

1	EINLEITUNG	6
1.1	Einführung	6
1.2	Das [O,P]-Chelatsystem	8
1.2.1	[O,P]-Nickelenolatoverbindungen	8
1.2.2	Phosphanylphenolato-[O,P]-Verbindungen	10
1.3	Triorganophosphangestützte Nickel-Verbindungen	11
1.3.1	Trimethylphosphan	11
1.3.2	Trimethylphosphangestützte [O,P]- Nickelkomplexe	12
1.4	Aliphatische Phosphanylalkohole in Metallkomplexen	13
1.5	Dimethylphosphanyl-[O,P]-chelate	16
1.6	Aufgabenstellung	17
2	NEUE ERGEBNISSE	18
2.1	Prächelate-Verbindungen	18
2.1.1	2-Dimethylphosphanylethanoole	18
2.2	Neue Methylnickelverbindungen	20
2.2.1	2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel <u>7</u>	20
2.2.2	2-Dimethylphosphanyl-1-bisarylethanolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickelkomplexe	25
2.2.3	(9-Dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>10</u>	26
2.2.4	Solvensthermolyse von <u>10</u>	28
2.2.5	Solvensthermolyse von <u>7</u> und <u>8</u>	31
2.2.6	<i>trans</i> -Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])methylnickel(II)] <u>12</u> und <i>trans</i> -Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato-[O,P])methylnickel(II)] <u>13</u>	32
2.2.7	Umsetzung von <u>7</u> mit Trimethylphosphan	36
2.2.8	Umsetzung von <u>8</u> mit Trimethylphosphan	37
2.2.9	Reaktion von [(OMe)NiMeL] ₂ mit <u>4</u> und <u>6</u>	38
2.2.10	Reaktion von <u>6</u> mit [(OMe)NiMeL] ₂	39
2.2.11	Syntheseversuch von (2-Dimethylphosphanyl-1-phenylethanolato-[O,P])- methyl(trimethylphosphan)nickel(II)	41
2.2.12	4,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]- methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>16</u>	43
2.2.13	Umsetzung von <u>16</u> mit Ni(COD)L ₂	44
2.2.14	Katalyseexperimente	45
2.3	Reaktionen des Nিকেlethanolato-[O,P]-methyltrimethylphosphan-Systems	47

2.3.1	Umsetzung von <u>8</u> mit Cyclopenten	47
2.3.2	Umsetzung von <u>8</u> mit Triphenylphosphan	48
2.3.3	Umsetzung von <u>8</u> mit Kohlenmonoxid	49
2.3.4	Umsetzung von <u>8</u> mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)	50
2.4	Versuch zur Aktivierung der Nickel-Methylfunktion	52
2.4.1	Reaktion von <u>8</u> mit Aldehyden	52
2.4.2	Reaktion von <u>8</u> mit 6- <i>tert.</i> Butyl-4-methylsalicylaldehyd	52
2.4.3	Reaktion von <u>8</u> mit 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd	54
2.4.4	Umsetzung von <u>8</u> mit Diphenylacetylen	54
2.4.5	Umsetzung mit Kohlendioxid	56
2.4.6	Reaktion von <u>8</u> mit Essigsäure	57
2.4.7	Reaktion von <u>8</u> mit Tetrafluoroborsäure	58
2.4.8	(9-Dimethylphosphoniummethylen-9-fluorenol)- <i>trans</i> -bis(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])methylnickelat(II) <u>17</u>	59
2.5	Reaktionen der Dimethylphosphanylalkohole mit trimethylphosphangestützten Nickel(0)-Komplexen	61
2.5.1	<i>cis</i> -Bis[2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato]-[O,P]-nickel(II) <u>18</u>	62
2.5.2	Reaktion der Phosphanylalkohole <u>2</u> , <u>3</u> und <u>6</u> mit Ni(DAA)L	67
2.5.3	Umsetzung von <u>4</u> mit Ni(DAA)L	69
2.5.4	Deuterierungsexperiment	71
2.5.5	Bis[2-dimethylphosphanyl-1-(<i>o</i> -diphenylphosphanylphenyl)ethanol]nickel(0) <u>23</u>	72
2.5.6	<i>cis</i> -Bis(4,6-di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P])nickel(II) <u>24</u>	77
2.5.7	Strukturvergleich von <u>18</u> und <u>24</u>	80
2.5.8	Abschließende Bemerkungen	82
2.6	Dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-nickel(II)-Komplexe	83
2.6.1	N-Lithiumdimethylphosphanyl-(2-aryl)-ethanimide	84
2.6.2	Neue [N,P]-Methylnickelkomplexe	85
2.7	Umsetzungen	89
2.7.1	Einwirken von Trimethylphosphan	89
2.7.2	Reaktion von <u>29</u> mit CO	90
2.7.3	Behandeln mit Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel(0)	91
2.7.4	<i>cis</i> -Bis[dimethylphosphanyl-(2-aryl)-ethenamido]-[N,P]-nickel(II)-Komplexe	92
	EXPERIMENTELLER TEIL	95
3.1	Arbeitsweise	95
3.2	Identifizierung der Substanzen	95
3.3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	97

3.3.1	Trimethylphosphan	97
3.3.2	Dimethylphosphanylmethylithium	97
3.3.3	Bis-[dimethylphosphanylmethylithium(N,N;N',N'-tetramethylethylendiamin)]	97
3.3.4	<i>trans</i> -Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II)	97
3.3.5	<i>trans</i> -Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II)	97
3.3.6	Di- μ -methoxo-bis[<i>cis</i> -methyl(trimethylphosphan)nickel(II)]	97
3.3.7	(η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0)	98
3.3.8	Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)	98
3.3.9	Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0)	98
3.4	Neue Verbindungen	98
3.4.1	Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanol <u>1</u>	98
3.4.2	Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanol <u>2</u>	99
3.4.3	Darstellung von d ₁ -OD-2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanol <u>2a</u>	100
3.4.4	Darstellung von 9-Dimethylphosphanylmethylen-fluorenol <u>3</u>	101
3.4.5	Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-phenyl-ethanol <u>4</u>	102
3.4.6	Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethanol <u>5</u>	102
3.4.7	Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-methyl-1-methoxyphenyl-ethanol <u>6</u>	103
3.4.8	Darstellung von Dimethylphosphanylmethylen-1-diphenylphosphanylbenzylalkohol <u>21</u>	104
3.4.9	Darstellung von 4,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenol <u>15</u>	106
3.5	Neue Methylnickelverbindungen	107
3.5.1	Darstellung von [2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato]-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>7</u>	107
3.5.2	Darstellung von (2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>8</u>	108
3.5.3	Darstellung von (2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-N,N-dimethylaminoxyphenyl)ethanolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>9</u>	110
3.5.4	Darstellung von (9-Dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>10</u>	111
3.5.5	Darstellung von 4,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>16</u>	112
3.5.6	Darstellung von <i>trans</i> -Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato)-[O,P])methylnickel(II)] <u>12</u>	114
3.5.7	Darstellung von <i>trans</i> -Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato)-[O,P])methylnickel(II)] <u>13</u>	115
3.5.8	Darstellung von <i>trans</i> -Di-[μ -(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato)-[O,P])methylnickel(II)] <u>11</u>	116
3.5.9	Umsetzung von 4,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>15</u> mit Ni(COD)L ₂	117
3.5.10	Darstellung von <i>rac-trans</i> -Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-methyl-1-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])methylnickel(II)] <u>14</u>	117

3.5.11	Umsetzung von [(OMe)NiMeL] ₂ mit <u>4</u>	118
3.6	Reaktionen des 2-Dimethylphosphanylethanolato-[O,P]-Methylnickelsystems	118
3.6.1	Umsetzung von <u>7</u> mit Trimethylphosphan	118
3.6.2	Reaktion von <u>8</u> mit Trimethylphosphan	119
3.6.3	Reaktion von <u>8</u> mit Triphenylphosphan	119
3.6.4	Umsetzung von <u>8</u> mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)	119
3.6.5	Umsetzung von <u>8</u> mit Kohlenmonoxid	120
3.6.6	Umsetzung von <u>8</u> mit Diphenylacetylen	121
3.6.7	Umsetzung von <u>8</u> mit etherischer HBF ₄	121
3.6.8	Umsetzung von <u>8</u> mit Eisessig	121
3.6.9	Umsetzung von <u>8</u> mit Diphenylphosphanylbenzaldehyd	122
3.6.10	Umsetzung von <u>8</u> mit 3- <i>tert.</i> -Butyl-5-methyl-salicylaldehyd	123
3.6.11	Umsetzung von <u>8</u> mit Kohlendioxid	123
3.6.12	Darstellung von (9-Dimethylphosphoniummethylen-9-fluorenol)- <i>trans</i> -bis(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])methylnickelat(II) <u>17</u>	123
3.7	Neue <i>cis</i>-Bis(dimethylphosphanylethanolato-[O,P])nickel-Verbindungen	124
3.7.1	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato-[O,P])nickel(II) <u>18</u>	124
3.7.2	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(2-dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl) ethanolato-[O,P])nickel(II) <u>19</u>	126
3.7.3	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])nickel(II) <u>20</u>	127
3.7.4	Darstellung von <i>rac-cis</i> -Bis(2-dimethylphosphanyl-1-methyl-1-(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])nickel(II) <u>21</u>	128
3.7.5	Darstellung von Bis(1'-dimethylphosphanylmethylen-(2-diphenylphosphanyl)benzylalkohol)-[P,P]nickel(0) <u>23</u>	129
3.7.6	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(4,6-di- <i>tert.</i> -butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P])nickel(II) <u>24</u>	131
3.8	Neue Dimethylphosphanyl-[N,P]-nickelchelate	132
	N-Lithiumimide	132
3.8.1	Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-phenylethanimid] <u>25</u>	132
3.8.2	Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-(4-methylphenyl)ethanimid]•TMEDA <u>26</u>	133
3.8.3	Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-(4-methoxyphenyl)ethanimid] <u>27</u>	134
3.9	[N,P]-Chelatmethylnickelkomplexe	135
3.9.1	Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-phenyl-ethenamido-[N,P])methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>28</u>	135
3.9.2	Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-(4-methylphenyl)ethenamido-[N,P])methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>29</u>	136
3.9.3	Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-(4-methoxyphenyl)ethenamido-[N,P])methyl(trimethylphosphan)nickel(II) <u>30</u>	137
3.10	Neue <i>cis</i>-Bis(dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-Nickelkomplexe	139

3.10.1	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(dimethylphosphanyl-2-phenyl-2-ethenamido-[N,P])nickel(II) <u>31</u>	139
3.10.2	Darstellung von <i>cis</i> -Bis(dimethylphosphanyl-2-(4-methylphenyl)-2-ethenamido-[N,P])nickel(II) <u>32</u>	140
3.11	Umsetzungen mit dem Dimethylphosphanyl-[N,P]-ethanamidomethylnickelsystem	141
3.11.1	Trimethylphosphan	141
3.11.2	Kohlenmonoxid	141
3.11.3	Cyclopenten	142
3.11.4	Umsetzung mit (η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0)	142
4	ZUSAMMENFASSUNG	143
4.1	Dimethylphosphanylethanolato-[O,P]-nickel(II)-Verbindungen	143
4.2	Dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-nickel(II)-Verbindungen	148
5	Literatur	151
6	Anhang	156
7	Dank	175

1 Einleitung

1.1 Einführung

Übergangsmetall-katalysierte Prozesse spielen in der chemischen Produktion eine bedeutende Rolle. Etwa zwei Drittel aller chemischen Produkte kommen zu irgend einem Zeitpunkt der Herstellung mit einem Katalysator in Berührung.

Dabei gewinnen Prozesse in homogener Phase zunehmend an Bedeutung. So stellt das ursprüngliche Ziegler-Natta-System zur Polymerisation von Ethen noch ein heterogen-katalysiertes Verfahren dar¹. Neue Entwicklungen verlagern das Reaktionsgeschehen in die homogene Phase. Hier sind die schon seit längerem untersuchten hochaktiven Zirkonocen- und Titanocen-katalysatoren² mit einer "turn over frequency" von bis zu $10^6 \text{ mol mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu nennen.

Im Zuge eines ständig wachsenden Interesses an neuen effizienten Katalysatorsystemen mit einem neuen Eigenschaftsspektrum von industriell verwertbaren Produkten wurden auf der Basis von Nickelkomplexen einige technische Verfahren hervorgebracht. Zu nennen sind der IFP-Dimersol-Prozeß, der mit kationischen Nickelsystemen Propylen/1-Buten-Dimere bzw. -Codimere produziert, die als Kraftstoffadditive Anwendung finden^{3, 4, 5}. Weiterhin der Shell Higher Olefin Process (SHOP)⁶ zur Oligomerisierung von Ethen, der eine konsequente Weiterführung der Arbeiten von *Wilke*⁷ über nickelkatalysierte Reaktionen darstellt.

Der SHOP ist mit über 1 Mio. Tonnen Jahresproduktion einer der weltweit größten homogenkatalysierten Prozesse. Die verwendeten Katalysatoren zeichnen sich durch das Vorliegen eines [O,P]-Chelatliganden am Nickel aus. Diese Liganden bewirken eine für die Olefinkoordination am Metallzentrum günstige quadratisch planare Anordnung.

Diese Substanzklasse besitzt folgenden allgemeinen Aufbau⁸:

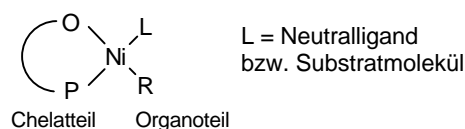


Abbildung 1.2.1.1

Es ließ sich zeigen⁹, daß der Organoteil die Stabilität des Komplexes bedingt, während der Chelatteil wesentlich für die Steuerung der Katalyse verantwortlich ist.

In Abbildung 1.2.1.2 ist ein typischer Vertreter dieser Katalysatoren dargestellt¹⁰.

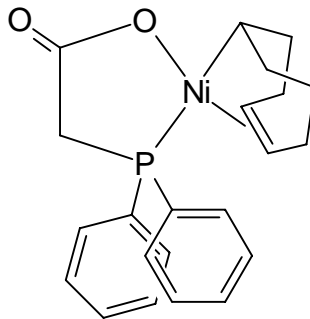


Abbildung 1.2.1.2

Zur Initialisierung des Katalysezyklus wird eine Aktivierung der Nickel-Kohlenstoffbindung unter Generierung einer nicht faßbaren Nickelhydridspezies postuliert, die dann den eigentlichen Katalysator darstellt.

Der postulierte Mechanismus der Oligomerisierung ist in Abbildung 1.2.1.3 gezeigt.

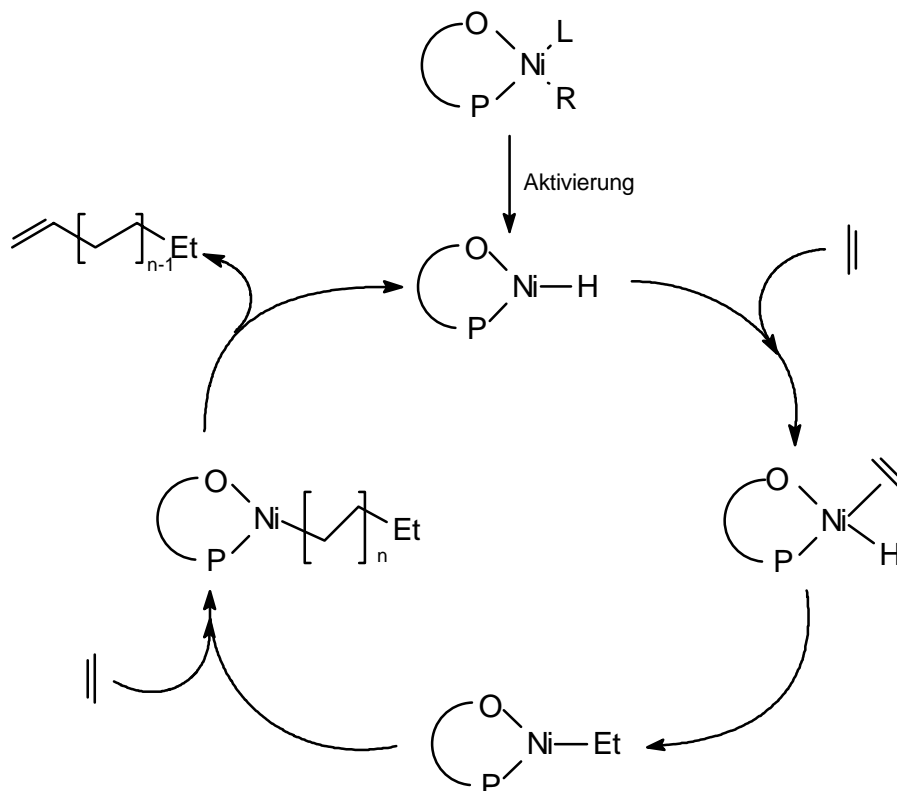


Abbildung 1.2.1.3

1.2 Das [O,P]-Chelatsystem

Im Rahmen der hier zu besprechenden Komplexsysteme kommt den [O,P]-Chelatliganden im Bezug auf die Stabilisierung katalytisch aktiver Spezies eine bedeutende Rolle zu¹¹.

Die Variation der Chelatsysteme eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung einer großen Anzahl von Übergangsmetallkomplexen. Hierin liegt das Potential zum gezielten Auffinden katalytisch wirksamer Verbindungen für selektive Anwendungen. Für einen erschöpfenden Überblick über die Vielzahl bekannter [O,P]-Chelatliganden und ihre Eigenschaften als Komplexbildner sei auf die Arbeit von *Bader* und *Lindner* verwiesen¹².

1.2.1 [O,P]-Nickelenolatverbindungen

Wie eingangs erwähnt, sind die Diphenylphosphanyl-[O,P]-nickel-Verbindungen aktiv in der Oligomerisierung von Ethen. Eine Reihe von Vertretern dieser Verbindungsklasse wurden synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalysatoren untersucht. So gelingt die Darstellung der Phenylnickelkomplexe z.B. durch Reaktion von Nickel(0)- oder Nickel(II)-Spezies mit den entsprechenden Triphenylketophosphoranen¹³ in Toluol bei erhöhter Temperatur (Abbildung 1.4).

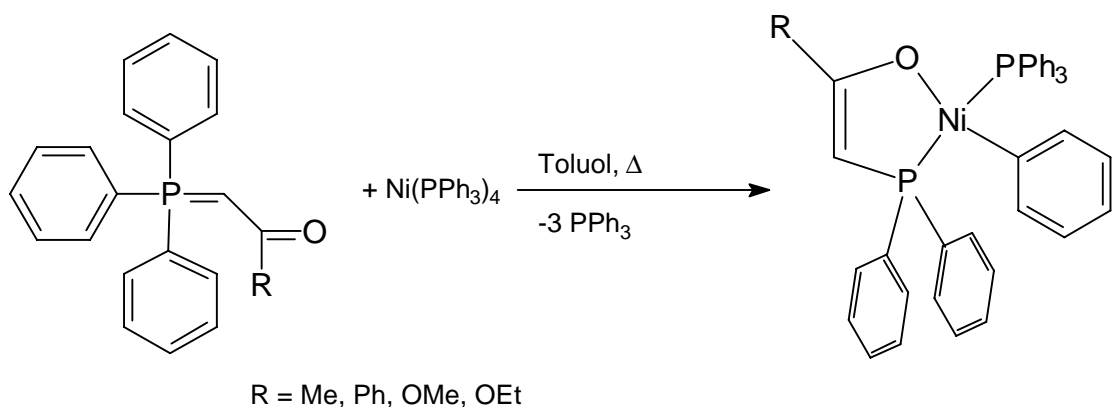


Abbildung 1.2.1.1

Ersetzt man den Phenylliganden durch cyclische π -Perimeter, sind mit 18 Valenzelektronen koordinativ gesättigten Nickel-P,O-Komplexe zugänglich¹³.

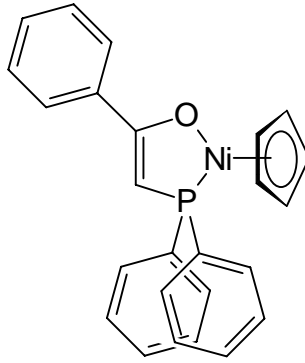


Abbildung 1.2.1.2

Der Komplex in Abbildung 1.2.1.3 konnte als inaktives Zersetzungsprodukt nach vollständiger Katalyse mit einem Phosphanylethenolatoylidkomplex¹⁴ isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

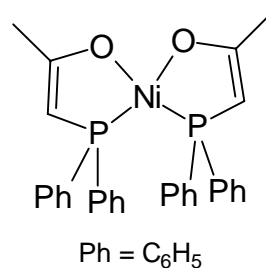


Abbildung 1.2.1.3

Neuere Untersuchungen¹⁵ zur Reaktivität des Phenylderivates dieser Verbindung werfen Zweifel an der Inaktivität solcher Komplexarten auf. So gelang die Umwandlung von Acetylendicarbonsäuredimethylester in ein Additionsprodukt¹⁶. Bei Behandlung von Bis(allyl)nickel mit protonenactiden Phosphanylverbindungen wie Diphenylphosphanylessigsäure¹⁷ resultieren die Allyl-[O,P]-Chelate gemäß Abbildung 1.2.1.4.

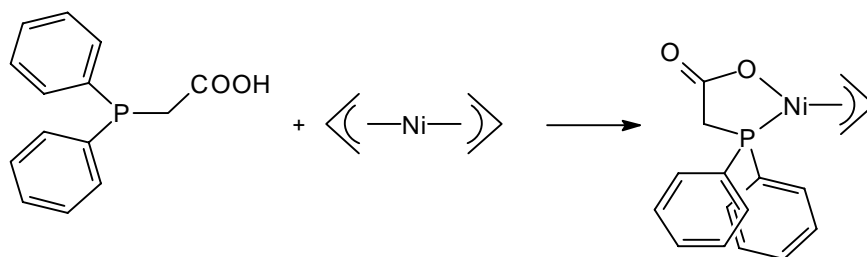


Abbildung 1.2.1.4

Schrittweise Substitution der Methylenprotonen der Säure¹⁸ durch Methylgruppen oder Erhöhung der Anzahl der Methylenheiten beeinflusst die Koordination nicht¹⁹. Auch mit diesen Derivaten bilden sich stabile Chelatfünf-, -sechs-, und -siebenringe am Nickel aus, die ebenfalls Ethen oligomerisieren.

1.2.2 Phosphanylphenolato-[O,P]-Verbindungen

Diese Klasse von Phosphor-Sauerstoff-Chelatliganden zeigen strukturelle Verwandtschaft mit den Enolatkomplexen, hier ist die Olefinteilstruktur im Aromaten integriert.

Erste Arbeiten von *Shaw*²⁰ beschreiben die Generierung von Bis(phosphanylphenolato)nickel-Körpern (Abbildung 1.8) unter extremen Bedingungen, wobei die eigentlichen Liganden durch Spaltung der Methylether erst gebildet werden müssen. Durch das starre Aromatengerüst der Liganden wird die Ausbildung planar-quadratischer Strukturen begünstigt. Die gezeigte *trans*-Anordnung der Phenolatoliganden konnte durch spektroskopische Befunde abgeleitet und auf die sterische Belastung am Phosphor zurückgeführt werden.

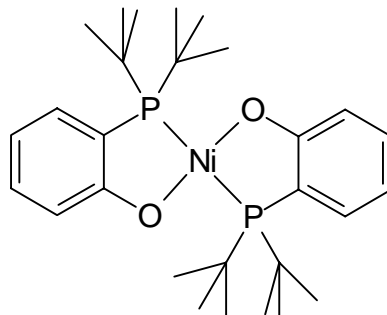


Abbildung 1.2.2.1

Außer mit Nickel als Zentralmetall sind noch Palladium-, Platin-, Iridium- und Rhodiumphenolate dargestellt worden²⁰.

In der Arbeitsgruppe *Heinicke* konnten Cyclopentadienyl-gestützte Phosphanylphenolatonickelspezies²¹ dargestellt und auch strukturell charakterisiert werden. Der Cyclopentadienylligand wird allerdings erst bei hohen Temperaturen abgespalten, so daß eine im Hinblick auf Katalyseanwendungen geringe Aktivität resultiert (Abbildung 1.2.2.2).

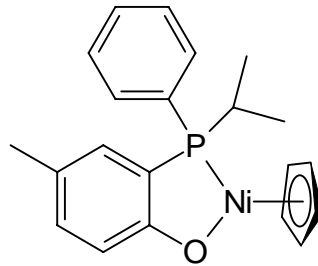


Abbildung 1.2.2.2

Erst kürzlich wurden von *Dal*²² Liganden mit geringerem Raumbedarf zur Koordination benutzt und die entsprechenden *cis*-Verbindungen erhalten.

Hier konnten die Substituenten am Phosphor variiert werden, ohne daß sich ein nennenswerter Unterschied im Koordinationsverhalten bemerkbar machte. Der Austausch eines *tert.*-Butylrestes gegen eine Phenylgruppe gelingt problemlos, wie in Abbildung 1.2.2.3 dargestellt ist.

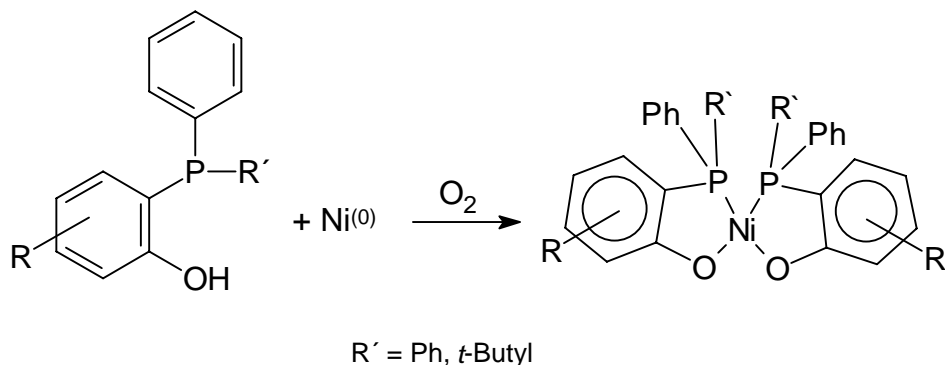


Abbildung 1.2.2.3

1.3 Triorganophosphangestützte Nickel-Verbindungen

Triorganophosphane sind bewährte Liganden für Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Die meisten der in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen enthalten Trimethylphosphan als Stützligand.

1.3.1 Trimethylphosphan

Trimethylphosphan ist der sterisch anspruchsloseste Vertreter der Triorganophosphane. Nach *Tolman* kann der Platzbedarf dieser Liganden durch den Kegelöffnungswinkel Θ beschrieben werden²³. Die Konstruktion setzt das

Metall in die Kegelspitze und der Kegel umhüllt die *van der Waals*-Grenzen der entsprechenden Substituenten unter der Voraussetzung freier Drehbarkeit um die M-P-Bindung. Trimethylphosphan zeigt ausgeprägte σ -Donoreigenschaften, denen eine nur mäßige π - Akzeptorfähigkeit gegenübersteht.

Seine lokale C_{3v} -Symmetrie vereinfacht die Auswertung von Infrarot- und Kernresonanzspektren. Durch den niedrigen Siedepunkt und den charakteristischen Geruch warnt es besser vor Vergiftungen als Kohlenmonoxid, und in geschlossenen Systemen läßt es sich gut handhaben.

1.3.2 Trimethylphosphangestützte [O,P]- Nickelkomplexe

Ersetzt man einen zweizähligen Liganden durch andere anionische Gruppierungen, bilden sich Monochelatverbindungen. *Dal*²² beschreibt stabile Methylnickel-Aggregate mit einem oder zwei Phosphanliganden. Die 16- und 18-Valenzelektronen-Spezies werden in Abbildung 1.3.2.1 gezeigt.

