Untersuchungen zur CO/Olefin-Copolymerisation mit Hilfe von Palladium(II)-Komplexen mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
an der Universität Konstanz

vorgelegt von

Peter Brinkmann

Konstanz, im Februar 1998

Dissertation der Universität Konstanz
Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1998

Referent: Professor Dr. H. H. Brintzinger
Referent: Professor Dr. J. Jochims

Das Umschlag-Titelbild zeigt das reaktive *trans*-P-Acyl-Intermediat bei der Olefin-Insertion in kationische P,N-Palladium(II)-Acylkomplexe. Das Bild auf der Umschlag-Rückseite stellt die Universität Konstanz, von Westen gesehen, dar. Beide Illustrationen wurden von Peter H. P. Brinkmann in einer Mischtechnik mit Hilfe von Pastellkreide, Aquarellfarbe und schwarzer Tusche angefertigt.

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme
Brinkmann, Peter H. P.:
Untersuchungen zur CO/Olefin-Copolymerisation mit Hilfe von
Palladium(II)-Komplexen mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden /
vorgelegt von Peter H. P. Brinkmann. - Konstanz: Müller, 1998
Zugl.: Konstanz, Univ., Diss., 1998
ISBN 3-931421-23-6

© Alle Rechte liegen beim Autor und bei Professor Dr. H. H. Brintzinger.

Christian Müller Verlag, 1998
Printed in Germany

E quindi uscimmo a riveder le stelle.
-Dante-

Ganz herzlich danke ich meinem verehrten Lehrer Dr. Gerrit A. Luinstra für das entgegengebrachte Vertrauen und die vielen Diskussionen, die mir geholfen haben, in den Dingen das Wesentliche zu erkennen und Herausforderungen mit Enthusiasmus anzugehen.

Herrn Professor H. H. Brintzinger danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, in einer sehr freien Atmosphäre forschen zu können.

Herrn Professor Jochims danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Nicola Hüsgen danke ich für ihre Geduld mit mir und die Zeit im gemeinsamen Labor. Gerald Werne, Sigrid Welte und Christoph Gernert, meinen weiteren Laborkollegen, danke ich ebenfalls für die gemeinsame Laborzeit.

Marc-Heinrich Prosenc, Armin Weeber, Katrin Schmidt und Frank „Hein“ Schaper danke ich für die immer wieder überraschenden Kristallstrukturanalysen.

Bei Susan Kyncl bedanke ich mich für ihre Unterstützung in administrativen Dingen.

Robin Kirsten und Dr. Werner Röll danke ich für die Hilfe bei experimentellen Problemen.

Waltraud Burckhardt-Boer danke ich, daß sie stets gut gelaunt die unzähligen CHN-Analysen bearbeitet hat.

Eberhard Krienitz, Monika Cavegn und Armin Geyer danke ich für die Hilfe bei NMR-Messungen.

Thomas Denzinger, Klaus Hägele und Frau Quelle danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Johannes Heinemann, FMF, Universität Freiburg, danke ich für die GPC-Analysen.

Ganz besonders danke ich Annemarie für die gemeinsamen schönen drei Jahre in Konstanz. Sie stand mir in Höhen und Tiefen immer zur Seite und hat nicht nur dadurch wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ein Teil dieser Arbeit ist publiziert oder zur Veröffentlichung eingereicht:

„Effects of Phosphine Substituents on CO and Norbornene Insertion Rates in (P,N)-Pd-Alkyl and -Acyl Bonds“, Brinkmann, P. H. P.; Luinstra, G. A.; Prosenc, M.-H.; Schaper, F. *J. Organomet. Chem.*, eingereicht zur Publikation.

„High Reactivity on (P,N)-Pd$^+$-Methyl toward Mixtures of CO and Norbornene“, Brinkmann, P. H. P.; Luinstra, G. A. *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht zur Publikation.

„(8-Diphenylphosphinomethylene-quinoline)Pd($C_7H_{10}C(O)Me$)(OSO_2CF_3)“, Brinkmann, P. H. P.; Luinstra, G. A.; Schaper, F. *Acta Cryst.*, eingereicht zur Publikation.

„Copolymerisationen mit N,N'-Palladium(II)-Alkylkomplexen“, Brinkmann, P. H. P.; Luinstra, G. A. *Deutsche Patentanmeldung*, 19730867.8 (O.Z. 0050/48147/Mt).

Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort **1**

2 Einleitung **2**

2.1 Eigenschaften von d^8-Komplexen mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden 2
2.2 Bisher verwendete Liganden in Pd-katalysierten Copolymerisationen 5
2.3 Initiatoren für die Palladium-katalysierte Copolymerisation 7

3 Insertionsreaktionen an P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen **9**

3.1 Aufgabenstellung 9
3.2 Ergebnisse 9
3.2.1 Liganden 9
3.2.2 Monoalkyl-Komplexe 11
3.2.2.1 Synthesen der Monoalkylhalogenidkomplexe 11
3.2.2.2 Derivatisierung 11
3.2.2.3 Geometrie 12
3.2.2.4 IR-Untersuchungen 12
3.2.3 Carbonylierung 13
3.2.3.1 Synthese 13
3.2.3.2 NMR-Untersuchungen 13
3.2.3.3 Geometrie 14
3.2.3.4 Relative CO-Insertionsraten in Monoalkylkomplexe 14
3.2.3.5 Relative CO-Insertionsraten von Methyl- und Benzylkomplexen 16
3.2.4 CH-Aktivierung an Acylkomplexen, Molekülstuktur von **5** 16
3.2.5 Insertion von 2-Norbornen in P,N-Palladium-Acylkomplexe 18
3.2.5.1 Struktur der Norbornyl-Acylkomplexe, Molekülstruktur von **TAN3** 19
3.2.5.2 Reaktivität der Norbornylkomplexe 22
3.2.6 Reaktionen der Alkylkomplexe mit Gemischen von Norbornen und CO 24
3.2.6.1 Insertion von 2-Norbornen in Palladium-Alkylkomplexe 26
3.2.7 Zusammenfassung 26
3.3 Diskussion der Insertionsraten 27
3.3.1 Vorstellung eines allgemeinen Reaktionsschemas 29
3.3.2 Effekte bei der Carbonylierung 29
3.3.2.1 Bildung des Carbonyladdukts 30
3.3.2.2 Migratorische Insertion und Isomerisierung 30
3.3.2.3 Abfangen des reaktiven trans-Acylkomplexes 32
3.3.3 Mehrfachinsertion von 2-Norbornen 33
3.3.4 Nachweis der schnellen Isomerisierung 33
3.3.5 Isomerisierungsgeschwindigkeiten 34

4 Copolymerisationen mit N,N'-Palladium-Alkylkomplexen **35**

4.1 Aufgabenstellung 35
4.2 Ergebnisse 35
4.2.1 Synthese, Struktur und Reaktivität von Palladium(II)-Alkyl- und Acylkomplexen 35
4.2.1.1 Ligand-Synthese 35
4.2.1.2 Synthese der Alkylhalogenid-Komplexe 35
4.2.1.2.1 1. Variante: Monoalkylierung mit $SnMe_4$ 36
4.2.1.2.1.1 Struktur von **14e**-$PdCl_2$ 36
4.2.1.2.2 2. Variante: Transmetallierung mit $(TMEDA)PdMe_2$ 37
4.2.1.2.3 3. Variante: Oxidative Addition von MeI an Palladium(0) 39
4.2.1.2.4 Struktur der Methylkomplexe **Cl14e** und **Cl14f** 39
4.2.1.3 Benzylkomplexe 41
4.2.1.3.1 Struktur von $(\mathbf{14e})_2PdBr_2$ 41
4.2.1.3.2 Reaktivität von N,N'-Palladium-Benzylkomplexen 43
4.2.1.4 Acylkomplexe 43

4.2.1.4.1 N,N'-Palladium-Acylkomplexe durch Oxidative Addition 44
4.2.1.4.2 Struktur des Acylkomplexes **NA20e** 44
4.2.2 Polymerisationen 46
4.2.2.1 Durchführung 46
4.2.2.2 Polymeranalyse 46
4.2.2.2.1 ^{13}C NMR, GPC 46
4.2.2.2.2 MALDI-TOF- und FAB-MS-Untersuchungen 48
4.3 Diskussion 51
4.3.1 Katalysatorsynthesen 51
4.3.2 Polymerisationen 52

5 Abschließende Bemerkungen 79

6 Zusammenfassung 57

7 Experimenteller Teil 81

7.1 Insertionsreaktionen an P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen 82
7.1.1 Ligandsynthesen 58
7.1.2 Monoalkylkomplexe 86
7.1.2.1 Synthesen der Halogenidkomplexe **Cl1a-4b** 61
7.1.2.2 Triflat-Komplexe (**T1a-4b**) 91
7.1.2.3 Nitril-Boratkomplexe (**N1a-4b**) 65
7.1.2.4 Carbonyl-Boratkomplexe (**C1a-4b**) 67
7.1.2.5 Sonstige Alkylkomplexe 68
7.1.3 Carbonylierungen 69
7.1.3.1 Halogenidkomplexe (**A1a-4b**) 69
7.1.3.2 Triflatkomplexe (**TA1a-4b**) 71
7.1.3.3 Nitril-Boratkomplexe (**NA1a-4b**) 73
7.1.3.4 Carbonyl-Boratkomplexe (**CA1a-4b**) 74
7.1.3.5 Sonstige Acylkomplexe 115
7.1.3.6 Relative CO-Insertionsraten in Palladium-Monoalkylkomplexe 77
7.1.3.7 Relative CO-Insertionsraten in Methyl- und Benzylkomplexe, Ligand **3** 77
7.1.4 CH-Aktivierung, Synthese von **5** 78
7.1.5 Insertion von 2-Norbornen in Acylkomplexe 78
7.1.5.1 Norbornen-Insertion, kationische Acylkomplexe (**AN1a-4b**) 81
7.1.5.2 Reaktivität der Norbornylkomplexe 82
7.1.6 Reaktion der Alkylkomplexe mit Norbornen-CO-Gemischen 82
7.1.6.1 Bestimmung der jeweiligen Isomerenverhältnisse der Norbornen-CO-Insertionsprodukte 129
7.1.7 Experimente zur Erklärung des allgemeinen Reaktionsschemas 131
7.1.7.1 Norbornen-Insertion in die Pd-Methylbindung 86
7.1.7.2 CO-Insertion in die Pd-Norbornylbindung 86
7.1.7.3 **NAN1a** durch sukzessive Insertion 86
7.1.7.4 Relative Reaktionsraten von **C1a** und **C1b** sowie von **C1a**, **Cl2a** und **Cl4a** mit Norbornen und CO 86
7.1.7.5 Relative CO-Insertionsraten von **C1a** und **NN1a** 87
7.1.8 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für **5** und **TAN3**; Atomkoordinaten 135
7.2 Copolymerisationen mit N,N'-Palladium-Alkylkomplexen 140
7.2.1 Ligandsynthesen 140
7.2.2 Monoalkylkomplexe 147
7.2.2.1 Monomethylkomplexe durch COD-Substitution in Pd(COD)MeCl 147
7.2.2.2 Monomethylkomplexe durch Alkylierung mit $SnMe_4$ 151
7.2.2.3 Transmetallierung mit $Pd(TMEDA)Me_2$ 154
7.2.2.4 Oxidative Addition von MeI an Pd(0) 154
7.2.3 Acylkomplexe 155

7.2.4 N,N'-Palladium(II)benzylbromid-Komplexe 158
7.2.4.1 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für (**14e**)$_2$Br$_2$; Atomkoordinaten 161
7.2.4.2 Reaktivität der Benzylkomplexe 163
7.2.5 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für **14e**-PdCl$_2$, **Cl14e**, **Cl14f**, und **NA20e**; Atomkoordinaten 164
7.2.6 Polymerisationen 172
7.2.6.1 Kationische N,N'-Palladium-Alkylkomplexe zur Polymerisation 172
7.2.6.2 Sonstige Synthesen 174
7.2.6.3 Polymerisationsbeispiele 176
7.2.6.4 Polymerisationsdaten 177
7.2.6.5 Copolymerisationen mit N,N'-Pd-Benzylkomplexen 179
7.2.6.6 Polymeranalyse 179
7.2.6.7 Endgruppenbestimmung 180
7.2.6.7.1 Synthese von **13f**-PdRX, R = CD$_3$, tBu-Bn, Me-Bn, F-Bn 180
7.2.6.7.2 Copolymerisationen mit **13f**,**14e**-PdR$^+$; R = CD$_3$, tBu-Bn, Bn 182
7.3 ^{1}H NMR-Spektren 183

8 Literaturverzeichnis 188

Verwendete Abkürzungen

BArF	$(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B$
Bn	Benzyl
bpy	2,2’-Bipyridin
BuLi	n-Butyllithium
Bz	Benzoyl
CO	Kohlenstoffmonoxid
COD	1,5-Cyclooctadien
dba	Dibenzylidenaceton
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
iPr	Isopropyl
MeLi	Methyllithium
MS	Massenspektrum
OTf	Trifluormethylsulfonat
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
R,S-BINAPHOS	(R)-2-(Diphenylphosphino)-1,1’-binaphth-2-yl-(S)-1,1’-binaphth-2,2’-diyl-phosphit
RN	CAS-Registry Nummer
t-Bu	Tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N’,N’-Tetramethylethylendiamin

1 Vorwort

Polyketone können durch perfekt alternierende Copolymerisation von Kohlenmonoxid (CO) und α-Olefinen erhalten werden. Sie sind Ausgangsstoffe für neue Materialien und hochwertige Werkstoffe. Einige bieten aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften die Möglichkeit, bekannte Kunststoffe wie Polyamide, Polyacetale und Polycarbonate zu ersetzen. Neben ihrer Steifigkeit und Hydrolysebeständigkeit sind Polyketone auch durch ihre Beständigkeit gegenüber Chemikalien besonders interessant. Durch diese Eigenschaften eröffnen sich Anwendungen im Behälterbau und in der Automobilindustrie [1, 2, 3]. Diese Copolymere haben dadurch in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt [3, 4, 5]. Die Bildung dieser Materialien aus CO und α-Olefinen wird durch kationische Palladium(II)-Verbindungen katalysiert und verläuft nach einer Koordinationspolymerisation in homogener Lösung. Das Polymer wächst durch alternierende Insertion der beiden Monomere in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung (Abbildung 1.1).

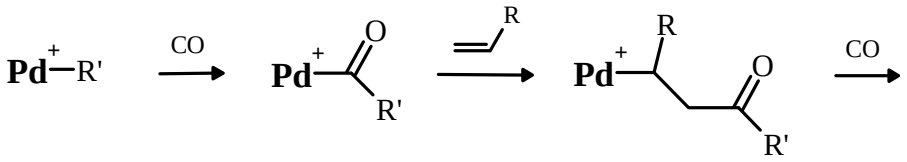


Abbildung 1.1: *Allgemeines Schema zur Palladium-induzierten Polyketonsynthese*

Die zwei essentiellen Reaktionsschritte sind die Insertion von CO in die Palladium-Alkylbindung und die Insertion eines Olefins in die Palladium-Acylbindung. In beiden Fällen insertiert eine ungesättigte Gruppe in eine Palladium-Kohlenstoffbindung. Diese Reaktionen wurden in der Organometall-Forschung schon intensiv untersucht [6]. Die Einflüsse der Komponenten des Katalysatorsystems auf den Verlauf der jeweiligen Insertionen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. In dieser Arbeit wird über Untersuchungen zu diesem Thema berichtet.

2 Einleitung

Die Bildung eines Metall-Acylkomplexes aus einem Metall-Alkyl-Carbonylkomplex ist für fast alle Übergangsmetalle bekannt [7]. Die Carbonylierung von Palladium(II)-Alkylkomplexen kann optionsweise über eine migratorische Insertion oder eine reine Insertionsreaktion verlaufen (Abbildung 2.1). Bei einem Carbonylmethyl-Komplex bedeutet dies, daß die Alkylgruppe auf die koordinierte CO-Gruppe wandert (**B**) oder, wie in (**A**) gezeigt, die CO-Gruppe in die Palladium-Alkylbindung insertiert [8]. In beiden Fällen verläuft die Reaktion bezüglich des Palladium-gebundenen Kohlenstoffs unter Retention [9]. Nach der Insertion liegt zunächst ein koordinativ ungesättigter 14-Elektronenkomplex vor, der im nächsten Reaktionsschritt mit einem Donor stabilisiert werden kann.

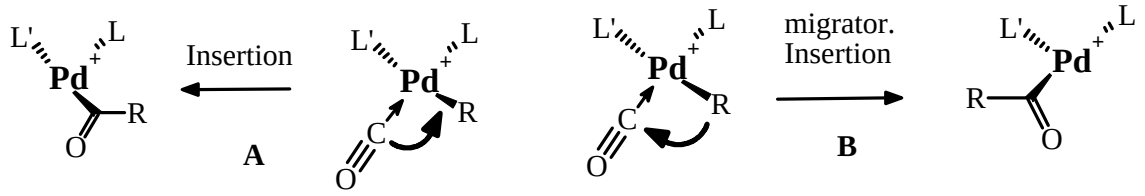


Abbildung 2.1: *Alternative Insertionsmechanismen für die Carbonylierung*

Für die Copolymerisation von CO und α-Olefinen ist die CO-Insertionsrate offensichtlich von großer Bedeutung. Diese läßt sich durch die Wahl der Coliganden stark beeinflussen. Zweizähnige, cis-koordinierende Liganden sind für eine schnelle Insertion von CO in die Metallalkylbindung günstig: In Komplexen mit diesen Liganden liegen die Palladium-gebundenen Methyl- bzw. Acylreste und das koordinierte Monomer bereits in einer cis-Konfiguration vor [6, 10]. Auch die Größe der Kohlenstoffbrücke in bidentalen Liganden ist wichtig. Für P,P-Liganden zeigen solche mit einer C_3-Brücke im Vergleich zu C_2- oder C_4-Brücken höhere CO-Insertionsgeschwindigkeiten in die Pd-Me-Bindung [11]. Morokuma untersuchte mit Hilfe theoretischer Methoden das Modellsystem $PtFMe(PH_3)(CO)$ (Abbildung 2.2) [12]. Eine Reaktionsbeschleunigung resultiert demnach aus der niedrigeren Aktivierungsbarriere für die migratorische Insertion, wenn der Winkel Θ vergrößert wird. Der Übergangszustand wird vorgebildet und die migratorische Insertion damit erleichtert. Liganden mit C_3-Brücken sind dafür ideal; deswegen werden für P,P-Liganden mit diesen maximale CO-Insertionsgeschwindigkeiten beobachtet.

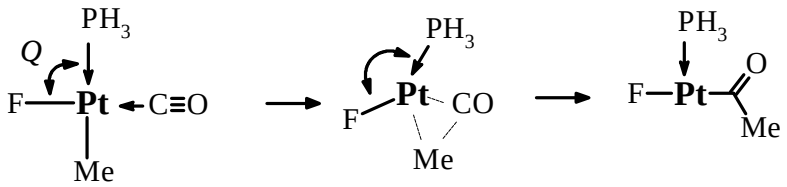


Abbildung 2.2: *Einfluß des Winkels Q auf die CO-Insertion [12]*

Größere aliphatische Brücken können durch ihre Flexibilität auch zu dimeren Palladiumkomplexen führen [11]. Um eine solche Dimerisierung zu vermeiden, kann ein starres Gerüst verwendet werden. Bei diesem ist das Dekoordinieren eines der Donorzentren erschwert.

2.1 Eigenschaften von d^8-Komplexen mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden

Quadratisch planare d^8-Komplexe haben vier Koordinationsstellen. Wenn ein nicht-C_2-symmetrischer bidentaler Ligand koordiniert, sind die beiden verbleibenden Koordinationsstellen unterschiedlich. Sind diese beiden Positionen durch verschiedene Substituenten besetzt, so können diese Komplexe in zwei Isomeren vorliegen. Für das Reaktionsverhalten eines solchen Komplexes ist es wesentlich, ob der Rest R_b sich in trans-Stellung zum Donor X oder zu Y befindet. Generell bewirkt ein Donor im quadratisch planaren Palladiumkomplex eine Schwächung der trans-gelegenen Palladium-R_b-Bindung (Abbildung 2.3), für die sich eine Reihenfolge zunehmender trans-Einflüsse angeben läßt: $CO \leq R\text{-}CN \leq Cl \leq Py < PR_3$ [13]. Dieser trans-Einfluß läßt sich anhand der Veränderungen der Pd-R_b-Bindungslänge sowie der Pd-R_b-Schwingungsfrequenzen d. h. der entsprechenden Kraftkonstanten erkennen [13].

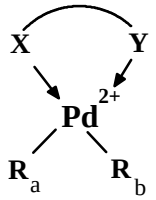


Abbildung 2.3: *Palladium(II)-Komplex mit nicht-C_2-symmetrischem Liganden*

Zum anderen wirkt sich der Donor X durch den trans-Effekt auf die Reaktivität von R_b aus. R_b wird gegenüber Substitutionen oder nucleophilem Angriff reaktiver, wenn X einen größeren trans-Effekt hat [14]. Der trans-Effekt ist eine kinetische Größe. In Verbindungen mit unterschiedlichen Donorzentren X und Y, wie in Komplexen mit nicht-C_2-symmetrischen bidentalen Liganden, bedeutet dies, daß die beiden Substituenten R_a und R_b einen verschiedenen trans-Einfluß und trans-Effekt erfahren. Die beiden Konfigurationsisomere haben eine unterschiedliche Stabilität, und das instabilere Isomer ist reaktiver.

Untersuchungen zu Carbonylierungsreaktionen mit P,N-Liganden wurden bereits 1992 von Vrieze durchgeführt [15]. P,N-Liganden sind nach dieser Arbeit aus drei Gründen für die Palladium-katalysierte Copolymerisation nicht so geeignet wie symmetrische P,P- oder N,N-Liganden. Im Vergleich zu P,P-Liganden weisen P,N-Liganden den Nachteil auf, daß der schwächere trans-Effekt des Stickstoffs zu einer geringeren Nucleophilie der Methylgruppe führt [15]. Dies verursacht eine geringere Reaktivität in bezug auf eine migratorische Insertion [16]. Zum anderen steht im Unterschied zu N,N-Liganden dem koordinierten CO ein Phosphor gegenüber; aufgrund der stärkeren Donorwirkung eines Phosphorliganden wird die koordinierte CO-Gruppe elektronenreicher, d. h. weniger reaktiv gegenüber einem nucleophilen Angriff. Neben diesen Überlegungen wurden von Vrieze folgende Betrachtung zum mechanistischen Ablauf der Carbonylierung gemacht (Abbildung 2.4).

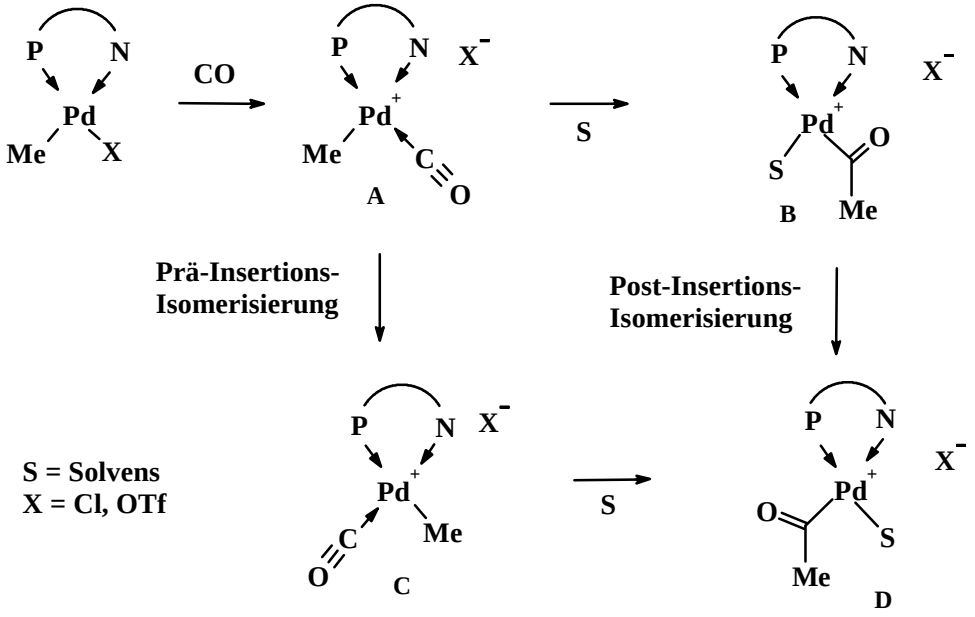


Abbildung 2.4: *Alternative Carbonylierungswege in P,N-Pd-Komplexen [15]*

Demnach bildet sich aus einem Monomethylkomplex im ersten Reaktionsschritt ein Carbonyladdukt (**A**), in dem die Methylgruppe trans-ständig zum Stickstoff gebunden ist. Das carbonylierte Endprodukt ist in der trans-Form ebenfalls am stabilsten (**D**). Die Carbonylierung kann nun nach zwei Reaktionswegen erfolgen. Entweder bildet sich erst das Insertionsprodukt (**B**) aus, welches dann in einem Post-Insertions-Isomerisierungsschritt zum Endprodukt reagiert. Oder es erfolgt zuerst die Isomerisierung zum instabilen trans-Alkylkomplex (**C**), und dann in einem zweiten Reaktionsschritt die migratorische Insertion zum trans-Acylkomplex (**D**). Darin liegt nach Vrieze ein dritter Schwachpunkt von nicht-C_2-symmetrischen Liganden: Durch die zusätzliche Isomerisierung über instabile Intermediate wird eine weitere

Aktivierungsbarriere eingeführt. Um diese Komplikation zu vermeiden, sind symmetrische Liganden vorzuziehen [15].

In einer anderen Untersuchung wurde von van Leeuwen über Komplexe mit unsymmetrischen zweizähnigen Phosphin-Phosphinit-Liganden berichtet [17]. Diese Komplexe wurden eingesetzt, um den Ablauf von Carbonylierungen an Palladium-Alkyl- und von Olefin-Insertionen an Palladium-Acylkomplexen zu untersuchen (Abbildung 2.5). In P,OP-Komplexen übt das koordinierende Phosphit einen stärkeren trans-Effekt aus als das Phosphin. Die Monoalkylierung des Bis-Solvat-Komplexes **B** führt zunächst zum kinetischen Produkt, dem Monomethylkomplex **C**. In diesem Komplex ist die Methylgruppe trans zum Phosphinit gebunden.

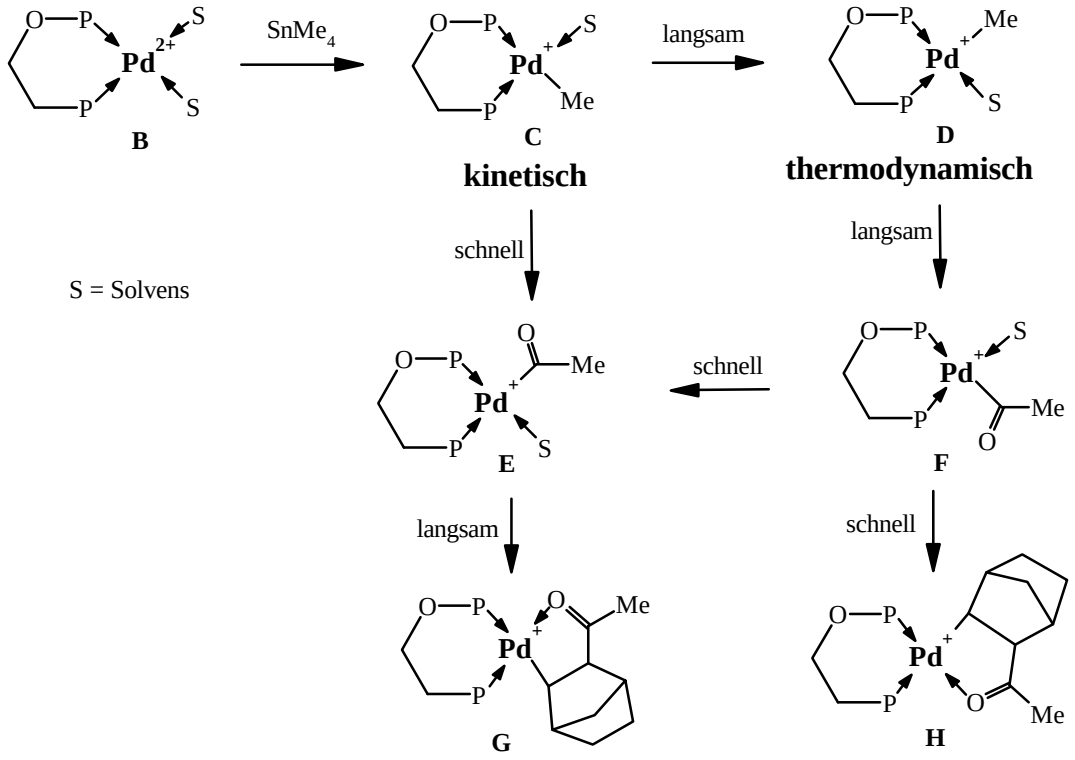


Abbildung 2.5: *CO- und Norbornen-Insertion in P,OP-Pd(II)-Komplexen [17]*

Dieser trans-OP-Palladium-Alkylkomplex isomerisiert zum thermodynamisch stabilen trans-P-Alkylkomplex **D**. Beide Komplexe **C** und **D** reagieren mit CO zu Acylkomplexen. Dabei reagiert **C** schnell zum trans-P-Acylkomplex **E** ab, **D** dagegen langsam zum trans-OP-Acylkomplex **F**. Werden die beiden gebildeten Acylkomplexe **E** und **F** mit 2-Norbornen umgesetzt, so bilden sich die Insertionsprodukte **G** und **H**. Hierbei sind die Insertionsgeschwindigkeiten wie bei der Acylkomplex-Bildung: Das thermodynamisch stabile trans-P-Acylfragment **E** reagiert langsam zum trans-OP-Norbornyl-Acylkomplex **G**, und der kinetisch bevorzugte trans-OP-Acylkomplex **F** reagiert schnell zum trans-P-Norbornyl-Acylkomplex **H**. Der instabilere Norbornyl-Acylkomplex **G** zeigt keine Isomerisierung zu **H.** Diese Untersuchung belegt zwei wichtige Besonderheiten der d^8-Komplexe mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden: Zum einen tritt bei der Carbonylierung nach der migratorischen Insertion eine Post-Isomerisierung ein: Es wird, ausgehend vom thermodynamisch stabilen trans-P-Alkylkomplex **D**, erst das instabile trans-OP-Acylteilchen **F** gebildet, und dann erfolgt die Isomerisierung zum stabilen trans-P-Acylkomplex **E**. Zum anderen wird deutlich, daß die Reaktivität der Alkyl- und Acylkomplexe in den energetisch hochliegenden Intermediaten **C** und **F** hoch ist. Aufgrund der niedrigen Reaktivität der thermodynamisch begünstigten Produkte, die nach einer Isomerisierung gebildet werden, kommt auch Van Leeuwen zu dem Schluß, daß für die Copolymerisation C_2-symmetrische Liganden zu bevorzugen sind [10].

Daß ein Palladium-Katalysator mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden die Copolymerisation von CO und α-Olefinen zu taktischen Polyketonen effektiv katalysieren kann, zeigten nach Beginn meiner Arbeiten Takaya et al. [18]. Mit Hilfe des chiralen Phosphin-Phosphinit-Komplexes [Pd(R,S-

BINAPHOS)(Me)(NCMe)$^+$][BArF] (R,S-BINAPHOS = (R)-2-(Diphenylphosphino)-1,1'-binaphth-2-yl-(S)-1,1'-binaphth-2,2'-diyl-phosphit, BArF = $(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B$) wurde ein Poly-*alt*-(Propen-CO)-Copolymer dargestellt (Abbildung 2.6). Das Molekulargewicht M_W des Polyketons liegt bei circa 100.000 g/mol, die Polydisperisität bei 1.6. Das Material ist perfekt isotaktisch. Die Katalysatoraktivität beträgt circa 3 g(Polymer)/g(Pd)h. Dieser Wert ist nicht sehr groß. Die Aktivitäten von P,P-Komplexen liegen bei der Propen-CO-Copolymerisation in alkoholischem Medium mit symmetrischen, chiralen Liganden bei circa 600 g(Polymer)/g(Pd)h [19].

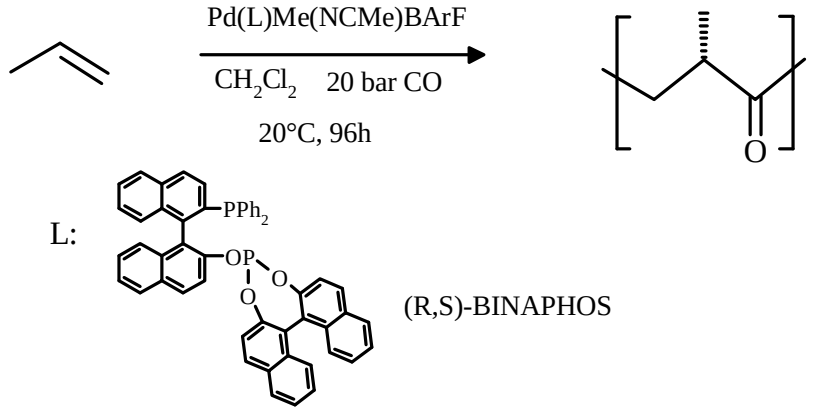


Abbildung 2.6: *Copolymerisation von Propen und CO nach Takaya [18]*

Bemerkenswert ist, daß die Olefininsertion in die Palladium-Acylbindung trans zum Phosphin und die CO-Insertion in die Palladium-Alkylbindung trans zum Phosphinit-Zentrum stattfindet. Dies konnte durch NMR-Experimente an Modellsystemen gezeigt (Abbildung 2.7).

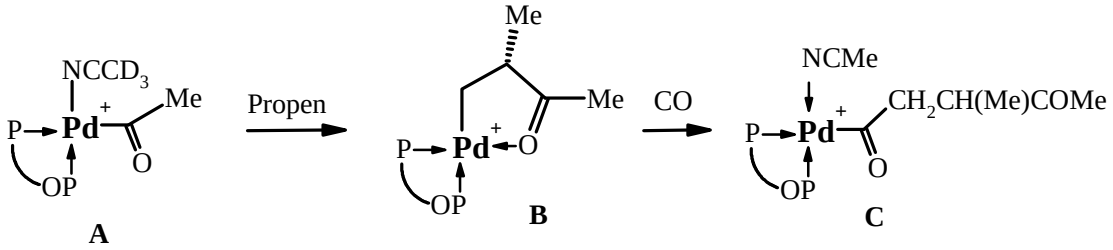


Abbildung 2.7: *Nachgewiesene Intermediate in der Copolymerisation mit P,OP-Liganden*

Dies bedeutet, daß im Acylkomplex **A** Propen immer trans zum Phosphit und im Alkylkomplex **B** CO trans zum Phosphin koordiniert. Der Katalysator hat also zwei Koordinationsstellen, an denen jeweils immer nur das eine Monomer insertiert. Die Chiralität des Liganden beeinflußt zudem die Koordination des Propens, sodaß die Copolymerisation stereoselektiv zu isotaktischem Polyketon verläuft. Diese Arbeit zeigt demnach, daß mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden nicht nur copolymerisiert werden kann, sondern bei geeigneter Wahl der Ligandsubstituenten auch taktische Olefin-Insertionen induziert werden können. Dagegen sind die Einflüsse von P,N-Liganden auf die Insertionsraten in P,N-Palladium-Komplexen bislang nicht völlig verstanden [15]. Zu klären war auch, welche Möglichkeiten sich für die Polymerisationskatalyse mit diesen Komplexen bieten.

2.2 Bisher verwendete Liganden in Pd-katalysierten Copolymerisationen

Nach früheren Arbeiten mit Nickelkatalysatoren [20, 21] gelang die Synthese der Polyketon-Kunststoffe 1980 erstmals mit Hilfe von Palladiumkatalysatoren. In diesen bei SHELL durchgeführten Untersuchungen ist der Katalysator ein durch Mono-Phosphinliganden stabilisierter Palladium(II)-Komplex. In der Polymerisation werden Olefin und CO im Verhältnis eins zu eins eingesetzt. Die Polymerisationsraten sind klein (4 g Polymer /g(Pd)h), und als Hauptreaktion wird Propionsäuremethylester gebildet (Abbildung 2.8: **A**) [22].

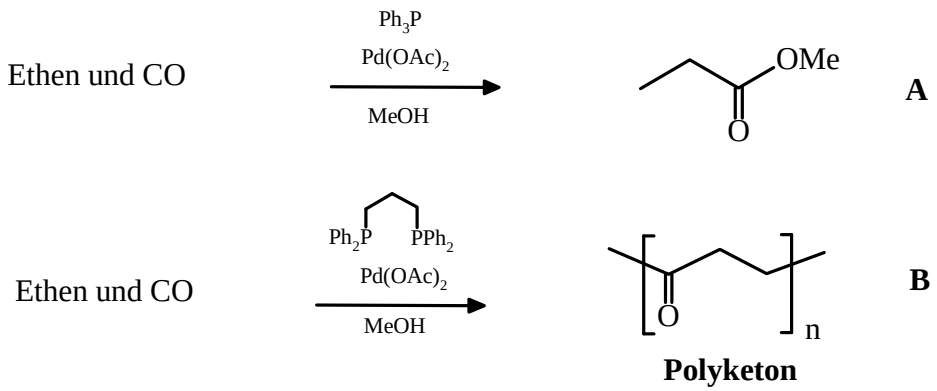


Abbildung 2.8: *Umsetzung von CO, Ethen mit Pd(II), mono- und bidentale Liganden*

Werden zweizähnige Liganden eingesetzt, so bildet sich kein Methylpropionat, und die Polymerisationsraten nehmen erheblich zu (circa 6.000 g Polymer /g(Pd)h, Abbildung: **B**) [23]. Der positive Einfluß des zweizähnigen Liganden auf das Polymerisationsverhalten wird durch die vorgebildete cis-Konfiguration von wachsender Polymerkette und koordiniertem Monomer erklärt. Dadurch wird die Insertion des Monomers in die Palladium-Kohlenstoffbindung erleichtert und so die Polymerisationsaktivität erhöht. Zur Untersuchung des Liganden-Einflusses auf die Polymerisation wurden verschiedene bidentale Liganden eingesetzt; sowohl die Größe der Brücke und auch die Art der Donoren wurden variiert. Bei P,P-Liganden werden mit C_3-Brücken die höchsten Polymerisationsaktivitäten erzielt [23]. Bei N,N-Liganden sind nur Untersuchungen mit Verbindungen bekannt, bei denen die Stickstoffzentren über eine C_2-Brücke verknüpft sind [24, 25, 26]. Neben P,P- [27, 19, 28, 29] und N,N-Liganden wurden auch Donoren der sechsten Hauptgruppe - Sauerstoff und Schwefel - verwendet [30].

Die Katalysatoren mit N,N-Liganden lassen sich in zwei Klassen einteilen: Zum einen in solche mit Pyridin-Systemen, bei denen zum Beispiel 2,2'-Bipyridin oder Phenanthrolin verwendet werden. Komplexe mit diesen Liganden katalysieren die Polyketon-Bildung [31, 32]. Komplexe, deren N,N-Liganden Imin-Stickstoffatome tragen, induzieren dagegen die (Co)-Polymerisation von α-Olefinen [33, 34, 35]. Die entstehenden Polyolefine sind verzweigt. Erklärt wird dies durch die β-Hydrid-Eliminierung unter Bildung eines π-Olefinkomplexes (**I**) und anschließender 2,1-Reinsertion des Olefins (Abbildung 2.9).

