

2.6 Dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-nickel(II)-Komplexe

Auf der Basis der bisher vorgestellten Untersuchungen sollte versucht werden, die zu den [O,P]-Chelaten verwandten [N,P]-Systeme darzustellen und bezüglich möglicher Analogien zu untersuchen.

Einführung

[N,P]-Chelatkomplexe der Übergangsmetalle werden erst seit kurzem intensiv erforscht⁶⁵. Das Interesse an solchen Verbindungen resultiert aus der strukturellen Verwandtschaft⁶⁶ mit den SHOP-aktiven [O,P]-Systemen.

In der Literatur sind Chelatverbindungen⁶⁷ mit neutral koordinierten [N,P]-Liganden bekannt. Das vorherrschende Strukturelement ist das 2-Diphenylphosphanylanilin⁶⁸ und seine N-substituierten⁶⁹ Derivate. Demgegenüber findet man nur relativ wenig Beispiele^{70, 71, 72} mit anionisch gebundenem Stickstoff^{73,74}.

An dieser Stelle sei der Bis(diphenylphosphanylanilido)platin-Komplex herausgegriffen⁷⁵, der in der *cis*- und *trans*-Form röntgenographisch beschrieben wurde.

Interessante Komplexzentren sind besonders die Übergangsmetalle Wolfram^{65,66,67}, Molybdän⁶⁹, Rhodium⁷⁰, Platin⁶⁸ und Palladium⁷⁶.

Die Koordination solcher Liganden in der Amidform an Nickel und Cobalt wird gegenwärtig untersucht⁷⁷.

Kürzlich wurden von *Braunstein* Diphenylphosphanylethen-N-phenylamidonickelkomplexe⁷⁸ dargestellt und charakterisiert.

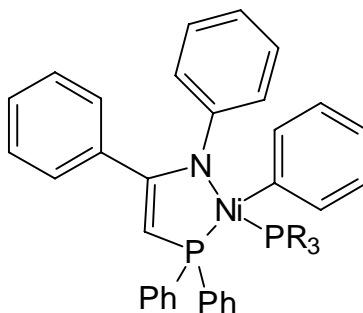
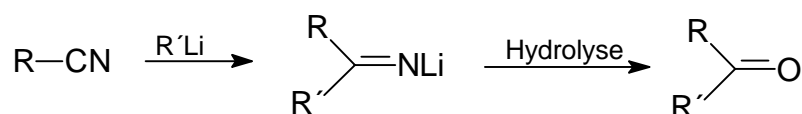


Abbildung 2.6.1

Dimethylphosphanyl-funktionalisierte aliphatische Amidliganden kennt die Literatur nicht. Es sollte daher eine Synthesestrategie zu solchen Ligandsystemen entwickelt und ihre Eignung als Chelatliganden am Nickel untersucht werden.

2.6.1 N-Lithiumdimethylphosphanyl-(2-aryl)-ethanimide

Lithiumorganische Reagenzien greifen C-N Mehrfachbindungen nucleophil am Nitrilkohlenstoff an. Dies ist der Primärschritt in der Synthese von Ketonen⁷.

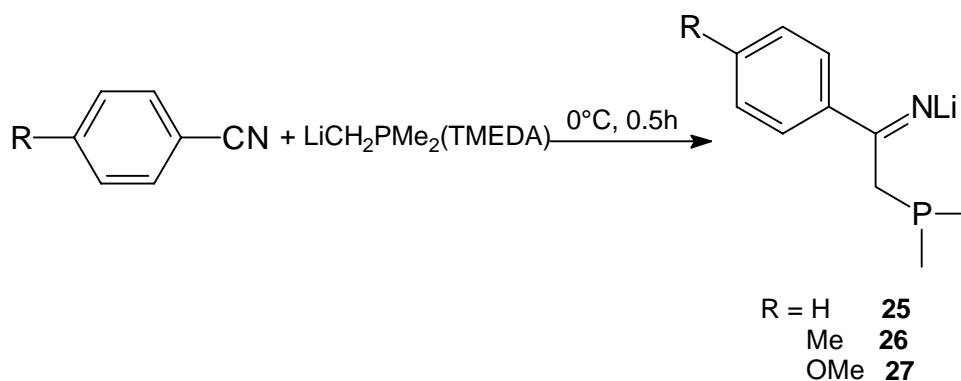


Gleichung 2.6.1.1

Es liegt daher nahe, Lithiumdimethylphosphanylmethanid als metallorganische Komponente mit Nitrilen umzusetzen. Aromatische Nitrile dienen dabei als Edukte. Bei der Verwendung von Benzonnitril und seinen Derivaten muß berücksichtigt werden, daß die CN-Gruppe zu den guten sogenannten "direct metallating groups" gehört. Durch die Reaktionsführung sollte eine Orthometallierung des Ringsystems zu umgehen sein. Da das Arbeiten bei tiefen Temperaturen die Metallierung gegenüber der Addition begünstigt, werden die Synthesen bei 0 °C durchgeführt. Durch die Wahl des Solvens können die Lithiumimide in einfacher Weise ausgefällt und isoliert werden.

Synthese und Eigenschaften

Dazu werden Lösungen des Lithiummethanids unter Eiskühlung zu den Nitrillösungen gegeben.



Gleichung 2.6.1.2

Als Lösemittel werden Pentan oder Ether verwendet. Die neuen Lithiumimide **25** - **27** fallen in Form von gelben Feststoffen an. Aus Pentan wird im Falle von **25** ein TMEDA-freies Rohprodukt genügender Reinheit gebildet. Die Elementaranalysen von **25** und **26** werden von umkristallisierten Substanzen angefertigt, **27** als Rohprodukt charakterisiert und umgesetzt. Die Substanzen sind begrenzt haltbar an der Luft und lösen sich schlecht in Ether oder Pentan, gut in THF und Aceton.

	Habitus	Farbe	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm^{-1}]	Schmp. [°C]
25	Pulver	gelb	- 66	1620 s	98 - 100
26	Pulver	orange	- 65	1622 s	111 - 113
27	Pulver	hellgelb	- 65	1606 s	-

Tabelle 2.6.1-1

Aus Tabelle 2.6.1-1 können charakteristische spektroskopische und physikalische Daten entnommen werden.

Im den Produkten findet sich im IR-Spektrum keine Anzeichen für Verunreinigungen durch die eingesetzten Nitrile.

Das augenfällige Merkmal der neuen Phosphanylimide ist die Abwesenheit einer NH-Valenzschwingungsbande. Deutlich erkennt man die Absorption der CN-Doppelbindung bei etwa 1615 cm^{-1} .

Die Lagen der Phosphorabsorptionen spricht für ein Phosphor(III)-Zentrum in diesen Systemen.

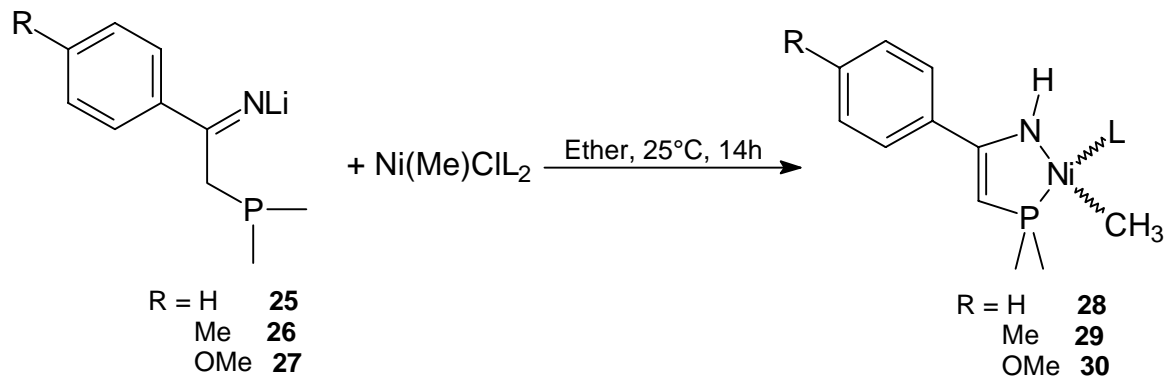
Im Folgenden wird nun die Koordinationschemie dieser Ligandvorstufen **25** - **26** an Trimethylphosphankomplexen des Nickels beschrieben.

2.6.2 Neue [N,P]-Methylnickelkomplexe

Die metallierten Imide **25** - **26** sollten in der Lage sein, mit *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) unter Substitution des Halogenidliganden zu reagieren.

Synthese und Eigenschaften

Bringt man die Komponenten in Ether in Kontakt, färbt sich die heterogene Mischung bald orange. Als Reaktionsprodukte erhält man gelbe bis orangefarbene Kristalle, die sich sehr gut in allen gängigen Solventien lösen. Eine Kristallisation gelingt aus Pentan.



Gleichung 2.6.2.1

Die Verbindungen sind wenig luftstabil und schmelzen zwischen 80 °C und 103 °C.

Alle Versuche, röntgenfähige Einkristalle zu erhalten, schlugen fehl.

Die in diesem und im nächsten Kapitel vorgestellten Strukturformeln stützen sich auf die spektroskopischen Ergebnisse und auf Elementaranalysen.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Die Unterschiede in den Spektren der neuen Nickelverbindungen sind gering und sollen an dieser Stelle gemeinsam diskutiert werden.

Als Auffälligkeit zeigt sich in den IR-Spektren von **28** - **30** um 3389 cm⁻¹ eine mittelstarke Absorption, die von einer NH-Valenzschwingung hervorgerufen wird. In den eingesetzten Li-Imiden fehlt diese Bande. Ebenso kann die Schwingung der CN-Doppelbindung nicht mehr detektiert werden. Diese Punkte legen eine Tautomerisierung der Ligandvorstufe nahe. Es bildet sich dabei aus dem lithiierten Imid ein enamidartiges Anion, das dann an das Zentralatom koordiniert wird.

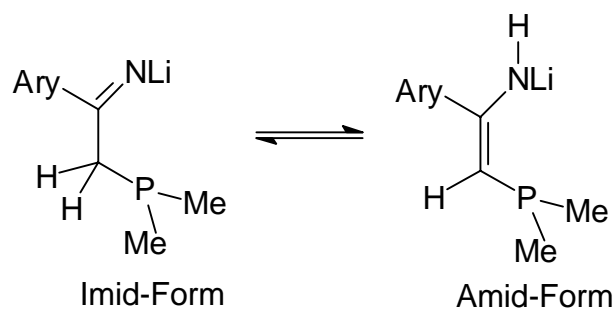


Abbildung 2.6.2.1

Komplex gebunden liegt das Gleichgewicht auf der rechten, im unkoordinierten Zustand auf der linken Seite, wie aus einem Vergleich der experimentellen Daten hervorgeht.

	$\nu_{\text{NH}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{C=N}} [\text{cm}^{-1}]$	$\delta_{\text{H}} \text{NH} [\text{ppm}]$	$\delta_{\text{H}} \text{=CH} [\text{ppm}]$
25	-	1620 s	-	-
26	-	1622 s	-	-
27	-	1616 s	-	-
28	3396 w	-	2.48 u. 3.22	3.40 s
29	3380 w	-	2.49 u. 3.19	3.56 d
30	3389 m	-	3.15 u. 3.35	3.52-3.65 m

Tabelle 2.6.2-1

In den NMR-Spektren der neuen Komplexe zeigt sich diese Ableitung bestätigt. Man findet um δ_{H} ca. 3 ppm die breiten Absorptionsbanden des NH-Protons, wie aus dem Schwingungsspektrum schon vermutet werden konnte.

Es tritt als weiteres Merkmal ein gegenüber den [O,P]-Analoga stark ausgeprägtes *cisoid/transoid* Gleichgewicht auf. Man erkennt dies im ^1H -NMR-Spektrum an zwei Signalen bei $\delta_{\text{H}} = -0.9$ ppm und -0.25 ppm mit einer 2:1-Intensität, die den Methylfunktionen am Nickel zugeordnet werden müssen, und den Absorptionen der NH-Gruppe, die ebenfalls ein 2:1 Verhältnis aufweist. Die verbleibenden Resonanzen zeigen diese Isomerenverteilung nicht. Durch Tieftemperaturmessungen zeigt sich, daß nur die *transoid*-Form ein dynamisches Verhalten an den Tag legt. Diese Befunde decken sich mit den bisher gemachten Untersuchungen an Phosphanylanylidonickelkomplexen⁷⁷.

Die Ligandndynamik läßt sich besonders durch die Phosphorkernresonanz belegen.

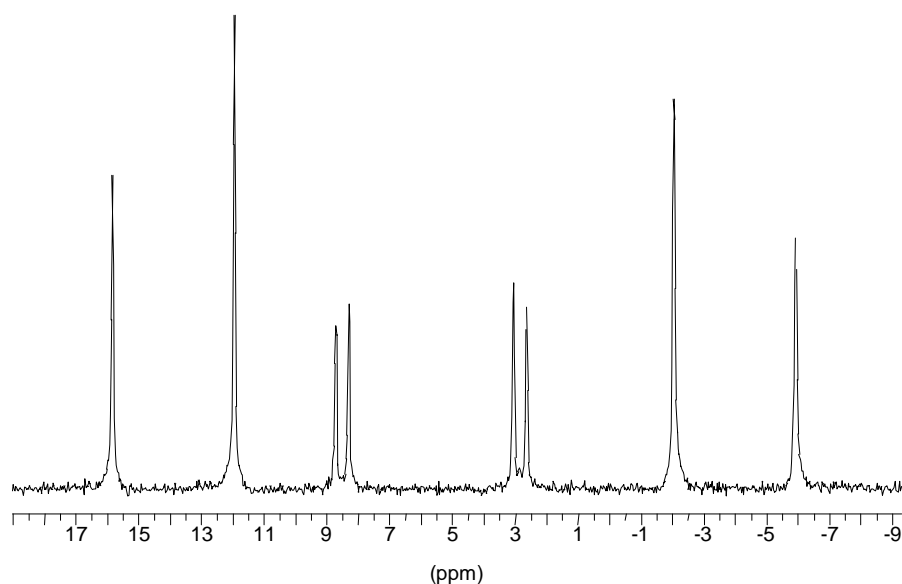


Abbildung 2.6.2.2 ^{31}P -NMR von **28** (THF, 81 MHz, 193 K)

Abbildung 2.6.2.2 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von **28** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Man erkennt deutlich die beiden Isomeren anhand der verschiedenen Signalgruppen. Unter Zuhilfenahme der PP-Kopplungskonstanten können die Resonanzen den jeweiligen isomeren Strukturen zugeordnet werden, die Daten sind in Tabelle 2.9.3 aufgeführt.

	$\delta_{\text{P,cis}}$ [ppm] $^2J_{\text{PP}} \text{PMe}_2$ [Hz]	$\delta_{\text{P,cis}}$ [ppm] $^2J_{\text{PP}} \text{PMe}_3$ [Hz]	$\delta_{\text{P,trans}}$ [ppm] $^2J_{\text{PP}} \text{PMe}_2$ [Hz]	$\delta_{\text{P,trans}}$ [ppm] $^2J_{\text{PP}} \text{PMe}_3$ [Hz]
28	7 d, 31	1 d, 31	13 d, 314	-6 d, 314
29*	6 d, 30	0 d, 30	12 s	- 8, s
30	8 d, 34	3 d, 34	14 d (br), 285	-4 d (br), 285

Tabelle 2.6.2-2 ^{31}P -NMR (THF, 193 K) *296K

Die *cisoid/transoid* Isomerie tritt bei allen drei Verbindungen auf, lediglich bei **28** und **30** wurde eine Tieftemperaturmessung zur Bestimmung der Phosphor-Kopplungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß im Falle von **30** noch Verbreiterungen der *transoid*-Signale auftreten und selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ein Ligandenaustausch stattfindet. C, H, P und N Analysen von **28** - **30** belegen den vorgeschlagenen Aufbau, wobei sich im Falle von **30** die Mobilität des Stützliganden auch in den Analysenwerten niederschlägt. Die gefundenen Werte

für **30** stimmen mit einem Verlust von 0.2 Äquivalenten Trimethylphosphan pro Formeleinheit überein.

Ein Erklärungsansatz für diesen Befund kann durch den Donorsubstituenten im Aromaten von **30** gegeben werden, indem dieser die Elektronendichte auf dem Zentralmetall beeinflusst und so zur erhöhten Liganddynamik beiträgt. Beispiele dafür finden sich in der Literatur aber nicht, sodaß diese Vermutung letztlich spekulativ bleibt.

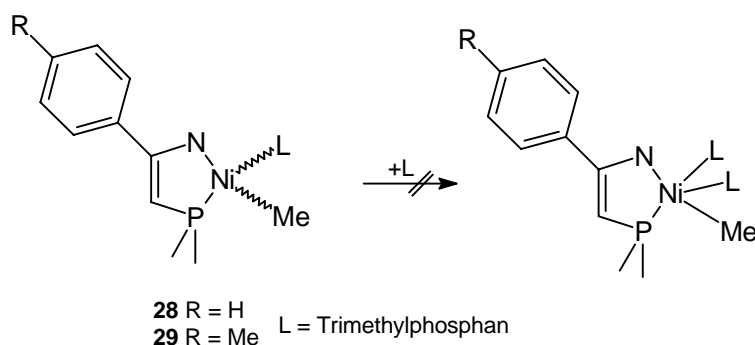
Es bleibt festzuhalten, daß die Tendenz zur Ausbildung von *cisoid/transoid*-Formen durch die Einführung des Stickstoffdonors erheblich gesteigert wird. Im Vergleich mit den O-funktionalisierten Derivaten, die bevorzugt eine *transoid*-Anordnung der Methylnickel-[O,P]-Komplexe ausbilden, liegt in den vorstehend beschriebenen Beispielen in THF-Lösungen ein 2:1 Verhältnis der Isomeren vor. Die *cisoid* strukturierte Form eines N-alkylierten Nickelphosphanylanylids⁷⁹ konnte vor kurzem röntgenographisch charakterisiert werden und stützt die beobachtete Isomerie.

Im Folgenden sollen die charakteristischen Reaktionsweisen der neuen Verbindungen untersucht werden.

2.7 Umsetzungen

2.7.1 Einwirken von Trimethylphosphan

Die Zugabe von weiterem Phosphan zu **28** und **29** bewirkt keine Koordination des zusätzlichen Liganden. Selbst nach 72 Stunden läßt sich keine Farbänderung feststellen und aus den Abdampfrückständen kann der jeweilige Eduktkomplex nahezu quantitativ zurückerhalten werden.



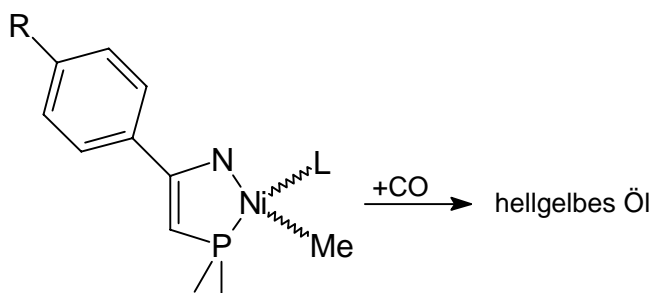
Gleichung 2.7.1.1

Nach dem Konzept der hard/soft Wechselwirkung ist der P,N-Chelatligand mit dem anionischen Stickstoff als der „weichere“ Donor einzugruppiert und ist scheinbar schlechter geeignet, Elektronendichte vom Metall abzuführen. Analog zu den [O,P]-Chelaten **7** - **10** findet damit auch hier keine Assoziation eines weiteren Neutralliganden statt. Zum Unterschied zu diesen ist mit Trimethylphosphan keinerlei Tendenz zum Abbau zu niedervalenten Nickelverbindungen zu beobachten.

Ob eine Koordination des guten π -Akzeptors Kohlenmonoxid erreicht werden kann, wird nachfolgend beschrieben.

2.7.2 Reaktion von **29** mit CO

Dazu setzt man den Methylkomplex **29** unter Atmosphärendruck für 12 Stunden Kohlenmonoxid aus. Dabei entfärbt sich die gelbe Reaktionslösung. Entfernt man das Solvens, kann durch IR-Spektroskopie eine Mischung von Carbonylnickelverbindungen als ölige Substanz isoliert werden. Kristallisationsversuche führten nicht zum Erfolg und weitere Charakterisierungen wurden deshalb nicht durchgeführt. Offenbar findet unter den Reaktionsbedingungen ein Abbau der komplexen Einheit unter Verlust des Chelatliganden statt. Ein definiertes Produkt kann auch hier nicht erhalten werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den an **8** angestellten Untersuchungen (vgl. Abschnitt 2.3.3).



29 R = Me L = Trimethylphosphan

Gleichung 2.7.2.1

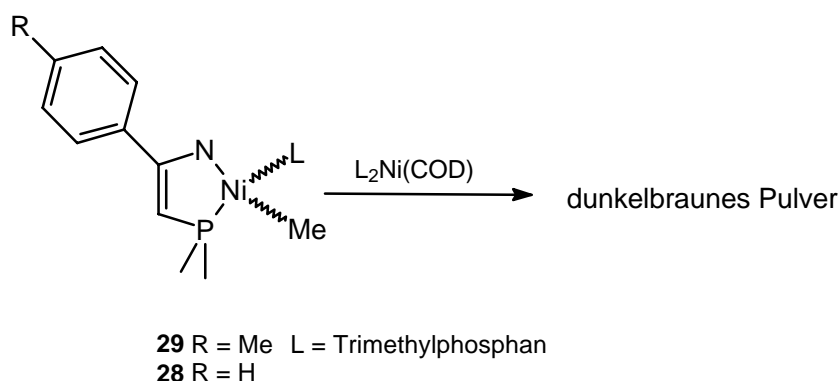
Aus den Experimenten mit dem [O,P]-Komplex **8** ist zu überprüfen, ob die neuen Systeme in der Lage sind, mit Olefinen zu reagieren. Hier wird die Umsetzung mit Cyclopenten herangezogen.