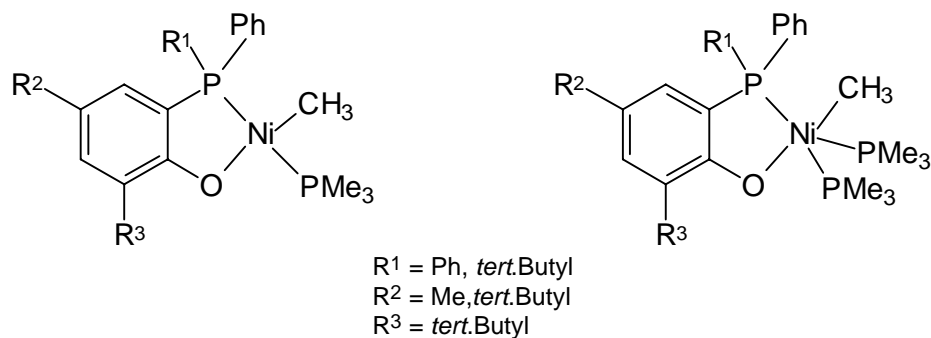


Abbildung 1.3.2.1

Diese Phenolate zeigten in ersten Tests "SHOP-Aktivität" und sind Gegenstand aktueller Forschung²¹.

Eine Übertragung der vom Nickel bekannten Ergebnisse auf Cobalt gelang *Brand*²⁴. Dort werden Cobalt-(I)- und Cobalt-(II)-Systeme beschrieben und strukturell charakterisiert. Als typisches Beispiel ist die Molekülstruktur der Cobalt(I)-Spezies als ORTEP-Bild dargestellt.

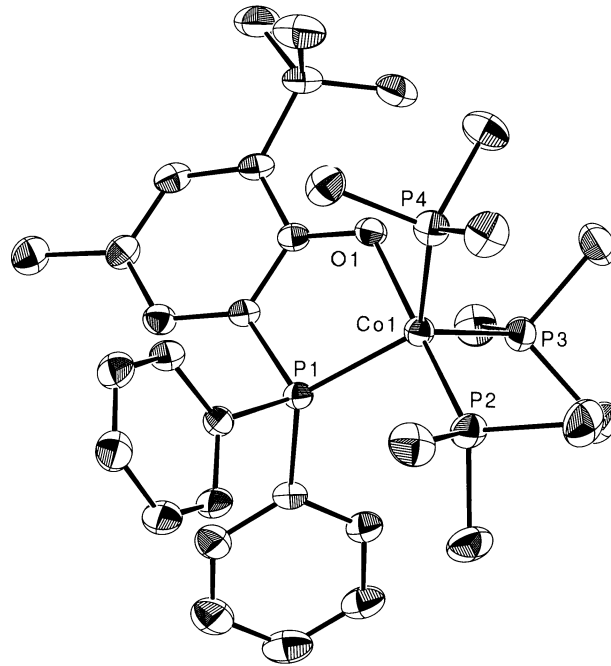


Abbildung 1.3.2.2 Phosphanylphenolatocobalt-(I)-Komplex

Die Phosphane lassen sich durch andere Neutralliganden wie *bis*-(Diphenylphosphano)ethan (DPPE), Kohlenmonoxid oder Ethen leicht austauschen. Somit stellen diese Komplex-Typen Modellverbindungen für Homogen-Katalysatoren dar. In Abbildung 1.3.2.3 sind die Phosphanylphenolatoliganden schematisch angedeutet²².

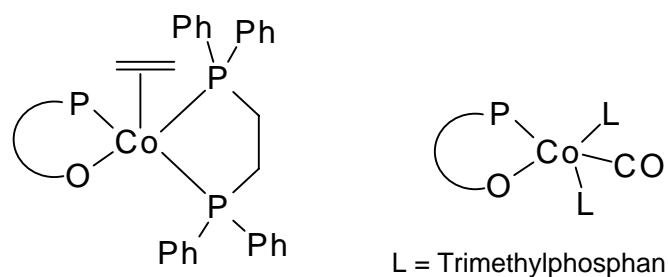


Abbildung 1.3.2.3

1.4 Aliphatische Phosphanylalkohole in Metallkomplexen

In der Literatur finden sich eine Reihe von Diphenylphosphanyl- substituierten aliphatischen Alkoholen, von denen auch eine Anzahl von Übergangsmetallkomplexen dargestellt wurden. An dieser Stelle soll nur ein Auszug vorgestellt werden.

So geht die Synthese des Diphenylphosphanylmethanols auf Arbeiten von *Hellmann* und *Bader* aus dem Jahre 1962 zurück²⁵, die Hydroxymethylierung von Diorganophosphanen untersuchten.

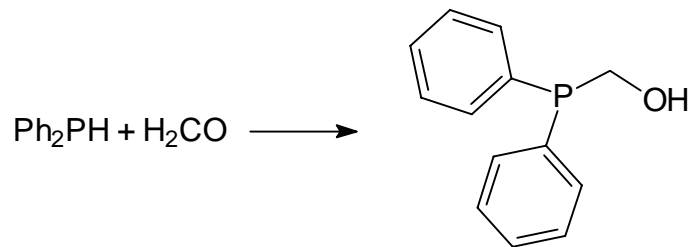


Abbildung 1.4.1 *Hellmann* und *Bader*

Die Synthese des Phosphanylmethylen-Synthons durch Lithiierung der entsprechenden Methylphosphane beruht auf einer Forschungsarbeit von *Peterson* et al.²⁶.

Der aus Hexafluoraceton hervorgegangene Phosphanylalkohol wurde von *Payne*²⁷ hinsichtlich seiner Koordinationseigenschaften an Palladium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer und Rhodium untersucht. Dabei gelingt die Synthese eines planar-quadratischen Nickelkomplexes mit *trans*-ständigen P- und O-Liganden, was röntgenographisch gesichert wurde (Abbildung 1.4.2).

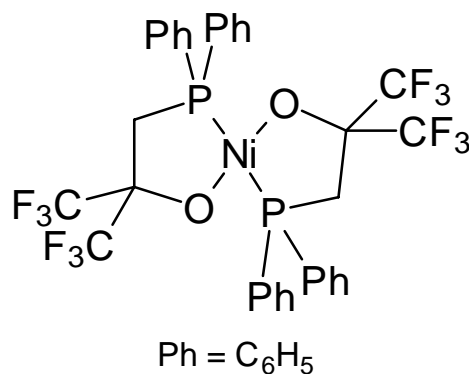
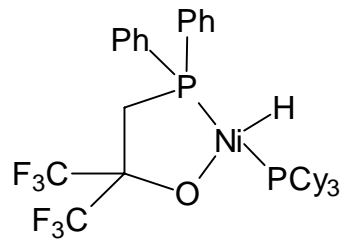


Abbildung 1.3.2

Die Reaktion von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit dem Fluoroalkohol erzeugt in situ einen aktiven Ethenoligomerisationskatalysator²⁸. Mit sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden kann eine Hydridstufe isoliert werden (Abbildung 1.4.3).



Ph = C₆H₅, Cy = cyclohexyl

Abbildung 1.4.3

In neueren Arbeiten studierten *Pringle* et al. die Koordinationsweise von Aryl- und Alkylderivaten des Diphenylphosphanylethanol an Platin²⁹ und Palladium³⁰ und finden chelatisierende und nicht-chelatisierende Koordinationsmodi im Gleichgewicht.

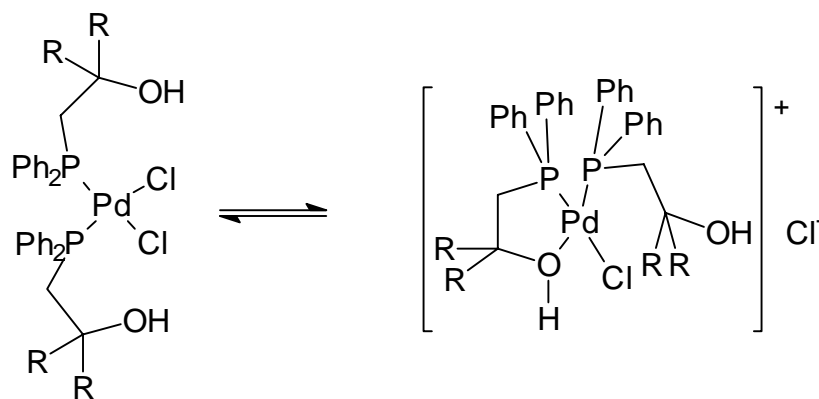


Abbildung 1.4.4

Durch Deprotonieren mit geeigneten Basen lassen sich aus den Platinverbindungen neutrale *cis*-konfigurierte Bichelatkomplexe³¹ erhalten.

Diese *cis*-Verbindungen sind außerordentlich inert, und es wurde angenommen, die Stabilität der Verbindung rühre vom Chelateffekt des Liganden her, sodaß die β -Wasserstoffatomen keine Eliminierung einleiten können³⁰.

Im Gegensatz zu der großen Anzahl Diphenylphosphanyl- substituierter Chelatkomplexe sind Dimethylphosphanyl-[O,P]-chelatsysteme an Übergangsmetallen wenig bekannt. Im Folgenden soll eine Übersicht über die literaturbekannten Beispiele mit diesem Strukturelement vorgestellt werden.

1.5 Dimethylphosphanyl-[O,P]-chelate

Durch Reaktion von Tetrakis(trimethylphosphan)eisen(0) mit Kohlendioxid erhielt *Karsch* einen Dimethylphosphanyl-[O,P]-Eisenkomplex³² (Abbildung 1.5.1).

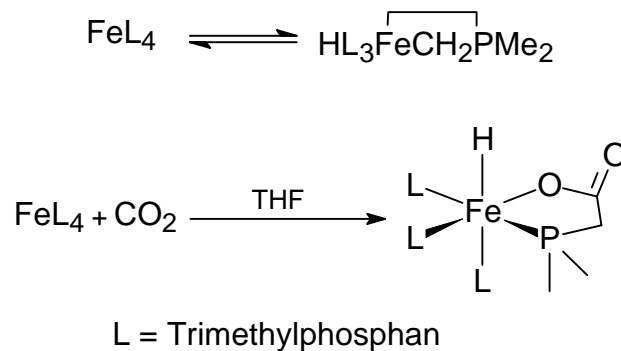


Abbildung 1.5.1

Der Reaktion an der Eisen-Kohlenstoffbindung ist ein solvensabhängiges Redoxgleichgewicht vorgelagert. Der Phosphanligand unterliegt einer oxidativen C,H-Addition an das Metall, dann erfolgt die Insertion von CO₂ unter Ringerweiterung.

Ausgehend von Dimethylphosphanylmethylithium(TMEDA) gelang *Lappert et al.*³³ die gezielte Synthese eines substituierten Dimethylphosphanylethanol (Abbildung 1.5.2).

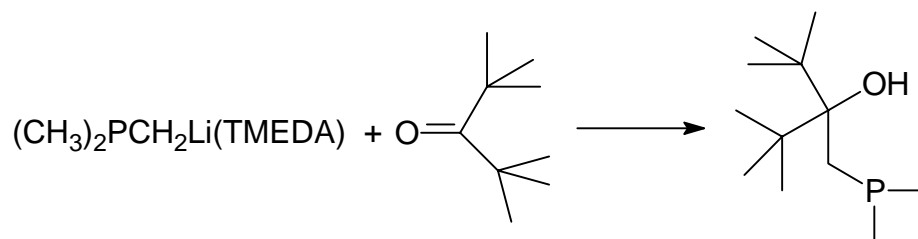
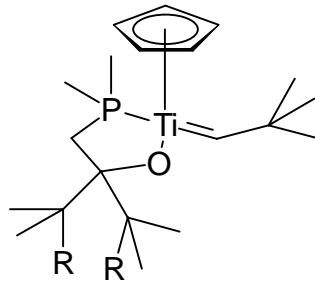


Abbildung 1.5.2

Van Doorn et al. untersuchten die ambidente Koordinationsweise dieses Liganden an Cyclopentadienyltitanverbindungen sowie deren Reaktivität³⁴. Hierbei zeigte sich, daß die Alkoxidkoordination am Titan und die Chelatbildung über Sauerstoff und Phosphor (Abbildung 1.5.3) verwirklicht werden.



R = Me bzw. R + R = 1,2-Phenylen

Abbildung 1.5.3

1.6 Aufgabenstellung

Wie aus der Einleitung hervorgeht, sind Nickel(dimethylphosphanyl)-[O,P]-chelatsysteme in der Literatur kaum oder nicht bekannt. Die Frage, ob durch Einführen von Arylsubstituenten am Kohlenstoffgerüst von Phosphanylalkoholen neue Eigenschaften der erhaltenen Übergangsmetallverbindungen resultieren, erschien besonders im Hinblick auf katalytische Eigenschaften bei der C,C-Verknüpfungsreaktionen weiterer Untersuchungen wert.

Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Schwerpunkten:

- ➔ Synthese neuer Chelatligandvorstufen mit dem Dimethylphosphanyl-Substitutionsmuster
- ➔ Koordinationsverhalten in trimethylphosphangestützten Nickel(II)-Verbindungen
- ➔ Reaktion der neuen Chelatligandvorstufen Ni(0)-Komplexen
- ➔ Charakterisierung der erhaltenen Spezies sowie die Erforschung ihrer Eigenschaften und charakteristischen Reaktionen.

Weiterhin sollen orientierende Versuche zur katalytischen Oligo- bzw. Polymerisation von Ethen durchgeführt werden.

2 Neue Ergebnisse

2.1 Prächelat-Verbindungen

2.1.1 2-Dimethylphosphanylethano

Zur Synthese der Alkohole dient eine modifizierte Variante der Methode von *Lappert*³³. Bringt man moläquivalente Mengen von Dimethylphosphanylmethylithium und die entsprechenden Carbonylverbindungen zur Reaktion, bilden sich nach Hydrolyse die gewünschten Dimethylphosphanylethano **1** - **6** in guten Ausbeuten. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Kristallisation aus Pentan oder Ether.

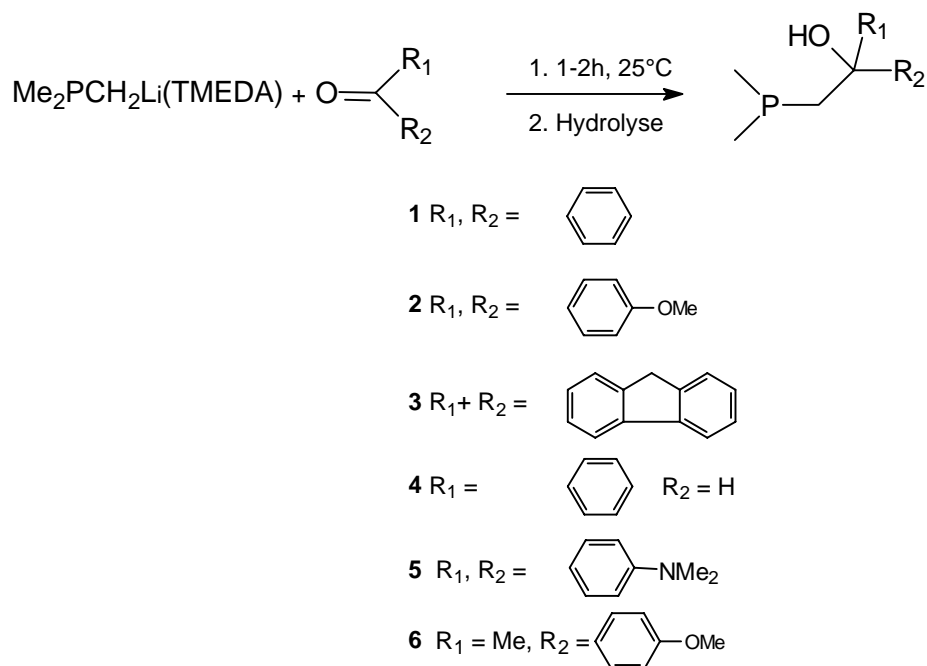


Abbildung 2.1.1.1

Die farblosen bis gelblichen Substanzen lösen sich gut in Ethern und Toluol und sind im Kontakt mit Disauerstoff einige Zeit haltbar, so daß sie durch Wägen an der Luft bequem dosiert werden können. Die charakteristischen IR-Absorptionen und NMR-spektroskopischen Daten von **1** – **3**, und **5** sind in Tabelle 2.1.1-1

zusammengestellt und bestätigen die hier angegebenen Molekülformeln. Die spektroskopischen Befunde liegen im Bereich von literaturbekannten Werten^{33, 34}. Auffällig ist die Ähnlichkeit der Phosphorresonanzen der Alkohole mit der des unkoordinierten Trimethylphosphans³⁵.

	IR: ν OH	¹ H-NMR: δ PCH ₃	¹ H-NMR: δ PCH ₂	³¹ P-NMR: δ P [ppm]
1	3541 cm ⁻¹	0.84 d (² J _{PH} =3.57Hz)	2.42 d (² J _{PH} =2.64Hz)	-54 s
2	3291 cm ⁻¹	0.83 d (² J _{PH} =3.60Hz)	2.36 d (² J _{PH} =2.52Hz)	-55 s
3	3298 cm ⁻¹	0.84 d (² J _{PH} =3.26Hz)	2.09 d (² J _{PH} =2.74Hz)	-54 s
4	3661 cm ⁻¹	0.83 d(² J _{PH} =2.30Hz) 1.02 d(² J _{PH} =2.76Hz)	1.65-1.71 m 1.76-1.84 m	-55 s
5	3292 cm ⁻¹	0.81 d (² J _{PH} =3.60Hz)	2.31 d (² J _{PH} =2.70Hz)	-55 s
6	3361 cm ⁻¹	0.79 d(² J _{PH} =2.86Hz) 0.82 d(² J _{PH} =3.08Hz)	1.95 d (² J _{PH} =2.69Hz)	-54 s

Tabelle 2.1.1-1

Die Zusammensetzung der Alkohole **1 - 3** und **5** wird durch Elementaranalysen bestätigt.

2-Dimethylphosphanyl-1-phenylethanol **4** und 2-Dimethylphosphanyl-1-methyl-1-(4-methoxyphenyl)ethanol **6** stellen farblose, bei Zimmertemperatur viskose Flüssigkeiten dar und besitzen ein chirales in C-1-Atom. Im IR-Spektrum erkennt man das Vorliegen des freien Alkohols an der Valenzschwingung der OH-Funktion in **4** bei 3661 cm⁻¹ respektive 3361 für **6** in Form einer intensiven, breiten Bande. Durch die vier unterschiedlichen Substituenten an C-1 werden die Methylgruppen am Phosphor anisochron und erscheinen im ¹H-NMR als zwei gut aufgelöste Dubletts von gleicher Intensität.

Die Methylenprotonen verhalten sich adäquat. Man findet die Absorptionen jeweils als Multipllett bei 1.7 ppm und 1.8 ppm für **4** sowie ein Multipllett bei 1.95 ppm bei **6**.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **4** und **6** mit den Werten der Alkohole **1 - 3** zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt somit die Konstitution der neuen Phosphanylalkohole.

Im Folgenden soll das Koordinationsverhalten ihrer Monoanionen an trimethylphosphangestützten Nickelkomplexen untersucht werden.

2.2 Neue Methylnickelverbindungen

Einführung

Die von *Klein* beschriebenen Reaktionen von Di- μ -methoxy-bis[*cis*-methyl(trimethylphosphan)nickel]³⁶ $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ mit Phenolen³⁷ oder Alkoholen³⁸ zeigen die Tendenz zum Austausch der verbrückenden Methoxogruppierung als initiierenden Schritt einer Reihe von Folgereaktionen. Mit aliphatischen Alkoholen findet in Anwesenheit zusätzlicher Neutralliganden eine Fragmentierung der komplexen Einheit zu monomeren, teils niedervalenten Nickelverbindungen statt³⁸, die bei Einsatz der einfachen Phenole unterbleibt³⁷, so daß phenolatoverbrückte Dimere erhalten werden können.

Schließlich zeigen die erst in jüngerer Zeit dargestellten Methylnickelphosphanylphenolate²² die Neigung zur Ausbildung definierter monomerer Einheiten unter Abbau der Zweikernstruktur von $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$.

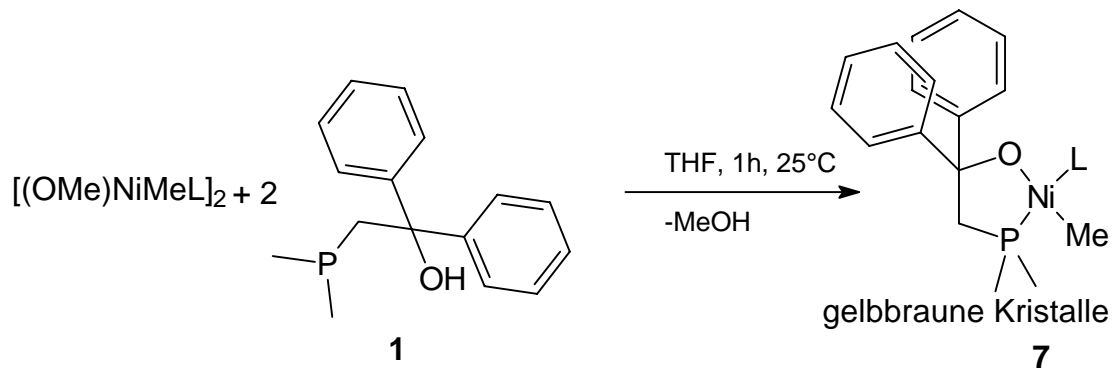
Auf Grund der guten Austauschbarkeit des Brückenliganden ist diese Substanz ein geeignetes Edukt für die Reaktion mit den Phosphanylethanolen **1 - 6**.

2.2.1 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel **7**

Synthese und Eigenschaften

Vereinigt man die THF-Lösungen von $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ und **1**, so beobachtet man sofort eine Farbaufhellung der Lösung. Nach 1 h ist keine Farbänderung mehr festzustellen und das Solvens wird vollständig entfernt. Das verbleibende Reaktionsprodukt löst sich gut in Kohlenwasserstoffen und sehr gut in Ethern.

Die Kristallisation gelingt aus Pentan, wobei das Produkt in Form gelbbrauner stark verwachsener Kristalle anfällt. Die Substanz zersetzt sich ab 90 °C. An der Luft ist das kristalline Produkt mehrere Minuten haltbar, bevor sich an der Oberfläche farbloses Trimethylphosphanoxid abscheidet.



Gleichung 2.2.1.1

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Einen ersten Hinweis auf eine erfolgte Reaktion erhält man aus dem Infrarot-Spektrum durch das Fehlen der OH-Valenzschwingung des freien Alkohols charakteristischer Absorptionen der Methoxogruppierung. Demnach verläuft sie analog der in der Einführung bereits besprochen Reaktionsweise des Eduktes. Das Spektrum wird von den charakteristischen Banden des koordinierten Trimethylphosphans bei 1445 , 940 , 749 und 650 cm^{-1} dominiert, und die Methylgruppe am Zentralmetall absorbiert bei 1052 cm^{-1} . Weiterhin sind typische Aromatenbanden bei 3062 , 3026 , 1598 und 708 cm^{-1} zu erkennen.

Im Protonenresonanzexperiment erkennt man den Methylgruppen als breites Singulett bei -1.22 ppm . Daneben findet man bei 1.37 ppm das Signal des koordinierten Trimethylphosphanliganden im Bereich literaturbekannter³⁹ Werte. Die Resonanzen des Phosphanylethanol werden bei 0.97 ppm der Dimethylphosphanyl- sowie bei 2.57 ppm der Methyleneinheit zugeordnet. Die Aromatenprotonen erscheinen in Form zweier Multiplettsignale bei $6.98 - 7.16\text{ ppm}$ und $7.65 - 7.69\text{ ppm}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die entsprechenden Signale bei erwarteten Werten.

Bereits aus den NMR-Spektren kann eine chelatisierende Koordination des anionischen Phosphanylethanolats abgeleitet werden. Die Methylgruppe verbleibt als zweiter anionischer Ligand am Nickel. Der Neutralligand ergänzt die Valenzschale des Metalls auf 16 Elektronen.

Nähere Aussagen über die sterischen Gegebenheiten im Produkt **7** liefert die Phosphorresonanz.

Das Resonanzsignal des Phosphanylphosphors wird als breites Singulett bei $\delta_P = 20$ ppm detektiert. Die Änderung des Absorptionswertes um $\Delta\delta = 68$ ppm im Vergleich zu **1** zeigt die Koordination des Phosphanylethanolatphosphors an. Das Signal des Trimethylphosphanliganden liegt bei -8 ppm, was typischen Werten von Nickel(II)-Komplexen entspricht.

Das Tieftemperaturexperiment zeigt bei -40 °C die *transoid* angeordneten Phosphorkerne bei ähnlichen chemischen Verschiebungen als wenig aufgelöste Multipletts.

Daneben erkennt man bei 16 ppm und 4 ppm zwei Dublettsignale mit $^2J_{PP} = 18$ Hz, die einem zweiten *cisoid*-Isomeren entsprechen. Die Anteile beider Spezies lassen sich aus den Intergralen zu 95% *transoid*-**7** und 5% *cisoid*-**7a** bestimmen.

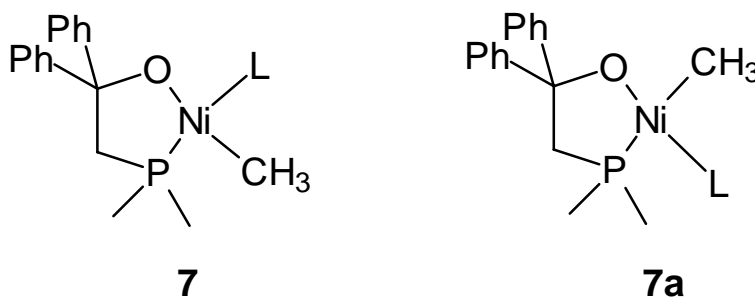


Abbildung 2.2.1.1 *transoid*- und *cisoid* konfigurierte Isomere von **7**

Eine *cisoid*-konfigurierte Verbindung **7a** wird hier erstmals beobachtet, während die bisher bekannten [O,P]-Methyl(trimethylphosphan)nickelkomplexe^{22, 40} dieses Verhalten nicht zeigen. Variation der Meßtemperatur läßt dynamische Prozesse erkennen, die mit einem raschen Austausch des Trimethylphosphanliganden zwanglos erklärt werden können. Erst bei Abkühlung der Probe auf 233 K kann eine Aufspaltung dieser Signale des AB-Spinsystems in **7** zu "Dubletts" beobachtet werden. Die *trans*- $^2J_{PP}$ - Kopplung des Phosphanylphosphors mit den P-Kernen des Neutralliganden finden sich mit 339 Hz im Bereich literaturbekannter Werte⁴¹.

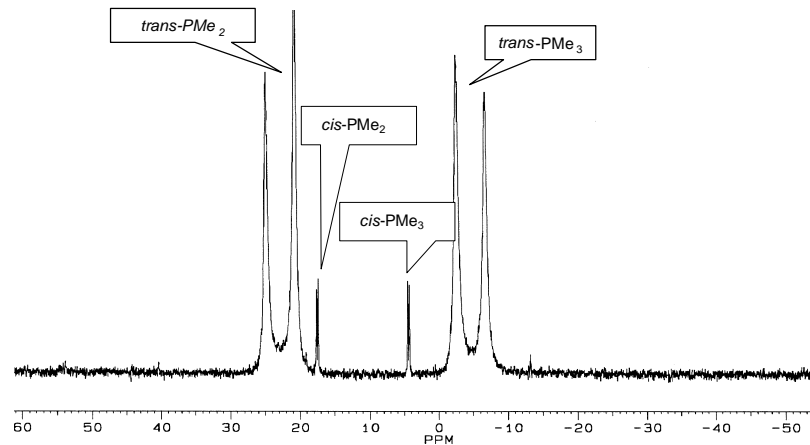


Abbildung 2.2.1.2 Phosphorspektrum von **7** bei 193K

Die relative Intensität der Signale sinkt bei Abkühlung auf ca. 3% ab, und $cis\text{-}^2J_{PP}$ nimmt jetzt einen Wert von 19 Hz an. Diese Ergebnisse machen ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren wahrscheinlich, da die Kopplungen von **7a** beim Raumtemp. nicht beobachtet werden können. *DaI*²² formuliert eine trimethylphosphanfreie Spezies im Gleichgewicht mit einer L_2 -Stufe zur Deutung der temperaturabhängigen Kopplung der Phosphoratome in Phosphanylphenolaten des Nickels.