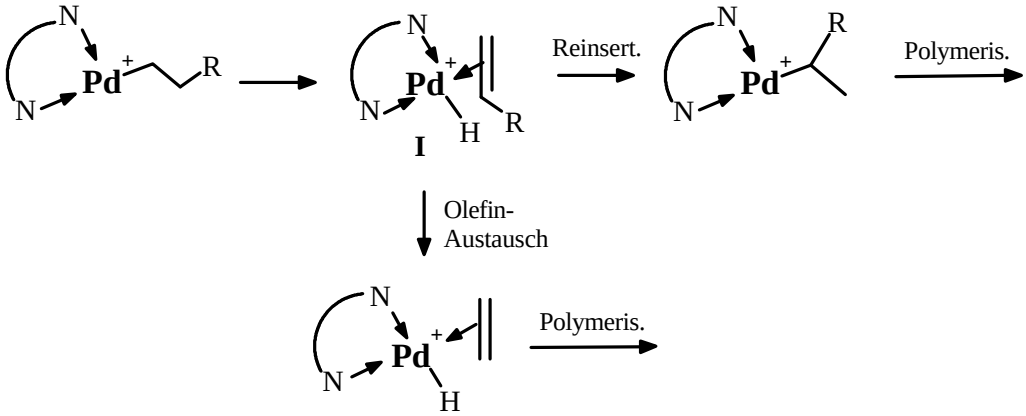


Abbildung 2.9: *Isomerisierung und Kettenabbruch, Pd-katalysierte Olefinpolymerisation*

Das entstehende, Palladium-gebundene sekundäre Alkylfragment kann weitere β-H Eliminierungen eingehen, sodaß das Palladium entlang der Kette wandert („chain running") und stark verzweigte Polymerketten entstehen. Dies führt im Fall der Homopolymerisation von Ethen zu circa 115 Verzweigungen pro 1000 CH_2-Gruppen im Polymer [36]. Wird Propen als Monomer eingesetzt, so werden weniger Verzweigungen gefunden als für lineares Polypropen zu erwarten sind. Für dieses „chain straightening" wird ebenfalls die β-H Eliminierung als Ursache angeführt [37].

Ein weiterer möglicher Reaktionsweg ist die Verdrängung des π-koordinierten Olefins in **I** durch ein Monomer („olefin exchange“). Dieser Olefin-Hydridkomplex kann ebenfalls unter Olefininsertion weiterreagieren. Diese Kettenabbruchreaktion unter Olefinaustausch führt zu kurzen Polymeren. Beide Reaktionen, Isomerisierung und Kettenabbruch, können durch sterisch anspruchsvolle Liganden unterdrückt werden. Brookhart setzte 1,2-Bis-Imine ein, die mit 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppen substituiert sind [36].

Die meisten bislang verwendeten zweizähnigen Liganden sind C_2-symmetrisch. Nicht-C_2-symmetrische Liganden sind nur sehr wenig auf ihre Polymerisationsaktivität untersucht worden. Phosphin-Imin-Komplexe wurden für die Copolymerisation von Styrol und CO verwendet [38], und mit chiralen Phosphin-Phosphit-Liganden wurde isotaktisches Poly-*alt*-(Propen-CO)-Copolymer dargestellt [18]. Mit N,N'-Komplexen sind nur wenige Untersuchungen gemacht worden. Im Jahr 1994 wurde über die Copolymerisation von Styrol und CO mit Hilfe von Pyridin-2-carbaldimin-Palladiumkomplexen berichtet [19]. In der Arbeit wurde in alkoholischem Medium gearbeitet. Die Katalysatoraktivitäten sind gering.

Eine wichtige Struktur-Reaktivitäts-Beziehung liegt darin, daß mit Pyridin-Liganden Polyketone und mit Imin-Liganden Polyolefine synthetisiert werden können. Es stellt sich die Frage, ob es durch die unterschiedlichen Polymerisationseigenschaften von Katalysatoren mit Pyridin-N,N- und Imin-N,N-Liganden möglich ist, bei einer Kombination in Form von Pyridin-Imin-Liganden beide Arten von Polymeren zu erhalten. Im Hinblick auf taktische Materialien könnten diese Pyridin-Imin-Systeme bei geeigneter Substituentenwahl auch zu enantioselektiven Polymerisationen führen.

2.3 Initiatoren für die Palladium-katalysierte Copolymerisation

Die Aktivierung des Katalysators ist ein wichtiger Aspekt bei der Polymerisation mit Palladium-Komplexen. In den Polymerisationen bei SHELL wurde der aktive Katalysator in situ aus einer Palladium(II)-Vorstufe und dem entsprechendem Liganden in Methanol in Gegenwart einer Sulfonsäure und eines Oxidationsmittels generiert [26, 30]. Nachteilig bei diesem System in alkoholischem Medium sind Nebenreaktionen, die zu Kettenabbrüchen und damit zu niedrigen Molekulargewichten führen. Dabei spielt das Lösungsmittel, Methanol, eine große Rolle. Der Alkohol wirkt als Aktivator; es bildet sich ein intermediärer Palladium-Methanolatkomoplex aus, der die Copolymerisation in Gang setzt (Abbildung 2.10).

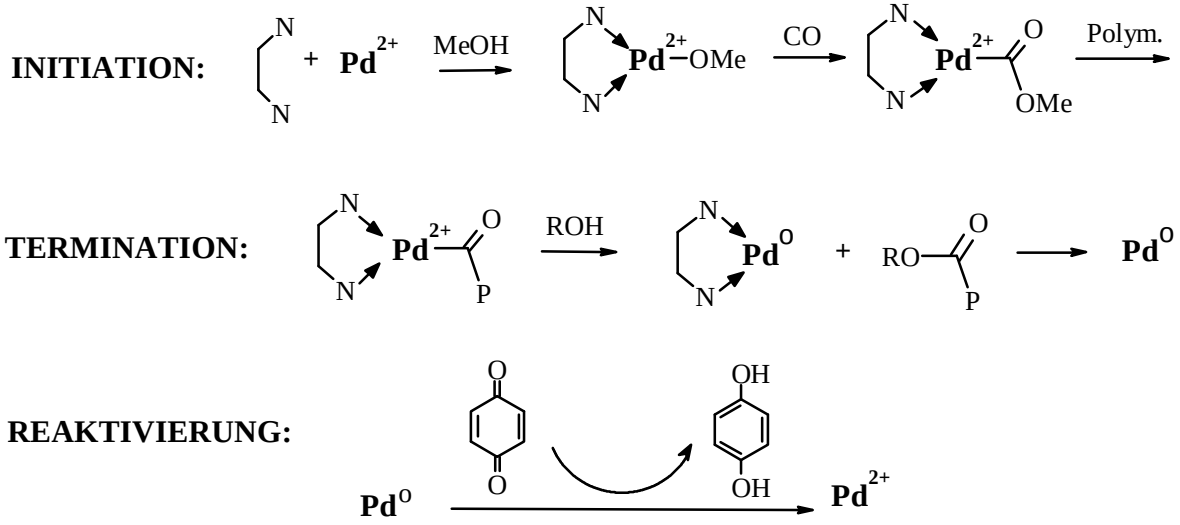


Abbildung 2.10: *Einfluß eines alkoholischen Lösungsmittels auf die Olefin-CO-Copolymerisation mit Palladium-Komplexen*

Diese Polymere haben hauptsächlich eine Methylestergruppe als Kettenende [5]. Zum anderen führt das alkoholische Lösungsmittel auch zu einer Deaktivierung, indem das Acylintermediat der Polymerkette vom Alkohol nucleophil angegriffen wird, unter Bildung eines Esters und Palladium(0). Zur Rückführung des Katalysators in den Polymerisationsprozeß wird ein Hilfsreagenz benötigt. Dazu wird ein Oxidationsmittel eingesetzt, das den entstehenden Palladium(0)-Komplex zur katalytisch aktiven Palladium(II)-Verbindung oxidiert. Aufgrund der erheblichen Menge an Oxidationsmittel, die zugegeben werden muß, ist ein solches

Verfahren für industrielle Anwendungen nicht praktikabel. Aus diesem Grund wurden andere Katalysatorsysteme gesucht, in denen weniger Nebenreaktionen auftreten.

1992 wurden in der Arbeitsgruppe Brookhart α-Olefine ohne ein alkoholisches Medium polymerisiert. Der Katalysator besteht aus einem kationischen Palladium(II)-Alkylkomplex [39]. Diese Verbindung ist direkt das polymerisationsaktive Teilchen; es wird im Gegensatz zu früheren Verfahren keine weitere Aktivierung benötigt. Die Polymerisation kann ohne Lösungsmittel direkt im Monomer durchgeführt werden.

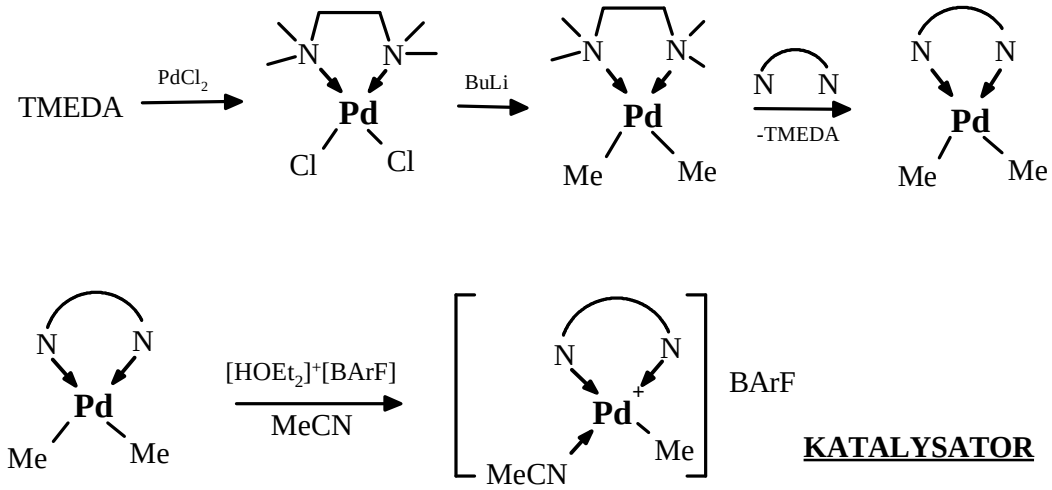


Abbildung 2.11: *Synthese von N,N-Pd(II)-Alkylkomplexen mit (TMEDA)PdMe₂ [39]*

Der Monoalkylkomplex wird durch Protonolyse mit Hilfe der Boratsäure $(Et_2OH^+)BArF$ (BArF = $[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4B$) aus dem entsprechenden Dialkylkomplex dargestellt (Abbildung 2.11). Das kationische Metallzentrum muß durch einen neutralen Donor stabilisiert werden, um einen Metallkomplex zu erhalten, der bei Normaltemperatur stabil ist. Im allgemeinen wird hierfür Acetonitril verwendet. Das verwendete Trifluormethyl-substituierte Borat ist durch seine Größe mehr oder weniger nichtkoordinierend und erlaubt die Bildung eines kationischen Metallkomplexes. Dieser hat nur schwache Wechselwirkungen mit dem Anion. Ein Nachteil dieser Katalysatoren ist die aufwendige Katalysatorsynthese. Das Edukt, der N,N-Palladium-Dimethylkomplex, ist nur über eine dreistufige Reaktion zugänglich. Diese Komplexe sind zudem nur durch Kristallisation in schlechten Ausbeuten isolierbar.

Die Synthese von Monomethyl-Chloridkomplexen und anschließende Umsetzung zu kationischen Boratkomplexen (siehe Kapitel 4) ist ein weiterer Weg, um den aktiven Katalysator darzustellen. Zur Darstellung des Methylhalogenidkomplexes wird (COD)PdMeCl als Ausgangsverbindung eingesetzt, wobei das Cyclooctadien (COD) durch den jeweiligen Liganden substituiert wird [40]. Diese Synthese hat den Nachteil, daß zur Darstellung des Eduktkomplexes mit dem hochtoxischen Tetramethylzinn gearbeitet werden muß.

3 Insertionsreaktionen an P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen

3.1 Aufgabenstellung

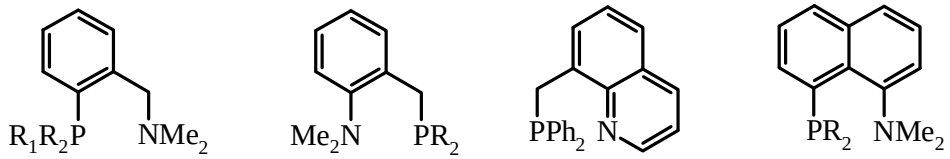
In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob aus P,N-Palladium-Komplexen effiziente Katalysatoren für die perfekt alternierende Copolymerisation von CO und α-Olefinen gewonnen werden können. Hierbei soll geklärt werden, welche Voraussetzungen für eine effiziente Polymerisationskatalyse vorliegen müssen: Es soll analysiert werden, welchen Verlauf die infrage kommenden Reaktionen in kinetischer und mechanistischer Hinsicht haben. Der Einfluß verschiedener Substituenten an P und N auf die migratorische Insertion in Palladium-Komplexen mit einer C_3-Brücke soll systematisch untersucht werden, um die einzelnen Faktoren für die CO-Insertion genauer kennenzulernen.

3.2 Ergebnisse

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und erläutert. Zur eindeutigen Zuordnung und einfachen Identifizierung wird jede Verbindung durch eine Kombination aus Buchstaben für die Anionen und der Nummer des Liganden beschrieben (**Cl** = Chlorid, **T** = OTf (Triflat: Trifluormethylsulfonat); **N** = Acetonitril und **C** = CO, bei den letzten beiden Donoren ist jeweils BArF, $(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$, das Gegenion). Die durch Carbonylierung und Reaktion mit 2-Norbornen synthetisierten Insertionsprodukte werden der Insertionsreihenfolge entsprechend durch ein **A** (CO-Insertion) und **N** (Norbornen-Insertion) gekennzeichnet. Beispielsweise bezeichnet **NAN1a** die Verbindung **1a**-$Pd(C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)$(BArF).

3.2.1 Liganden

Der gewählte Typ von Liganden besteht aus einem zweizähnigen Chelat mit einer C_3-Brücke, wobei ein Teil der Brücke ein aromatisches Ringsystem ist. In Palladiumkatalysatoren für die CO-/α-Olefin-Copolymerisation hat sich eine C_3-Brücke als besonders günstig erwiesen [23]. Ein weiterer Vorteil dieser Liganden liegt darin, daß die Ligandsynthesen einfach durchführbar sind. In Abbildung 3.1 sind die verwendeten Liganden graphisch dargestellt. Der neutrale Stickstoff-Donor ist in **1**, **2** und **4** ein dimethylsubstituiertes Amin, bei **3** eine 8-Methylenchinolin-Gruppe. Der andere Donor ist ein neutraler Phosphor(III), der bei **1a**, **2a**, **3** und **4a** mit zwei Phenylresten, bei **1b**, **2b** und **4b** mit zwei Cyclohexylresten und bei **1c** mit einer Methyl- und einer Phenylgruppe substituiert ist.



1a (R_1, R_2 = Ph)
1b (R_1, R_2 = Cy)
1c (R_1 = Me, R_2 = Ph)

2a (R = Ph)
2b (R = Cy)

3

4a (R = Ph)
4b (R = Cy)

Abbildung 3.1: *In dieser Arbeit verwendete P,N-Liganden*

Die Liganden vom Typ **1** sind Benzylamine mit unterschiedlichen Phosphorzentren: **1a** ist ein Triarylphosphin, **1c** ein Diarylmonoalkylphosphin und **1b** ein Monoaryldialkylphosphin. Die Liganden **2a** und **2b** sind Monoarylamine, einerseits ein Diarylmonoalkylphosphin (**2a**), andererseits ein Monoaryldialkylphosphin (**2b**). Ligand **3** ist ein 8-Methylenchinolin-diphenylphosphin, **4a** (Triarylphosphin-dialkylamin) und **4b** (Monoarylphosphin-dialkylamin) sind Naphthylsysteme. Die gewählte Systematik wird deutlicher, wenn die Liganden wie in Abbildung 3.2 in einer zweidimensionalen Auftragung gezeigt werden.

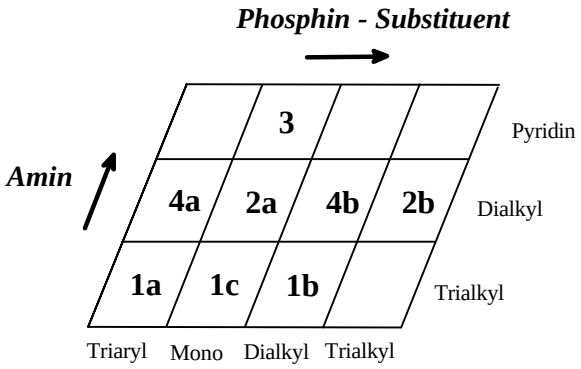


Abbildung 3.2: *2-D Auftragung der Liganden **1-4***

Aus Abbildung 3.2 geht hervor, wie unterschiedliche Aryl-Alkyl-Phosphine mit Aryl-Alkylaminen kombiniert wurden. Damit steht eine Auswahl von Liganden zur Verfügung, die es erlaubt, die Einflüsse der jeweiligen Substituenten am Stickstoff und Phosphor auf die Reaktivität der entsprechenden Palladiumkomplexe zu untersuchen. Die Liganden **1a** [41], **1b** [42], **2a** [43] und **4a** [44] sind literaturbekannt, die Liganden **1c**, **2b**, **3** und **4b** wurden erstmalig synthetisiert und charakterisiert. Zur Darstellung der Liganden **1c**, **2b** und **4b** wurde wie für Ligand **1a** das Lithiumsalz des Amins mit dem entsprechenden Monochlorphosphin umgesetzt (Abbildung 3.3, Beispiel für **1a**) [45].

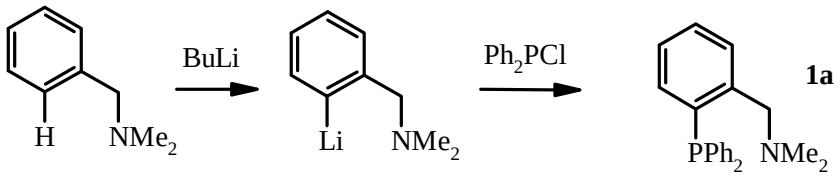


Abbildung 3.3: *Synthese von Ligand **1a** [41]*

Für Ligand **3** wurde eine neue Synthese entwickelt. Zunächst wurde 8-Brommethylenchinolin durch radikalische Bromierung von 8-Methylchinolin synthetisiert (Abbildung 3.4) [46]. Bei der Umsetzung mit Magnesium und anschließender Zugabe des Halogenphosphins wurden nur aromatische Kopplungsprodukte isoliert (Abbildung 3.4).

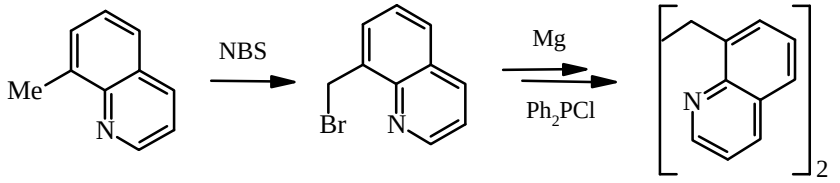


Abbildung 3.4: *Umsetzung von 8-Methylchinolin mit Mg und Ph_2PCl, unter Kopplung*

In einem weiteren Syntheseversuch wurde 8-Brommethylenchinolin mit n-BuLi versetzt und anschließend das Phosphorhalogenid hinzugegeben. Diese Reaktion ergab nicht das gewünschte Produkt, ebenso wie die Reaktion von 8-Methylchinolin und n-BuLi und anschließende Zugabe des Phosphinhalogenids.

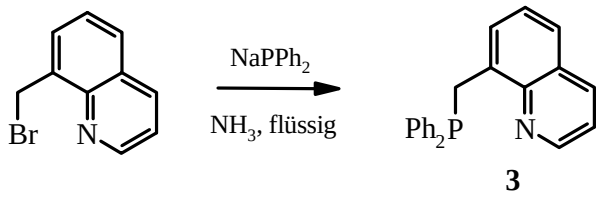


Abbildung 3.5: *Umsetzung von 8-Brommethylenchinolin mit $NaPPh_2$ zu **3***

In einem erfolgreichen Syntheseansatz wurde zuerst in flüssigem Ammoniak Natrium-Diphenylphosphid aus Natrium und Triphenylphosphin dargestellt [47], anschließend wurde mit 8-Brommethylenchinolin versetzt (Abbildung 3.5). Nach Aufarbeiten unter striktem Sauerstoffausschluß konnte der Ligand **3** rein isoliert werden. Die Liganden **1** bis **4** wurden als schwach gelbe Öle oder Kristalle isoliert und unter N_2 aufbewahrt. Unter Sauerstoffeinfluß erfolgt die Oxidation zum Phosphinoxid.

3.2.2 Monoalkyl-Komplexe

3.2.2.1 Synthesen der Monoalkylhalogenidkomplexe

Im folgenden werden die Synthesen und Eigenschaften von P,N-Palladium(II)-Monoalkylkomplexen beschrieben. Die P,N-Palladium(II)Monoalkylchlorid-Komplexe (**Cl1-4**) können durch Substitution von 1,5-Cyclooctadien (COD) in (COD)PdMeCl mit dem entsprechenden P,N-Liganden synthetisiert werden (Abbildung 3.6) [48, 40]. Die Reaktionszeiten liegen bei circa 1 Stunde, nach erfolgter Umsetzung kann das freigesetzte COD durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Die Monoalkylchloridkomplexe werden als grau- oder ockerbraune Feststoffe erhalten und sind luft- und hydrolysebeständig.

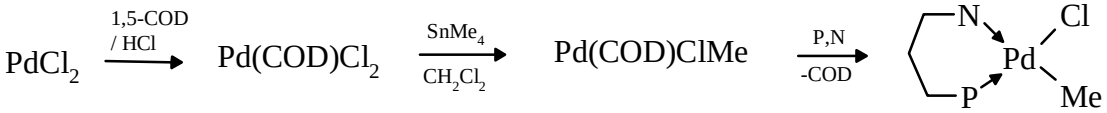


Abbildung 3.6: *Allgemeine Synthese von P,N-Palladium-Methylchloridkomplexen*

Eine zweite Synthesevariante besteht in der Oxidativen Addition eines Alkylhalogenids an eine Palladium(0)-Quelle, $Pd(dba)_2$ (dba = Dibenzylidenaceton), in Gegenwart des P,N-Liganden (Abbildung 3.7). Auf diese Weise können andere Alkylgruppen als Methyl leicht eingeführt werden. Diese einstufige Reaktion verläuft in hohen Ausbeuten. So wurde beispielsweise der Benzylkomplex **3**-Pd(CH_2Ph)Br dargestellt.

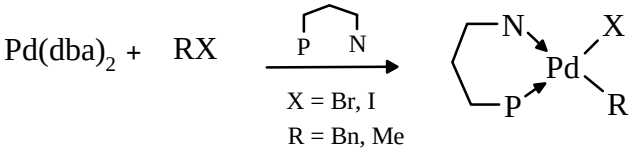


Abbildung 3.7: *Synthese von P,N-Palladium-Alkylkomplexen durch Oxidative Addition*

3.2.2.2 Derivatisierung

Die so synthetisierten P,N-Palladium-Alkylhalogenid-Komplexe werden durch Reaktion mit den Salzen schwach- oder nicht-koordinierender Anionen derivatisiert. Die Trifluormethylsulfonat-Derivate P,N-PdMeOTf (**T1-4**) werden durch Umsetzung der Chloridkomplexe (**Cl1-4**) mit Silber-Trifluormethylsulfonat erhalten. Die Acetonitril-Addukte P,N-PdMe(NCMe)(BArF) (**N1-4**) werden durch Umsetzung der P,N-Palladium(II)alkylchloridkomplexe mit einem Äquivalent Acetonitril und NaBArF synthetisiert (Abbildung 3.8). Diese Alkylkomplexe sind im festen Zustand luftstabil und wurden im Exsikkator aufbewahrt.

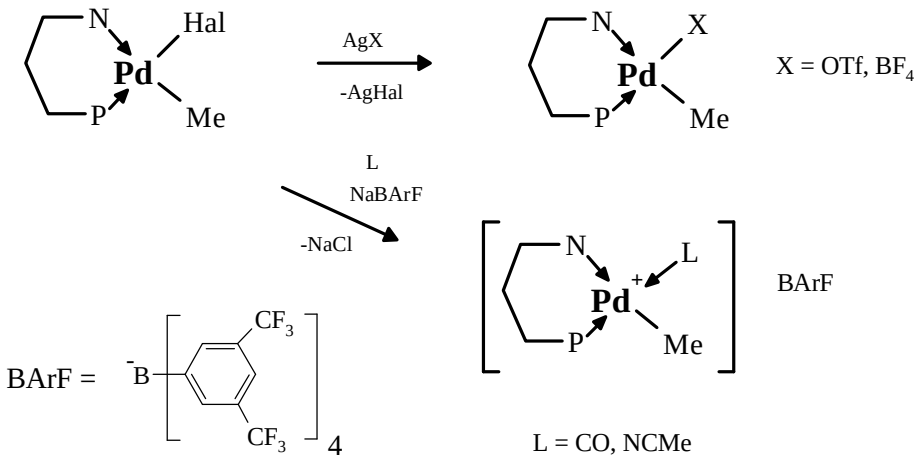


Abbildung 3.8: *Derivatisierung der Palladium-Methylkomplexe*

Die nur in Lösung stabilen Carbonyladdukte P,N-PdMe(CO)$^+$(BArF) (**C1-4**) werden analog zu den Synthesen von **N1-4** durch Umsetzung der P,N-Palladium-Methylchloride unter CO-Atmosphäre mit NaBArF erhalten (Abbildung 3.8). Die kationischen Komplexe zersetzen sich in Lösung zu Palladium(0) und freiem Ligand.

3.2.2.3 Geometrie

In der thermodynamisch stabilsten Form ordnen sich die Substituenten in d^8-Komplexen so an, daß die Liganden cis-ständig sind, die den größten trans-Einfluß haben [13, 49]. In P,N-Palladium-Monoalkylkomplexen ist in der thermodynamisch stabilsten Konfiguration der P,N-Ligand bidental gebunden, die Methylgruppe trans zum Stickstoffdonor und das Anion trans zum Phosphordonor koordiniert. Die Komplexgeometrie wird stark durch den bidentalen Liganden bestimmt. Der P-Pd-N-Winkel beträgt in den Systemen **1** und **2** circa 94° [41, 50], bei **3** 88° (in Verbindung **TAN3**, siehe Kapitel 4.4) und bei **4a** 86° [15]. Diese strukturellen Eigenschaften haben einen Einfluß auf die Reaktivität der Alkylkomplexe gegenüber migratorischen Insertionen ungesättigter Moleküle [12].

3.2.2.4 IR-Untersuchungen

Für die kationischen P,N-PdMe(NCMe)$^+$(BArF)-Komplexe (**N1-4**) wurden IR-Spektren aufgenommen. Dabei wurden die IR-Streckschwingungs-Frequenzen des neutralen Donors Acetonitril untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: *Die beiden IR-Schwingungs-Frequenzen für Acetonitril in (**1-4**)PdMe-(NCMe)$^+$(BArF)*

N1-4	1a	1b	1c	2a	2b	3	4a	4b
cm^{-1}	2290	2288	2293	2289	2287	2288	2291	2289
	2317	2317	2319	2316	2315	2315	2318	2317

Freies Acetonitril weist im IR-Spektrum zwei Schwingungen auf (in Acetonitril: 2250 und 2290 cm^{-1}) [51]. Diese werden der (C≡N)-Streckschwingung (2250 cm^{-1}) und einer Kombinationsschwingung aus einer CH_3-Deformations- und einer C-C-Streckschwingung (2290 cm^{-1}) zugeordnet [52]. Koordiniertes Acetonitril ist ein relativ schwacher Donor und hat einen geringen trans-Einfluß [13]. Die Frequenz-Unterschiede zwischen am Metall koordiniertem und unkoordiniertem Acetonitril liegen zwischen -110 bis +50 cm^{-1} [53, 54]. Die Streckschwingungen ändern sich in Abhängigkeit vom Liganden in den Komplexen **N1-4** nur geringfügig.

Für zwei kationische P,N-PdMe(C≡O)$^+$(OTf)-Komplexe (**T1b** und **T3** unter 1 bar CO) wurden die IR-Spektren aufgenommen. Die Frequenz der (C≡O)-Streckschwingung beträgt in beiden Fällen 2137 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv O\ (in\ Toluol)}$ = 2134 cm^{-1} [55]; $\nu_{C\equiv O\ (Gasphase)}$ = 2143 cm^{-1} [56]). Freies CO ist in CH_2Cl_2 unter diesen Bedingungen durch seinen kleinen Absorptionskoeffizienten nicht detektierbar [15, 55]. Aus diesen

Ergebnisse läßt sich schließen, daß die elektronischen Verhältnisse an den Metallzentren mit den Liganden **1-4** vergleichbar sind.

3.2.3 Carbonylierung

3.2.3.1 Synthese

Die P,N-Palladium-Monoacylkomplexe **A1-4**, **TA1-4** und **NA1-4** werden durch Umsetzung der Monomethylkomplexe **Cl1-4**, **T1-4** und **N1-4** mit CO (1 bar) erhalten (Abbildung 3.9). Die Reaktionszeiten der unterschiedlichen Komplexe betragen bei den Chloriden bis zu einer Woche, bei den Triflaten und Acetonitril-Addukten einige Stunden. Nach Abfiltrieren von Palladium(0), das sich als Nebenprodukt bildet, Abdestillieren des Lösungsmittels und Waschen des Produkts wurden die Acylkomplexe als graue bis ockerbraune Feststoffe isoliert. Diese Verbindungen sind oxidations- und hydrolysebeständig und verlieren im Feststoff auch innerhalb eines Jahres kein CO.

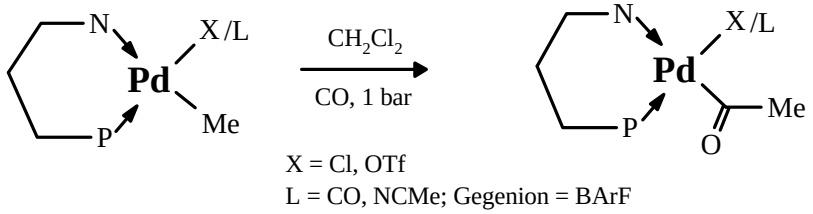


Abbildung 3.9: *Darstellung der P,N-Pd(II)-Acylkomplexe durch Carbonylierung*

3.2.3.2 NMR-Untersuchungen

Die Carbonylierung der P,N-Palladium-Alkylkomplexe kann mit Hilfe der $^{31}P\{^1H\}$ NMR Spektroskopie verfolgt werden. Die ^{31}P NMR-Shifts der jeweiligen P,N-Liganden in den P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Auffällig ist, daß die Umsetzung des freien P,N-Liganden zum Palladium-Methylchlorid-Komplex mit einer Tieffeld-Verschiebung von circa 50 ppm einhergeht (Ausnahme: **4a** und **4b**, 39 ppm).

Tabelle 3.2: *$^{31}P\{^1H\}$ NMR-Shifts der P,N-Palladium-Alkyl- und -Acylkomplexe*

Ligand	1a	1b	1c	2a	2b	3	4a	4b
Ligand	-14.57	-17.3	-37.6	-8.77	6.9	-9.9	0.5 [15]	6.5
Cl1-4	34.5	30.9	15.1	45.7	57.2	39.7	40.2	44.5
A1-4	19.3	23.6	4.6	25.7	42.8	22.3	20.4	36.8
T1-4	37.3	39.8	21.0	50.5	64.8	42.4	42.72	53.1
TA1-4	19.5	31.3	9.9	22.8	50.6	25.5	20.6	41.0
N1-4	36.1	35.2	17.9	49.4	60.6	38.8	41.7	49.0
NA1-4	18.2	27.2	6.9	29.5	45.1	21.6	22.2	40.7
C1-4	34.16	34.55	16.7	48.35	59.8	37.3	39.0	43.3
CA1-4	18.22	27.31	5.24	27.84	42.7	21.35	21.9	39.3

Tabelle 3.3: *$^{31}P\{^1H\}$ NMR-Shiftdifferenzen der P,N-Palladium-Alkyl- und -Acylkomplexe*

$\Delta\delta^{31}P$(PdX/L)	1a	1b	1c	2a	2b	3	4a	4b
Mittelwert	18.1	7.8	11.0	22.1	15.3	17.0	19.4	8.2
Standardabw.	1.6	0.6	0.4	3.8	1.3	0.8	1.7	3.7

Die Carbonylierung der Palladium-Methylkomplexe führt zu einem Ligand-charakteristischen Hochfeld-Shift der ^{31}P NMR-Signale (Tabelle 3.3). Es zeigt sich, daß die Shiftdifferenzen groß sind, wenn das Phosphorzentrum mit Arylgruppen substituiert ist (Liganden **2a** und **4a**), und daß die Shiftdifferenzen kleiner sind, wenn der Phosphor (mehrfach) mit Alkylgruppen substituiert ist (Liganden **1b** und **4b**). Diese Beobachtung kann mit dem relativen Elektronenreichtum der Alkylphosphine erklärt werden. Die im

Vergleich zur Methylgruppe elektronenziehende Wirkung der Acylgruppe wird durch elektronenreiche Gruppen am Phosphor kompensiert.

3.2.3.3 Geometrie

Das Acylfragment bindet ebenso wie die Methylgruppe in P,N-Palladium-Alkylkomplexen in cis-Position zum Phosphin [15, 57]. Aus Molekülstrukturen [28, 58, 59] und aufgrund von theoretischen Überlegungen [49] ist die stabilste Konformation von Palladium-Acylkomplexe die, bei der die C=O-Gruppe vertikal zur quadratisch planaren Komplexebene steht. Der trans-Einfluß der Acylgruppe ist größer als der der Methylgruppe: In Molekülstrukturen konnte nachgewiesen werden, daß die zur Acylgruppe trans-gelegene Palladium-Ligand-Bindung länger als bei den entsprechenden Alkylkomplexen ist [59].

3.2.3.4 Relative CO-Insertionsraten in Monoalkylkomplexe

Die relativen Insertionsgeschwindigkeiten von CO in die P,N-Pd-Methylbindung in Abhängigkeit vom Liganden wurden für die Chlorid-Komplexe **Cl1-4**, die Triflat-Komplexe **T1-4** und die kationischen Boratkomplexe **C1-4** durch Kompetitions-Experimente bestimmt. Die Lösung jeweils zweier P,N-PdMeX-Komplexe (X = Cl, OTf, CO) wurde mit Kohlenmonoxid gesättigt und die Bildung der Acylkomplexe ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Als Beispiel ist in Abbildung 3.10 der zeitliche Verlauf der CO-Insertion bei **Cl3** und **Cl4a** anhand von mehreren ^{1}H NMR-Spektren gezeigt.

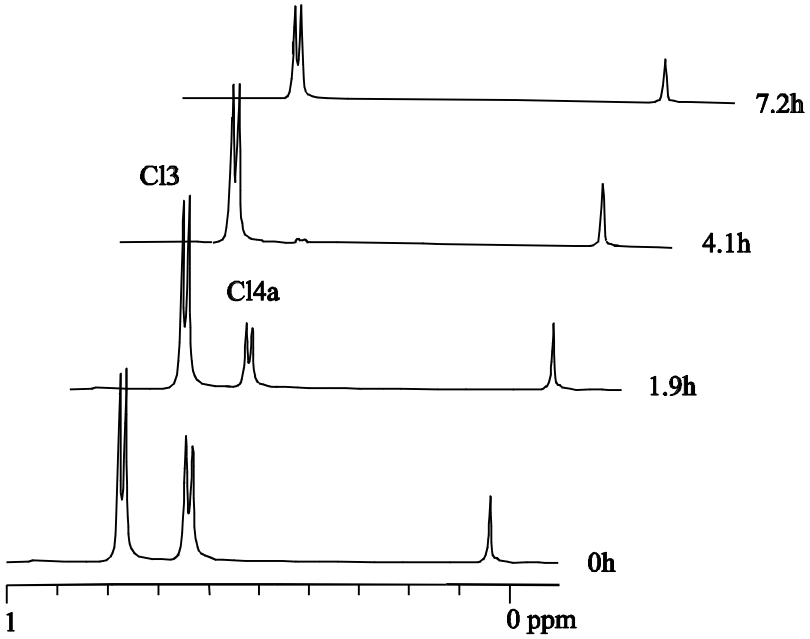


Abbildung 3.10: *Relative CO-Insertionsraten von **Cl3** und **Cl4a**, 1 bar CO, in $CDCl_3$*

Im ^{1}H NMR-Spektrum sind jeweils zwei Signalgruppen zu beobachten, die den Palladium-gebundenen Methylgruppen von **Cl3** und **Cl4a** zugeordnet sind. Durch die Kopplung zum cis-gebundenen Phosphor sind beide Signale in Dubletts aufgespalten. Das Signal bei 0.78 ppm gehört zu Verbindung **Cl3**, das Signal bei 0.63 ppm zu **Cl4a**. Im zeitlichen Verlauf der Carbonylierung nehmen beide Signale ab. Es ist offensichtlich, daß **Cl4a** schneller abreagiert als **Cl3**. Aus der relativen zeitlichen Abnahme der NMR-Signale der Methylkomplexe werden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Der Vorteil dieser Untersuchungsmethode ist, daß keine aufwendigen Eichverfahren nötig sind; die Versuchsbedingungen für die untersuchten Komplexe sind jeweils identisch. Durch systematische Kompetitionsexperimente läßt sich die absolute Reihenfolge der Methylkomplexe entsprechend den CO-Insertionsgeschwindigkeiten aufstellen. In Abbildung 3.11 sind die Chloridkomplexe **Cl1-4** nach ihren Carbonylierungsgeschwindigkeiten aufgeführt.

	1.5		5		2		1.5		2		1.5	
2a	>	**4a**	>	**3**	>	**1b**	>	**4b**	>	**2b**	>	**1a,1c**

Abbildung 3.11: *Relative CO-Insertionsraten für **Cl1-4**, 1 bar CO, $CDCl_3$, die oberen Zahlen geben den jeweiligen Quotienten der Insertionsraten an.*

Cl2a zeigt die schnellste Carbonylierung und reagiert circa siebzig mal schneller als **Cl1a** und **Cl1c**, die am langsamsten reagieren. Eventuelle Trends der jeweiligen Carbonylierungsraten in Abhängigkeit von der Ligandstruktur können anhand einer graphischen Auftragung wie in Abbildung 3.12 geprüft werden. Als Grundfläche wird wieder die gleiche zweidimensionale Auftragung wie in Abbildung 3.2 gewählt; die Achsen der Grundfläche entsprechen einmal der Substituentenvariation am Phosphor und zum anderen der Substituentenvariation am Stickstoff. Für die Reihe im Vordergrund (in Dunkel), bei der in den Liganden **1a** bis **1c** der Substituent am Phosphor variiert wird, kann kein eindeutiger Trend festgestellt werden; **1a** und **1c** reagieren ungefähr gleich schnell mit CO, nur **1b** reagiert schneller. Die zweite Reihe von **4a** bis **2b** deutet auf abnehmende CO-Insertionsgeschwindigkeiten mit steigender Zahl von Alkylsubstituenten am Phosphin.