Kontrolluntersuchungen hatten ergeben, daß **29** im Unterschied zu **8** (siehe Kapitel 2.3.1) in Cyclopenten-Lösung inert bleibt.

Die Isomerenbildung in **28** – **30** wirft die Frage auf, ob auch im Falle der P,N-Chelatverbindungen ligandfreie dimere Einheiten erhalten werden können. Aufgrund der bisher beobachteten Analogien zu den [O,P]-Komplexen dieser Arbeit ist eine Reaktion mit dem bewährten Phosphanakzeptor Ni(COD)L₂ denkbar.

2.7.3 Behandeln mit Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel(0)

Zu diesem Zweck wird zu den Methylkomplexen **28** bzw. **29** eine äquimolare Menge des Nickel(0)-Komplexes zugegeben.



Gleichung 2.7.3.1

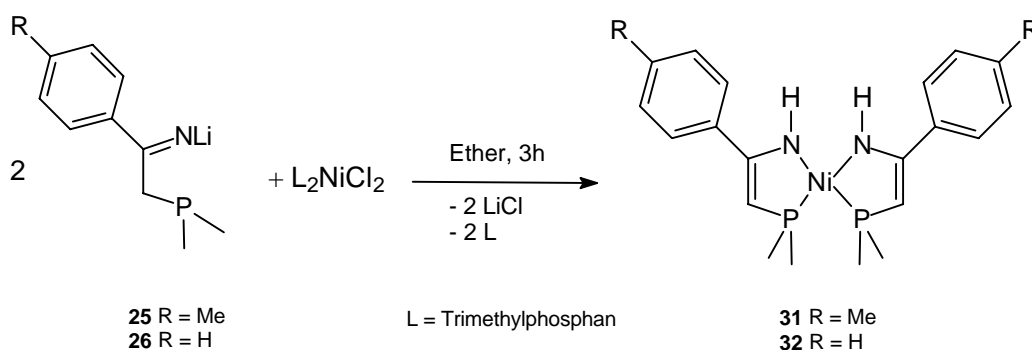
Tatsächlich kann nach Ablauf von 3 Stunden eine Reaktion am Farbumschlag nach dunkelbraun erkannt werden. Allerdings bilden sich bei diesen Umsetzungen lediglich nahezu schwarze Pulver, die in keinem laborüblichen Solvens mehr in Lösung gehen, weshalb auf eine eingehende Charakterisierungen verzichtet wird. Im IR-Spektrum finden sich nur uncharakteristische Absorptionen, auch die NH-Valenzschwingungsbande ist nicht mehr auszumachen. Die Unlöslichkeit des braunen Pulvers deutet auf ein hoch aggregiertes Produkt hin, welches sich mit den vorhandenen Methoden nicht identifizieren läßt. Es ist anzunehmen, daß der protonenaciden NH-Funktion eine bedeutende Rolle bei der Bildung des schwarzen Reaktionsproduktes zukommt.

2.7.4 *cis*-Bis[dimethylphosphanyl-(2-aryl)-ethenamido]-[N,P]-nickel(II)-Komplexe

Die Methode des Ligandaustausches an phosphangestützten Nickelkomplexen sollte mit den Phosphanylimiden auch zu den Bis-[N,P]-Chelatspezies führen. Im Edukt Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) sollten sich beide Halogenidliganden leicht durch die metallierten Imide ersetzen lassen.

Synthese und Eigenschaften

Die neuen Bischelatkomplexe **31** und **32** bilden sich durch Umsetzen der Lithiumimide **25** und **26** mit L_2NiCl_2 in Ether.



Gleichung 2.7.4.1

Die orangefarbenen Substanzen lösen sich gut in Ethern und Kohlenwasserstoffen, sowie in Aceton oder Acetonitril. Eine Kristallisation gelingt aus Pentan. Die Verbindungen **31** und **32** sind mehrere Stunden an der Luft beständig und schmelzen um 190 °C unter Zersetzung.

Spektroskopische Untersuchung und Diskussion

Die unter Abschnitt 2.6.2 besprochene Tautomerisierung der Ligandvorstufen kann auch bei den Bis-[N,P]-Chelatverbindungen nachgewiesen werden. Man detektiert in den IR-Spektren zwei mittelstarke Banden der beiden NH-Funktionen um 3385 cm^{-1} . Ebenso deutet das Fehlen der typischen Signale koordinierten Phosphans auf eine erfolgreiche Umsetzung im Sinne von Gleichung 2.7.5.1 hin. Die Phosphorresonanzen von **31** und **32** zeigen im üblichen Meßbereich nur ein Signal bei $\delta_P = 18\text{ ppm}$. Man findet hier die Annahme bestätigt, daß sich nur noch der Phosphanylethenamidligand am Zentralmetall befindet. Gegenüber den

Phosphorabsorptionen der Vorstufen **25** und **26** findet man in den Komplexverbindungen eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta_P = 83$ ppm als Anzeichen für eine *cis*-Konfiguration.

Die Bildung der in Gleichung 2.7.5.1 vorgeschlagenen Struktur mit *cis*-ständigen Phosphor- und Stickstoffzentren läßt sich durch die Protonen-NMR-Spektroskopie belegen. Die Resonanzen der Dimethylphosphanylfragmente bilden in beiden Fällen ein Pseudotriplett, welches sich schon bei den [O,P]-Bischelaten als charakteristisch für eine solche Anordnung erwiesen hatte.

Wie bei den Methylnickelspezies wird auch hier die tautomere Form der Ligandvorstufen koordiniert. Es ist daher davon auszugehen, daß die enamidartige Koordination bevorzugt ist gegenüber den Imidisomeren. In diesem Zusammenhang kann jedoch nicht geklärt werden, ob die Tautomerisierung metallinduziert ist, also nach der Assoziation mit dem Nickelzentrum abläuft, oder ob nur die Gleichgewichtsanteile (vgl. Abbildung 2.9.2) der Enamid-Form am Metall koordiniert werden.

•**Fazit:**

Aus den Ligandvorstufen **25** – **27** können durch Substitution des Chloroliganden in Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) neue Methylnickelkomplexe **28** - **30** mit dem [N,P]-Chelatgerüst dargestellt werden. Die vollständige Substitution aller Liganden in Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) durch die Phosphanylimide führt zur Synthese der neuen Bis-[N,P]-Dimethylphosphanylenamide des Nickels. Dabei wird eine Tautomerisierung der parentalen Vorstufe beobachtet, die mit den spektroskopischen Befunden zwanglos belegt werden kann. Spektroskopisch weisen diese Verbindungen weitgehende Übereinstimmungen mit den verwandten Phosphanylethanolatosystemen auf. Die Neigung zur Ausbildung von *cisoid/transoid*-Isomeren ist allerdings wesentlich stärker ausgeprägt als bei den [O,P]-Methylnickelspezies.

Bezüglich einiger charakteristischen Reaktionsweisen unterscheiden sich die neuen Komplexsysteme nur wenig von den analogen [O,P]-Chelatkomplexen. Sie geben beim Einwirken von weiteren Neutralliganden wie Trimethylphosphan, Cyclopenten oder Kohlenmonoxid keine oder keine definierten Reaktionsprodukte. Behandeln mit Phosphanakzeptoren führt zu unlöslichen, vermutlich höher aggregierten Produkten unbekannter Zusammensetzung.

Untersuchungen zur katalytischen Eignung zur Ethen-Oligo- bzw. Polymerisation wurden nach einschlägigen Untersuchungen von *Braunstein et al.*⁷⁸ nicht durchgeführt.

Vergleicht man die spektroskopischen Eigenschaften der vorgestellten [N,P]-Chelate mit den entsprechenden Phosphanylethanolatkomplexen, so treten markante Übereinstimmungen zu Tage.

Die trimethylphosphorhaltigen [O,P]- und [N,P]- Methylverbindungen zeigen im Phosphorresonanzexperiment *cisoid/transoid*-Isomerisierung. Die PP-Kopplungen der Isomeren bewegen sich in derselben Größenordnung. Unterschiede finden sich im Auftreten der Isomerenanteile, das bei den N-kordinierten Metallchelaten stärker ausgeglichen ist.

Die von zwei [N,P]-Chelatliganden koordinierten Nickelspezies sind ausnahmslos *cis*-konfiguriert.

Markante Differenzen findet man mit Blick auf die Hydrolyseanfälligkeit der Metall-Sauer- bzw. -stickstoffbindung. Letztere ist deutlich sensibler gegenüber Wasser als die Ni-O-Bindung.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitsweise

Sämtliche Synthesen und Charakterisierungen wurden, falls nicht anders angegeben, unter einer Inertgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Gasreinigungsapparatur mit Aktivkohlefilter, BTS-Katalysator⁸⁰ und Molekularsieb) durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Als Reaktionsgefäß diente in den meisten Fällen eine nach *Strohmeier* konzipierte Zweischenkelfritte⁸¹.

Organische Edukte wurden mehrfach entgast und in Lösung unter Argon zugegeben.

Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte, falls nicht anders beschrieben, durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, Filtration und anschließende Kristallisation bei tiefen Temperaturen. Die Kristalle wurden durch Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit refluxierendem Solvens und Trocknen bei 20 °C im Vakuum isoliert.

3.2 Identifizierung der Substanzen

- Infrarotspektren der dargestellten Verbindungen wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} bei Flüssigkeiten als Film zwischen zwei Kaliumbromidplatten, bei Feststoffen als kapillare Nujol-Verreibung oder in Form von Kaliumbromidpreßlingen an einem FT-Infrarotspektrometer der Firma *Nicolet*, Typ Impact 400, mit dem Softwarepaket Omnic, Version 1.2a, aufgenommen.

-Die Präparation der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen für die Kernresonanzspektroskopie erfolgte durch Auflösen unter Argon und Abschmelzen der Proben im Vakuum. Die ^1H -NMR-Spektren (300 MHz), ^{13}C -NMR-Spektren (75 MHz) wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt an einem FT-NMR-Spektrometer der Firma *Bruker*, Modell ARX-300, aufgenommen.

- ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) und ^{31}P -NMR-Spektren (81 MHz) wurden am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt an einem FT-NMR-Spektrometer der Firma *Bruker*, Modell AM 200, aufgenommen. ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sind ^1H -NMR-breitbandentkoppelt. Bei den ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als externer Standard, im Falle der ^{31}P -NMR-Spektren 85% Phosphorsäure als Referenzsubstanz.

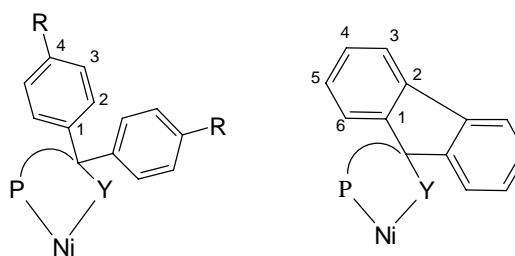
- Massenspektren mittels Feldionisation (FI) wurden mit einem Spektrometer der Firma *Varian*, Typ MAT 311A, mit angeschlossenen Datensystem SS 100 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt erstellt.

- Elementaranalysen luftempfindlicher Substanzen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Kolbe in Mülheim an der Ruhr, von luftstabilen Substanzen im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

- Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an einem Gerät der Firma *Büchi*, Typ 510 gemessen und sind unkorrigiert.

Erläuterungen zur Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren:

Die Zuordnung der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffkerne in den aromatischen Substituenten richtet sich nach der Bezeichnung der Positionen in dem unten abgebildeten Schema.



R = H, OMe, NMe₂
Y = O, N

Die Bezeichnung H2, H3 usw. definiert die H-Atome an den mit 2, 3 usw. gekennzeichneten Ringkohlenstoffatomen.

Dem entsprechend erfolgt die Zuordnung der C-Atome im ^{13}C -NMR.

Diese Zuordnung gilt ebenso bei den Ligandvorstufen **1 - 6**.

3.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.3.1 Trimethylphosphan

Trimethylphosphan wird nach einer modifizierten Vorschrift von *Wolfsberger* und *Schmidbaur* durch Reaktion von Triphenylphosphit und Methylgrignardreagenz in Ether in Ausbeuten von 70 - 85% dargestellt⁸².

3.3.2 Dimethylphosphanylmethylithium

Die Darstellung⁸³ gelingt in einfacher Weise durch Deprotonierung von Trimethylphosphan mittels *tert.*-Butyllithium in Hexan innerhalb 5 d bei 25 °C.

3.3.3 Bis-[dimethylphosphanylmethylithium(N,N;N',N'-tetramethylethylendiamin)]

Die Deprotonierung von Trimethylphosphan mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von moläquivalenten Mengen N,N;N',N'-Tetramethylethylendiamin in Hexan bei Raumtemp. liefert das Dimer in 86% Ausbeute³³.

3.3.4 *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II)

Ausgehend von Nickelchlorid - Hexahydrat und Trimethylphosphan in THF bildet sich *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) als dunkelrote Substanz in quantitativer Ausbeute⁸⁴.

3.3.5 *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II)

Methylierung von *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) mittels Methylithium in THF bildet die Chloro(methyl)verbindung in 97% Ausbeute⁸⁵.

3.3.6 Di- μ -methoxo-bis[*cis*-methyl(trimethylphosphan)nickel(II)]

Durch Umsetzung von *trans*-Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) mit überschüssigem Natriummethylat in Ether erhält man den Methylatkomplex in Ausbeuten von 85%³⁶.

3.3.7 (η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0)

Reduktion von *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) mit Magnesium in THF bei 0 °C ergibt in Gegenwart von überschüssigem *cis*, *cis*-Cyclooctadien die Nickel(0)-Verbindung in Ausbeuten von 75 - 95%⁸⁶.

3.3.8 Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)

Bringt man wasserfreies Nickelchlorid in Anwesenheit von vier Moläquivalenten Trimethylphosphan mit Magnesium zur Reaktion, erhält man in 80 - 95% Ausbeute Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)⁸⁷.

3.3.9 Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0)

Setzt man *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) mit Magnesium in THF bei Anwesenheit von Diallylanilin bei 0 °C um, resultiert der gewünschte Bisolefinnickelkomplex in 65 - 80% Ausbeute⁸⁸.

3.4 Neue Verbindungen

3.4.1 Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanol 1

1. 2.65 g (13.5 mmol) Dimethylphosphanylmethylithium(TMEDA) werden in einem 250 ml Kolben vorgelegt und 60 ml Pentan bei -78 °C einkondensiert. Dann gibt man unter Rühren 2.45 g Benzophenon, gelöst in 50 ml Pentan, hinzu. Sofort erfolgt ein Farbumschlag nach Blau. Nach 1 h wird das Lösemittel entfernt und der bläuliche Rückstand am dyn. Vak. getrocknet. Dieser wird erneut in Pentan aufgenommen, filtriert und getrocknet.

2. Der nun beigefarbene Feststoff wird in 50 ml THF aufgenommen, mit 3 ml Wasser versetzt und die Mischung über Nacht bei 20 °C gerührt.

Entfernen der Lösemittel und Extraktion des Rückstandes mit Ether liefert nach Kristallisation 2.58 g (74%) des Alkohols **1** als farblose feinkristalline Substanz.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3451 s (ν OH), 3090 m, 3068 m, 3027 m (ν H-C=), 2965, 2907, 2869 ss (ν H-C-), 1944, 1882, 1804 w, 1601 s, 1577 s (ν C=C_{aromat}), 1446 ss, 1420 m, 1281 s (ν C-O), 1177 m, 1055 s, 990 m, 954 m, 945 m, 776 m, 754 s, 705 ss, 641 w, 628 w, 600 w, 440 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.84 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.57$ Hz, 6H, PCH₃), 2.42 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.64$ Hz, 2H, CH₂P), 4.71 s (1 H, OH), 7.26 - 7.08 m (6H, H₃, H₄), 7.52-7.43 m (4 H, H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

15.9 d ($J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, PCH₃), 49.2 d ($J_{\text{PC}} = 16.3$ Hz, CH₂P), 77.8 d ($^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, COH), 126,9 s (C₄), 128.3 s (C₃), 128.6 s (C₂), 149.9 s (C₁).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-54 s CH₂P(CH₃)₂

Elementaranalyse: C₁₆H₁₉OP M_r :258.16 g/mol, Schmp.:84-85 °C

	%C	%H	%P
berechnet	74.43	7.36	12.01
gefunden	75.23	7.10	11.76

3.4.2 Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanol **2**

0.85 g (10.4 mmol) Dimethylphosphanylmethylithium werden in einem 100 ml Kolben vorgelegt und 50 ml THF bei -78 °C einkondensiert. Dann gibt man unter Rühren 2.58 g (10.6 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon hinzu. Sofort erfolgt ein Farbumschlag nach Blau. Nach 1 h wird mit 8 ml Wasser versetzt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbliche Rückstand zweimal mit 70 ml Ether extrahiert. Nach Filtration und Kristallisation bei -25 °C resultieren 2.34 g (71%) des Alkohols **2**.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3291 s (ν O-H), 3104 w (ν H-C_{arom}), 3070 w (ν H-C_{arom}), 3040 w (ν H-C_{arom}), 1950-1750 w (C_{arom}-Oberschwingungen), 1606 s (ν C=C_{arom}), 1511 s (ν C=C_{arom}),

1459 ss ($\delta_{\text{asO-H}}$), 1249 s ($\nu_{\text{asC}_{\text{aromO-Me}}}$), 1177 m ($\nu_{\text{C-OH}}$), 1037 s ($\nu_{\text{sC}_{\text{aromO-Me}}}$), 951 s, 830 s (br), 774 s, 713 m ($\delta_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$), 675 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.83 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.60$ Hz, 6H, PCH_3), 2.36 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.56$ Hz, 2H, CH_2P), , 3.71 s (6 H, OCH_3), 4.71 d ($^1J_{\text{PH}} = 1.55$ Hz, 1 H, OH), 6.79 - 6.72 m (4H, H_3), 7.35-7.28 m (4 H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

13.9 d ($^1J_{\text{PC}} = 10.63$ Hz, PCH_3) 48.8 d ($^1J_{\text{PC}} = 31.8$ Hz, CH_2P), , 55.1 s (OCH_3); 75.4 d ($^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, C-OH), 111.7 s (C-4), 126.4 s ($\text{C}2$); 129.9 s ($\text{C}3$), 157.4 s ($\text{C}1$);

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-55 s $\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$, M_r : 318.35 g/mol, Schmp.: 103-104 °C

	%C	%H	%P
berechnet	67.91	7.28	9.73
gefunden	68.03	7.19	9.82

3.4.3 Darstellung von d_1 -OD-2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanol **2a**

0.70 g (8.5 mmol) Dimethylphosphanylmethylolithium werden in einem 100 ml Kolben vorgelegt und 50 ml THF bei -78 °C einkondensiert. Dann gibt man unter Rühren 2.01 g (8.5 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon hinzu. Sofort erfolgt ein Farbumschlag nach Blau. Nach 1 h wird mit 6 ml D_2O versetzt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbliche Rückstand zweimal mit 70 ml Ether extrahiert. Nach Filtration und Kristallisation bei -25 °C resultieren 2.23 g (82%) des Alkohols **2a** als farbloser Feststoff.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3291 w ($\nu_{\text{O-H}}$), 3104 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 3070 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 3040 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 2452 ss ($\nu_{\text{O-D}}$), 1950-1750 w (C_{arom} -Oberschwingungen), 1606 s ($\nu_{\text{C=C}_{\text{arom}}}$),

1511 s ($\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$), 1459 ss ($\delta_{\text{as}}\text{O-H}$), 1249 s ($\nu_{\text{as}}\text{C}_{\text{arom}}\text{O-Me}$), 1177 m ($\nu_{\text{C-OH}}$), 1037 s ($\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{arom}}\text{O-Me}$), 951 s, 830 s (br), 774 s, 713 m ($\delta_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$), 675 m.

Schmp.: 100 - 101 °C

3.4.4 Darstellung von 9-Dimethylphosphanylmethylen-fluorenol **3**

1. Eine Lösung von 1.00 g (12.2 mmol) Phosphinomethanid(TMEDA) in 30 ml THF wird auf -20 °C abgekühlt. Dazu gibt man 2.20 g (12.2 mmol) 9-Fluorenol, gelöst in 40 ml THF, und läßt unter Rühren während 3 h auf Raumtemperatur kommen.

