | $-28 \leq h \leq 27, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$                                    |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 38291   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 5268 [ $R(\text{int}) = 0.0240$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$                              | 0.993   |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.9368 und 0.8050   |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 5268 / 0 / 148  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.046   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                             | $R1 = 0.0213, wR2 = 0.0507$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0296, wR2 = 0.0546$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 0.730 und $-0.384$  |                      |
| CCDC-Nummer   | 819792  |                      |



Tabelle 20: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**18**)

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNPEt2)2PdCl2_(178ka)   |                      |
| Summenformel  | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse <i>M</i> / g mol <sup>-1</sup>                           | 551.73  |                      |
| Temperatur <i>T</i> / K   | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge <i>λ</i> / pm   | 71.073  |                      |
| Kristallsystem  | monoklin  |                      |
| Raumgruppe  | P2 <sub>1</sub> /c  |                      |
| Zelldimensionen   | <i>a</i> = 750.49(1)  |                      |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / pm                                   | <i>b</i> = 1499.63(3)   | <i>β</i> = 97.819(1) |
| <i>β</i> / °  | <i>c</i> = 2238.17(4)   |                      |
| Zellvolumen <i>V</i> / nm <sup>3</sup>                                | 2.49554(7)  |                      |
| <i>Z</i>  | 4   |                      |
| Berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>                       | 1.468   |                      |
| Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>                    | 1.101   |                      |
| F(000)  | 1136  |                      |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>                                       | 0.41 x 0.24 x 0.02  |                      |
| Gemessener <i>θ</i> -Bereich / °                                      | 2.28 - 32.50  |                      |
| Indexgrenzen  | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33                                   |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 64803   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 9017 [R(int) = 0.0292]  |                      |
| Vollständigkeit bis <i>θ</i> = 32.50°                                 | 0.998   |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.9783 und 0.6610   |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für <i>F</i> <sup>2</sup>                                    |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 9017 / 0 / 252  |                      |
| Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup>                             | 1.261   |                      |
| Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]              | <i>R</i> 1 = 0.0283, <i>wR</i> 2 = 0.0636   |                      |
| R-Werte (sämtliche Daten)   | <i>R</i> 1 = 0.0310, <i>wR</i> 2 = 0.0646   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / e Å <sup>-3</sup> | 0.934 und -0.544  |                      |
| CCDC-Nummer   | 819796  |                      |

Tabelle 21: Kristallographische Daten für (SP-4-3)-Chloridomethylbis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**20**)

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (AcacNPPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd(Me)Cl_(177ms)                            |                      |
| Summenformel   | C <sub>35</sub> H <sub>39</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                     | 723.47  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                      |
| Kristallsystem   | monoklin  |                      |
| Raumgruppe   | C2/c  |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 1980.19(11)$   |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 850.87(5)$   | $\beta = 104.905(2)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 2047.36(11)$   |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 3.3335(3)   |                      |
| $Z$  | 4   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                              | 1.442   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                            | 0.767   |                      |
| F(000)   | 1488  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.41 x 0.31 x 0.12  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                  | 2.06-30.00  |                      |
| Indexgrenzen   | $-27 \leq h \leq 25, -11 \leq k \leq 10, -25 \leq l \leq 28$                      |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 18352   |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 4712 [ $R(\text{int}) = 0.0213$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 30.00^\circ$                               | 0.972   |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9136 und 0.7440   |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$                                      |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 4712 / 0 / 208  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.195   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                              | $R1 = 0.0284, wR2 = 0.0629$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0311, wR2 = 0.0641$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.406 und $-0.488$  |                      |
| CCDC-Nummer  | 819795  |                      |

Tabelle 22: Kristallographische Daten für Dibromido( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)palladium(II) (21)

|   |  |
|---|--|
| Strukturkennzeichen   | ((1,5-COD)PdBr2)_(ms71k)                                   |
| Summenformel  | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> Pd          |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$  | 374.40   |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)   |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$   | 71.073   |
| Kristallsystem  | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | $P2_12_12_1$   |
| Zelldimensionen   | $a = 698.68(13)$   |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1093.9(2)$  |
|   | $c = 1258.1(2)$  |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 0.9616(3)  |
| $Z$   | 4  |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                 | 2.586  |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                               | 10.175   |
| F(000)  | 704  |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.48 x 0.07 x 0.05   |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / °  | 2.47-27.49   |
| Indexgrenzen  | $-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$ |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 10768  |
| Unabhängige Reflexe   | 2204 [ $R(\text{int}) = 0.0427$ ]                          |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.49^\circ$                                  | 1.000  |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten                     |
| Max. und min. Transmission  | 0.6302 und 0.0845  |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$            |
| Daten / Restraints / Parameter  | 2204 / 0 / 100   |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.051  |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                                 | $R1 = 0.0218, wR2 = 0.0577$                                |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0224, wR2 = 0.0580$                                |
| Absoluter Strukturparameter   | 0.032(9)   |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.762 und $-0.484$   |