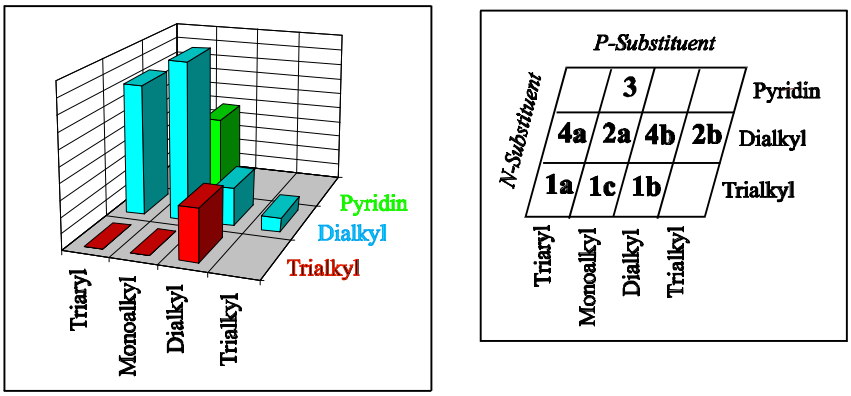


Abbildung 3.12: *Dreidimensionale Auftragung der relativen CO-Insertionsraten für **Cl1-4***

Die Triflatkomplexe werden schneller als die Chloridkomplexe **Cl1-4** carbonyliert. Die Reaktionszeiten der Triflat-Komplexe **T1-4** mit CO liegen bei bis zu drei Stunden. Die Reihenfolge der Carbonylierungsgeschwindigkeiten wurde wie oben bestimmt und ist für die Triflatkomplexe **T1-4** in Abbildung 3.13 gezeigt. **T1b** als schnellst CO-insertierender Methylkomplex unterscheidet sich vom langsamst insertierenden Komplex **T2b** um einen Faktor dreihundert.

	5		5		2		2		2		1.5	
1b	>	**4a**	>	**2a**	>	**3 ≈ 1c**	>	**4b**	>	**1a**	>	**2b**

Abbildung 3.13: *Relative CO-Insertionsraten für **T1-4**, 1 bar CO, $CDCl_3$, die oberen Zahlen geben den jeweiligen Quotienten der Insertionsraten an.*

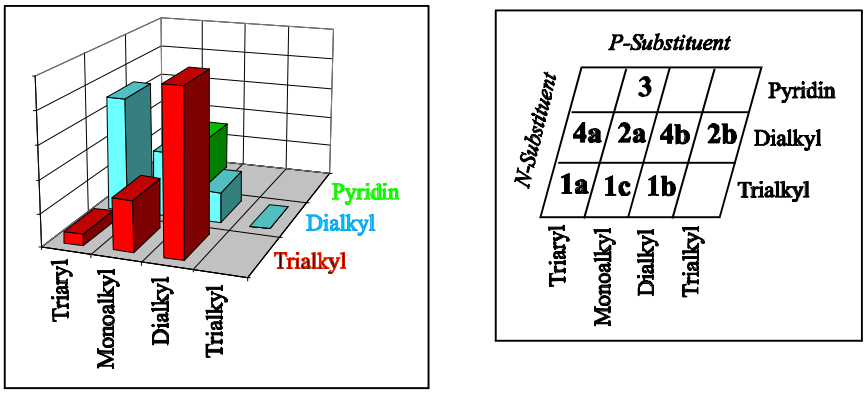


Abbildung 3.14: *Dreidimensionale Auftragung der relativen CO-Insertionsraten für **T1-4***

Eine mehrdimensionale graphische Auftragung der Carbonylierungsraten von **T1-4** ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Jetzt sind für die Komplexe **T1** und **T2** / **T4** klare Trends erkennbar. Für die Benzylamin-Komplexe **T1a-c** ist die Reihenfolge: **T1b** > **T1c** > **T1a**. Die Carbonylierungsrate nimmt mit zunehmender Alkylsubstitution am Phosphor zu. Die Reihenfolge der Arylamin-Komplexe **T2a** bis **T4b** verläuft gemäß **T4a** > **T2a** > **T4b** > **T2b**. Hier nimmt die Carbonylierungsrate mit zunehmender Alkylsubstitution am Phosphor ab. In bezug auf die Substituentenvariation am Amin sind keine großen Einflüsse offensichtlich. Die relativen CO-Insertionsraten der kationischen Boratkomplexe (**1-4**)PdMe(CO)$^+$(BArF) **C1-4** wurden in gleicher Weise untersucht. Die Carbonylierungsraten sind analog den Triflatkomplexen **T1-4**. Dies bedeutet, daß ebenso wie bei den Triflatkomplexen **T1-4** für die Boratkomplexe **C1-4** die Dissoziation des Anions und die Bildung des Carbonyladdukts P,N-PdMe(CO)$^+$ keinen Einfluß auf die relativen Carbonylierungsraten hat.

Die Carbonylierung in P,N-Palladiumkomplexen ist keine einfache Reaktion. Hierbei haben eine Reihe von Prozessen von Bedeutung: Koordination von CO, migratorische Insertion und Isomerisierung sind die wesentlichen Reaktionsschritte. Es ist deswegen nicht verwunderlich, daß keine einfache Korrelation gefunden wird. Zum genauen Verständnis ist eine tiefere Analyse notwendig.

3.2.3.5 Relative CO-Insertionsraten von Methyl- und Benzylkomplexen

Zum Vergleich der Insertionsraten von CO in Methyl- und Benzylkomplexe wurden **3**-Pd(CH_2Ph)(CO)$^+$(BArF) und **3**-PdMe(CO)$^+$(BArF) in einem Kompetitionsexperiment unter CO-Atmosphäre (analog den Kompetitionsexperimenten für **Cl1-4**) ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Methylkomplex zeigt eine circa fünfmal schnellere CO-Insertion.

3.2.4 CH-Aktivierung an Acylkomplexen, Molekülstuktur von 5

Kationische Palladium-Acylkomplexe sind nicht unbedingt stabil. So wurden bei der Kristallisation von **2b**-PdC(O)Me(PF_6) Kristalle eines Zersetzungsproduktes erhalten, das keine Acylgruppe mehr aufweist.[1] Diese Verbindung konnte röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Demnach hat der Acylkomplex zu einem Dimer mit der Summenformel $(C_{21}H_{33}ClNPPd)_2$ abreagiert, in dem der P,N-Ligand über das Phosphorzentrum und eine σ-Bindung des Phenylsystems der Brücke an das Palladium-Zentrum koordiniert ist (Abbildung 3.15). CH-Aktivierungen mit Hilfe von Palladium-Verbindungen haben auch synthetische Bedeutung. So können auf diese Weise neue heteroorganische Verbindungen dargestellt werden. Diese sind durch Olefininsertion in die Pd-C-Bindung und nachfolgende Eliminierung des organischen Fragments zugänglich [60].

[1] Im ^{1}H NMR wurde im Bereich von 1.9 - 2.3 ppm kein Signal für eine Palladium-Acylgruppe festgestellt.

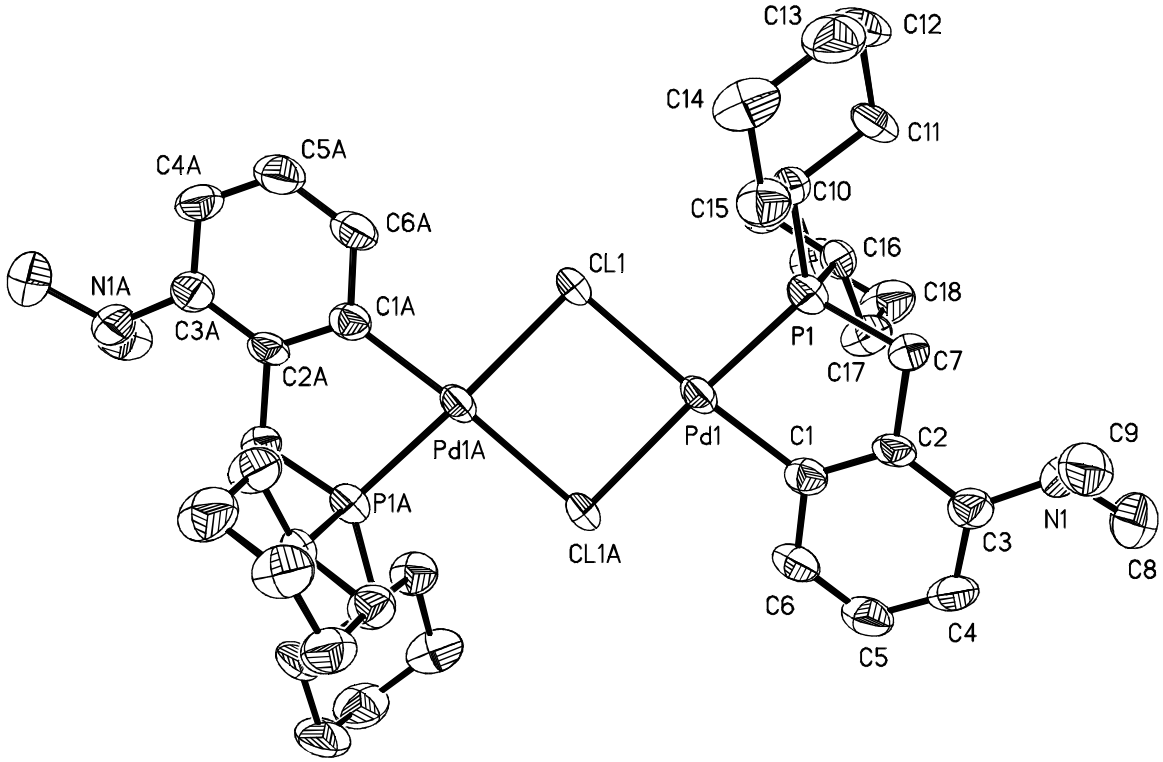


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **5**

Tabelle 3.4: *Kristalldaten für* $(C_{21}H_{33}ClNPPd)_2$, ***5***

Abstände(Å)		**Winkel**	
Pd(1)-C(1)	2.016(3)	C(1)-Pd(1)-P(1)	80.54(14)
Pd(1)-Cl(1)	2.4306(13)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	176.60(6)
Pd(1)-Cl(1a)	2.447(2)	P(1)-Pd(1)-Cl(1a)	96.41(5)
Pd(1)-P(1)	2.1934(13)	Pd(1)-Cl(1)-Pd(1a)	93.84(5)
Pd(1)-Pd(1a)	3.563	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	96.94(14)
C(6)-C(1)-Pd(1)	119.8(4)	C(1)-Pd(1)-Cl(1a)	176.70(13)
C(2)-C(1)-Pd(1)	121.6(4)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(1a)	86.16(5)

In dem Dimer sind die beiden Palladiumzentren durch Chloratome verbrückt. Dieser Ring ist näherungsweise planar und liegt als eine entlang der Pd-Pd-Achse gestreckte Raute vor. Die Bindungsabstände und -winkel liegen im Rahmen der bekannten μ-Chloro-Palladiumkomplexe mit C_3-verbrückten P,C-Liganden (Tabelle 3.4) [61, 62]. Cyclometallierungen sind allgemein für Palladium(II)-Komplexe bekannte Reaktionen und wurden eingehend untersucht [63, 64, 65]. Der Reaktionsablauf der CH-Aktivierung in **2b**-PdC(O)Me(PF_6) wurde nicht weiter analysiert. Die Reaktion kann mit einer Deinsertion von CO begonnen haben (Abbildung 3.16).

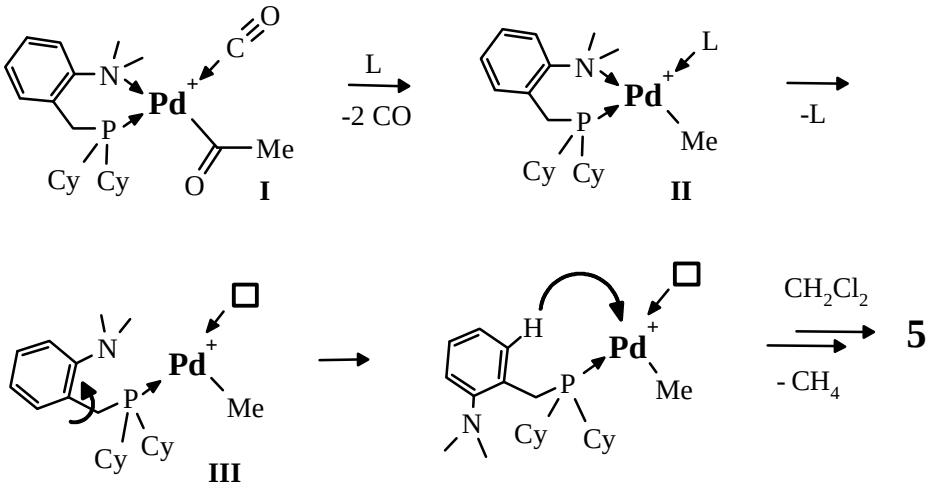


Abbildung 3.16: *möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von **5***

Im nächsten Schritt erfolgt eine Dissoziation des Amins. Vor kurzem ist eine Studie über die auftretenden Intermediate in solchen Reaktionen publiziert worden [66]. In Komplexen mit tertiären Aminen treten Cyclometallierungen häufiger auf als in Komplexen mit primären und sekundären Aminen. Dies wird mit der leichteren Dissoziation des tertiären Stickstoffdonors begründet [65]. Eine Drehung des Liganden in **III** (Abbildung 3.16) um die Phenyl-CH_2-Bindung und die anschließende Koordination der ortho-Phenyl-CH-Bindung führen unter Methan-Eliminierung zum koordinativ ungesättigten Komplex, der unter Chlorid-Abstraktion aus dem Lösungsmittel zu Verbindung **5** dimerisiert.

3.2.5 Insertion von 2-Norbornen in P,N-Palladium-Acylkomplexe

Die Untersuchung der Olefin-Insertionschemie der Acylkomplexe wird mit 2-Norbornen als Modellverbindung durchgeführt. Dieses bicyclische Olefin wird eingesetzt, weil es zum einen durch seine hohe Ringspannung eine hohe Reaktivität hat [67] und zum anderen weil das entstehende Insertionsprodukt stabil ist. Eine der Ursachen, daß im Palladium-Norbornylkomplex die Zersetzung durch β-H-Eliminierung nicht so leicht auftritt, ist die zum Metall gauche-ständige Anordnung des β-Wasserstoffs. Dadurch ist die Bildung des Palladium-Hydrids über den üblichen syn-Übergangszustand nicht realisierbar. Die Aktivierungsenergie für diese Eliminierung wird dadurch relativ groß sein (Abbildung 3.17).

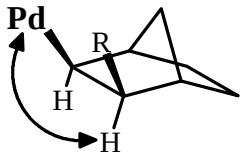


Abbildung 3.17: *Relative Anordnung von Pd und b-H in Norbornylkomplexen*

Die Acylkomplexe **A1-4**, **TA1-4** und die Boratkomplexe **BA1-4** wurden auf ihre Reaktivität gegenüber 2-Norbornen getestet. Die Mehrzahl der Versuche wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. Der Verlauf der Reaktion wurde ^{1}H- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt. In einigen Fällen wurden die Verbindungen zusätzlich präparativ dargestellt (siehe experimenteller Teil).

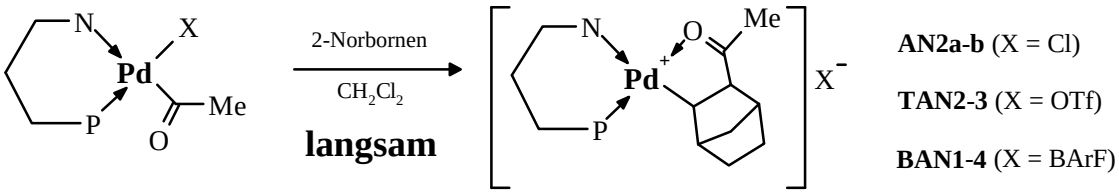


Abbildung 3.18: *Allgemeines Schema für Norbornen-Insertionen in P,N-Pd-Acylkomplexe*

Nur bei den Acyl-Chlorid- und Triflat-Komplexen **A2a-b** bzw. **TA2-3** konnte eine Insertion beobachtet werden (Abbildung 3.18). Diese Reaktion läuft innerhalb von drei Stunden vollständig ab. Innerhalb dieser Reaktionszeit reagieren die anderen P,N-Palladium-Acyl-Triflate oder -Chloride nicht mit Norbornen. Alle kationischen Acyl-Borat-Komplexe zeigen die Insertion von 2-Norbornen unter Bildung der Komplexe **AN1-4**. Die Norbornen-Insertion in die Palladium-Acylbindung der P,N-Palladium-Acylkomplexe ist langsam.

3.2.5.1 Struktur der Norbornyl-Acylkomplexe, Molekülstruktur von TAN3

In den bekannten Palladium(II)-Norbornyl-Acylkomplexe koordiniert der Acylsauerstoff an das Metallzentrum [68 - 73]. Das Metall, die Norbornyleinheit und die Acylgruppe bilden einen stabilen Fünfring.

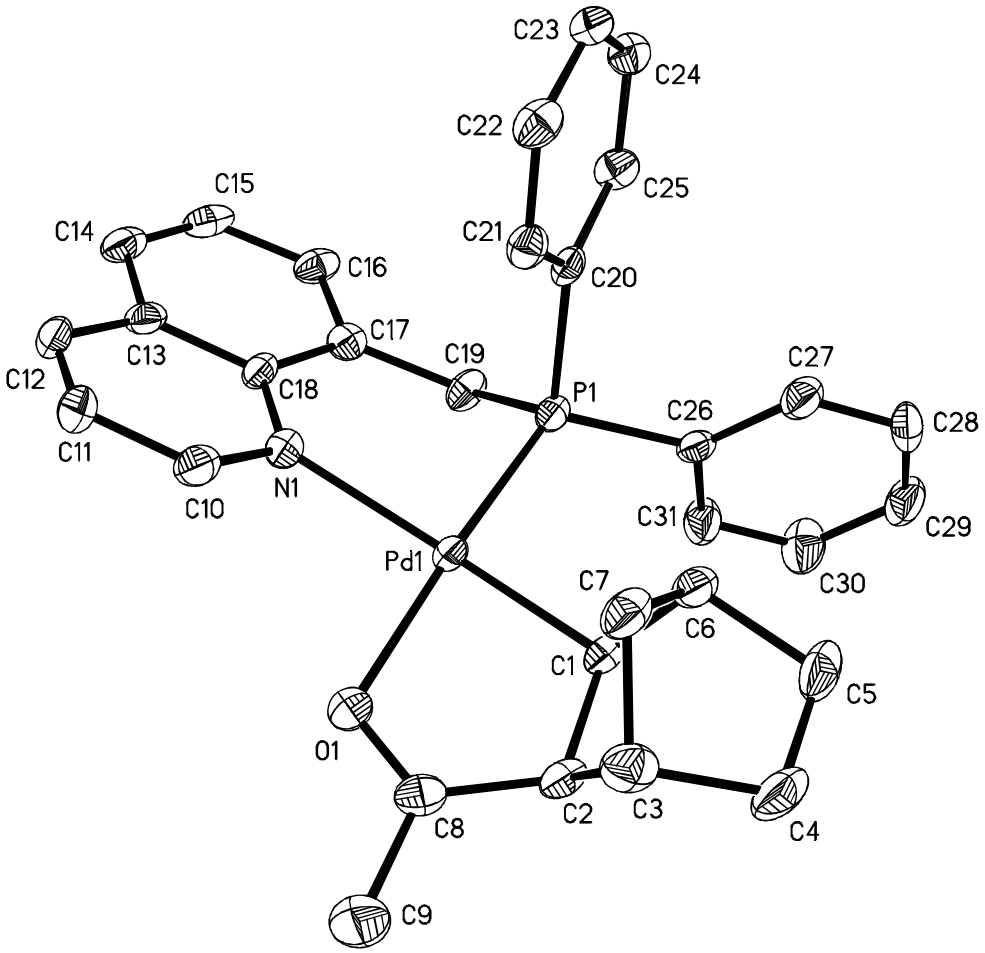


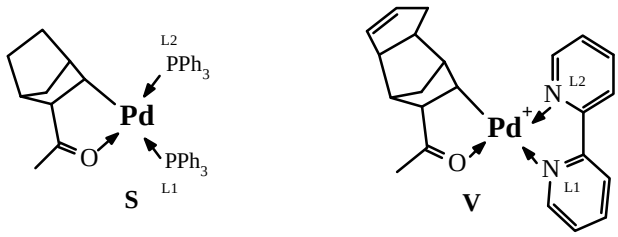
Abbildung 3.19: *Molekülstruktur von **3**-Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf, **TAN3***

Tabelle 3.5: *Bindungslängen (in Å) und -winkel für beide Isomere von **TAN3***

Pd(1)-P(1)	2.190(1)	P(1)-Pd(1)-N(1)	88.9(1)	P(2)-Pd(2)-N(2)	89.8(1)
Pd(1)-N(1)	2.178(3)	P(1)-Pd(1)-C(1)	94.4(1)	P(2)-Pd(2)-C(33)	92.8(1)
Pd(1)-O(1)	2.130(3)	N(1)-Pd(1)-C(1)	174.5(1)	N(2)-Pd(2)-C(33)	177.4(1)
Pd(1)-C(1)	2.029(3)	P(1)-Pd(1)-O(1)	175.5(1)	P(2)-Pd(2)-O(2)	175.7(1)
C(8)-O(1)	1.233(5)	O(1)-Pd(1)-N(1)	93.6(1)	O(2)-Pd(2)-N(2)	94.3(1)
		O(1)-Pd(1)-C(1)	83.4(1)	O(2)-Pd(2)-C(33)	83.1(1)
Pd(2)-P(2)	2.179(1)	Pd(1)-O(1)-C(8)	113.4(2)	Pd(2)-O(2)-C(40)	113.0(2)
Pd(2)-N(2)	2.209(3)	Pd(1)-C(1)-C(2)	108.3(2)	Pd(2)-C(33)-C(34)	108.3(2)
Pd(2)-O(2)	2.128(2)	Pd(1)-P(1)-C(20)	115.0(1)	Pd(2)-P(2)-C(51)	106.0(1)
Pd(2)-C(33)	2.042(4)	Pd(1)-P(1)-C(26)	120.4(1)	Pd(2)-P(2)-C(52)	113.4(1)
C(40)-O(2)	1.233(5)	Pd(1)-P(1)-C(19)	104.2(1)	Pd(2)-P(2)-C(58)	120.2(1)

Im Komplex (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf (**TAN3**) zeigt sich die Koordination der Acylgruppe durch eine CO-Streckschwingung von 1627 cm^{-1} (nicht koordinierte Ketogruppen zeigen Streckschwingungen um 1700 cm^{-1}) [68]. Für diese Verbindung konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Mit dieser Struktur wird erstmalig ein Acyl-Norbornylkomplex des Palladiums mit einem P,N-Liganden strukturell charakterisiert (Abbildung 3.19). Der Komplex hat eine verzerrt quadratisch-planare Konfiguration, wobei die vier Positionen um das Palladium von den beiden Donoren des zweizähnigen Liganden, vom metallgebundenen Norbornyl-Kohlenstoff und der koordinierten Acylgruppe eingenommen werden. Die beobachtete Struktur entspricht dem thermodynamisch stabilen Isomer, in dem das Norbornylfragment trans zum Amin gebunden ist. **TAN3** liegt im Kristall in zwei unterschiedlichen Paaren mit diastereomerer Konfiguration vor. Die beiden Paare weisen geringfügig unterschiedliche Bindungslängen und -winkel auf. Die Unterschiede werden wahrscheinlich durch Packungseffekte verursacht; hierbei weisen die beiden Kationen verschiedene Abstände zum Triflat-Ion auf.

Das Anion zeigt bei **TAN3** mit Pd-O(OTf)-Abständen von 4.243 Å und 3.349 Å nur elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Kation. Im Kristall nimmt es in bezug auf die quadratisch planare Komplexebene eine näherungsweise axiale Position ein und liegt zwischen dem axialen Phenylring des Phosphors und der C_1-Brücke des Norbornyl-Fragments.



	S	V		S	V
Pd-O	2.11 Å	2.06			
Pd-C	2.09	2.02	O-Pd-C	82.82	83.64
Pd-L1	2.43	2.12	O-Pd-L1	89.9	97.2
Pd-L2	2.23	2.01	L1-Pd-L2	98.38	79.50
Pd-C7(NB)	3.41	3.40			
Pd-O(OTf)		4.07	O-C-L1-L2	6.54	-3.4

Figur 3.1: *Strukturdaten für die Acylnorbornylkomplexe Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(PPh_3)$_2$(BF_4) (**S**) [68] und Pd($C_{10}H_{12}$C(O)Me)(bpy)(OTf) (**V**) [74]*

Es sind einige Strukturen publiziert, bei denen ein cyclisches Olefin in die Palladium-Acylbindung insertiert ist. In **S** liegt ein Norbornen-Insertionsprodukt in einem Bis-triphenylphosphin-substituierten Komplex vor [68]. In **V** ist ein Dicyclopentadien insertiert; hierbei wird das Metall durch 2,2'-Bipyridin stabilisiert [74]. **S** und **V** sind in Figur 3.1 beschrieben. Diese beiden Strukturen haben ähnliche Bindungslängen und -winkel wie **TAN3**. Der Pd-O-Abstand ist bei **TAN3** mit 2.02 Å ein wenig kürzer. Die Pd-C(1) Bindungslänge von **TAN3** (2.02 Å) ist mit anderen Pd-C(sp^3)-Bindungslängen vergleichbar [75]. Die Pd-P-Bindung ist mit 2.19 Å relativ kurz (typische Bindungslängen: 2.23 - 2.35 Å) [76]. Der Pd-N-Abstand beträgt in **TAN3** 2.17 Å.

Eine wichtige Größe ist der Winkel, den das Metallzentrum mit den koordinierenden P- oder N-Donoren bildet. Dieser Winkel hat auch für die katalytische Aktivität bei der Copolymerisation von CO und α-Olefinen eine Bedeutung (siehe Einleitung). Der Winkel L1-Pd-L2 beträgt bei **S** 98.4°, bei **V** 79.5°. In **TAN3** ist dieser Winkel mit 88.9° mittelgroß. Der Ligand von **TAN3** hat eine C_3-Brücke, und der L1-Pd-L2-Winkel ist wegen des zusätzlichen Kohlenstoffs größer als in **V**. Die Geometrie von **TAN3** weicht von einer ideal quadratisch planaren Anordnung dadurch ab, daß die Verbindungslinien O1-C1 und N1-P2 einen Diederwinkel von 6.0° aufweisen. Bei **S** und **V** betragen die entsprechenden Diederwinkel 6.5 bzw. 3.4°.

Weiterhin ist die Stereochemie der NB-Insertion interessant. Das Palladium und die Acylgruppe sind an der früheren Norbornen-Doppelbindung syn-angebunden. Die cis-Geometrie impliziert, daß das Olefin erwartungsgemäß von einer Seite insertiert ist. Zudem sind das Metallzentrum und die Acylgruppe in einer exo-Konfiguration an das Norbornylfragment gebunden: Die C_1-Brücke ist den beiden Ringsubstituenten Pd(II) und Acylgruppe zugewandt. Hierbei werden die sterischen Wechselwirkungen des Norbornylcyclus mit den übrigen Liganden im Komplex minimiert.

3.2.5.2 Reaktivität der Norbornylkomplexe

Komplex **TAN3** wurde auf seine Reaktivität gegenüber CO getestet. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden. Erst nach Umsalzung von **TAN3** mit LiCl zum Chlorid-Komplex **ClAN3** konnte ein CO-Insertionsprodukt beobachtet werden (Abbildung 3.20).

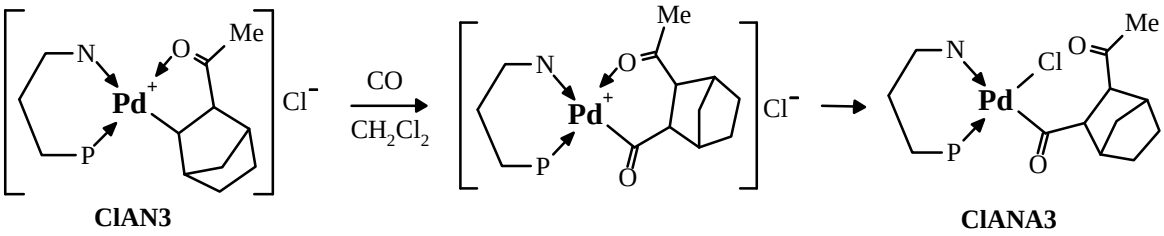


Abbildung 3.20: *CO-Insertion in den Norbornylacylkomplex **ClAN3***

Der Acylkomplex **ClANA3** ist bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil. Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert. Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum eine starke Schwingung bei 1695 cm^{-1}. Dies deutet darauf hin, daß eine freie Ketogruppe vorliegt (zum Vergleich: **TAN3** mit koordinierter Acylgruppe: 1627 cm^{-1}).

Die höhere Reaktivität von **ClAN3** im Vergleich mit **TAN3** gegenüber CO wird durch den Einfluß des Anions erklärt. Unter der Annahme, daß die Carbonylierungsreaktion schnell ist, liegt ein Gleichgewicht zwischen **ClAN3** bzw. **TAN3** und den Acylkomplexen **ClANA3** bzw. **TANA3** vor. Weiter wird angenommen, daß **ClAN3** und **TAN3** gegenüber **3**-Pd(C(O)C_7H_{10}C(O)Me)$^+$Cl / **TANA3** thermodynamisch stabiler sind. Dies wäre durch den geringeren Trans-Einfluß der Norbornylgruppe im Vergleich zur Acylgruppe begründet. Somit liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte: Zumindest für **TAN3** wird kein Acylkomplex beobachtet. Bei **ClAN3** ist noch ein weiterer Aspekt von Bedeutung. Im Gegensatz zum Triflat-Anion ist Chlorid ein koordinierendes Anion und konkurriert mit der Acylgruppe um die freie Koordinationsstelle am Metallzentrum. Dies bedeutet, daß im postulierten schnellen Gleichgewicht **3**-Pd(C_7H_{10}C(O)Me)$^+$Cl **ClAN3** und **3**-Pd(C(O)C_7H_{10}C(O)Me)$^+$Cl letztere Verbindung in Form von **3**-

$PdCl(C(O)C_7H_{10}C(O)Me)$ **ClANA3** abgefangen werden kann. Das Chloridanion besetzt die vierte Koordinationsstelle; eine Rückreaktion kann nur erschwert stattfinden.[2]

[2] Ein ähnliches System wurde von Boersma und Mitarbeitern untersucht; hierbei wurde die Rolle des Anions nicht erläutert [71]. Die oben angegebene Interpretation kann auch die dort gemachten Beobachtungen erklären.

3.2.6 Reaktionen der Alkylkomplexe mit Gemischen von Norbornen und CO

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens der kationischen Palladium-Alkylkomplexe in Gegenwart von Gemischen von Norbornen und CO wurden die Chlorid-Komplexe **Cl1**-**4** mit NaBArF und einer Mischung aus 2-Norbornen und CO umgesetzt. In Abbildung 3.21 ist als Beispiel die Reaktion von **Cl1a** gezeigt.

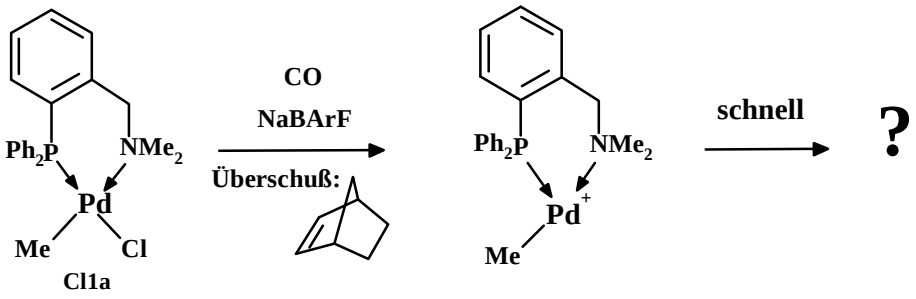


Abbildung 3.21: *Reaktion von **Cl1a** mit NaBArF, 2-Norbornen und CO*

Bemerkenswert ist, daß bei dieser Reaktion in Gegenwart von mehreren Äquivalenten 2-Norbornen mehrere Produkte entstehen, wogegen die Reaktion von Palladium-Acylkomplexen mit 2-Norbornen nur ein Produkt ergibt. Zur Verfolgung der Reaktion wurde die ^{31}P NMR-Spektroskopie angewandt. Das Spektrum des Reaktionsgemisches für Verbindung **Cl1a** ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Das ^{31}P NMR-Spektrum weist vier Signale zwischen 33 bis 34 ppm auf. Diese sind nach den Ergebnissen der Untersuchungen in Kapitel 4.3.2 Palladium-Alkylkomplexen zuzuordnen: Palladium-Alkylkomplexe mit Ligand **1a** weisen eine ^{31}P-chemische Verschiebung von circa 34 ppm auf, Acylderivate mit dem Liganden **1a** resonieren bei circa 19 ppm. Nach dem hier gemessenen Spektrum entsteht kein Acylkomplex **CA1a**.

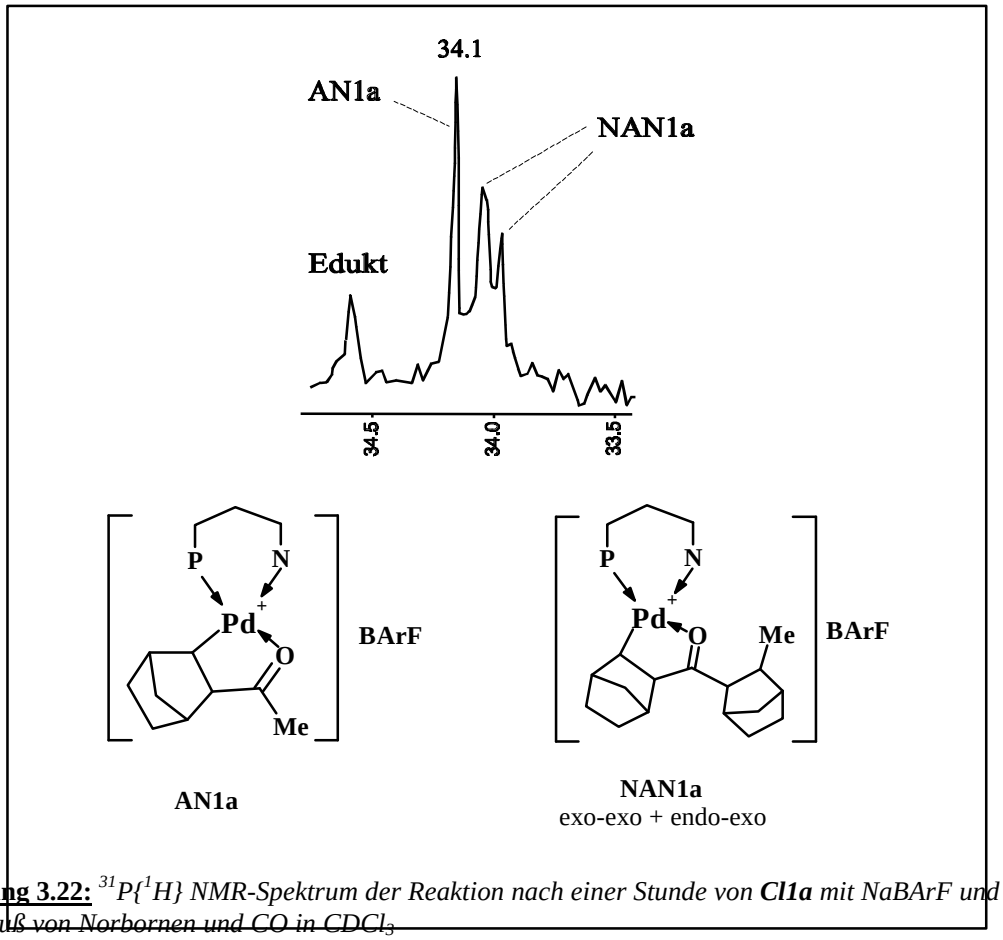


Abbildung 3.22: *$^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektrum der Reaktion nach einer Stunde von **Cl1a** mit NaBArF und Überschuß von Norbornen und CO in $CDCl_3$*

Das Signal bei 34.6 ppm entspricht dem Edukt, **1a**-PdMeL$^+$(BArF) (L = CO oder 2-Norbornen). Das Signal bei 34.1 ppm wird der Verbindung **1a**-Pd(C_7H_{10}C(O)Me)$^+$(BArF) (**AN1a**) zugeordnet. Diese Verbindung wurde separat synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die Signale bei 34.02 und 33.95 ppm werden Mehrfachinsertionsprodukten mit der Struktur **1a**-Pd(C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)$^+$(BArF) (**NAN1a**) zugeordnet. **NAN1a** wird in zwei diastereomeren Formen im Verhältnis 2 : 1 gebildet. Diese wurden ebenfalls zusätzlich präparativ dargestellt und charakterisiert. Die Charakterisierung wurde mit Hilfe mehrdimensionaler NMR-, MS-FAB-Techniken und der Elementaranalyse durchgeführt. Die Diastereomeren von **NAN1a** entstehen durch Norbornen-Insertion in die Palladium-Acylnorbornyl-Bindung in zwei Anordnungen. Nimmt man an, daß die erste Insertion analog zur Norbornen-Insertion in die Palladium-Acylbindung immer in einer exo-Konfiguration erfolgt (siehe Abschnitt 3.2.5) und daß die zweite Norbornen-Insertion nicht völlig stereoselektiv erfolgt, so zeigen die C_1-Brücken der beiden Norbornen-Fragmente einmal in die selbe (exo-exo) und einmal in entgegengesetzte Richtungen (endo-exo) (Abbildung 3.23). Welches der beiden Isomere in höherer Konzentration auftritt, konnte nicht geklärt werden.