2. Die nach 1. erhaltene grün fluoreszierende Lösung wird mit 15 ml Wasser versetzt und 14 h nachgerührt.

Anschließend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile und trocknet den gelblichen Rückstand 2 h bei 40 °C am dyn. Vak. Extraktion mit Toluol und Filtration ergibt nach Kristallisation aus dem auf 20 ml eingeeengten Filtrat 1.93 g (62%) des Phosphanylalkohols **3**.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3298 s (ν OH), 3076 m, 3041 m (ν H-C=), 2728 w, 1944 w, 1882 w, 1804 w, 1609 m, 1588 s (ν C=C_{aromat}), 1446 ss, 1418 m, 1292 s (ν C-O), 1233 s, 1184 s, 1051 s, 1017 ss, 987 sh, 940 ss, 773 ss, 739 ss, 705 ss, 651 m, 609 m, 548 w, 600 w, 431 m.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.84 d (²J_{PH} = 3.26 Hz, 6H, PCH₃), 2.09 d (²J_{PH} = 2.74 Hz, 2H, CH₂P), 4.73 s (1 H, OH), 7.31 - 7.23 m (4H, H3 H4), 7.68-7.58 m (4 H, H2 H5).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-54 s CH₂P(CH₃)₂

Elementaranalyse: C₁₆H₁₉OP M_r :258.16 g/mol Schmp.: 98 - 100 °C

	%C	%H	%P
berechnet	75.02	6.64	12.09
gefunden	75.36	6.75	11.87

3.4.5 Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-phenyl-ethanol **4**

Zu einer Lösung von 1.05 g (9.9 mmol) Benzaldehyd in 20 ml Pentan gibt man 1.95 g (9.9 mmol) Dimethylphosphinmethanid(TMEDA), gelöst in 40 ml Pentan, langsam unter Rühren zu. Nach 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von 4 ml Wasser beendet. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der resultierende, farblose Rückstand 1 h bei 40 °C im dyn.Vak. getrocknet. Extraktion mit Pentan gibt 1.67 g (99%) Rohprodukt **4** als farbloses Öl.

IR Daten [cm^{-1}]

Film: 3361 s (vOH), 3104 w (vH-C_{arom}), 3072 w (vH-C_{arom}), 3038 w (vH-C_{arom}), 2997-2754 ss (vCH₃), 1950-1750 w (C_{arom}-Oberschwingung), 1598 s (vC=C_{arom}), 1585 sh, 1498 s, 1456 ss, 1438 ss, 1409 ss, 1291 s, 1244 s, 1203 s, 1098 sh, 1057 ss, 1031 ss, 1018 ss, 995 m, 939 s, 922 m, 906 m, 861 w, 809 w, 776 s, 719 m, 705 s, 668 m, 618 w, 548 m, 505 w.

¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.83 d (²J_{PH} = 3.00 Hz, 3H, PCH₃), 1.02 d (²J_{PH} = 2.76 Hz, 3H, PCH₃), 1.65 - 1.71 m (1H, CH₂P), 1.76 - 1.84 m (1H, CH₂P), 4.74 - 4.81m (1 H,CH), 5.35 s (br, 1H, OH), 7.13 - 7.37 m (5 H, H_{aromat}).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

- 55 s, PR₃

3.4.6 Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethanol **5**

2.07 g (10.5 mmol) Dimethylphosphanylmethylithium werden in einem 100 ml Kolben vorgelegt und 50 ml Ether bei -78 °C einkondensiert. Dann gibt man unter Rühren 2.82 g (10.5 mmol) Michler's Keton hinzu. Sofort verschwindet die blaue Farbe der Reaktionsmischung. Nach 1 h wird mit 3 ml Wasser versetzt und 14 h bei 20 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbliche Rückstand zweimal mit 70 ml Ether extrahiert. Nach Filtration und Kristallisation bei -25 °C resultieren 3.00 g (83%) des Alkohols.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3298 s ($\nu_{\text{O-H}}$), 3104 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 3070 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 3034 w ($\nu_{\text{H-C}_{\text{arom}}}$), 1950-1750 w (C_{arom} -Oberschwingungen), 1614 s ($\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$), 1519 s ($\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}}$), 1447 s ($\delta_{\text{asO-H}}$), 1422 w, 1409 w, 1377 m, 1347 s, 1316 m, 1293 w, 1223 m, 1202 m, 1196 w, 1167 m ($\nu_{\text{C-OH}}$), 1144 m, 1128 m, 1074 w, 1064 w, 1052 w, 990 m, 941 s, 925 m, 826 s, 813 s, 746 w, 721 w, , 708 w, 673 w, 579 m, 566 m, 418 w.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.80 s (6H, PCH_3), 2.31 s (2H, CH_2P), 2.86 s (12 H, NCH_3), 4.15 s (br, 1 H, OH), 6.54 - 6.68 m (4H, H_3), 7.19-7.25 m (4 H, H_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.80 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.55$ Hz, 6H, PCH_3), 2.31 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.72$ Hz, 2H, CH_2P), 2.86 s (12 H, NCH_3), 4.15 s (br, 1 H, OH), 6.55 - 6.61 m (4H, H_3), 7.18-7.25 m (4 H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

13.9 d ($^1J_{\text{PC}} = 10.63$ Hz, PCH_3), 48.8 d ($^1J_{\text{PC}} = 31.8$ Hz, CH_2P), ; 55.1 s (OCH_3); 75.4 d ($^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, C-OH), 111.7 s (C_4), 126.4 s (C_2); 129.9 s (C_3), 157.4 s (C_1);

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-55 s ($\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ON}_2\text{P}$, M_r :344.43 g/mol, Schmp.: 112-114 °C

	%C	%H	%P	%N
berechnet	69.47	8.49	8.99	8.13
gefunden	70.06	7.19	9.50	8.51

3.4.7 Darstellung von 2-Dimethylphosphanyl-1-methyl-1-methoxyphenyl-ethanol **6**

Zu einer Lösung von 1.49 g (9.9 mmol) p-Methoxyacetophenon in 20 ml Pentan gibt man 1.95 g (9.9 mmol) Dimethylphosphinomid (TMEDA), gelöst in 40 ml Pentan langsam unter Rühren zu. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und der farblose Rückstand 1 h bei 40 °C i. Vak. vom Lösemittel befreit. Extraktion mit Pentan gibt 2.08 g (99%) Rohprodukt als farbloses Öl.

Zur weiteren Reinigung wird das Öl einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 131 °C und 0.3 mbar gehen 1.78 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit über. Ausbeute 85%.

IR Daten [cm^{-1}]

Film: 3361 s (νOH), 3069 w ($\nu\text{H-C}_{\text{arom}}$), 3052 w ($\nu\text{H-C}_{\text{arom}}$), 3013 w ($\nu\text{H-C}_{\text{arom}}$), 2951-2754 ss (νCH_3), 1996 w, 1848 w, 1830 w (C_{arom} -Oberschwingung), 1604 ss ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1579 ss, 1512 ss, 1469 s, 1420 ss, 1363 ss, 1307 s, 1257 ss ($\nu\text{C-O}$), 1176 ss, 1114 w, 1077 w, 1031 ss, 1018 ss, 957 m, 837 ss, 809 m, 721 w, 698 w, 634 w, 593 m, 580 s, 567 s, 501 w.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_6 - Aceton, 296 K) [ppm]:

0.79 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.86$ Hz, 3H, PCH_3), 0.82 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.08$ Hz, 3H, PCH_3), 1.63 s (3H, CH_3), 1.95 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.94$ Hz, 2H, CH_2P), 3.75 s (3 H, OCH_3), 4.21 s (br, 1H, OH), 6.82 - 6.87 m (2H, H_3), 7.39 - 7.44 m (2H, H_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_6 - Aceton, 296 K) [ppm]: -54 s PR_3

3.4.8 Darstellung von Dimethylphosphanylmethylen-1-diphenylphosphanylbenzylalkohol **21**

Eine Lösung von 1.37 g (4.7 mmol) Diphenylphosphanylbenzaldehyd in 50 ml THF wird bei 0 °C mit einer Lösung von 0.38 g (4.6 mmol) Lithiumdimethylphosphinmethanid in 20 ml THF versetzt und bei dieser Temp. 3 h gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 3 ml H_2O beendet, wobei die dunkelbraune Reaktionsmischung eine hellorange Farbe annimmt und ein farbloser Niederschlag entsteht. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der ölige Rückstand zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Nach Filtration wird das Solvens abgezogen und das resultierende gelbliche Öl 3 h i.Vak. getrocknet. Man erhält so 1.21 g (72%) **21** als Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wird.

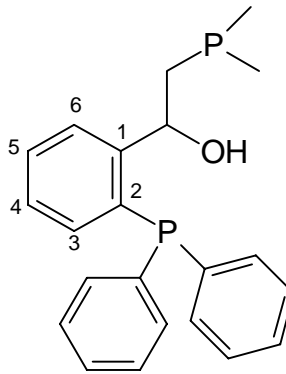


Abbildung 3.4.8.1 Zuordnung der NMR-Signale

IR-Daten [cm^{-1}]

Film: 3376 s (br,v-OH), 3065 s, 3059 s, 2998 s, 2989 s, 2899 ss, 2864 sh, 2823 s, 1963 w, 1888 w, 1820, 1609 sh ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1586 s ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1569 w, 1481 s, 1465 s, 1438 ss, 1430 sh, 1385 m, 1351 w, 1327 w, 1292 m, 1265 w, 1201 m, 1181 m, 1159 m, 1119 s, 1095 s, 1070 s, 1030 s, 1005 m, 993 m, 943 m, 906 w, 878 w, 846 w, 829 w, 764 sh, 745 ss ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_{\text{aromat}}$), 725 w, 699 ss ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_{\text{aromat}}$), 679 w, 612 w, 551 m, 508 s, 465 m, 435 m.

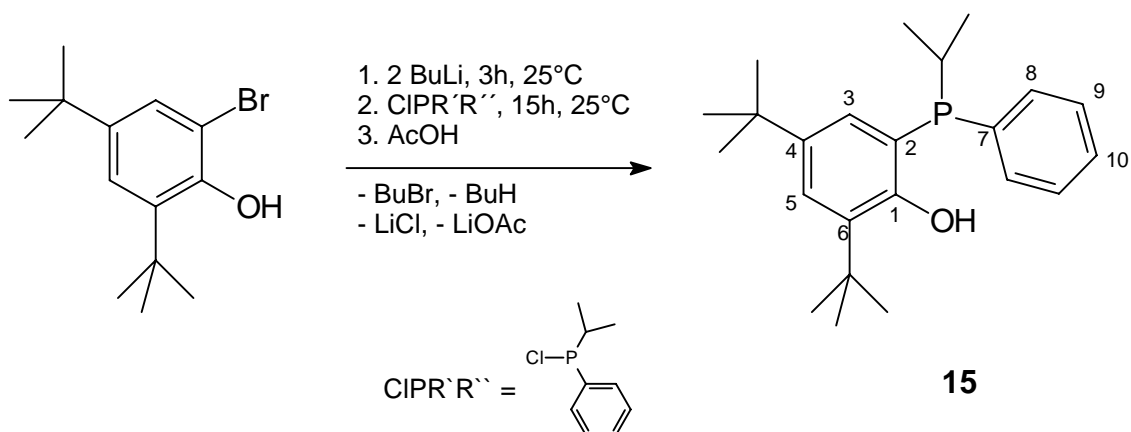
^1H -NMR-Daten (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.88 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.14$ Hz, 3 H, CH_3), 1.20 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.80$ Hz, 3 H, CH_3), 3.41 - 3.52 m (1 H, CH_2), 3.55 - 3.62 m (1 H, CH_2), 4.55 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.00$ Hz, 1 H, OH), 5.75 - 5.80 m (1 H, CH), 7.00-7.02 m (1 H, H_3), 7.16-7.24 m (1 H, H_4), 7.31 - 7.48 m (10 H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.50-7.56 m (1 H, H_5), 7.80 - 7.86 m (1H, H_6).

^{31}P -NMR Daten (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]: -49 s $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, -13 s PPh_2

daneben : -6 s <5%

3.4.9 Darstellung von 4,6-Di-*tert.*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenol **15**



Gleichung 3.4.9.1

Zu 12.70 g (43.1 mmol) 4,6-Di-*tert.*-Butylbromphenol in 90 ml Ether gibt man bei -78 °C 54 ml einer 1.6 molaren n-BuLi-Lösung und erwärmt innerhalb von 3 h auf 20 °C. Unter Rühren werden 8.06 g (43.1mmol) Diphenylchlorphosphan zugegeben, und nach 15 h beendet man die Reaktion mit 2 ml Eisessig. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird mit 70 ml Ether aufgenommen und filtriert. Das Lösemittel wird erneut abgezogen und der weiße Rückstand aus 10 ml Methanol umkristallisiert. Es resultieren 9.21 g (60%) **15** als weiße mikrokristalline Substanz.

IR-Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3340 s (br,v-OH), 3070 s, 3048 s, 1977 w, 1949 w, 1901 w, 1880 w, 1799 w, 1783 w, 1595 m, 1569 m, 1453 ss, 1396 ss, 1361 ss, 1327 ss, 1291 s, 1244 s, 1209 s, 1174 s, 1112 s, 1091 s, 1022 s, 1001 m, 931 m, 877 s, 817 s, 764 ss, 746 ss, 656 ss, 612 s, 578 s, 508 m, 465 m, 435 m.

¹H-NMR-Daten (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.90-0.97 m (3 H, CH₃), 1.00-1.12 m (3 H, CH₃), 1.23 s (9 H, C(CH₃)₃), 1.40 s (9 H,), 2.45-2.54 m (1 H, CH), 3.27 s (1 H, OH), 7.18-7.20 m (1 H, H₃), 7.28-7.32 m (3 H, H₉, H₁₀), 7.50-7.56 m (3 H, H₈, H₅).

^{13}C -NMR- Daten (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

17.51 d ($J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 18.45 d ($J_{\text{PC}} = 20.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.20 d ($J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 28.18 s ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.03 s ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.19 s ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 33.88 s ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 119.41 d ($J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, $\underline{\text{C}}_2$), 124.26 s ($\underline{\text{C}}_5$), 126.14 s ($\underline{\text{C}}_3$), 127.24 d ($J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_8$), 127.53 s ($\underline{\text{C}}_{10}$), 132.00 d ($J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz, $\underline{\text{C}}_7$), 133.95 s ($\underline{\text{C}}_6$), 135.60 d ($J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, $\underline{\text{C}}_4$), 140.33 s ($\underline{\text{C}}_9$), 156.00 d ($J_{\text{PC}} = 21.0$ Hz, $\underline{\text{C}}_1$)

^{31}P -NMR Daten (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-23 s $\underline{\text{P}}\text{R}_3$

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{OP}$, $M_r = 356.48$ g/mol, Schmp.: 64-65 °C

	%C	%H	%P
berechnet	77.49	9.33	8.69
gefunden	78.32	9.40	8.15

3.5 Neue Methylnickelverbindungen

3.5.1 Darstellung von [2-Dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato]-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **7**

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 0.44 g (1,5 mmol) $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ in 30 ml THF gibt man 0.88 g (3,0 mmol) **1**. Man beobachtet dabei einen sofortigen Farbumschlag von braun nach gelb. Nach 30 min werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das gelborange Öl am dyn.Vak. getrocknet.

Kristallisation aus Pentan bei +4 °C liefert 0.67 g (55%) **7** in Form von gelbbraunen Nadelbüscheln.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3062 m (ν H-C=), 3026 m (ν H-C=), 2965, 2907, 2869 ss (ν H-C-), 1944, 1882, 1804 w, 1659, 1598 s (ν C=C_{aromat}), 1524, 1445 ss, 1420 s, 1279 s (ν C-O), 1167, 1098, 1052 s (ρ CH₃), 987, 940 ss (ρ_1 PCH₃), 911 ss, 849 m, 783 s, 749 ss (δ_{as} PC₃), 708 ss, 650 s (δ_{s} PC₃), 591 s, 480 m, 443 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-1.22 s (br, 3H, CH_3), 0.97 s (br, 6H, PCH_3), 1.37 s (br, 9H $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 2.57 s (br, 2H, CH_2P), 7.16 - 6.98 m (6H, H_3 H_4), 7.69 - 7.65 m (4H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

9.4 d ($^1J_{\text{PC}} = 20.8$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 10.6 d ($^1J_{\text{PC}} = 18.9$ Hz, PCH_2), 47.2 d ($^1J_{\text{PC}} = 29.3$ Hz, CH_2PCH_3), 83.6 s (C1-CO), 123.7 s (C4), 125.5 s (C2), 125.7 s (C3), 153.4 s (C1).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-8 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{trans}$), 2 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{cis}$), 15 m ($\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{cis}$), 20 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{trans}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 233 K) [ppm]:

-7 m (0.95 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{trans}$), 3 d ($^2J_{\text{PP}} = 18$ Hz, 0.05 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{cis}$), 15 d ($^2J_{\text{PP}} = 18$ Hz, 0.05 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{cis}$), 22 m (0.95 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{trans}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-5 d (0.97 P, $^2J_{\text{PP}} = 338\text{Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{trans}$), 4 d ($^2J_{\text{PP}} = 19$ Hz, 0.03 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{cis}$), 17 d ($^2J_{\text{PP}} = 19$ Hz, 0.03 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{cis}$), 23 d (0.97 P, $^2J_{\text{PP}} = 338\text{Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{trans}$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{OP}_2\text{Ni}$, M_r : 407.09 g/mol Schmp.: 90-92 °C(Zers.).

	%C	%H	%P
berechnet	59.01	7.43	15.22
gefunden	60.15	7.12	15.05

3.5.2 Darstellung von (2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **8**

0.72 g (2,3 mmol) **2** werden in THF gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 0.41 g (1,1 mmol) $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ in THF vereinigt. Man läßt das Gemisch noch eine Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur, wobei eine deutlich Aufhellung der Lösung eintritt. Das Solvens wird bei Raumtemperatur i. Vak. vorsichtig abkondensiert und der Rückstand in Pentan gelöst, filtriert und durch Kühlen (+4 °C) zur Kristallisation gebracht. Die entstandenen farblosen Kristalle (nicht

umgesetztes **2**) werden dekantiert und die Mutterlauge nochmals zum Kristallisieren gebracht. Es entstehen 0.73 g entsprechend 69% d. Th.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3088 w, 3073 w, 3061 w, 1962 w, 1908 w, 1826 w, 1761 w, 1607 s ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1576 s ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1506 s, 1444 sh, 1414 ss, 1299 ss, 1282 sh, 1243 ss ($\nu\text{C}-\text{O}$), 1206 s, 1165 ss, 1130 m, 1101 m, 1066 s ($\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{arom}}\text{O}-\text{Me}$), 1037 s ($\nu_{\text{s}}\text{C}_{\text{arom}}\text{O}-\text{Me}$), 990 sh, 984 ss, 947 ss, ($\rho_1 \text{PCH}_3$), 912 s, 837 s ($\rho_2 \text{PCH}_3$), 829 ss, 805 s, 787 w, 758 m, 738 s ($\delta_{\text{as}}\text{PC}_3$), 675 m, 643 m, 631 s, 582 s, 562 s.

^1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-1,25 s (br, 3 H, NiCH_3), 0,97 s (6 H, PCH_3), 1,34 s (9 H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 2,50 s (2 H, PCH_2), 3,67 s (6 H, OCH_3), 6,64 m (4 H, H_3), 7,53 m (4 H, H_2)

^{13}C -NMR (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

11.3 d ($^1J_{\text{PC}} = 21.5 \text{ Hz}$, PCH_3), 12.6 d ($^1J_{\text{PC}} = 18.0 \text{ Hz}$, PCH_2), 48.8 d ($^1J_{\text{PC}} = 31.8 \text{ Hz}$, CH_2PCH_3), 55.1 s (OCH_3), 112.9 s (C1-CO), 128.1 s (C4), 128.4 s (C2), 147.5 s (C3), 158.3 s (C1)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-9 s (br, PCH_3 , trans), 2 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 15 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 20 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 233 K) [ppm]:

-5 m (br, 0.96 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 3 d ($^2J_{\text{PP}} = 18\text{Hz}$, 0.04 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 16 d ($^2J_{\text{PP}} = 18\text{Hz}$, 0.04 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 22 m (br, 0.96 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-5 d ($^2J_{\text{PP}} = 339\text{Hz}$, 0.96 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 4 d ($^2J_{\text{PP}} = 20\text{Hz}$, 0.04 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 16 d ($^2J_{\text{PP}} = 20\text{Hz}$, 0.04 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 22 d ($^2J_{\text{PP}} = 339\text{Hz}$, 0.96 P, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans)

Elementaranalyse: $C_{22}H_{34}O_3P_2Ni$, M_r : 467.14 g/mol Schmp.:99-101 °C(Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	56.57	7.33	13.26
gefunden	56.55	7.33	13.29

3.5.3 Darstellung von (2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)ethanolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **9**

Zu 0.51 g (1.3 mmol) $[(OMe)NiMeL]_2$ und 0.81 g (2.6 mmol) Dimethylaminophosphanylalkohol **5** werden bei -78 °C 50 ml THF kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h gerührt und anschließend das Solvens entfernt. Nach Trocknen des gelben Rückstandes am dyn.Vak. wird zweimal mit je 60 ml Pentan bei 50 °C extrahiert. Kristallisation bei 20 °C liefert 0.56 g (44%) gelbe mikrokristalline Halbkugeln. Das Einengen der Mutterlauge bis zur Trockne liefert 0.60 g eines hellgelben Schaums, der IR-spektroskopisch mit dem Kristallinat identisch ist. Gesamtausbeute 91%.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3092 w, 3072 w, 3031 w, 1962 w, 1908 w, 1826 w, 1761 w, 1610 s ($\nu C=C_{arom}$), 1558 w ($\nu C=C_{arom}$), 1513 s, 1448 s, 1417 w, 1395 w, 1299 w, 1278 w, 1243 sh, 1218 m, 1189 s, 1157 s, 1127 s, 1106 s, 1058 s, 1009 w, 984 m, 945 ss, ($\rho_1 PCH_3$), 926 m, 842 m ($\rho_2 PCH_3$), 801 m, 762 w, 738 s ($\delta_{as}PC_3$), 674 m, 641 m, 618 s, 575 s, 555 m, 521 m.