Ein breites Signal um -15 ppm könnte einer solchen Bistrimethylphosphanspezies **7b** zugeordnet werden, die ebenfalls als Gleichgewichtsprodukt bei der Umwandlung der *cisoid-transoid*-Formen auftreten kann.

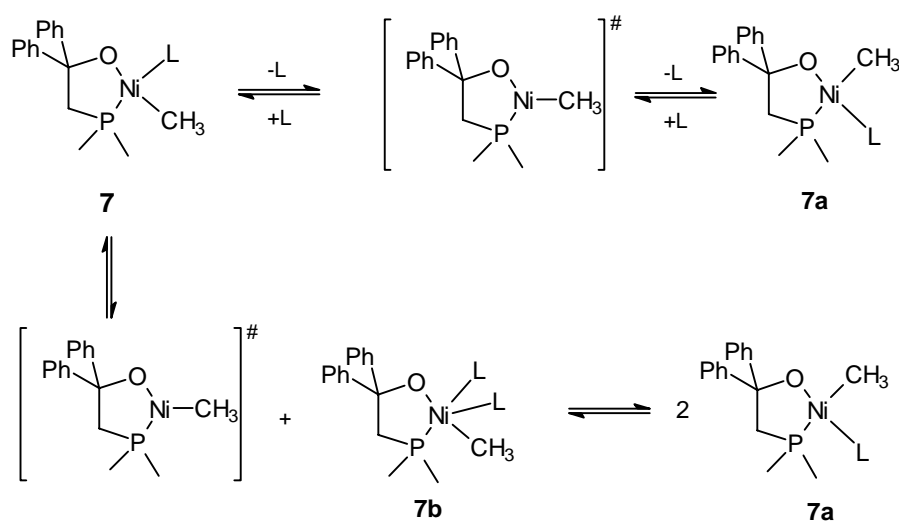


Abbildung 2.2.1.3 postulierter Reaktionsweg zu **7a**

Zum spektroskopischen Nachweis dieser fünffach koordinierten Spezies als Gleichgewichtsform dient ein Phosphor-NMR-Experiment bei Anwesenheit von

überschüssigem Neutralligand. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erkennt man neben freiem Trimethylphosphan bei -55 ppm (in Abb. 2.2.1.4 weggelassen) nur noch zwei Signale bei 21 und -15 ppm mit gleicher Intensität. Bei 193 K findet man diese Signale bei 22 und -14 ppm mit einer $1 : 2$ Intensität (Abbildung 2.2.1.4), wie sie für eine postulierte Verbindung **7b** zutrifft. Eine Kopplung der Phosphorkerne kann in beiden Messungen nicht beobachtet werden.

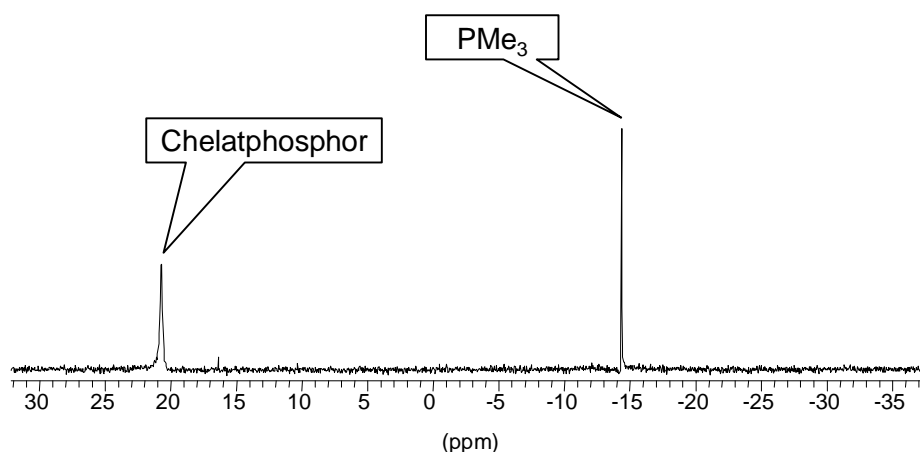


Abbildung 2.2.1.4 ^{31}P -NMR von **7** mit Überschuß PMe_3 (193 K)

Dieser Befund stützt den vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung der beiden Isomeren **7** und **7a**.

Die Isolierung von Methylnickelphenolaten mit zwei koordinierten Phosphanliganden²² wie in Abbildung 2.2.1.5 untermauern ebenfalls die Folgerungen aus den beschriebenen NMR-Experimenten.

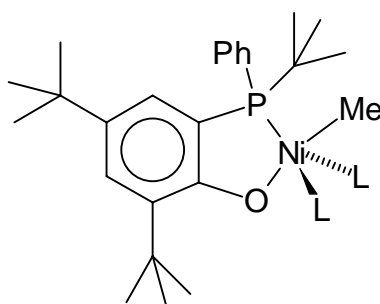


Abbildung 2.2.1.5

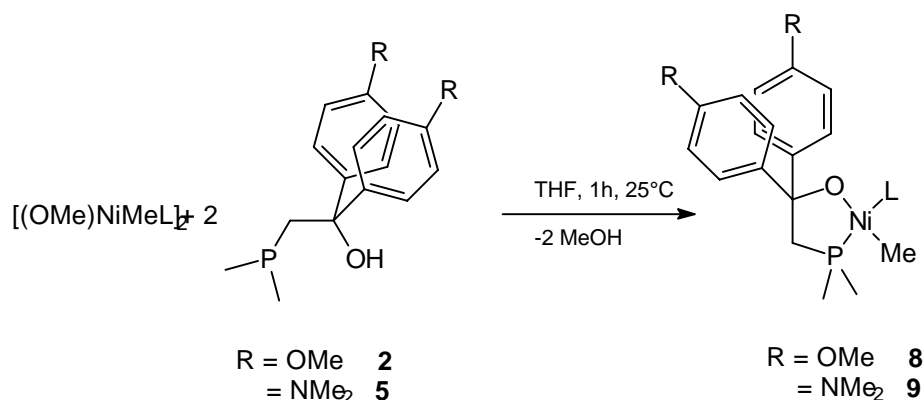
Die Bildung von **7a** kann also durch einen Dissoziations-Assoziationsmechanismus erklärt werden. Wahrscheinlich schließt sie höher koordiniertes Zwischenprodukt **7b** ein. Dieses zeigt eine hohe Dissoziationsneigung und kann nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden.

In dieser Diskussion muß berücksichtigt werden, daß solche Isomerisierungen durch Donorsolventien begünstigt werden. d_8 -Toluol als Solvens zeigt keine Donoreigenschaften, und so wird eine Isomerisierung in diesem Lösemittel im ^{31}P -NMR nicht detektiert.

Die Elementaranalyse der neuen Komplexspezies bestätigt die Zusammensetzung der Nickelverbindung **7**.

2.2.2 2-Dimethylphosphanyl-1-bisarylethanolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickelkomplexe

Das vorstehende Syntheseprinzip sollte sich auch auf die Darstellung weiterer (2-Dimethylphosphanyl-1-bisarylethanolato-[O,P])-methylnickelkomplexe ausdehnen lassen und als Synthesemethode für trimethylphosphangestützte Phosphanylalkoholate des Nickels ausgebaut werden.



Gleichung 2.2.2.1

Nach Gl. 2.2.2.1 fallen die neuen Organometallkomplexe in Form gelber Mikrokristalle an, die sich gut in Ethern, Aceton und Toluol lösen. An Luft sind die Verbindungen einige Zeit beständig.

Unter Argon beginnt die Zersetzung ab 100 °C unter Schwarzfärbung.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Die Infrarotspektren zeigen die für eine Dimethylphosphanyl-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II)-Verbindungen zu erwartenden Absorptionen.

Zweifelsfrei können die Banden des aromatischen Systems sowie des koordinierten Neutralliganden um 945 cm^{-1} zugeordnet werden.

In den Protonenresonanzspektren treten keine wesentlichen Änderungen gegenüber dem vorgestellten Komplex **7** auf. Lediglich im Bereich aromatischer Protonen erscheint das für 1,4-disubstituierte Phenylgruppen typische AA'BB'-Spinsystem.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** zeigen sich zwar neben den beiden intensiven Absorptionen der *transoid*-Verbindung die Resonanzen des *cisoid*-Isomeren bei ca. 2 und 15 ppm mit den dazugehörigen Gleichgewichtsprodukten bei -16 ppm und am Beispiel von **9** erstmals ein weiteres Signal bei $\delta_{\text{P}} = 18\text{ ppm}$ mit nur sehr geringer Intensität, das im Folgenden zugeordnet wird.

Weiteres Abkühlen auf -80 °C führt zu einer Aufspaltung der breiten *transoid*-Phosphorresonanzen zu Dubletts mit Kopplungskonstanten um 330 Hz. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Werten von **7** überein. Auch hier handelt es sich bei den Phosphorsignalen um ein AB-System.

Für eine detaillierte Auswertung der spektroskopischen Daten sei hier auf den experimentellen Teil verwiesen.

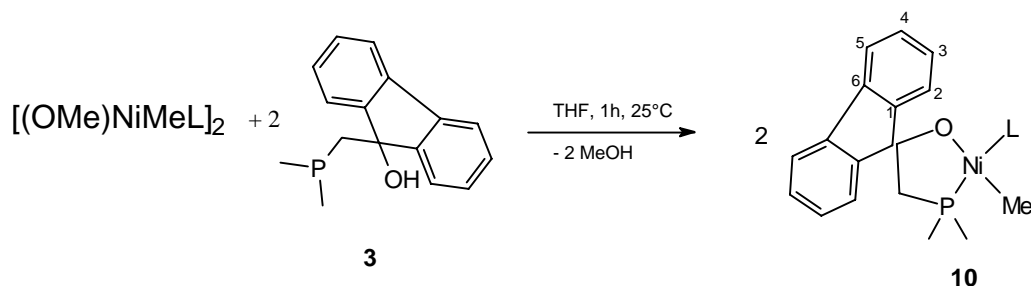
Durch die angestellten NMR-Untersuchungen und die Elementaranalysen können die vorgeschlagenen Zusammensetzungen bestätigt werden.

2.2.3 (9-Dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenoato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **10**

Synthese und Eigenschaften

Die beobachtete Mobilität des Stützliganden in **7**, **8** und **9** wirft die Frage auf, ob durch eine sterische Fixierung des Systems Änderungen im Koordinationsverhalten der Liganden auftreten. Durch die Anellierung des aromatischen Restes in **3** wird die freie Rotation der Phenylgruppen aufgehoben.

Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{OMe})\text{MeL}]_2$ mit dem fluorenylsubstituierten Phosphanylethanol **3** wird analog der Synthese von **7** und **8** durchgeführt. Bringt man die Komponenten in THF zur Reaktion, kann nach Kristallisation aus Toluol zunächst ein gelbes mikrokristallines Produkt **10** isoliert werden. Die Verbindung löst sich mäßig in Pentan und gut in Ethern sowie Toluol. Die thermische Belastbarkeit unter Argon liegt bei $82\text{-}84\text{ °C}$, wobei Zersetzung eintritt.



Gleichung 2.2.3.1

Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der neuen Komplexverbindung **10**.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Auffällig ist die Ähnlichkeit des IR-Spektrums des Produktes mit dem von **7**.

Banden des koordinierten Trimethylphosphans und des aromatischen Systems bei 3069, 3048, 1623 und 1595 cm^{-1} sind zweifelsfrei zuzuordnen. Als intensivste Absorption dominiert das ρ_1 (PCH_3)-Signal bei 941 cm^{-1} das IR-Spektrum von **10**.

Die gegenüber **7** geringfügig zu tieferem Feld verschobene Protonenresonanz der Methylfunktion am Metall liegt bei -1.00 ppm. Bei 2.09 ppm werden die Methyl- und bei 3.58 ppm die Methylenprotonen der Phosphanyleinheit jeweils als Singulettresonanzen detektiert. Der Trimethylphosphanligand erscheint bei 1.01 ppm. Die Protonen des Fluorenylsystems sind nun zu drei Signalgruppen mit Multipllettstrukturen separiert. Daneben wird bei -2.4 ppm ein Dublett gefunden, welches mit einer Intensität von 0.57 H auf Grund der Lage einer weiteren Methylnickelspezies **11** zugeordnet wird.

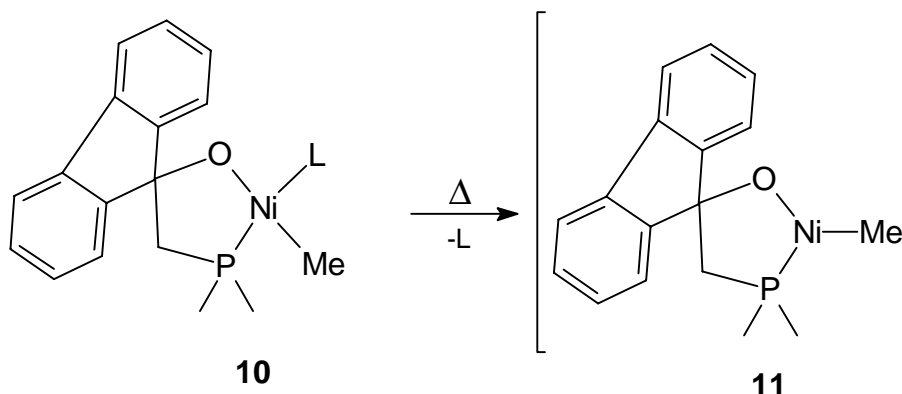
Im ^{13}C -NMR-Experiment werden alle Signale bei erwarteten Werten gefunden.

Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Chelatverbindungen **7**, **8** und **9** zeigen die ^{31}P -Phosphor-Resonanzen eine Auffälligkeit. Bei 25 °C erscheint die Resonanz des Neutralliganden bei -14 ppm als ein sehr breites Singulett, daneben wird der Chelatphosphor bei 16 ppm als Singulettresonanz gefunden. Auch bei 193 K kann keine Veränderung in der Halbwertsbreite des Signals beobachtet werden. Ebenso können keine Banden, die einem cisoid-Isomer zugeordnet werden könnten, detektiert werden. Ein scharfes Singulett bei 20 ppm mit einer Intensität von 0.18 P tritt ebenfalls auf.

2.2.4 Solvensthermolyse von **10**

Die Erklärung für die zusätzlich beobachtete Absorption bei 20 ppm findet sich durch die Isolierung dunkelbrauner Quader aus der Mutterlauge des Toluolextraktes von **10**. Diese erweisen sich im IR-Spektrum als ein trimethylphosphanfreies neues Produkt **11**, das unter den gegebenen Bedingungen nur in sehr geringer Ausbeute gebildet wird.

Durch Temperaturerhöhung sollte eine vollständige Dissoziation von **10** zu erreichen sein und **11** in guten Ausbeuten zugänglich machen.



Dazu wird **10** analog zu Kapitel 2.2.3 mit Toluol als Lösemittel dargestellt und anschließend i. Vak. 3 h auf 60 °C erhitzt. Aus der nun tiefbraunen Lösung kristallisieren dunkelbraune Prismen von **11**. Bei der Isolierung der Kristalle verändert sich deren Habitus in der Weise, daß die glatten Oberflächen sofort anlaufen und ihren Glanz verlieren. Vermutlich werden hier Solvatmoleküle abgegeben. Analog verhalten sich die Kristalle bei Berührung mit einem Glasfaden. Eine Einkristallstrukturanalyse ließ sich deshalb nicht durchführen.

Lösungen von **11** zersetzen sich rasch bei Luftzutritt, dagegen ist das kristalline Material längere Zeit an Luft beständig. Als Solventien eignen sich THF, Aceton und Toluol, mit Pentan lassen sich nur gering konzentrierte Lösungen bereiten. Beim Erhitzen auf 118-121 °C setzt ein Zersetzungsprozeß unter Schwarzfärbung ein.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Im bandenreichen IR-Spektrum von **11** können die Absorptionsbanden des aromatischen Systems bei 3067, 3050, 3020 cm^{-1} , sowie 1608 und 1585 cm^{-1}

können im IR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Augenfällig ist das Fehlen einer intensiven Bande um 945 cm^{-1} , was für die Abwesenheit von koordiniertem Trimethylphosphan spricht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment erscheint die Resonanz der Nickelmethylfunktion in **11** bei -2.30 ppm und ist damit deutlich zu höherem Feld verschoben als bei **10**. Die Signale der Phosphanylethanolatoeinheit sind nur geringfügig gegenüber den Lagen im Edukt verschoben.

Besonders deutlich wird der Unterschied zu **10** im Phosphorspektrum von **11**. Im Bereich zwischen 100 bis -100 ppm läßt sich nur eine einzige Resonanz bei 18 ppm als scharfes Singulett erkennen, die dem Chelatphosphor zugeordnet werden muß und die Abwesenheit des Stützliganden bestätigt.

Faßt man alle Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zusammen, ergibt sich für die neue Verbindung **11** ein in der Summe von drei Liganden umgebenes Nickelzentrum nämlich einer Methylgruppe und dem [O,P]-Phosphanylalkoholatfragment (vgl. Gleichung 2.2.4.1). Diese 14-Valenzelektronenspezies sollte sich durch Dimerisierung stabilisieren können und einen über die Alkoholatsauerstoffatome verbrückten Dinickelkomplex bilden, wie dies auch im $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ realisiert wird (Abbildung 2.2.4.1). Ähnliche Zweikern-Strukturen wurden von *Klabunde*⁴² für Phosphanylenolatverbindungen sowie von *Hillhouse*^{43,44} für 2-Alkylphenoxynickelkomplexe postuliert und zum Teil auch charakterisiert. Die Elementaranalyse von **11** bestätigt die vorgeschlagene Zusammensetzung. Die Isolierung in Substanz ist der schlüssige Beweis für die Annahme einer unterkoordinierten Zwischenstufe in dem unter Abschnitt 2.2.2 bis 2.2.3 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Umwandlung der *transoid-cisoid*-Isomeren von **7**, **8** und **9**.

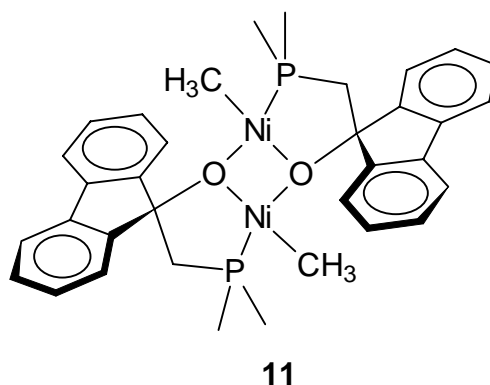


Abbildung 2.2.4.1

Die in Lösung beobachtete Mobilität des Neutralliganden in **10** und die spontane Bildung des trimethylphosphanfreien Dimeren **11** kann auf sterische und elektronische Ursachen zurückgeführt werden.

Die Verringerung sterischer Belastung des Systems läßt sich mit der gehinderten Beweglichkeit des Fluorenylsubstituenten gut verstehen. Dieser muß sich aus geometrischen Gründen nahezu senkrecht zur Chelatebene anordnen.

• **Fazit:**

Die bisher vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Koordination der Phosphanylalkohole **1**, **2**, **3** und **5** unter Beibehaltung der Oxidationsstufe +II des Nickelzentrums zu stabilen neuen [O,P]- Chelatsystemen führt. Eine Reduktion des Zentralmetalls wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Erstmals kann die Bildung von *cisoid*-Isomeren von **7**, **8** und **9** aus den ³¹P-Phosphorspektren abgeleitet werden, die in Lösung im Gleichgewicht mit den *trans*-Formen stehen.

Die fluorenylsubstituierte Komplexverbindung **10** zeigt eine solche Isomerisierung nicht, da dieser Vorgang durch eine größere Liganddynamik verdeckt wird.

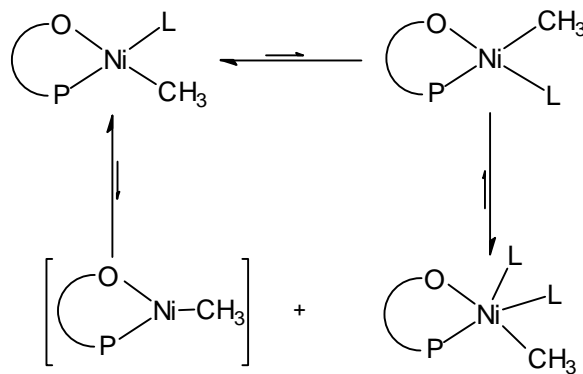


Abbildung 2.2.4.2 *cis-trans*-Isomerisierung von **7**, **8** und **9**

Die Fluorenylverbindung **10** läßt eine höhere Neigung zur Abgabe des Stützliganden erkennen und kann durch Temperaturerhöhung in die trimethylphosphanfreie Zweikern-Verbindung **11** überführt werden.

Zur weiteren Untersuchung der neuen Nickelmethylverbindungen wird überprüft, in wie weit die thermisch induzierte Dissoziation des Stützliganden in **7** und **8** einen präparativ gangbaren Syntheseweg zu den zu **11** analogen Zweikern-Verbindung darstellt.

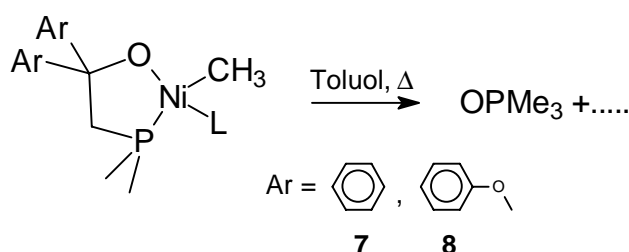
2.2.5 Solvensthermolyse von **7** und **8**

Die Toluollösungen der Methylnickelchelate **7** bzw. **8** werden unter den in Abschnitt 2.2.6 beschriebenen Bedingungen im statischen Vakuum mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt.

Nach der Reaktion wird eingeeengt, ohne aus den Lösungen ein Produkt zu erhalten. Nach Entfernen des Solvens kann bei beiden Experimenten Trimethylphosphanoxid durch Absublimieren nachgewiesen werden (IR).

Die Extraktion des Rückstandes mit Pentan liefert in beiden Fällen ein öliges Produkt, das im IR-Spektrum hauptsächlich die Banden von OPMe₃ zeigt und daher nicht näher untersucht wird.

Augenscheinlich hat unter den energischen Reaktionsbedingungen ein Abbau der Edukte stattgefunden, wie er schon früher³⁸ beschrieben wurde.



Gleichung 2.2.5.1

Thermolyse von **7** und **8**

• Fazit:

Die vorstehend beschriebene Methode führt also nicht zu den gewünschten Dinickel-Produkten, sondern es wird Phosphanoxid als ein Zersetzungsprodukt gebildet. Die hohe Reaktionstemperatur begünstigt offenbar die Zersetzung der Komplexe über bekannte Abbauege³⁸.

Berücksichtigt man die bei der *cisoid-transoid*-Isomerisierung auftretende Liganddynamik, sollte ein Abfangen des dissozierenden Phosphanliganden mit

Akzeptoren zur Synthese der ligandfreien Spezies in Betracht kommen. Zur Verifizierung dieser Arbeitshypothese scheint $(\eta^4\text{-}1;2:5;6\text{-Cyclooctadien})\text{bis}(\text{trimethylphosphan})\text{nickel}(0)^{45}$ als Trimethylphosphanakzeptor eine geeignete Wahl. Das als Reaktionsprodukt vorstellbare NiL_4^{46} lässt sich leicht mit Pentan abtrennen oder absublimieren.

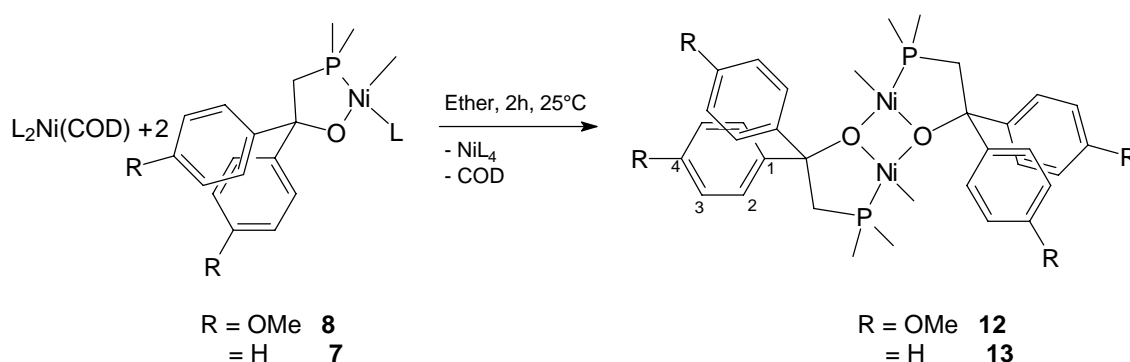
Zu diesem Zweck werden die Methylnickelkomplexe **7** und **8** in Ether mit $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$ umgesetzt.

2.2.6 *trans*-Di- $[\mu\text{-}(2\text{-dimethylphosphanyl-}1\text{-bis}(4\text{-methoxyphenyl})\text{ethanolato-[O,P]})\text{methylnickel(II)}]$ **12** und *trans*-Di- $[\mu\text{-}(2\text{-dimethylphosphanyl-}1\text{-bis}(\text{phenyl})\text{ethanolato-[O,P]})\text{methylnickel(II)}]$ **13**

Synthese und Eigenschaften

Bringt man die beiden Komponenten gemäß Gleichung 2.2.6.1 zur Reaktion, erkennt man bald eine Trübung der Reaktionsmischung. Beim Trocknen des Reaktionsproduktes im dyn.Vak sublimiert Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) ab und wird durch IR-Spektroskopie identifiziert.

Unter diesen Bedingungen gelingt die Isolierung der alkoxoverbrückten Dimeren **12** und **13** in guten Ausbeuten. An Luft halten sich die neuen Komplexverbindungen über 3 Stunden und schmelzen unter Argon um 200 °C. Eine Löslichkeit in Pentan, Ether oder Toluol ist nicht feststellbar, sogar THF oder Aceton lösen die orangegelben Kristalle schlecht. Leidlich konzentrierte Lösungen lassen sich mit Chloroform herstellen, allerdings findet bei 20°C innerhalb von 30 min eine Zersetzung statt, die sich durch Abscheidung eines weißen Niederschlags zu erkennen gibt.



Gleichung 2.2.6.1

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Das Infrarotspektrum zeigt sicher das Fehlen des Stützliganden Trimethylphosphan an. Die Absorption der OMe-Funktion in **12** ist deutlich ausgeprägt und tritt als zusätzliches intensives Signal bei 1252 cm^{-1} auf.

Im Protonenspektrum werden die Resonanzen der Nickel-Methylfunktion bei -2.25 ppm für **12** und -2.27 ppm für **13** je als scharfes Dublett mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von ca. 5.00 Hz registriert. Der Aromatenbereich zeigt die typischen AA'BB'-Signale eines para-disubstituierten Aromaten.