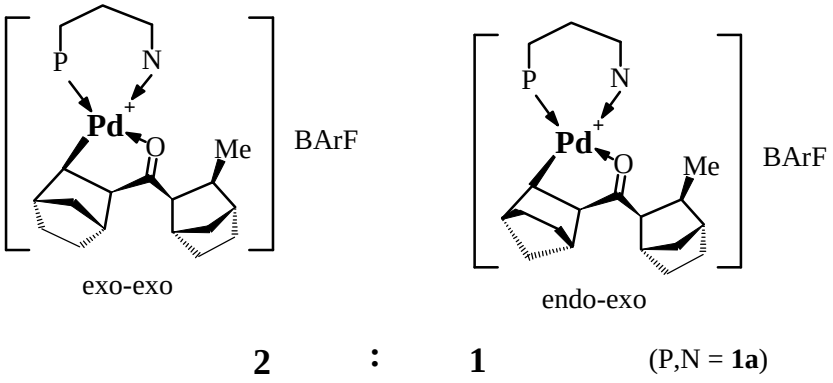


Abbildung 3.23: *Die beiden Diastereomere von **NAN1a***

Auch für die Komplexe mit den Liganden **1b**-**4b** werden bei der Umsetzung mit Norbornen und CO Gemische aus **AN1b**-**4b** und **NAN1b**-**4b** gebildet. Der Nachweis dieser Produkte erfolgte mit ^{1}H, $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR- und Massenspektroskopie (MS-FAB). Die Spektren zeigen eine Produktverteilung, die der Reaktion von **Cl1a** mit NaBArF, CO und Norbornen zu **AN1a** und **NAN1a** ähnelt. Dabei ändert sich das Verhältnis der Diastereomeren in Abhängigkeit vom Liganden. Ungefähre Werte sind in Tabelle 3.6 gezeigt. Das Isomerenverhältnis ist für den jeweiligen Liganden charakteristisch und ist auch unabhängig von der Norbornen-Konzentration.

Tabelle 3.6: *Verhältnis der (Hochfeld : Tieffeld) - $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR-Signale für (**1-4**)Pd-($C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)^+$(BArF), **NAN1-4***

1a	2 : 1	**2b**	5 : 4
1b	1 : 1	**3**	6 : 1
1c	2 : 1	**4a**	2 : 1
2a	5 : 1	**4b**	1 : 1

3.2.6.1 Insertion von 2-Norbornen in Palladium-Alkylkomplexe

Die Bildung der Komplexe **NAN1**-**4** ist bemerkenswert. Normalerweise ist die Insertionsreaktion von CO in die Palladium-Methylbindung wesentlich schneller als die Olefin-Insertion [77, 78, 79]. In der Reaktion von **Cl1a** mit NaBArF, CO und Norbornen reagiert ein Teil des kationischen P,N-Palladium-Methylverbindung aber unter Norbornen-Insertion ab. Die Norbornen-Insertion in die Palladium-Methylbindung wurde nochmals ohne die Gegenwart von CO durchgeführt. Der Norbornylmethylkomplex **1a**-Pd(C_7H_{10}Me)(NCMe)$^+$(BArF) (**NN1a**) konnte synthetisiert werden (Abbildung 3.24). Dazu wurde **Cl1a** mit NaBArF und 2-Norbornen umgesetzt. Im Lauf der Reaktion wird nur ein Produkt gebildet.[3]

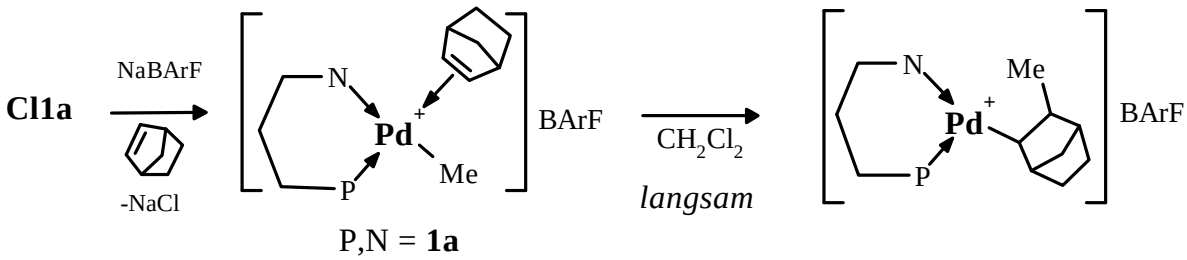


Abbildung 3.24: *Umsetzung von **Cl1a** mit NaBArF und 2-Norbornen*

Im Unterschied zur Reaktion der Palladium-Methylkomplexe mit Norbornen-CO-Gemischen ist diese Reaktion langsam, sie hat eine Halbwertszeit von circa 8 Stunden.

3.2.7 Zusammenfassung

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Carbonylierung der Palladium-Methylkomplexe **Cl1**-**4**, **T1**-**4** und **C1**-**4** ist langsam. Für die Triflat- und Borat-Methylkomplexe verläuft die Carbonylierung bei **T1** und **C1** um so schneller, je größer die Zahl der Alkylgruppen am Phosphin ist. Für **T2**, **T4** und **C2**, **C4** ist die Carbonylierung langsamer, wenn die Zahl der Alkylsubstituenten am Phosphin zunimmt. Die Norbornen-Insertion in die Palladium-Acylkomplexe wurde für die Komplexe **A2a**-**b**, **TA2**-**3** und **CA1**-**4** beobachtet. Diese Reaktion ist auch relativ langsam. Die Insertion von Norbornen in die kationischen Palladium-Methylkomplexe ist ebenfalls langsam. In Gegenwart von Norbornen und CO verlaufen die Insertionsreaktionen in die kationischen Methylkomplexe dagegen schnell. Neben den Norbornylacylkomplexen **AN1**-**4** bilden sich dabei neue Insertionsprodukte, die als

[3] Im $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR Spektrum wird nur ein Signal gefunden. Darüber hinaus wird im MS-FAB Spektrum nur das M^+-Signal des Monoinsertions-Produktes beobachtet.

Mehrfachinsertionsprodukte vom Typ (**1-4**)Pd($C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)^+$(BArF) **NAN1-4** identifiziert wurden. Überraschend ist, daß bei der Bildung dieser Produkte Norbornen in Gegenwart von CO in die Palladium-Methylbindung insertiert ist.

3.3 Diskussion der Insertionsraten

Eine Erklärung dieser Ergebnisse ist nicht trivial. Im nachfolgenden Abschnitt möchte ich diese Ergebnisse in ein allgemeines Reaktionsmodell einbeziehen und dieses zunächst erläutern. Anschließend werde ich die einzelnen Reaktionsschritte näher erklären und mit Hilfe von neuen Experimenten unterstützen.

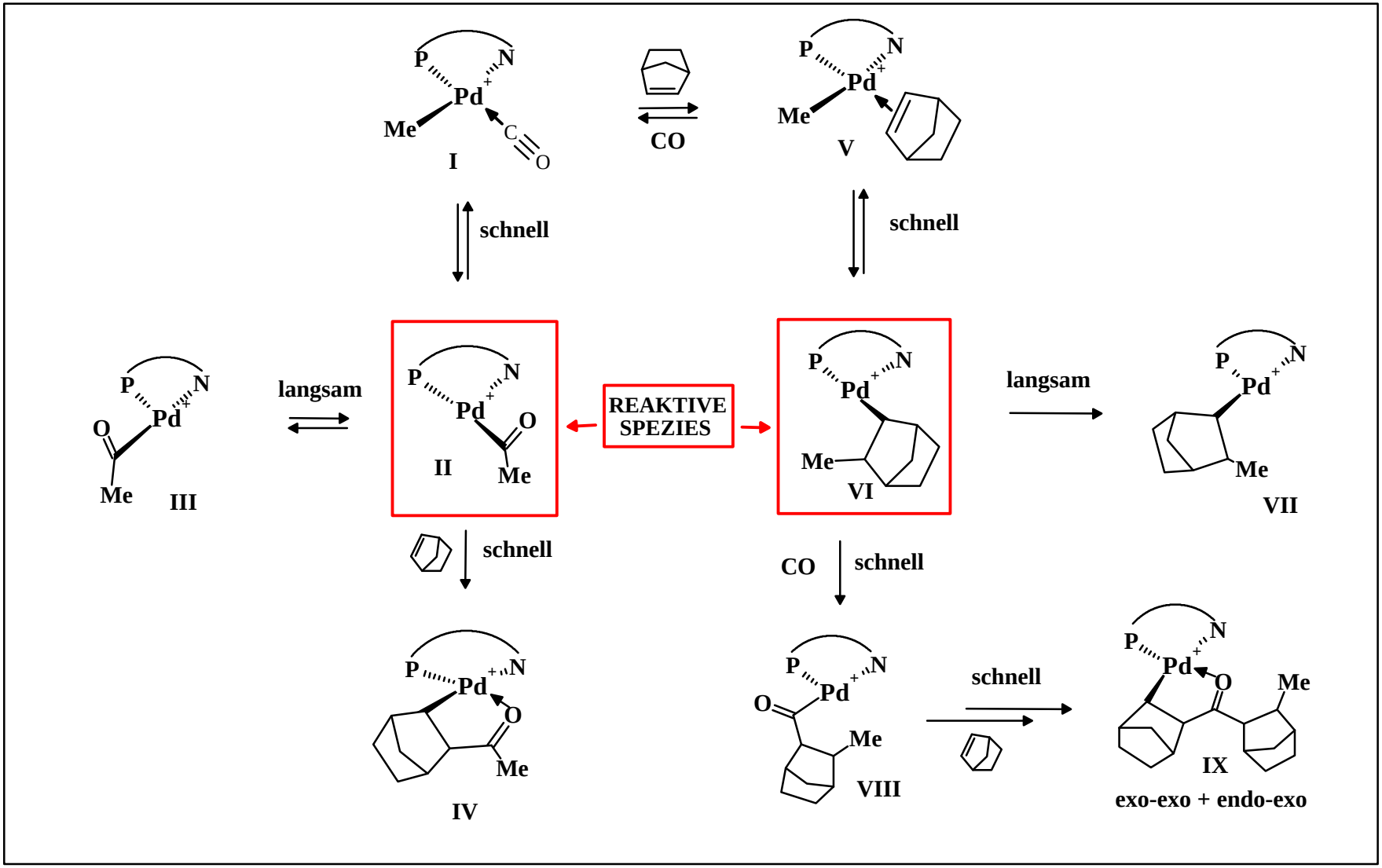


Abbildung 3.25: *Allgemeines Reaktionsschema zu Carbonylierungen und Olefin-Insertionen in Palladium-Alkyl- und Acylkomplexe*

3.3.1 Vorstellung eines allgemeinen Reaktionsschemas

In Abbildung 3.25 ist ein allgemeines Reaktionsschema für CO und Norbornen-Insertionsreaktionen von P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen dargestellt. Sowohl die langsamen Reaktionen der P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexe mit Norbornen bzw. CO als auch die schnelle Reaktion der kationischen Palladium-Methylkomplexe mit Gemischen von Norbornen und CO lassen sich mit der Ausbildung von reaktiven Intermediaten erklären, die je nach Art des anwesenden Reagenzes abgefangen werden. Als Schlüsselverbindungen werden die beiden Komplexe **II** und **VI** vorgeschlagen. **II** ist ein Acylkomplex, in dem die Acylgruppe trans zum Phosphin steht. Durch die trans-Konfiguration ist dieser Komplex thermodynamisch nicht in der stabilsten Form. Es ist bekannt, daß solche Verbindungen reaktiver als ihre cis-Isomeren sind [17]. **VI** ist ein Norbornylmethylkomplex, in dem die Norbornylgruppe trans-ständig zum Phosphor liegt. Diese Verbindung ist ebenfalls reaktiv.

1. Die Carbonylierung von P,N-Palladium-Alkylkomplexen ist langsamer als die Reaktion der Alkylkomplexe mit Gemischen von Norbornen und CO. Dieser Befund wird wie folgt erklärt: Aus dem Methylkomplex **I** bildet sich unter migratorischer Insertion von CO der Komplex P,N-PdC(O)Me$^+$ (**II**)**,** mit einer Acylgruppe trans-ständig zum Phosphin. Es wird angenommen, daß diese Reaktion schnell und reversibel ist. Ein Hinweis auf die schnelle Bildung und den raschen Abbau von **II** ist, daß diese Verbindung nicht beobachtet wurde [15]. Im nächsten Reaktionsschritt kann **II** zum thermodynamisch stabileren Komplex **III** isomerisieren. Der Reaktionsschritt **II-III** ist langsam im Vergleich zur Rückreaktion von **II** nach **I**, und damit ist auch die Gesamtreaktion von **I** nach **III** langsam.

2. Die Insertion von Norbornen in P,N-Palladium-Acylkomplexe ist langsam. Dies wird folgendermaßen erklärt: Der thermodynamisch stabile Acylkomplex **III** kann zum reaktiven Komplex **II** isomerisieren. **II** reagiert unter Norbornen-Insertion zum Komplex **IV**, P,N-Pd(C_7H_{10}C(O)Me)$^+$. Die Isomerisierung **III-II** ist langsam. Dies ist durch die Stabilität von **III** in Abwesenheit von CO belegt. Durch die langsame Isomerisierung **III-II** ist auch die Gesamtreaktion **II-IV** langsam.

3. Die Norbornen-Insertion in P,N-Palladium-Alkylkomplexe ist langsam: Der Methylkomplex **V** reagiert unter Norbornen-Insertion zu **VI** (Norbornyl trans zum Phosphin). Diese Verbindung isomerisiert wiederum nur langsam zum thermodynamisch stabileren Komplex P,N-Pd(C_7H_{10}Me)$^+$ (**VII**, Norbornyl cis zum Phosphin), und zwar mit dem Resultat, daß die Gesamtreaktion **V-VII** langsam ist.

4. Die Reaktion von P,N-Palladium-Alkylkomplexen mit Mischungen von Norbornen und CO ist dagegen schnell, und es werden mehrere, teilweise neue Produkte gebildet. Dies läßt sich ausgehend von den beiden kationischen Methylkomplexe P,N-PdMe(CO)$^+$ (**I**) und P,N-PdMe(η^2-C_7H_{10})$^+$ (**V**) erklären. Zum einen wird der Methylkomplex **I** schnell zum reaktiven Acylkomplex **II** carbonyliert; dieser reagiert dann schnell mit Norbornen zum Norbornylacylkomplex **IV**. Zum anderen reagiert der Methylkomplex **V** unter Norbornen-Insertion zum reaktiven Norbornylkomplex **VI**, dieser bildet unter CO-Insertion das Produkt **VIII**. In einem weiteren Reaktionsschritt insertiert Norbornen in die Palladium-Acylbindung von **VIII** unter Bildung von P,N-Pd(C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me$^+$ (**X**). Jeder einzelne Schritt der Reaktionsfolgen **I-II-III** und **V-VI-VIII-X** ist schnell; hierdurch ist auch die Gesamtreaktion schnell.

Diese Betrachtung erklärt alle experimentellen Beobachtungen und ist im Einklang mit den Erwartungen. Im folgenden wird auf die einzelnen Reaktionsschritte näher eingegangen.

3.3.2 Effekte bei der Carbonylierung

Die Carbonylierungsreaktion der Methylkomplexe umfaßt mehrere Reaktionsschritte. Zunächst bildet sich ein Carbonyladdukt, dieses reagiert unter migratorischer Insertion zum trans-Acylkomplex, welcher im letzten Reaktionsschritt zum stabilen Endprodukt isomerisiert (Abbildung 3.26).

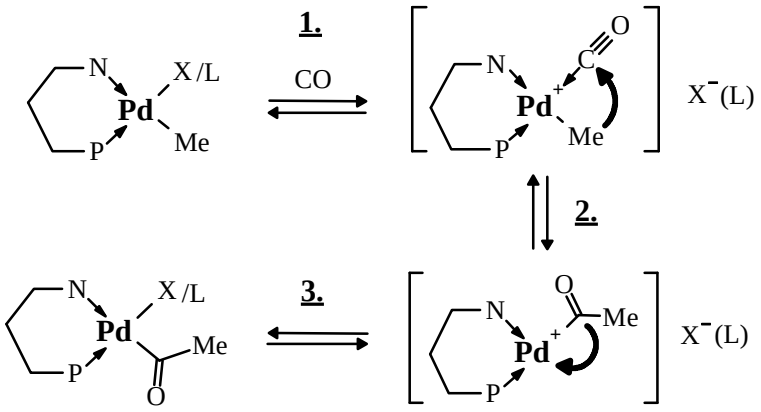


Abbildung 3.26: *Die drei Reaktionsschritte bei der Carbonylierung von Alkylkomplexen*

Die Carbonylierung von Palladium-Alkylkomplexen kann demnach in drei Reaktionsschritte unterteilt werden: **1.** Ligand-Substitution durch CO, **2.** migratorische Insertion und **3.** Isomerisierung. Diese Einzelreaktionen werden im folgenden nacheinander diskutiert.

3.3.2.1 Bildung des Carbonyladdukts

Anhand der unterschiedlichen relativen Carbonylierungsraten der Palladium-Methylchloridkomplexe **Cl1-4** und der -Methyltriflatkomplexe **T1-4** ist zu erkennen, daß die Reihenfolge der Insertionsgeschwindigkeiten von **Cl1-4** und **T1-4** stark vom Anion beeinflußt wird.

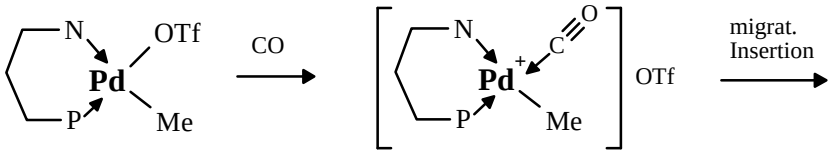


Abbildung 3.27: *Reaktion von P,N-PdMeOTf-Komplexen mit CO*

Die Komplexe **Cl1-4** bilden im Gegensatz zu den Triflat-Komplexen (**T1-4**) keine beobachtbaren Carbonyladdukte aus. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Carbonylierung der Komplexe **Cl1-4** konnte bei CO-Drücken bis zu 20 bar keine Palladium-Koordination von CO gefunden werden. Bei den Triflatkomplexen **T1b** und **T3** wurde bei 1 bar CO die Bildung von Carbonylkomplexen festgestellt (siehe Kapitel 3.2.2, Abbildung 3.27). Die rasche Koordination von CO bei Komplexen mit schwach- oder nicht-koordinierenden Anionen impliziert, daß die Insertionsbarrieren bei der Gesamt-Carbonylierungsreaktion für die Verdrängung des Anions nur einen kleinen Einfluß haben. Aus diesem Grund lassen sich die beobachteten Trends und Effekte auf den Einfluß des Liganden zurückführen. Dies führt bei **T1-4** zu schnelleren Carbonylierungsraten und einer anderen relativen Reihenfolge der Insertionsgeschwindigkeiten als bei Palladium-Methylchloridkomplexen (**Cl1-4**).

3.3.2.2 Migratorische Insertion und Isomerisierung

Bei der Carbonylierung folgt nach der CO-Koordination die migratorische Insertion unter Bildung eines trans-P-Pd-Acylkomplexes. Dieser Reaktionsschritt (**2.**) ist in Abbildung 3.28 dargestellt. Dabei wird angenommen, daß der P,N-Palladium-Methylkomplex und der trans-P-Pd-Acylkomplex miteinander im schnellen Gleichgewicht stehen. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß Acylkomplexe, in denen die Acylgruppe trans-ständig zum Phosphin ist, bisher nicht nachgewiesen wurden [15]. Diese Verbindungen reagieren entweder schnell weiter oder zu den Edukten zurück [17].

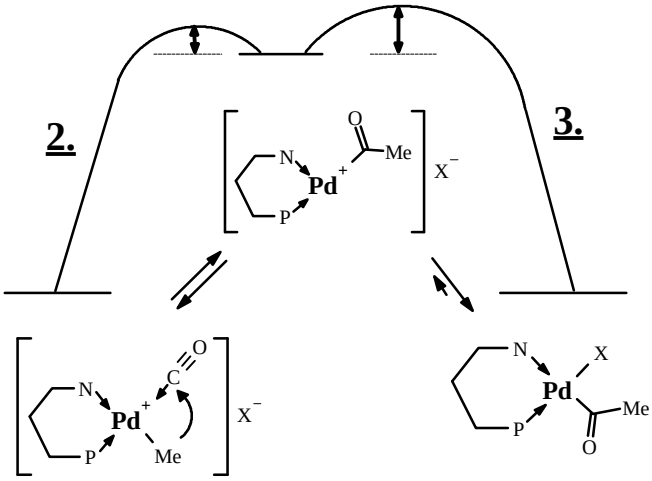


Abbildung 3.28: *Allgemeines Reaktionsschema für die Carbonylierung von Methylkomplexen*

Der trans-Acylkomplex reagiert unter Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen cis-Komplex ab (**3.**, Abbildung 3.28). Diese Reaktion ist langsam und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Gesamtreaktion. Dies erklärt, warum trotz schneller migratorischer Insertion von CO die Gesamt-Carbonylierungsreaktion langsam ist. Die Isomerisierung zum stabilen cis-Acylkomplex ist ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion. Dies läßt sich damit belegen, daß bei der Norbornen-Insertion in Acylkomplexe zunächst eine Isomerisierung zum trans-Komplex erfolgen muß (siehe Kapitel 2). Allerdings ist die Rückreaktion bedeutend langsamer als die Hinreaktion. Deshalb sind Acylkomplexe stabil; Decarbonylierungen werden in den von mir untersuchten Acylkomplexen (**A1-4**, **TA1-4**, **NA1-4**, im Feststoff) nicht beobachtet.

Bei der Untersuchung der relativen Carbonylierungsraten in Abhängigkeit von der Struktur der P,N-Liganden wurden zwei Trends festgestellt. Für die Triflatmethylkomplexe (**T1-4**) stellte sich heraus, daß bei den Benzylamin-Komplexen **T1a-c** die Carbonylierungsrate mit zunehmender Alkylsubstitution am Phosphin zunimmt, während für die Arylamin-Komplexe **T2** und **T4** die Carbonylierungsrate mit zunehmender Alkylsubstitution am Phosphin abnimmt. Diese Befunde lassen sich mit relativen energetischen Niveaus entsprechend Abbildung 3.29 erklären. Die trans-Anordnung von Phosphin und Acylfragment ist an sich eine ungünstige Konfiguration. Wird der Phosphor mit Alkyl- statt mit Arylresten substituiert, so steigt der trans-Effekt des Phosphins; damit wird das energetische Niveau des Acylkomplexes relativ zum Grundzustand angehoben.

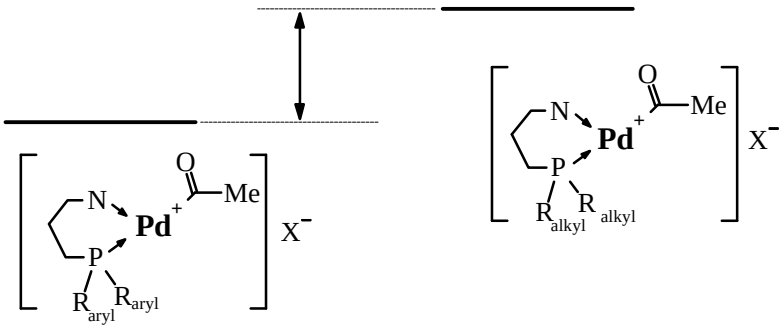


Abbildung 3.29: *Änderung der relativen energetischen Lage des trans-Acylkomplexes bei der Phosphor-Substitution Aryl gegen Alkyl mit gleichem Grundzustand*

Die Labilisierung durch Alkylsubstitution am Phosphin wirkt sich somit auf die Gleichgewichte zwischen Methylkomplex und trans-P-Acylkomplex aus. Der thermodyamisch ungünstigen Konfiguration des trans-Acylkomplexes weicht das System durch Verlagerung des Gleichgewichts zum stabileren Edukt aus. Die Isomerisierungsreaktion zum thermodynamisch stabilen cis-Acylkomplex wird ebenfalls beeinflußt und wird um so schneller, je höher die Energie des Intermediats ist. Beide Aspekte wirken sich auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion aus. Die Carbonylierungsgeschwindigkeit wird durch das Produkt aus der Gleichgewichtskonstante der Insertionsreaktion (K) und der Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung (k_2)

bestimmt. Je nach Verhältnis der beiden Effekte wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erhöht oder verringert. Mit diesen beiden Reaktionswegen lassen sich die unterschiedlichen Trends von Benzylamin- und Arylamin-Komplexen erklären (Abbildung 3.30).

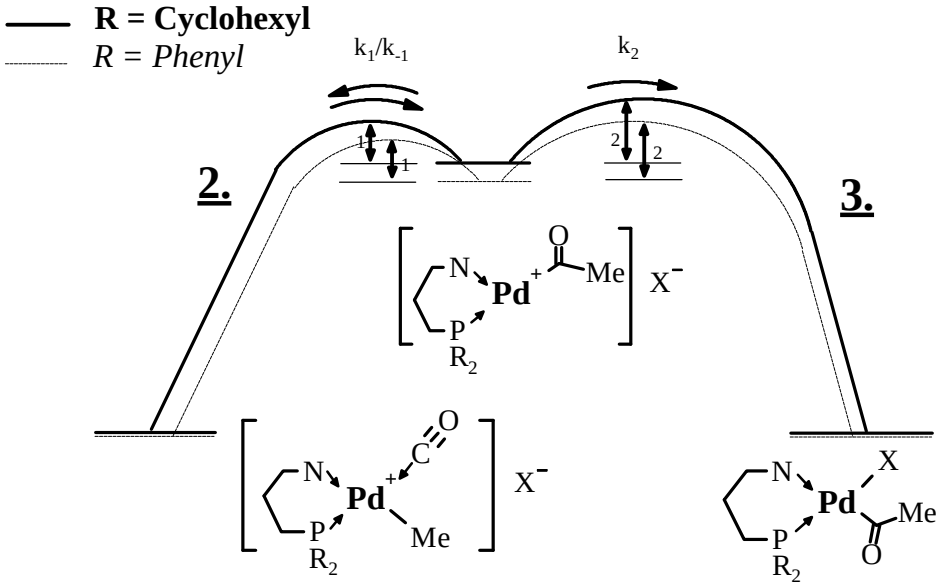


Abbildung 3.30: *Änderung der relativen energetischen Lage des trans-Acylkomplexes bei der Substitution Aryl gegen Alkyl am Phosphin*

Für Benzylamin-Palladiumkomplexe erhöht sich die Carbonylierungsrate bei Erhöhung der Zahl an Alkylsubstituenten am Phosphin. Dies bedeutet, daß die Rückreaktion zum Methylkomplex aus dem trans-P-Acylkomplex weniger verstärkt wird als die Isomerisierung des stabilen cis-Acylkomplexes. Im Gesamtterm $K*k_2$ überwiegt die Zunahme von k_2 gegenüber der Abnahme von K. Für die Arylamin-Palladiumkomplexe mit den Liganden **2** und **4** ist die Situation genau umgekehrt. Hier verschiebt sich das Gleichgewicht vom trans-P-Acylkomplex verstärkt zum Edukt; die Gleichgewichtskonstante K ist so viel kleiner, daß trotz Zunahme von k_2 die Gesamt-Reaktionsgeschindigkeit abnimmt: Komplexe der Liganden **2** und **4** mit Alkylsubstituenten am Phosphin werden langsamer carbonyliert als die entsprechenden Komplexe mit Arylsubstituenten am Phosphin. Diese Erklärung beschreibt alle experimentellen Beobachtungen richtig.

3.3.2.3 Abfangen des reaktiven trans-Acylkomplexes

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der jeweiligen trans-Acylkomplexe mit den Liganden **1** im Vergleich zu den Liganden **2** oder **4** kann experimentell verifiziert werden. Wird die Carbonylierung in Gegenwart von Norbornen durchgeführt, so tritt eine Isomerisierung zum stabilen cis-Acylkomplex nicht auf, da die Abfangreaktion mit Norbornen schneller abläuft. Im Gesamtschema (Abbildung 3.25) ist dieses Experiment in der Reaktionsfolge **I-II-IV** aufgeführt. Abbildung 3.31 zeigt den Reaktionsverlauf nochmals. Wenn die oben ausgeführten Überlegungen richtig sind, wäre es möglich, für die Liganden **1** die geringen Änderungen in den Aktivierungsenergien für das Gleichgewicht zwischen P,N-Palladium-Methylkomplex und dem trans-P-Acylkomplex zu testen: Bei Abfangen des trans-Intermediats müßten die Reihenfolgen der Reaktivitäten bei Komplexen mit Ligand **1** im Vergleich zur Carbonylierungsreaktion umgekehrt sein.

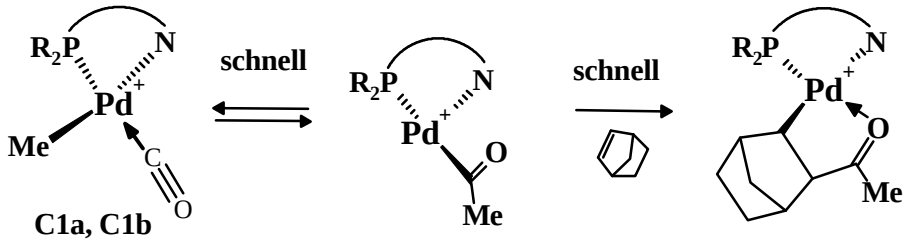


Abbildung 3.31: *Abfangen des reaktiven Acylkomplexes mit Norbornen für **C1a** (R = Phenyl) und **C1b** (R = Cyclohexyl)*

In einem Kompetitionsexperiment wurde die Reaktion von **C1a** und **C1b** mit CO und Norbornen NMR-spektroskopisch verfolgt, und zwar sowohl bei einem Überschuß als auch bei einem Unterschuß an 2-Norbornen. **C1a** reagiert in beiden Fällen schneller als **C1b**. Dies bedeutet, daß sich im Vergleich zur Carbonylierung die Reaktivitäten von **C1a** und **C1b** wie erwartet umgekehrt haben. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich die Aktivierungsenergie für die Umwandlung des P,N-Palladium-Methyl-Carbonylkomplexes in den trans-P-Acylkomplex für **C1b** tatsächlich erhöht hat. Diese Reaktivitätsreihenfolge könnte allerdings auch dadurch begründet werden, daß die Aktivierungsbarriere für den zweiten Reaktionsschritt, der Norbornen-Insertion, für den trans-Acylkomplex von **1a** geringer ist als für **1b**.

In einem weiteren Experiment wurden die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von **C1a**, **C2a** und **C4a** gegenüber von Gemischen von Norbornen und CO bestimmt. Die relative Reihenfolge ist **C1a** ≈ **C2a** > **C4a**. Diese Reihenfolge unterscheidet sich von derjenigen für die relativen Carbonylierungsgeschwindigkeiten, **C1a** < **C2a** < **C4a**. Die relativen Reaktivitäten der Komplexe **C1c**, **C2b**, **C3** und **C4b** wurden nicht weiter untersucht. Die gefundenen Abhängigkeiten zeigen, daß eine Prüfung von Palladium(II)-Alkylkomplexen mit bidentalen Liganden auf ihre Aktivität in der Copolymerisation von CO und α-Olefinen nicht nur anhand der Carbonylierungsreaktion durchgeführt werden kann. Die Insertionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von Gemischen von CO und Olefin sind für die Copolymerisation aussagekräftiger. Die beobachteten Insertionsgeschwindigkeiten deuten darauf hin, daß Liganden mit flexiblerem Gerüst für die Copolymerisation mit Palladium(II)-Katalysatoren günstiger sind.

3.3.3 Mehrfachinsertion von 2-Norbornen

Im folgenden wird die Reaktionsfolge **VI-X** diskutiert, die im Gesamtschema im rechten unteren Bereich dargestellt ist. Diese Reaktionen sind in Abbildung 3.32 nochmals abgebildet.

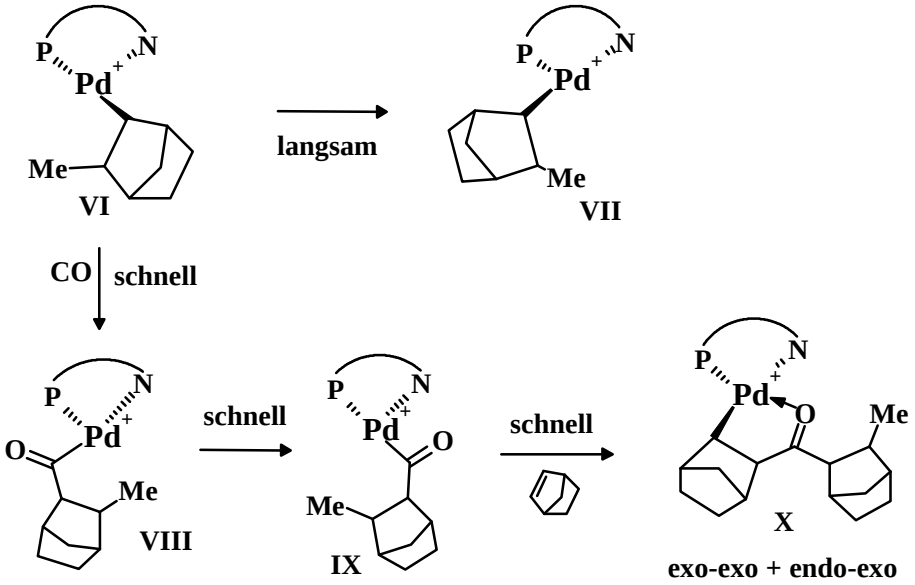


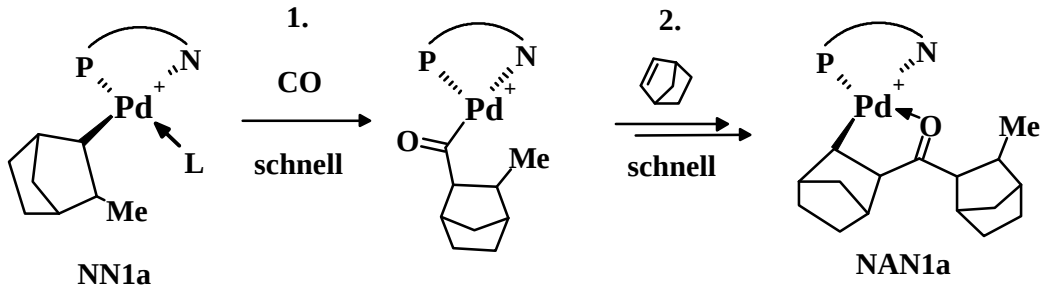
Abbildung 3.32: *Reaktionen des trans-Norbornylmethylkomplexes **VI** mit Norbornen und CO*

Nach Bildung des thermodynamischen instabilen trans-Norbornylmethyl-Komplexes **VI** erfolgt die CO-Insertion zum cis-Acylkomplex **VIII**. Angenommen wird, daß diese Reaktion schnell ist. Die nachfolgende Isomerisierung zum trans-Acylkomplex **IX** verläuft ebenfalls schnell, gefolgt von einer raschen Norbornen-Insertion zu den diastereomeren Komplexen **X**. Diese drei schnellen Reaktionen erklären, warum die Gesamtreaktion **VI-X** ebenfalls schnell ist.

3.3.4 Nachweis der schnellen Isomerisierung

Die Carbonylierung des Norbornylmethylkomplexes wurde in einem separaten Experiment überprüft. Dazu wurde der cis-Norbornylmethylkomplex **1a**-Pd(C_7H_{10}Me)(NCMe)(BArF) **NN1a** präparativ dargestellt. **NN1a** wurde im NMR-Maßstab mit CO umgesetzt (Abbildung 3.33). Die Carbonylierung verläuft sehr schnell, in weniger als fünf Minuten ist die Reaktion komplett. Wird diese Reaktionslösung mit 2-Norbornen versetzt, so

erfolgt ebenfalls in weniger als fünf Minuten die Norbornen-Insertion in die Palladium-Acylbindung unter Bildung von **NAN1a**.



L = MeCN; P,N = **1a**

Abbildung 3.33: *Schnelle Isomerisierung des Acylnorbornylmethyl-Komplexes (P,N = **1a**)*

3.3.5 Isomerisierungsgeschwindigkeiten

Bei der Carbonylierung des Norbornylmethylkomplexes **VI** fällt auf, daß nach der migratorischen Insertion eine schnelle Isomerisierung vorgeschlagen wird. Es ist zu bemerken, daß im Gegensatz zur CO-Insertion in Palladium-Methylkomplexe eine schnelle Prä-Isomerisierung des Acylfragments auftritt. Eine solche Reaktion wird postuliert, da der entstehende Chelatring in **NAN1a** so stabil ist, daß die Verbindung nicht schnell isomerisiert [17]. Demnach muß, wenn der cis-P-Acylkomplex **VIII** zum cis-P-Norbornylkomplex **X** reagiert, ein trans-Acylkomplex **IX** gebildet werden.

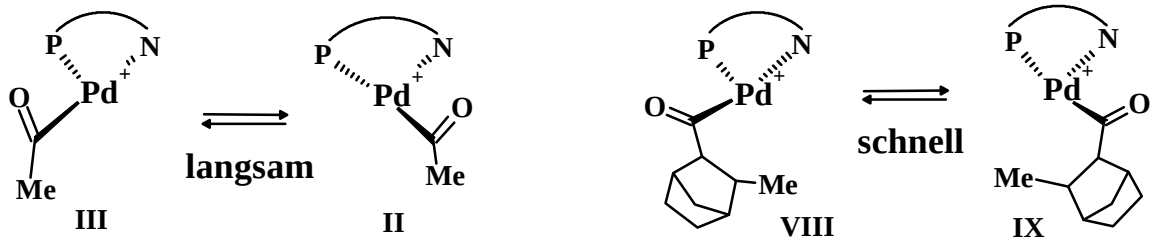


Abbildung 3.34: *Isomerisierungsgeschwindigkeiten von Acylkomplexen (**III**, **II**) und Acylnorbornyl-Methyl-Komplexen (**VIII**, **IX**)*

Für die schnelle Isomerisierung der Acylnorbornylmethyl-Komplexe können zwei Gründe angegeben werden: Zum einen sind im cis-Komplex **VIII** das größere Norbornylfragment und die Phenyl-Substituenten am Phosphor räumlich nahe (Abbildung 3.34); das Acylnorbornylmethyl-Fragment würde aus sterischen Gründen schneller zum trans-Acylkomplex isomerisieren. Andererseits ist auch trans-Acylkomplex **IX** aus sterischen Gründen und aufgrund der trans-Norbornyl-P-Konfiguration zugleich elektronisch ungünstig. Dies führt zu einer schnellen Rückreaktion gemäß **IX**-**VIII**. Beide Reaktionen, vom cis-Acylnorbornylmethyl-Komplex **VIII** zum trans-Acylnorbornylmethyl-Komplex **IX** und die analoge Rückreaktion, sind somit beschleunigt; dadurch ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen schnell ist.

4 Copolymerisationen mit N,N'-Palladium-Alkylkomplexen

4.1 Aufgabenstellung

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von neuen N,N'-Palladium-Alkylkomplexen. Es soll getestet werden, welche katalytischen Eigenschaften diese N,N'-Palladium-Alkylkomplexe in der Copolymerisation von CO und Styrol und in der Homopolymerisation von Styrol haben. Es ist zu untersuchen, ob es möglich ist, durch Wahl des Liganden zwischen Homo- und Copolymerisation gezielt zu wechseln.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Synthese, Struktur und Reaktivität von Palladium(II)-Alkyl- und Acylkomplexen

Im folgenden werden die N,N'-Palladium-Methylchlorid-Komplexe durch eine Kombination von **Cl** für Chlorid und einer Ziffer für den Liganden (**11a** bis **15f**) benannt. Benzylbromid-Komplexe sind durch das Präfix **Bn** gekennzeichnet. Die entsprechenden Palladium-Acylkomplexe werden durch ein nachfolgendes **A**, die Norbornyl-Insertionsprodukte durch ein **N** gekennzeichnet.