1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-1.27 s (br, 3 H, $NiCH_3$), 0.92 s (br, 6 H, PCH_3), 1.33 s (9 H, $P(CH_3)_3$), 2.47 s (br, 2 H, PCH_2), 2.81 s (12, NCH_3), 6.51 – 6.55 m (4 H, H_3), 7.41 – 7.45 m (4, H_2)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-8 s (br, $\underline{P}(CH_3)_3$, trans), 2 m ($\underline{P}(CH_3)_3$, cis), 15 m ($\underline{P}(CH_3)_2$, cis), 20 s (br, $\underline{P}(CH_3)_2$, trans)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 233 K) [ppm]:

-15 s (0.06P), -6 m (vbr, 0.94 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 2 d ($^2J_{\text{PP}} = 23\text{Hz}$, 0.03 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 15 d ($^2J_{\text{PP}} = 23\text{Hz}$, 0.03 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 22 m (vbr, 0.94 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_2$, trans)

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-14 s (0.17 P), -5 d ($^2J_{\text{PP}} = 342\text{ Hz}$, 0.97 P, $\underline{P}\text{CH}_3$), 4 m (0.03 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 17 m, (0.03 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 23 d ($^2J_{\text{PP}} = 342\text{ Hz}$, 0.97 P, $\underline{P}(\text{CH}_3)_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{ONi}$, M_r : 492.20 g/mol Schmp.: 140-143 °C(Zers.)

	%C	%H	%N	%P
berechnet	58.56	8.18	5.69	12.59
gefunden	60.79	7.73	5.85	13.05

3.5.4 Darstellung von (9-Dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenoolato)-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **10**

Man löst 0.33 g (0.9 mmol) $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ in 50 ml THF und gibt dazu 0.58 g (2.3 mmol) des Alkohols **3**. Nach 3 h Rühren bei 20 °C wird das Lösemittel entfernt und der gelbe Rückstand 1 h i. Vak. abgezogen. Waschen mit 40 ml Pentan liefert eine hellgelbe Substanz, die aus Toluol umkristallisiert wird. Es resultieren 0.55 g (76%) **10** als mikrokristallines gelbes Pulver.

IR Daten[cm^{-1}]

Nujol: 3069 m (v H-C=), 3048 w (v H-C=), 3020 m (v H-C=), 2965 w, 2907 w, 1944 w, 1882, w, 1804 w, 1623 w (v C=C_{aromat}), 1595 m (v C=C_{aromat}), 1464 ss, 1424 m, 1237 s (v C-O), 1175 w, 1091 m, 1050 ss, 996 s, 941 ss (ρ_1 PC₃), 929 m, 915 m, 783 s, 754 w, 747 s, 730 s, 669 s, 663 m, 602 m, 548 m, 489 w, 478 w, 425 m.

^1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-1.00 s (3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.01 s (9 H, P $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.22 s (6 H, P $\underline{\text{C}}\text{H}_3$) 2.07 s (2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), , 7.14 - 7.17 m (4 H, $\underline{\text{H}}_3$ $\underline{\text{H}}_4$), 7.48 - 7.51 m (2 H, $\underline{\text{H}}_5$), 8.01 - 8.04 m (2 H, $\underline{\text{H}}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-2.44 d ($^2J_{\text{PH}} = 5.13$ Hz, 0.57 H, CH_3 , Dimeres), -1.16 d ($^2J_{\text{PH}} = 7.14$ Hz, 3 H, CH_3), 0.85 d ($^2J_{\text{PH}} = 4.95$ Hz, 9 H, PCH_3), 1.27 d ($^2J_{\text{PH}} = 6.45$ Hz, 6 H, PCH_3), 1.93 d ($^2J_{\text{PH}} = 7.80$ Hz, 2 H, PCH_2), 6.96 - 7.03 m (4 H, H_3 , H_4), 7.27 - 7.38 m (2 H, H_5), 7.86 - 7.89 m (2 H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

- 24.6 m (CH_3), 12.1 d ($^1J_{\text{PC}} = 16.2$ Hz, PCH_3), 13.2 d ($^1J_{\text{PC}} = 22.1$ Hz, PCH_3), 48.0 d ($^1J_{\text{PC}} = 25.4$ Hz, PCH_2), 91.5 s (C1- CO), 120.8 (C_5), 123.9 (C_2), 127,4 (C_3), 139.4 (C_1), 157.2 (C_4).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-14 s (vbr, PCH_3), 18 s ($\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-11 s (vbr, PCH_3), 20 s ($\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OP}_2\text{Ni}$, M_r : 405.07 g/mol Schmp.:82-84 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	59.32	6.92	15.30
gefunden	58.29	6.65	15.68

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

Zu 0.46 g (1.27 mmol) $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ und 0.90 g (2.54 mmol) Phosphanylphenol werden bei -78 °C 80 ml THF kondensiert. Beim Erwärmen auf 20 °C schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach orange um. Nach 12 h werden alle flüchtigen Komponenten entfernt und der Gelbe Rückstand 1 h i. Vak. getrocknet, wobei eine gelbe schaumige Substanz verbleibt. Diese wird mit 60 ml Pentan extrahiert. Filtration und Abkühlen der Lösung ergibt 0.28 g (22%) einer gelben mikrokristallinen Substanz.

Die Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und liefert 0.66 g eines gelborangen Pulvers, welches laut IR-Untersuchung identisch mit der ersten Fraktion ist. Gesamtausbeute 0.94 g (69%).

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3096 w, 3069 w, 3054 w, (ν $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 1596 s, 1457 ss (br), 1433 s, 1427 ss (ν $\text{C}_{\text{aromatP}}$), 1383 s, 1367 s, 1305 ss, 1276 m, 1253 s, 1207 m, 1169 m, 1138 m, 1109 m, 1074 w, 1031 w, 1027 w, 1002 w, 953 ss (ρ_1 PCH_3), 918 w, 884 w, 848 w, 829 m, 777 m, 748 m, 731 m, 696 m, 667 s, 638 m, 578 w, 526 s, 517 s, 495 s, 443 w, 407 w.

 ^1H -NMR-Daten (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-0.93 d ($^2J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, NiCH_3), 0.98-1.24 m (12 H, CHCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30-1.45 m (21 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CHCH_3 , PCH_3), 2.61-2.72 m (1 H, CH), 6.90-6.95 m (1 H, H_3), 7.13 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 1 H, H_5), 7.38-7.40 m (3 H, H_{10} , H_9), 7.59-7.68 m (2 H, H_8).

 ^{13}C -NMR- Daten (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-22.21 m (NiCH_3), 10.81 d ($J_{\text{PC}} = 22.2$ Hz, PCH_3) 15.96 s (br, CH_3), 17.59 s (br, CH_3), 24.23 d ($J_{\text{PC}} = 37.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.83 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.32 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.56 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.82 s ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.63 m (C_2), 124.85 s (C_5), 125.22 s (C_3), 127.21 d ($J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz C_8), 128.07 s (C_{10}), 131.15 d ($J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, C_7), 131.89 s (C_6), 133.06 s (C_4), 135.56 d ($J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, C_9), 174.28 d ($J_{\text{PC}} = 23.4$ Hz, C_1).

 ^{31}P -NMR Daten (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-8 d ($^2J_{\text{PP, trans}} = 310$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 40 d ($^2J_{\text{PP, trans}} = 308$ Hz, PR_3)

Daneben: 0.26 d ($^2J_{\text{PP, cis}} = 24$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 40.45 d ($^2J_{\text{PP, cis}} = 24$ Hz, PR_3)

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{OP}_2\text{Ni}$, $M_r = 505.26$ g/mol, Schmp.: 88-90 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	64.18	8.77	12.26
gefunden	63.64	8.55	12.56

3.5.6 Darstellung von trans-Di-[μ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])methylnickel(II)] **12**

a) mit Cyclopenten

0.24 g (0.5 mmol) **8** werden in 30 ml Cyclopenten gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird filtriert. Aus dieser Lösung fallen 0.10 g (51%) **12** in Form kleiner gelber Quader aus. Diese Einkristalle eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

b) mit Ni(COD)₂

0.17 g (0.36 mmol) **8** in 30 ml Ether werden mit 0.12 g (0.37 mmol) η^4 -1:2,5:6-Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel(0) in 30 ml Ether versetzt. Nach 2 h wird filtriert und die Lösung bei 4 °C kristallisiert. Man erhält so 0.90 g (64%) **12** als feines gelbes Pulver.

IR Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3062 m (v H-C=), 3054 w (v H-C=), 3041 w (v H-C=), 3019 m (v H-C=), 1991 w, 1963 w, 1880 w, 1824 w, 1597 s (v C=C_{aromat}), 1489 s, 1446 s, 1419 m, 1377 w, 1284 w, 1252 ss (v C-O), 1211 w, 1155 s, 1086 m, 1038 ss, 981 ss, 946 m, 931 m, 914 m, 783 s, 760 s, 742 m, 711 s, 671 s, 656 m, 590 w, 548 m, 489 w, 470 m, 403 m.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-2.25 d (²J_{PH} = 5.00 Hz, 3 H, CH₃), 0.69 d (²J_{PH} = 10.36 Hz, 6 H, PCH₃), 2.27 d (²J_{PH} = 9.73 Hz, 2 H, CH₂P), 3.80 s (6 H, OCH₃), 6.88 - 6.93 m (4 H, H₃), 8.14 - 8.19 m (4 H, H₂).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

19 s PCH₃

Elementaranalyse: C₁₉H₂₅O₃PNi, M_r = 391.06 g/mol, Schmp.: 193-195 °C

	%C	%H	%Ni
berechnet	58.35	6.44	15.01
gefunden	58.35	6.40	14.88

3.5.7 Darstellung von *trans*-Di- $[\mu$ -(2-dimethylphosphanyl-1-bis(phenyl)ethanolato- [O,P]methylnickel(II))] **13**

Zu 0.49 g (1.20 mmol) **7** und 0.20 g (0.62 mmol) $\text{NiL}_2(\text{COD})$ kondensiert man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 60 ml Ether und erwärmt dann auf $20\text{ }^\circ\text{C}$. Nach 2 h ist eine deutliche Farbvertiefung zu erkennen und dann werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der gelbbraune Rückstand wird 1 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ i. Vak. getrocknet und dann zweimal mit Pentan gewaschen. Anschließend wird mit THF aufgenommen und filtriert. Aus dieser Lösung kristallisieren bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ 0.21 g orangegelbe Prismen von **13** (53% bezogen auf **7**).

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3067 m (ν H-C=), 3054 w (ν H-C=), 3049 w (ν H-C=), 3019 m (ν H-C=), 1991 w, 1963 w, 1880 w, 1824 w, 1597 m (br, ν C=C_{aromat}), 1489 s, 1446 s, 1419 m, 1377 w, 1284 w, 1247 m (ν C-O), 1209 w, 1158 s, 1086 m, 1038 ss, 981 ss, 944 s, 929 m, 915 m, 783 s, 760 s, 742 m, 711 s, 699 s, 658 m, 591 w, 548 m, 489 w, 470 m, 403 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-2.27 d ($^2J_{\text{PH}} = 5.04\text{ Hz}$, 3 H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 0.68 d ($^2J_{\text{PH}} = 10.41\text{ Hz}$, 6 H, $\text{P}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 2.33 d ($^2J_{\text{PH}} = 9.74\text{ Hz}$, 2H, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{P}$), 7.08 -7.21 m (2 H, $\underline{\text{H}}_4$), 7.31 - 7.49 m (4 H, $\underline{\text{H}}_3$), 8.27 -8.31 m (4 H, $\underline{\text{H}}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-21 .5 d ($^1J_{\text{PC}} = 43.92\text{ Hz}$, $\text{Ni}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 11.6 d ($^1J_{\text{PC}} = 30.57\text{ Hz}$, $\text{P}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 52.5 d ($^1J_{\text{PC}} = 26.72\text{ Hz}$, $\text{P}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 81.7 s ($\text{P}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{O}}$), 126.6 s ($\underline{\text{C}}_4$), 127.4 s ($\underline{\text{C}}_2$), 129.3 s ($\underline{\text{C}}_3$), 149.4 s ($\underline{\text{C}}_1$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

20 s $\text{CH}_2\text{P}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{OPNi}$, $M_r = 331.05\text{ g/mol}$,. Schmp.: $196\text{-}197\text{ }^\circ\text{C}$

	%C	%H	%P
berechnet	61.69	6.39	9.36
gefunden	61.52	6.40	8.55

3.5.8 Darstellung von *trans*-Di-[μ -(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])methylnickel(II)] **11**

Zu 0.33 g (0.91 mmol) [(OMe)NiMeL]₂ in 60 ml Toluol gibt man 0.23 g **3** und erwärmt i. Vak. 3 h auf 60 °C.

Aus dieser Lösung kristallisieren bei -30 °C 0.26 g (86%) dunkelbraune Prismen von **11**.

IR Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3067 m (v H-C=), 3050 w (v H-C=), 3020 m (v H-C=), 2965 w, 2907 w, 1944 w, 1882, w, 1804 w, 1608 w (v C=C_{aromat}), 1585 m (v C=C_{aromat}), 1464 ss, 1424 m, 1237 s (v C-O), 1175 w, 1091 m, 1050 ss, 996 s, 929 m, 915 m, 783 s, 754 w, 747 s, 730 s, 669 s, 663 m, 602 m, 548 m, 489 w, 478 w, 425 m.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-2.30 s (3 H, CH₃), 1.03 d (²J_{PH} = 9.2 Hz, 6 H, PCH₃), 3.58 s (2 H, CH₂P), 7.00 - 7.86 m (6 H, H_{aromat}), 8.63 -8.67 m (2 H, H_{aromat}).

¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-21 .56 d (³J_{PH}= 43.0 Hz), 11.43 d (¹J_{PH}= 30.84 Hz, PCH₃), 47.42 d (¹J_{PH}= 23.37 Hz, PCH₂), 85.32 s (PCH₂C=O), 118.3 s (C₅), 123.0 s (C₂), 125.7 s (C₆), 126.2 s (C₃), 137.8 s (C₁), 153.2 s (C₄).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296. K) [ppm]:

18 s PCH₃

Elementaranalyse: C₁₇H₁₉OPNi, M_r = 328.99 g/mol,. Schmp.:118-121 °C

	%C	%H	%P
berechnet	62.06	5.82	9.41
gefunden	61.40	5.75	9.48

3.5.9 Umsetzung von 4,6-Di-*tert.*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]-methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **15** mit Ni(COD)_L₂

0.67 g (1.3 mmol) **15** und 0.21 g (0.65 mmol) Ni(COD)_L₂ in 50 ml Pentan werden von -78 °C auf 20 °C erwärmt und über Nacht wird gerührt.

Danach wird durch Dekantieren und Trocknen ein dunkelbraunes Pulver erhalten, welches sich in keinem gängigen Solvens mehr löst.

IR Daten [cm⁻¹] des braunen Pulvers

Nujol: 2298 m, 2121 w, 1609 s(br), 1442 vbr, 1161 ss (br), 998 m, 841 s (br), 685 s (vbr), 509 s (br).

3.5.10 Darstellung von *rac-trans*-Di-[μ-(2-dimethylphosphanyl-1-methyl-1-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])methylnickel(II)] **14**

Zu 0.57 g (1.6 mmol) [(OMe)NiMeL]₂ und 0.63 g (3.2 mmol) **6** werden 60 ml THF kondensiert. Nach 2 h bei 20 °C wird die braune Lösung evaporiert und der Rückstand 2 h bei 25 °C i. Vak. getrocknet. Das resultierende Öl wird mit Pentan extrahiert. Aus dem Filtrat erhält man bei -30 °C wieder ein oranges Öl, das mit 50 ml Ether aufgenommen wird. Daraus scheiden sich bei -30 °C 0.69 g (62%) von **14** in Form eines hellgelben mikrokristallinen Pulvers ab.

IR Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3081 m (v H-C=), 3070 w (v H-C=), 3015 w (v H-C=), 1991 w, 1963 w, 1880 w, 1824 w, 1613 s, 1603, 1510 s (v C=C_{aromat}), 1460 s, 1413 w, 1386 w, 1363 w, 1297 s, 1255 ss (v C-O), 1218 w, 1176 ss, 1074 ss, 1038 w, 981 w, 943 s, 926 s, 892 w, 851 sh, 848 w, 831 ss, 807 w, 801 w, 752 w, 742 m, 702 w, 687 w, 756 m, 639 m, 631 m, 555 w, 538 w, 502 w, 465 m, 408 w.

¹H-NMR (200 MHz, d8-THF, 296 K) [ppm]:

-1.74 d (²J_{PH} = 5.38 Hz, 1.5 H, CH₃), -1.69 d (²J_{PH} = 5.24 Hz, 1.5 H, CH₃), 0.59 d (²J_{PH} = 10.39 Hz, 1.5 H, PCH₃), 0.68 d (²J_{PH} = 10.75 Hz, 1.5 H, PCH₃), 1.09 d (²J_{PH} = 8.31 Hz, 1.5 H, PCH₃), 1.10 d (²J_{PH} = 7.93 Hz, 1.5 H, PCH₃), 1.48 s (1.5 H, CH₃), 1.62 s (1.5 H, CH₃), 1.78 - 1.93 m (2 H, CH₂P), 2.46 s (br, 4 H, H₂O), 3.78 s (1.5

H, OCH₃), 3.82 s (1.5 H, OCH₃), 6.87 - 6.91 m (1 H, H₃), 6.96 - 7.01 m (1 H, H₃), 8.24 - 8.28 m (1 H, H₂), 8.41 - 8.45 m (1 H, H₂).

³¹P-NMR (81 MHz, d8-THF, 296 K) [ppm]:

20.01 s 0.5 P, PCH₃, 20.07 s 0.5 P, PCH₃

Elementaranalyse: C₁₃H₂₅O₄PNi, M_r = 335.00 g/mol, Schmp.: 189-193 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	46.61	7.52	9.25
gefunden	47.39	6.57	9.36

3.5.11 Umsetzung von [(OMe)NiMeL]₂ mit **4**

Zu 0.76 g (2.1 mmol) [(OMe)NiMeL]₂ und 0.76 g (4.2 mmol) **4** werden bei -78 °C 50 ml THF kondensiert. Nach Erwärmen auf 20 °C werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und das zurückbleibende Öl mit 60 ml Pentan extrahiert und filtriert. Bei -30 °C erhält man so ein gelbliches Öl, welches aus einer Mischung aus OPMe₃ und nicht identifizierbaren Reaktionsprodukten besteht.

Ausbeute : 0.37 g

3.6 Reaktionen des 2-Dimethylphosphanylethanolato-[O,P]-Methylnickelsystems

3.6.1 Umsetzung von **7** mit Trimethylphosphan

Zu 0.41 g (1.0 mmol) **7** in 40 ml Pentan werden bei -78 °C 0.23 g (3.0 mmol) Trimethylphosphan zukondensiert. Nach 12 h bei 20 °C wird filtriert und aus der klaren gelben Lösung bei -30 °C 0.32 g (78%) gelbe Kristalle des eingesetzten Eduktes **7** erhalten.

IR Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3060 m (ν H-C=), 3029 m (ν H-C=), 2965, 2907, 2869 ss (ν H-C-), 1944, 1882, 1804 w, 1659, 1598 s (ν C=C_{aromat}), 1524, 1445 ss, 1420 s, 1279 s (ν C-O),

1167, 1100, 1052 s (ρ CH₃), 985, 941 ss (ρ_1 PCH₃), 915 ss, 850 m, 783 s, 749 ss (v_{as} PC₃), 708 ss, 650 s (v_{s} PC₃), 591 s, 480 m, 443 m.

3.6.2 Reaktion von **8** mit Trimethylphosphan

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von **8** wird bei -78 °C Trimethylphosphan kondensiert. Sofort bildet sich eine orangegelbe Lösung. Nach 5 h bei 20 °C wird filtriert und bei -30 °C kristallisiert.

Ansatzgröße und Reaktionsbedingungen können Tabelle 3.6.1-1 entnommen werden.

	Einwaage[g] Komplex [mmol]	Einwaage PMe ₃	Solvens
1.	0.51 /1.1	0.8 g	30 ml Pentan
2.	0.60 /1.3	0.7 g	50 ml Acetonitril

Tabelle 3.6.2-1

1. Man isoliert 0.39 g (76%) orangegelbe Kristalle, die IR-spektroskopisch als das eingesetzte Edukt **8** identifiziert werden.
2. Es kristallisieren 66 mg (14%) NiL₄ (IR) aus. Der Abdampfrückstand wird mit Pentan aufgenommen. Man erhält daraus bei -30 °C 0.31 g (51%) Edukt **8** als orangegelbe Kristalle.

3.6.3 Reaktion von **8** mit Triphenylphosphan

0.98 g (2.0 mmol) **8** und 0.36 g (2.0 mmol) Triphenylphosphan werden in Ether gelöst und bei 20 °C 1 h gerührt. Anschließend wird filtriert. Kristallisation bei 20 °C liefert 0.27 g (35%) des Dimeren **12** als oranges schwerlösliches Pulver.

Die Charakterisierung ist in Kapitel 3.5.6 beschrieben.

3.6.4 Umsetzung von **8** mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)

0.81 g (1.70 mmol) **8** werden mit einer Lösung von 0.68 g (1.70 mmol) DPPE in 70 ml Ether vereinigt. Nach 12 h bei 20 °C hat sich eine orange Lösung gebildet.

Dann wird das Solvens i. Vak. abgedampft und der schaumige gelbe Rückstand zweimal mit 40 ml Pentan gewaschen.

Der Rückstand wird nun mit 60 ml Ether/Pentan-Gemisch 3:1 extrahiert und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren 0.44 g (30%) Ni(DPPE)₂⁵² als orange Substanz.

Aus der Mutterlauge kristallisieren bei -30 °C 0.13 g (19%) hellgelbe Aggregate, die mit dem eingesetzten Eduktkomplex identisch sind (IR).