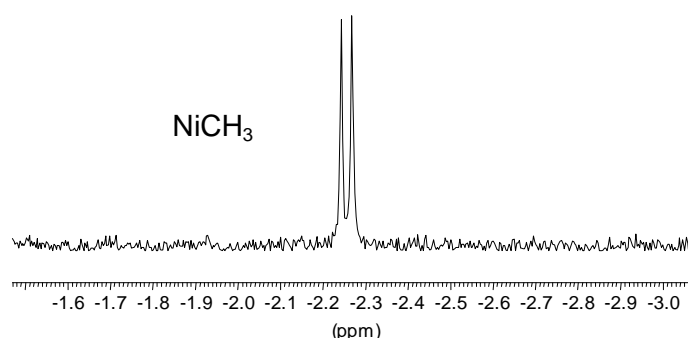


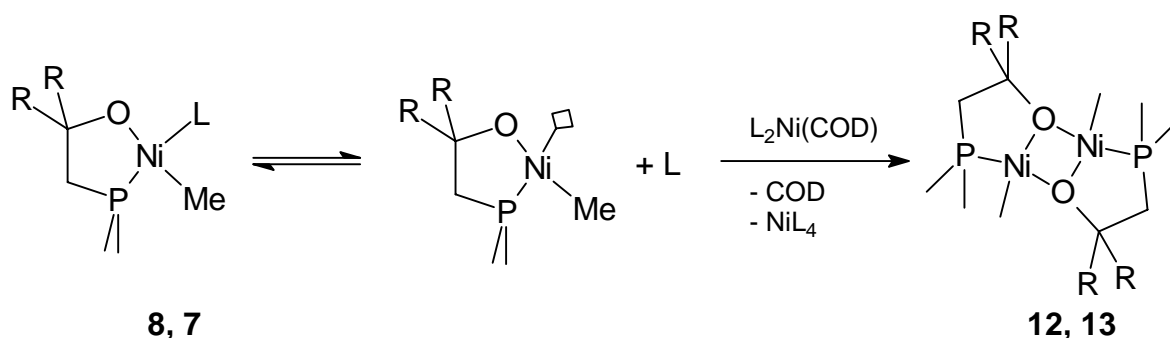
Abbildung 2.2.6.1 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **12**

Das ^{31}P -NMR-Experiment von **12** liefert nur eine Resonanz bei $\delta_{\text{P}} = 19\text{ ppm}$ respektive 20 ppm bei **13** als Singulett.

Betrachtet man die Ergebnisse der NMR-Messungen, kommt man zu den Strukturpostulaten.

Aus der bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gut erkennbaren Multiplizität der Resonanzen, die in den Nickedukten **7** und **8** nicht aufgelöst sind, kann auf eine große Rigidität des Moleküls oder eine symmetrische Anordnung der Liganden geschlossen werden. Die Signalintensitäten im ^1H -NMR ergeben ein Protonenverhältnis von Aromat zu Methylen -, Dimethylphosphanyl- bzw. Methylgruppe von 8:2:6:3 Protonen für **12**. Daraus ergibt sich eine vakante Koordinationsstelle. Analoge Ergebnisse erhält man für **13**. Die Reaktion der Cyclooctadienverbindung mit **8** und **7** wird durch die Dissoziation von Neutralligand eingeleitet. Die Komplexbildung des guten σ -Donors an den nullwertigen Olefinkomplex verschiebt das Gleichgewicht, und die reaktive Zwischenstufe stabilisiert sich durch Dimerisieren (Gleichung 2.2.6.2). Durch das Fehlen des Neutralliganden ist eine Assoziations/Dissoziation von Phosphorligand nicht mehr möglich. Die abgebildete dimere Struktur von **12** bietet dafür eine sinnvolle Erklärung.

Die Isolierung von **12** und **13** liefert ein weiteres Indiz für die Existenz des Gleichgewichtes zwischen den *cis/trans*-Methylnickel-[O,P]-chelate-Isomeren, wie es im vorstehenden Kapitel 2.2.2 formuliert wurde.



Gleichung 2.2.6.2

Einzelheiten über den molekularen Aufbau dieser Verbindungen liefert die Röntgenstrukturanalyse von **12**.

Röntgenstrukturanalyse von **12**

Für die Röntgenbeugung wird ein gelber Kristall mit den Kantenlängen 0.11 mm × 0.05 mm × 0.04 mm in einem Markröhrchen unter Argon versiegelt. Die Datensammlung erfolgte im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt. Die Lösung der Struktur gelingt im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (N° . 15) mit Hilfe von *Patterson* und *Fourier*-Methoden⁴⁷. Die Atome C, O, P und Ni wurden anisotrop verfeinert⁴⁷, die H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern fixiert. Genauere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung sowie Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind im Anhang aufgeführt. Es ergibt sich ein R_{obs} -Wert von 0.054, so daß auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wird.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C1-Ni1-P1	89.4(3)	P1-Ni1-O1	87.62(18)
C1-Ni1-O1a	101.0(3)	Ni1-O1-Ni1a	96.6(2)
C1-Ni1-O1	177.1(3)	O1a-Ni1-P1	169.5(2)
O1-Ni1-O1a	82.0(3)	C18-O1-Ni1	120.2(5)

Tabelle 2.2.6-1

Ausgewählte Bindungswinkel von **12**

Atom	[pm]	Atom	[pm]
Ni1 - P1	206.3(3)	Ni1 - C1	192.8(9)
Ni1 - O1	198.4(6)	O1 - C18	143.6(10)
Ni1 - O1a	195.3(6)	P1 - C4	182.0(9)
Ni1 - Ni1a	293.9	P1 - C3	180.1(0)

Tabelle 2.2.6-2

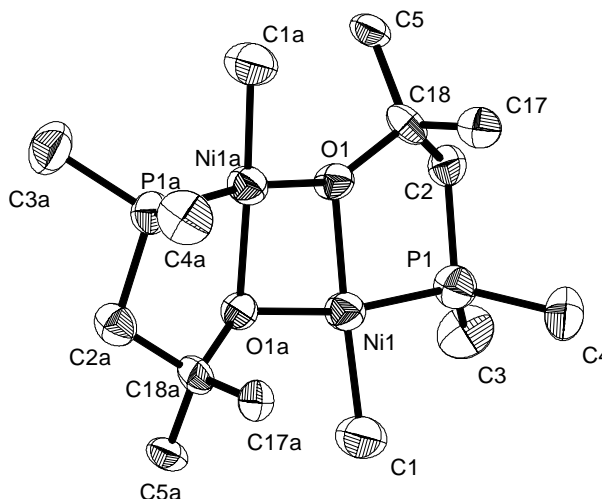
Ausgewählte Bindungslängen von **12**

Abbildung 2.2.6.2

reduzierte Ansicht von **12** (30%-Ellipsoide)

Strukturbeschreibung

Erstmals gelingt hier der strukturelle Beweis einer dimeren alkoxyverbrückten [O,P]-Metylnickelchelateverbindung. Wie aus den vorliegenden spektroskopischen Daten bereits abgeleitet, erkennt man als zentrales Strukturelement die über die Sauerstoffatome O1 und O1a μ^2 -verbrückten dimeren Einheiten des Moleküls. Zur besseren Übersicht sind die Methoxyphenylgruppen mit C5, C17, C5a und C17a nur angedeutet und die Wasserstoffatome weggelassen.

Die Metallatome Ni1 und Ni1a sind verzerrt planar-quadratisch von einem Chelatsauerstoffatom und dem Alkoholat-Sauerstoff des zweiten Molekülfragments sowie einer Methylgruppe und dem Chelatphosphor umgeben.

Der Chelatfünfring weist eine deutliche Abweichung von der Planarität auf. Die Winkelsumme von 522.57° liegt erheblich unter dem Idealwert von 540° und ist auf die Flexibilität des Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen. Der Beißwinkel P1-Ni1-O1 wird mit $87.62(18)^\circ$ gefunden und zeigt keine Auffälligkeiten.

Der Winkel P1-Ni1-C1 weist mit $89.4(3)^\circ$ nahezu den Idealwert auf. Stärker aufgeweitet ist der Bindungswinkel C1-Ni1-O1a mit $101.0(3)^\circ$. Die Abweichung um

mehr als 10° vom rechten Winkel kann auf die sterischen Wechselwirkungen des Methylrestes in C1 mit den Phenylgruppen der benachbarten Ph_2 -Einheit erklärt werden.

Die Bindungslängen Ni1-O1 und Ni-P1 liegen mit 198.4(6) pm respektive 206.3(3) pm bei literaturbekannten Werten⁴⁸. Der Abstand des Metalls zu dem Brückenatom O1a ist mit 195.3(6) pm kürzer als der vergleichbare Wert von Ni1-O1, was der erwarteten Abstufung der *trans*-Einflüsse von P- und C-Donoratomen entspricht

Entlang der Verbindungsachse O1-O1a sind die beiden Fragmente ähnlich dem Cyclobutanmolekül um 12.86° abgewinkelt. Man erkennt dies wiederum an der Winkelsumme um die Sauerstoffatome. Der Idealwert beträgt 360° ⁴⁹, und im vorliegenden Fall findet man 351.90° . Der Abstand zwischen den beiden Metallzentren ist mit 293.9(0) pm eindeutig nichtbindend.

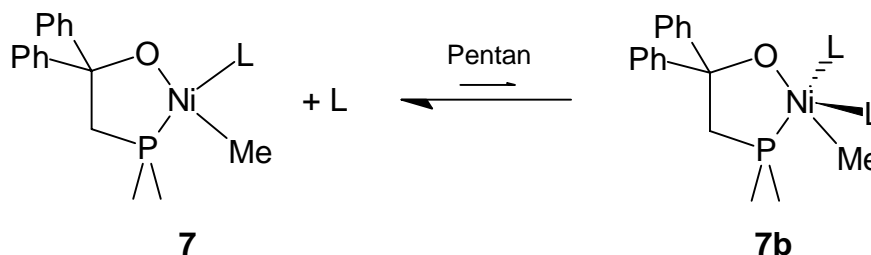
Es ergibt sich bedingt durch die strukturelle Vorgabe des Phosphanylenanthanolatchelaten eine *transoid*-Anordnung der Liganden. Die gut aufgelösten NMR-Signalstrukturen zeigen, daß Dissoziationsvorgänge im Molekül nicht aktiviert sind.

2.2.7 Umsetzung von **7** mit Trimethylphosphan

In Kapitel 2.2.2 konnte die Assoziation eines zweiten Neutralliganden spektroskopisch nachgewiesen werden. Der nun noch zu klärenden Frage, ob die Zugabe von Trimethylphosphan zu Lösungen von **7** und **8** einen präparativen Zugang für die Bistrimethylphosphankomplexe **7b** und **8b** darstellt, wird im Folgenden nachgegangen.

Zunächst wird zu einer Pentanlösung des Methylnickelkomplexes **7** ein Überschuß Trimethylphosphan kondensiert.

Nach einer Reaktionszeit von 12 h ist keine merkliche Farbänderung der gelben Lösung festzustellen, und man erhält auch bei vorsichtiger Aufarbeitung die gelben Kristalle von **7**, die IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

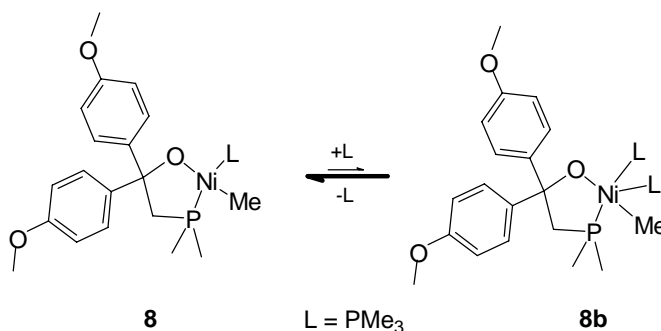


Gleichung 2.2.7.1

Offensichtlich gelingt es nicht, die Koordinationszahl 5 des Metallzentrums stabil zu halten. Die Gründe hierfür sind in der ungünstigen Gleichgewichtslage und in der Löslichkeit der beteiligten Nickelkomplexe zu suchen.

2.2.8 Umsetzung von **8** mit Trimethylphosphan

Bringt man **8** in Pentan mit Trimethylphosphan in Kontakt, beobachtet man eine Farbveränderung der gelben Lösung nach Orange. Die Reaktionslösung wird filtriert, und beim Abkühlen bilden sich orangegelbe Kristalle. Die spektroskopischen Untersuchungen ergeben, daß es sich bei dem Produkt auch hier nicht um die Bistrimethylphosphanspezies **8b** handelt. Als einziges Produkt wird **8** zurückerhalten.



Gleichung 2.2.8.1

Dennoch scheint in Lösung ein Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht des zusätzlichen Liganden vorzuliegen, wie aus NMR-Untersuchungen an **7** erwartet werden kann. Wahrscheinlich ist auch hier, wie im Versuch 2.2.3 angedeutet, eine Kristallisation des fünffach koordinierten Komplexes wegen der höheren Löslichkeit in Pentan nicht möglich. Versucht man, das Reaktionsprodukt **8b** durch Entfernen des Solvens zu isolieren, kann im abkondensierten Lösemittel die zugegebene Menge Trimethylphosphan mittels Iodmethan als

Tetramethylphosphoniumiodid ausgefällt werden. Dieser Befund spricht ebenfalls für ein Gleichgewicht $8 \leftrightarrow 8b$ in Gegenwart des Phosphanliganden.

• **Fazit:**

Aus Pentanlösungen der Methylnickel-[O,P]-Chelatkomplexe **7** und **8** lassen sich in Gegenwart von überschüssigem Stützligand keine pentakoordinierten Derivate isolieren. Beim Wechsel zu Solventien größerer Polarität kann am Beispiel von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P]-methyltrimethylphosphan-nickel(II) **8** in Acetonitril eine teilweise Reduktion zu Nickel(0)-Verbindungen beobachtet werden. Die Isolierung eines trimethylphosphanreichen Nickelchelatekomplexes **8b** gelingt unter den angegebenen Bedingungen mit CH_3CN als Lösemittel ebenfalls nicht.

2.2.9 **Reaktion von $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ mit **4** und **6****

Zur Klärung des Einflusses der Substitution an C1 der Chelatliganden auf das Koordinations- und Reaktionsverhalten sollte eine sukzessive Reduzierung sterischer Belastung durch Einführen von Resten mit geringerer Raumerfüllung untersucht werden.

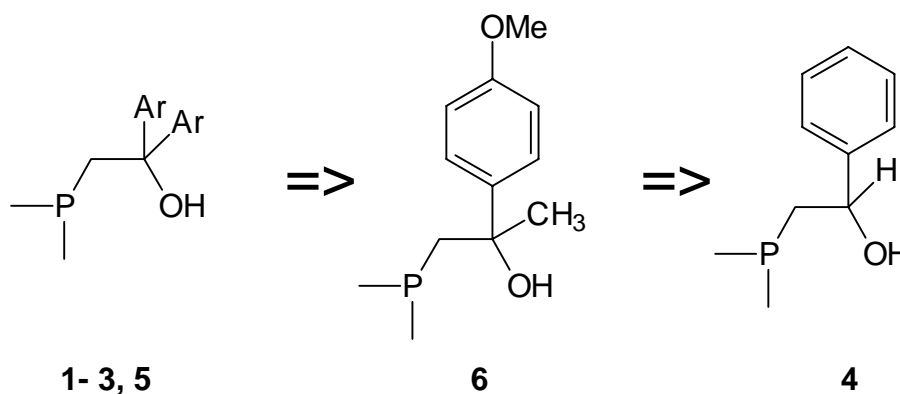


Abbildung 2.2.9.1

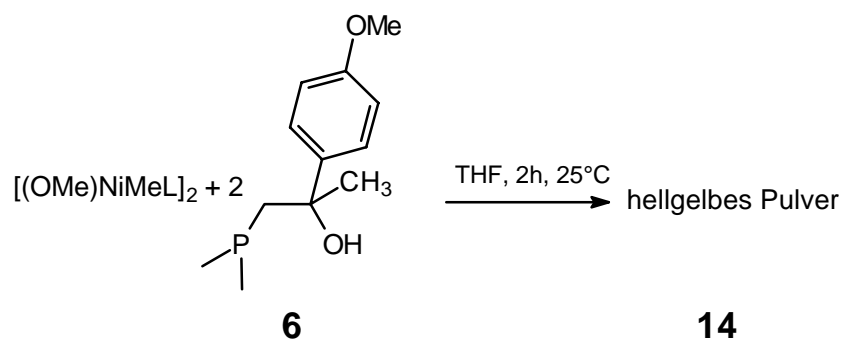
Abbau sterischer Belastung

Die neuen Ligandvorstufen **4** und **6** fallen bei der Synthese als Racemate an. Eine Racemattrennung wird aus präparativen Gründen nicht durchgeführt.

2.2.10 Reaktion von **6** mit $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$

Synthese und Eigenschaften

Die Umsetzung wird analog Kapitel 2.2.2 in THF durchgeführt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten kann mit Pentan ein gelboranges Öl extrahiert werden. Im abkondensierten Solvens lassen sich 0.7 Äquivalente Trimethylphosphan nachweisen. Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Ether bei tiefer Temperatur liefert dann ein hellgelbes mikrokristallines Pulver vom Schmelzpunkt 189 - 193 °C.



Gleichung 2.2.10.1

Die Verbindung **14** erweist sich als wenig luftstabil. Die Löslichkeit in Pentan ist gering, gut dagegen in Ethern und Aceton sowie Toluol.

Spektroskopische Untersuchung

Im Infrarotspektrum fällt sofort die Abwesenheit der starken Trimethylphosphanabsorptionen auf. Eine sehr intensive Bande bei 1255 cm^{-1} wird dem OMe-Substituenten zugeordnet. Weiter können die Signale des aromatischen Systems gefunden werden.

Das Protonenresonanzexperiment macht deutlich, daß die Reaktion einen anderen Verlauf genommen hat als aus den Untersuchungen in den Abschnitten 2.2.2 bis 2.2.4 erwartet werden konnte.

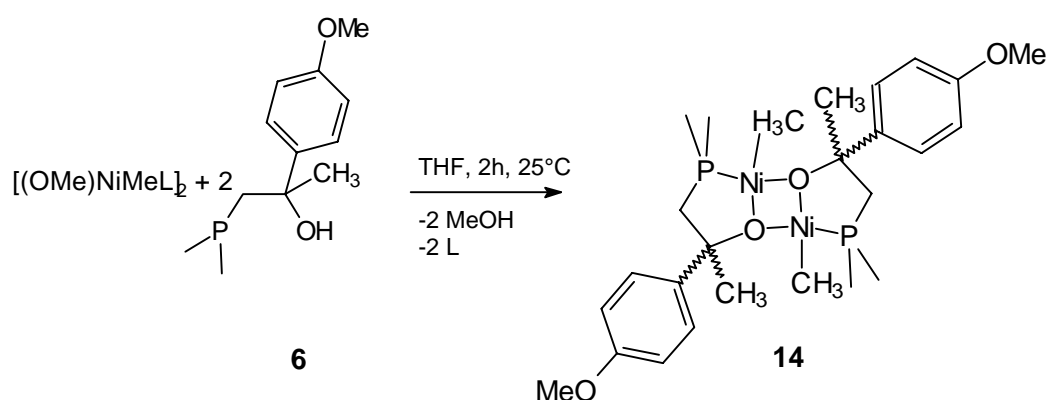
Aufgrund der Chiralität des eingesetzten Alkohols **6** wird jedes Signal doppelt beobachtet (vgl. 3.4.7).

Die Resonanzen bei -1.74 ppm und -1.69 ppm können zwanglos der Ni-Methylfunktion zugeschrieben werden. Die Dubletts weisen Intensitäten von 1:1 auf. Ebenso detektiert man im Bereich von 0.59 ppm bis 1.10 ppm vier Dubletts

von gleicher Intensität entsprechend den PCH₃-Gruppen. Daneben erkennt man die Methyl- und Methoxogruppe anhand je zweier Singulets um 1.55 ppm bzw. bei 3.78 und 3.82 ppm. Im Bereich der Aromatensignale tritt ebenfalls jede Resonanz des AA'BB'-Spinsystems doppelt auf.

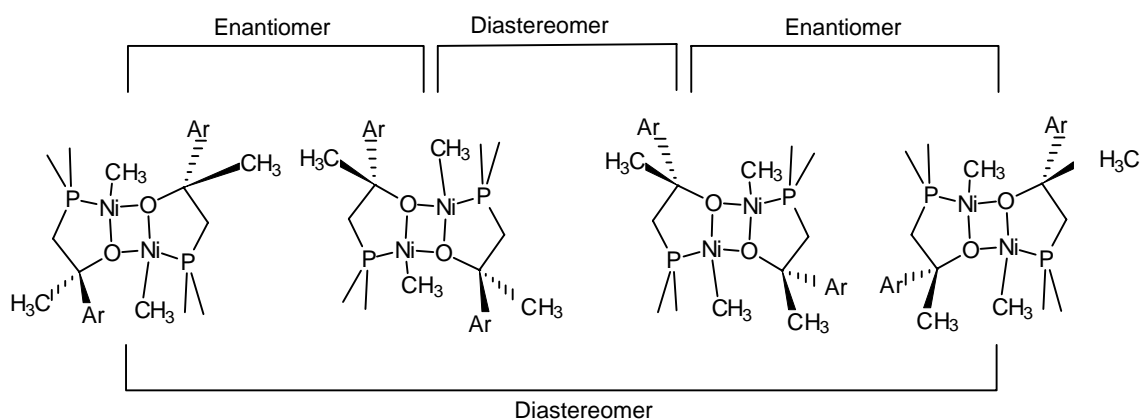
Analog gestaltet sich das ³¹P-NMR-Spektrum. Der Doppelpeak des Chelatphosphors liegt bei 20.01 ppm bzw. 20.07 ppm.

Aus den vorliegenden experimentellen Daten läßt sich ableiten, daß die hier durchgeführte Umsetzung glatt zu dem trimethylphosphanfreien dimeren Komplex **14** führt.



Gleichung 2.2.10.2

Aus den NMR-Untersuchungen läßt sich das neue Produkt **14** als racemische Mischung erkennen.

Abbildung 2.2.10.1 Stereochemie von **14**

In achiraler Umgebung lassen sich nur die beiden Diastereomeren unterscheiden, eine Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Formen muß offenbleiben.

Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung des Produktes **14**.

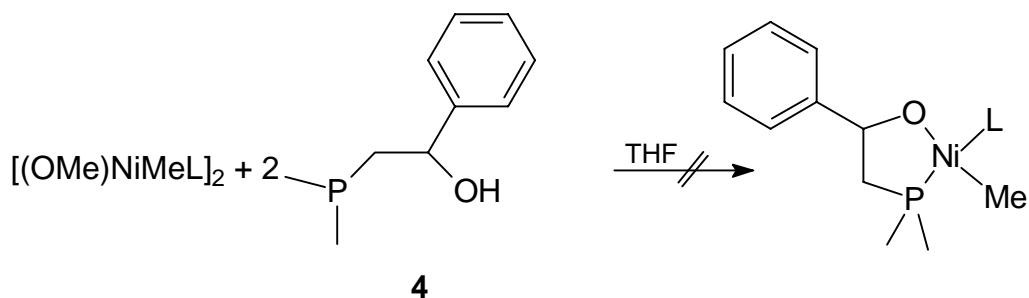
Offenbar bewirkt das neue Substitutionsmuster eine höhere Dimerisierungstendenz verglichen mit den diarylsubstituierten Derivaten. Dazu sollten in erster Linie sterische Faktoren eine Rolle spielen. Der geringe Raumbedarf der Methylgruppe sollte eine Aggregation zu dimeren Einheiten begünstigen. Wahrscheinlich wird daher zunächst die trimethylphosphanhaltige Nickelspezies gebildet, die nach Dissoziation des Phosphans zum Dimeren **14** abreagiert.

2.2.11 Syntheseversuch von (2-Dimethylphosphanyl-1-phenylethanolato-[O,P])-methyl(trimethylphosphan)nickel(II)

Eine weitere Verringerung des sterischen Anspruchs des Chelatliganden bringt der Einsatz von 2-Dimethylphosphanyl-1-phenylethanol **4**. Bedingt durch noch geringeren Raumanspruch kann hier ebenfalls die Bildung des zu **14** analogen Dimeren erwartet werden.

Synthese und Eigenschaften

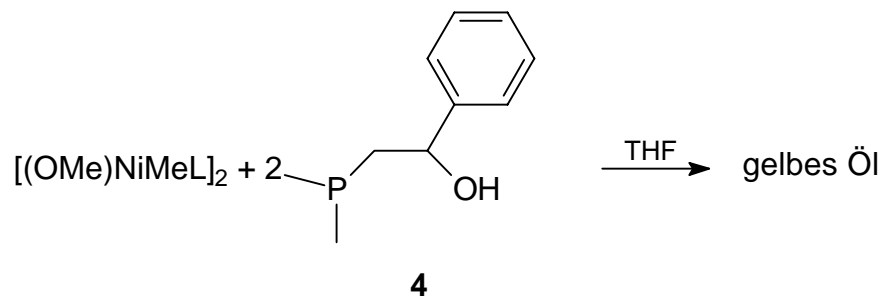
Unter sonst gleichen Bedingungen wird der Alkohol **4** mit dem Nickedukt umgesetzt.



Gleichung 2.2.11.1

Das Einsetzen der Reaktion ist am Farbumschlag der Mischung von braun nach orangerot deutlich zu erkennen.

Aus den Pentan- oder Etherextrakten kann ein hellgelbes Öl isoliert werden, welches eine Mischung aus OPMe_3 und weiteren nicht identifizierbaren Reaktionsprodukten darstellt. Alle Versuche, die gewünschte Verbindung zu erhalten, schlugen fehl.

Gleichung 2.2.11.2 Umsetzung mit **4**

Die Identifizierung von Trimethylphosphanoxid im Reaktionsprodukt legt hier eine Fragmentierung des Chelatliganden nahe.

Trotz allem erscheint die Bildung einer Chelatverbindung wie in Gleichung 2.2.11.1 postuliert im Bereich des Möglichen, welche aber unter den dargestellten Bedingungen nicht isolierbar ist. Die Anwesenheit eines α -H-Atoms am Chelatgerüst ermöglicht eine rasche Hydrideliminierung³⁸ unter Reduktion des Metallzentrums und Bildung von Phosphanoxid.

• **Fazit:**

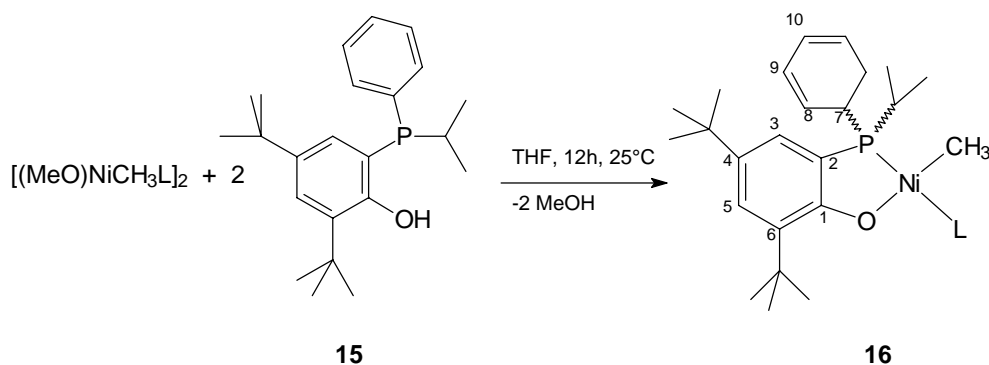
Durch die Einführung der Methylgruppe in **6** wird die Raumerfüllung des neuen Chelatsystems reduziert. Der Einfluß dieser Transformation spiegelt sich in der Isolierung des phosphanfreien Dimers **14** wieder. Offenbar ist die Dimerenbildung aus **7**, **8** und **9** durch die Arylreste gehindert und läßt sich erst durch Abfangen des Stützliganden mit geeigneten Akzeptoren erzwingen. Ordnet man die Komplexe **7**, **8**, **9**, **10** und **14** nach steigender Dimerisierungstendenz, nimmt **10** eine Mittelstellung zwischen den Methylaryl- **14** und dem Bisarylderivaten ein. Die Anwesenheit eines β -Wasserstoffatoms in **4** eröffnet den Weg einer Hydrideliminierung in einem homologen Nickelkomplex, der nicht nachgewiesen werden kann.