4.2.1.1 Ligand-Synthese

Es werden N,N'-Liganden verwendet, die ein Pyridin-Stickstoff und einen Imin-Stickstoff beinhalten, wobei die beiden Donoren über eine C_2-Brücke verknüpft sind. Die Synthese dieser N,N'-Liganden wird durch eine Kondensationsreaktion zwischen einem Aldehyd oder Keton und einem primären Amin durchgeführt (Abbildung 4.1). Diese Reaktion wird z. B. durch Ameisensäure katalysiert [80]. Die Produkte können durch Kristallisation gereinigt werden. In einigen Synthesen ist es ausreichend, das Lösungsmittel und die Ameisensäure abzudestillieren.

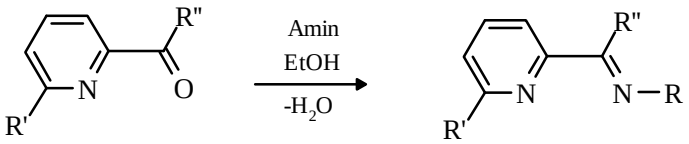
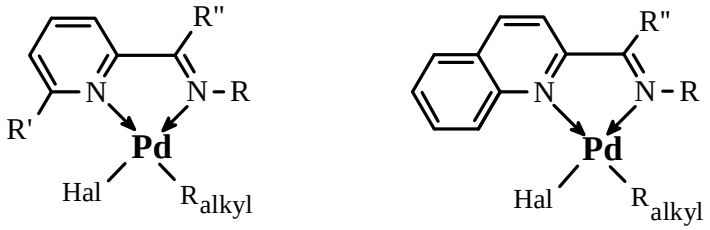


Abbildung 4.1: *Allgemeine Synthese von Pyridin-Imin-Liganden*

Auf diese Weise werden Pyridin-2-carbaldimine (**11**), Pyridin-2-methylcarbaldimine (**12**), 6-Methyl-pyridin-2-carbaldimine (**13**), Chinolin-2-carbaldimine (**14**) und Chinolin-2-methylcarbaldimine (**15**) dargestellt, die einen 2-Trifluormethylphenyl- (**a**), einen 2-Isopropylphenyl- (**b**), einen 2-Tertiärbutylphenyl- (**c**), einen 1-Naphthyl- (**d**), einen 2,6-Diisopropylphenyl- (**e**) oder einen Cyclohexyl-Substituenten (**f**) als Iminsubstituenten tragen. Die synthetisierten Liganden sind gelbe Öle oder gelbe kristalline Feststoffe und luft- und hydrolysestabil.

4.2.1.2 Synthese der Alkylhalogenid-Komplexe

Von den vorgestellten Liganden werden die entsprechenden Monoalkyl-Palladium-Komplexe dargestellt (Abbildung 4.2). N,N-Palladium-Alkylkomplexe werden über eine Substitution von 1,5-Cyclooctadien in (COD)PdMeCl synthetisiert [40]. Diese Reaktion verläuft innerhalb von wenigen Stunden und führt in hohen Ausbeuten zum Produkt. Auf diesem Syntheseweg wurden die Komplexe **Cl11a**,**c-f**, **Cl12e**, **Cl13a**,**c-f**, **Cl14c** und **Cl15e** dargestellt. Einziger Nachteil dieser Synthese ist die aufwendige Darstellung der Palladium-COD-Vorstufe, (COD)PdMeCl. Um die Zugänglichkeit der Palladium(II)-Alkylhalogenide zu erleichtern, wurden drei neue Synthesewege erarbeitet.



11 (R',R" = H) , **12** (R' =H, R" = Me) **14** (R" = H)

13 (R' = Me, R" = H) **15** (R" = Me)

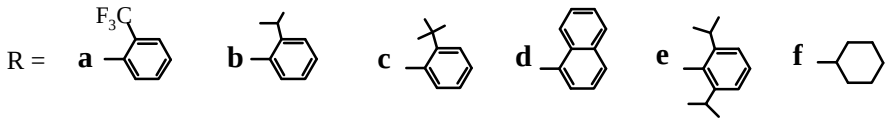


Abbildung 4.2: *N,N'-Palladium-Alkylkomplexe im Überblick*

4.2.1.2.1 1. Variante: Monoalkylierung mit $SnMe_4$

Die N,N'-Palladium(II)-Methylchlorid-Komplexe **Cl14b**, **Cl14c** und **Cl14f** wurden durch eine Reaktion zwischen den jeweiligen N,N'-Liganden und $PdCl_2$ in Ethanol mit anschließender Monoalkylierung mit $SnMe_4$ aus den entsprechenden N,N'-Palladium(II)-Dichloriden in CH_2Cl_2 dargestellt (Abbildung 4.3) [40].

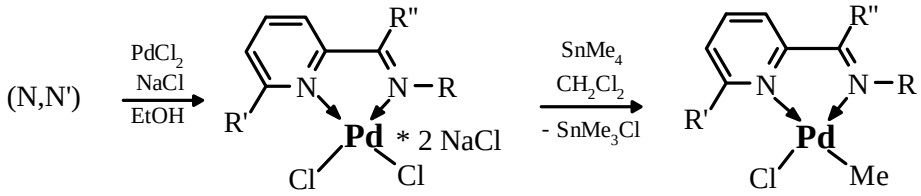


Abbildung 4.3: *Synthese von N,N'-Palladium-Methylkomplexen mit Hilfe von $SnMe_4$*

Diese Reaktion wird in einer „Eintopf"-Reaktion durchgeführt, bei der einmal das Lösungsmittel gewechselt wird. Im ersten Schritt bildet sich aus dem schwerlöslichen $PdCl_2$ und zwei Äquivalenten NaCl das Ethanol-lösliche Anion $PdCl_4^{2-}$. Diese Verbindung reagiert mit dem Liganden zum N,N'-$PdCl_2$-Komplex (**14b**,**c**,**f**)-$PdCl_2$. Nach Wechseln des Lösungsmittels wird mit $SnMe_4$ alkyliert. $SnMe_4$ ist aufgrund seiner Giftigkeit problematisch, bietet jedoch zwei Vorteile. Es ist ein mildes Agenz (Reagenzien wie Grignard- oder Lithium-Verbindungen zersetzen den Komplex, selbst bei tiefen Temperaturen) und führt selektiv zu einem monoalkylierten Produkt. Entstehendes $SnMe_3Cl$ kann durch Waschen des Produkts mit Diethylether entfernt werden.

4.2.1.2.1.1 Struktur von 14e-$PdCl_2$

In bezug auf Chinolin-2-carbaldimin-Palladium-Alkylkomplexe wurde bislang nur eine Verbindung kristallographisch untersucht, [8-Isopropyl-2-(N-Methyl-carbaldimino)-chinolin]Pd(C_3H_5)(ClO_4) [81]. Von N,N'-Palladium-Methylchloridkomplexen des Typs N,N'-PdMeCl sind nur die Molekülstrukturen von (Pyridin-2-carbaldimino)Palladium(II)-Komplexen publiziert [82, 83]. Deswegen habe ich versucht, einige Alkylderivate zu kristallisieren, um die Molekülstruktur mit Röntgenmethoden zu bestimmen. Dabei wurde festgestellt, daß die N,N'-Palladium-Methylkomplexe in Lösung nicht stabil sind: Es wurden bei der Kristallisation von **Cl14e** Kristalle des Dichoridkomplexes [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)-carbaldimin]$PdCl_2$ (**14e**-$PdCl_2$) isoliert. Von diesem Komplex wurde die Molekülstruktur bestimmt.

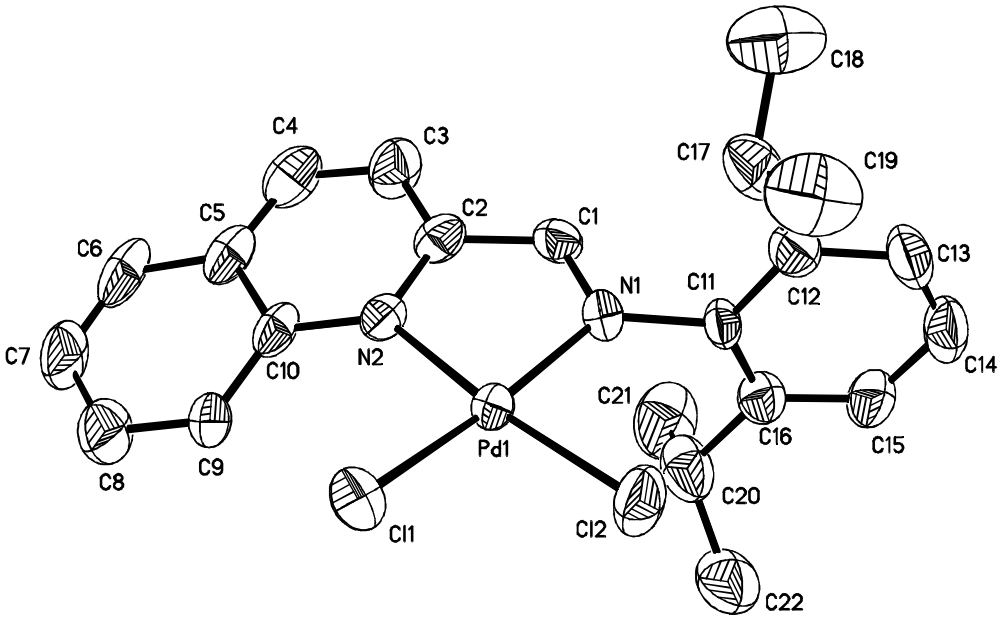


Abbildung 4.4: *Molekülstruktur von **14e**-PdCl$_2$*

Tabelle 4.1: *Molekülstrukturdaten von **14e**-PdCl$_2$*

Pd-Cl(1)	2.276(2)	N(1)-Pd-N(2)	80.1(2)
Pd-Cl(2)	2.254(2)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	87.19(8)
		Cl(2)-Pd-N(1)	92.3(2)
Pd-N(1)	2.006(6)	Cl(1)-Pd-N(2)	100.5(2)
Pd-N(2)	2.119(5)	C(1)-N(1)-C(11)	117.4(6)

Der Komplex hat eine verzerrt quadratisch planare Geometrie, und der N,N'-Ligand ist bidental gebunden. Der Pyridin-Stickstoff hat mit 2.119 Å einen größeren Bindungsabstand zum Palladium als der Imin-Stickstoff mit 2.006 Å. Die Palladium-Chlor-Bindung trans zum Pyridin-Stickstoff ist mit 2.254 Å kürzer als die Palladium-Chlor-Bindung trans zum Imin-Stickstoff mit 2.276 Å. Diese Bindungsabstände zeigen, daß der trans-Einfluß des Imin-Stickstoffatoms größer ist als der des Pyridin-Stickstoffs.

4.2.1.2.2 2. Variante: Transmetallierung mit (TMEDA)PdMe$_2$

Der N,N'-PdMeCl-Komplex **Cl14e** kann auch durch Reaktion von N,N'-Palladium(II)-dichlorid und (TMEDA)PdMe$_2$ dargestellt werden (Abbildung 4.5). Diese Transmetallierung verläuft innerhalb weniger Minuten, und das N,N'-Palladium(II)-Monomethylchlorid-Produkt kann durch Diffusionskristallisation isoliert werden. Diese Synthese ist bei Pyridin- und Chinolinsystemen erfolgreich, da deren Methylchlorid-Komplexe schwerlöslicher als das Nebenprodukt (TMEDA)PdMeCl sind und so leicht durch Kristallisation abgetrennt werden können.

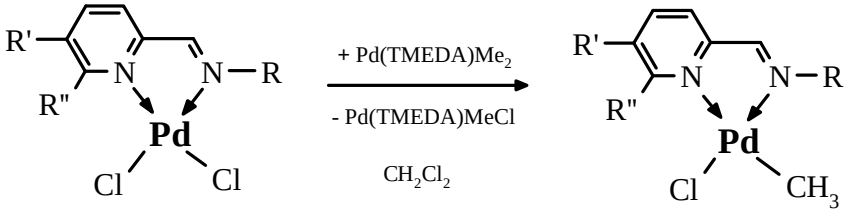


Abbildung 4.5: *Allgemeine Synthese von N,N'-PdMeCl-Komplexen durch Transalkylierung*

Bei dieser Transalkylierung werden zwischen den beiden Palladiumkomplexen die Chlorid- und die Methylgruppe ausgetauscht. Aufgrund des größeren trans-Einflusses der Methylgruppe im Vergleich zum

Chlorid ist (TMEDA)$PdMe_2$ nicht so stabil wie (TMEDA)PdMeCl. Eine Reaktion zum Monochlorkomplex ist damit bevorzugt. Gleichzeitig bildet sich aus dem Komplex N,N'-$PdCl_2$ der instabilere Monomethylkomplex. Statt eines Aminstickstoffatoms in (TMEDA)PdMeCl steht hier ein Pyridinstickstoff trans zur Methylgruppe. Weil der Pyridinstickstoff einen geringeren trans-Einfluß hat als das Amin, ist der Komplex N,N'-PdMeCl weniger labilisiert als der entsprechende TMEDA-Komplex. Dies bedeutet für die Gesamtreaktion, daß die Labilisierung von N,N'-$PdCl_2$ zu N,N'-PdMeCl geringer ist als die Stabilisierung von (TMEDA)$PdMe_2$ im Vergleich zu (TMEDA)PdMeCl. Darüber hinaus ist die Bildung der Kommutationsprodukte entropisch günstig. Die Gesamtenergie der Produkte ist somit geringer als die Gesamtenergie der Edukte; es bilden sich die beiden Monomethylkomplexe.

4.2.1.2.3 3. Variante: Oxidative Addition von MeI an Palladium(0)

N,N'-PdMeI-Komplexe können durch eine oxidative Addition des Alkylhalogenids MeI an Pd(0) in Gegenwart des Liganden dargestellt werden. Auf diese Weise wurde der Komplex **I14e** synthetisiert (Abbildung 4.6).

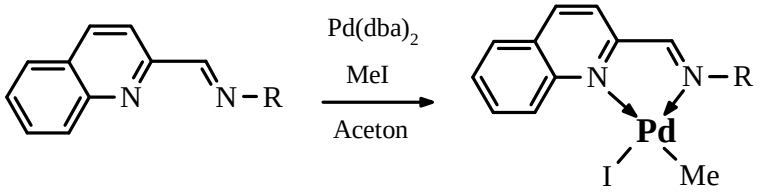


Abbildung 4.6: *Allgemeine Synthese von N,N'-PdMeI-Komplexen durch Oxidative Addition*

Diese Methode ist der beste Weg, um N,N'-Palladium-Monoalkylkomplexe darzustellen. Es ist eine einstufige Reaktion, die in hohen Ausbeuten verläuft. Die Reaktion ist ebenfalls in wenigen Stunden komplett, Nebenprodukte (dba) können nach Abdestillieren des Acetons durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Die so synthetisierten Monoalkylkomplexe sind luftstabil und werden als farblose bis braune Feststoffe isoliert. Die Synthese des (2,2'-Bipyridin)-Methylkomplexes durch Oxidative Addition von MeI gelingt unter diesen Bedingungen nicht; aus der Reaktionsmischung fällt sofort metallisches Pd(0) aus.

4.2.1.2.4 Struktur der Methylkomplexe Cl14e und Cl14f

Wie schon erwähnt, sind bislang nur wenige Molekülstrukturen von N,N'-Palladium-Alkylkomplexen bekannt. In diesen Verbindungen ist die Methylgruppe wie erwartet cis-ständig zum Imin-Stickstoff angeordnet. Diese Konfiguration wurde auch in den Molekülstrukturen der Chinolin-carbaldimin-Komplexe **Cl14e** und **Cl14f** gefunden. Diese Verbindungen konnten in einkristalliner Form erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 4.7).

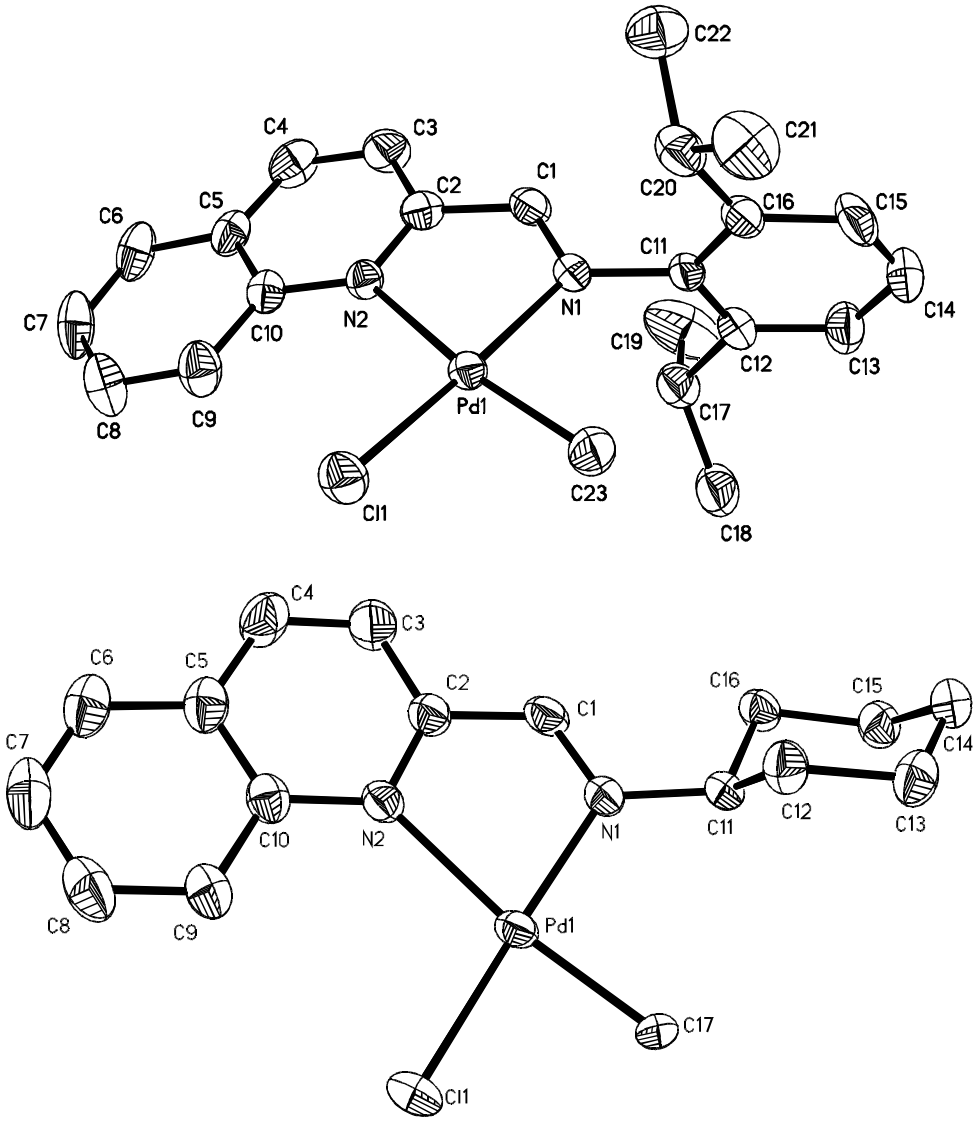


Abbildung 4.7: *Molekülstrukturen von **Cl14e** und **Cl14f***

Tabelle 4.2: *Molekülstrukturdaten von **Cl14e** und **Cl14f***

	Cl14e	**Cl14f**		**Cl14e**	**Cl14f**
Pd-Cl	2.3041(11)	2.313(1) Å	N(1)-Pd-N(2)	77.93(12)	78.0(1)°
Pd-Me	2.008(4)	2.048(3)	Me-Pd-Cl	86.38(12)	84.4(1)
			Me-Pd-N(1)	91.82(15)	94.3(1)
Pd-N(1)	2.031(3)	2.050(3)	Cl-Pd-N(2)	104.34(8)	103.3(1)
Pd-N(2)	2.248(3)	2.246(3)	C(2)- N(2)-Pd	108.8(2)	109.0(2)

Es ist interessant, die Bindungsabstände und -winkel in **Cl14e** und **Cl14f** zu vergleichen. Diese sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. In beiden Verbindungen ist die Methylgruppe trans-ständig zum Pyridin-Ligandfragment an das Metallzentrum gebunden. Der Imin-Substituent beeinflußt in geringem Maß die Komplexgeometrie. Die Längen der Pd-Me- und Pd-Cl-Bindungen sind ähnlich wie in den bekannten Pyridin-Imin-Komplexen (2.01 - 2.08 Å), und auch die Palladium-Stickstoffbindungslängen liegen im gleichen Bereich (Pd-Imin: 2.0 - 2.07 Å, Pd-N(Pyridin): 2.21 - 2.27 Å) [82, 83]. In **Cl14f** ist der Me-Pd-Cl-Winkel kleiner als in **Cl14e**. Dies hat vermutlich sterische Gründe. Die Methyl- und Chlorid-Liganden werden durch die Größe des Imin-Substituenten „zusammengeschoben". Auffällig ist die Bindung des Chinolin-Stickstoffs am Metallzentrum: Der Innenwinkel Pd-N(2)-C(2) ist mit circa 108° wesentlich kleiner als 120°. Solch ein Winkel wird auch bei (Pyridin-carbaldimino)PdMeCl-Komplexen [82, 83] und in [8-Isopropyl-2-(N-Methyl-carbaldimino)chinolin]-Pd(C_3H_5)(ClO_4) beobachtet [81].

Der Komplex [Chinolin-2-(cyclohexyl)carbaldimin]PdMeCl (**Cl14f**) hat in Lösung zwei isomere Formen. Diese liegen in einem Verhältnis von circa 2 : 1 vor. Ähnliche Beobachtungen wurde auch für den Cyclohexylcarbaldimin-Komplex **Cl11f** gemacht. Für diese Verbindung ist das Isomeren-Verhältnis in Lösung circa 1.6 : 1. Die beiden Isomere unterscheiden sich durch die relative Position der Methylgruppe (Abbildung 4.8).

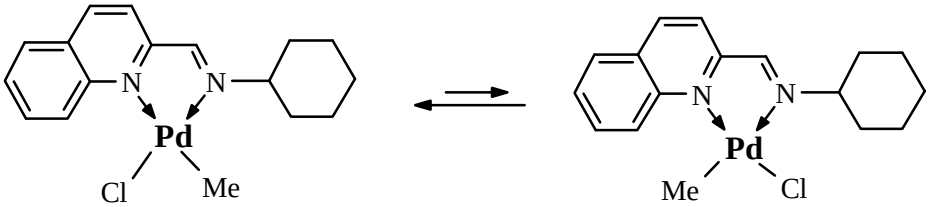


Abbildung 4.8: *Konfigurationsisomere von **Cl14f***

Dieses Auftreten von cis- und trans-Isomeren in Pyridin-Imin-Komplexen ist bekannt und wird durch die Balance zwischen elektronischen und sterischen Einflüssen des Imin-Substituenten erklärt [58].

4.2.1.3 Benzylkomplexe

N,N'-Palladium(II)-Monobenzylbromid-Komplexe werden in einer Oxidativen Addition analog der bereits geschilderten Synthese von N,N'-PdMeI-Komplexen dargestellt. $(dba)_2$Palladium(0) (dba = Dibenzylidenaceton) wird in Aceton mit dem jeweiligen Liganden und Benzylbromid umgesetzt. Die Reaktion läuft in wenigen Stunden ab; Nebenprodukte können nach Abdestillieren des Acetons durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Diese Monobenzylkomplexe sind luftstabil und werden als rote bis braune Feststoffe isoliert. P,N-Palladium(II)-benzylbromid-Komplexe sind ebenfalls auf diesem Weg darstellbar (siehe Kapitel 7.1.2.). Auch (2,2'-Bipyridin)-Palladium-Benzylbromid ist so zugänglich. In diesem Komplex ist noch Dibenzylidenaceton koordiniert (Kapitel 7.1.4, **Bn19**).

4.2.1.3.1 Struktur von $(14e)_2PdBr_2$

Wie bereits für N,N'-Palladium-Methylkomplexe gezeigt, zersetzen sich auch Benzylkomplexe in CH_2Cl_2-Lösung; so wurde bei der Kristallisation von [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr (**Bn14e**) der Komplex (Chinolin-2-carbaldimin-2,6-Diisopropylphenyl)$_2$PdBr$_2$, (**14e**)$_2$PdBr$_2$, isoliert (Abbildung 4.9).

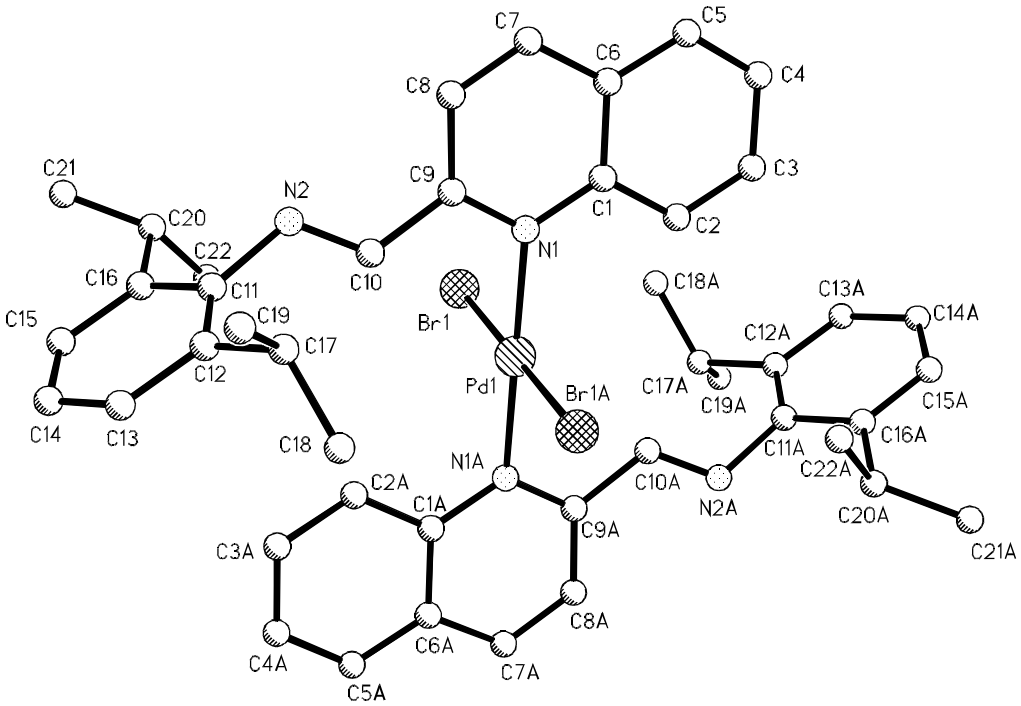


Abbildung 4.9: *Molekülstruktur von* ***(14e)***$_2$*PdBr*$_2$

Tabelle 4.3: *Molekülstrukturdaten für (**14e**)$_2$PdBr$_2$*

Pd-Br	2.414(1) Å	N(1)-Pd-N(1')	179.997(1)
Pd-N(1)	2.042(6) Å	N(1)-Pd-Br(1)	90.7(2)
		C(1)-N(1)-Pd	119.8(5)

Im Palladium-Dibromid-Komplex sind zwei Ligandmoleküle koordiniert. Das Metallzentrum ist annähernd quadratisch planar umgeben, die beiden Ligandmoleküle sind trans-ständig angeordnet. Der N,N'-Ligand ist über den Chinolin-Stickstoff gebunden. Dies hat thermodynamische Gründe: Das Imin hat einen stärkeren trans-Einfluß, und so bildet sich der Komplex, in dem zwei koordinierende Zentren trans zueinander angeordnet sind, die sich weniger labilisieren.

4.2.1.3.2 Reaktivität von N,N'-Palladium-Benzylkomplexen

Die Reaktivität von N,N'-Palladium-Benzylkomplexen wurde gegenüber CO (siehe unten) und Olefinen untersucht. Als Beispiel für die Olefininsertion wurde **Bn15e** mit 2-Norbornen umgesetzt. Diese Reaktion verläuft in wenigen Minuten, und es bildet sich in hohen Ausbeuten das Insertionsprodukt [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]Pd-($C_7H_{10}CH_2Ph$)Br **(BnN15e)**.

4.2.1.4 Acylkomplexe

CO insertiert in die Palladium-Alkylbindung der synthetisierten Komplexe. Die Reaktion verläuft innerhalb weniger Minuten vollständig ab und ist damit wesentlich schneller als bei P,N-Palladium-Alkylkomplexen (Kapitel 3). Zwei der N,N'-Acylkomplexe wurden präparativ dargestellt und als rote oder braune Feststoffe isoliert (**A14e**, **BnA14e**). Diese sind luft- und hydrolysestabil.

Zur Darstellung kationischer Acylkomplexe wurden die Palladium-Monoalkylhalogenide in Gegenwart des neutralen Donors Acetonitril unter CO-Atmosphäre (1 bar) mit NaBArF umgesetzt (Abbildung 4.10). Auch diese Reaktion verläuft in weniger als fünf Minuten; Synthesebeispiele sind im experimentellen Teil beschrieben.

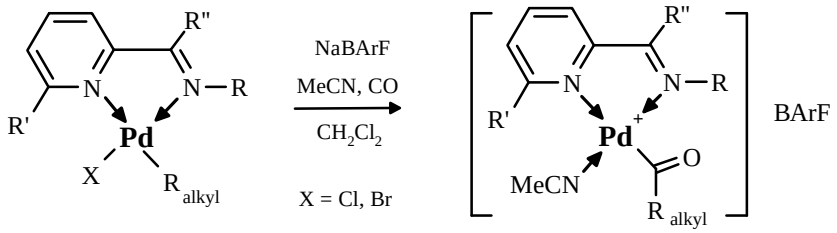


Abbildung 4.10: *Synthese der kationischen N,N'-Pd-Acylkomplexe*

Auch der Benzylkomplex mit 2,2'-Bipyridin als N,N-Liganden, (bpy)Pd(CH_2Ph)(dba)Br (**Bn19**), wurde mit CO umgesetzt. Das koordinierte dba wird bei der Umsetzung mit CO freigesetzt, und es bildet sich der Palladium-Benzoylkomplex **BnA19**. Die Benzylgruppe und das Bromidion können wie bei bekannten Palladium(IV)-Benzylkomplexen in axialer Position koordiniert sein [84]. Ein Strukturvorschlag für den Eduktkomplex und den Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 4.11 gegeben.

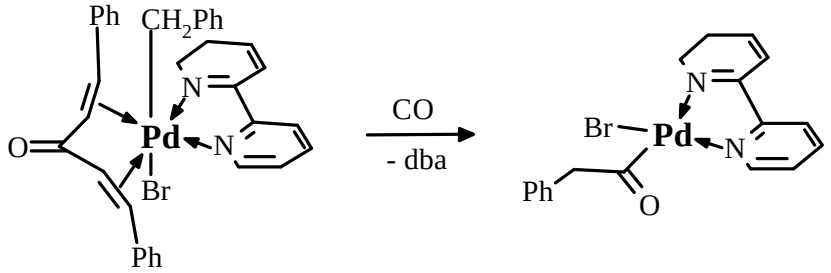


Abbildung 4.11: *Carbonylierung von (bpy)Pd(CH_2Ph)(dba)Br unter dba-Abspaltung*

4.2.1.4.1 N,N'-Palladium-Acylkomplexe durch Oxidative Addition

Das Fragment Palladium-($C(O)CH_2CH_2Ph$) entspricht dem katalytisch aktiven Teilchen in der Palladium-katalysierten CO/Styrol-Copolymerisation nach einer 1,2-Styrol- und einer CO-Insertion. Es wurde versucht, Einkristalle des Strukturtyps N,N'-Pd($C(O)CH_2CH_2Ph$)Cl zu erhalten. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen könnten dazu beitragen, mehr über die Struktur des katalytisch aktiven Teilchens zu lernen. Dazu wurden drei Acylkomplexe **AP13-15e** synthetisiert. Die Darstellung erfolgte durch Oxidative Addition von 3-Phenylpropionsäurechlorid an Pd(0) in Gegenwart des Liganden. Die Produkte sind in Lösung nicht stabil, es tritt eine Deinsertion von CO und Styrol auf.[4]

Das Fragment Palladium-($C(O)CHPhCH_3$) entspricht dem katalytisch aktiven Teilchen in der Palladium-katalysierten CO/Styrol-Copolymerisation nach einer 2,1-Styrol- und einer CO-Insertion. Es wurde versucht, das verzweigte Produkt N,N'-Pd($C(O)CHPhCH_3$)Cl darzustellen (Abbildung 4.12). 2-Phenylpropionsäurechlorid wurde mit $Pd(dba)_2$ in Gegenwart des Liganden **14e** umgesetzt. Bei dieser Reaktion wurde überraschenderweise nur das unverzweigte Produkt **AP14e** isoliert.

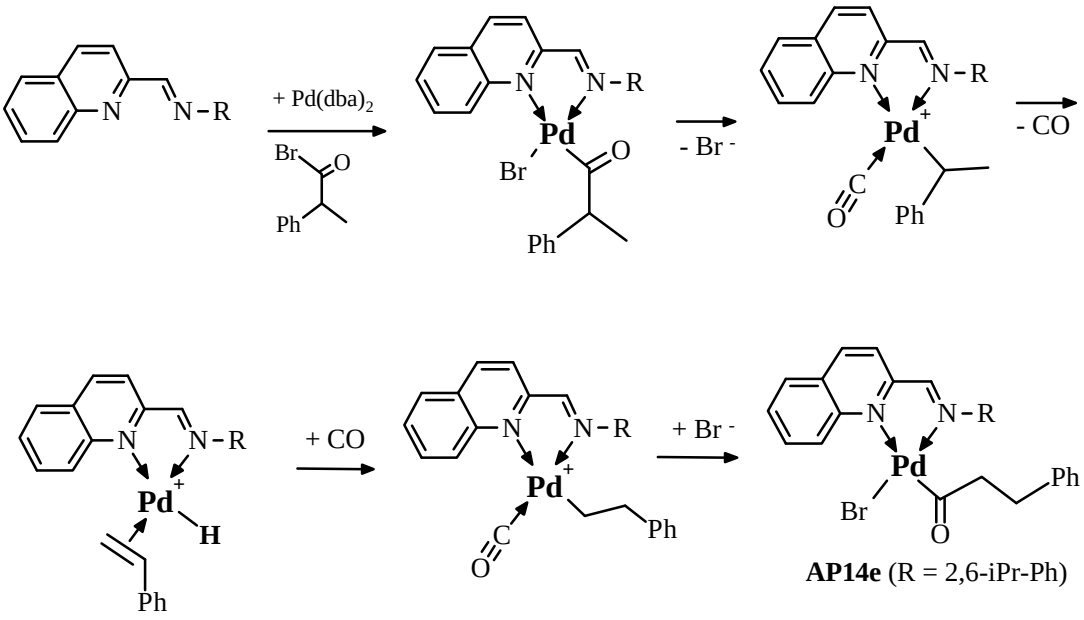


Abbildung 4.12: *Möglicher Mechanismus zur Reaktion von PhMeCHC(O)Cl, $Pd(dba)_2$, und Ligand **14e***

Die Bildung von **AP14e** kann nur über mehrere Deinsertions-Insertions-Schritte erfolgen. Ein Vorschlag zum Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 4.12 gegeben. Nach Oxidativer Addition von 2-Phenylpropionsäurechlorid an Palladium(0) und Bildung des Acylkomplexes erfolgt eine Deinsertion von CO unter Bildung von N,N'-Pd(CHMePh)$(CO)^+$. Dieser Komplex isomerisiert unter β-H Eliminierung zum π-Olefin-Hydrid-Komplex. Nach Reinsertion des Styrols in die Pd-Hydridbindung unter Bildung von N,N'-Pd(CH_2CH_2Ph)$(CO)^+$ kann wieder CO in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung insertieren, und es bildet sich das unverzweigte Produkt **AP14e**. Wenn alle Reaktionsschritte schnell sind, ist zu erwarten, daß im Verlauf der Reaktion kein verzweigtes Produkt beobachtet wird. Die Bildung des unverzweigten Produkts **AP14e** kann über den unterschiedlichen sterischen Einfluß der jeweiligen Acylgruppen erklärt werden.

4.2.1.4.2 Struktur des Acylkomplexes NA20e

Bei der Synthese des Komplexes [Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin]-PdC(O)Me$(NCMe)^+$(BArF) **NA20e** wurden Kristalle isoliert. Diese konnten für eine Molekülstrukturanalyse verwendet werden (Abbildung 4.13).

[4] Im ^1H NMR-Spektrum von **AP15e** wurde Styrol nachgewiesen (siehe experimenteller Teil).

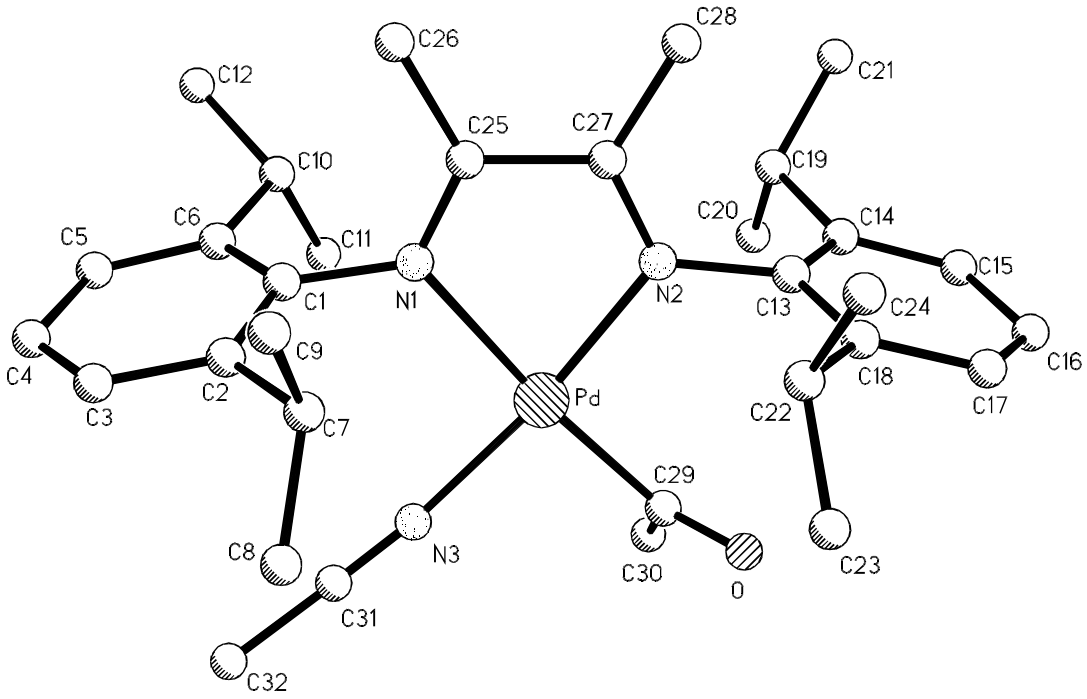


Abbildung 4.13: *Molekülstruktur von* ***NA20e***

Tabelle 4.4: *Molekülstrukturdaten von* ***NA20e***

Pd-C(29)	1.961(6) Å	N(1)-Pd-N(2)	76.6(2)
Pd-N(1)	2.156(4)	C(29)-Pd-N(3)	89.8(2)
		N(1)-Pd-N(3)	95.5(2)
Pd-N(2)	2.044(4)	N(2)-Pd-C(29)	98.1(2)
Pd-N(3)	2.010(5)	Pd-C(29)-O	121.1(5)
		Me-C(29)-O	121.5(6)

Das Metallzentrum hat eine annähernd quadratisch planare Umgebung. Der Metall-gebundene Acylkohlenstoff ist geringfügig aus der quadratisch-planaren Ebene herausgebogen. Der Bisimin-Ligand koordiniert bidental. Das N-C-C-N-Fragment ist näherungsweise planar, wobei die Phenyl-Substituenten des Imins orthogonal zur N-C-C-N-Ebene stehen. Die Me-CN-Achse des Acetonitrils ist geringfügig aus der quadratisch planaren Ebene abgeknickt. Mit 2.01 Å hat der Nitril-Stickstoff den kürzesten Stickstoff-Palladium-Abstand aller koordinierten Stickstoffatome in diesem Komplex. Die CO-Bindung der Acylgruppe weist aus der N-C-C-N-Ebene heraus. Diese Anordnung der Acylgruppe wird auch in anderen N,N-Palladium-Acylkomplexen beobachtet [58]. Der N(1)-Pd-N(2)-Winkel in **NA20e** ist mit 76° um circa ein Grad kleiner als der entsprechende Winkel in den bereits beschriebenen Chinolin-Imin-Palladium-Methylkomplexen (siehe **Cl14e**-**f**), und um circa 10 Grad kleiner als in den untersuchten C_3-verbrückten P,N-Palladiumsystemen.