IR Daten von Ni(DPPE)₂ [cm⁻¹]

Nujol:

3141 w (ν H-C=), 3073 w (ν H-C=), 3056 m (ν H-C=), 1959 w, 1894 w, 1817 w, 1584 m, 1481 s, 1422 ss (δ_{as} PC₃), 1414 w, 1302 w, 1270 w, 1184 w, 1152 w, 1097 m, 1081 m, 1062 w, 1024 w, 1002 w, 871 w, 816 m, 803 m, 740 ss, 695 ss, 663 m, 641 w, 615 w, 516 ss, 494 s, 488 w, 414 s.

¹H-NMR (200 MHz, d8-THF, 296 K) [ppm]:

2.03 - 2.10 m (4 H, CH₂), 6.91 - 7.08 m (8 H, H₂), 7.28 - 7.40 m (12 H, H₃, H₄).

³¹P-NMR (81 MHz, d8-THF, 296 K) [ppm]:

50 s PR₃

3.6.5 Umsetzung von **8** mit Kohlenmonoxid

1.58 g (3.3 mmol) **8** werden in 60 ml THF gelöst und bei -78 °C der Reaktionsraum unter 1 bar CO gesetzt. Die Mischung wird 12 h gerührt und dabei beobachtet man eine Farbaufhellung der Lösung nach gelb. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das resultierende hellgelbe Öl mit 50 ml Pentan extrahiert. Bei - 30 °C erhält man so 0.79 g eines hellgelben viskosen Öls als Reaktionsprodukt.

IR Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3104 w, 3041 w, 2871 w, 2008 w, 1993 m (ν C=O), 1933 s (ν C=O), 1644 m, 1611 ss, 1588 m, 1421 ss, 1318 ss, 1252 m, 1181 sh, 1165 ss (ν O=P), 1121 w, 1098 w, 1004 ss, 906 s, 848 ss, 804 m, 764 w, 751 m, 731 w, 548 w, 508 w.

3.6.6 Umsetzung von **8** mit Diphenylacetylen

Zu 0.73 g (1.56 mmol) **8** und 0.28 g (1.56 mmol) Diphenylacetylen kondensiert man bei -78 °C 40 ml THF. Nach Erwärmen auf 20 °C wird 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Aus dem Filtrat kristallisieren bei 4 °C 0.29 g (40%) des Eduktkomplexes **8**.

Der nahezu farblose Extraktionsrückstand wird mit Ether aufgenommen. Daraus erhält man bei -30 °C 0.23 g (82%) farblose Kristalle, deren IR-Spektrum identisch mit dem von Diphenylacetylen ist.

IR-Daten [cm^{-1}] der farblosen Kristalle

Nujol:

3085 w (v H-C=), 3062 m (v H-C=), 3036 w (v H-C=), 3025 w (v H-C=), 1955 w, 1893 w, 1806 w, 1759 w, 1598 m (v C=C_{aromat}), 1571 w, 1500 s, 1492 sh, 1444 ss, 1313 w, 1285 w, 1159 w, 1102 w, 1071 m, 1031m, 991 w, 920 m, 756 ss (δ CH_{aromat}), 692 ss (δ CH_{aromat}), 538 m, 513 s, 464 s.

3.6.7 Umsetzung von **8** mit etherischer HBF₄

0.46 g (0.98 mmol) **8** werden in 40 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Dann werden 0.30 g (3.9 mmol) Trimethylphosphan zukondensiert und im Argongegenstrom 0.2 ml 7.3 molare etherische Tetrafluoroborsäure zupipettiert. Nach Erwärmen auf 20 °C wird filtriert. Bei 4 °C kristallisieren aus dieser Lösung 0.21 g (45%) (PMe₃)₄NiMe⁺BF₄⁻ in Form roter Kristalle.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturangaben.

3.6.8 Umsetzung von **8** mit Eisessig

0.50 g (1.07 mmol) **8** werden in 60 ml Ether bei -78 °C mit 0.07 g (1.15 mmol) Eisessig versetzt und unter Rühren auf 20 °C erwärmt. Nach 1 h werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand i. Vak. bei 40 °C Badtemperatur 1.5 h getrocknet. Dabei sublimieren 0.13 g (33%) Tetrakis(trimethylphosphan)-nickel ab, welches IR-spektroskopisch identifiziert wird.

Nun wird der Rückstand mit Pentan und Ether gewaschen, filtriert und erneut i. Vak. getrocknet.

Es bleiben 0.11 g eines farblosen Feststoffes unbekannter Zusammensetzung zurück, der sich in keinem gängigen Solvens mehr löst.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 1612 s (br), 1524 m (br), 1450 ss (br), 1428 w, 1354 w, 1298 m (br), 1251 sh, 1241 sh, 1209 sh, 1169 sh, 1141 ss (vbr), 1048 sh, 998 w, 956 m, 873 w, 869 w, 824 m (br), 819 m (br), 760 w, 750 m (br), 736 sh, 476 m (vbr).

3.6.9 Umsetzung von **8** mit Diphenylphosphanylbenzaldehyd

Arbeitsvorschrift:

Lösungen von **8** hergestellt und Diphenylphosphanylbenzaldehyd werden vereinigt und zeigen nach 10 min einen Farbumschlag nach braun. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand zweimal mit 40 ml Pentan extrahiert und filtriert.

Der Filtrerrückstand wird nun mit 60 ml Ether extrahiert und filtriert.

	Einwaage[g] Komplex [mmol]	Einwaage Aldehyd	Solvens	Temp.[°C]	Zeit [h]	Produkt
1.	2.04 /5.0	1.45 g	50 ml THF	25	12	-
2.	0.57 /1.2	0.70 g	60 ml THF	66	1	-
3.	1.05 /2.2	0.65 g	60 ml Toluol	70	5	-

Tabelle 3.6.9-1 Ansatzgrößen

Die Versuche 1 und 2 liefern aus Pentan den Eduktkomplex **8** in Form gelbbrauner Kristallhaufen und aus Ether das eingesetzte Diphenylphosphanylbenzaldehyd als gelbes Pulver.

Bei Versuch 3 können nach Abziehen des Ethers 0.85 g eines braunen schaumigen Produktes isoliert werden, welches ein komplexes Gemisch unbekannter Zusammensetzung darstellt.

IR-Daten [cm^{-1}] des braunen Produktes

Nujol: 3053 m, 1970 w, 1896 w, 1718 sh (νCO), 1692 m (νCO), 1606 s, 1589 s, 1566 s, 1503 ss, 1465 ss, 1432 sh, 1299 s, 1245 ss ($\nu\text{C-O}$), 1173 ss (br, νPO), 1107 m, 1052 s, 1038 s, 986 m, 949 ss ($\rho_1\text{PCH}_3$), 917 sh, 839 ss, 737 ss, 699 ss, 639 w, 619 w, 585 w, 545 m, 519 m.

3.6.10 Umsetzung von **8** mit 3-*tert.*-Butyl-5-methyl-salicylaldehyd

Zu 0.54 g (1.13 mmol) **8** und 0.26 g (1.33 mmol) des Salicylaldehyds werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 60 ml THF kondensiert. Nach Erwärmen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich eine rote Lösung, die man noch 1 h nachreagieren lässt. Man entfernt das Solvens i. Vak., wäscht den Rückstand zweimal mit je 30 ml Pentan und extrahiert den orangefarbenen Filtrationsrückstand mit 40 ml Ether.

Nach Abkühlen auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ können 0.14 g (45%) rote Kristalle von (3-*tert.*-Butyl-5-methyl-2-oxobenzoyl)tris(trimethylphosphan)nickel isoliert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

3.6.11 Umsetzung von **8** mit Kohlendioxid

0.54g (1.7 mmol) **8** in 50 ml Ether werden unter 1 bar CO_2 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ 3 h gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand mit 40 ml Pentan gewaschen. Nachfolgende Extraktion des getrockneten Rückstandes mit 50 ml Ether resultiert in einer grüngelben Lösung, aus der 60 mg farblose Nadeln ausfallen, die als ein Gemisch aus Dimethoxybenzophenon und weiteren unbekanntem Reaktionsprodukten angesehen wird.

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

0.73 g (1.8 mmol) **8** und 0.52 g (2.8 mmol) **3** in 50 ml Ether lässt man 48 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ reagieren, wobei sich aus dem gelben Filtrat zunächst bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ 0.38 g (25%) kleine, hellgelbe hygroskopische Quader des Phosphoniumnickelats **17** bilden. Diese werden durch Dekantieren der Mutterlauge isoliert.

Aus der nun braunen Lösung fallen im Verlauf von 14 d bei 25 °C 0.18 g (14%) rotorange Kristalle von **19** aus, die durch ihr IR-Spektrum identifiziert werden (s. 3.7.2).

IR-Daten von [cm⁻¹]

Nujol: 3064 m, 3037 s, 2659 m (br, νPH⁺), 1951 w, 1917 w, 1852 w, 1827 w, 1805 w, 1604 m, 1582 sh, 1507 m, 1448 ss, 1408 m, 1296 s, 1281 m, 1246 m, 1231 ss, 1216 m, 1175 m, 1157 s, 1101 m, 1079 m, 1048 ss, 998 s, 986 sh, 948 ss (ρ₁PCH₃), 930 s, 924 sh, 908 s, 846 m, 806 w, 790 m, 771 sh, 769 ss, 738 ss, 713 m, 687 m, 644 w, 619 w, 595 w, 534 w, 496 w, 474 w, 433 w.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-1.03 t (²J_{PH} = 5.20 Hz, 3 H, CH₃), 1.01 s (br, 6 H, P(CH₃)₂), 1.46 d (²J_{PH} = 12.80 Hz, 6 H, HP⁺(CH₃)₂), 1.57 s (br, 6 H, P(CH₃)₂), 2.14 s (br, 4 H, PCH₂), 2.39 d (²J_{PH} = 9.21 Hz, 2 H, HP⁺CH₂), 5.72 s (br, 1 H, OH), 7.23 - 7.84 m (24 H, H_{aromat.}).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-8 d (²J_{PP} = 320 Hz, Me₂P), 16 d (²J_{PP} = 320 Hz, Me₂P), 46.03 - 46.58 m (Me₂PH⁺)

Elementaranalyse: C₄₉H₅₇O₅P₃Ni, M_r = 859.56 g/mol,. Schmp.: 204 - 206 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	67.06	6.54	10.58
gefunden	67.48	6.05	10.65

3.7 Neue *cis*-Bis(dimethylphosphanyethanolato-[O,P])nickel-Verbindungen

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

a) Synthese aus Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0):

0.51 g (1.66 mmol) Ni(DAA)L und 0.85 g (3.32 mmol) **1** in 40 ml THF bilden nach Erwärmen von -78 °C auf eine orangerote Lösung. Man rührt 2 h bei 20 °C und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten. Der gelborange Rückstand wird 1 h

bei 40 °C i. Vak. getrocknet und mit 50 ml Ether gewaschen. Aufnehmen mit 60 ml Aceton und Filtration liefert eine orange Lösung, die auf 40 ml eingeeengt wird. Kristallisation bei 4 °C liefert 0.84 g (69%) **18** als gelbe Prismen.

b). Synthese aus (η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0):

0.50 g (1.57 mmol) Ni(COD)₂ und 0.40 g (1.57 mmol) **1** in 60 ml Toluol werden 4 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel und nimmt den Rückstand mit 40 ml Acetonitril auf. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -30 °C 0.26 g (91%) NiL₄. Nach Filtration wird eingedampft und der getrocknete gelbe Rückstand mit Ether gewaschen, filtriert und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 0.15 g (34%) **18**.

c). Synthese aus Nickelocen

Lösungen von 0.31 g (1.6 mmol) Nickelocen in 50 ml THF und 0.95 g (3.2 mmol) **2** in 30 ml THF werden vereinigt und 1 h bei 20 °C gerührt. Nach 30 min scheidet sich ein feiner gelbgrüner Niederschlag ab. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der feste Rückstand wird mit 50 ml Pentan gewaschen, filtriert und getrocknet.

Der gelblich Rückstand wird in Aceton gelöst. Kristallisation bei 4 °C aus diesem Lösemittel liefert 0.63 g (69%) **18** in Form bernsteinfarbener Prismen.

IR Daten

Nujol: 3062 m (ν H-C=), 3026 m (ν H-C=), 1944 w, 1882 w, 1804 w, 1740 s (ν C=O), 1595 m (ν C=C_{aromat}), 1573, 1446 ss, 1424 m, 1292 m (ν C-O), 1175 w, 1091 m, 1048 ss, 987 m, 958 m, 915 m, 783 s, 754 m, 746 m, 708 ss, 698 ss, 663 m, 603 m, 594 w, 489 w, 478 w, 425 m.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.98 t (|⁴J_{PH}+²J_{PH}| =10.61 Hz, 6 H, PCH₃), 2.04 s (3 H, CH₃COCH₃), 2.90 t (|⁴J_{PH}+²J_{PH}| =12.01 Hz, 2 H, CH₂P), 7.98 - 6.98 m (6 H, aromat.-H), 8.02 - 8.01 m (4 H, aromat.-H).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]

28 s (P(CH₃)₂)

Elementaranalyse: $C_{32}H_{36}O_2P_2Ni$, $M_r = 572.32$ g/mol, Schmp.: 241-242 °C

	%C	%H	%P
berechnet	67.15	6.30	10.83
gefunden	66.69	6.58	10.67

3.7.2 Darstellung von *cis*-Bis(2-dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])nickel(II) **19**

a). Synthese aus Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0):

0.48 g (1.56 mmol) Ni(DAA)L und 0.99 g (3.12 mmol) **2** in 50 ml THF bilden bei 20 °C eine orangerote Lösung. Nach 2 h entfernt man alle flüchtigen Komponenten i. Vak. Der gelborange Rückstand wird 2 h bei 40 °C am getrocknet und anschließend mit 50 ml Ether gewaschen.

Aufnehmen mit 60 ml THF und Filtration liefert eine orange Lösung, die auf 40 ml eingengt wird. Kristallisation bei 4 °C liefert 0.84 g (78%) **19** als feine gelbe Nadeln.

b). Synthese aus (η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0):

0.72 g (2.25 mmol) Ni(COD)L₂ und 0.72 g (2.25 mmol) **2** in 80 ml Toluol werden 4 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel und nimmt den Rückstand mit 50 ml Acetonitril auf. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -30 °C 0.37 g (91%) NiL₄. Nach Filtration wird die getrocknete gelbe Substanz mit Ether gewaschen, filtriert und aus THF umkristallisiert. Man erhält 0.12 g (19%) **19** als sehr feine gelbe Nadeln.

c). Synthese aus Nickelocen:

Zu 0.20 g (1.06 mmol) Nickelocen in 50 ml THF gibt man unter Rühren 0.34 g (1.06 mmol) **2** in 30 ml THF dazu und rührt 12 h nach. Nach 30 min. hat sich ein feiner gelber Niederschlag gebildet. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Dabei sublimiert Nickelocen ab. Der gelbrote feste Rückstand wird mit 50 ml Ether gewaschen, filtriert und getrocknet. Der Rückstand wird mit Aceton aufgenommen und liefert bei -25 °C 0.26 g (35%) **19** in Form gelber Nadeln

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3062 m (v H-C=), 3055 m (v H-C=), 3026 m (v H-C=), 1944 w, 1882 w, 1804 w, 1598 s (v C=C_{aromat}), 1573 m, 1502 ss, 1443 ss, 1424 m, 1409 m, 1362 m, 1308 s, 1290 s (v C-O), 1247 ss (v C-O), 1175 s, 1132 w, 1114 w, 1064 m, 1035 ss, 998 m, 989 s, 960 s, 942 s (ρ_1 PCH₃), 915 m, 837 ss, 826 sh, 802 m, 783 m, 754 m, 746 m, 708 ss, 698 ss, 663 m, 603 m, 586 w, 571 w, 536 w, 489 w, 478 w, 425 m.

¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

1.08 t ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 10.50$ Hz, 6 H, PCH₃), 2.87 t ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 11.99$ Hz, 2 H, CH₂P), 3.76 s (6 H, OCH₃), 6.84 - 6.79 m (4 H, H₃), 7.88 - 7.84 m (4 H, H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

13.24 t ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 34.49$ Hz, PCH₃), 52.48 t ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 28.05$ Hz, PCH₂), 82.32 s (C-O), 55.72 s (OCH₃), 113.16 s (C₃), 128.82 s (C₂), 146.49 s (C₄), 158.47 s (C₁).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

27 s P(CH₃)₂

Elementaranalyse: C₃₆H₄₄O₆P₂Ni, M_r = 693.37 g/mol, Schmp.: 230-233 °C

	%C	%H	%P
Berechnet	62.36	6.39	8.94
Gefunden	61.80	6.04	8.95

3.7.3 Darstellung von cis-Bis(9-dimethylphosphanylmethylen-9-fluorenolato-[O,P])nickel(II) 20

Lösungen von 0.44 g (1.43 mmol) Ni(DAA)L in 30 ml THF und 0.73 g (2.86 mmol) **3** in 40 ml THF werden bei -78 °C vereinigt, wobei die Farbe der Mischung nach rot umschlägt. Nach 1 h hat sich ein orangerotes Produkt abgeschieden, welches durch Dekantieren isoliert wird. Dreimaliges Waschen mit Aceton ergibt dann ein gelbrot Pulver. Umkristallisieren dieses Pulvers aus Acetonitril liefert 0.34 g (39%) orangeroter Kristalle von **20**.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3069 m (ν H-C=), 3041 m (ν H-C=), 2198 m (ν CN), 1944, 1882, 1804 w, 1603 w (ν C=C_{aromat}), 1583 w, 1447 ss, 1420 w, 1296 m (ν C-O), 1233 s, 1215 w, 1173 w, 1159 w, 1107 w, 1089 w, 1059 ss, 992 w, 956 m, 938 m, 911 m, 800 w, 773 m, 736 ss, 661 m, 625 w, 607 m, 504 w, 478 w, 425 w.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_4 -Methanol, 296 K) [ppm]:

1.75 t' ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 11.99$ Hz, 6 H, PCH₃), 2.50 t' ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 11.99$ Hz, 2 H, CH₂P), 7.24 - 7.33 m (4 H, H₂, H₃), 7.52 - 7.54 m (2 H, H₄), 8.37 - 8.34 m (2 H, H₁).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_4 -Methanol, 296 K) [ppm]:

15.19 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 29.61$ Hz, PCH₃), 53.04 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 35.23$ Hz, PCH₂), 88.81 s (C₇), 120.61 s (C₁), 124.80 s (C₄), 128.49 s (C₃), 128.92 s (C₂), 129.22 s (C₅), 140.13 s (C₆).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_4 -Methanol, 296 K) [ppm]:

24 s (P(CH₃)₂)

Elementaranalyse: C₃₂H₃₂O₂P₂Ni•CH₃CN, M_r = 609.17 g/mol, Schmp.: >260 °C

	%C	%H	%P
berechnet	67.04	5.79	10.17
gefunden	66.43	5.47	10.36

3.7.4 Darstellung von *rac-cis*-Bis(2-dimethylphosphanyl-1-methyl-1-(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])nickel(II) **21**

Zu 0.61 g (1.98 mmol) Ni(DAA)L und 0.45 g (1.98 mmol) **6** werden bei -78 °C 70 ml THF kondensiert. Bei 20 °C bildet sich über Nacht aus der anfangs roten Lösung ein gelber Niederschlag. Das Solvens wird entfernt und der gelbe Rückstand 4 h bei 40 °C i. Vak. getrocknet. Nach Waschen des orangegelben festen Reaktionsproduktes mit Pentan wird filtriert und der trockene Filtrerrückstand erneut mit Aceton aufgenommen. Kristallisation bei -25 °C liefert

0.50 g (49%) gelborange Kristalle. Bei längerem Aufbewahren unter Argon wird Zersetzung beobachtet.

Die Mutterlauge des Acetonextraktes scheidet nach 4h bei 20 °C einen nicht charakterisierbaren farblosen Niederschlag ab.

IR Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3062 m (v H-C=), 3055 m (v H-C=),, 3026 m (v H-C=), 1944 w, 1882 w, 1804 w, 1677 ss (vC=O), 1598 s (v C=C_{aromat}), 1573 m, 1502 ss, 1424 m, 1409 m, 1362 m, 1308 s, 1290 s (v C-O), 1251 ss (v C-O), 1175 s, 1132 w, 1114 w, 1064 m, 1035 ss, 998 m, 989 s, 960 s, 915 m, 837 ss, 826 sh, 802 m, 783 m, 754 m, 746 m, 708 ss, 698 ss, 663 m, 603 m, 586 w, 571 w, 536 w, 489 w, 478 w, 425 m.

¹H-NMR (200 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.63 t` ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 10.72 \text{ Hz}$, 1.5 H, PCH₃), 0.70 t` ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 10.93 \text{ Hz}$, 1.5 H, PCH₃) 1.17 t` ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 9.93 \text{ Hz}$, 1.5 H, PCH₃), 1.27 t` ($|^4J_{\text{PH}}+^2J_{\text{PH}}| = 10.38 \text{ Hz}$, 1.5 H, PCH₃), 1.45 s (1.5 H, CH₃), 1.49 s (1.5 H, CH₃), 2.04 s (3 H, COCH₃), 2.21 - 2.30 m (1 H, CH₂P), 2.31 - 2.56 m (1 H, CH₂P), 3.76 s (1.5 H, OCH₃), 3.78 s (1.5 H, OCH₃), 6.77 - 6.89 m (2 H, H₃), 7.87 - 7.97 m (2 H, H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

11.23 m (PCH₃), 33.31 s (CH₃), 51.70 m (PCH₂), 55.38 s (OCH₃), 77.17 m (C-O), 111.36 s (C₂), 126.60 s (C₃), 145.60 s (C₄), 156.99s (C₁).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

28.77 s P(CH₃)₂, 28.85 s P(CH₃)₂.