Tabelle 23: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diphenylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**22**)

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNPPH2)2PdBr2_(077ms)   |                      |
| Summenformel  | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                    | 832.81  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$                                       | 71.073  |                      |
| Kristallsystem  | monoklin  |                      |
| Raumgruppe  | C2/c  |                      |
| Zelldimensionen   | $a = 1998.75(7)$  |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 853.69(3)$   | $\beta = 106.007(1)$ |
| $\beta / ^\circ$  | $c = 2064.65(7)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 3.3863(2)   |                      |
| $Z$   | 4   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                             | 1.634   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                           | 3.035   |                      |
| F(000)  | 1664  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.43 x 0.36 x 0.22  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                 | 2.61-32.50  |                      |
| Indexgrenzen  | $-30 \leq h \leq 30, -12 \leq k \leq 12, -31 \leq l \leq 31$                                    |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 44759   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 6091 [ $R(\text{int}) = 0.0396$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$                              | 0.992   |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.5548 und 0.3552   |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 6091 / 0 / 199  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.109   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                             | $R1 = 0.0274, wR2 = 0.0801$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0299, wR2 = 0.0808$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 1.919 und $-0.823$  |                      |
| CCDC-Nummer   | 819791  |                      |

Tabelle 24: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diisopropylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**23**)

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNPiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdBr <sub>2</sub> _(121ms)                               |                      |
| Summenformel  | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                    | 696.75  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$                                       | 71.073  |                      |
| Kristallsystem  | monoklin  |                      |
| Raumgruppe  | C2/c  |                      |
| Zelldimensionen   | $a = 1948.80(11)$   |                      |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1039.22(6)$  | $\beta = 114.537(1)$ |
| $\beta / ^\circ$  | $c = 1615.16(9)$  |                      |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 2.9757(3)   |                      |
| $Z$   | 4   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                             | 1.555   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                           | 3.436   |                      |
| F(000)  | 1408  |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.29 x 0.22 x 0.14  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                 | 2.30-32.50  |                      |
| Indexgrenzen  | $-29 \leq h \leq 29, -15 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$                                    |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 37935   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 5383 [ $R(\text{int}) = 0.0203$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.50^\circ$                              | 0.999   |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.6448 und 0.4356   |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 5383 / 0 / 148  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.033   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                             | $R1 = 0.0220, wR2 = 0.0602$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0259, wR2 = 0.0620$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 1.100 und $-0.912$  |                      |
| CCDC-Nummer   | 819793  |                      |

Tabelle 25: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dibromidobis((Z)-4-((diethylphosphanyl)amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (24)

|   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNPEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdBr <sub>2</sub> _(182kb)                                |                      |
| Summenformel  | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse <i>M</i> / g mol <sup>-1</sup>                           | 640.65  |                      |
| Temperatur <i>T</i> / K   | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge <i>λ</i> / pm   | 71.073  |                      |
| Kristallsystem  | monoklin  |                      |
| Raumgruppe  | P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c  |                      |
| Zelldimensionen   | <i>a</i> = 762.16(1)  |                      |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / pm                                   | <i>b</i> = 1521.29(2)   | <i>β</i> = 99.073(1) |
| <i>β</i> / °  | <i>c</i> = 2244.61(3)   |                      |
| Zellvolumen <i>V</i> / nm <sup>3</sup>                                | 2.56999(6)  |                      |
| <i>Z</i>  | 4   |                      |
| Berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>                       | 1.656   |                      |
| Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>                    | 3.971   |                      |
| F(000)  | 1280  |                      |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>                                       | 0.41 x 0.29 x 0.12  |                      |
| Gemessener <i>θ</i> -Bereich / °                                      | 2.27-32.50  |                      |
| Indexgrenzen  | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 31                                   |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 36534   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 9121 [ <i>R</i> (int) = 0.0334]   |                      |
| Vollständigkeit bis <i>θ</i> = 32.50°                                 | 0.981   |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.6472 und 0.2928   |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für <i>F</i> <sup>2</sup>                                    |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 9121 / 0 / 252  |                      |
| Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup>                             | 1.011   |                      |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]      | <i>R</i> 1 = 0.0286, <i>wR</i> 2 = 0.0671   |                      |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)                                     | <i>R</i> 1 = 0.0405, <i>wR</i> 2 = 0.0720   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / e Å <sup>-3</sup> | 1.317 und -0.893  |                      |
| CCDC-Nummer   | 819797  |                      |