2.2.12 4,6-Di-*tert.*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **16**

Die Abstraktion des Stützliganden in **7** und **8** sowie die Darstellung von **14** legen nahe, daß dieses Reaktionsmuster auch auf die Phosphanylphenolatomethyl-nickel(II)-Verbindungen anwendbar sein sollte.

Synthese und Eigenschaften

Die Darstellung erfolgt in bekannter Weise aus $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ und dem neuen Phosphanylphenol 4,6-Di-*tert.*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenol **15**. (vgl. Abschnitt 3.4.9) im Molverhältnis 1:2 in THF.



Gleichung 2.2.12.1

Synthese von **16**

Die Extraktion des Reaktionsproduktes mit Pentan macht die neue Komplexverbindung **16** in guten Ausbeuten erhältlich.

Die Substanz löst sich hervorragend in allen gängigen Solventien. Eine Kristallisation mit geringstem Verlust gelingt aus Pentan. Unter Argon zersetzt sich der Komplex bei 88 - 90 °C.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Man erkennt im IR-Spektrum sofort die Anwesenheit von Trimethylphosphan an der intensiven ν_1 -Absorption bei 953 cm^{-1} und das Fehlen der OH-Valenzschwingung. In dem bandenreichen Spektrum lassen sich noch die Schwingungen des aromatischen Systems zweifelsfrei zuordnen..

Der Methyligand am Nickel gibt sich im $^1\text{H-NMR}$ bei -0.93 ppm als Dublett von 1.8 Hz zu erkennen. Die CH_3 -Resonanzen der *tert*-Butylgruppen fallen mit denen des Isopropylrestes zusammen, während das Isopropyl-H bei $2.61 - 2.72\text{ ppm}$ als Multiplett erscheint. Im Bereich aromatischer Protonen finden sich die Signale des Phenolat- und Phenylrestes.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** werden alle erwarteten Signale detektiert.

Die Phosphorresonanz zeigt schon bei 20 °C zwei gut aufgelöste Dubletts mit einer Kopplung von 309 Hz bei -8 ppm für koordiniertes Trimethylphosphan und bei 40 ppm das Signal des Chelatphosphors als die Hauptsignale des *transoid*-Isomeren. Daneben können die Resonanzen geringer Intensität bei 0.27 ppm und bei 40.45 ppm mit einer Aufspaltung von je 24 Hz der *cisoid*-Form zugeordnet werden.

Alle Resonanzexperimente zeigen die Koordination des Phosphanylphenolatoliganden deutlich an. Vergleicht man die chemische Verschiebung des Phosphanylphenolatphosphors mit der im komplexen Produkt, so wird eine Änderung der Resonanzlage von $\Delta\delta = 73$ Hz beobachtet. Wie in den Experimenten mit den Phosphanylethanolatverbindungen kann auch bei diesem neuen Nickelphenolat eine *cis/trans*-Isomerie anhand der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Auffällig ist die schon bei 20 °C gut aufgelöste Kopplung der beiden Phosphorresonanzen.

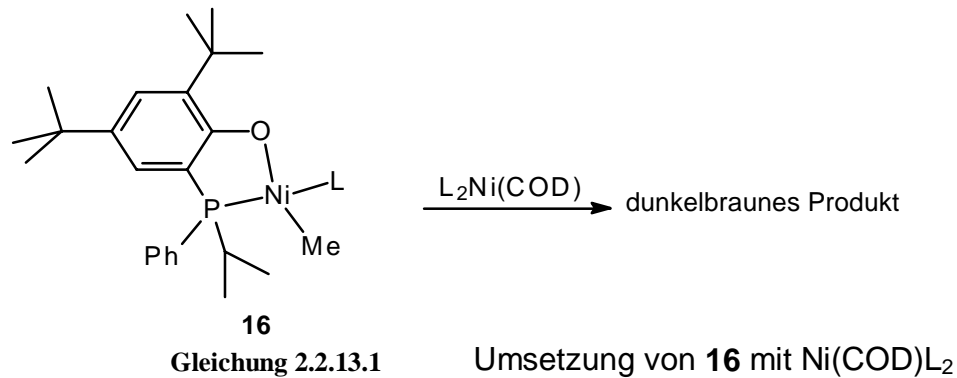
Nun sollte die Umsetzung mit dem bewährten Trimethylphosphanakzeptor $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$ (vgl. Kapitel 2.2.6) das entsprechende ligandfreie Produkt generieren.

2.2.13 Umsetzung von **16** mit $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$

Zu diesem Zweck wird **16** in Pentan mit dem Nickel(0)-Komplex zur Reaktion gebracht.

Eine Reaktion lässt sich durch einen allmählichen Farbumschlag der Mischung nach dunkelbraun erkennen. Nach 12 Stunden scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab, das durch Dekantieren isoliert wird und sich in keinem gängigen Lösungsmittel mehr löst. Eine eingehende Charakterisierung erscheint daher wenig aussichtsreich.

Aus der nahezu schwarzen Mutterlauge kann auch nach längerer Kristallisationsdauer kein Feststoff isoliert werden. Das IR-Spektrum gibt Hinweise auf eine teilweise Zersetzung, da bei 1161 cm^{-1} eine breite intensive Bande auftritt, die im typischen Absorptionsbereich von Trimethylphosphanoxid liegt.



Überlegungen zur erwarteten Struktur des Reaktionsproduktes machen offenbar die Bildung einer dimeren Spezies auf Grund der großen räumlichen Ausdehnung der zum Phenolatosauerstoff ortho-ständigen *tert.*-Butylgruppe unmöglich.

• **Fazit:**

Die Synthese des Methylnickelkomplexes **16** gelingt in guten Ausbeuten. Die Umsetzung von **16** mit dem Phosphanakzeptor führt nicht zu einer Isolierung des zu **13** und **14** analogen Dimeren.

Als Ursache dafür kommt eine zum Brückensauerstoffatom benachbarte sperrige Substitution in Betracht. Diese könnte eine Aggregation der zunächst gebildeten Komplexfragmente verhindern und einen Abbau der Koordinationsverbindung **16** zu unbekanntem Reaktionsprodukten induzieren.

2.2.14 Katalyseexperimente

Die bisher neu vorgestellten Methyl-[O,P]-Chelatnickelkomplexe **7** - **16** zeigen alle relevanten Merkmale, die für SHOP-Aktivität gefordert werden.

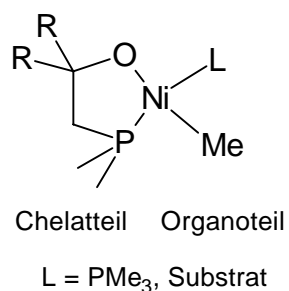


Abbildung 2.2.14.1 Charakteristika eines SHOP-Katalysators

Es liegt daher nahe, diese Verbindungen auf ihre Aktivität als Oligo- bzw. -Polymerisation von Ethen zu überprüfen.

Die Versuche Nr. 1, 4, und 5 wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Heinicke* an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität in Greifswald durchgeführt. Dazu wurde das Substrat bis zum gewünschten Druck aufgepresst und der Reaktor verschlossen. Die Reaktion konnte am Druckabfall verfolgt werden. Die Untersuchungen Nr.2 und Nr.3 fanden am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt in der Gruppe von *Prof. Luft* statt und wurden unter einem konstanten Ethen-Druck mit kontinuierlicher Gasnachführung durchgeführt.

Die eingesetzten Methylnickelkomplexe fungieren als Einkomponenten-Katalysatoren. Eine Aktivierung erfolgt mittels Ethen, dem eigentlichen Substrat.

Test	Komplex	Temp. [°C]	Druck [bar]	TON [mol/mol]	Produkt
1	7	100	50	294	LDPE
2	8	70	70	398	LDPE
3	9	70	70	-	-
4	10	80	50	-	-
5	16	80	40	257	Olig.

Tabelle 2.2.14-1

Katalyseversuche

Wie der Tabelle 2.2.14-1 zu entnehmen ist, produzieren die Phosphanylethanolatkomplexe **7** und **8** LDPE, während das Phosphanylphenolat **16** C₄-C₂₄ Oligomere mit 99% α - Olefinanteil liefert.

Interessanter Weise zeigen die Phosphanylethanolatverbindungen eine mit dem Phosphanylphenolatkomplex **16** vergleichbare Aktivität. Dies überrascht, da die P-alkylsubstituierten Phosphanylphenolate zu den hochaktiven Vertretern dieser Verbindungsklasse mit einigen Tausend mol/mol TON gehören⁴⁰. Mit einer "turn over number" von einigen Hundert mol Katalysator/mol Ethen bewegen sich die Phosphanylethanolat-Katalysatoren im Bereich der wenig aktiven Katalysatoren⁵⁰. Eine Erklärung für die geringe Leistungsfähigkeit der aliphatischen [O,P]- Spezies **7** - **9** läßt sich mit der festgestellten Tendenz zur reduktiven Hydrid-Eliminierung bzw. Dimerisierung finden.

Über eine plausible Begründung für die Inaktivität der Metallkomplexe **9** und **10** kann an dieser Stelle nur spekuliert werden.

2.3 Reaktionen des Nickelethanolato-[O,P]-methyltrimethylphosphan-Systems

Die Untersuchungen zur Dimerenbildung sowie die Umsetzungen mit Trimethylphosphan belegen eine weitgehende Ähnlichkeit der Komplexverbindungen **7** - **9**. Die Übereinstimmung findet sich auch in den spektroskopischen Charakterisierungen.

Um das chemische Verhalten der neuen Komplexverbindungen näher zu beleuchten und die charakteristischen Reaktionsweisen zu untersuchen, wird exemplarisch 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **8** für die folgenden Experimente eingesetzt. Dieses wurde wegen seiner guten Kristallisationstendenz und der leichten Identifizierung des Methoxyphenylsubstitutionsmusters durch IR- und NMR-Spektroskopie ausgewählt.

2.3.1 Umsetzung von **8 mit Cyclopenten**

Der eingesetzte Nicklekomplex **8** zeigt, wie aus den Katalyseversuchen hervorgeht, seine Eignung zur Polymerisation von Ethen. Somit sollte eine Reaktion mit anderen Olefinen zu erwarten sein.

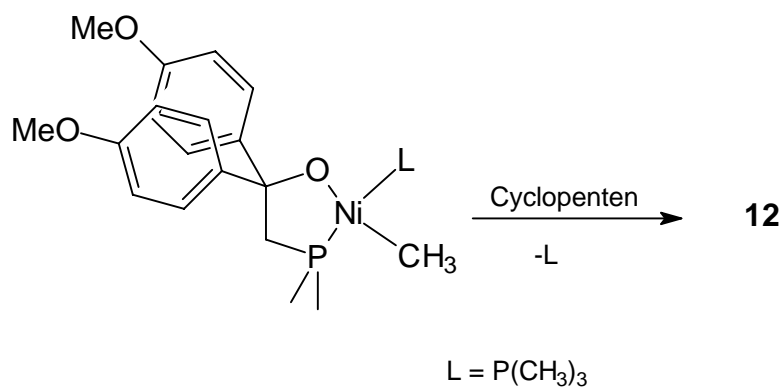
Zur experimentellen Überprüfung dieser Annahme wird der Methylnickelkomplex **8** mit einem Überschuß an Cyclopenten behandelt. Aus der Lösung von **8** in Cyclopenten erhält man ein schwer lösliches Reaktionsprodukt, das in Form kleiner gelber Kristalle anfällt.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Die Aufnahme des Infrarotspektrums macht bereits deutlich, daß die Substanz kein Trimethylphosphan enthält. Weiterhin fällt die starke Absorption bei 1250 cm^{-1} auf, die der Methoxogruppierung zugeordnet wird und im Rahmen der

Meßgenauigkeit bei identischer Wellenzahl wie im bereits vorgestellten Dimer **12** liegt.

Eine eingehende Charakterisierung des Produktes mittels NMR-Spektroskopie zeigt die Identität mit **12**.



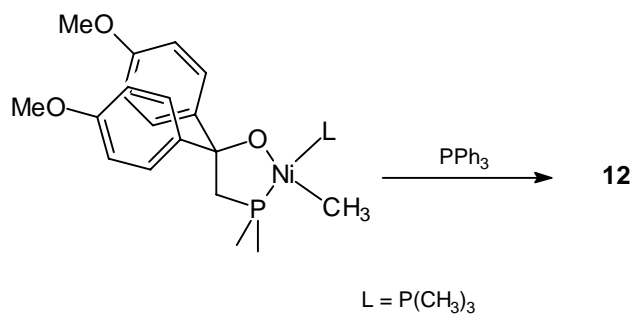
Gleichung 2.3.1.1

An dieser Stelle sei nur die Phosphorresonanz aufgeführt, die im üblichen Meßbereich nur ein Signal bei 19 ppm zeigt.

2.3.2 Umsetzung von **8** mit Triphenylphosphan

Die im Vergleich zu Cyclopenten und Trimethylphosphan besseren π -Akzeptoreigenschaften von Triphenylphosphan könnten eine Anlagerung dieses Neutramoleküls an das Zentralmetall erleichtern, wenn nicht der größere Raumbedarf limitierend ist. Dazu wird **8** mit dem Phosphan in Ether zur Reaktion gebracht.

Man erhält als Reaktionsprodukt orangegelbe schlecht lösliche Mikrokristalle, welche sich NMR- und IR-spektroskopisch wiederum als das bereits vorgestellte Dimere **12** zu erkennen geben.



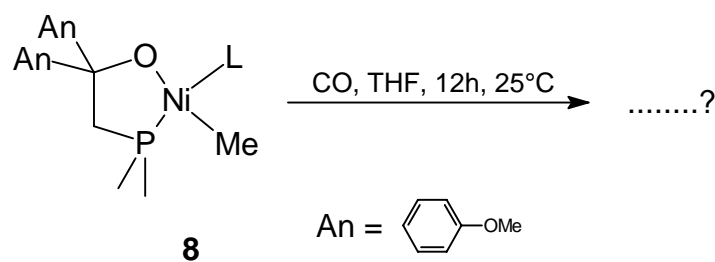
Gleichung 2.3.2.1 Reaktion von **8** mit Triphenylphosphan

2.3.3 Umsetzung von **8** mit Kohlenmonoxid

Reaktionen mit dem π -Akzeptor Kohlenmonoxid führen in vielen Nickelkomplexen zu einem Austausch von Neutralliganden²⁴. Weiterhin muß mit einer Insertion in die Ni-C-Bindung der Methylnickelgruppe⁵¹ von **8** gerechnet werden.

Läßt man **8**, gelöst in THF, unter 1 Atmosphäre CO reagieren, beobachtet man eine Farbaufhellung der gelbbraunen Reaktionsmischung.

Nach Aufarbeitung erhält man ein gelbes Öl, das laut IR-Spektrum kein [O,P]-Chelatsystem mehr enthält. Offenbar hat ein Abbau des Eduktes **8** stattgefunden. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylabsorption bei 2008, 1993 und 1933 cm^{-1} zwei Banden sowie weitere intensive Banden, die nicht zugeordnet werden können.



Gleichung 2.3.3.1

Ein möglicher Reaktionsweg ist über den erwähnten Einschub des Carbonylliganden in die Methylnickelbindung⁵² vorstellbar. Die anschließende reduktive Eliminierung eines Essigsäureesters könnte dann die Zersetzungsprodukte liefern.

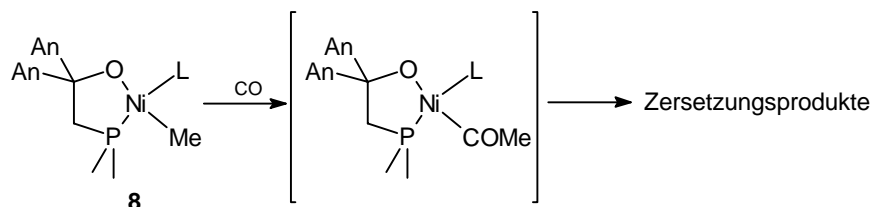


Abbildung 2.3.3.1 möglicher Reaktionsverlauf

• Fazit:

Versucht man mit Cyclopenten oder Triphenylphosphan einen Austausch oder die zusätzliche Koordination eines Liganden zu erreichen, reagiert die Komplexverbindung **8** zum stützligandfreien Dimeren **12** ab. Wird Trimethylphosphan aus dem Dissoziationsgleichgewicht abgefangen, könnte eine Adduktbildung mit dem Olefin zum Zuge kommen. Eine Verbindungsbildung mit Cyclopenten kann aber nicht nachgewiesen werden.

Besser vorstellbar ist eine Konkurrenz des Cyclopentens mit dem Phosphan um die intermediär auftretende freie Koordinationsstelle am Metall, die unter den beschriebene Bedingungen eines großen Olefinüberschusses zu Gunsten des Olefins ausfällt. Der schlechtere Stützligand Cyclopenten dissoziiert erneut, und das 14 Elektronen-Fragment stabilisiert sich durch Dimerisieren. Das so gebildete **12** kristallisiert aus und verschiebt das vorliegende Gleichgewicht auf die Seite des gefundenen Produktes.

Die Interaktion von Triphenylphosphan beruht möglicherweise auf sterischen Wechselwirkungen mit den Anisylresten am Chelatgerüst, die keine stabile Koordination erlauben.

Mit Kohlenmonoxid findet ein Abbau des Chelatliganden in **8** zu unbekanntem Produkten statt.

2.3.4 Umsetzung von 8 mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)

Eine Spezies mit zwei koordinierten Neutralliganden lässt sich durch Zugabe von nicht chelatisierenden Phosphanen nicht erreichen. Der Chelateffekt des DPPE-Moleküls könnte eine Koordination von zwei Phosphorzentren erzwingen und wird im folgenden untersucht.

Weiterhin liegt ein Abbau des komplexen Eduktes **8** zu niedervalenten Nickelverbindungen im Bereich des Möglichen, wie dies schon bei der Umsetzung mit Trimethylphosphan beschrieben wurde.

Beim Vereinigen von Lösungen der beiden Komponenten bei Raumtemperatur kann man einen Farbumschlag nach orange beobachten.

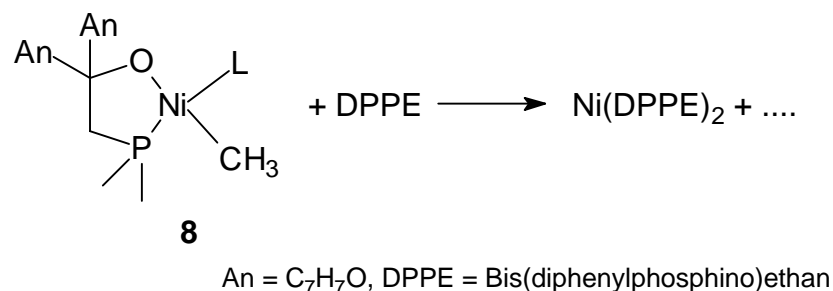
Die fraktionierte Kristallisation liefert dann ein orangerotes Produkt in Ausbeuten von 30%. Das Edukt kann aus einer zweiten Fraktion kristallisiert werden und man isoliert den eingesetzten Methylnickelkomplex **8** mit 19% Ausbeute als hellgelbe Kristallaggregate.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussionen

Wie erwartet findet man im IR-Spektrum des zuerst erhaltenen orangeroten Produktes kein koordiniertes Trimethylphosphan. Allerdings ist auch die für das [O,P]- Chelatgerüst charakteristische Bande der OMe-Funktion um 1250cm^{-1} nicht mehr vorhanden. Dies läßt den Schluß zu, daß auch hier die Phosphanylethanolatostruktur einem Abbau unterlegen ist. Anhand der typischen Absorptionen aromatischer Systeme kann man erwarten, daß als neue Liganden die chelatisierend wirkenden DPPE-Gruppen am Nickel koordiniert sind.

Die Phosphorresonanz zeigt im üblichen Meßbereich nur ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 50$ ppm als Singulett, das den Chelatphosphoratomen im Nickel(0)-Komplex zugeordnet wird.

Multiplettsignale bei $\delta_{\text{H}} = 2.1$ ppm sowie im Aromatenbereich des Protonen-NMR-Spektrums mit einem Intensitätsverhältnis von 4:20 zeigen das erwartete Bandenmuster für bekannten den Bis(DPPE)-Komplex⁵².



Gleichung 2.3.4.1

Reaktion mit DPPE

• Fazit:

Wie aus dem Versuchsergebnis abzuleiten, findet hier keine Ligandsubstitution im erhofften Sinne statt. Die Isolierung von Ni(DPPE)₂ zeigt vielmehr die starke Tendenz der [O,P]-Methylnickelverbindung **8**, in Gegenwart zusätzlicher Phosphorliganden unter reduktiver Eliminierung zu niedervalenten Nickelspezies abzureagieren. Der ausgeprägte Chelateffekt des Phosphordonors DPPE bedingt so die Ausbildung des gefundenen Bis-DPPE-Komplexes.

Wie schon in Abschnitt 2.2.7 dargelegt, erfolgt auch hier der Abbau aus den dort erwähnten Gründen nicht vollständig, sodaß das nicht umgesetzte Edukt wieder erhalten werden kann.

2.4 Versuch zur Aktivierung der Nickel-Methylfunktion

2.4.1 Reaktion von **8** mit Aldehyden

Kürzlich ist die Darstellung von Organo-Nickel(IV)-Verbindungen durch Oxidation von trimethylphosphan-gestützten Acylnickelkomplexen gelungen.



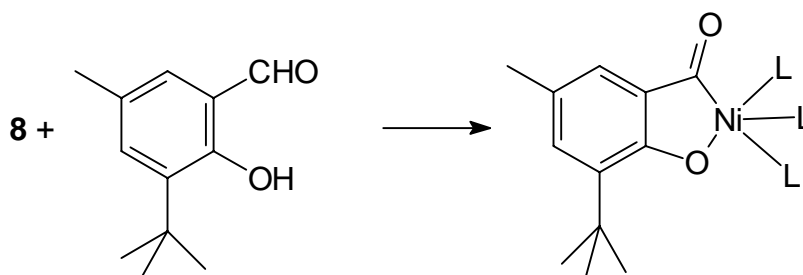
Abbildung 2.4.1.1 Acylnickel(IV)- Komplexe

Es finden sich sowohl aromatische⁵³ als auch aliphatische⁵⁴ Chelatliganden in diesen Komplexsystemen. Aus den vorliegenden Literaturdaten⁵⁵ erscheint die Acylnickelfunktion als essentieller Bestandteil für die Stabilisierung von Methylverbindungen in hohen Oxidationsstufen des Metallzentrums.

Das Angebot eines hydroxylsubstituierten Aldehyds sollte durch zwei protonenaktive Funktionen eine Reaktion mit dem Methylnickelkomplex **8** hervorrufen.

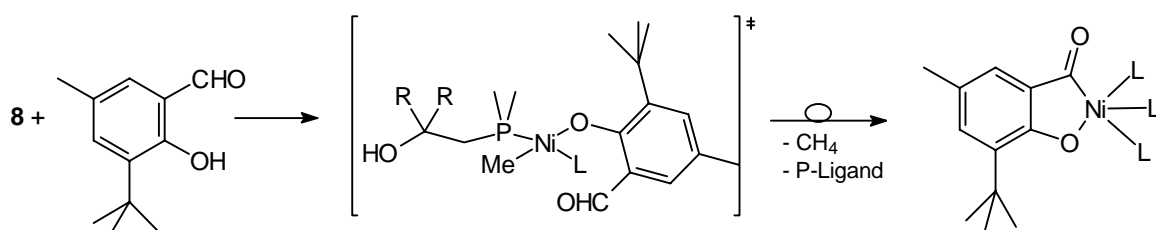
2.4.2 Reaktion von **8** mit 6-*tert.* Butyl-4-methylsalicylaldehyd

Die Einwirkung des Salicylaldehyds gemäß Gleichung 2.4.2.1 auf THF-Lösungen von **8** resultiert in der Bildung einer roten Reaktionslösung. Aus dieser kann ein orangerotes Produkt erhalten werden, welches sich als das bekannte Oxobenzoyltris(trimethylphosphan)nickel(II) herausstellt.



Gleichung 2.4.2.1

Tatsächlich findet eine Reaktion unter Verlust der Methylfunktion statt, jedoch bildet sich der von *Bickelhaupt*⁵³ beschriebene Acylnickelkomplex. Es zeigt sich, wie in den weiter oben vorgestellten Reaktionen, daß der [O,P]- Chelatligand unter den Reaktionsbedingungen vom Metallzentrum entfernt wird. Vermutlich erfolgt zuerst eine Protonierung der Alkoxidfunktion und anschließend die Reaktion mit der Aldehydgruppe.



Gleichung 2.4.2.2 postulierter Reaktionsverlauf

Dies wird wahrscheinlich, wenn man annimmt, der Phenolatsauerstoff ersetzt den Alkoholatrest, sodaß die Aldehydsituation in geeigneter räumlicher Nähe zum Zentralmetall angeordnet wird und so eine Folgereaktion begünstigt. Als stabiles Endprodukt wird dann die [C,O]-Chelatverbindung isoliert. Dieses Postulat wird durch die Literatur⁵³ bestätigt.

Die Abwesenheit einer aciden OH-Funktion im 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd vermeidet die Protonierung des Alkoholatsauerstoffs, und durch die Koordination des Phosphors wird eine ähnlich günstige Orientierung des Carbaldehyds substituenten ermöglicht. In jüngster Zeit konnte von *Lemke* gezeigt werden⁵⁶, das 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd die Methylnickelfunktion in *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) aktiviert und in den Chloroacylkomplex⁵⁷ transformiert.

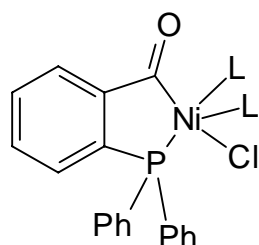
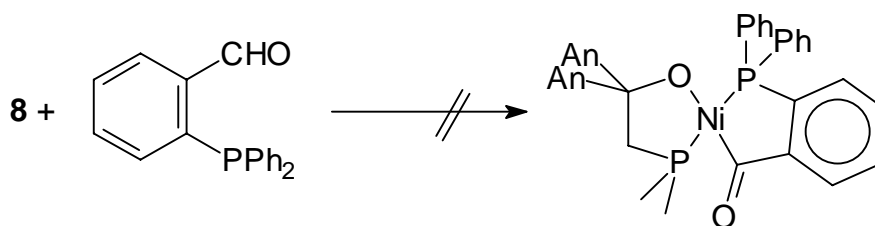


Abbildung 2.4.2.1

Es erscheint daher vielversprechend, den Phosphanylaldehyd mit dem Methylnickel-[O,P]- System umzusetzen.

2.4.3 Reaktion von **8** mit 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd

Dazu werden die beiden Komponenten in THF in Kontakt gebracht. Ein Einsetzen einer Reaktion kann an dem Farbumschlag der Mischung nach braun beobachtet werden. Die Aufarbeitung des goldgelben schaumigen Produktes mit Pentan und Ether liefert den eingesetzten Eduktkomplex **8** mit einer Ausbeute von 13% und einen feinen gelben Niederschlag von 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd.



Gleichung 2.4.3.1

Daß die Umsetzung nicht den erhofften Verlauf nimmt (vgl. Gleichung 2.4.3.1), zeigt die spektroskopische Untersuchung. Aus den Etherextrakten kann nach Abtrennen des Phosphanylaldehyds durch Abziehen des Lösemittels ein brauner Schaum isoliert werden, bei dem es sich laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie um ein komplexes Substanzgemisch handelt. Hier lassen sich zahlreiche Signale unbekannter Herkunft beobachten, sodaß keine Aussagen über die Zusammensetzung des Produktes gemacht werden können.