Schmp.:189-194 °C(Zers.)

3.7.5 Darstellung von Bis(1'-dimethylphosphanylmethylen-(2-diphenylphosphanyl)benzylalkohol)-[P,P])nickel(0) 23

a) aus (η^4 -1,2:5,6- Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0)

Eine Lösung von 0.78 g (2.13 mmol) **22** in 40 ml Ether wird mit einer Lösung von 0.34 g (1.07 mmol) Ni(COD)L₂ in 30 ml Ether bei 20 °C vereinigt. Sofort schlägt

die Farbe der Mischung nach rot um. Nach 2 h Rühren wird der Ether entfernt und der rote schaumige Rückstand 1 h i. Vak. getrocknet. So werden 0.84 g (95%) Rohprodukt enthalten.

Dieses wird mit 50 ml Ether aufgenommen und die orange Lösung filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bei -30 °C 0.36 g (41%) gelbe Mikrokristalle von **23** ab. Diese enthalten laut $^1\text{H-NMR}$ 0.5 Äquivalente Ether pro Formeleinheit.

b). aus Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0)

Lösungen von 0.50 g (1.62 mmol) Ni(DAA)L und von 1.30 g (3.55 mmol) **22** in 50 ml Ether werden bei -78 °C vereinigt. Augenblicklich schlägt die Farbe der Reaktionsmischung nach rot um. Man läßt noch 1 h bei 20 °C nachreagieren.

Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der resultierende goldgelbe Schaum mit 40 ml Ether versetzt und über Nacht gerührt. Dabei bilden sich 0.56 g (44%) eines gelbroten feinen Niederschlages von **23**, der durch Filtration isoliert wird. Aus dem tiefroten Filtrat scheiden sich bei -30 °C nochmals 0.32 g (25%) gelbe Mikrokristalle von **23** ab. Damit beträgt die Gesamtausbeute an **23** 69%.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3462 s (br,v-OH), 3061 m ($\nu\text{CH}_{\text{arom}}$), 3057 s ($\nu\text{CH}_{\text{arom}}$), 1968 w, 1936 w, 1892 w, 1817 w, 1609 sh ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1588 s ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1570 w, 1478 s, 1437 ss, 1309 w, 1294 m, 1271 w, 1214 w, 1183 w, 1163 m, 1112 m, 1100 m, 1068 m, 1027 m, 1008 ss, 938 m, 920 m, 891 w, 846 sw, 829 sw, 779 sh, 769 s, 745 ss ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_{\text{aromat}}$), 700 ss ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_{\text{aromat}}$), 669 w, 539 w, 521 ss, 512 m, 443 m, 414 m.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.38 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.63$ Hz, 3 H, CH_3), 1.20 s (br, 3 H, CH_3), 1.11 t ($^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.52 - 1.62 m (1 H, CH_2), 1.85 - 1.91 m (1 H, CH_2), 3.39 q ($^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.00 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.40$ Hz, 1 H, OH), 5.79 - 5.84 m (br, 1 H, CH), 6.08 - 6.15 m (1 H, H₃), 6.69 - 6.76 m (2 H, H₉), 6.82 - 6.92 m (2 H, H₁₂), 7.04 s (br, 2 H, H₁₀), 7.19 - 7.40 m (4 H, H₈, H₁₁), 7.53 - 7.58 m (2 H, H₄), 7.65 - 7.68 m (1 H, H₅).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

18.58 m (PCH_3), 19.18 m (PCH_3), 47.91 m (PCH_2), 71.09 m (HOCH), 126.59 s (C_{10}), 127.23 s (C_{12}), 127.41 s (C_8), 127.49 s (C_{11}), 127.85 s (C_9), 128.35 s

(C6), 131.58 s (C3), 132.59 m (C5), 133.95 m (C4), 137.21 m (C2), 142,59 m (C7), 150.06 m (C1).

³¹P-NMR Daten (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

-15 t (²J_{PP} = 31 Hz, P(CH₃)₂), 36 t (²J_{PP} = 31 Hz, PPh₂).

Elementaranalyse: C₄₄H₄₈O₂P₄Ni•0.5 Et₂O, M_r = 828.479 g/mol, Schmp.: 136 - 138 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	66.69	6.44	14.95
gefunden	66.65	6.68	14.88

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

Die Lösungen von 2.51 g (8.15 mmol) Ni(DAA)L in 30 ml THF und 5.81 g (16.3 mmol) Phosphanylphenol in 50 ml THF werden bei 20 °C vereinigt. Sofort färbt sich die Mischung rot. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der rote Rückstand i. Vak. getrocknet. Aufnehmen mit Ether/Pentan 1:2 und Kristallisation gibt 4.75 g (76% bezogen auf Ni(DAA)L) orangefarbene Quader, die beim Trocknen langsam zu einem orangefarbenen Pulver von **24** verwittern.

IR-Daten [cm⁻¹]

CD₂Cl₂: 3098 w, 3068 w, (ν CH_{aromat}), 2989 s, 2948 sh, 2905 s, 2856 s (ν CH₃), 1592 m, 1470 m, 1439 s, 1427 ss (ν C_{aromat}P), 1384 w, 1362 w, 1301 m, 1250 m, 1206 w, 1138 w, 1102 m, 1027 w, 1002 w, 833 w, 789 w, 749 m, 679 ss, 646 w, 503 m, 498 m, 407 w.

¹H-NMR-Daten (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

0.87-0.96 m (6 H, CH₃), 1.23 s (18 H, C(CH₃)₃), 1.28-1.39 m (6 H, CH₃), 1.45 s (18 H,), 2.31-2.48 m (2 H, CH), 6.44-6.48 m (2 H, H₃), 7.08-7.17 m (2 H, H₅), 7.18-7.19 m (2 H, H₁₀), 7.46-7.61 m (8 H, H₉, H₈).

¹³C-NMR-Daten (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

15.06 s (br, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 17.74 s (br, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 23.18 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 27.3$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 27.73 s ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 30.22 s ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.58 s ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 33.99 s ($\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 111.63 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 55.4$ Hz, $\underline{\text{C}}_2$), 124.71 s ($\underline{\text{C}}_5$), 126.21 s ($\underline{\text{C}}_3$), 127.76 d ($\underline{\text{C}}_8$), 128.81 s ($\underline{\text{C}}_{10}$), 129.12 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 43.3$ Hz, $\underline{\text{C}}_7$), 131.30 s ($\underline{\text{C}}_6$), 134.37 s ($\underline{\text{C}}_4$), 136.15 s ($\underline{\text{C}}_9$), 173.30 t' ($|^1J_{\text{PC}}+^3J_{\text{PC}}| = 38.1$ Hz, $\underline{\text{C}}_1$).

^{31}P -NMR Daten (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

52 s $\underline{\text{P}}\text{R}_3$

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}$, $M_r = 769.65$ g/mol, Schmp.: 261 °C (Zers.)

	%C	%H	%P
berechnet	71.79	8.34	8.05
gefunden	71.72	8.05	8.18

3.8 Neue Dimethylphosphanyl-[N,P]-nickelchelate

N-Lithiumimide

3.8.1 Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-phenylethanimid] 25

Zu einer Lösung von 1.45 g (7.7 mmol) Lithiummethanid(TMEDA) in 60 ml Pentan werden bei 0 °C 0.80 g Benzonnitril zugegeben. Nach 5 min beginnt die Fällung eines gelben Niederschlags. Nach 1 h bei 20 °C wird filtriert und der Rückstand 3 h i. Vak. getrocknet. Es resultieren 1.32 g (92%) des Rohimids **25** als feines gelbes Pulver von genügender Reinheit für weitere Umsetzungen.

Nach Umkristallisation aus THF/Ether 1:3 bei -25 °C erhält man 1.56 g (85%) des Imids als THF-Addukt in Form farbloser Kristalle für die Charakterisierung.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3062 w ($\nu\text{H-C=}$), 3041 w ($\nu\text{H-C=}$), 1946 w, 1896 w, 1876 w, 1803 w, 1620 s ($\nu\text{C=N}$), 1580 s ($\nu\text{C=C}_{\text{aromat.}}$), 1510 ss, 1506 sh, 1421 sh, 1287 m, 1244 m, 1170 w, 1154 w, 1071 m, 1031 m, 944 s, 911 s, 805 s, 862 m, 768 m, 735 m, 702, 669 m, 635 w, 619 w, 532 m, 504 s, 476 m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.97 d ($^2J_{\text{PH}} = 1.17\text{Hz}$, 6 H, PCH_3), 1.73-1.80 m (4 H, CH_2), 3.58-3.66 m (6 H, $\text{OCH}_2 + \text{PCH}_2$), 7.08-7.21 m (3 H, $\text{H}_{\text{m-arat.}} + \text{H}_{\text{p-arat.}}$), 7.60-7.61 m (2 H, $\text{H}_{\text{o-arat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

15.33 s (PCH_3), 24.51 s (CH_2), 66.35 s (CH_2), 79.61 s (br, CH_2PCH_3), 125.22 s (C3), 126.13 s (C2), 126.78 s (C4), 147.14 s (C1), 171.22 s (C=N)

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-66 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NOPLi}$, $M_r = 257.24$ g/mol, Schmp.: 98 - 100 °C

	%C	%H	%P	%N
berechnet	65.37	8.23	12.04	5.44
gefunden	64.47	7.90	12.09	5.43

3.8.2 Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-(4-methylphenyl)ethanimid]•TMEDA **26**

Zu 3.61 g (18.32 mmol) Lithiummethanid in 30 ml Ether gibt man bei 0 °C eine Lösung von 2.15 g (18.32 mmol) 4-Methylbenzonnitril in 40 ml Ether langsam unter Kühlen zu. Nach 5 min wechselt die Farbe der Reaktionsmischung nach rot und es beginnt die Abscheidung eines leuchtend gelben Pulvers. Nach weiteren 55 min wird filtriert. Der gelbe Rückstand wird 2 h i.Vak. getrocknet und wiegt 2.98 g. Aus dem Filtrat erhält man nach Kristallisation 1.05 g gelborange Kristalle von **26**. Gesamtausbeute 70 %

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3060 w ($\nu_{\text{H-C=}}$), 3038 w ($\nu_{\text{H-C=}}$), 1936 w, 1889 w, 1876 w, 1808 w, 1622 s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1582 s ($\nu_{\text{C=C}_{\text{aromat.}}}$), 1509 ss, 1505 sh, 1429 s, 1290 m, 1244 m, 1179 w, 1154 w, 1070 m, 1030 m, 946 s, 911 s, 807 s, 859 m, 769 m, 745 m, 702 m, 669 m, 636 w, 619 w, 532 m, 504 s, 476 m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.97 d ($^2J_{\text{PH}} = 2.82$ Hz, 6 H, PCH_3), 2.15 s (12 H, NCH_3), 2.28 s (3 H, CH_3), 2.31 s (4 H, NCH_2), 3.58 s (br, 2 H, PCH_2), 6.98 - 7.01 m (2 H, H_3), 7.47 - 7.49 m (2 H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

15.37 s (br, PCH_3), 19.27 (CH_3), 24.62 s (CH_2), 44.34 s (NCH_3), 57.05 s (NCH_2), 125.12 s (C_3), 126.72 s (C_2), 172.28 s ($\text{C}=\text{N}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-65 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{LiP}$, $M_r = 315.24$ g/mol, Schmp.: 111 - 113 °C

	%C	%H	%P	%N
berechnet	64.75	9.91	9.82	13.32
gefunden	64.55	9.30	9.23	12.65

3.8.3 Darstellung von N-Lithium[dimethylphosphanyl-2-(4-methoxyphenyl)ethanimid] **27**

Lösungen von 1.56 g (7.9 mmol) Lithiummethanid(TMEDA) in 30 ml Pentan und von 1.05 g (9.0 mmol) 4-Methoxybenzonnitril in 40 ml Toluol zeigen nach Vereinigen bei 0 °C einen Farbumschlag rotorange. Erwärmen auf 20 °C und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. liefert ein blassgelbes Rohprodukt, welches zweimal mit 40 ml Pentan gewaschen wird.

Es verbleiben 1.09 g Rohprodukt **27** als gelbes Pulver.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol:

3059 w ($\nu_{\text{H-C}}$), 3041 w ($\nu_{\text{H-C}}$), 1936 w, 1889 w, 1876 w, 1808 w, 1604 s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1579 s ($\nu_{\text{C=C}_{\text{aromat.}}}$), 1504 ss, 1505 sh, 1429 s, 1290 m, 1247 ss ($\nu_{\text{C-O}}$), 1179 w, 1154 w, 1070 m, 1030 m, 939 s, 808 s, 836 m, 769 m, 758 w, 702 w, 669 m, 636 w, 619 w, 532 m, 504 s, 476 m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

0.96 s (6 H, PCH_3), 3.55 s (br, 2 H, PCH_2), 3.87 s (3 H, OCH_3), 6.68 - 6.80 m (2 H, H_3), 7.44 - 7.48 m (2 H, H_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

Hauptsignal :-65 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$) 72.8%.

daneben: -60 s (13.6 %), -56 s (13.6 %).

3.9 [N,P]-Chelatmethylnickelkomplexe

3.9.1 Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-phenyl-ethenamido-[N,P])methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **28**

Zu 0.45 g (1.72 mmol) $\text{Ni}(\text{Me})\text{ClL}_2$ und 0.46 g (0.875 mmol) Lithiumimid **25** werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 60 ml Ether kondensiert und die Reaktionsmischung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 3 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der rote Feststoff mit 70 ml Pentan extrahiert. Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert 0.33 g (59%) **28** in Form zerfließlicher, gelbbrauner Quader.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3396 w (v HN), 3063 m (v H-C=), 3029 m (v H-C=), 1952 w, 1880 w, 1602 w, 1583 m (v C=C_{aromat}), 1520 ss, 1487 ss, 1446 ss, 1375 ss, 1288 s(v C-O), 1269 s, 1190 m, 1168 m, 1076 m, 1029 m, 956 sh, 941 ss (ρ_1 PCH_3), 905 s, 856 sh, 849 m, 816 m, 778 m, 729 m, 699 s, 669 m, 658 m, 634 m, 561 w, 489 w, 478 w, 403 m.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-0.90 s (br, 2 H, CH_3), -0.25 s (br, 1 H, CH_3), 1.29 m (15 H, PCH_3), 2.48s (br, 0.33 H, NH), 3.22 s (br, 0.66 H, NH), 3.40 s (br, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 7.18 - 7.20 m (3 H, H_3 , H_4), 7.42-7.45 m (2 H, H_2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-0.90 s (br, 2 H, CH_3), -0.25 q' ($J_{\text{PH}} = 11.13\text{ Hz}$, 1 H, CH_3), 1.29 m (15 H, PCH_3), 2.48, s (br, 0.33 H, NH), 3.22 s (br, 0.66 H, NH), 3.40 s (br, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), , 7.18 - 7.20 m (3 H, H_3 , H_4), 7.42-7.45 m (2 H, H_2).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-0.90 t' ($J_{\text{PH}} = 20.14$ Hz, 2 H, CH_3), -0.28 q' ($J_{\text{PH}} = 11.13$ Hz, 1 H, CH_3), 1.29 m (15 H, PCH_3), 2.48 s (br, 0.33 H, NH), 3.22 s (br, 0.66 H, NH), 3.40 s (br, 1H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), , 7.18 - 7.20 m (3 H, H_3 , H_4), 7.42-7.45 m (2 H, H_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-6 s $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 1 d ($^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 7 d ($^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 13 s $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 193 K) [ppm]:

-4 d ($^2J_{\text{PP}} = 314$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 3 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 9 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 14 d ($^2J_{\text{PP}} = 314$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans).

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NP}_2\text{Ni}$, $M_r = 327.08$ g/mol, Schmp.:88-91 °C

	%C	%H	%N
berechnet	51.26	7.68	4.27
gefunden	50.24	7.74	4.01

3.9.2 Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-(4-methylphenyl)ethenamido-[N,P]methyl(trimethylphosphan)nickel(II) 29

Zu 1.31 g (2.5 mmol) $\text{Ni}(\text{Me})\text{CIL}_2$ und 1.29 g (4.10 mmol) Lithiumimid **26** werden 60 ml Ether bei -78 °C einkondensiert und anschließend 3 h bei 20 °C gerührt. Nach Filtrieren kristallisieren bei +4 °C 1.20 g (85%) der Methylnickelverbindung **29** in Form gelbbrauner Blättchen.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3380 w (ν HN), 3063 m (ν H-C=), 3029 m (ν H-C=), 2000 w, 1956 w, 1880 w, 1577 m (ν C=C_{aromat}), 1526 ss, 1495 ss, 1412 m, 1375 ss, 1287 s(ν C-O), 1272 sh, 1170 m, 1116 m, 1062 m, 956 sh, 941 ss (ρ_1 PCH_3), 912 m, 851 sh, 832 m, 778 w, 727 s , 699 w, 667 m , 635 w, 561 w, 488 w, 478 w, 403 w.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-0.91 s (vbr, 2 H, CH_3), -0.25 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.64$ Hz, 1 H, CH_3), 1.24 - 1.32 m (15 H, PCH_3), 2.28 s (2 H, CH_3), 2.29 s (1 H, CH_3), 2.49, s (br, 0.33 H, NH), 3.19 s (br, 0.66 H, NH), 3.56 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.12$ Hz, 1 H, CH), 7.18 - 7.20 m (3 H, H_3), 7.42-7.45 m (2 H, H_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

-8 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 0 d ($^2J_{\text{PP}} = 30$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 6 d ($^2J_{\text{PP}} = 30$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 12 s ($\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans)

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NP}_2\text{Ni}$, $M_r = 342.02$ g/mol, Schmp.: 101 - 103 °C.

	%C	%H	%Ni	%N
berechnet	52.68	7.95	17.16	4.10
gefunden	52.46	8.42	17.01	4.06

3.9.3 Darstellung von (Dimethylphosphanyl-2-(4-methoxyphenyl)ethenamido-[N,P]methyl(trimethylphosphan)nickel(II) **30**

Eine Suspension von 0.40 g (1.8 mmol) Lithiumimid **27** in einer Lösung von 0.43 g (1.6 mmol) $\text{Ni}(\text{Me})\text{Cl}_2$ in 40 ml Ether zeigt bei 20 °C einen Farbwechsel nach orange. Man läßt 14 h nachreagieren. Anschließend werden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und der gelborange Rückstand getrocknet. Extraktion mit 50 ml Pentan, Filtration und Kristallisation bei 4 °C aus dem auf 30 ml eingengten Filtrat liefert 0.26 g (39% bez. auf L_2NiMeCl) **30** als hellgelbe mikrokristalline Substanz.

Aus der Mutterlauge werden bei -30 °C nochmals 0.20 g (30%) des Produktes kristallisiert. Es resultiert eine Gesamtausbeute von 69%.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3389 m (v HN), 3070 m (v H-C=), 3036 m (v H-C=), 3029 m (v H-C=), 1963 w, 1901 w, 1866 w, 1604 ss, 1577 m (v $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat}}$), 1526 ss, 1460 ss, 1462 ss, 1412 s, 1303 m, 1287 s (v C-O), 1270 sh, 1253 ss (v C-O), 1203 s, 1178 ss, 1116 m, 1060 w, 960 sh, 943 ss (ρ_1 PCH_3), 913 s, 851 sh, 843 ss, 779 s, 740 s, 729 s, 699 w, 675 m, 647 ss, 561m, 488 w, 478 w, 403 w.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 296 K) [ppm]:

-0.87 s (br, 2 H, CH_3 trans), -0.25 d ($^2J_{\text{PH}} = 3.54$ Hz, 1 H, CH_3 cis), 1.16 s (br, 2 H, PCH_3 cis), 1.24 s (br, 4 H, PCH_3 trans), 1.31 d ($^2J_{\text{PH}} = 7.89$ Hz, 6 H, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$), 3.15 s (br, 0.66 H, NH), 3.35 t (0.33 H, NH), 3.52 - 3.65 m (1 H, CH), 6.74 - 6.80 m (2 H, H_3), 7.35 - 7.44 m (2 H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 Mhz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 296 K) [ppm]:

-23.23 m (CH_3), 12.88 s (br, PCH_3), 13.51 d ($^1J_{\text{PH}} = 17.89$ Hz, PCH_3), 15.78 d ($^1J_{\text{PH}} = 22.80$ Hz, $(\text{PCH}_3)_3$), 55.32 s (OCH_3), 71.96 d ($^1J_{\text{PH}} = 30.12$ Hz, CH), 113.73 s (C_2), 127.90 s (C_3), 128.01 s (C_4), 160.60 s (C_1)

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 296 K) [ppm]:

-8 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), -1 d ($^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 5 d ($^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 10 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 233 K) [ppm]:

-4 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 3 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 8 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 14 s (br, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 193 K) [ppm]:

-4 d (br, $^2J_{\text{PP}} = 285$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, trans), 3 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, cis), 8 d ($^2J_{\text{PP}} = 34$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, cis), 14 d (br, $^2J_{\text{PP}} = 285$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, trans).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOPNi} \bullet 0.8 \text{PMe}_3$, $M_r = 342.79$ g/mol, Schmp.: 87 - 89 °C (Zers.)