Tabelle 26: Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis(methoxydiphenylphosphan-κP)palladium(II) (28)

|   |  |                            |
|---|--|----------------------------|
| Strukturkennzeichen   | (CH3OPPh2)2PdCl2_(123ms)   |                            |
| Summenformel  | C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd (C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd · CHCl <sub>3</sub> ) |                            |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$  | 729.08   |                            |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)   |                            |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$   | 71.073   |                            |
| Kristallsystem  | triklin  |                            |
| Raumgruppe  | P-1  |                            |
| Zelldimensionen   | $a = 918.85(4)$  | $\alpha = 73.117(1)^\circ$ |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1052.73(4)$   | $\beta = 82.687(1)^\circ$  |
| $\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$  | $c = 1666.14(6)$   | $\gamma = 73.944(1)^\circ$ |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 1.4801(1)  |                            |
| $Z$   | 2  |                            |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                   | 1.636  |                            |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                                 | 1.211  |                            |
| F(000)  | 732  |                            |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.34 x 0.24 x 0.07   |                            |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                       | 2.09-31.00   |                            |
| Indexgrenzen  | $-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -24 \leq l \leq 24$   |                            |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 36336  |                            |
| Unabhängige Reflexe   | 9229 [ $R(\text{int}) = 0.0298$ ]  |                            |
| Vollständigkeit bis $\theta = 31.00^\circ$                                    | 0.977  |                            |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten  |                            |
| Max. und min. Transmission  | 0.9200 und 0.6836  |                            |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$   |                            |
| Daten / Restraints / Parameter  | 9229 / 0 / 336   |                            |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.086  |                            |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                                   | $R1 = 0.0327, wR2 = 0.0798$  |                            |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0395, wR2 = 0.0831$  |                            |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e } \text{Å}^{-3}$ | 2.050 und -0.865   |                            |

Tabelle 27: Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethyl-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (29)

|  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| Strukturkennzeichen  | (AcacNC2H4OPPh2)2PdCl2_(ms132)  |                     |
| Summenformel   | C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd |                     |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                     | 831.99  |                     |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)  |                     |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                     |
| Kristallsystem   | monoklin  |                     |
| Raumgruppe   | C2/c  |                     |
| Zelldimensionen  | $a = 1290.44(5)$  |                     |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1436.25(6)$  | $\beta = 94.004(1)$ |
| $\beta / ^\circ$   | $c = 2073.00(9)$  |                     |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 3.8327(3)   |                     |
| $Z$  | 4   |                     |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                              | 1.442   |                     |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                            | 0.748   |                     |
| F(000)   | 1712  |                     |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.48 x 0.36 x 0.24  |                     |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                  | 2.12-27.50  |                     |
| Indexgrenzen   | $-15 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -26 \leq l \leq 13$                                    |                     |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 12002   |                     |
| Unabhängige Reflexe  | 4285 [ $R(\text{int}) = 0.0105$ ]   |                     |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$                               | 0.971   |                     |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                     |
| Max. und min. Transmission   | 0.8408 und 0.7153   |                     |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                     |
| Daten / Restraints / Parameter   | 4285 / 0 / 224  |                     |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.069   |                     |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                              | $R1 = 0.0196, wR2 = 0.0501$   |                     |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0209, wR2 = 0.0510$   |                     |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.434 und $-0.295$  |                     |
| CCDC-Nummer  | 819803  |                     |



Tabelle 28: Kristallographische Daten für (SP-4-1)-Dichloridobis((Z)-4-(2'-((diisopropylphosphanyl)oxy)ethylamino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**30**)