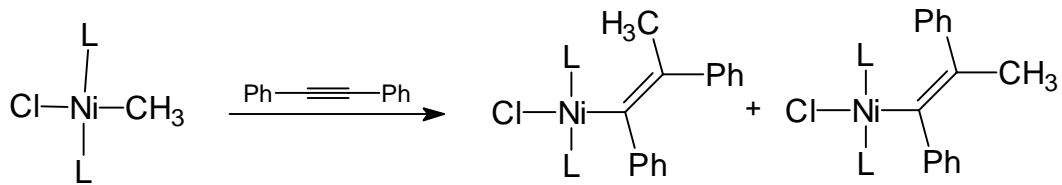
Im IR-Spektrum können die Banden des Phosphanylbenzaldehyd neben weiteren Absorptionen unbekannter Natur identifiziert werden. Auch die ^1H -Resonanz erlaubt keine Aussage über die Reaktionsprodukte. Allein das Fehlen der Nickelmethylfunktion gibt einen Hinweis auf eine Reaktion im Sinne von Gleichung 2.4.3.1. Der Nachweis eines definierten Produktes kann aber nicht erbracht werden. Von weiteren Reinigungsoperationen wird daher abgesehen.

2.4.4 Umsetzung von **8** mit Diphenylacetylen

In Abschnitt 2.3.3 wurde die Insertion von CO in die Ni-C-Bindung als einleitender Schritt zum Abbau des Eduktes **8** postuliert.

*Reitzel*⁵⁸ beobachtete an Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) eine Insertion von Tolan in die Methylnickelfunktion. Die resultierenden Produkte sind

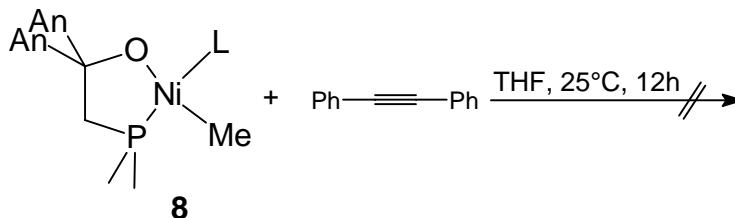
Isomere eines diphenylmethylsubstituierten Vinylnickelkomplexes (Abbildung 2.4.4.1).



Gleichung 2.4.4.1

Es gilt daher zu überprüfen, ob Diphenylacetylen nach dem gezeigten Reaktionsmuster mit **8** abreagiert.

Man bringt dazu den [O,P]- Chelatkomplex **8** in THF mit Tolan in Kontakt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit ist keine Farbänderung der gelbbraunen Mischung zu erkennen und das Solvens wird entfernt und der verbleibende Feststoff mit Pentan und Ether extrahiert. Aus dem Pentanextrakt des Rückstandes kann der eingesetzte Metallkomplex **8** zurückgewonnen werden. Die Etherlösung bildet bei -30 °C einen farblosen kristallinen Niederschlag von Diphenylacetylen.



Gleichung 2.4.4.2

Unter den angegebenen Bedingungen findet hier keine Reaktion im Sinne von Gl. 2.4.4.2 statt, sondern man kann die Eduktkomponenten wieder zurückerhalten.

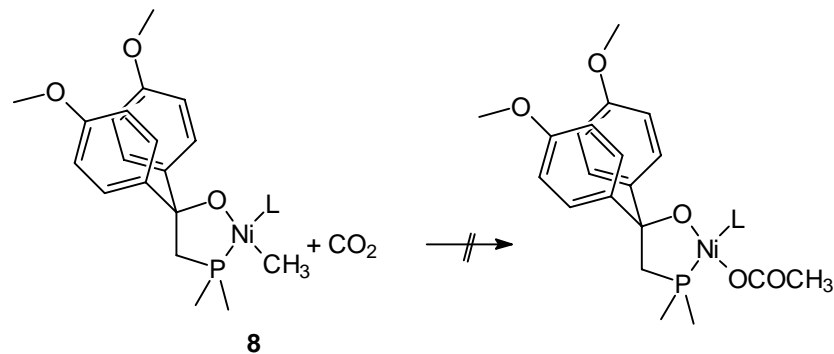
Möglicherweise erfolgt eine Reaktion der beiden Verbindungen erst unter erhöhter Temperatur mit brauchbarer Effizienz. Also wird ein erneuter Syntheseversuch in THF unter Rückflußbedingungen durchgeführt mit dem selben Resultat. Auch hier werden die Edukte wiedergewonnen.

Eine Erklärung für das Ausbleiben einer Reaktion könnte auf sterische Hinderung des Substrates bei der Annäherung an das Metallzentrum zurückzuführen sein.

Kleine Substratmoleküle sollten in der Lage sein, dieses Hindernis zu umgehen. Dazu dient die Umsetzung mit Kohlendioxid.

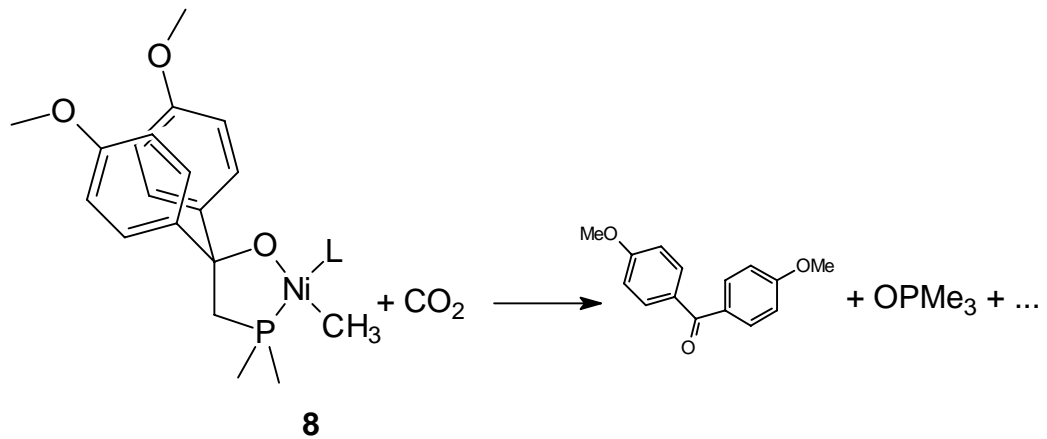
2.4.5 Umsetzung mit Kohlendioxid

Die Einführung einer Acetatoligation durch Insertion in die Nickelmethylbindung soll mit der Umsetzung mit CO_2 versucht werden.



Gleichung 2.4.5.1

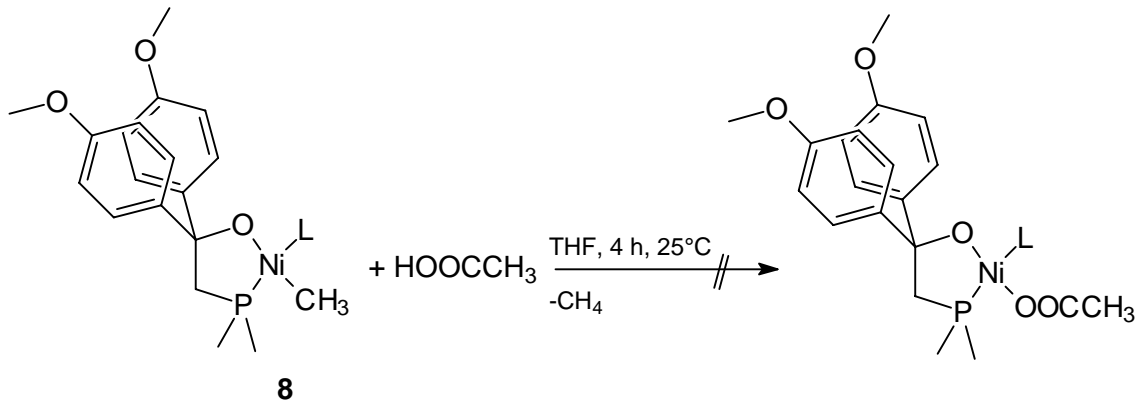
Zu diesem Zweck wird der Methylnickelkomplex **8** unter 1 bar CO_2 gerührt. Nach 3 h bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsprodukt mit Ether extrahiert. Man erhält so 0.036 g eines gelbgrünen Feststoffes unbekannter Zusammensetzung, der laut ^{31}P -Resonanz keinen Phosphor mehr enthält. Im Protonenresonanzexperiment lassen sich nur die Signale des $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems des Anisylrestes und bei $\delta_{\text{H}} = 3.85$ ppm die Absorption der Methoxygruppierung neben zwei weiteren Absorptionen unbekannter Herkunft zweifelsfrei zuordnen. Im ^{13}C -NMR wird bei $\delta_{\text{C}} = 193$ ppm ein Signal erkannt, welches einem Carbonylkohlenstoffatom entspricht. Das IR-Spektrum zeigt bei 1642 cm^{-1} eine mittelstarke Bande für die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung. Eine schlüssige Interpretation der Spektren ergibt, dass es sich bei diesem Produkt um eine Mischung von Dimethoxybenzophenon und nicht identifizierbaren Verunreinigungen handelt. Aus der Mutterlauge kann nach Entfernen des Solvens Trimethylphosphanoxid neben dem eingesetzten **8** durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Augenscheinlich hat auch hier eine teilweise Zersetzung des komplexen Eduktes stattgefunden, und auf eine weitere Untersuchung der Reaktionsprodukte wird verzichtet.



Gleichung 2.4.5.2

2.4.6 Reaktion von **8** mit Essigsäure

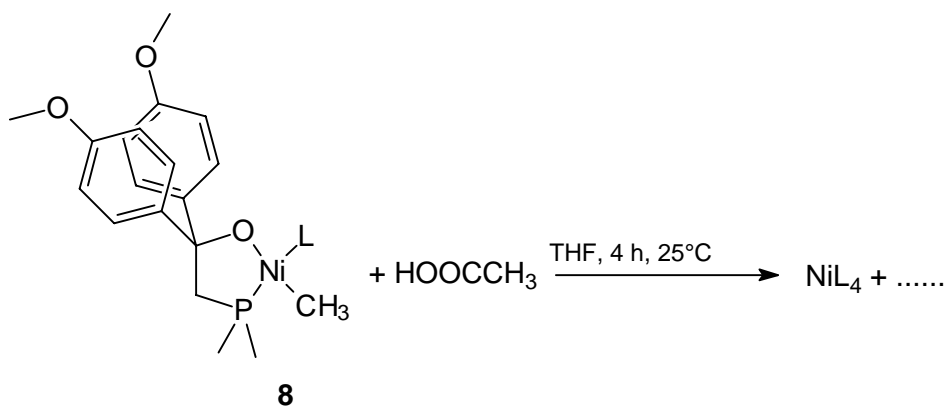
Eine weitere Möglichkeit zur Einführung des Acetatoliganden besteht in der Umsetzung mit Essigsäure⁵⁹. Die Reaktion könnte in Sinne von Gl. 2.4.6.1 verlaufen.



Gleichung 2.4.6.1

Die Einwirkung von Eisessig auf eine THF-Lösung von **8** führt zu einer dunkelroten Lösung, deren Farbe im Verlauf mehrerer Stunden nach hellgelb umschlägt. Die Umsetzung führt jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt.

Als Reaktionsprodukt erhält man statt der in Gl. 2.4.6.1 gezeigten Verbindung Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) und einen farblosen unlöslichen Feststoff, von dem ein IR-Spektrum nur uncharakteristische Signale zeigt, die keine sinnvolle Zuordnung erlauben.



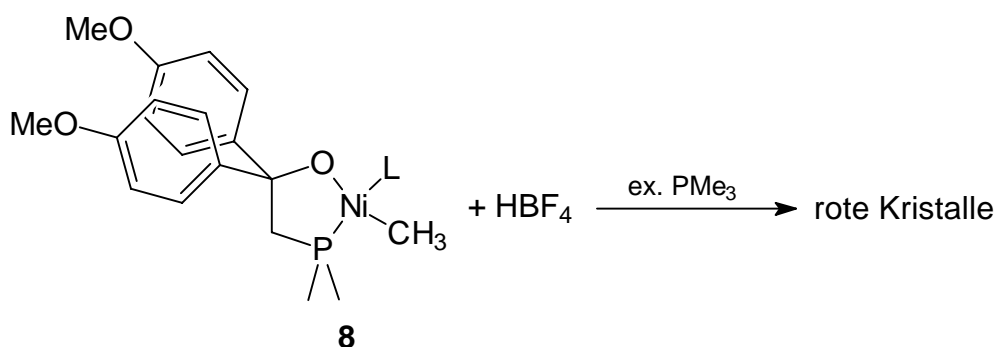
Gleichung 2.4.6.2

Die Identifizierung von NiL_4 als Hauptprodukt belegt, daß die Methylgruppe sowie der [P,O]-Ligand vom Metallzentrum entfernt worden sind. Dies ist über eine Protonierung des Chelatliganden denkbar, der dann abgespalten wird. Der freie Phosphanylalkohol **2** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, sodaß ein komplizierter Abbauweg wahrscheinlich ist. Über die Identität des farblosen Rückstandes aus dieser Umsetzung kann mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden keine Aussage gemacht werden.

2.4.7 Reaktion von **8** mit Tetrafluoroborsäure

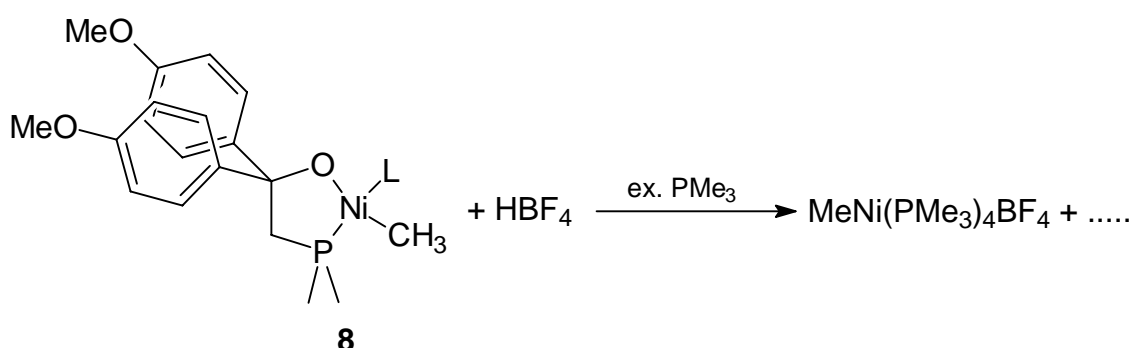
Die Motivation dieser Untersuchung liegt in der Möglichkeit, kationische Nickel-[O,P]-systeme zu erhalten. *Haller*⁶⁰ konnte an einem Hydridocobaltfragment zeigen, daß sich bei Behandeln mit Perchlorsäure in Gegenwart von Trimethylphosphan ein ionisch gebautes Oxobenzoylcobaltperchlorat bildet.

In Anlehnung daran wird eine Lösung von **8** in THF hergestellt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Trimethylphosphan mit einer äquimolaren Menge an etherischer HBF_4 behandelt.



Gleichung 2.4.7.1

Als Reaktionsprodukt erhält man nach Kristallisation aus THF rote Kristalle, die sich als Tetrakis(trimethylphosphan)methylnickel(II)-tetrafluoroborat zu erkennen geben. Alle spektroskopischen Befunde stimmen mit dem literaturbekannten Tetrakis(trimethylphosphan)methylnickel(II)-Kation⁶¹ überein. Die Anwesenheit des Fluoroborat-Anions wird aus dem IR-Spektrum abgeleitet. Es zeigt sich wie in der Umsetzung mit Essigsäure, daß der O,P-Chelatligand nicht mehr an der Koordination beteiligt ist und die Methylgruppe unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen wird. Nach Entfernen des Chelatsystems stabilisiert sich das Metallzentrum durch Anlagerung von Trimethylphosphan und bildet den gefundenen ionischen Nickelkomplex.



Gleichung 2.4.7.2

Aus der verbleibenden THF-Lösung kann kein weiteres Produkt isoliert werden.

Als weiterführende Untersuchung an dem Methyl(trimethylphosphan)-[O,P]-Nickelsystem soll nun die Reaktion mit einem zweiten Phosphanylalkohol beschrieben werden.

2.4.8 (9-Dimethylphosphoniummethylen-9-fluorenol)-*trans*-bis(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])methylnickelat(II) **17**

Synthese und Eigenschaften

Behandelt man die Eduktverbindung **8** mit der 1.5fachen Menge des Phosphanylalkohols **3** in Ether, wird zunächst ein hygroskopisches hellgelbes, feinkristallines Produkt **17** gebildet, welches sich nur in Methylenchlorid oder Chloroform löst. Die Kristalle sind mehrere Stunden an der Luft haltbar und schmelzen bis 260 °C nicht. Die Chloroformlösung zersetzt sich innerhalb von Minuten unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags, sodaß für die

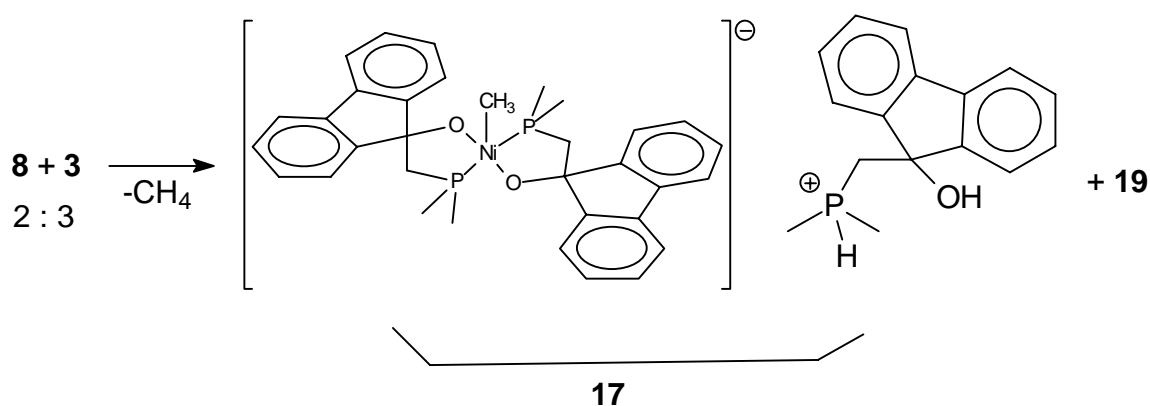
Spektroskopie nur Dichloromethan in Betracht kommt. In diesem Solvens sind erst im Verlauf von drei Tagen Zersetzungserscheinungen zu beobachten.

Nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur kristallisiert aus der Mutterlauge als weiteres Produkt der Bichelatkomplex **19** (Charakterisierung s. 3.7.2).

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Im Infrarotspektrum zeigt sich als markantes Signal bei 2652 cm^{-1} eine breite Absorption, die einer Phosphonium-Wasserstoff-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Daneben sind die charakteristischen Schwingungen der Aromaten zu erkennen, sowie eine scharfe Bande bei 948 cm^{-1} , die von der Dimethylphosphanylstruktur erzeugt wird. Die sehr breite mittelstarke Absorption bei 3437 cm^{-1} läßt auf eine OH-Schwingung schließen.

Bei $\delta_{\text{H}} = -1.03\text{ ppm}$ findet sich ein Triplett, welches einer am Nickel gebundenen CH_3 -Gruppe zugeordnet werden muß. Weiterhin liegen zwei breite Singulettresonanzen bei 1.01 ppm und 1.57 ppm , sowie ein Dublett bei 1.46 ppm mit einer Kopplung von 12.8 Hz , alle mit einer Integralintensität von je 6 Protonen vor. Die Aromatenprotonen summieren sich zu einer relativen Intensität von vierundzwanzig Protonen. Das Signal der Methoxogruppierung wird nicht detektiert. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß im Verlauf der Umsetzung der ursprünglich an **8** koordinierte [O,P]-Chelatligand abgespalten wird und durch den Phosphanylalkohol **3** ersetzt wird.



Gleichung 2.4.8.1

Weitere Hinweise auf das formulierte Produkt gibt das ^{31}P -NMR-Experiment. Hier werden drei Signalgruppen gefunden, von denen die Multipllettresonanz bei $\delta_{\text{P}} =$

46 - 47 ppm dem Phosphoniumion zugeordnet wird, welches das Gegenion zum Nickelat darstellt. Die beiden am Nickel befindlichen Phosphorzentren treten wegen der großen chemischen Übereinstimmung in Form eines AB-Teilspektrums auf mit einer $^2J_{PP}$ -Kopplung von 325.8 Hz, aus deren Größe man eine *trans*-Anordnung der P-Zentren am Nickel ableiten kann. Die Resonanzen liegen bei $\delta_P = 16$ ppm und $\delta_P = -8$ ppm. Somit findet sich der Strukturvorschlag für diese neue Verbindung bestätigt. Die angefertigte Elementaranalyse untermauert die abgeleitete Zusammensetzung.

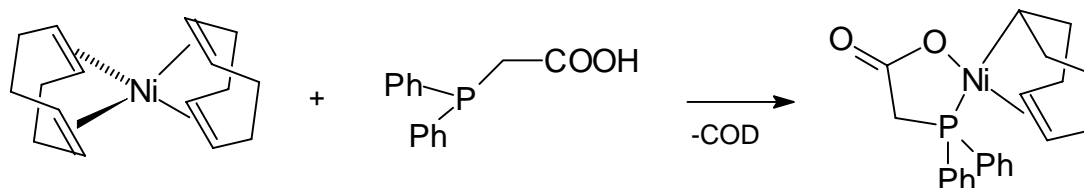
17 stellt ein Zwischenprodukt der Umsetzung von **8** mit **3** zu den Bisalkoxidkomplexen **19** und **20** dar. Im Zuge der Reaktion findet wahrscheinlich eine Ligandübertragung⁶² statt, die dann zu **17** und **19** führt. Das überzählige Äquivalent Phosphanylalkohol **3** fungiert dabei als Protonenakzeptor, sodaß nach Verdrängung des Trimethylphosphans eine Koordination in gefundener Weise ermöglicht wird.

Der isolierte [O,P]-Bischelatkomplex **19** in den vorangegangenen Experimenten stellt die Frage nach einfachem Zugang zu diesen Systemen, und diese wird im nächsten Abschnitt behandelt.

2.5 Reaktionen der Dimethylphosphanylalkohole mit trimethylphosphangestützten Nickel(0)-Komplexen

Einführung

Die Reaktion von $Ni(COD)_2$ mit Diphenylphosphanylessigsäure liefert einen SHOP-aktiven Metallkomplex, der einen σ -, π -gebundenen Cyclooctadienyl-Liganden trägt. Formal handelt es sich dabei um eine oxidative Addition der sauren OH-Funktion an das Zentralmetall.



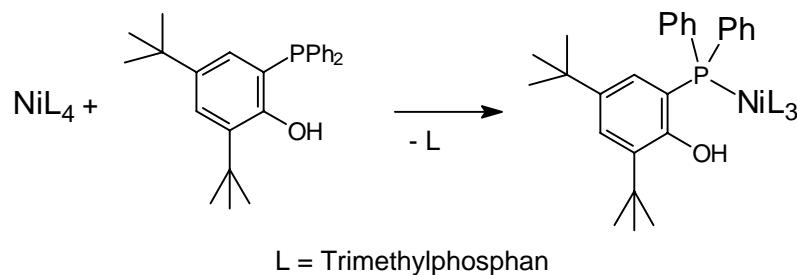
Gleichung 2.4.8.1

Die von *Keim*¹⁹ berichtete Reaktion liefert das Produkt selektiv.

Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) bildet in Gegenwart von Sauerstoff mit Phosphanylphenolen stabile Bisphenolatkomplexe²².

Es wird vermutet⁶³, das durch die Oxidation der Neutralliganden intermediär eine unterkoordinierte reaktive Nickelspezies entsteht, die dann mit dem Phosphanylphenol abreagiert.

Unter anaeroben Bedingungen findet mit Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) lediglich eine Ligandsubstitution statt²².



Gleichung 2.4.8.2

Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0) (Ni(DAA)L) oder Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel(0) (L_2NiCOD) zeigen eine hohe Affinität gegenüber Phosphanliganden. Unter Verdrängung des koordinierten Olefins bildet sich mit z.B. Trimethylphosphan der tetraedrisch koordinierte Phosphankomplex Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) in glatter Reaktion. Aus diesen Gründen erscheinen die erwähnten Olefinnickelverbindungen Ni(DAA)L und Ni(COD) L_2 geeignete Substrate für die Reaktion mit den Phosphanylalkoholen **1** - **6**. Es soll im Folgenden untersucht werden, ob die Anzahl koordinierter Phosphanliganden am Nickel und damit die Reaktivität der Olefinkomplexe einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf nimmt. Wie am Beispiel des Bis(cyclooctadien)nickel(0) dargelegt, muß dabei auch mit einer Reaktion unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls gerechnet werden.

2.5.1 *cis*-Bis[2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato]-[O,P]-nickel(II) **18**

Synthese und Eigenschaften

aus Ni(DAA)L:

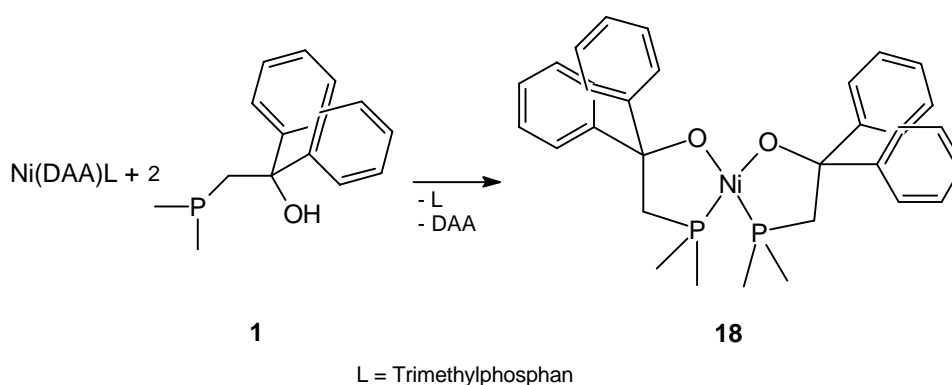
Die Umsetzung von **1** mit dem Bisolefinkomplex Ni(DAA)L im Molverhältnis 2:1 in THF zeigt bei -78 °C innerhalb von Minuten einen Farbumschlag von hellgelb nach

dunkelrot. Im abkondensierten Solvens lassen sich 0.8 Äquivalente Trimethylphosphan durch Ausfällen als Tetramethylphosphoniumiodid nachweisen.

Offenbar findet eine Reaktion unter Freisetzen des Phosphanneutralliganden statt. Die Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Aceton gibt in 69% Ausbeute bernsteinfarbene hochschmelzende (241 - 242 °C) Prismen.

Die Löslichkeit des neuen Produktes **18** in Pentan oder Ether ist gering, gute Konzentrationen können in THF oder Aceton hergestellt werden.

Setzt man die Kristalle der Luft aus, kann über 12 Stunden keine Veränderung beobachtet werden.



Gleichung 2.5.1.1 Darstellung von **18**

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Der angedeutete Verlust des Neutralliganden Trimethylphosphan bestätigt sich auch im Schwingungsspektrum von **18**. Die intensive ρ_1 -Bande des Phosphans im Bereich um 945 cm^{-1} tritt nicht auf. Man erkennt die typischen Absorptionen der Phenylreste bei 3062 cm^{-1} , 3026 cm^{-1} , 1944 cm^{-1} , 1882 cm^{-1} , 1804 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} neben weiteren Signalen im Fingerprintbereich. Eine starke Bande bei 1740 cm^{-1} wird der C=O-Valenzschwingung von Aceton zugeordnet, das sich als Solvat im Kristallverband befindet.

Das Phosphor-NMR-Spektrum zeigt im üblichen Meßbereich nur eine Resonanz bei $\delta_P = 28\text{ ppm}$ als scharfes Singulett. Man findet hier eine um $\Delta\delta_P = 82\text{ ppm}$ gegenüber dem freien Alkohol **1** tieffeldverschobene Absorption. Dieser Shift deutet auf eine starke Koordination und *cis*-Anordnung der Phosphoratome hin. Literaturdaten²⁷ kann man entnehmen, daß bei einer Koordinationsverschiebung

von mehr als 70 ppm gegenüber dem freien Liganden mit *cis*-ständigen Phosphordonoren am Metall zu rechnen ist.