	%C	%H	%P	%N
berechnet	50.46	7.41	16.26	4.09
gefunden	51.24	6.85	16.25	4.20

3.10 Neue *cis*-Bis(dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-Nickelkomplexe

3.10.1 Darstellung von *cis*-Bis(dimethylphosphanyl-2-phenyl-2-ethenamido-[N,P])nickel(II) **31**

Zu 0.58 g (2.1 mmol) NiCl₂L₂ in 50 ml Ether bei 20 °C gibt man unter Rühren 1.06 g (4.2 mmol) **25**. Sofort erkennt man einen Farbwechsel nach orange. Man lässt 3 h reagieren und entfernt dann alle flüchtigen Komponenten. Im abkondensierten Solvens lassen sich 1.6 Äquivalente Trimethylphosphan als Tetramethylphosphoniumiodid ausfällen. Der verbleibende Rückstand wird bei 20 °C 2 h i.Vak. getrocknet und anschließend zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert, filtriert und bei -30 °C kristallisiert. Man erhält so 0.59 g (55%) orangerote Mikrokristalle von **30**.

IR-Daten [cm⁻¹]

Nujol: 3385 s (v HN), 3349 m (v HN), 3062 m (v H-C=), 3026 m (v H-C=), 1944 w, 1882 w, 1804 w, 1581 m (v C=C_{aromat}), 1518 ss, 1479 ss, 1402 sh, 1379 ss, 1283 s (v C-O), 1154 ss, 1124 s, 1091 m, 1078 m, 1030 m, 945 s (ρ₁ PCH₃) 919 s, 902 s, 856 m, 823 m, 776 m, 754 m, 727 m, 700 s, 698 s, 663 s, 644 ss, 618 w, 569 w, 489 w, 478 w, 401 m.

¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

1.45 t' (|⁴J_{PH}+²J_{PH} | = 10.11 Hz, 6 H, PCH₃), 3.40 m (1 H, CH_{olefin}), 4.28 s (br, 2 H, NH), 7.21 - 7.26 m (3 H, H_{aromat.}), 7.53-7.58 m (2 H, H_{aromat.}).

¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

13.28 t' (|¹J_{PC}+³J_{PC} | = 54.97 Hz, PCH₃), 69.37 t' (|¹J_{PC}+³J_{PC} | = 63.94 Hz, PCH), 125.32 s (C₃), 126.56 s (C₂), 126.69 s (C₄), 139.18 t' (|¹J_{PC}+³J_{PC} | = 21.65 Hz, C₁), 173.63 t' (|¹J_{PC}+³J_{PC} | = 29.11 Hz, C-NH).

³¹P-NMR (81 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

18 s (P(CH₃)₂).

Elementaranalyse: $C_{23}H_{35}N_2OP_3Ni$, $M_r = 507.15$ g/mol, Schmp.: 188 - 189 °C (Zers.).

	%C	%H	%P	%N
berechnet	54.47	6.96	18.32	5.52
gefunden	54.30	6.80	18.25	5.46

3.10.2 Darstellung von *cis*-Bis(dimethylphosphanyl)-2-(4-methylphenyl)-2-ethenamido-[N,P]nickel(II) **32**

Lösungen von 0.13 g (0.5 mmol) $NiCl_2L_2$ in 30 ml Ether und von bei 20 °C 0.35 g (1.0 mmol) Lithiumimid(TMEDA) **26** in 30 ml Ether werden vereinigt und zeigen dabei einen Farbumschlag gelborange. Nach 3 h Rühren bei 20 °C werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der orange Rückstand 2 h i. Vak. getrocknet. Anschließend wird mit 60 ml Pentan extrahiert, filtriert und die klare orange Lösung auf die Hälfte eingeeengt. Daraus kristallisieren bei -30 °C 0.11 g (49%) **32** in Form orangeroter verfilzter Nadeln.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 3392 w (v HN), 3379 w (v HN), 3079 m (v H-C=), 3049 m (v H-C=), 3029 m (v H-C=), 2000 w, 1956 w, 1880 w, 1609 w, 1574 m (v C=C_{aromat}), 1527 ss, 1496 ss, 1406 s, 1379 ss, 1280 s(v C-O), 1272 sh, 1237 m, 1215 w, 1190 m, 1110 m, 1060 m, 968 w, 943 ss (ρ_1 PCH₃), 903 ss, 866 w, 832 ss, 813 s, 785 w, 730 s, 693 w, 646 m, 631 w, 616 sh, 538 w, 511m, 498 m, 417 w.

¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

(1.44 t' ($|^4J_{PH}+^2J_{PH}| = 10.11\text{Hz}$, 6 H, PCH₃), 2.15 s (6 H, CH₃), 3.40 m (2 H, CH_{olefin}), 4.24 s (br, 2 H, NH), 7.04 - 7.07 m (4 H, H₃), 7.43 - 7.46 m (2 H, H₂).

¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF, 296 K) [ppm]:

13.36 t' ($|^1J_{PC}+^3J_{PC}| = 30.31$ Hz, PCH₃), 19.34 s (CH₃), 68.83 t' ($|^1J_{PC}+^3J_{PC}| = 63.79$ Hz, PCH), 125.24 s (C₃), 127.17 s (C₂), 136.24 t' ($|^1J_{PC}+^3J_{PC}| = 22.09$ Hz, C₄), 173.51 t' ($|^1J_{PC}+^3J_{PC}| = 29.03$ Hz, C-NH),

^{31}P -NMR (81 MHz, d_8 -THF, 296 K) [ppm]:

18 s $\underline{\text{P}}(\text{CH}_3)_2$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ni}$, $M_r = 442.12$ g/mol, Schmp.: 192 - 194 °C (Zers.)

	%C	%H	%P	%N
berechnet	59.63	6.82	13.98	6.32
gefunden	59.63	6.82	13.95	6.27

3.11 Umsetzungen mit dem Dimethylphosphanyl-[N,P]-ethenamidomethylnickelsystem

3.11.1 Trimethylphosphan

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von des Methylnickel-[N,P]-chelatkomplexes in 50 ml THF kondensiert man bei -78 °C Trimethylphosphan. Am Ende der Reaktionszeit werden die flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt und der Rückstand 2 h getrocknet. Es bleibt das eingesetzte Edukt als gelber Feststoff zurück. Im abkondensierten Solvens läßt sich die zugegebene Menge Trimethylphosphan mit Iodmethan als Tetramethylphosphoniumiodid ausfällen.

	Einwaage [g]	PMe_3 [g]	Solvens [ml]	Zeit [h]
28	0.63	0.23	THF [60]	12
29	0.58	0.20	THF [50]	12
29	0.52	0.21	THF [50]	72

Tabelle 3.11.1-1

3.11.2 Kohlenmonoxid

Zu 0.59 g (1.7 mmol) **29** werden bei -78 °C 60 ml THF kondensiert und danach der Reaktionsraum bei dieser Temp. evakuiert. Dann bringt man mit Kohlenmonoxid auf Atmosphärendruck und erwärmt auf 20 °C.

Dabei wird die gelben Reaktionsmischung farblos.

Nun werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand 2 h bei 20 °C i. Vak. getrocknet. Man isoliert so 0.53 g eines gelben Öls unbekannter Zusammensetzung.

IR-Daten [cm^{-1}]

Nujol: 1954 m (vCO), 1901 m (vCO), 1834 s (vCO), 1828 sh, 1448 s, 1237 m, 1144 w, 1002 w, 998 m, 927 ss ($\nu_{\text{C-H}}$), 913 m, 850 sh, 778 s, 726 s, 635 w, 488 w, 406 w.

3.11.3 Cyclopenten

Es wird eine Lösung von 0.45 g (1.3 mmol) **28** in 30 ml Cyclopenten hergestellt. Diese wird bei 20 °C 12 h gerührt. Danach wird filtriert und aus dem Filtrat bei -30 °C 0.39 g (87%) des Eduktkomplexes als gelbe mikrokristalline Substanz isoliert.

3.11.4 Umsetzung mit (η^4 -1,2:5,6-Cyclooctadien)bis(trimethylphosphan)nickel(0)

Arbeitsvorschrift:

Man legt 1.7 mmol Methylnickel-[N,P]-chelatkomples und die moläquivalente Menge (1.7 mmol) Nickelolefinverbindung vor und kondensiert dazu bei -78 °C 50 ml Ether. Nach Erwärmen auf 20 °C tritt ein Farbwechsel nach braun auf, der sich im Verlauf von 3 h vertieft. Nun werden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und filtriert.

Man erhält so einen tief dunkelbraunen Feststoff, der mit gängigen Solventien nicht mehr in Lösung zu bringen ist.

	Einwaage [g] Edukt	Einwaage [g] Ni(COD) _L 2	Zeit [h] Temperatur	Ausbeute[g]	Produkt
28	0.56	0,52	12, 25 °C	0.32	Braunes Pulver
29	0.58	0.53	12, 25 °C	0.40	Braunes Pulver

Tabelle 3.11.4-1 Ansatzgrößen

IR-Daten [cm^{-1}] des Produktes aus **28**:

Nujol: 3079 m, 3049 m, 3018 m, 2000 w, 1956 w, 1880 w, 1609 w, 1574 m, 1520 w, 1496 ss, 1406 s, 1381 ss, 1272 sh, 1237 m, 1215 w, 1193 w, 1110 m, 1060 m, 968 w, 903 ss, 866 w, 832 ss, 813 s, 788 w, 730 s, 695 w, 646 m, 631 w, 616 sh, 538 w, 511m, 498 m, 417 w.

IR-Daten [cm^{-1}] des Produktes aus **29**:

Nujol: 3052 m, 3041 m, 3029 m, 1609 w, 1574 m, 1527 ss, 1406 s, 1379 ss, 1280 s, 1274 w, 1234 m, 1215 w, 1190 m, 1112 m, 1063 m, 968 w, 900 s, 866 w, 813 s, 785 w, 730 s, 693 w, 646 m, 621 m, 538 w, 511m, 498 m, 417 w.

4 Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Arbeit befaßt sich mit der Synthese und Charakterisierung von dimethylphosphanylsubstituierten [O,P]- und [N,P]-Chelatkomplexen des Nickels und soll typische Reaktionen dieser Systeme aufzeigen.

4.1 Dimethylphosphanylethanolato-[O,P]-nickel(II)-Verbindungen

Durch Reaktion von $[(\text{OMe})\text{NiMeL}]_2$ mit den Phosphanylalkoholen **1 - 3** und **5** werden die neuen monomeren Methylnickelchelate **7 - 10** gebildet.

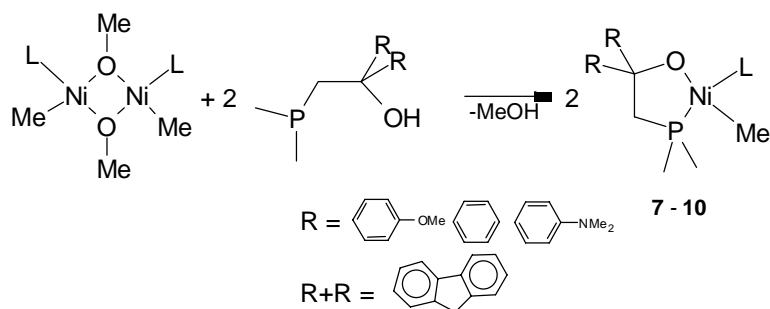


Abbildung 4.1.1

Die Spezies **7**, **8** und **9** bilden in THF-Lösungen stark dominierend eine *transoid*-Anordnung der Phosphorzentren aus. Daneben werden die *cisoid*-Isomeren spektroskopisch nachgewiesen. Während in diesem Solvens die Isomeren im Gleichgewicht vorliegen, findet in Toluol eine *cisoid/transoid*-Umwandlung nicht statt, wie durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt wird.

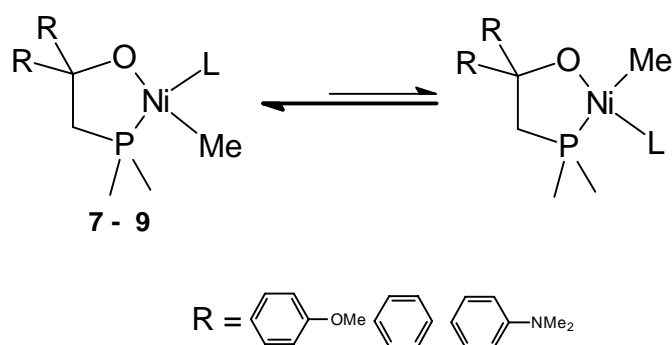


Abbildung 4.1.2 *cisoid/transoid*-Isomere

Der fluorenylsubstituierte Phosphanylalkoholatokomplex **10** weist eine im Vergleich mit den homologen **7 - 9** höhere Tendenz zur Bildung verbrückter Einheiten auf. So lässt sich anhand dieses Beispiels durch Variation der Reaktionsbedingungen auch der zweikernige Nickelkomplex **11** darstellen. Eine *cisoid/transoid*-Isomerisierung von **10** in THF-Lösung tritt nicht auf.

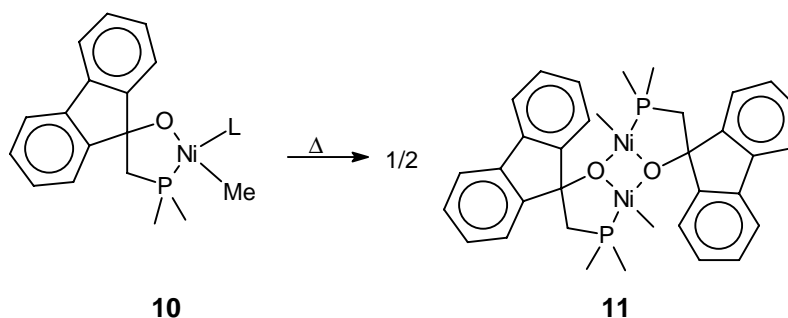


Abbildung 4.1.3

Beim Übergang zum sterisch weniger anspruchsvollen 2-Dimethylphosphanyl-1-methyl-1-(4-methoxyphenyl)ethanol **6** lässt sich das Monomere nicht mehr isolieren. Vielmehr entsteht der O-verbrückte dimere Methylnickel-[O,P]-Chelatkomplex **14**.

Aus den trimethylphosphangestützten Vertretern **7** und **8** lassen sich die entsprechenden Dimeren durch Reaktion mit dem Phosphanakzeptor η^4 -(1,2:5,6)-Cyclooctadienbis(trimethylphosphan)nickel ($\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2$) generieren.

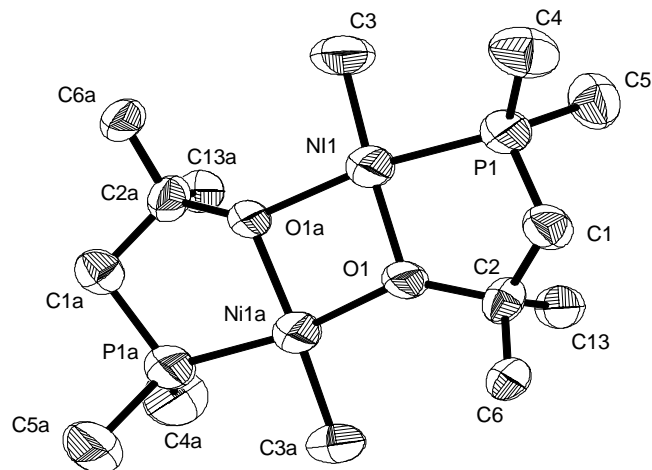


Abbildung 4.1.4 ORTEP-Bild von **12**

Die dimere Natur von **11**, **12**, **13** und **14** lässt sich aus den spektroskopischen Daten zwanglos ableiten und ist im Falle von **12** röntgenographisch bewiesen (Abbildung 4.1.4). Damit gelingt erstmals der strukturelle Nachweis zweikerniger Komplexspezies mit einem [O,P]-Chelatliganden.

Es ist bemerkenswert, daß die bisher vorgestellten neuen Verbindungen nicht nur spektroskopisch sondern auch chemisch große Ähnlichkeiten aufweisen. Daher wurde zur Untersuchung charakteristischer Reaktionsweisen die Methylnickelverbindung **8** beispielhaft herangezogen.

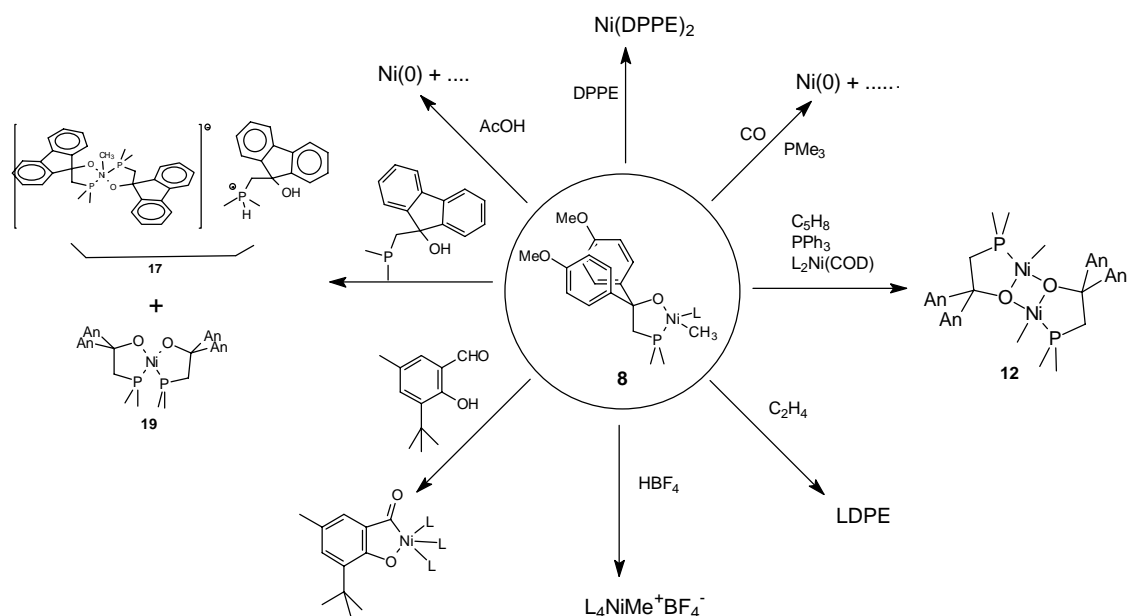


Abbildung 4.1.5 Reaktionsweisen von **8**

Die Umsetzungen von **8** Phosphanen, Kohlenmonoxid, oder Olefinen führt nicht zu einer weiteren Assoziation dieser Substrate. Vielmehr lässt sich mit

Triphenylphosphan oder Cyclopenten das Dimere **12** gewinnen, wofür sterische und elektronische Wechselwirkungen die Ursache sind. Einwirken von Kohlenmonoxid führt zu einer Zersetzung des komplexen Eduktes, während der zweizählige Phosphanligand Bis(diphenylphosphino)ethan und Trimethylphosphan unter Reduktion des Zentralmetalls zu einem teilweisen Abbau des Methylnickelkomplexes führen und Bis(DPPE)nickel bzw. Tetrakis(trimethylphosphan)nickel erzeugen.

Versuche zur Aktivierung der Methylnickelfunktion mit protonenaktiven Reaktionspartnern wie Tetrafluoroborsäure, Essigsäure oder Benzaldehydderivaten haben den Verlust des Phosphanylethanolatoliganden zur Folge.

Bietet man dagegen den Phosphanylalkohol **3** an, bildet sich unter Ligandübertragung die ionische Methylbis(phosphanylethanolato)nickelat-Spezies **17** und der neutrale *cis*-Bis[(2-Dimethylphosphanyl-1-bis(4-methoxyphenyl)ethanolato-[O,P])-Nickelkomplex **19** (Abb. 4.1.5).

Einen breiten Zugang zu Bis(phosphanylethanolato)-[O,P]-Nickelverbindungen bietet die Umsetzung von trimethylphosphanarmen Nickelolefinen wie Ni(COD)L₂ oder η^4 -N,N-Diallylanilin(trimethylphosphan)nickel(0) (Ni(DAA)L) mit den entsprechenden Phosphanylalkoholen. Auch in Abwesenheit eines Oxidationsmittels werden die Zielverbindungen **18**, **19**, **20** und **21** spontan gebildet.

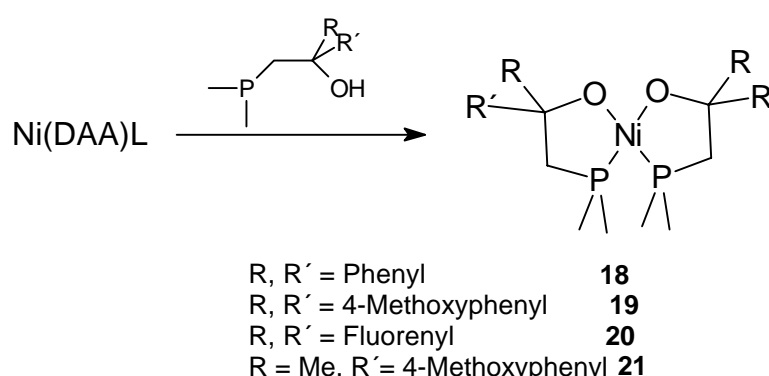


Abbildung. 4.1.6 *cis*-Bis(phosphanylethanolato-[O,P])-Nickelverbindungen
Die Phosphorresonanzen der Chelatkomplexe **18**, **19**, **20** und **21** weisen, verglichen mit den nicht koordinierten Ligandvorstufen **1**, **2**, **3** und **6**, eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta_{\text{P}} > 80$ ppm auf und sind *cis*-konfiguriert. Die

Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von **18** bestätigt diese Anordnung. Die Untersuchungen haben hierbei gezeigt, daß die Produktbildung wesentlich von der Zahl vakanter Koordinationsplätze am Zentralmetall abhängt. Diese werden durch Abstraktion der koordinierten Olefinliganden gewonnen, sodaß ein Angriff der Hydroxylfunktion erfolgen kann. Die Koordination des Phosphanylphosphors begünstigt die Reaktion, da so die reaktive Gruppe in räumliche Nähe zum Nickel gebracht wird.