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (AcacNC2H4OPiPr2)2PdCl2_(204ms)   |                      |
| Summenformel   | C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                     | 695.94  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                      |
| Kristallsystem   | triklin   |                      |
| Raumgruppe   | $P\bar{1}$  |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 828.79(5)$   | $\alpha = 60.935(1)$ |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1076.67(7)$  | $\beta = 74.021(1)$  |
| $\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$   | $c = 1101.45(7)$  | $\gamma = 78.057(1)$ |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 0.82276(9)  |                      |
| $Z$  | 1   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                              | 1.405   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                            | 0.855   |                      |
| F(000)   | 364   |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.31 x 0.14 x 0.05  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                  | 2.16-27.49  |                      |
| Indexgrenzen   | $-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$                                    |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 9148  |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 3669 [ $R(\text{int}) = 0.0201$ ]   |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.49^\circ$                               | 0.972   |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9585 und 0.7774   |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 3669 / 0 / 175  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.039   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                              | $R1 = 0.0234, wR2 = 0.0526$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0282, wR2 = 0.0549$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $e \text{ \AA}^{-3}$ | 0.531 und $-0.310$  |                      |
| CCDC-Nummer  | 819799  |                      |

Tabelle 29: Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dibromidobis((Z)-4-(2'-((diphenylphosphanyl)oxy)ethyl-amino)pent-3-en-2-on-κP)palladium(II) (**31**)

|   |   |                     |
|---|---|---------------------|
| Strukturkennzeichen   | (AcacNC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdBr <sub>2</sub> _(185ms) |                     |
| Summenformel  | C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd |                     |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                    | 920.91  |                     |
| Temperatur $T / \text{K}$   | 100(2)  |                     |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$                                       | 71.073  |                     |
| Kristallsystem  | monoklin  |                     |
| Raumgruppe  | C2/c  |                     |
| Zelldimensionen   | $a = 1319.91(7)$  |                     |
| $a, b, c / \text{pm}$   | $b = 1438.00(8)$  | $\beta = 94.368(2)$ |
| $\beta / ^\circ$  | $c = 2079.75(12)$   |                     |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$   | 3.9360(4)   |                     |
| $Z$   | 4   |                     |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                             | 1.554   |                     |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                           | 2.623   |                     |
| F(000)  | 1856  |                     |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$   | 0.36 x 0.31 x 0.22  |                     |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                 | 2.10-32.49  |                     |
| Indexgrenzen  | $-19 \leq h \leq 19, -21 \leq k \leq 21, -31 \leq l \leq 31$                                    |                     |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 50785   |                     |
| Unabhängige Reflexe   | 7097 [ $R(\text{int}) = 0.0234$ ]   |                     |
| Vollständigkeit bis $\theta = 32.49^\circ$                              | 0.996   |                     |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten   |                     |
| Max. und min. Transmission  | 0.5961 und 0.4519   |                     |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$  |                     |
| Daten / Restraints / Parameter  | 7097 / 0 / 224  |                     |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.072   |                     |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                             | $R1 = 0.0245, wR2 = 0.0606$   |                     |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0296, wR2 = 0.0629$   |                     |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 1.018 und $-0.829$  |                     |
| CCDC-Nummer   | 819798  |                     |

Tabelle 30: Kristallographische Daten für (SP-4-2)-Dichloridobis(chlordiphenylphosphan-κP)palladium(II)

|  |   |                      |
|--|---|----------------------|
| Strukturkennzeichen  | (ClPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> _(156ms)     |                      |
| Summenformel   | C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd |                      |
| Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$                                       | 618.54  |                      |
| Temperatur $T / \text{K}$  | 100(2)  |                      |
| Wellenlänge $\lambda / \text{pm}$  | 71.073  |                      |
| Kristallsystem   | triklin   |                      |
| Raumgruppe   | $P\bar{1}$  |                      |
| Zelldimensionen  | $a = 855.85(12)$  | $\alpha = 89.328(2)$ |
| $a, b, c / \text{pm}$  | $b = 1066.82(15)$   | $\beta = 76.992(2)$  |
| $\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$   | $c = 1412.2(2)$   | $\gamma = 72.080(1)$ |
| Zellvolumen $V / \text{nm}^3$  | 1.1931(3)   |                      |
| $Z$  | 2   |                      |
| Berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$                                | 1.722   |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$                              | 1.371   |                      |
| F(000)   | 616   |                      |
| Kristallgröße / $\text{mm}^3$  | 0.36 x 0.24 x 0.07  |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / $^\circ$                                    | 2.01-27.50  |                      |
| Indexgrenzen   | $-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$      |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe  | 12177   |                      |
| Unabhängige Reflexe  | 5239 [ $R(\text{int}) = 0.0219$ ]                                 |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.50^\circ$                                 | 0.957   |                      |
| Absorptionskorrektur   | Semi-empirisch aus den<br>Äquivalenten                            |                      |
| Max. und min. Transmission   | 0.9101 und 0.6381   |                      |
| Strukturverfeinerung   | Vollmatrix kleinste<br>Fehlerquadrate für $F^2$                   |                      |
| Daten / Restraints / Parameter   | 5239 / 0 / 280  |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$  | 1.097   |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                                | $R1 = 0.0247, wR2 = 0.0690$                                       |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)   | $R1 = 0.0275, wR2 = 0.0705$                                       |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum<br>und Minimum) / $\text{e \AA}^{-3}$ | 0.868 und $-0.441$  |                      |
| CCDC-Nummer  | 819794  |                      |