4.2.2 Polymerisationen

4.2.2.1 Durchführung

Styrol wird durch N,N'-Palladium(II)-Monoacylkomplexe vom Typ [N,N'-Pd(C(O)R_{alkyl})-(NCMe)][BArF] (N,N' = bidentaler Distickstoff-Ligand; R_{alkyl} = Methyl, Benzyl; BArF = $(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B$) unter CO-Atmosphäre polymerisiert. Der Präkatalysator wird als Monomethylchlorid- oder Monobenzylbromid-Komplex eingesetzt. Die Aktivierung erfolgt in Dichlormethan mit NaBArF und Acetonitril in Anwesenheit von Kohlenmonoxid (Abbildung 4.10). Nach fünf Minuten wird das Lösungsmittel abdestilliert und durch CO-gesättigtes Styrol ersetzt. In den Polymerisationsversuchen hat der Katalysator eine Konzentration von 10^{-2} mol/L. Nach der entsprechenden Polymerisationszeit wird Triphenylphosphin (PPh_3) zur Lösung gegeben, um den Katalysator zu deaktivieren und um eine in Methanol lösliche Palladium(II)-Verbindung zu erhalten.[5] Von der Polymerisationslösung wird nach Abfiltrieren das gebildete Polymer durch Präzipitation in Methanol isoliert. Durch die PPh_3-Zugabe sind keine Palladium(0)-Reste im Polymer enthalten. Es wird ein farbloses bis ockernes Polymer isoliert. Mehrere Polymerisationsbeispiele sind im experimentellen Teil gegeben.

4.2.2.2 Polymeranalyse

4.2.2.2.1 ^{13}C NMR, GPC

Die Polymerisationsergebnisse sind in Abbildung 4.14 dreidimensional dargestellt. In der Diagramm-Grundfläche sind in der X-Achse die Iminsubstituenten und in der Y-Achse die Pyridinsubstituenten des jeweiligen Katalysators nach Größe geordnet aufgetragen. Als vertikale Z-Achse sind in den jeweiligen Diagrammen die Polymerisations- und Polymereigenschaften aufgetragen.

[5] Dipl.-Chem. Johannes Heinemann, FMF, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung.

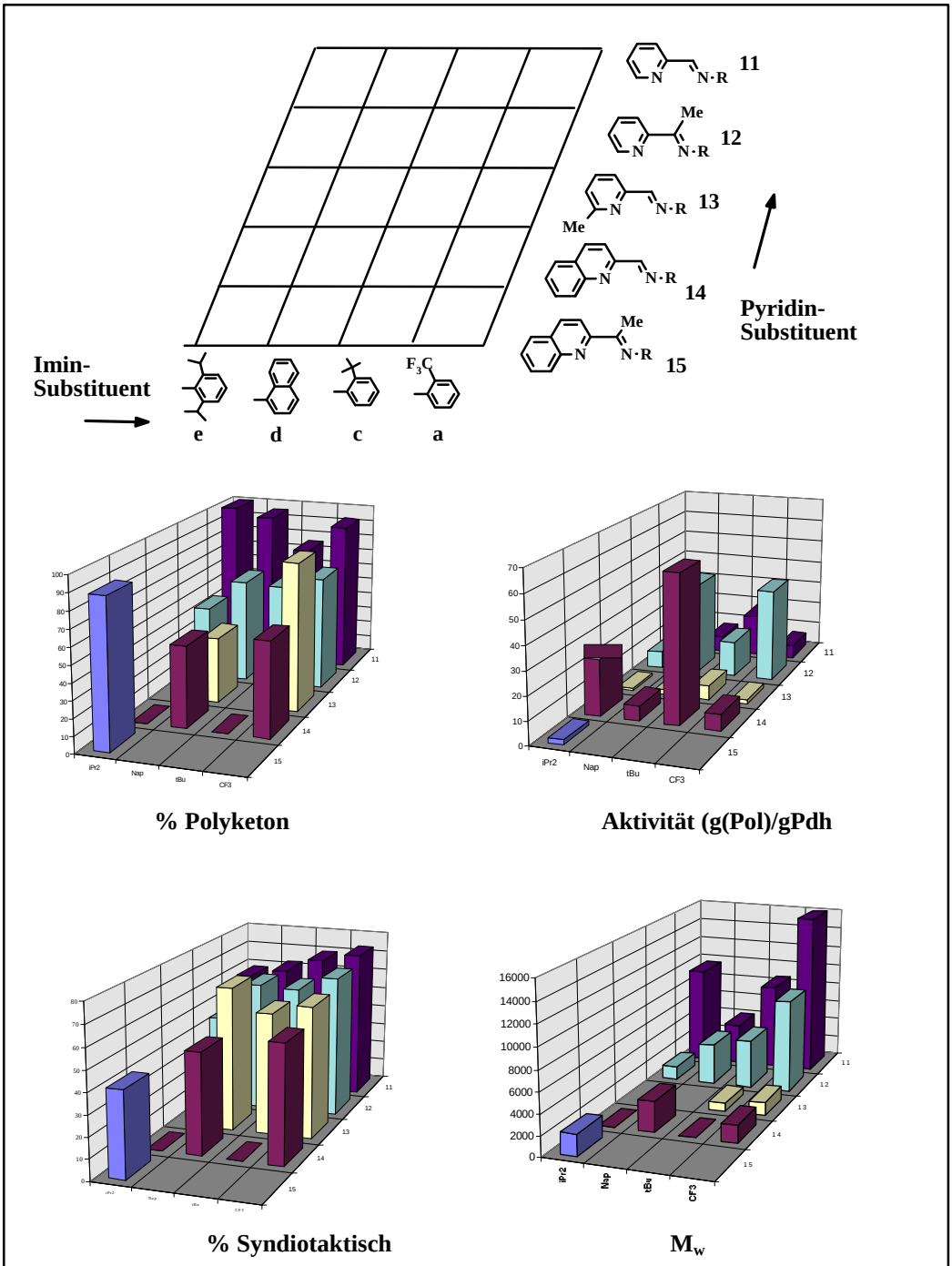


Abbildung 4.14: *Daten der mit **N11a-N15e** dargestellten Polymere*

Mit Ausnahme der Verbindungen **N14c** und **N14e** werden mit den verwendeten Katalysatoren Polymere erhalten, die Poly-*alt*-(Styrol-CO)- und Polystyrol-Anteile haben. Diese Polymere liegen in Gemischen vor. Dies konnte durch GPC-Messungen nachgewiesen werden. Für die Katalysatoren **N14c** und **N14e** wird reines Polystyrol erhalten. Das Verhältnis von Polyketon zu Polystyrol kann sich im Verlauf der Polymerisation

ändern. Für Katalysator **N13f** wurde ein mit der Zeit zunehmender Polyketon-Anteil beobachtet.[6] Die Aktivitäten der Katalysatoren liegen zwischen 2 und 62 g(Polymer)/g(Pd)h; hierbei ist keine große Abhängigkeit von den Ligandstrukturen festzustellen. Der Anteil an syndiotaktischem Poly-*alt*-(Styrol-CO)-Copolymer liegt zwischen 41 und 73 % und nimmt mit abnehmender Größe von Pyridin- und Iminsubstituenten zu. Die Molekulargewichte M_w liegen zwischen 800 und 17.000 g/mol; höhere Molekulargewichte werden mit kleinerem Pyridin- und Iminsubstituenten erzielt.

4.2.2.2.2 MALDI-TOF- und FAB-MS-Untersuchungen

Für das mit dem Katalysator **N13f** erhaltene Polymer wurde eine Endgruppenanalyse durchgeführt. Als Untersuchungsmethode wurde die MALDI-TOF-Technik gewählt, mit der Molekulargewichte bis 100.000 g/mol untersucht werden können. Im Gegensatz zu vielen anderen massenspektroskopischen Methoden treten keine Fragmentierungen auf; deshalb werden nur die Molekulargewichtssignale beobachtet [85]. Für Substanzgemische, die eine ähnliche Struktur aufweisen und so im Spektrometer ein ähnliches Flugverhalten zeigen, werden mit den gemessenen Intensitäten der Molekulargewichtssignale näherungsweise auch die Realverteilungen der Gemische erhalten. Im Fall von Polymeren, die aus einem Gemisch von Polymerketten unterschiedlicher Kettenlänge bestehen, kann so die Molmassenverteilung ermittelt werden. Diese Analyse ist für Polystyrol zur einer Standardmethode geworden [86]. Wichtig für eine erfolgreiche Messung ist die Cokristallisation des Polymers mit dem verwendeten Matrix-Träger. Im Fall der hier untersuchten Polyketone ist dies nur schwer zu erreichen. Deshalb werden diese Polymere auch mit Hilfe der FAB-Massenspektrometrie untersucht. Diese Methode hat den Nachteil, daß nicht nur die Molekulargewichtssignale zu beobachten sind, sondern auch Fragmentierungen auftauchen.

Mit dem Katalysator [6-Methylpyridin-2-(cyclohexyl)carbaldimin]PdMe(NCMe)(BArF) (**N13f**) wurden Polymere mit Molekulargewichten um 3000 g/mol erhalten. Die durch MALDI-Technik gemessene Polymerverteilung ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

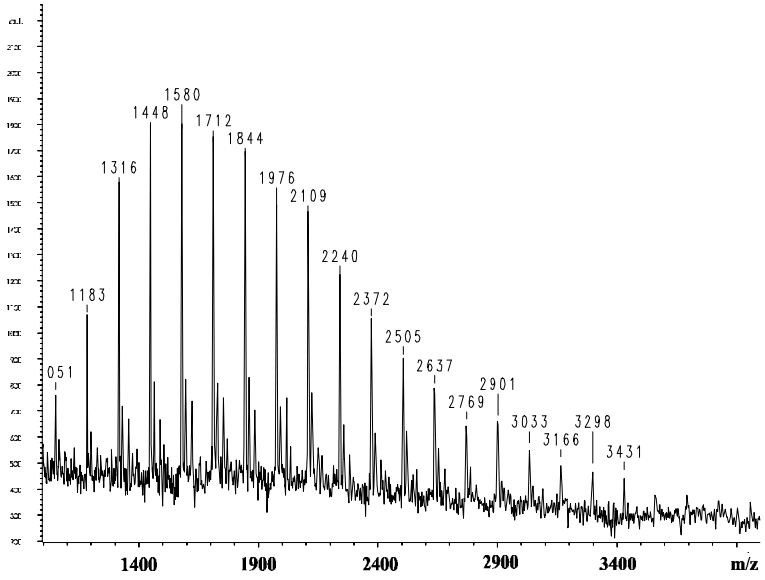


Abbildung 4.15: *MALDI-Spektrum des mit **N13f** erhaltenen Poly-alt(Styrol-CO) Copolymers*

[6] Im Verlauf der Polymerisation wurden in bestimmten Zeitabständen Aliquote entnommen, bei denen nach Aufarbeitung jeweils der Polyketon-Anteil durch Integration der ^{1}H NMR-Signale bestimmt wurde (siehe experimenteller Teil).

Durch statistische Auswertung der Signalintensitäten wurde ein M_n von 1900 g/mol (GPC-Messung: 3300), M_w 2600 g/mol (GPC: 3600) und eine Dispersität von 1.37 (GPC: 1.22) ermittelt.[7] Die Hauptsignale sind jeweils durch eine Masse von 132 g/mol verschieden. Diese Differenz ist jeweils einer Einheit Styrol-CO (M = 132 g/mol) zuzuordnen. Für die Hauptsignale werden Polymerstrukturen vom Typ $(CH_2CHPhCO)_n$ (n = 8 bis 27) vorgeschlagen. Neben den Hauptsignalen sind jeweils zwei weitere, kleine Signale zu erkennen, die sich um die Massen 16 und 42 g/mol vom Hauptsignal unterscheiden (Abbildung 4.18). Das in allen Messungen auftauchende +16er Signal ist wahrscheinlich auf eine Hydroxy-Endgruppe zurückzuführen, wobei das Polymer die Struktur $H\text{-}(CHPhCH_2CO)_n\text{-}OH$ (n = 8 bis 27) hat. Das +42er Signal ist einer Struktur $H\text{-}(CHPhCH_2CO)_n\text{-}C(O)CH_3$ zuzuordnen (Abbildung 4.18). Im Fall des Deuteromethylinitiators taucht statt der Acylendgruppe eine Deuteroacylgruppe ($M(CD_3O)$ = 46, Abbildung 4.16), beim Benzylinitiator eine Benzoyl- ($M(C_8H_7O)$ = 118) und im Fall des t-Bu-Benzylinitiators eine t-Bu-Benzoylgruppe ($M(C_{12}H_{15}O)$ = 175) auf.

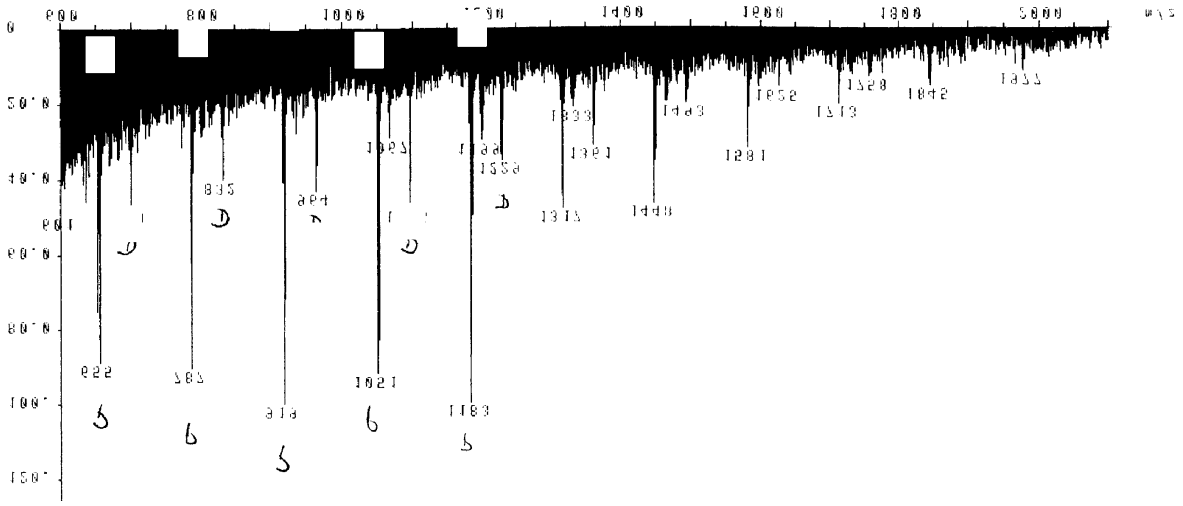


Abbildung 4.16: *MS-FAB des mit **Nd-13f** erhaltenen Polymers*

Die gleiche Beobachtung, daß das um +42 Masseneinheiten verschobene Signal vom Palladium-Alkylkomplex abhängig ist, wird bei einem para-tert-Butyl-Benzyl-Palladium-Initiator gemacht. Bei diesem Katalysator wird im FAB-Massenspektrum des Polymers anstelle des +42er Signals ein +162er Signal gefunden (Abbildung 4.17). Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß diese Nebensignale Polymerstrukturen zuzuordnen sind, die jeweils den Alkylrest des Katalysators als Endgruppe tragen.

[7] Die MALDI-Spektren wurden von Dipl.-Chem. Thomas Denzinger, Arbeitsgruppe von Professor Przybylski, Universität Konstanz, gemessen. Die GPC-Messungen wurden von Dipl.-Chem. Johannes Heinemann, Arbeitsgruppe von Professor Mülhaupt, FMF, Universität Freiburg, durchgeführt.

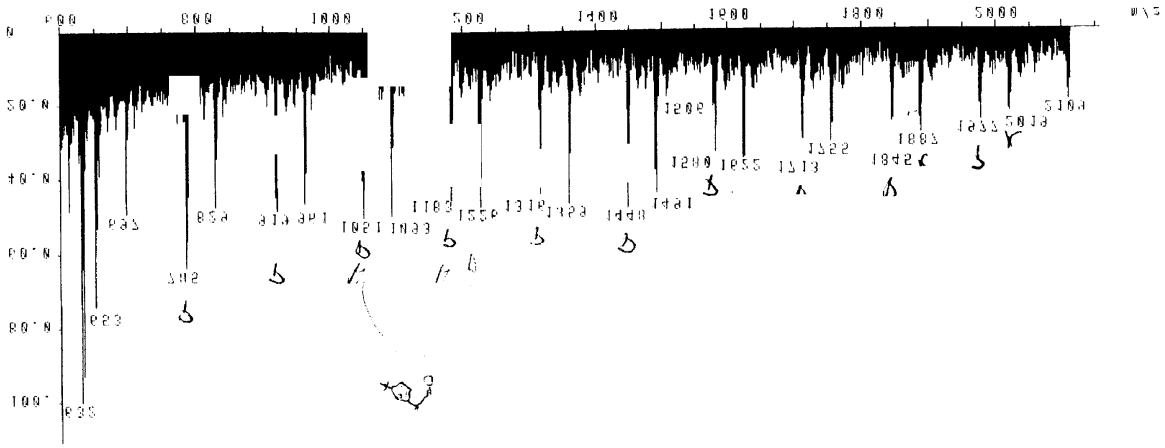


Abbildung 4.17: *MS-FAB des mit **t-Bu-Bn14e** erhaltenen Polymers*

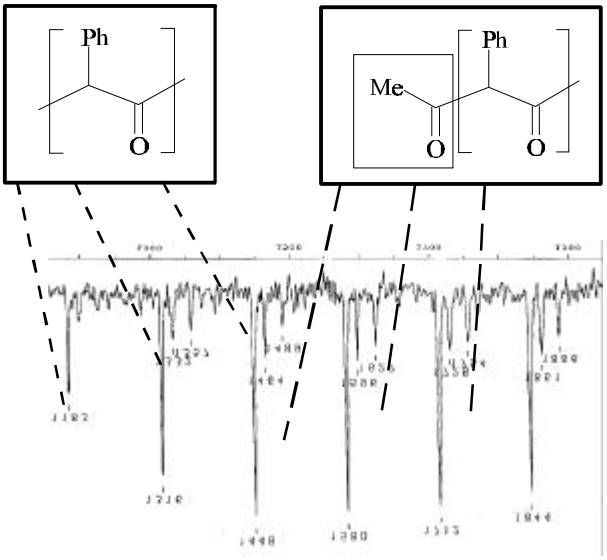


Abbildung 4.18: *Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des mit **N13f** erhaltenen Polymers, Zuordnung der jeweiligen (M^+)-Peaks*

Beim Methyl- und Deuteromethyl-Palladiumkomplex als Katalysator unterscheiden sich die gemessenen Polymermassen mit einer Acylendgruppe um eine Masseneinheit vom berechneten Wert (Pd-Methyl-Katalysator, gefunden +42, $M(C_2H_3O)$ = 43, Pd-CD_3-Katalysator, gefunden: +45, $M(C_2H_3O)$ = 46). Diese Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Genauigkeit der Messung circa ±1 beträgt. Damit ist es mit dieser Methode leider nicht möglich festzustellen, ob ein Kettenende eine gesättigte $PhCH_2$-CH_2- oder eine ungesättigte PhCH=CH-Endgruppe trägt.

Mit Hilfe der MALDI-TOF-Messungen läßt sich der Anteil der Methylgruppen des Katalysators abschätzen, die im Polymer eingebaut werden. In den Polymerisationen mit dem Katalysator **N13f** beträgt die Polymerausbeute 200 mg. Nach der Intensität des +42er Signals zum Hauptsignal (circa 27 %) entspricht dies 54 mg eines Polymers, in dem eine Methylendgruppe auftritt. Bei einem M_n von 1900 g/mol sind dies circa 0.029 mmol. Mit einer Katalysatormenge von 0.065 mmol sind somit 44 % Prozent der eingesetzten Methylgruppen im Polymer eingebaut worden. Zugleich wird deutlich, daß die Hauptmenge des Polymers durch Initiation eines Palladiumhydridkomplexes gebildet wird. Dieser Initiator entsteht nach β-Hydrideliminierung der letzt-insertierten Monomer-Einheit [24, 87].

4.3 Diskussion

4.3.1 Katalysatorsynthesen

Es wurden drei neue Synthesewege für L,L'-Palladium-Monoalkylhalogenidkomplexe entwickelt. Mit der „Eintopf"-Synthese von Methylchloridkomplexen wird die bisherige Route mit (COD)PdMeCl als Ausgangsverbindung vermieden und die Synthese vereinfacht. Die Transalkylierung der Palladium-Dichloridkomplexe mit (TMEDA)$PdMe_2$ verläuft in hohen Ausbeuten. Im Rahmen meiner Arbeit konnte ich in einem Vorversuch den Komplex [1-(1-Trimethylsiloxy-ethyl)-1,2,2'-trimethyl-ethylendiamin]$PdCl_2$*2NaCl (Abbildung 4.20) darstellen; hiermit ist gezeigt, daß diese funktionalisierten Liganden mit Palladium(II)-Verbindungen in definierte Komplexe überführt werden können.

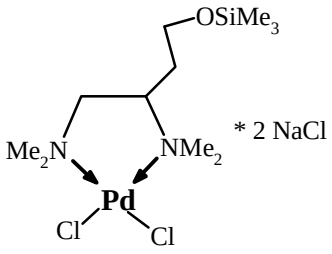


Abbildung 4.20: *[1-(1-Trimethylsiloxy-ethyl)-1,2,2'-trimethyl-ethylendiamin]PdCl$_2$*2NaCl*

Die Oxidative Addition von Alkylhalogeniden an einen Palladium(0)-Komplex in Gegenwart des Liganden wurde als eine dritte Methode zur Darstellung von N,N'-Palladium-Alkylkomplexen untersucht. Diese Synthese hat sich als die vielversprechendste Route erwiesen. Vor allem im Hinblick auf eine Variation der Alkylgruppen am Metallzentrum ist diese Synthese vorzuziehen.

4.3.2 Polymerisationen

Mit den Katalysatoren **N11a-15f** werden in Gegenwart von CO und Styrol Poly-*alt*-(CO-Styrol), Polystyrol und Gemische aus beiden Polymeren erhalten. Die beiden Polymerisationen werden durch zwei Katalysatorspezies induziert. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, daß beide Polymere im Verlauf der Polymerisation in unterschiedlichen Mengen gebildet werden. Das läßt vermuten, daß zwei katalytische Spezies unabhängig von einander Styrol polymerisieren. Dabei ist übrigens nicht geklärt, ob Polystyrol durch Palladiumkatalyse oder durch eine radikalische Polymerisation gebildet wird.[8] Folgendes spricht allerdings gegen letzteres: Es ist ungewöhnlich, daß die Katalysatoren **N14c** und **N14e** unter CO-Atmosphäre Styrol zum Homopolymer polymerisieren und daß die Anwesenheit von CO sogar essentiell für die Polystyrol-Bildung ist. CO wird aber nicht in das Polymer eingebaut. Für diesen Befund kann mit den vorliegenden Untersuchungen keine eindeutige Erklärung gegeben werden. Möglicherweise fungiert CO bei der Styrolpolymerisation als Coligand und stabilisiert den kationischen Komplex.

Die gefundenen Polymerisationsaktivitäten zeigen keinen offensichtlichen Trend mit der Struktur der verwendeten N,N'-Liganden. Die Aktivitäten liegen im Bereich der bereits bekannten Styrol-CO-Copolymerisationen mit N,N'-Palladium(II)-Alkylkomplexen [39, 88]. Der Trend in der Syndiotaktizität der erhaltenen Polymere - Abnahme des Anteils an syndiotaktischem Copolymer mit zunehmender Ligandgröße - kann durch einen schrittweisen Übergang vom Kettenend-Mechanismus zur Enantiomorphic-Site-Kontrolle durch den Katalysatorliganden erklärt werden: Perfekt syndiotaktisches Styrol-CO-Copolymer wird mit planaren Liganden erhalten. Die alternierende Copolymerisation von CO und Styrol führt mit einem (2,2'-Bipyridin)-Katalysator zu einer Syndiotaktizität von mehr als 95 % [87]. Die Taktizität wird durch den Palladium-gebundenen Polymerrest bestimmt. Der Verlauf der Polymerisation ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Nach Bildung eines Acylkomplexes insertiert das erste Styrolmolekül. Im nächsten Schritt insertiert CO, und es bildet sich ein Acylkomplex. Im folgenden Schritt koordiniert Styrol. Das π-koordinierte Olefin ordnet sich so an, daß der Phenylring geringe sterische Wechselwirkungen mit dem Kettenende zeigt. In Abbildung 4.4 weist der Phenylring nach unten. In der nachfolgenden 2,1-Insertion bildet sich ein Palladium-Alkylkomplex.

[8] M. Brookhart, persönliche Mitteilung.

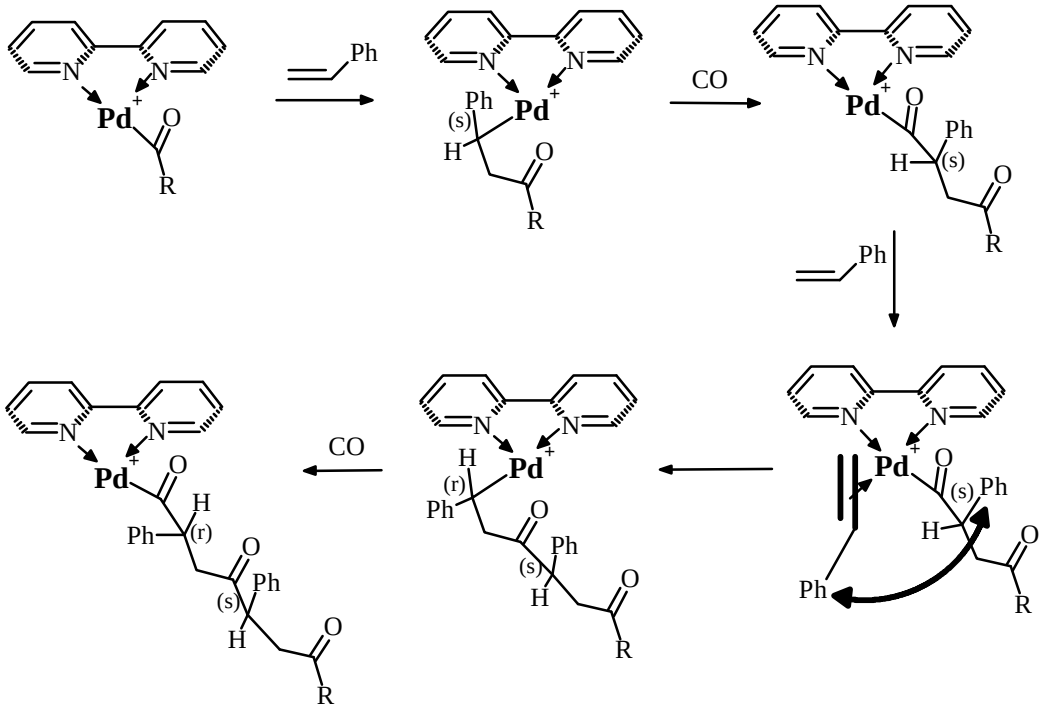


Abbildung 4.21: *Pd(II)-katalysierte Bildung von syndiotaktischem Poly-alt-(CO/Styrol)*

Die nächste Insertion von CO und Styrol verläuft entsprechend, wobei die dritte Styrol-Einheit am Palladium eine (s)-Konfiguration hat. Somit bildet sich ein syndiotaktisches Polymer: (s-r-s-...). Wird eine Taktizitätskontrolle durch den Katalysator angestrebt, so müssen andere Ligandsysteme eingesetzt werden. In Analogie zur Ziegler-Natta-Katalyse mit Metallocenen [89] wurden C_2-symmetrische, sterisch anspruchsvolle Liganden verwandt. Im Gegensatz zu planaren Liganden wird die Insertion von Styrol nun durch das Ligandgerüst mitgesteuert. Durch die sterische Wechselwirkung mit dem Liganden insertiert das Monomer so, daß die Abstoßung mit dem Ligandsubstituenten R' minimal ist [88]. Dies ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Nach der ersten Insertion liegt am phenylsubstituierten Kohlenstoff der Kette eine (r)-Konfiguration vor. Die nachfolgende Anordnung des nächsten, koordinierten Styrol-Monomers wird nun zusätzlich durch die Wechselwirkung mit dem Ligandsubstituenten R' bestimmt. Die Konfiguration am zweiten phenylsubstituierten Styrol-Kohlenstoff ist nun (r), beziehungsweise nach einer weiteren CO-Insertion (r). Es bildet sich im Laufe der alternierenden Styrol-CO Polymerisation ein isotaktisches (r-r-r)-Copolymer. Die Taktizität wird nicht mehr durch das Kettenende, sondern durch die Chiralität des Katalysators bestimmt [90].

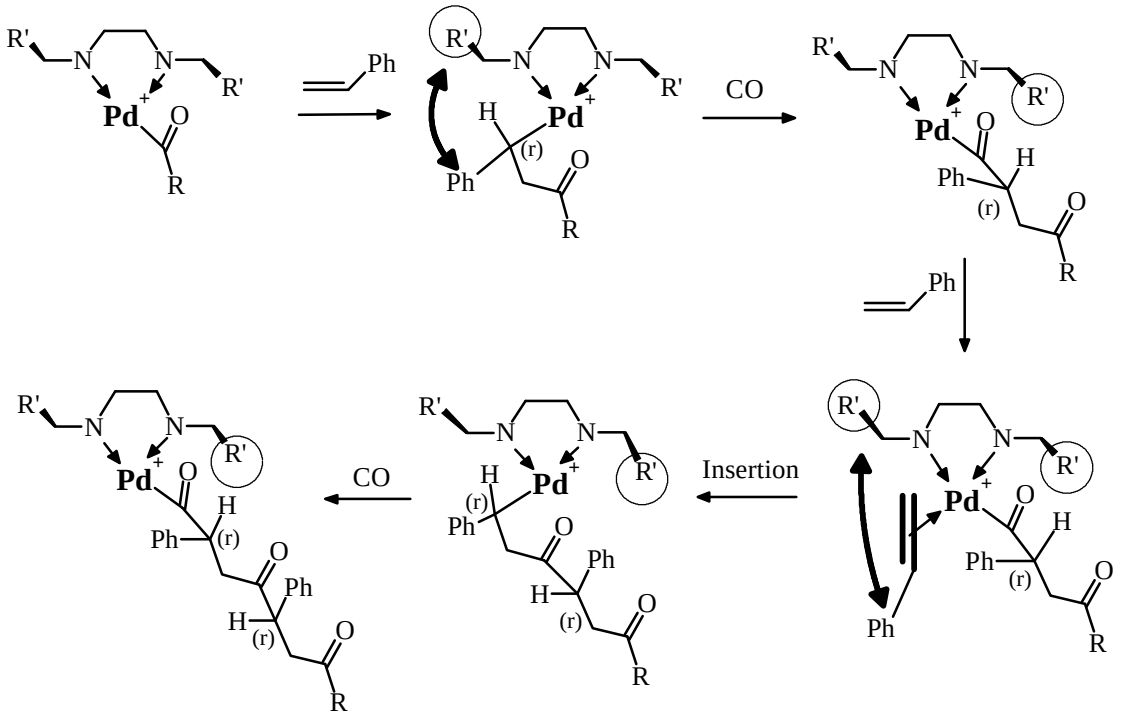


Abbildung 4.22: *Pd(II)-katalysierte Bildung von isotaktischem Poly-alt-(CO/Styrol)*

Wird vom symmetrischen (2,2'-Bipyridin)-System mit „chain end"-Polymerisation zu den von mir untersuchten Pyridin-Imin-Komplexen übergegangen, so sind zwei Effekte zu berücksichtigen, zum einen die Seitendifferenzierung durch zwei unterschiedliche Stickstoffdonoren und zum anderen die Änderungen durch eingeführte Substituenten. Die beiden möglichen Koordinationsstellen, die neben dem bidentalen Liganden am Metallzentrum vakant sind, haben aufgrund des unterschiedlichen trans-Einflusses der beiden Ligand-Stickstoffe unterschiedliche Eigenschaften. In Analogie zu den in Kapitel 3 diskutierten P,N-Systemen kann bei der Polymerisation ein Mechanismus auftreten, bei dem die beiden Palladium-gebundenen Spezies im aktiven Katalysator feste Positionen einnehmen: Der Acylrest trans gegenüber dem Imin und der Alkylrest trans gegenüber dem Pyridin-Stickstoff. Dies bedeutet, daß in Analogie zu den P,N-Systemen die Insertionsprodukte ohne eine zwischenzeitliche Isomerisierung weiterreagieren: Das CO-Insertionsprodukt reagiert nicht zum thermodynamisch stabilen Komplex ab, in dem die Acylgruppe cis zum Imin vorliegt, sondern wandert direkt auf das koordinierte Olefin (Abbildung 4.23). Ein solcher Mechanismus impliziert, daß das Olefin immer an der selben Seite, cis zum Imin, koordiniert und insertiert.

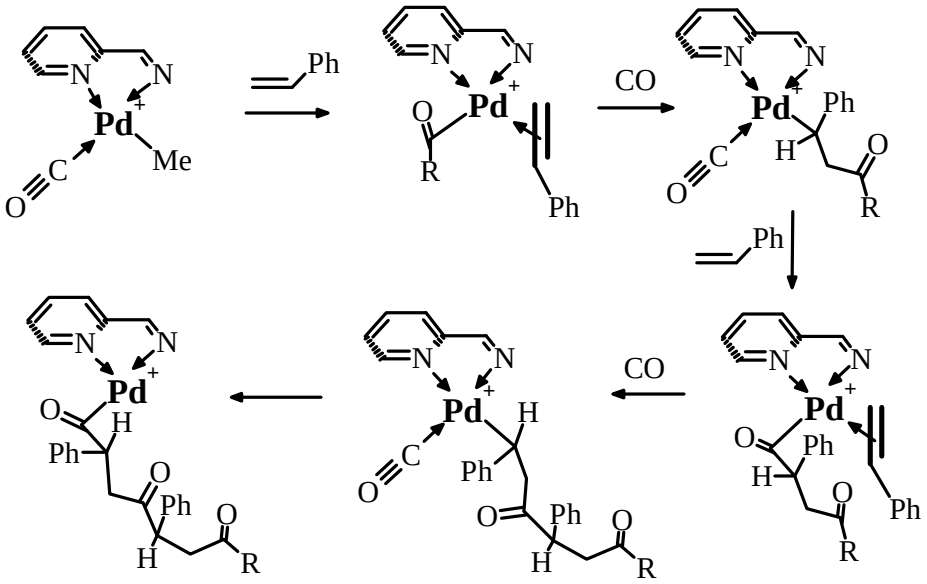


Abbildung 4.23: *Möglicher Mechanismus für die N,N'-Pd(II)-katalysierte Bildung von Poly-alt-(CO/Styrol)*

Somit ist zu erwarten, daß der Imin-Substituent einen großen Einfluß auf die Koordination des Olefins hat. Die Orientierung des koordinierten Olefins wird durch die Wechselwirkungen mit dem Imin-Liganden bestimmt. Je größer der Substituent ist, desto unbedeutender wird die Orientierung des Kettenendes; die „chain end"-Kontrolle nimmt ab. Dies führt zu einer Abnahme des Anteils syndiotaktischen Polymers mit zunehmender Größe des Imin-Substituenten. Im Fall eines großen unsymmetrischen Imin-Substituenten könnte dies zu isotaktischen Polymeren führen.

Noch offen ist die Frage, warum mit zunehmender Größe von Pyridin- und Iminsubstituenten das Molekulargewicht des Polymers abnimmt. Diese Fragestellung könnte ein Ausgangspunkt für interessante neue Untersuchungen sein.

5 Abschließende Bemerkungen

Bei der Untersuchung von Palladium-Alkylkomplexen mit nicht-C_2-symmetrischen Liganden auf ihre katalytischen Eigenschaften in der CO/α-Olefin-Copolymerisation wurde festgestellt, daß bei P,N-Palladiumkomplexen reaktive Intermediate gebildet werden, die die schwierige Olefin-Insertion begünstigen. In dieser Reaktion insertiert das Olefin von der Position aus, die trans zum Stickstoffdonor des P,N-Liganden liegt. Die relativen Verhältnisse der gebildeten Isomere sind vom Liganden abhängig. Für N,N'-Palladium-Alkylkatalysatoren wurde festgestellt, daß sich die Wahl der Ligandsubstituenten in der Copolymerisation auf die Taktizität der gebildeten Materialien auswirkt.

Diese beiden Ergebnisse, der Einfluß von L,L'-Liganden sowohl auf die Koordination der Monomere als auch auf die Insertion des Olefins, sind im Hinblick auf das Design künftiger Katalysatoren wichtig. Werden für Palladium-Katalysatoren nicht-C_2-symmetrische Liganden verwendet, so sind zahlreiche Variationen möglich. Die Liganden können beispielsweise Donoren mit stark unterschiedlichem trans-Effekt beinhalten. In diesem Fall ist die Olefin-Insertion aus dem energetisch hochliegenden Intermediat begünstigt. Zugleich ist die Aktivierungsenergie für die Bildung des reaktiven Intermediats auch erhöht. Werden L,L'-Liganden verwendet, die Donoren mit ähnlichem trans-Effekt haben, so ist die Treibkraft für die Olefin-Insertion in das reaktive Intermediat geringer. Dafür ist in diesen Systemen die Bildung des energetisch hochliegenden Intermediats vergleichsweise günstig.