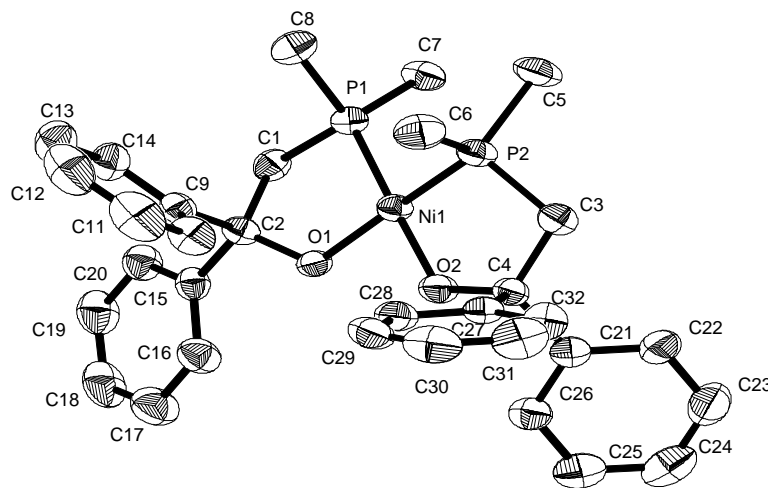


Abbildung 4.1.7 Molekülstruktur von **18**

Die Umsetzung der nullwertigen Nickelkörper mit dem Bisphosphanylalkohol **22** liefert dagegen durch Substitution aller vorher am Zentralatom befindlichen Liganden lediglich den von vier Phosphorzentren abgesättigten niedervalenten Vertreter **23** (Abbildung 4.1.8). Eine Addition der Alkoholfunktion findet nicht mehr statt.

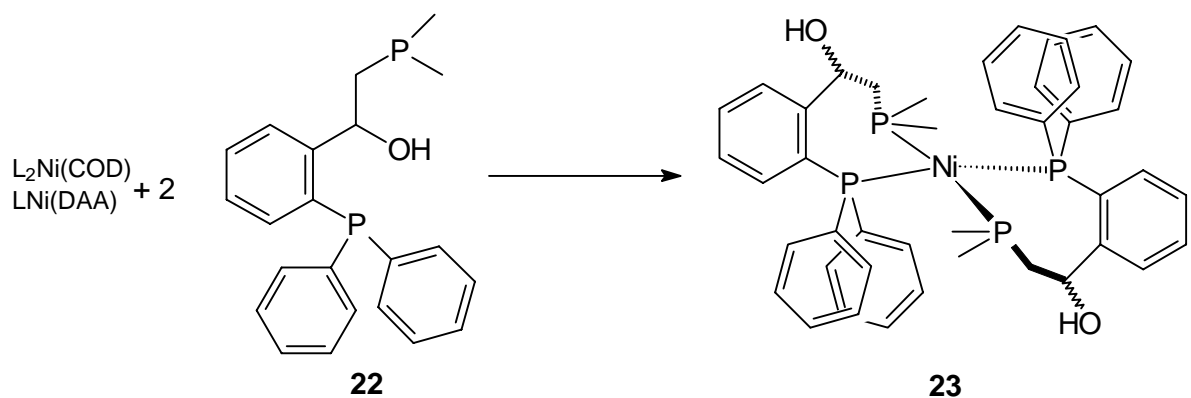


Abbildung 4.1.8

Das vorgestellte Reaktionsmuster lässt sich problemlos auch auf die Phosphanlyphenole übertragen, wie durch die Synthese von *cis*-Bis(4,6-di-*tert*-butyl-2-(isopropylphenylphosphanyl)phenolato-[O,P]nickel(II) **24** belegt wird. Im Einkristallbeugungsexperiment wird auch hier eine *cis*-Anordnung der P- und O-Zentren gefunden (vgl. Abbildung 4.1.9).

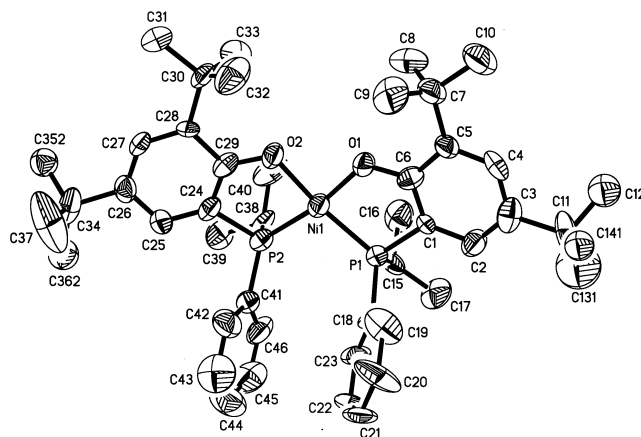


Abbildung 4.1.9 ORTEP-Darstellung von **24**

In orientierenden Tests zur Eignung der neu dargestellten Methylnickelphosphanylethanolatospezies für die katalytische Oligo- bzw. Polymerisation von Ethen kann eine Aktivität ausgewählter Vertreter festgestellt werden. Die Verbindungen **7** und **8** produzieren dabei "low density polyethylene" (LDPE) mit einer "turn over number" (TON) um einige Hundert mol mol⁻¹, **9**, **10** und **11** sind praktisch inaktiv. Das analoge Phosphanlyphenolat **16** erzeugt Oligomere bis C60 mit 99% α -Olefinanteil.

4.2 Dimethylphosphanylethenamido-[N,P]-nickel(II)-Verbindungen

Die mit den Phosphanylethanolaten verwandten [N,P]-Chelate werden durch Ligandensubstitution aus Chloro(methyl)bis(trimethylphosphan)nickel(II) generiert. Dazu wird eine Synthesestrategie für geeignete Ligandvorstufen entwickelt, die in einfacher Weise zu den N-metallierten Phosphanylimiden **25** - **27** führt. Unter wasserfreien Bedingungen erfolgt eine glatte Addition des Phosphanlymethanids an die Nitrilfunktion. Bringt man die so hergestellten Vorstufen mit dem Nickedukt zur Reaktion, können die [Dimethylphosphanyl-(2-aryl)ethenamido]-[N,P]-methyl(trimethylphosphan)nickelverbindungen in guten Ausbeuten isoliert werden.

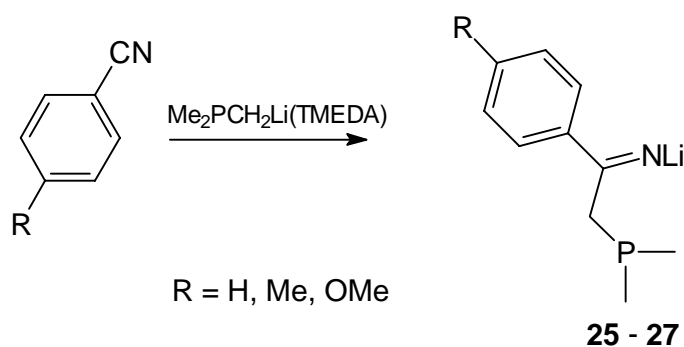


Abbildung 4.2.1 Synthese N-metallierter Imide

Im Verlauf der Reaktion tautomerisieren die Chelatliganden zu den Enamiden.

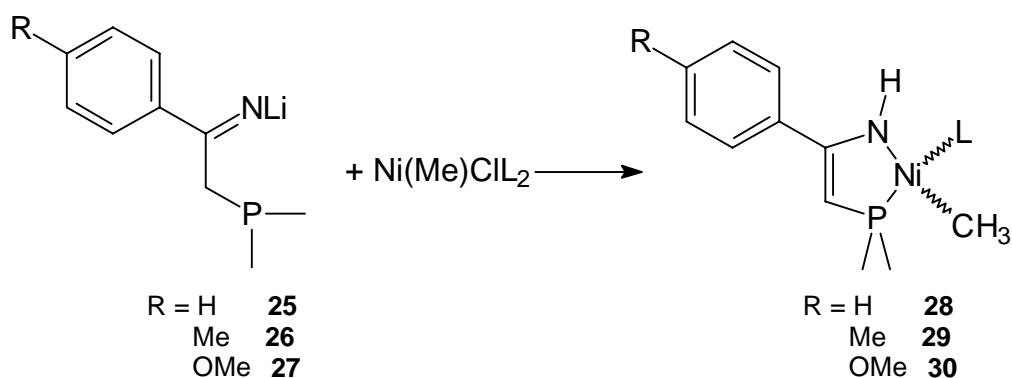


Abbildung 4.2.2 Ethenamido-[N,P]-methylnickelkomplexe

Die neuen Verbindungen sind durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen gesichert. Die bei den Phosphanylethanolaten **7 - 9** beobachtete Tendenz zur *cis/trans*-Isomerisierung ist bei den beschriebenen Enamiden wesentlich stärker ausgeprägt. Der Anteil der *cisoid*-Konfiguration liegt mit ca. 1/3 deutlich über dem der entsprechenden Nickelalkoxide.

Das Prinzip des Halogenaustausches läßt sich darüber hinaus für die Darstellung der Bis(dimethylphosphanylethenamido-[N,P])-nickelspezies anwenden. Durch Behandeln von *trans*-Dichlorobis(trimethylphosphan)nickel(II) mit zwei Äquivalenten der Lithiumimide **25** und **26** entstehen die gewünschten Nickelchelate **31** und **32** (Abbildung 4.2.3).

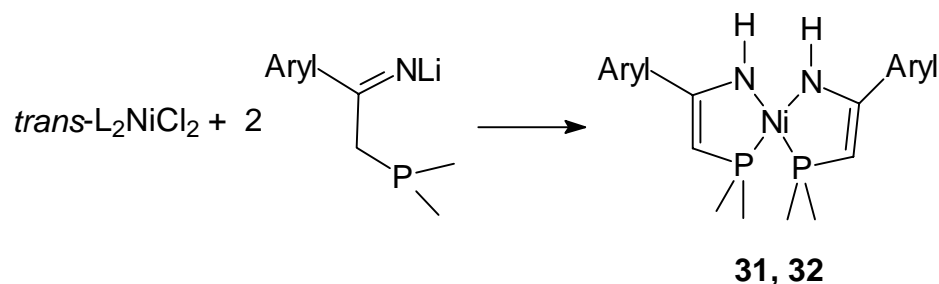


Abbildung 4.2.3

Die NH-Gruppierung gibt sich hier wie auch bei **27**, **28** und **29** im Infrarotspektrum durch Absorptionen um 3390 cm^{-1} zu erkennen, welche in den Spektren der Ligandvorstufen fehlen.

Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie kann die *cis*-Anordnung in den neuen Verbindungen belegt werden. Der Vergleich der Verschiebungswerte der metallierten Imide mit den Resonanzen der Nickelbis(amide) zeigt ebenfalls eine Differenz von $\Delta\delta_{\text{P}} > 80\text{ ppm}$ und belegt das vorgeschlagene Strukturmodell für **31** und **32**.

Die Phosphanylethanolato-[O,P]- und die Phosphanylethenamido-[N,P]-nickel(II)-Verbindungen entwickeln hinsichtlich ihrer spektrochemischen Eigenschaften deutliche Analogien. Lediglich mit Blick auf Hydrolyseempfindlichkeit reagieren die Enamidspezies sensibler.

Für eine industriell interessante Katalyseanwendung der vorgestellten metallorganischen Verbindungen müssen noch weitere Untersuchungen angestellt werden, die aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden.

5 Literatur

- 1 K. Ziegler; *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- 2 M. Arndt-Rosenau, U. Beginn, H. Motschmann; *Nachr. Chem. Tech.* **1998**, 46 (Nr1).
- 3 Y. Chauvin, H. Olivier; Dimerization and Codimerization. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Hermann (Editors), VCH: New York **1996**, Vol. 1, 258 - 268.
- 4 J. W. Andrews; *Hydrocarbon Process.* **1982**, 61, 110.
- 5 Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang, J. W. Andrews; *Chem. Ind. (London)* **1974**, 375 - 378.
- 6 W. Keim, A. Behr, G. Schmitt; *Technische Produkte und Prozesse*, 1.Aufl, Verlag Salle Sauerländer, Frankfurt/M **1986**.
- 7 C. H. Elschenbroich, A. Salzer; *Organometallchemie*, 3.Aufl, B.G.Teubner Stuttgart, **1993**.
- 8 a) W. Keim; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251-260.
b) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger; *Angew. Chem.* **1978**, 90, 493.
- 9 M. Peukert, W. Keim, S. Storp, R. S. Weber; *J. Mol. Catal.*, **1983**, 115, 20.
- 10 M. Peukert, W. Keim; *Organometallics*, **1983**, 2, 594 - 597.
- 11 a) E. Lindner, J.-P. Reber, P. Wegner; *Z. Naturforsch. Teil B* **1988**, 43, 1268 - 1270.
b) E. Lindner, A. Sicking, P. Wegner; *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 75 - 94.
c) E. Lindner, U. Schrober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner; *Z. Naturforsch. Teil B* **1987**, 44, 1527 - 1536.
d) E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner; *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2616 - 2630.
- 12 A. Bader, E. Lindner; *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27 - 110.
- 13 W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sisti; *Organometallics* **1986**, 5, 2356 - 2359.

- 14 K. A. Ostoja-Starzewski, L. Born; *Organometallics* **1992**, 11, 2701 - 2704.
- 15 P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, D. Matt, F. Balegroune, D. Grandjean; *Organometallics* **1989**, 8, 1737 - 1741.
- 16 F. Balegroune, P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, D. Grandjean, D. Matt; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 582.
- 17 J.A. van Doorn, M. Meijboom; *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1989**, 42, 211.
- 18 J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss, D. Wroblewski; *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 175.
- 19 W. Keim, R. P. Schulz; *J. Mol. Catal.*, **1994**, 92, 21-33.
- 20 H. D. Empsall, B. L. Shaw, B. L. Turtle; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 992.
- 21 J. Heinicke; im Druck.
- 22 A. Dal; *Dissertation* E.M.A.-Universität Greifswald **1998**.
- 23 C. A. Tolman; *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3128-3129.
- 24 A. Brand; *Dissertation* Technische Universität-Darmstadt **1998**.
- 25 H. Hellman, J. Bader, H. Birkner, O. Schumacher; *Liebigs Annalen* **1962**, 659, 49 - 63.
- 26 D. J. Peterson; *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 199 - 208.
- 27 R. T. Boere, C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willis; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3680 - 3687.
- 28 a) W. Keim; *Chem.-Ing.-Tech.* **1984**, 56, 850.
b) W. Keim; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251 - 260.
- 29 N. W. Alcock, A. G. Platt, P. G. Pringle; *J. Chem. Soc Dalton Trans.* **1987**, 273 - 276.
- 30 A. G. Platt, P. G. Pringle; *J. Chem. Soc Dalton Trans.* **1989**, 1193 - 1196.
- 31 N. W. Alcock, A. G. Platt, P. G. Pringle; *J. Chem. Soc Dalton. Trans.* **1989**, 139.
- 32 H. H. Karsch; *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2213 - 2221.
- 33 L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, B. H. Newton, C. L. Raston, B. W. Skeleton, A. H. White; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 846.

- 34 J. A. van Doorn, H. van der Heijden, A. G. Orpen; *Organometallics* **1995**, *14*, 1278 - 1283.
- 35 M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag **1991**.
- 36 H.-F. Klein, H. H. Karsch; *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1433 - 1452.
- 37 T. Wiemer; *Dissertation* TH Darmstadt **1991**.
- 38 S. Mao; *Diplomarbeit* TH Darmstadt **1996**.
- 39 O. Hetche; *Diplomarbeit* TH Darmstadt **1996**.
- 40 M. He; *Dissertation* E. M. Arndt-Universität Greifswald **1999**.
- 41 J. Campora, E. Gutierrez, A. Monje, M. L. Poveda, E. Carmona; *Organometallics* **1992**, *11*, 2644 - 2650.
- 42 U. Klabunde, S. D. Ittel; *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123 - 134.
- 43 K. Koo, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold; *Organometallics* **1995**, *14*, 456.
- 44 K. Koo, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **1996**, *15*, 2669 - 2671.
- 45 H. J. Beck; *Dissertation* TH Darmstadt **1989**.
- 46 H.-F. Klein, H. H. Karsch; *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2515 - 2523.
- 47 a). G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard; SHELXS-86, *Crystallographic Computing*, 3rd Edition, University Press, Oxford, **1985**.
b). G. M. Sheldrick; SHELXL-93, University of Göttingen, **1993**.
- 48 a). H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, B. Hammerschmitt, U. Flörke, H. J. Haupt; *Organometallics* **1994**, *13*, 2944 - 2950.
b). H.-F. Klein, A. Bickelhaupt, T. Jung, G. Cordier; *Organometallics* **1994**, *13*, 2557 - 2559.
- 49 G. Aullon, G. Ujaque, A. Lledos, S. Alvarez; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391 - 1410.
- 50 G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448 - 468.
- 51 a). Y. J. Kim, K. Osakada, K. Sugita, T. Yamamoto, A. Yamamoto; *Organometallics* **1988**, *7*, 2182.
b). S. Kimniya, T. Yamamoto, A. Yamamoto; *Chem. Lett.* **1981**, 193.
c). T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1720.

- d). E. Carmona, F. Gonzales, M. L. Poveda, J. M. Morin, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1982**, *12*, 185 - 187.
- 52 J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378 - 1389.
- 53 A. Bickelhaupt; *Dissertation* TH Darmstadt **1995**.
- 54 H. Sun; *Dissertation* TU Darmstadt **1999**.
- 55 H.-F. Klein; *im Druck*.
- 56 M. Lemke; *Dissertation* TU Darmstadt **1999**.
- 57 H.-F. Klein, U. Lemke, M. Lemke, A. Brand; *Organometallics* **1998**, *17*, 4196 - 4201.
- 58 a). H.-F. Klein, L. Reitzel; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1115.
b). H.-F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser, G. Cordier; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 671.
- 59 P. G. Jessop, T. Ikaria, R. Noyori; *Chem. Rev.* **1995**, 259 - 272.
- 60 S. Haller; *Dissertation* TU Darmstadt **1997**.
- 61 a). H.-F. Klein, H. H. Karsch; *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2628.
b). H. H. Karsch, H.-F. Klein, W. Buchner; *Chem. Ber.* **1975**, *107*, 537.
c). A. Gleizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Galy, H. F. Klein; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5187.
- 62 B. Corrain; *unveröffentlicht*.
- 63 A. Dal; *persönliche Mitteilung*.
- 64 A. Dal; *Diplomarbeit* TH Darmstadt **1993**.
- 65 L. Dahlenburg, K. Herbst, H. Berke; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *im Druck*.
- 66 L. Dahlenburg, K. Herbst, G. Liehr; *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1545 - 1547.
- 67 J. Pietsch, A. Wolski, L. Dahlenburg, M. Moll, H. Berke, D. Veghini, I. L. Eremenko; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 55 - 70.
- 68 M. K. Cooper, J.M. Downes; *Inorg. Chem.* **1978**, *17(4)*, 880 - 884.
- 69 A. B. van Oort, P. H. M. Budzlaar, J. H. G. Frijns, A. G. Orpen; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 33 - 47.
- 70 M. K. Cooper, K. Henrick, M. McPartlin, G. J. Organ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2377.
- 71 C. W. G. Ansell, M. K. Cooper, M. McPartlin, P. A. Duckworth, P.A. Tasker; *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *76*, L135.

- 72 M. F. Lappert, P. P. Powers, A. R. Sanger, R. C. Srivastava; "Metal and Metalloid Amides", *Ellis Horwood, Chichester* **1980**.
- 73 J. Pietsch, L. Dahlenburg, A. Wolski, H. Berke, I. L. Eremenko; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 113 - 125.
- 74 L. Dahlenburg, K. Herbst; *Chem. Ber./Receuil* **1997**, 130, 1693 - 1698.
- 75 M. K. Cooper, J. M. Downes, H. J. Goodwin, M. McPartlin, J. M. Rosalky; *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 76, L155 - L156.
- 76 S. Park, D. Hedden, A. L. Rheingold, D. M. Roundhill; *Organometallics* **1986**, 5, 1305 - 1311.
- 77 R. Beck, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- 78 P. Braunstein, J. Pietsch, Y. Chauvin, S. Mercier, L. Saussine, A. DeCian, J. Fischer; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3571 - 3574.
- 79 R. Beck, H.-F. Klein; *unveröffentlicht*.
- 80 M. Schulze; *Angew.Chem.* **1958**, 70, 697-699.
- 81 W. Strohmeier *Chem.Ber.* 1955, 88, 1218 - 1223.
- 82 W. Wolfsberger, H. Schmidbaur; *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, 4, 149 - 156.
- 83 H. H. Karsch, A. Z. Appelt; *Z. Naturforsch.* **1983**, 38B, 1399 - 1401.
- 84 K. A. Jensen, O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 1044 - 1045.
- 85 H.-F. Klein, H. H. Karsch; *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2628 - 2636.
- 86 B. Bogdanovic, M. Körner; G. Wilke; *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1 - 23.
- 87 H.-F. Klein, H. H. Karsch; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 885.
- 88 M. Hellwig; *Dissertation* TH Darmstadt **1989**.