Tabelle 31: Kristallographische Daten für *trans*-Di( $\mu$ -bromido)dibromidobis((*Z*)-4-((diphenylphosphanyl)amino)-pent-3-en-2-on- $\kappa$ P)dipalladium(II)

|   |  |                      |
|---|--|----------------------|
| Strukturkennzeichen   | (Br(AcacNPPH <sub>2</sub> )Pd( $\mu$ -Br)) <sub>2</sub> _(jmb4k)   |                      |
| Summenformel  | C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> |                      |
| Molare Masse $M$ / g mol <sup>-1</sup>                                | 1099.03  |                      |
| Temperatur $T$ / K  | 100(2)   |                      |
| Wellenlänge $\lambda$ / pm  | 71.073   |                      |
| Kristallsystem  | triklin  |                      |
| Raumgruppe  | <i>P</i> -1  |                      |
| Zelldimensionen   | $a = 756.8(2)$   | $\alpha = 73.041(3)$ |
| $a, b, c$ / pm  | $b = 1149.2(3)$  | $\beta = 72.209(3)$  |
| $\alpha, \beta, \gamma$ / °   | $c = 1228.4(4)$  | $\gamma = 73.073(4)$ |
| Zellvolumen $V$ / nm <sup>3</sup>                                     | 0.9488(5)  |                      |
| $Z$   | 1  |                      |
| Berechnete Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>                         | 1.923  |                      |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>                       | 5.276  |                      |
| F(000)  | 532  |                      |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>                                       | 0.31 x 0.24 x 0.02   |                      |
| Gemessener $\theta$ -Bereich / °                                      | 2.30-27.49   |                      |
| Indexgrenzen  | -9 ≤ $h$ ≤ 9, -14 ≤ $k$ ≤ 13, -15 ≤ $l$ ≤ 15   |                      |
| Anzahl der gemessenen Reflexe   | 6849   |                      |
| Unabhängige Reflexe   | 4028 [ $R(\text{int}) = 0.0185$ ]  |                      |
| Vollständigkeit bis $\theta = 27.49^\circ$                            | 0.928  |                      |
| Absorptionskorrektur  | Semi-empirisch aus den Äquivalenten  |                      |
| Max. und min. Transmission  | 0.9018 und 0.2916  |                      |
| Strukturverfeinerung  | Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate für $F^2$   |                      |
| Daten / Restraints / Parameter  | 4028 / 0 / 210   |                      |
| Goodness-of-fit für $F^2$   | 1.049  |                      |
| Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                           | $R1 = 0.0375$ , $wR2 = 0.0932$   |                      |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)  | $R1 = 0.0536$ , $wR2 = 0.1028$   |                      |
| Größte Restelektronendichte (Maximum und Minimum) / e Å <sup>-3</sup> | 1.200 und -1.444   |                      |
| CCDC-Nummer   | 819802   |                      |