Im der Protonenresonanz werden bei 0.98 ppm und 2.90 ppm zwei Signale jeweils als Pseudotriplett (vgl. Abbildung 2.5.1.1) detektiert, die den zu Phosphor benachbarten Methyl- bzw. Methylenprotonen zugeordnet werden können.

Die Integralintensitäten verhalten sich entsprechend wie 2H für CH₂P- zu 6H für PMe₂. Der Abstand der beiden äußeren Linien des Pseudotriplets beträgt $|^4J_{PH} + ^2J_{PH}| = 10.6$ Hz im Falle der Phosphor-Methylprotonenkopplung und $|^4J_{PH} + ^2J_{PH}| = 12.0$ Hz für die Methylenprotonen.

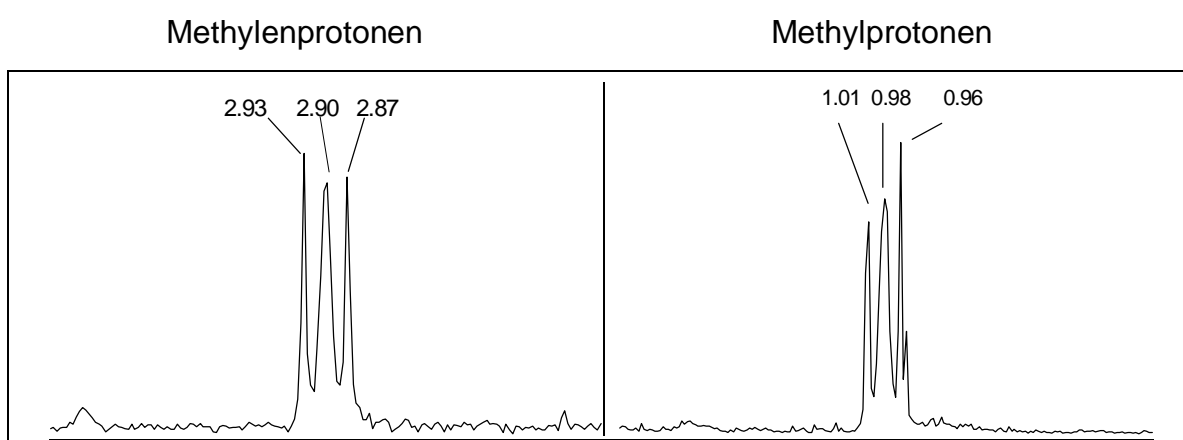


Abbildung 2.5.1.1 Ausschnitte aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **18**

Im Aromatenbereich finden sich die entsprechenden Resonanzen der Phenylgruppen bei 7.98 - 6.98 ppm und 8.02 - 8.01 ppm je als Multiplett. Daneben ist bei 2.04 ppm ein Singulett mit der Intensität 3H vorhanden, das zwanglos dem Kristallaceton zugeordnet werden kann. Man erkennt, daß außer dem Phosphanylethanolat keine weiteren Liganden am Metall gebunden sind.

Faßt man die Resultate der Spektroskopie zusammen, bestätigt sich der in Gl. 2.5.1.1 gemachte Strukturvorschlag. Die Tripletform der vorgestellten ¹H-NMR-Resonanzen der Methyl- und Methylenprotonen kann allerdings auch durch eine *trans*-Anordnung⁵⁸ der Chelatliganden erzeugt werden.

Zur Klärung des tatsächlichen molekularen Aufbaus wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **18**

Ein prismatischer Einkristall mit den Abmessungen 0.51 mm x 0.43 mm x 0.32 mm wird in einem Markröhrchen versiegelt. Die Datensammlung erfolgte im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt. Die Lösung der Struktur gelingt im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (N^o. 14) mit Hilfe von *Patterson* und *Fourier*-Methoden. Die Atome C, O, P und Ni wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern fixiert. Genauere Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung finden sich in den folgenden Tabellen. Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind im Anhang aufgeführt. Es ergibt sich ein R_{obs} -Wert von 0.050, so daß auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wird.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Ni1-P1	86.80(9)	O2-Ni1-P1	173.16(10)
O2-Ni1-P2	84.65(9)	O2-C4-C3	109.4(39)
P1-Ni1-P2	99.48(5)	C4-C3-P2	106.9(3)
O2-Ni1-O1	89.86(12)	C4-O2-Ni1	126.0(2)
O1-Ni1-P2	170.19(10)	C3-P2-Ni1	101.50(15)

Tabelle 2.5.1-1 Ausgewählte Bindungswinkel von **18**

Atom	[pm]	Atom	[pm]
Ni1-O1	187.6(3)	C2-O1	139.6(5)
Ni1-O2	186.8(3)	C1-C2	154.8(6)
Ni1-P1	212.3(1)	P2-C3	180.2(5)
Ni1-P2	210.9(1)	C3-C4	155.3(6)
C1-P1	182.3(4)	C4-O2	141.2(5)

Tabelle 2.5.1-2 Ausgewählte Bindungslängen von **18**

Strukturbeschreibung von **18**

In der Elementarzelle befindet sich pro Molekül des Bischelatkomplexes **18** noch ein Solvat-Molekül Aceton, das hier nicht dargestellt ist.

Abbildung 2.7.4 zeigt eine verzerrt planar-quadratische Anordnung von je zwei Sauerstoff- und Phosphoratomen um das Nickelzentrum.

Die Chelatringe weisen eine starke Abweichung von der Planarität auf, die sich in der Winkelsumme für Ni1-P1-C1-C2-O1 von 528.45° manifestiert.

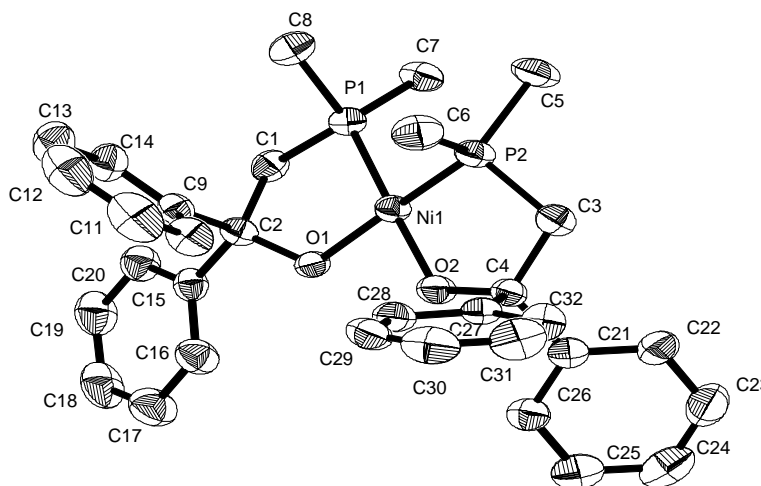


Abbildung 2.5.1.2 Molekülstruktur von **18** (40% Ellipsoide)

Der zweite Fünfring Ni1-P2-C3-C4-O2 liegt mit 518.68° noch weiter unter der idealen Winkelsumme von 540° . Diese Befunde können durch die Flexibilität des Ringgerüsts gut erklärt werden.

Die Beißwinkel $P1-Ni-O1 = 86.80(9)^\circ$ und $P2-Ni-O2 = 84.65(9)^\circ$ zeigen eine deutliche Abweichung.

Die Bindungsabstände Ni1-P1 mit $212.3(1)$ pm und Ni1-P2 mit $210.9(1)$ pm unterscheiden sich geringfügig, bewegen sich aber im Bereich literaturbekannter Werte.

Ebenso finden sich die Metall-Sauerstoffabstände mit $Ni1-O1 = 187.6(3)$ pm sowie $Ni1-O2 = 186.8(3)$ pm im üblichen Bereich.

Ein alternativer Syntheseweg kann durch Reaktion von **1** mit $Ni(COD)L_2$ besprochen werden. Dazu werden die Edukte im moläquivalenten Verhältnis in Toluol umgesetzt. Hier erfolgt eine Reaktion erst bei erhöhter Temperatur. Das gelbgrüne Reaktionsprodukt wird dann mit Acetonitril gelöst und daraus Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0) durch Kristallisation abgetrennt. Nun kann der gewünschte Chelatkomplex **18** aus Aceton in 34% Ausbeute erhalten werden.

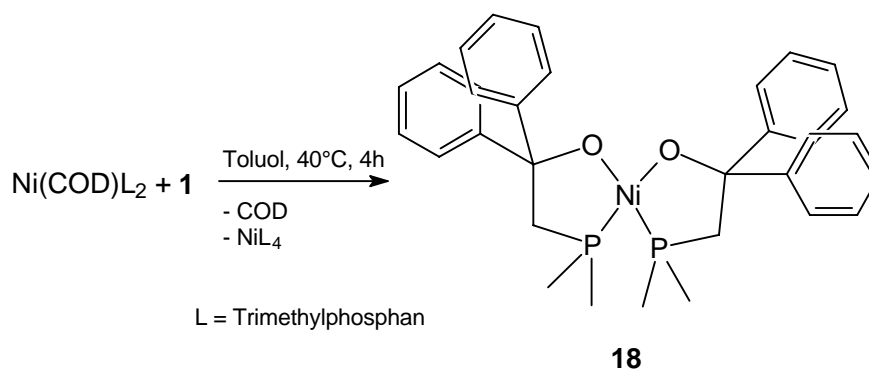


Abbildung 2.5.1.3

Alle spektroskopischen Daten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit denen des Produktes aus der Umsetzung mit Ni(DAA)L. Die Reaktionsweise deckt sich mit den Ergebnissen von Dal⁶⁴ bei der Umsetzung von Salicylaldiminen mit Ni(COD)L₂.

Als weitere Alternative wird die Synthese von **18** noch mit Nickelocen durchgeführt.

Die generelle Gangbarkeit dieses Syntheseweges für Nickel-[O,P]-Bischelatkomplexe wird anhand der folgenden Beispiele demonstriert.

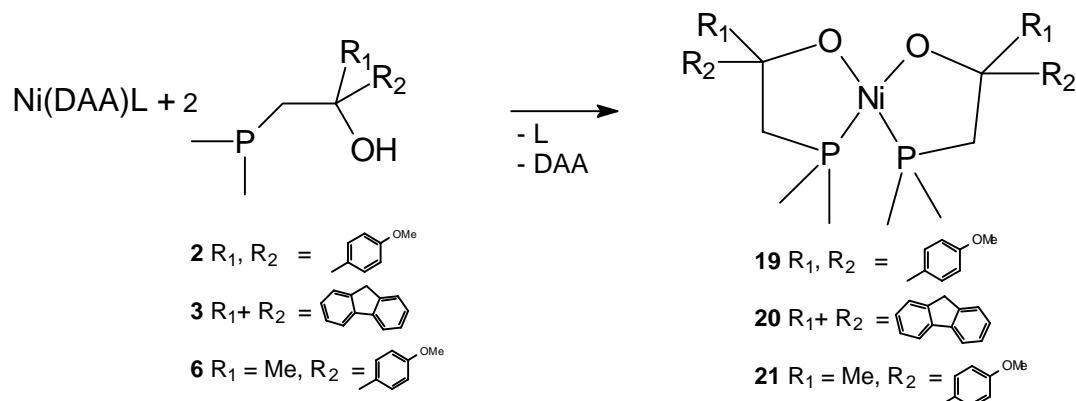
2.5.2 Reaktion der Phosphanylalkohole **2**, **3** und **6** mit Ni(DAA)L

Synthese und Eigenschaften

Setzt man den Nickel-(0)-Komplex in der oben beschriebenen Weise mit dem Phosphanylalkohol um, können die gewünschten Bisalkoholatkomplexe **19**, **20** und *rac*-**21** in Form orangegelber kristalliner Feststoffe erhalten werden.

Die Ausbeuten liegen mit Ni(DAA)L im Fall von **19** bei 78%, während die Reaktion mit Ni(COD)L₂ nur 19% (bezogen auf Ni(COD)L₂) des gelben Produktes liefert.

Deshalb werden **20** und **21** wegen der besseren Ausbeute nur aus Ni(DAA)L synthetisiert.



Gleichung 2.5.2.1

Die neuen Verbindungen verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit sehr unterschiedlich. Pentan löst die Komplexe schlecht, wobei von **19** und **21** in Aceton oder THF mäßig bis gut konzentrierte Lösungen hergestellt werden können. **20** wird nur von Methanol oder Acetonitril gelöst. Die ^{31}P -Absorptionen, Erscheinungsbild und Schmelzpunkte unter Argon sind in Tabelle 2.5.2-1 aufgeführt.

	$\delta_{\text{P}}(\text{PMe}_2)$ [ppm]	Aussehen	Schmelzpunkt [°C]
19	27 (d_6 -Aceton)	Gelbe Nadeln	230 - 233 (Zers.)
20	24 (d_4 -MeOH)	Orange Quader	> 260
21	28 (d_8 -THF)	Gelbes Pulver	189 - 194 (Zers.)

Tabelle 2.5.2-1

Diese Substanzen zeichnen sich durch eine mehrere Tage dauernde Haltbarkeit an der Luft aus.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Wie in Tabelle 2.5.2-1 bereits gezeigt, sind die chemischen Verschiebungen in der Phosphorresonanz sehr ähnlich.

In den bandenreichen IR-Spektren finden sich die Signale der Aromatenreste. Zusätzlich beobachtet man bei **19** und **21** die intensive Absorption der OMe-Funktion bei 1247 cm^{-1} respektive 1251 cm^{-1} .

Im den ^1H -NMR-Spektren erkennt man in allen drei Fällen Pseudotriplettsignale für die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - und CH_2PMe_2 -Einheiten.

Bei *rac*-**21** beobachtet man jedes Signal doppelt, wie dies schon anhand des bereits vorgestellten Dimeren **14** erläutert wurde. Vergleicht man die Resultate der NMR-Untersuchungen mit den Ergebnissen von **18**, kann ein analoger Aufbau für die neuen *cis*-Bis(dimethylphosphanylethanolate) **19** - **21** belegt werden. Die Elementaranalysen bestätigen die molekulare Zusammensetzung der Komplexe.

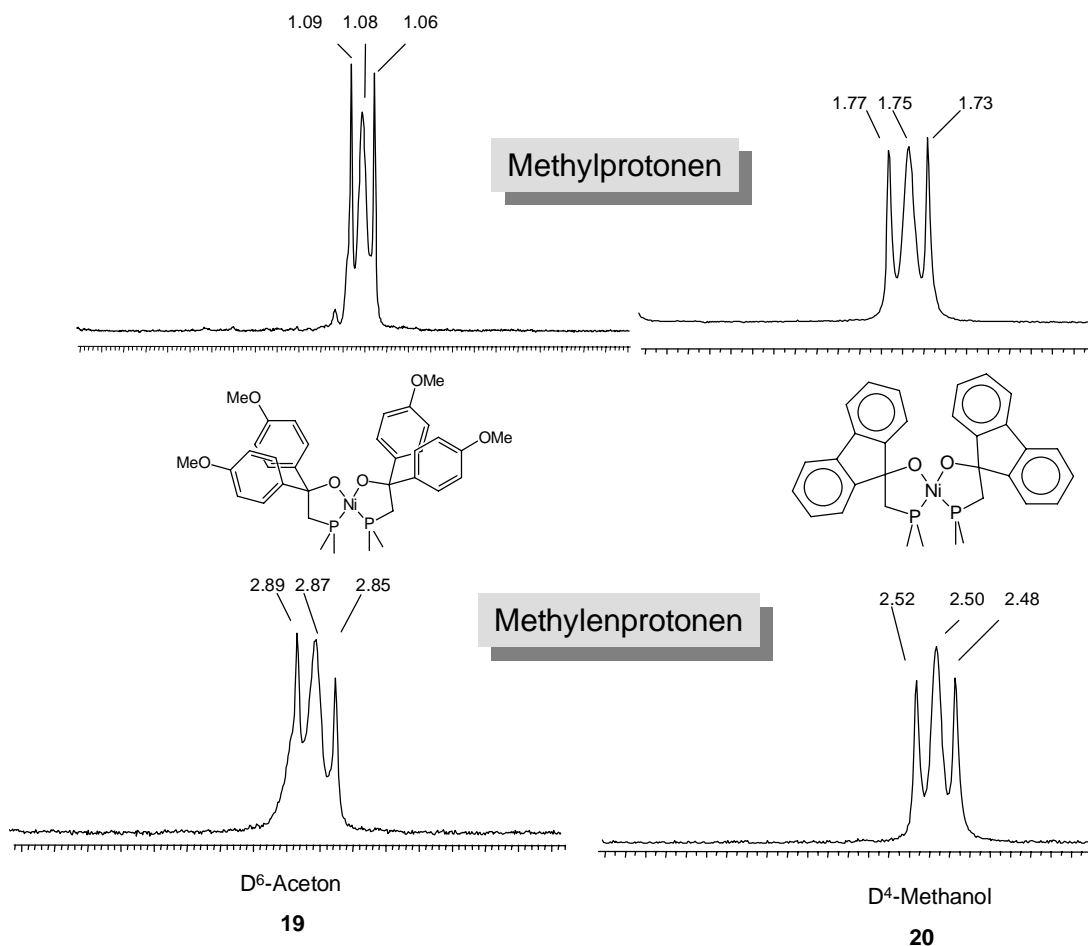
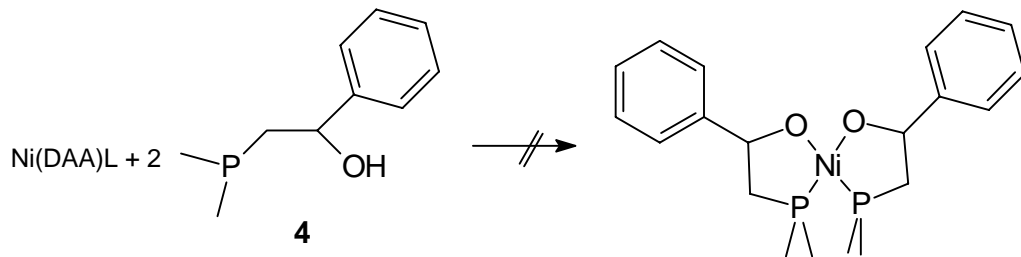


Abbildung 2.5.2.1 ausgewählte ¹H-NMR-Absorptionen

2.5.3 Umsetzung von **4** mit Ni(DAA)L

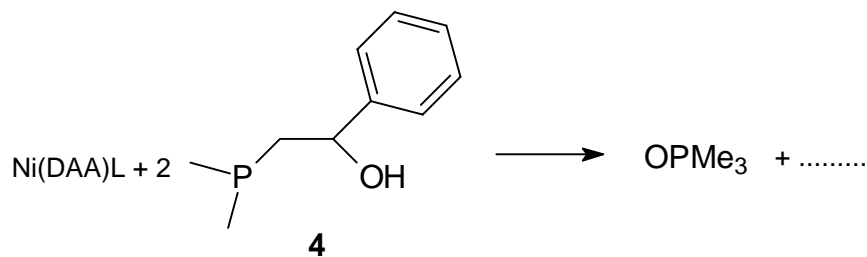
In gleicher Weise wird der nullwertige Nickelkomplex mit dem Phosphanylalkohol **4** zur Reaktion gebracht. Man erkennt auch hier eine Reaktion am Farbwechsel der Reaktionsmischung nach rotorange.

Allerdings verläuft die Reaktion nicht im Sinne von Gleichung 2.5.3.1. Es kann nach Aufarbeitung und mehrwöchiger Lagerung bei -30 °C keine Kristallisation erreicht werden.



Gleichung 2.5.3.1

Entfernt man das Solvens, bleibt ein öliges gelbes Produkt zurück, welches im IR-Spektrum neben einer breiten intensiven Bande bei 1166 cm^{-1} nur uncharakteristische Signale zeigt. Die Lage der breiten Bande bei 1166 cm^{-1} läßt den Schluß zu, daß sich neben weiteren unbekanntem Produkten Trimethylphosphanoxid gebildet hat.



Gleichung 2.5.3.2

Hier liegt augenscheinlich eine Zersetzung des Ligandensystems vor, wie schon in Kapitel 2.2.10 anhand der Reaktion mit $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ beobachtet und erläutert wurde (s. dort). Aus diesem Grund wird auf eine detaillierte Charakterisierung der Reaktionsprodukte verzichtet.

2.5.4 Deuterierungsexperiment

Um nähere Informationen über den Reaktionsablauf zu gewinnen und den Verbleib des Hydroxylprotons zu klären, erscheint ein Deuterierungsexperiment geeignet. Sollte die Bildung des Komplexes unter Hydrierung des Olefins verlaufen, müsste sich das Deuteriumatom im freigesetzten Hydrierungsprodukt wiederfinden lassen. Daneben ist die Hydrierung des Olefins als Konkurrenz zur Diwasserstoffbildung zu betrachten, die über ein intermediär auftretendes Nickelhydrid stattfinden könnte.

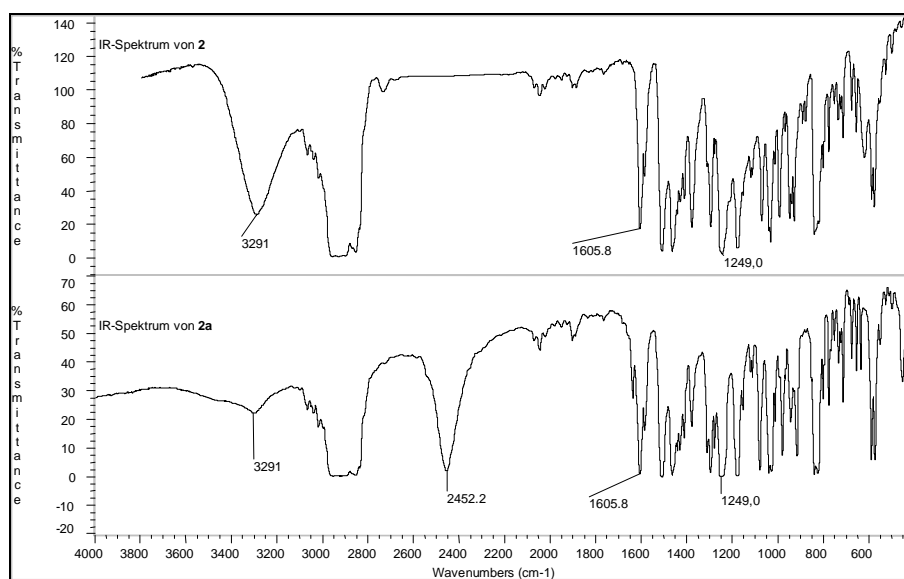


Abbildung 2.5.4.1 IR-Spektrenvergleich von **2** und **2a**

Dazu wird in bekannter Weise der Phosphanylalkohol **2** dargestellt (vgl. 2.1), jedoch erfolgt die abschließende Hydrolyse mit D₂O. Den Erfolg der Synthese von **2a** belegt das IR-Spektrum (Abbildung 2.5.4.1).

Man erkennt die Absorption der OD-Funktion anhand der intensiven Bande bei 2452 cm⁻¹. Sonst ist das Spektrum nahezu identisch mit dem nicht-deuterierten **2**. Bei 3291 cm⁻¹ werden noch Spuren der OH-Gruppe detektiert, die auf Verunreinigungen im Deuteriumoxid zurückgeführt werden können.

Der deuterierte Alkohol **2a** wird nun in Ether mit Ni(DAA)L zur Reaktion gebracht. Wie erwartet, kann der Chelatkomplex **19** (IR, NMR) als gelboranges Pulver durch Filtration isoliert werden.

Im Filtrat lässt sich mittels NMR-Spektroskopie kein deuteriertes Diallylanilin nachweisen.

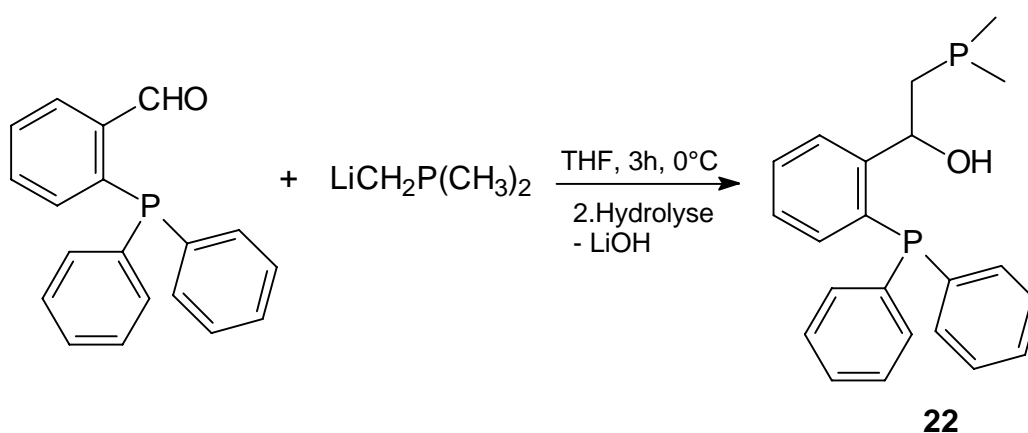
Dies spricht für eine Verdrängung des Olefins als initiierenden Schritt bei der Bildung von **19** sowie das Entstehen von D_2 als Produkt der Umsetzung, welches sich hier aber nicht nachweisen lässt.

Unter dieser Annahme sollte dann bei Anwesenheit eines zusätzlichen Phosphordonors im Phosphanylethanol die postulierte vakante Koordinationsstelle besetzt werden und keine Reaktion zu einem Nickel(II)-Komplex mehr erfolgen. Um dies zu überprüfen, wird ein geeigneter Bisphosphanyliligand dargestellt und mit den Nickel(0)-Komplexen umgesetzt.

2.5.5 Bis[2-dimethylphosphanyl-1-(o-diphenylphosphanylphenyl)ethanol]nickel(0) **23**

A). Synthese des Liganden

In Anlehnung an die weiter oben beschriebene Darstellungsmethode der Phosphanylalkohole wird 2-Diphenylphosphanylbenzaldehyd¹⁸ mit dem Lithiumdimethylphosphanylmethanid entsprechend Gleichung 2.5.5.1 behandelt und nach Hydrolyse der gewünschte Alkohol **22** isoliert. Das Rohprodukt stellt ein racemisches Gemisch der Enantiomeren dar und fällt als gelbes Öl an, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird. Die Substanz zeigt alle erwarteten spektroskopischen Befunde, wie im Experimentellen Teil explizit beschrieben.



Gleichung 2.5.5.1

Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische OH-Valenzschwingung bei 3376 cm^{-1} . Die Phosphorresonanz zeigt bei -49 ppm ein Singulett für die Dimethylphosphanyl- und bei -13 ppm die Absorption der Diphenylphosphanylgruppe und bestätigen das Vorliegen zweier P-Donorzentren im Molekül.

Weitere Hinweise auf den Erfolg der Synthese liefert das $^1\text{H-NMR}$. Eine Multipllettresonanz bei 5.75 - 5.80 ppm mit der relativen Intensität eines Wasserstoffatoms entspricht dem Methinproton, welches aus der Aldehydfunktion hervorgegangen ist. Die Resonanz des Hydroxylprotons wird bei $\delta_{\text{H}} = 4.55$ ppm als Dublett mit einer Kopplung von $^2J_{\text{PH}} = 2.00$ Hz registriert. Die Größe dieser Kopplung liegt im Rahmen der Literaturdaten und ist vergleichbar mit dem entsprechenden Wert des Phosphanylalkohols **2** (vgl. 3.4.2).

Alle vorliegenden experimentellen Daten bestätigen die in Gleichung 2.5.5.1 vorgeschlagene Zusammensetzung des neuen Phosphanylalkohols **22**.