L,L'-Liganden erstrecken sich demnach von Systemen mit ähnlichen bis zu solchem mit sehr unterschiedlichen Donoren. Bei der Wahl des jeweiligen Liganden für aktive L,L'-Palladiumkatalysatoren für die Synthese von Copolymeren mit nicht-statistischer Monomerverteilung sind somit vielfältige Möglichkeiten offen.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden eine Reihe von P,N-Liganden dargestellt. Die Liganden haben eine C_3-Brücke, wobei die Brücke Teil eines Aromaten ist. Am Phosphorzentrum wurden verschiedene Alkyl- und Arylsubstituenten eingeführt, das Stickstoffzentrum besteht aus einer substituierten Aminogruppe oder einem Pyridin-Stickstoff. Diese Liganden wurden zu Palladium(II)-Monomethylchlorid-Komplexen umgesetzt. Die Verbindungen wurden zu Triflat-Komplexen (Triflat = OSO_2CF_3) und zu kationischen P,N-$PdMe^+$(L)(BArF)-Komplexen (L = CO, NCMe, BArF = $(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B$) derivatisiert. Die erhaltenen P,N-Pd-Methylkomplexe wurden auf ihre Reaktivität gegenüber CO getestet. ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR- und IR-spektroskopische Methoden wurden für die Charakterisierung eingesetzt. Die relativen CO-Insertionsraten der Alkylkomplexe wurden bestimmt. Des weiteren wurden die Reaktivitäten der Palladium-Acylkomplexe gegenüber 2-Norbornen getestet. Beide Monomere insertieren langsam in die Palladium-Kohlenstoffbindung. Für die Reaktionen der Alkylkomplexe mit Gemischen von 2-Norbornen und CO wurden hohe Geschwindigkeiten beobachtet. Die gewonnenen Ergebnisse wurden im Rahmen eines allgemeinen Modells interpretiert. Die unterschiedlichen Reaktivitäten werden über das Auftreten reaktiver Intermediate erklärt, die schnellere Insertionsreaktionen ermöglichen als ihre thermodynamisch stabilen Isomere. Nach den gewonnenen Erkenntnissen läßt sich feststellen, daß P,N-Liganden für die Palladium(II)-katalysierte Copolymerisation von CO und α-Olefinen prinzipiell zu hohen Insertionsraten und damit zu hohen Katalysatoraktivitäten führen können.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden neue, zweizähnige C_2-verbrückte Pyridin-Imin-Liganden dargestellt. Sowohl der Pyridin- als auch der Imin-Substituent wurden systematisch variiert. Diese Liganden wurden zu N,N'-Palladium-Alkylkomplexen umgesetzt. Dazu wurden neben literaturbekannten Umsetzungen neue Synthesen entwickelt. N,N'-Palladium-Alkylkomplexe wurden zum einen durch eine „Eintopf"-Synthese des N,N'-$PdCl_2$-Komplexes mit anschließender Monoalkylierung dargestellt, zum anderen durch eine Transalkylierung aus dem N,N'-$PdCl_2$-Komplex und (TMEDA)$PdMe_2$, sowie durch eine Oxidative Addition von Alkylhalogeniden an Pd(0) in Gegenwart des N,N'-Liganden. Diese Synthesen erlauben mit hoher Ausbeute eine einfache Darstellung der Palladium-Alkylkomplexe. Die so synthetisierten Komplexe wurden zu kationischen Komplexen des Typs [N,N'-PdMe(NCMe)$^+$(BArF)] derivatisiert und unter CO-Atmosphäre (1 bar) in reinem Styrol auf ihre Polymerisationsaktivität getestet. Die erhaltenen Polymere wurden mit ^{13}C-NMR-spektroskopischen Methoden, Gelpermeations-Chromatographie und MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Je nach Katalysator wurden unterschiedliche Anteile von Poly-alt-(CO-Styrol)-Copolymeren, Polystyrol und Gemischen aus beiden Polymeren gefunden. Die Produktivitäten liegen zwischen 6 und 20 g Polymer/g(Pd)h, die Molekulargewichte zwischen 2000 und 18.000 g/mol. Der Anteil des syndiotaktischen Polymers variiert zwischen 0 und 78 %. Die Molekulargewichte und die Syndiotaktizitäten nehmen mit zunehmender Größe des Liganden ab.

7 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dabei wurde mit der Schlenk-Technik, an der Vakuum-Apparatur oder in der Glovebox gearbeitet. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet (Diethylether und THF über Natrium/Benzophenon, Pentan über Natrium/Kalium-Legierung, Toluol über Natrium und Dichlormethan über Calciumhydrid) und vor dem Gebrauch destilliert. Aceton wurde über Molekularsieb A4 getrocknet. Silbertriflat wurde durch Diffusion von Pentan auf eine konzentrierte Toluol-Lösung umkristallisiert. Kohlenmonoxid (99.998 % Reinheit) wurde von Messer-Griesheim bezogen und über Silicagel getrocknet. Styrol wurde über CaH_2 getrocknet und destilliert. PPhMeCl [91], PCy_2Cl [92], 8-Brommethylenchinolin [46], $NaPPh_2$ [47], o-Lithio-N,N-dimethylbenzylamin [45], o-Lithiomethylen-N,N-Dimethylanilin [93], 1-Dimethylamino-8-lithionaphthalin [94], o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin [41], o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin [42], o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin [43], (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl [15], NaBArF ($Na[(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4B]$) [95], Chinolin-2-carbaldehyd [96], 2-Acetylchinolin [97], (TMEDA)$PdMe_2$ [98], $Pd(dba)_2$ [99], Pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin [81], Pyridin-2-(cyclohexyl)carbaldimin [100], Pyridin-2-(2-trifluormethylphenyl)methyl-carbaldimin [101], 6-Methyl-Pyridin-2-(cyclohexyl)-carbaldimin [102], Chinolin-2-(Naphthyl)carbaldimin [103] und Chinolin-2-(cyclohexyl)-carbaldimin [104] wurden nach Literaturangaben dargestellt. 2-Acetylpyridin, 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd, Pyridin-2-carbaldehyd, 2-Trifluormethylanilin, 2-Isopropylanilin, 2-t-Butylanilin, 1-Naphthylamin, 2,6-Diisopropylanilin und Cyclohexylamin wurden über die Aldrich GmbH bezogen.

IR-Spektren wurden auf einem Mattson Galaxy Spektrometer in Nujol zwischen KBr-Preßlingen aufgenommen. NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AC250, WM250, DRX Avance 600, Jeol FX-90Q und einem JNM GX400 Spektrometer aufgenommen. Chemische Verschiebungen werden in ppm angegeben und sind auf $CDCl_3$ = 7.24 ppm, CD_2Cl_2 = 5.27 ppm und C_6D_6 = 7.16 ppm für ^1H NMR Spektren und für ^{13}C NMR Spektren auf $CDCl_3$ = 77 ppm, CD_2Cl_2 = 60 ppm und C_6D_6 = 128 ppm geeicht. ^{31}P NMR Verschiebungen sind auf Phosphorsäure (0 ppm) geeicht. Massenspektren sind auf einem FINIGAN MAT 312 Spektrometer, MS-FAB-Spektren auf einem FINIGAN MAT 312 / AMD 5000 Spektrometer und MALDI-TOF-Spektren auf einem Bruker BIFLEX Spektrometer aufgenommen. Elementaranalysen wurden in der CHN-Mikroanalyse von Frau Burckhardt-Boer an der Universität Konstanz ausgeführt.

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) -Messungen erfolgten mit einem Knauer Mikrogelset A 14. Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. Johannes Heinemann in der Arbeitsgruppe von Professor Mülhaupt, FMF, Universität Freiburg, durchgeführt. Bei 135 °C wurden 500 µl einer ca. 0.04 wt.-%-igen Lösung der Polymerprobe in 1,2,4-Trichlorbenzol (6 mg auf 10 ml 1,2,4-Trichlorbenzol) bei einem Fluß von 1.0 ml/min mit Hilfe mehrerer Trennsäulen (Vorsäule Shodex GPC AT-800P, lineare Säule Shodex GPC AT-80 M/S 3x und eine hochmolekulare Säule Shodex GPC AT-807 S 1x) analysiert. Dazu wurde ein Infrarot-Detektor mit λ = 3.5 µm benutzt. Die Eichung wurde mit einem Polyethylen-Standard durchgeführt.

7.1 Insertionsreaktionen an P,N-Palladium-Alkyl- und Acylkomplexen

7.1.1 Ligandsynthesen

L1a. o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin [41], CAS-Registry Nummer (RN) 53881-33-7; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -14.57 ppm (s).

L1b. o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin [42], RN 175723-83-8; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -17.32 ppm (s).

L1c. o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin

Eine Lösung von PPhMeCl, 0.31 g (1.96 mmol), in 20 mL THF wird zu o-Lithio-N,N-Dimethylbenzylamin, 0.276 g (1.96 mmol), gegeben. Die braune Lösung wird nach einigen Minuten gelb. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL Pentan verrührt, nach einigen Minuten wiederum das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 30 mL Ether extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein farbloses Öl erhalten, 0.29 g (1.08 mmol), Ausbeute: 55 % der Theorie. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.53 (d, $J_{H,P}$ = 4.3 Hz, 3H, P-Me), δ = 2.14 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.42 (dd, $J_{H,P}$ = 2.9 Hz, $J_{H,H}$ = 13.1 Hz, 1H, N-CH_2), δ

= 3.74 (dd, $J_{H,P}$ = 2.9 Hz, $J_{H,H}$ = 13.1 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.2 - 7.45 (m, 9H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -37.66 ppm (s). An der Luft bildet sich das Phosphinoxid: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -44.77 und -46.08 ppm (s).

L2a. o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin [43], RN 75637-65-9; $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -8.77 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3379 (m), 3147 (m), 3055 (m), 2787 (m), 2731 (m), 2675 (m), 2615 (m), 1959 (w), 1902 (w), 1881 (w), 1837 (w), 1812 (w), 1759 (w), 1667 (w), 1589 (m), 1493 (s), 1379 (s), 1365 (m), 1277 (m), 1211 (m), 1190 (m), 1159 (s), 1123 (s), 1096 (s), 1072 (m), 1046 (s), 1028 (s), 1005 (m), 974 (m), 949 (s), 921 (m), 895 (w), 864 (w), 842 (m), 762 (s), 740 (s), 725 (s), 695 (s), 668 (w), 620 (m).

L2b. o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin
24 mL n-BuLi in Hexan (15 %ige Lösung, 0.38 mol) werden in einem Schlenkgefäß mit 6 mL TMEDA (0.04 mol) 5 min gerührt. Anschließend wird o-Toluidin, 48 mL (0.03 mol), hinzugegeben und 3h unter Rückfluß gerührt. Die erhaltene gelbe Suspension wird bei -60°C mit 7.66 g Cy_2PCl (0.033 mol) versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden langsam 50 mL H_2O hinzugegeben (exotherme Reaktion), wobei sich eine gelbe organische Phase separiert, die abgetrennt wird. Die wässrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, und nach Filtrieren wird der Ether abdestilliert. Es wird ein schwach gelber, ölig-kristalliner Feststoff isoliert, 6 g (18 mmol). Ausbeute 55 % der Theorie. ^1H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 2.87 (d, $J_{H,P}$ = 2.4 Hz, CH_2), δ = 2.65 (s, NMe_2), δ = 6.91 - 7.25 (m, 3H, aryl), δ = 7.40 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1H, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.15 (d, $J_{C,P}$ = 18.6 Hz, Cy), δ = 26.48 (s, Cy), δ = 27.22 (d, $J_{C,P}$ = 3.9 Hz, Cy), δ = 27.37 (d, $J_{C,P}$ = 5.5 Hz, Cy), δ = 29.21 (d, $J_{C,P}$ = 9.7 Hz, Cy), δ = 29.66 (d, $J_{C,P}$ = 12.9 Hz, Cy), δ = 33.63 (d, $J_{C,P}$ = 14.7 Hz, P-*C*H_2), δ = 44.98 (s, N*Me*$_2$), δ = 119.30 (s, aryl), δ = 123.15 (s, aryl), δ = 125.91 (d, $J_{C,P}$ = 1.8 Hz, aryl), δ = 130.91 (d, $J_{C,P}$ = 12.7 Hz, aryl), δ = 135.35 (d, $J_{C,P}$ = 8.8 Hz, aryl), δ = 152.57 (d, $J_{C,P}$ = 2.9 Hz, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.94 (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3405 (m), 3183 (m), 3066 (m), 2668 (m), 2616 (m), 1896 (w), 1687 (w), 1596 (m), 1578 (w), 1493 (s), 1412 (m), 1344 (m), 1309 (s), 1271 (m), 1218 (m), 1188 (m), 1181 (m), 1157 (m), 1142 (m), 1116 (m), 1097 (m), 1082 (m), 1049 (s), 1035 (m), 1003 (m), 948 (s), 920 (w), 890 (w), 852 (m), 828 (m), 828 (m), 811 (w), 760 (s), 742 (m), 725 (m), 682 (w), 670 (w), 561 (s). Elementaranalyse für $C_{21}H_{34}NP$ (331.47): C, 76.09; H, 10.34; N, 4.22. Gefunden: C, 75.81; H, 10.61; N, 4.42.

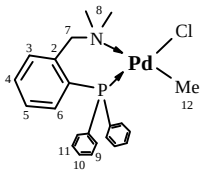
L3. 8-Diphenylphosphinomethylen-chinolin
Zu 1.04 g Natrium (45 mmol) in 130 mL Ammoniak im 500 mL 3-Halskolben mit Trockeneiskühler werden bei -40°C 5.9 g Triphenylphosphin (22.5 mmol) portionsweise zugegeben. Nach 1/2h liegt eine orangene Suspension vor, zu der 5 g 8-Brommethylenchinolin (22.5 mmol) portionsweise zugegeben werden. Nach 12h Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur werden zum braunen Rückstand 150 mL H_20 (entgast) gegeben und die entstandene Suspension dreimal mit 100 mL Essigsäureethylester (entgast) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, die gelbe Lösung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 150 mL EtOH aufgenommen, und nach Kristallisation bei -30°C werden gelbe Kristalle isoliert, 3.0 g (9.2 mmol), Ausbeute 41 % der Theorie. FAB-MS: 327 (M^+). ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.11 (s, P-CH_2), δ = 7.15 - 7.6 (m, 13H, aryl), δ = 7.73 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, aryl), δ = 8.04 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, aryl), δ = 8.87 ppm (d, $J_{H,H}$ = 3.1 Hz, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.58 (dt, $J_{C,P}$ = 15 Hz, $J_{C,H}$ = 132 Hz, P-*C*H_2), δ = 120.90 (s, aryl), δ = 125.98 (d, $J_{C,P}$ = 24.7 Hz, aryl), δ = 128.2 (d, $J_{C,P}$ = 42.7 Hz, aryl), δ = 128.31 (d, $J_{C,P}$ = 26 Hz, aryl), δ = 129.66 (d, $J_{C,P}$ = 9 Hz, aryl), δ = 131.08 (s, aryl), δ = 131.24 (s, aryl), δ = 133.08 (d, $J_{C,P}$ = 18.7 Hz, aryl), δ = 136.16 (s, aryl), δ = 136.42 (d, $J_{C,P}$ = 3.15 Hz, aryl), δ = 138.19 (d, $J_{C,P}$ = 15.7 Hz, aryl), δ = 146.61 (d, $J_{C,P}$ = 2.4 Hz, aryl), δ = 149.29 ppm (s, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = -9.9 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3172 (m), 3111 (m), 2726 (m), 2678 (m), 2597 (m), 1867 (w), 1799 (w), 1654 (w), 1617 (w), 1594 (w), 1571 (m), 1542 (w), 1406 (s), 1328 (m), 1318 (m), 1305 (m), 1240 (w), 1182 (m), 1170 (m), 1120 (m), 1098 (m), 1070 (m), 1040 (m), 1027 (m), 1023 (m), 999 (m), 985 (m), 974 (m), 916 (w), 906 (w), 879 (m), 849 (w), 841 (m), 829 (s), 796 (s), 762 (s), 743 (s), 736 (s), 724 (s), 714 (m), 692 (s), 668 (m), 617 (m), 584 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{18}NP$ (327.36): C, 80.72; H, 5.54; N, 4.28. Gefunden: C, 80.55; H, 5.66; N, 4.48. In Gegenwart von Sauerstoff tritt Oxidation zum Phosphinoxid ein: ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.52 (d, $J_{H,P}$ = 14.1 Hz, P(=O)CH_2).

L4b. 8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin

1.296 g (5.04 mmol) 8-Lithio-1-Dimethylamino-naphthalin-Etherat werden in 50 mL THF zu einer braunen Lösung verrührt und bei Raumtemperatur mit 1.17 g (5.04 mmol) Dicyclohexylphosphinchlorid versetzt. Die Lösung wird gelb. Nach 48h Rühren wird das Lösungsmittel von der dunkelbraunen Lösung abdestilliert, der Rückstand in 50 mL Ether aufgenommen und die Suspension filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird dreimal mit 20 mL Pentan gewaschen und ein hellgelber Feststoff isoliert, 0.82 g (2.2 mmol). Ausbeute: 44 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz), $CDCl_3$): δ = 1.1 - 1.3 (m, 10H, Cy-H10/12/13/14), δ = 1.63 (m, 2H, Cy-H12), δ = 1.69 (m, 6H, Cy-H11), δ = 1.79 (m, 2H, Cy-H9), δ = 1.88 (m, 2H, Cy-H10), δ = 2.68 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.28 (d, $J_{H,H}$ = 0.9 Hz, 1H, aryl-H7), δ = 7.37 (m, 2H, aryl-H3/6), δ = 7.56 (m, 2H, aryl-H4/5), δ = 7.73 (d, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl-H2). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 26.65 (t, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy-C12), δ = 27.54 (dt, $J_{C,P}$ = 11 Hz, $J_{C,H}$ = 128 Hz, Cy-C13), δ = 27.6 (d, $J_{C,P}$ = 12 Hz, $J_{C,H}$ = 128 Hz, Cy-C11), δ = 28.46 (dt, $J_{C,P}$ = 12 Hz, $J_{C,H}$ = 128 Hz, Cy-C14), δ = 31.31 (dt, $J_{C,P}$ = 20 Hz, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy-C10), δ = 35.29 (dd, $J_{C,P}$ = 20 Hz, $J_{C,H}$ = 130 Hz, Cy-C9), δ = 46.34 (dq, $J_{C,P}$ = 10 Hz, $J_{C,H}$ = 135 Hz, NMe_2), δ = 117.96 (dd, $J_{C,H}$ = 157 Hz, $J_{C,C}$ = 8.7 Hz, aryl-C7), δ = 124.45 (t, $J_{C,H}$ = 160 Hz, aryl-C3), δ = 125.11 (t, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C6), δ = 125.44 (t, $J_{C,H}$ = 159 Hz, aryl-C4/5), δ = 128.75 (t, $J_{C,H}$ = 162 Hz, aryl-C2), δ = 130.56 (dt, $J_{C,H}$ = 158 Hz, $J_{C,C}$ = 7 Hz, aryl-C4/5), δ = 131.94 (d, $J_{C,P}$ = 12 Hz, aryl), δ = 134.73 (d, $J_{C,P}$ = 37 Hz, aryl), δ = 136.11 (s, aryl), δ = 152.42 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.58 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3169 (m), 2854 (s), 2723 (w), 2665 (m), 1938 (w), 1879 (w), 1811 (w), 1729 (w), 1663 (w), 1597 (w), 1567 (m), 1327 (w), 1302 (m), 1268 (m), 1190 (m), 1170 (s), 1113 (m), 1080 (m), 1030 (m), 998 (m), 975 (w), 966 (w), 951 (m), 920 (w), 914 (w), 885 (w), 871 (w), 849 (w), 828 (w), 808 (w), 772 (s), 757 (m), 738 (s), 723 (s), 704 (m), 696 (m), 673 (w), 665 (m), 601 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{34}NP$ (367.51): C, 78.43; H, 9.32; N, 3.81. Gefunden: C, 78.68; H, 9.15; N, 3.52.

7.1.2 Monoalkylkomplexe

7.1.2.1 Synthesen der Halogenidkomplexe Cl1a-4b



Cl1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl

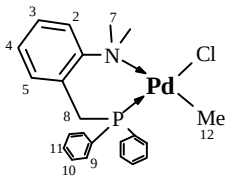
0.18 g o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin (0.56 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid gelöst und mit 0.15 g Pd(COD)MeCl (0.56 mmol) versetzt. Nach 1h wird das Lösungsmittel von der schwachgelben Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein farbloser Feststoff isoliert, 0.17 g (0.36 mmol), 64 % Ausbeute. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.58 (d, $J_{H,P}$ = 3.4 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.59 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.12 (s, br, 2H, CH_2), δ = 6.86 (ps.t, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H, aryl-H6), δ = 7.19 (dd, $J_{H,H}$ = 7.3 / 4.1 Hz, 1H, aryl-H3), δ = 7.30 (ps.t, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl-H5), δ = 7.40 (m, 1H, aryl-H4), δ = 7.4 - 7.5 ppm (m, 10H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.60 (d, $J_{C,P}$ = 2.2 Hz, Pd-Me), δ = 48.7 (s, NMe_2), δ = 66.74 (d, $J_{C,P}$ = 9.7 Hz, N-CH_2), δ = 128.3 (d, $J_{C,P}$ = 52 Hz, aryl), δ = 128.85 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz, C4), δ = 129.24 (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz, C5), δ = 129.84 (s, aryl); δ = 129.95 (s, aryl), δ = 131.13 (d, $J_{C,P}$ = 33 Hz, aryl), δ = 132.75 (s, aryl), δ = 132.85 (s, aryl), δ = 134.32 (s, aryl), δ = 139.86 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.5 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3107 (w), 3048 (w), 3036 (w), 1187 (s), 1179 (s), 1170 (m), 1162 (m), 1127 (s), 1100 (w), 1072 (s), 1026 (m), 996 (s), 986 (m), 967 (s), 889 (s), 843 (m), 759 (w), 754 (w), 732 (w), 713 (m), 699 (w), 693 (w), 682 (m), 541 (w), 523 (w), 516 (w), 495 (w), 457 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{25}ClNPPd$ (476.28): C, 55.48; H, 5.29; N, 2.94. Gefunden: C, 55.65; H, 5.42; N, 2.96.

Cl1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl

0.87 g o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin (2.63 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid mit 0.52 g Pd(COD)MeCl (1.94 mmol) versetzt, nach 2h wird das Lösungsmittel von der schwachgelben Lösung abdestilliert, der Rückstand fünfmal mit 30 mL Ether gewaschen und ein farbloser Feststoff isoliert, 0.74 g (1.55 mmol), 78 % Ausbeute. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.73 (d, $J_{H,P}$ = 2.9 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.0 - 2.5 (m, 22H, Cy), δ = 2.47 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.85 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.17 (m, 1H, aryl), δ = 7.4 (m, 2H, aryl), δ = 7.64 ppm (m, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz): δ = 30.9 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3062 (w), 3004 (w), 2776 (w), 2653 (w), 1460 (s), 1451 (s), 1440 (s), 1400 (s), 1378 (s), 1347 (m), 1331 (m), 1313 (m), 1302 (m), 1269 (m), 1240 (w), 1204 (m), 1282 (m), 1160 (m), 1129 (w), 1113 (w), 1102 (w), 1075 (w), 1045 (w), 1033 (w), 1006 (w), 994 (m), 965 (w), 949 (w), 920 (w), 893 (w), 879 (w), 855 (m), 837 (m), 752 (s), 744 (s), 726 (w), 679 (w), 625 (w), 542 (s), 530 (m), 522 (m), 506 (m), 484 (m), 461 (m), 438 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{37}ClNPPd$ (488.38): C, 54.10; H, 7.63; N, 2.87. Gefunden: C, 53.93; H, 7.68; N, 3.16.

Cl1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl

0.26 g o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin (0.76 mmol) wird in 5 mL Methylenchlorid mit 0.26 g Pd(COD)MeCl (0.76 mmol) versetzt. Von der braunen Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein brauner Feststoff isoliert, 0.23 g (0.54 mmol), 71 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80 (d, $J_{H,P}$ = 3.6 Hz, 3H, Me-Pd), δ = 1.83 (d, $J_{H,P}$ = 10 Hz, 3H, Me-P), δ = 2.30 und 2.74 (s, 3H, Me-N), δ = 2.94 (d, br, $J_{H,H}$ = 9.4 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 3.46 (d, $J_{H,H}$ = 12.5 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 7.2 - 7.75 ppm (m, 9H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.09 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3165 (w), 3128 (w), 3078 (w), 2726 (w), 2668 (m), 1869 (w), 1845 (w), 1830 (w), 1792 (w), 1775 (w), 1751 (w), 1734 (w), 1718 (w), 1701 (m), 1697 (m), 1685 (m), 1676 (m), 1670 (m), 1662 (w), 1653 (m), 1647 (m), 1636 (m), 1623 (w), 1618 (w), 1591 (w), 1576 (w), 1570 (m), 1560 (m), 1541 (m), 1534 (w), 1522 (m), 1507 (m), 1309 (s), 1297 (s), 1283 (m), 1242 (m), 1217 (w), 1163 (s), 1136 (m), 1100 (m), 1081 (m), 1029 (m), 995 (m), 968 (m), 897 (s), 889 (s), 839 (s), 766 (s), 754 (s), 738 (s), 726 (s), 694 (s), 621 (m), 638 (m), 623 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{25}ClNPPd$ (414.22): C, 49.29; H, 5.59; N, 3.38. Gefunden: C, 48.08; H, 5.37; N, 2.90.



Cl2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl
2.6 g o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin (8.15 mmol) wird in 30 mL Methylenchlorid gelöst und mit 2.15 g Pd(COD)MeCl (8.15 mmol) versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel von der dunkelroten Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein ockerner Feststoff isoliert, 3.15 g (6.6 mmol), 82 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.65 (d, $J_{H,P}$ = 3.3 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 3.22 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.75 (d, $J_{H,P}$ = 11.1 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.81 (m, 1H, aryl), δ = 6.85 (m, 1H, aryl), δ = 7.17 (m, 1H, aryl), δ = 7.27 (m, 1H, aryl), δ = 7.54 (m, 4H, aryl), δ = 7.33 - 7.41 ppm (m, 6H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.34 (s, Pd-Me), δ = 34.81 (d, $J_{C,P}$ = 21.3 Hz, P-CH_2), δ = 49.68 (s, NMe_2), δ = 119.31 (s, aryl-C2), δ = 125.36 (s, aryl-C4), δ = 126.69 (s, aryl), δ = 128.6 (d, $J_{C,P}$ = 10.6 Hz, aryl-C10), δ = 128.99 (s, aryl-C3), δ = 129.68 (s, aryl), δ = 130.01 (s, aryl), δ = 131.04 (s, aryl-C11), δ = 133.25 (s, aryl-C9), δ = 133.32 ppm (s, aryl-C5). ^{31}P{^{1}H} (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.7 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3054 (w), 3046 (w), 2963 (w), 1174 (s), 1167 (s), 1159 (s), 1145 (s), 1123 (s), 1103 (s), 1087 (s), 1060 (s), 1027 (s), 1013 (s), 998 (s), 916 (s), 842 (s), 774 (s), 755 (s), 741 (m), 724 (s), 714 (s), 707 (s), 694 (s), 528 (s), 520 (s), 511 (s), 493 (s), 448 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{25}ClNPPd$ (476.28): C, 55.48; H, 5.29; N, 2.94. Gefunden: C, 54.48; H, 5.14; N, 3.27.

Cl2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl
1.17 g o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin (3.55 mmol) werden in 30 mL Methylenchlorid gelöst und mit 0.94 g Pd(COD)MeCl (3.55 mmol) versetzt. Nach 2h wird das Lösungsmittel von der hellbraunen Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein grauer Feststoff isoliert, 1.63 g (3.36 mmol), 94 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.72 (d, $J_{H,P}$ = 2.5 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.03 - 2.02 (m, 22H, Cy), δ = 3.08 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.14 (d, $J_{H,P}$ = 10.8 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.09 - 7.51 ppm (m, 4H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = -8.3 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, Pd-Me), δ = 25.96 (s, Cy), δ = 26.74 (d, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, Cy), δ = 27.34 (d, $J_{C,P}$ = 12.7 Hz, Cy/P-CH_2), δ = 28.73 (s, Cy), δ = 29.22 (s, Cy), δ = 34.7 (dd, $J_{C,P}$ = 26 Hz, $J_{C,H}$ = 129 Hz, Cy-CH), δ = 49.05 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 119.41 (s, aryl), 125.41 (s, aryl), 128.28 (s, aryl), δ = 128.97 (s, aryl), δ = 132.81 (s, aryl), δ = 151.02 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 57.17 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2726 (w), 2668 (w), 1164 (s), 1144 (s), 1129 (s), 1116 (s), 1082 (s), 1061 (s), 1051 (s), 1040 (s), 1025 (s), 1005 (m), 918 (m), 891 (s), 870 (s), 855 (m), 840 (s), 820 (s), 774 (w), 740 (s), 722 (s), 715 (s), 600 (m), 574 (w), 528 (s), 513 (s), 484 (m), 431 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{37}ClNPPd$ (488.38): C, 54.15; H, 7.64; N, 2.87. Gefunden: C, 54.49; H, 7.67; N, 2.90.

Cl3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl
0.44 g 8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin (1.36 mmol) wird in 20 mL Methylenchlorid mit 0.36 g Pd(COD)MeCl (1.36 mmol) versetzt. Nach 1h wird das Lösungsmittel von der kastanienbraunen Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein ockerner Feststoff erhalten, 0.39 g (0.81 mmol), 59 % Ausbeute. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (d, $J_{H,P}$ = 3.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 4.05 (d, $J_{H,P}$ = 12.9 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.28 - 7.6 (m, 13H, aryl), δ = 7.67 (d, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.17 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl), δ = 10.46 ppm (dd, $J_{H,H}$ = 1.6 / 3.3 Hz, 1H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.70 (q, $J_{C,H}$ = 138 Hz, Pd-Me), δ = 33.42 (dt, $J_{C,P}$ = 25.5 Hz, $J_{C,H}$ = 131 Hz, P-CH_2), δ = 121.45 (s, aryl), δ = 126.13 (s, aryl), δ = 128.65 (d, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, aryl), δ = 128.91 (d, $J_{C,P}$ = 2.3 Hz, aryl), δ = 129.42 (d, $J_{C,P}$ = 22.5 Hz, aryl), δ = 129.73 (d, $J_{C,P}$ = 14.4 Hz, aryl), δ = 129.80 (s, aryl), δ = 131.07 (s, aryl), δ = 131.09 (s, aryl), δ = 133.23 (d, $J_{C,P}$ = 11.5 Hz, aryl), δ = 139.0 (s, aryl), δ = 144.81 (s, aryl), δ = 157.1 ppm (d, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.7 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2872 (s), 2857 (s), 1169 (s), 1161 (s), 1132 (s), 1104 (s), 1086 (s), 1071 (s), 1058 (s), 1024 (s), 998 (s), 982 (s), 974 (s), 846 (s), 827 (s), 807 (s), 784 (s), 775 (s), 743 (m), 723 (s), 714 (s), 700 (s), 693 (s), 529 (s), 507 (s), 486 (s), 448 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{21}ClNPPd$ (484.27): C, 57.04; H, 4.37; N, 2.89. Gefunden: C, 56.38; H, 4.20; N, 3.71.

Cl4a. (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl [15], RN 140925-85-5; ^{31}P{^{1}H} NMR (40.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.6 ppm (s) [15].
0.302 g 8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin (0.84 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.22 g (COD)PdMeCl (0.84 mmol) 12h gerührt, die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel im

Hochvakuum abdestilliert. Nach dreimaligem Waschen des Rückstands mit 20 mL Ether wird ein farbloser Feststoff isoliert, 0.37 g (0.71 mmol). Ausbeute: 84 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.63 (d, $J_{H,P}$ = 3.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.93 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.3 - 7.8 (m, 15H, aryl), δ = 8.0 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): 47.70 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2962 (s), 2952 (s), 2758 (s), 2723 (w), 1636 (m), 1345 (s), 1321 (s), 1311 (s), 1260 (s), 1215 (s), 1161 (s), 1093 (s), 1079 (s), 1069 (s), 1026 (s), 1005 (s), 938 (s), 870 (s), 827 (s), 775 (s), 769 (s), 749 (s), 743 (s), 705 (s), 696 (s), 551 (w), 535 (m), 497 (m), 445 (w), 424 (w).

Cl4b. (8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdMeCl

0.245 g 8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin (0.92 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.22 g (COD)PdMeCl (0.84 mmol) 48h gerührt, die schwachgelbe Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Nach dreimaligem Waschen des Rückstands mit 20 mL Ether wird ein farbloser Feststoff isoliert, 0.36 g (0.69 mmol). Ausbeute: 74 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81 (d, $J_{H,P}$ = 2.3 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 0.44 - 2.34 (m, 22H, Cy), δ = 3.0 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.32 (d, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.44 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.51 (t, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.60 (d, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.75 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.94 ppm (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = -3.32 (q, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Pd-Me), δ = 25.88 (s, Cy), δ = 26.87 (dt, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz, Cy), δ = 27.11 (dt, $J_{C,P}$ = 13.2 Hz, Cy), δ = 27.77 (s, Cy), δ = 29.20 (dt, $J_{C,P}$ = 2.5 Hz, Cy), δ = 34.95 (dd, $J_{C,H}$ = 128 Hz, $J_{C,P}$ = 25 Hz, Cy-CH), δ = 53.35 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 116.95 (s, aryl), δ = 120.05 (d, $J_{C,P}$ = 30 Hz, aryl), δ = 123.39 (d, $J_{C,P}$ = 6.4 Hz, aryl), δ = 125.99 (d, $J_{C,P}$ = 29.4 Hz, aryl), δ = 129.93 (s, aryl), δ = 130.62 (s, aryl), δ = 130.70 (s, aryl), δ = 132.83 (s, aryl), δ = 135.25 (d, $J_{C,P}$ = 6.7 Hz, aryl), δ = 148.82 ppm (d, $J_{C,P}$ = 4 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 44.5 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3102 (w), 3077 (w), 2726 (w), 2670 (w), 2656 (w), 1704 (w), 1654 (w), 1560 (m), 1507 (w), 1404 (w), 1325 (s), 1298 (m), 1280 (m), 1265 (m), 1205 (m), 1096 (w), 1078 (w), 1055 (w), 1046 (w), 1028 (m), 1008 (s), 977 (w), 944 (s), 892 (m), 870 (m), 850 (m), 821 (s), 785 (w), 771 (s), 759 (s), 746 (s), 721 (s), 667 (s), 656 (s), 624 (s), 596 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{25}H_{37}ClNPPd$ (524.41): C, 57.26; H, 7.11; N, 2.67. Gefunden: C, 57.82; H, 7.52; N, 3.27.

7.1.2.2 Triflat-Komplexe (T1a-4b)

T1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeOTf

0.89 g (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (1.87 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid mit 0.41 g AgOTf (0.41 mmol) versetzt. Nach 48h wird die Lösung abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 0.85 g (1.38 mmol), 74 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.65 (d, $J_{H,P}$ = 1.8 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.53 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.32 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.84 (d ps.t, $J_{H,H}$ = 1.2 / 6.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.15 - 7.56 ppm (m, 13H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.31 (s, Pd-Me), δ = 47.68 (s, br, NMe_2), δ = 66.56 (d, $J_{C,P}$ = 8.5 Hz, N-CH_2), δ = 119.9 (q, $J_{C,F}$ = 320 Hz, CF_3), δ = 126.97 (s, aryl), δ = 127.55 (s, aryl), δ = 128.14 (s, aryl), δ = 128.43 (s, aryl), δ = 129.08 (d, $J_{C,P}$ = 11.6 Hz, aryl), δ = 129.53 (d, $J_{C,P}$ = 8.5 Hz, aryl), δ = 131.73 (d, $J_{C,P}$ = 5.4 Hz, aryl), δ = 132.97 (d, $J_{C,P}$ = 45.4 Hz, aryl), δ = 133.10 (s, aryl), δ = 134.08 (d, $J_{C,P}$ = 12.3 Hz, aryl), δ = 139.42 (d, $J_{C,P}$ = 14.6 Hz, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): 37.34 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2722 (w), 2671 (w), 1636 (s), 1297 (s), 1286 (s), 1261 (s), 1163 (s), 1154 (s), 1098 (w), 1027 (m), 997 (m), 985 (m), 963 (m), 892 (w), 839 (s), 767 (s), 750 (s), 730 (s), 710 (s), 695 (s), 682 (s), 636 (s), 617 (m), 570 (w), 540 (m), 528 (s), 516 (s), 494 (m), 455 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{25}F_3NO_3PPdS$ (589.90): C, 46.83; H, 4.27; N, 2.37. Gefunden: C, 45.48; H, 4.25; N, 3.0.

T1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeOTf

0.37 g (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (0.758 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid mit 0.19 g AgOTf (0.76 mmol) versetzt, nach 2h abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein schwach gelber Feststoff isoliert, 0.38 g (0.63 mmol), 84 % Ausbeute. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (d, $J_{H,P}$ = 0.9 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.0 - 2.1 (m, 22H, Cy), δ = 2.41 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.85 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.9 ppm (m, 4H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = - 0.94 (d, $J_{C,P}$ = 5.35 Hz, Pd-Me), δ = 25.192 (s, Cy), δ = 26.72 (d, $J_{C,P}$ = 12.4 Hz, Cy), δ = 27.19 (d, $J_{C,P}$ = 13.7 Hz, Cy), δ = 28.57 (s, Cy), δ = 29.34 (s, Cy), δ = 35.6 (d, $J_{C,P}$ = 29 Hz, Cy-CH), δ = 48.9 (s, NMe_2), δ = 68.61 (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz, N-CH_2), δ = 118.47 (s, aryl), δ = 121.64 (s, aryl), δ = 122.63 (s, aryl), δ = 122.99 (s, aryl), δ = 128.89 (d, $J_{C,P}$ = 5.4 Hz, aryl), δ = 131.65 (s, aryl), δ = 132.03 (s, aryl), δ = 133.46 (s, aryl), δ = 133.55 (s, aryl), δ = 141.78 (d, $J_{C,P}$ = 12.2 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.8 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3108 (w), 2730 (m), 2672 (m), 2661 (w), 2530 (w), 2461 (w), 2365 (w), 2329 (m), 1651 (w), 1457 (s), 1410 (w), 1380 (s), 1348 (m),

1311 (s), 1237 (s), 967 (m), 916 (m), 890 (w), 851 (s), 838 (s), 819 (w), 758 (s), 739 (s), 677 (w), 635 (s), 577 (m), 543 (m), 514 (m), 508 (m), 484 (w), 461 (w), 445 (w), 438 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{37}F_3NO_3PPdS$ (601.99): C, 45.89; H, 6.19; N, 2.32. Gefunden: C, 44.15; H, 5.93, N, 2.04.