## 9 Gefahrstoffe<sup>[131,132]</sup>

| Substanz<br>(CAS-Nr.)                         | R-Sätze<br>S-Sätze   | Gefahrensymbole |
|---|--|-----------------|
| Acetylaceton<br>(123-54-6)                    | R: 10-22<br>S: 21-23-24/25                                 | Xn              |
| Aluminiumoxid 90 aktiv neutral<br>(1344-28-1) | S: 22  |                 |
| Ammoniaklösung 25 %<br>(1336-21-6)            | R: 34-50<br>S: 26-36/37/39-45-61                           | C, N            |
| Benzonitril<br>(100-47-0)                     | R: 21/22<br>S: 23  | Xn              |
| Brompentafluorbenzol<br>(344-04-7)            | R: 36/37/38<br>S: 26-36                                    | Xi              |
| Calciumhydrid<br>(7789-78-8)                  | R: 15<br>S: 7/8-24/25-43                                   | F               |
| Celite<br>(68855-54-9)                        | R: 48/20<br>S: 22  | Xn              |
| Chlordiethylphosphan<br>(686-69-1)            | R: 11-14-34-36/37<br>S: 16-26-36/37/39-45                  | F, C            |
| Chlordiisopropylphosphan<br>(40244-90-4)      | R: 11-34<br>S: 16-26-27-36/37/39-45                        | F, C            |
| Chlordiphenylphosphan<br>(1079-66-9)          | R: 14-22-34<br>S: 26-36/37/39-45                           | C               |
| Chloroform<br>(67-66-3)                       | R: 22-38-40-48/20/22<br>S: 36/37                           | Xn              |
| Chlortrimethylsilan<br>(75-77-4)              | R: 11-14-20/21/22-35-37<br>S: 7/9-26-36/37/39-45           | F, C            |
| Cycloocta-1,5-dien<br>(111-78-4)              | R: 10-19-36/38-43<br>S: 26-36                              | Xi              |
| Dichlormethan<br>(75-09-2)                    | R: 40<br>S: 23-24/25-36/37                                 | Xn              |
| Diethylether<br>(60-29-7)                     | R: 12-19-22-66-67<br>S: 9-16-29-33                         | F+, Xn          |
| Ethanol 96 %<br>(64-17-5)                     | R: 11<br>S: 7-16   | F               |
| Ethanolamin<br>(141-43-5)                     | R: 20/21/22-34<br>S: 26-36/37/39-45                        | C               |
| Ethylacetat<br>(141-78-6)                     | R: 11-36-66-67<br>S: 16-26-33                              | F, Xi           |
| Formamidinacetat<br>(3473-63-0)               | R: 43<br>S: 24/25-37                                       | Xi              |
| <i>n</i> -Hexan<br>(110-54-3)                 | R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67<br>S: 9-16-29-33-36/37-61-62 | F, Xn, N        |
| Kalium<br>(7440-09-7)                         | R: 14/15-34<br>S: 5-8-43-45                                | F, C            |
| Kieselgel 60<br>(7631-86-9)                   | S: 22  |                 |
| Kupfer(II)-chlorid<br>(7447-39-4)             | R: 22-36/38-50/53<br>S: 22-26-61                           | Xn, Xi, N       |
| Lithiumchlorid<br>(7447-41-8)                 | R: 22-36/38  | Xn              |

---

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| Magnesium<br>(7439-95-4)                           | R: 11-15<br>S: 7/8-43                          | F         |
| Methanol<br>(67-56-1)                              | R: 11-23/24/25-39/23/24/25<br>S: 7-16-36/37-45 | F, T      |
| Natrium<br>(7440-23-5)                             | R: 14/15-34<br>S: 5-8-43-45                    | F, C      |
| Natriummethanolat<br>(124-41-4)                    | R: 11-14-34<br>S: 8-16-26-43-45                | F, C      |
| Palladium(II)-chlorid<br>(7647-10-1)               | R: 36/38<br>S: 26-28                           | Xi        |
| <i>n</i> -Pentan<br>(109-66-0)                     | R: 12-65-66-67-51/53<br>S: 9-16-29-33-61-62    | F+, Xn, N |
| Petrolether<br>(101316-46-5)                       | R: 12-38-51/53-65-66-67<br>S: 61-62            | F+, Xi, N |
| Phosphortrichlorid<br>(7719-12-2)                  | R: 14-26/28-35-48/20<br>S: 7/8-26-36/37/39-45  | T+, C     |
| Salzsäure 32 %<br>(7647-01-0)                      | R: 34-37<br>S: 26-36/37/39-45                  | C         |
| Tetrahydrofuran<br>(109-99-9)                      | R: 11-19-36/37<br>S: 16-29-33                  | F, Xi     |
| 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-<br>dion (1118-71-4) | R: 22  | Xn        |
| Tetramethylzinn<br>(594-27-4)                      | R: 11-26/27/28-50/53<br>S: 16-28-36/37-45-61   | F, T+, N  |
| Toluol<br>(108-88-3)                               | R: 11-38-48/20-63-65-67<br>S: 36/37-46-62      | F, Xn     |
| Triethylamin<br>(121-44-8)                         | R: 11-20/21/22-35<br>S: 3-16-26-29-36/37/39-45 | F, C      |
| 1,1,1-Trifluorpentan-2,4-dion<br>(367-57-7)        | R: 10-36/37/38                                 | Xi        |

---