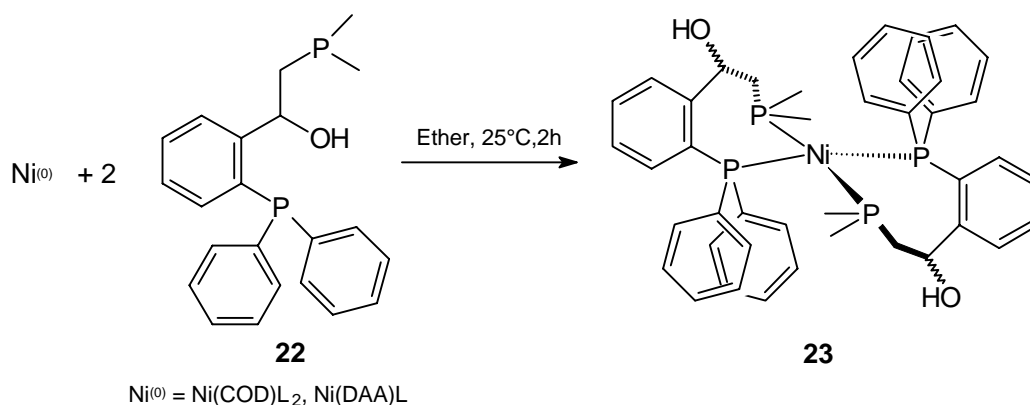
B). Reaktion mit Olefinnickel(0)-Komplexen

Bringt man die Nickelolefinkomplexe mit dem Bisphosphanylalkohol **22** in Kontakt, wird in beiden Fällen ein Farbumschlag nach rot beobachtet.

Aus Ether kann dann **23** als eine mikrokristalline rotorange Substanz in guten Ausbeuten isoliert werden.

Der Komplex löst sich mäßig in Ether und Pentan, gut in Toluol sowie Aceton. Aus konzentrierten Acetonlösungen kann die Verbindung zu großen, roten Quadrern umkristallisiert werden, die noch Aceton im Kristallverband enthalten. Diese Kristalle geben rasch Solvatmoleküle ab und verwittern zu einem orangeroten Pulver.

Ein Argument für das Ausbleiben der Addition der OH-Funktion ist der signifikant niedrige Schmelzpunkt von 136 - 138 °C, der rund 90 °C unter den Schmelzpunkten der bisher untersuchten [O,P]-Bischelatkomplexen **18 - 20** liegt.



Gleichung 2.5.5.2

Die Verbindung zeigt eine beträchtliche Haltbarkeit an der Luft, sodaß eine Zersetzung erst nach 12 Stunden beobachtet werden kann.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Das bandenreiche IR-Spektrum bestätigt den in Gleichung 2.5.5.2 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Bei 3462 cm^{-1} erkennt man die starke Absorption der OH-Valenzschwingung. Daneben sind die Banden der Aromatensubstitution vorhanden. Das Fehlen der charakteristischen ρ_1 -Bande von koordiniertem Trimethylphosphan zeigt, daß offenbar nur der Phosphanylalkohol zur Absättigung freier Valenzen am Nickel beteiligt ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist bei 0.38 ppm ein Dublett mit $^2J_{\text{PH}} = 2.63\text{ Hz}$ und ein Singulett bei 1.20 ppm von je drei Protonen auf, die den Dimethylphosphanylresten zugeordnet werden können. Die Methylengruppierung erscheint ebenfalls mit zwei Absorptionen bei 1.52 - 1.62 ppm und bei 1.85 - 1.91 ppm jeweils als Multiplettsignal. Das Hydroxylproton wird anhand eines Dubletts bei 4.00 ppm mit einer Kopplung von 2.40 Hz registriert. Bei 5.84 ppm kann das Methinproton detektiert werden. Sonst zeigt das Spektrum im Aromatenbereich mehrere Signalgruppen mit Multiplettstruktur, die in der Summe vierzehn Protonen entsprechen. Die relativen Intensitäten aller Signale sprechen für ein von zwei Bisphosphanyligen koordiniertes Nickelzentrum.

Das ^{13}C -Spektrum bestätigt dies. Die Zuordnung der Resonanzen gelingt durch ein $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektrum.

Deutlich wird letztendlich die Koordination des Liganden durch Aufnahme der ^{31}P -NMR-Resonanz. Es werden zwei Triplettsignale beobachtet, die bei deutlich tieferem Feld erscheinen als die entsprechenden Resonanzen des freien Liganden **22**.

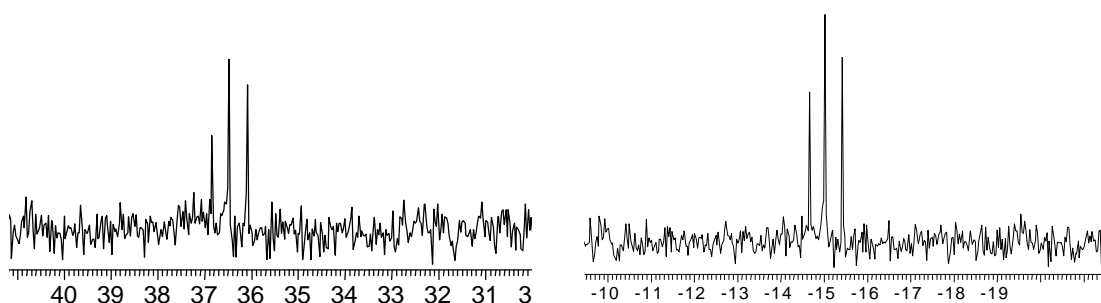


Abbildung 2.5.5.1 Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **23**.

Das Signal bei $\delta_{\text{P}} = -15\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante $^2J_{\text{PP}} = 31\text{ Hz}$ läßt sich zwanglos dem Dimethylphosphanylphosphor zuordnen, während bei $\delta_{\text{P}} = 36\text{ ppm}$ ein Triplettsignal mit $^2J_{\text{PP}} = 31\text{ Hz}$ vom Diphenylphosphanylphosphor erzeugt wird. Die

Koordinationsverschiebung der Dimethylphosphanylseinheiten in **18** - **20** beträgt deutlich mehr als $\Delta\delta_P = 70$ ppm, der entsprechende Wert im hier vorgestellten **23** beträgt nur $\Delta\delta_P = 34$ ppm für den Dimethylphosphor und bestätigt den Erhalt der formalen Oxidationsstufe des Zentralatoms. Das kristalline Material schließt 0.5 Äquivalente Ether pro Moleküleinheit ein, und die Elementaranalyse stützt die Zusammensetzung **23**•0.5 Ether.

Betrachtet man alle Resultate der Untersuchungen zur Bildung der Bis-[O,P]-Chelatkomplexe, kann ein Reaktionsmechanismus abgeleitet werden. Hier soll versucht werden, den Reaktionsverlauf beispielhaft anhand des Phosphanylalkohols **1** zu erläutern. Unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse, liefert die Annahme, der P-Donorligand **1** verdrängt im ersten Angriff das Olefin, einen Erklärungsansatz.

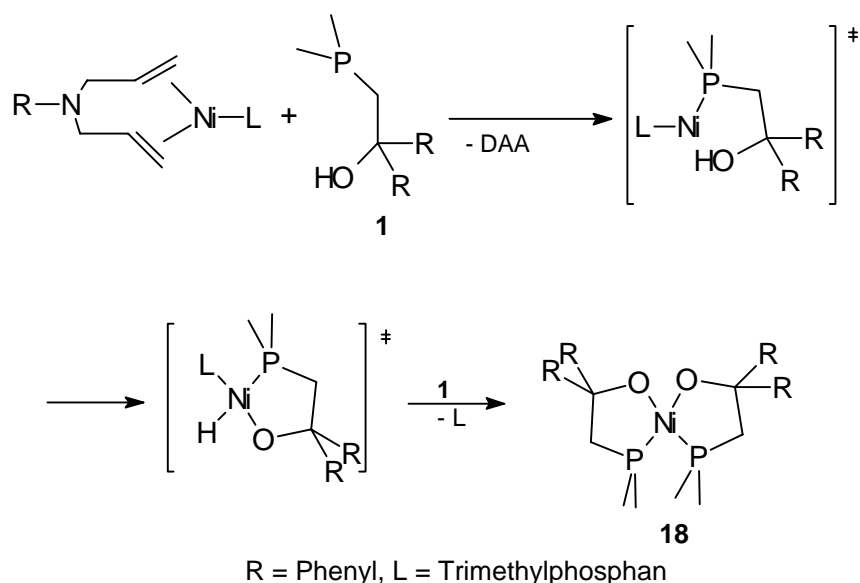


Abbildung 2.5.5.2 postulierter Mechanismus zur Bildung von **18**

So kann im Falle des Diolefin- L_1 -Komplexes (Abbildung 2.5.5.2) ein unterkoordiniertes Komplexfragment postuliert werden, welches mit der OH-Funktion im Sinne einer Addition abreagiert und intermediär eine instabile Nickelhydridspezies generiert, die rasch mit einem weiteren Phosphanylalkohol zum isolierten Produkt **18** weiterreagiert.

Die Annahme eines solchen Hydridonickel-Fragmentes als Zwischenstufe wird gestützt durch die von *Keim*²⁸ bei der Reaktion von einem fluorsubstituierten Diphenylphosphanylalkohol mit Bis(cyclooctadien)nickel(0) isolierte Hydridspezies.

Mit $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$ ist die Reaktion erst nach einer Dissoziation von Trimethylphosphan durch Temperaturerhöhung vorstellbar. Freies Phosphan bildet dann mit weiterem Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel(0) unter Austausch des Olefins NiL_4 und die verbleibende unterkoordinierte Spezies, die wie in Abbildung 2.5.5.3 postuliert weiter umgesetzt werden kann. Bietet man im Phosphanylalkohol **22** weitere Phosphorzentren an, unterbleibt die Addition der OH-Funktion, und es resultiert der mit vier P-Donoren koordinierte nullwertige Nickelkomplex **23**.

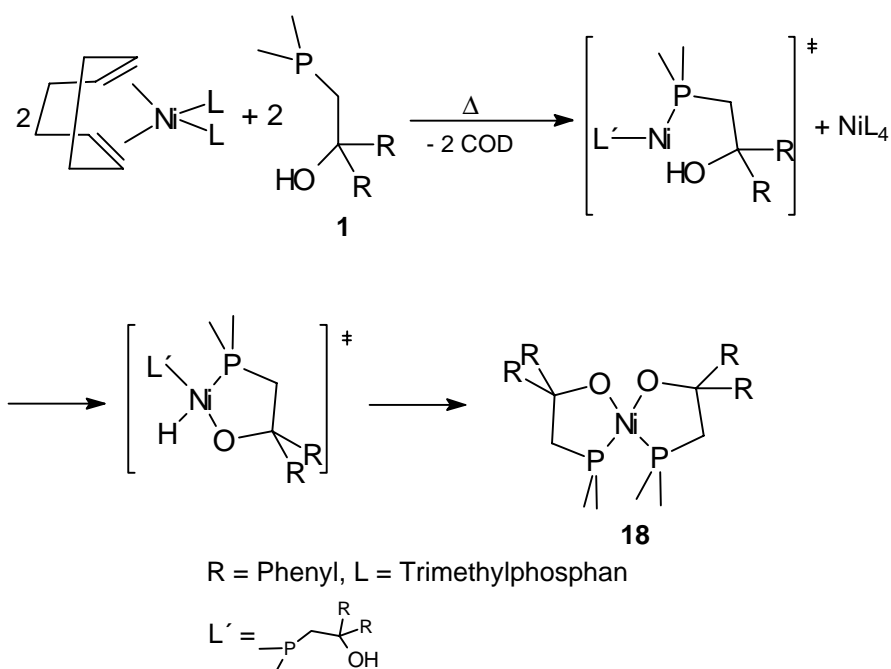


Abbildung 2.5.5.3 postulierter Reaktionsverlauf mit $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$

• **Fazit:**

Die Reaktion der Alkohole **1 - 6** mit den Olefinnickelverbindungen $\text{Ni}(\text{DAA})\text{L}$ und $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$ verläuft in guten Ausbeuten zu den vorgestellten [O,P]-Bischelatkomplexen **19 - 20**.

Die Umsetzung erfolgt formal im Sinne einer oxidativen Addition der Hydroxylfunktion an das Metallzentrum. Die beobachtete Abstufung der Reaktivitäten der eingesetzten Komplexedukte korreliert mit der Anzahl der koordinierten Phosphor-Neutralliganden.

Während die ligandarme Spezies $\text{Ni}(\text{DAA})\text{L}$ schon bei tiefen Temperaturen eine Reaktion durch einen deutlichen Farbwechsel zeigt, kann bei der tetraedrisch koordinierten Verbindung unter Erwärmen eine Reaktion festgestellt werden.

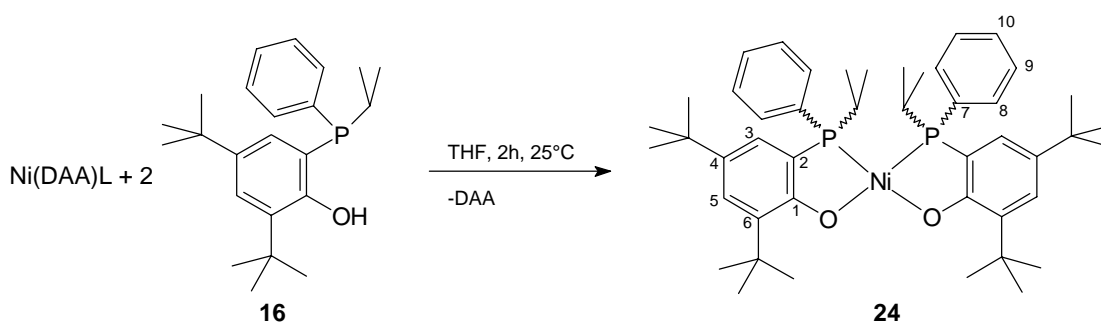
Die bessere Ausbeute lässt sich mit dem Allylanilinkomplex erzielen, wie durch das Entstehen von NiL_4 in den Experiment mit $\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$ leicht verständlich wird.

Die Bildung von elementarem Wasserstoff, wie dies aus den angestellten Überlegungen abgeleitet werden kann, konnte mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden in keinem Fall bewiesen werden, sodaß letztlich über den Verbleib des Hydroxylprotons unter Berücksichtigung der vorliegenden Daten keine Aussage gemacht werden kann.

Anhand der Fakten aus den vorangegangenen Untersuchungen, erhebt sich die Frage, ob dieses Reaktionsmuster auf weitere Substrate wie z.B. die Phosphanylphenole angewendet werden kann. Dabei sollte ein den Komplexen **19** - **20** entsprechendes Produkt mit zwei chelatisierenden [O,P]-Liganden zugänglich sein und wird nun beschrieben.

2.5.6 *cis*-Bis(4,6-di-*tert.*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P])nickel(II) **24**

Synthese und Eigenschaften



Gleichung 2.5.6.1

In bekannter Weise wird das Phosphanylphenol **16** mit dem Olefinnickel-Komplex umgesetzt.

Die Synthese gelingt in Ausbeuten von 76% und liefert **24** nach Kristallisation aus Pentan/Ether 2:1 als große rote Kristalle, die beim Trocknen zu einem orangen Pulver zerfallen und bei 261 °C schmelzen.

Die Substanz löst sich gut in Pentan und sehr gut in Ethern, Aceton und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Koordination des

Phosphanylphosphors erhält man **24** als Gemisch seiner Stereoisomeren mit Phosphor als Chiralitätszentrum.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Eine CD₂Cl₂-Verreibung von **24** zeigt im IR-Spektrum die Absorptionen der Phenylreste sowie die CH-Valenzschwingungen der *tert.*-Butyl- und Isopropylreste. Erwartungsgemäß zeigt der Bereich um 950 cm⁻¹ keine Absorption von koordiniertem Trimethylphosphan. Das sehr bandenreiche Spektrum läßt keine weiteren sicheren Zuordnungen zu.

Im Protonenresonanzexperiment erkennt man im Bereich der Aromatenprotonen die erwarteten Signale mit entsprechenden Intensitäten.

Die Absorptionen der Isopropylgruppen werden bei 0.87-0.96 ppm und bei 1.28-1.39 ppm mit Multipllettstruktur erkannt und das verbleibende Proton dem Multipllettsignal bei 2.31-2.48 ppm zugeordnet. Ebenso finden sich die beiden *tert.*-Butylgruppen bei 1.23 ppm und 1.45 ppm jeweils als Singulett.

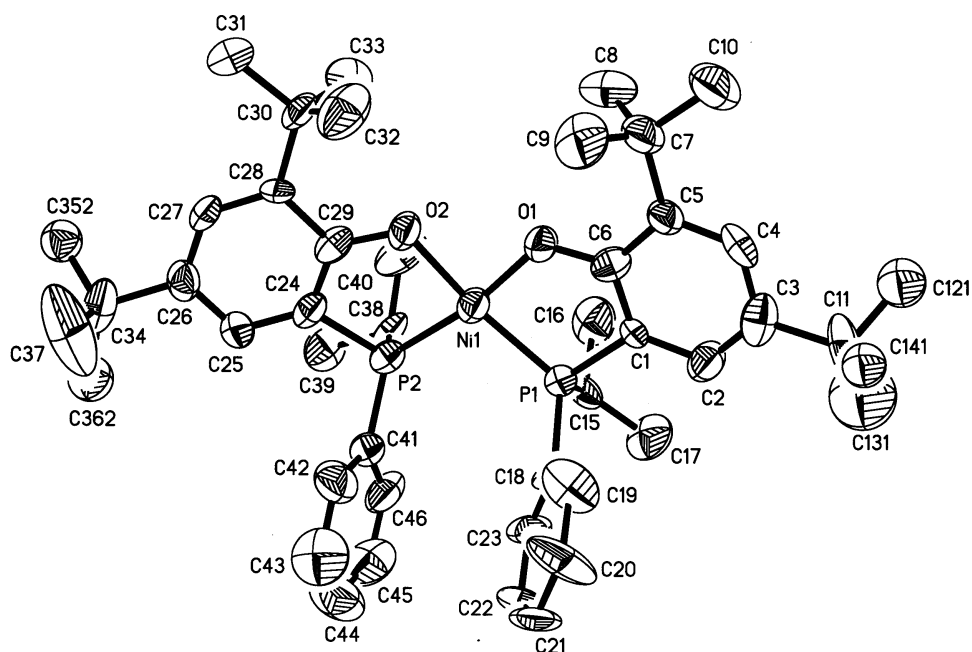
Das ¹³C-Spektrum entspricht den Erwartungen.

Eine für *cis*-ständige Phosphorkerne typische Verschiebung wird im ³¹P-NMR-Spektrum vom **24** detektiert. Sie liegt mit einer Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 75$ ppm gegenüber dem freien Phenol **16** bei $\delta_P = 52$ ppm und zeigt eine starke Koordination an. Um ein detailliertes Bild über die strukturellen Gegebenheiten dieser neuen Verbindung zu erhalten, wurde ein Einkristallbeugungsexperiment durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse von **24**

Ein roter Einkristall mit den Abmessungen 0.40 mm x 0.25 mm x 0.10 mm wird in einem Markröhrchen versiegelt. Die Lösung der Struktur gelingt Haupt und Flörke an der Universität/Gesamthochschule Paderborn im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (N^o. 2) mit Hilfe von *Patterson* und *Fourier*-Methoden. Die Atome C, O, P und Ni wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome auf idealisierten Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern fixiert. Genauere Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung finden sich in den folgenden Tabellen. Auslenkungsparameter und Atomkoordinaten sind im Anhang aufgeführt. Es ergibt sich nach einer Absorptionskorrektur mittels Psi-Scan ein R_{obs}-Wert von 0.1033.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Ni1-P1	86.4(3)	O2-Ni1-P1	171.2(4)
O2-Ni1-P2	85.8(4)	O1-C6-C1	120(2)
P1-Ni1-P2	102.9(2)	C6-C1-P1	111.6(12)
O2-Ni1-O1	85.0(5)	C6-O1-Ni1	122.3(11)
O1-Ni1-P2	170.3(3)	C1-P1-Ni1	99.7(5)

Tabelle 2.5.6-1 Ausgewählte Bindungswinkel von **24**Abbildung 2.5.6.1 ORTEP-Darstellung von **24**

Atom	[pm]	Atom	[pm]
Ni1-O1	186.9(10)	C6-O1	131.0(2)
Ni1-O2	189.0(10)	C1-C6	140.0(2)
Ni1-P1	215.7(4)	P2-C24	180.5(14)
Ni1-P2	216.6(5)	C24-C29	141.0(2)
C1-P1	179.0(2)	C29-O2	132.0(2)

Tabelle 2.5.6-2 Ausgewählte Bindungslängen von **24**

Strukturbeschreibung

In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige, aber geometrisch völlig identische Moleküle vor, daneben noch Ether als Solvatmoleküle, die sich nicht exakt verfeinern lassen.

Man erkennt in Abbildung 2.5.6.1 ein nahezu planar-quadratisch von je zwei Sauerstoff- und zwei Phosphoratomen koordiniertes Nickelzentrum. Das Zentralatom ragt aus der von den Atomen O1-O2-P1-P2 aufgespannten Ebene um 0.9 pm heraus. Die beiden Chelatringebenen Ni1-O1-C6-C1-P1 und Ni1-O2-C29-C24-P2 bilden einen Diederwinkel von 11.3° und sind leicht verzerrt. Trotz dieser Verzerrung ergibt sich eine Winkelsumme für einen idealen Fünfring von 540°.

Die Beißwinkel O1-Ni1-P1 und O2-Ni1-P2 mit 86.4(3) ° respektive 85.8(4) ° unterscheiden sich in Rahmen der Fehlergrenzen nicht und liegen bei bekannten Werten für *cis*-konfigurierte Bisphosphanylphenolate. Der Winkel O2-Ni1-O1 weicht mit 85.0(5) ° um 5 ° vom Ideal ab. Ebenso liegt der von P1-Ni-P2 eingeschlossene Winkel mit 102.9(2) ° etwa 12 ° über den rechten Winkel, wie er für eine planar-quadratische Geometrie gefordert wird. Die Abweichungen können durch die Raumerfüllung der Isopropylgruppen erklärt werden, so daß der Sauerstoff-Nickel-Sauerstoff-Winkel im Zuge der Deformation gestaucht wird.

Die Phosphor-Nickelabstände bewegen sich wie die Sauerstoff-Nickel-Werte im Rahmen literaturbekannter Bereiche.

Die peripheren *tert.*-Butylreste sind durch Rotation um die C-C-Bindungsachsen fehlgeordnet.

2.5.7 Strukturvergleich von **18** und **24**

Die Komplexverbindungen **18** und **24** liegen beide in der *cis*-Konformation bezüglich der P- und O-Zentren vor (vgl. Abbildung 2.5.7.1). Die aus der Koordination von vier Liganden geforderte planar-quadratische Anordnung um ein Nickel(II)-Zentrum wird von **18** besser realisiert als vom Phosphanylphenolatkomplex **24**. Aus Tabelle 2.5.7.1 kann entnommen werden, daß sich die Bindungswinkel O-Ni-O und P-Ni-P deutlich unterscheiden. Dabei weist **24** insgesamt eine größere Abweichung vom Idealwinkel 90° auf als die Ethanolatoverbindung.

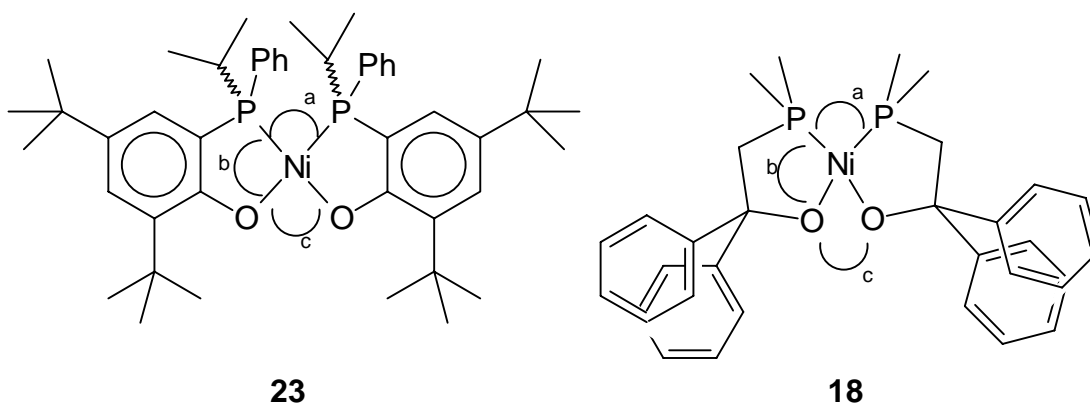


Abbildung 2.5.7.1

	24	18
P-Ni-P a	102.9(2)°	99.48(5)°
O-Ni-P b	86.4(3) und 85.8(4)	86.80(9)° und 84.65(9)°
O-Ni-O c	85.0(5)	89.86(12)°
d Ni-O [pm]	186.9(10) und 189.0(10)	187.6(3) und 186.8(3)
d Ni-P [pm]	215.7(4) und 216.6(5)	212.3(1) und 210.9(1)

Tabelle 2.5.7-1 ausgewählte Winkel und Abstände

Die Aufweitung des P-Ni-P-Winkels in **24** ist auf den größeren Raumbedarf der Phenylsubstitution zurückzuführen, wobei eine Stauchung des O-Ni-O-Winkels resultiert. Dies wird klar, wenn man die Chelatwinkel beider Moleküle betrachtet. Im Mittel findet man einen Beißwinkel von ca. 86° den fünfgliedrigen Metallacyclus. Allerdings kann der Chelatfünfring in **18** nicht mehr als planar bezeichnet werden. Die Flexibilität des Chelatgerüsts erklärt gut die gefundenen Deformationen des Ringes. Anellierung des Ringgerüsts hebt diese Flexibilität auf, sodaß bei **24** ein planares Strukturelement ausgebildet wird.

Für die Diskussion der Bindungsabstände müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Die sterische Belastung durch die Isopropylgruppen und die durch die Substitution hervorgerufenen elektronischen Eigenschaften des Phosphorzentrums sollten Auswirkungen haben. Während die Variation der Phosphorsubstitution bei den Nickelphosphanphenolaten keinen Einfluß auf die Bindungslängen²² zeigt, ist beim Übergang zu den Phosphanylethanolatkomplexen eine signifikante Änderung zu beobachten, die

sich in einer Verkürzung der Phosphor-Nickel-Bindungsdistanzen manifestiert. Weiterhin muß die Beweglichkeit des Chelatgerüsts im Falle von **18** beachtet werden, die dem System zusätzliche Möglichkeiten bereitstellt, sterische Belastung abzubauen. Das Aromatenrückgrat in **24** verhält sich starr, so daß hier eine Verringerung sterischen Drucks nur über Winkel- und Längendeformation erreicht werden kann, wie auch tatsächlich beobachtet wird.

2.5.8 Abschließende Bemerkungen

Hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens entwickeln die vorgestellten Phosphanylalkohole große Ähnlichkeiten untereinander. Ebenso zeigen die Methylnickelverbindungen bezüglich der Reaktionen mit Diolefinnickel(0)-Verbindungen analoges Verhalten. Die erhaltenen Komplexe weisen insbesondere strukturelle Verwandtschaft mit Phosphanylphenolaten des Nickels auf, wie anhand der Einkristalluntersuchungen gezeigt werden konnte. Dimere Strukturen treten bei letzteren allerdings nicht auf und sind im Falle der Phosphanylethanolatomethyldimeren die ersten strukturell charakterisierten.

Das große Interesse an O-funktionalisierten Phosphanen als Chelatbildner schlägt sich an der Zahl von Publikationen zu diesem Thema nieder und ist Gegenstand aktueller Forschung in Industrie und Hochschule, nicht zuletzt auch wegen der katalytischen Aktivität der Nickelkomplexe zur oligo- bzw. Polymerisation von Ethen.