T1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeOTf
0.116 g (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (0.24 mmol) wird in 5 mL Methylenchlorid mit 0.09 g AgOTf (0.3 mmol) versetzt. Nach 24 h wird die hellbraune Suspension filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein hellbrauner Feststoff isoliert, 0.095 g (0.18 mmol), 76 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (d, $J_{H,P}$ = 1 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.89 (d, $J_{H,P}$ = 10.9 Hz, 3H, Me-P), δ = 2.25 / 2.62 (s, 6H, Me-N), δ = 2.99 (d, br, $J_{H,H}$ = 10 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 3.47 (d, $J_{H,H}$ = 12.9 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 7.2 - 7.75 ppm (m, 9H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.89 (s, Pd-Me), δ = 11.67 (d, $J_{C,P}$ = 40.5 Hz, P-Me), δ = 45.98 und 49.59 (s, NMe_2), δ = 66.07 (d, $J_{C,P}$ = 9.2 Hz, N-CH_2), δ = 128.14 (s, aryl), δ = 128.6 (s, aryl), δ = 129.29 (d, $J_{C,P}$ = 11.4 Hz, aryl), δ = 129.58 (s, aryl), δ = 129.84 (d, $J_{C,P}$ = 16 Hz, aryl), δ = 131.66 (s, aryl), δ = 131.87 (s, aryl), δ = 132.85 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz, aryl), δ = 133.12 (d, $J_{C,P}$ = 9.2 Hz, aryl), δ = 139.36 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.01 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3182 (w), 3152 (w), 3114 (w), 2728 (w), 2670 (w), 1590 (w), 1573 (w), 1573 (w), 1561 (w), 1541 (w), 1521 (w), 1506 (w), 1405 (w), 1305 (s), 1273 (s), 1258 (s), 1233 (s), 1211 (s), 1169 (s), 1101 (s), 1022 (s), 990 (s), 968 (s), 898 (s), 885 (s), 880 (s), 846 (s), 774 (s), 737 (s), 698 (s), 666 (w), 636 (s), 569 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{23}F_3NO_3PPdS$ (527.83): C, 40.96; H, 4.39; N, 2.65; S, 6.07. Gefunden: C, 40.22; H, 4.26; N, 2.10; S, 5.68.

T2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeOTf
0.53 g (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (1.12 mmol) wird in 30 mL Methylenchlorid mit 0.25 g AgOTf (1.12 mmol) versetzt. Nach 24h wird die Lösung abfiltriert, das Lösungsmittel von der rotbraunen Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein rotbrauner Feststoff isoliert, 0.55 g (0.99 mmol), 89 % Ausbeute. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.65 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 3.12 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.73 (d, $J_{H,P}$ = 11.8 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.81 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, aryl), δ = 6.88 (t, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.54 ppm (m, 12H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.34 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, Pd-Me), δ = 34.78 (dt, $J_{C,H}$ = 133 Hz, $J_{C,P}$ = 25 Hz, P-*C*H_2), δ = 49.03 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 119.05 (s, aryl), δ = 125.75 (s, aryl), δ = 126.27 (s, aryl), δ = 128.83 (d, $J_{C,P}$ = 11.2 Hz, aryl), δ = 129.26 (s, aryl), δ = 131.48 (s, aryl), δ = 133.13 (d, $J_{C,P}$ = 11.4 Hz, aryl), δ = 133.44 (s, aryl), δ = 133.48 (s, aryl), δ = 150.91 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.54 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2674 (w), 1635 (m), 1284 (s), 1261 (s), 1243 (s), 1234 (s), 1223 (s), 1163 (m), 1102 (m), 1058 (w), 1028 (m), 999 (s), 916 (w), 838 (w), 825 (w), 768 (w), 768 (s), 740 (s), 723 (s), 693 (s), 636 (m), 571 (w), 512 (s), 493 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{25}F_3NO_3PPdS$ (589.90): C, 46.83; H, 4.27; N, 2.37. Gefunden: C, 47.39; H, 4.48; N, 2.63.

T2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeOTf
0.75 g (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (1.54 mmol) wird in 30 mL Methylenchlorid mit 0.395 g AgOTf (1.54 mmol) versetzt. Nach 24h wird die Lösung abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein grauer Feststoff isoliert, 0.81 g (1.35 mmol), 88 % Ausbeute. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.69 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 1.02 - 1.99 (m, 22H, Cy), δ = 2.98 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.15 (d, $J_{H,P}$ = 11.6 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.11 - 7.73 ppm (m, 4H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = -5.62 (dq, $J_{C,H}$ = 136 Hz, $J_{C,P}$ = 5.8 Hz, Pd-Me), δ = 25.86 (s, Cy), δ = 26.36 (d, $J_{C,P}$ = 20.1 Hz, Cy), δ = 26.69 (d, $J_{C,P}$ = 11.1 Hz, Cy), δ = 27.30 (d, $J_{C,P}$ = 12.9 Hz, Cy), δ = 29.12 (d, $J_{C,P}$ = 51.1 Hz, Cy, P-CH_2), δ = 35.25 (dd, $J_{C,H}$ = 130 Hz, $J_{C,P}$ = 28 Hz, Cy-CH), δ = 48.61 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 119.22 (s, aryl), δ = 125.92 (s, aryl), δ = 127.83 (s, aryl), δ = 129.38 (s, aryl), δ = 132.97 (d, $J_{C,P}$ = 6 Hz, aryl), δ = 150.33 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 64.86 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2724 (w), 2668 (w), 2616 (m), 1596 (w), 1347 (w), 1286 (m). 1259 (m), 1233 (m), 1210 (m), 1160 (m), 1116 (s), 1088 (s), 1059 (m), 1027 (w), 918 (m), 891 (w), 854 (m), 815 (s), 769 (m), 740 (s), 731 (s), 718 (s), 693 (w), 635 (m), 572 (s), 515 (s), 484 (s), 456 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{37}F_3NO_3PPdS$ (601.99): C, 45.89; H, 6.19; N, 2.32. Gefunden: C, 46.33; H, 6.29; N, 2.47.

T3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMeOTf
0.297 g (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMeCl (0.614 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.135 g AgOTf (0.614 mmol) 2h gerührt, anschließend die graue Suspension abfiltriert, von der erhaltenen braunen Lösung das Lösungsmittel abdestilliert und ein brauner, poröser Feststoff isoliert, 0.26 g (0.43 mmol), Ausbeute 71 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 3.99

(d, $J_{H,P}$ = 13.3 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.22 - 7.61 (m, 13H, aryl), δ = 7.73 (d, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.24 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 9.77 ppm (s, br, 1H, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.03 (q, $J_{C,H}$ = 138 Hz, Pd-Me), δ = 33.11 (dt, $J_{C,H}$ = 133 Hz, $J_{C,P}$ = 29 Hz, P-*C*H_2), δ = 121.52 (s, aryl), δ = 126.73 (s, aryl), δ = 128.21 (d, $J_{C,P}$ = 14.2 Hz, aryl), δ = 128.74 (d, $J_{C,P}$ = 37.1 Hz, aryl), δ = 128.99 (d, $J_{C,P}$ = 13.1 Hz, aryl), δ = 129.22 (d, $J_{C,P}$ = 1.9 Hz, aryl), δ = 129.6 (s, aryl), δ = 131.58 (s, aryl), δ = 133.04 (d, $J_{C,P}$ = 11.2 Hz, aryl), δ = 133.91 (d, $J_{C,P}$ = 8.2 Hz, aryl), δ = 139.74 (s, aryl), δ = 144.48 (s, aryl), δ = 154.96 ppm (s, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 42.4 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3037 (w), 3011 (w), 2720 (w), 2665 (w), 2588 (w), 1697 (s), 1596 (m), 1505 (m), 1366 (w), 1310 (s), 1273 (m), 1259 (w), 1223 (m), 1157 (m), 1102 (m), 1086 (s), 1080 (s), 1027 (m), 1016 (m), 998 (s), 889 (w), 843 (s), 827 (m), 808 (s), 789 (s), 773 (m), 741 (m), 714 (s), 691 (m), 636 (m), 573 (w), 552 (w), 524 (s), 484 (w), 450 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{25}H_{21}F_3NO_3PPdS$ (609.89): C, 49.23; H, 3.47; N, 2.29. Gefunden: C, 50.02; H, 3.90; N, 2.77.

T4a. (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeOTf [15], $^{31}P\{^1H\}$ NMR (40.5 MHz, $CDCl_3$): 44.5 ppm (s) [15].
0.91 g (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl (1.8 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.46 g AgOTf (1.8 mmol) versetzt, die graue Suspension 12h gerührt, abfiltriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und ein orange-ockerner Feststoff isoliert, 0.43 g (0.7 mmol). Ausbeute: 39 % der Theorie. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.63 (d, $J_{H,P}$ = 3.1 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.92 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.21 - 7.72 (m, 14H, aryl), δ = 7.90 (m, 1H, aryl), δ = 8.13 ppm (m, 1H, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.39 (q, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Pd-Me), δ = 53.97 (q, $J_{C,H}$ = 140 Hz, NMe_2), δ = 117.32 (s, aryl), δ = 123.48 (d, $J_{C,P}$ = 41.1 Hz, aryl), δ = 124.42 (d, $J_{C,P}$ = 7.8 Hz, aryl), δ = 126.32 (s, aryl), δ = 127.49 (s, aryl), δ = 128.71 (d, $J_{C,P}$ = 11.1 Hz, aryl), δ = 130.72 (s, aryl), δ = 130.88 (s, aryl), δ = 132.17 (d, $J_{C,P}$ = 52.2 Hz, aryl), δ = 133.42 (d, $J_{C,P}$ = 11.8 Hz, aryl), δ = 133.62 (s, aryl), δ = 135.70 (d, $J_{C,P}$ = 9.2 Hz, aryl), δ = 138.65 (s, aryl), δ = 147.85 ppm (d, $J_{C,P}$ = 2.7 Hz, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 43.34 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2723 (w), 2854 (s), 1612 (m), 1596 (m), 1561 (w), 1322 (m), 1311 (s), 1282 (s), 1260 (s), 1216 (s), 1186 (s), 1162 (m), 1094 (m), 1080 (s), 1070 (s), 1027 (s), 1005 (s), 938 (s), 871 (s), 828 (s), 775 (s), 769 (s), 749 (m), 705 (s), 696 (m), 665 (w), 627 (w), 551 (m), 535 (m), 507 (s), 498 (s), 447 (s), 425 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{25}F_3NO_3PPdS$ (625.93): C, 49.89; H, 4.03; N, 2.24. Gefunden: C, 50.52; H, 4.27; N, 2.56.

T4b. (8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdMeOTf
0.55 g (8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdMeCl (1.06 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.23 g AgOTf (0.1.06 mmol) versetzt, 48h gerührt, die schwachgelbe Suspension abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit 20 mL Ether gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert, 0.3 g (0.55 mmol), Ausbeute: 52 % der Theorie. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.45 (m, 2H, Cy), δ = 0.82 (s, 3H, Pd-Me), δ = 0.75 - 2.05 (m, 18H, Cy), δ = 2.3 (m, 2H, Cy), δ = 2.90 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.35 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.46 (m, 2H, aryl), δ = 7.65 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.74 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.96 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.61 (s, Pd-Me), δ = 25.78 (s, Cy), δ = 26.78 (d, $J_{C,P}$ = 10.7 Hz, Cy), δ = 27.03 (d, $J_{C,P}$ = 13.7 Hz, Cy), δ = 27.88 (s, Cy), δ = 29.20 (s, Cy), δ = 35.37 (d, $J_{C,P}$ = 28.3 Hz, Cy-CH), δ = 52.06 (s, NMe_2), δ = 116.96 (s, aryl), δ = 118.57 (d, $J_{C,P}$ = 34.4 Hz), δ = 123.53 (d, $J_{C,P}$ = 7.6 Hz, aryl), δ = 126.39 (d, $J_{C,P}$ = 7.6 Hz, aryl), δ = 130.23 (s, aryl), δ = 130.45 (s, aryl), δ = 130.56 (s, aryl), δ = 133.29 (s, aryl), δ = 135.37 (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz, aryl), δ = 148.10 (s, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 51.19 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2724 (w), 2667 (w), 1635 (m), 1558 (w), 1327 (w), 1277 (s), 1262 (s), 1221 (s), 1210 (s), 1155 (s), 1073 (w), 1028 (s), 1005 (s), 938 (w), 890 (w), 869 (w), 849 (w), 820 (s), 768 (s), 755 (s), 736 (m), 723 (s), 636 (m), 570 (w), 516 (m), 494 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{37}F_3NO_3PPdS$ (638.03): C, 48.94; H, 5.84; N, 2.19, Gefunden: C, 48.58; H, 6.04; N, 2.63.

7.1.2.3 Nitril-Boratkomplexe (N1a-4b)

N1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(NCMe)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), 11.8 mg NaBArF (Na[(3,5-$(CF_3)_2C_6H_3)_4B$]) (0.0133 mmol) und 0.72 µL MeCN (0.0133 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.36 (d, $J_{H,P}$ = 1.5 Hz, Pd-Me), δ = 1.98 (s, 3H, NCMe), δ = 2.30 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.20 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.8 - 7.6 (m, 26H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.1 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3084 (m), 3070 (m), 3024 (m), 2977 (m), 2945 (m), 2896 (m), 2845 (m), 2794 (m), 2317 (w), 2290 (w), 2200 (w), 1640 (w), 1613 (m), 1471 (m), 1438 (m), 1408 (w), 1355 (s), 1313 (w), 1277 (s), 1212 (w), 1126 (s), 1026 (m), 1000 (m), 990 (m), 967 (m), 888 (s), 841 (s), 807 (s), 745 (s), 733 (m), 713 (s), 703 (m), 694 (s), 681 (s), 670 (s).

N1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(NCMe)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0118 mmol), 10.5 mg NaBArF (0.0118 mmol) und 0.63 µL MeCN (0.0118 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.2 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3071 (w), 3019 (w), 2934 (s), 2858 (s), 2798 (w), 2317 (m), 2288 (m), 1784 (w), 1644 (m), 1610 (s), 1507 (w), 1469 (m), 1451 (m), 1424 (w), 1410 (w), 1357 (s), 1311 (m), 1280 (s), 1149 (s), 1027 (s), 1006 (s), 965 (s), 887 (s), 853 (m), 839 (s), 820 (w), 742 (s), 712 (s), 681 (s), 667 (s), 541 (s).

N1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(NCMe)(BArF)
(o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 10.5 mg (0.0252 mmol), 22.4 mg NaBArF (0.0252 mmol) und 1.02 µL MeCN (0.0252 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.6 (d, $J_{H,P}$ = 2.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.89 (d, $J_{H,P}$ = 11 Hz, P-Me), δ = 2.15 und 2.48 (s, 3H, N-Me), δ = 2.12 (s, 3H, NCMe), δ = 3.0 (m, 1H, N-CH_2), δ = 3.46 (d, $J_{H,P}$ = 12.8 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 21H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.9 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3191 (w), 3078 (w), 3027 (w), 3023 (w), 2974 (w), 2905 (m), 2850 (m), 2799 (w), 2319 (m), 2293 (m), 1613 (s), 1471 (m), 1439 (m), 1356 (s), 1316 (w), 1280 (s), 1024 (m), 999 (m), 965 (m), 887 (s), 838 (s), 741 (s), 720 (s), 694 (m), 680 (s), 669 (s).

N2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(NCMe)(BArF)
(o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 3.2 mg (0.0067 mmol), 5.9 mg NaBArF (0.0067 mmol) und 0.4 µL MeCN (0.0067 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.44 (d, $J_{H,P}$ = 2.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.06 (s, 3H, NCMe), δ = 3.03 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.70 (d, $J_{H,P}$ = 11.7 Hz, P-CH_2), δ = 6.85 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 6.97 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.7 (m, 24H, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 49.4 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3076 (m), 3066 (m), 3027 (m), 2989 (m), 2906 (m), 2857 (w), 3076 (w), 2316 (m), 2289 (m), 1962 (w), 1891 (w), 1610 (m), 1486 (m), 1466 (w), 1443 (w), 1426 (w), 1356 (s), 1279 (s), 1128 (s), 1066 (m), 1030 (m), 1011 (m), 1001 (m), 947 (w), 912 (w), 892 (m), 869 (w), 842 (m), 765 (m), 743 (m), 714 (m), 692 (m), 682 (m), 671 (m).

N2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(NCMe)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 7.5 mg (0.0153 mmol), 13.66 mg NaBArF (0.0153 mmol) und 0.83 µL MeCN (0.0153 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.49 (d, $J_{H,P}$ = 1.8 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 0.8 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 2.11 (s, 3H, NCMe), δ = 2.82 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.11 (d, $J_{H,P}$ = 12.5 Hz, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 16H, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 60.6 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2937 (s), 2858 (s), 2315 (w), 2287 (w), 1783 (w), 1636 (s), 1610 (s), 1492 (m), 1481 (m), 1464 (m), 1450 (s), 1423 (m), 1354 (s), 1279 (s), 1217 (m), 1140 (s), 1061 (m), 1006 (m), 944 (w), 920 (w), 886 (s), 852 (w), 838 (s), 814 (w), 763 (s), 713 (s), 682 (s), 669 (s).

N3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMe(NCMe)(BArF)
(8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0199 mmol), 10.6 mg NaBArF (0.0199 mmol) und 0.65µL MeCN (0.0199 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.59 (d, $J_{H,P}$ = 2.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.07 (s, 3H, NCMe), δ = 4.03 (d, $J_{H,P}$ = 13.5 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.2 - 7.7 (m, 16H, aryl), δ = 8.2 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 9.6 (d, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, 1H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 38.8 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3079 (m), 2900 (m), 2315 (w), 2288 (w), 1635 (s), 1610 (s), 1508 (m), 1486 (m), 1468 (m), 1438 (s), 1391 (w), 1355 (s), 1312 (w), 1280 (s), 1217 (m), 1125 (s), 1028 (m), 1000 (m), 888 (m), 839 (m), 826 (m), 808 (w), 787 (m), 759 (s), 744 (s), 713 (s), 692 (s), 681 (s), 670 (s), 548 (s).

N4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMe(NCMe)(BArF)
(8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 4.9 mg (0.0096 mmol), 8.59 mg NaBArF (0.0096 mmol) und 0.52 µL MeCN (0.0096 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.45 (d, $J_{H,P}$ = 2.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.12 (s, 3H, NCMe), δ = 2.77 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.4 - 7.7 (m, 27H, aryl), δ = 8.09 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.04 Hz, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 41.7 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3066 (m), 2940 (m), 2900 (m), 2852 (w), 2801 (w), 2318 (m), 2291 (m), 1785 (w), 1610 (m), 1502 (w), 1483 (m), 1437 (m), 1355 (s), 1324 (m), 1277 (s),

1217 (m), 1128 (s), 1027 (m), 1001 (m), 942 (m), 889 (m), 872 (w), 839 (m), 826 (m), 761 (s), 747 (s), 714 (s), 696 (m), 682 (s), 671 (s), 655 (w), 533 (s).

N4b. (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMe(NCMe)(BArF)
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 4.4 mg (0.0083 mmol), 7.46 mg NaBArF (0.0083 mmol) und 0.45 µL MeCN (0.0083 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension entsteht: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.3 (m, 1H, Cy), δ = 0.56 (s, 3H, Pd-Me), δ = 0.8 - 1.9 (m, 20H, Cy), δ = 2.1 (s, 3H, NCMe), δ = 2.3 (m, 1H, Cy), δ = 2.82 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.2 - 7.9 (m, 18H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 49.0 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2938 (m), 2857 (m), 2317 (m), 2289 (m), 1783 (w), 1611 (s), 1559 (w), 1451 (m), 1354 (s), 1278 (s), 1216 (m), 1124 (s), 1026 (m), 1002 (m), 939 (m), 887 (s), 851 (s), 838 (s), 819 (m), 758 (s), 744 (s), 711 (s), 681 (s), 670 (s), 628 (s).

7.1.2.4 Carbonyl-Boratkomplexe (C1a-4b)

C1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(CO)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 11.8 mg NaBArF (0.0133 mmol) gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.66 (d, $J_{H,P}$ = 2.4 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.55 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.31 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.8 (ps.t, $J_{H,H}$ = 7 Hz, 1H, aryl), δ = 7.0 - 7.7 (m, 25H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.16 ppm (s).

C1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(CO)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0118 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 10.5 mg NaBArF (0.0118 mmol) gemischt, braune Suspension: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (s, 3H, Pd-Me), δ = 0.9 - 2.2 (m, 22H, Cy), δ = 2.42 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.9 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 16H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.55 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3692 (m), 3601 (m), 3109 (s), 3023 (s), 2990 (s), 2944 (s), 2861 (m), 2684 (w), 2137 (m), 1786 (w), 1723 (m), 1613 (s), 1473 (m), 1443 (m), 1423 (m), 1357 (s), 1296 (m), 1287 (m), 1268 (m), 1245 (m), 1180 (s), 1002 (m), 894 (m), 888 (m), 839 (s), 776 (s), 767 (s), 757 (s), 746 (s), 735 (s), 707 (s), 687 (s), 671 (s), 578 (w), 539 (w), 522 (w), 512 (w), 467 (s), 440 (s).

C1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(CO)(BArF)
(o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 10.5 mg (0.0252 mmol), 22.4 mg NaBArF (0.0252 mmol) werden unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, braune Suspension: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 1.87 (d, $J_{H,P}$ = 11 Hz, 3H, P-Me), δ = 2.28 und 2.69 (s, 3H, NMe), δ = 2.99 (s, br, 1H, N-CH_2), δ = 3.47 (d, $J_{H,P}$ = 12.8 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 21H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.7 ppm (s, br).

C2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(CO)(BArF)
(o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 3.2 mg (0.0067 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 5.9 mg NaBArF (0.0067 mmol) gemischt, braune Suspension: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.71 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 3.17 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.70 (d, $J_{H,P}$ = 11.7 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.8 (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 6.9 (t, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.7 (m, 24H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 48.35 ppm (s, br).

C2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(CO)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 7.5 mg (0.0153 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 13.66 mg NaBArF (0.0153 mmol) gemischt, ockerbraune Suspension: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.74 (d, $J_{H,P}$ = 2.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 0.9 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 3.07 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.19 (d, $J_{H,P}$ = 11.2 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 (m, 16H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 59.8 ppm (s, br).

C3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMe(CO)(BArF)
(8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0119 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 10.6 mg NaBArF (0.0119 mmol) gemischt, braune Suspension: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.76 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 4.01 (d, $J_{H,P}$ = 13.2 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 (m, 26H, aryl), δ = 8.21 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 9.86 (s, br, 1H, aryl) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): 37.3 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3688 (m), 3602 (w), 3071 (s), 3029 (s), 2988 (s), 2686 (m), 2409 (w), 2137 (s), 1608 (m), 1508 (w),

1425 (s), 1353 (s), 1275 (s), 1200 (s), 999 (m), 946 (w), 933 (w), 986 (s), 838 (m), 828 (w), 742 (s), 532 (w), 524 (w), 504 (w), 466 (w), 453 (s).

C4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMe(CO)(BArF)
(8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 4.9 mg (0.0096 mmol), 8.59 mg NaBArF (0.0096 mmol), werden unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, ockerne Suspension: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.61 (d, $J_{H,P}$ = 2.9 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.89 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.3 - 7.7 (m, 26H, aryl), δ = 7.83 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.09 (d, $J_{H,H}$ = 8.04 Hz, 1H, aryl) ppm . ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): 39.0 ppm (s).

C4b. (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMe(CO)(BArF)
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 4.4 mg (0.0083 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 7.46 mg NaBArF (0.0083 mmol) gemischt, braune Suspension: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 (m, 1H, Cy), δ = 0.89 (s, br, 3H, Pd-Me), δ = 0.7 - 1.9 (m, 20H, Cy), δ = 2.3 (m, 1H, Cy), δ = 2.99 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.2 - 7.8 (m, 17H, aryl), δ = 7.98 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 43.3 ppm (s).

7.1.2.5 Sonstige Alkylkomplexe

(8-(Diphenylphosphinomethylen)chinolin)PdBnBr
0.26 g 8-(Diphenylphosphinomethylen)chinolin (0.795 mmol) und 0.456 g (0.795 mmol) $Pd(dba)_2$ werden in 10 mL Aceton mit 0.135 g (0.795 mmol, 0.95 mL) Benzylbromid versetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand achtmal mit 20 mL Ether gewaschen, in 20 mL CH_2Cl_2 über Na_2SO_4 abfiltriert und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.43 g (0.71 mmol). Ausbeute 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.48 (d, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 4.23 (d, $J_{H,H}$ = 12.4 Hz, 2H, CH_2-Phosphomethylen), δ = 6.85 - 7.0 (m, 3H, aryl), δ = 7.2 - 7.5 (m, 15H, aryl), δ = 7.57 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.07 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 und 1.4 Hz, 1H, aryl), δ = 10.42 (dd, $J_{H,H}$ = 4.9 und 1.0 Hz, 1H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.47 ppm (s). Elementaranalyse für $C_{29}H_{25}BrNPPd$ (604.82): C, 57.69; H, 4.16; N, 2.31. Gefunden: C, 57.08; H, 4.28; N, 2.23.

B2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(BF_4)
0.3 g (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (0.63 mmol) wird in 30 mL Methylenchlorid mit 0.123 g $AgBF_4$ (0.63 mmol) versetzt. Nach 48h wird die entstandene Suspension filtriert. Das Lösungsmittel wird von der kastanienbraunen Lösung abdestilliert und ein ockerbrauner Feststoff isoliert, 0.27 g (0.51 mmol), Ausbeute 82 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.60 (d, $J_{H,P}$ = 1.4 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 3.79 (d, $J_{H,P}$ = 12.3 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 3.17 (s, 6H, NMe_2), δ = 6.79 (d, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl), δ = 6.90 (t, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1H), δ = 7.17 - 7.58 ppm (m, 12H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.37 (d, $J_{C,P}$ = 3.8 Hz, Pd-Me), δ = 34.44 (d, $J_{C,P}$ = 25.4 Hz, P-CH_2), δ = 49.27 (s, NMe_2), δ = 118.85 (d, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz, aryl), δ = 125.77 (d, $J_{C,P}$ = 2.5 Hz, aryl), δ = 126.24 (d, $J_{C,P}$ = 1.9 Hz, aryl), δ = 128.28 (s, aryl), δ = 128.85 (d, $J_{C,P}$ = 11.02 Hz, aryl), δ = 129.17 (s, aryl), δ = 131.48 (d, $J_{C,P}$ = 2.4 Hz, aryl), δ = 133.08 (d, $J_{C,P}$ = 11.04 Hz, aryl), δ = 133.51 (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz, aryl), δ = 149.94 ppm (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.15 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3417 (m), 3164 (w), 3050 (w), 2723 (w), 1597 (w), 1307 (m), 1168 (s), 1142 (s), 1103 (s), 1085 (s), 1028 (m), 1010 (s), 996 (s), 916 (s), 867 (w), 836 (s), 824 (s), 768 (s), 741 (s), 723 (s), 692 (s), 601 (w), 511 (s), 494 (s), 422 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{25}BF_4NPPd$ (527.64): C, 50.08; H, 4.77; N, 2.65. Gefunden: C, 49.59; H, 5.02; N, 2.78.

B2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(BF_4)
0.32 g (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (0.66 mmol) wird in 30 mL Methylenchlorid mit 0.128 g $AgBF_4$ (0.66 mmol) versetzt. Nach 24h wird die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und ein grauer Feststoff isoliert, 0.21 g (0.39 mmol), Ausbeute 60 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75 (d, $J_{H,P}$ = 2.7 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 1.0 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 3.09 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.14 (d, $J_{H,P}$ = 11 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.11 - 7.31 ppm (m, 4H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.95 ppm (s): IR-Daten (cm^{-1}): 2948 (m), 2722 (w), 2667 (w), 1596 (s), 1299 (m), 1262 (m), 1178 (s), 1163 (s), 1110 (s), 1082 (s), 1045 (s), 1027 (s), 1006 (s), 944 (s), 918 (m), 889 (s), 851 (s), 814 (s), 761 (m), 730 (m), 723 (s), 691 (m), 592 (w), 563 (m), 513 (s), 483 (s), 468 (m), 459 (m), 407 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{37}BF_4NPPd$ (539.73): C, 48.95; H, 6.90; N, 2.59. Gefunden: C, 52.93; H, 7.31; N, 2.69.

B3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMe(BF_4)
0.125 g (0.26 mmol) (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMeCl wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.135 g (0.614 mmol) $AgBF_4$ versetzt, nach 5h die graue Suspension abfiltriert, von der braunen Lösung das Lösungsmittel abdestilliert und ein brauner, poröser Feststoff isoliert, 0.26 g (0.48 mmol). Ausbeute: 71 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (d, $J_{H,P}$ = 3.2 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 4.05 (d, $J_{H,P}$ = 12.9 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.28 - 7.68 (m, 14H, aryl), δ = 8.19 (dd, $J_{H,H}$ = 1.6 / 6.4 Hz, 1H, aryl), δ = 10.46 ppm (dd, $J_{H,H}$ = 1.6 / 3.3 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.7 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2962 (s), 2726 (w), 2668 (w), 1595 (w), 1575 (w), 1500 (m), 1307 (w), 1260 (w), 1166 (s), 1132 (w), 1101 (s), 1089 (s), 1069 (s), 1057 (s), 1026 (s), 998 (s), 984 (s), 975 (s), 889 (m), 842 (s), 824 (s), 807 (s), 786 (s), 771 (s), 739 (m), 712 (s), 691 (s), 552 (w), 523 (m), 505 (m), 485 (m), 447 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{20}BF_4NPPd$ (535.59): C, 51.67; H, 3.77; N, 2.62. Gefunden: C, 54.85; H, 4.47; N, 2.92.

P1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(PF_6)
0.098 g (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (0.21 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid gelöst, mit 0.15 g $AgPF_6$ (0.59 mmol) versetzt, nach 2h abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein farbloser Feststoff isoliert, 0.05 g (0.085 mmol), Ausbeute 41 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.56 (d, $J_{H,P}$ = 2.0 Hz, 3H, Pd-Me), δ = 2.48 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.21 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.73 (dd, $J_{H,H}$ = 6.9 / 1.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.19 (dd, $J_{H,H}$ = 1.1 / 4.2 Hz, 1H, aryl), δ = 7.36 - 7.46 (m, 10H, aryl), δ = 8.0 ppm (s, br, 2H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.66 (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2724 (w), 2672 (w), 2394 (w), 2310 (w), 1665 (w), 1632 (w), 1260 (s), 1167 (s), 1153 (s), 1098 (s), 1073 (s), 1058 (s), 1050 (s), 1027 (s), 996 (s), 990 (s), 973 (s), 967 (s), 838 (w), 809 (m), 744 (m), 730 (s), 692 (s), 616 (w), 544 (s), 517 (s), 496 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{25}F_6NP_2Pd$ (585.79): C, 45.10; H, 3.80; N, 2.39. Gefunden: C, 44.04; H, 5.41; N, 2.04.

7.1.3 Carbonylierungen

7.1.3.1 Halogenidkomplexe (A1a-4b)

A1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeCl
0.1 g (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (0.21 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid gelöst, 2d unter CO-Atmosphäre gerührt, die Lösung filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.095 g (0.188 mmol), Ausbeute 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.08 (s, 3H, Pd-C(O)Me), δ = 2.46 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.18 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.06 - 7.62 ppm (m, 14H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz): δ = 19.3 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3049 (w), 3002 (w), 2782 (w), 1836 (w), 1684 (s), 1469 (m), 1442 (w), 1406 (m), 1374 (m), 1316 (s), 1211 (s), 1186 (s), 1164 (s), 1129 (s), 1099 (s), 1077 (s), 1027 (s), 992 (s), 967 (s), 909 (s), 841 (s), 733 (s), 697 (s), 647 (m), 615 (w), 574 (w), 532 (m), 517 (m), 488 (m), 449 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{25}ClNOPPd$ (504.29): C, 54.77; H, 4.99; N, 2.37. Gefunden: C, 52.57; H, 4.99; N, 3.51.

A1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamino)PdC(O)MeCl
0.19 g (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamino)PdMeCl (0.39 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid gelöst, 48h unter CO-Atmosphäre gerührt, die braune Lösung filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.18 g (0.35 mmol), Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.4 (m, 22H, Cy), δ = 2.37 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.91 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.72 (s, br, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 ppm (m, 4H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.6 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3057 (w), 2727 (w), 2666 (w), 1702 (s), 1660 (m), 1460 (s), 1379 (s), 1313 (m), 1271 (m), 1231 (m), 1208 (m), 1160 (m), 1073 (m), 1022 (m), 971 (m), 914 (w), 893 (w), 851 (m), 838 (m), 757 (m), 737 (m), 634 (m), 579 (m), 539 (m), 515 (m), 508 (m), 478 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{37}ClNOPPd$ (516.39): C, 53.49; H, 7.22, N; 2.71. Gefunden: C, 53.25; H, 7.32; N, 3.06.

A1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeCl
0.065 g (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl (0.15 mmol) wird in 5 mL Methylenchlorid 4d unter CO-Atmosphäre gerührt, die Lösung filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und ein ockerbrauner Feststoff isoliert, 0.061 g (0.139 mmol), Ausbeute 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.75 (d, $J_{H,P}$ = 9.3 Hz, 3H, Me-P), δ = 2.18 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.18 und 2.58 (s, 3H, N-Me), δ = 2.83 (d, br, $J_{H,H}$ = 10 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 3.38 (d, $J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 7.2 - 7.8 ppm (m, 9H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz): δ = 4.64 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3069 (w), 2726 (w), 2671 (w), 2610 (w), 1794 (w), 1733 (w), 1750 (w), 1734 (m), 1718 (m), 1701 (s), 1697 (s), 1685 (s), 1675 (m), 1670 (m), 1662 (m), 1653 (s), 1647 (m), 1636 (m), 1623 (m), 1617 (m), 1576 (m), 1570 (m), 1560 (s), 1541 (s),

1535 (m), 1522 (m), 1507 (m), 1497 (m), 1420 (m), 1316 (m), 1277 (m), 1263 (m), 1213 (w), 1169 (m), 1133 (m), 1100 (m), 1083 (m), 1083 (m), 1028 (m), 976 (m), 968 (m), 919 (m), 909 (m), 893 (m), 841 (m), 822 (w), 801 (w), 738 (s), 732 (s), 695 (m), 682 (m), 669 (s), 648 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{22}ClNOPPd$ (442.22): C, 48.88; H, 5.24; N, 3.17. Gefunden: C, 47.10; H, 5.16; N, 3.29.

A2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl

0.3 g (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (0.63 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und ein gelboranger Feststoff isoliert, 0.31 g (0.62 mmol), Ausbeute 98 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.94 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.08 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.82 (d, $J_{H,P}$ = 10.8 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.71 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 6.78 (t, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.18 - 7.55 ppm (m, 12H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.3 (dt, $J_{C,H}$ = 133 Hz, $J_{C,P}$ = 22 Hz, CH_2), δ = 37.4 (dq, $J_{C,H}$ = 131 Hz, $J_{C,P}$ = 21 Hz, C(O)Me), δ = 48.7 (q, $J_{C,H}$ = 137 Hz, NMe_2), δ = 119.23 (s, aryl), δ = 125.29 (s, aryl), δ = 126.16 (s, aryl), δ = 128.81 (d, $J_{C,P}$ = 10.4 Hz, aryl), δ = 128.93 (s, aryl), δ = 130.36 (d, $J_{C,P}$ = 45.1 Hz, aryl), δ = 131.04 (s, aryl), δ = 132.97 (d, $J_{C,P}$ = 11.5 Hz, aryl), δ = 133.31 (d, $J_{C,P}$ = 6 Hz, aryl), δ = 150.55 ppm (s, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.67 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3073 (w), 3048 (w), 1684 (m), 1332 (s), 1323 (m), 1311 (m), 1261 (s), 1162 (s), 1105 (m), 1083 (w), 1057 (m), 1024 (s), 1016 (51), 997 (s), 918 (m), 844 (m), 776 (m), 770 (m), 741 (w), 724 (m), 712 (s), 691 (w), 581 (s), 572 (s), 524 (m), 511 (m), 488 (m), 449 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{25}ClNOPPd$ (504.29): C, 54.77; H, 4.99; N, 2.77. Gefunden: C, 54.10; H, 5.11; N, 3.13.

A2b. (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl

0.395 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (0.8 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein goldfarbener, poröser Feststoff isoliert, 0.5 g (0.8 mmol). Ausbeute 96 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 - 2.15 (m, 22H, Cy), δ = 2.54 (s, br, 3H, C(O)Me), δ = 2.94 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.09 (d, $J_{H,P}$ = 11 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.05 (t, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.10 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.25 ppm (m, 2H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): 42.83 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3085 (w), 3125 (w), 2717 (w), 2663 (w), 2615 (w), 1704 (m), 1652 (w), 1595 (w), 1525 (w), 1292 (m), 1260 (s), 1236 (m), 1207 (m), 1170 (s), 1143 (s), 1068 (s), 1062 (s), 1049 (s), 1020 (s), 1004 (s), 971 (w), 946 (w), 919 (s), 888 (s), 865 (s), 854 (s), 837 (s), 832 (s), 816 (s), 803 (s), 768 (m), 737 (m), 716 (m), 688 (m), 636 (w), 600 (w), 579 (m), 568 (m), 515 (m), 481 (m), 448 (m), 417 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{37}ClNOPPd$: C, 53.49; H, 7.22; N 2.71. Gefunden: C, 52.12; H 7.25; N, 2.72.

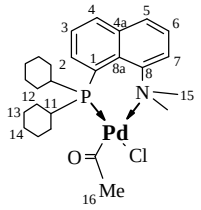
A3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdC(O)MeCl

0.51 g (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMeCl (1.0 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein goldfarbener, pöröser Feststoff isoliert, 0.47 g (0.92 mmol). Ausbeute 87 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.07 (d, $J_{H,P}$ = 1.1 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 4.13 (d, $J_{H,P}$ = 12 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.14 - 7.67 (m, 14H, aryl), δ = 8.17 (dd, $J_{H,H}$ = 1.7 und 6.1 Hz), δ = 10.15 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.1 (ddt, $J_{C,H}$ = 134 Hz, $J_{C,H}$ = 5 Hz, $J_{C,P}$ = 23 Hz, P-CH_2), δ = 37.75 (dq, $J_{C,H}$ = 130 Hz, $J_{C,P}$ = 23 Hz, C(O)Me), δ = 121.47 (s, aryl), δ = 126.18 (s, aryl), δ = 128.67 (d, $J_{C,P}$ = 11.2 Hz, aryl), δ = 128.92, (d, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, aryl), δ = 129.39 (d, $J_{C,P}$ = 21.4 Hz, aryl), δ = 129.43 (s, aryl), δ = 130.1 (s, aryl), δ = 130.40 (s, aryl), δ = 131.09 (s, aryl), δ = 132.93 (d, $J_{C,P}$ = 11.7 Hz, aryl), δ = 133.22 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz, aryl), δ = 139.04 (s, aryl), δ = 146.15 (s, aryl), δ = 221.9 ppm (s, *C*(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.34 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3069 (w), 3043 (w), 3018 (w), 2726 (w), 1694 (m), 1596 (s), 1504 (m), 1366 (w), 1325 (s), 1312 (m), 1160 (w), 1133 (w), 1101 (m), 1078 (m), 1027 (s), 997 (s), 887 (s), 843 (m), 827 (m), 808 (s), 788 (m), 770 (m), 741 (w), 711 (m), 692 (w), 578 (s), 523 (m), 512 (m), 482 (m), 450 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{21}ClNOPPd$: C, 56.38; H, 4.14; N, 2.74. Gefunden: C, 56.47; H, 4.31; N, 3.04.

A4a. (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdC(O)MeCl

0.46 g (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl (0.9 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre gerührt, nach 12h die Lösung abfiltriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.23 g (0.44 mmol). Ausbeute: 48 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.21 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.21 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.36 - 7.74 (m, 14H, aryl), δ = 7.90 (d, $J_{H,H}$ = 7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.13 ppm (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.57 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3038 (w), 2721 (w), 2675 (w), 1734 (w), 1715 (w), 1690 (m), 1652 (w), 1634 (m), 1615 (m), 1596 (w), 1576 (w), 1558 (w), 1546 (w), 1521 (w), 1507 (w), 1497 (w), 1322 (s), 1310 (s), 1292 (s), 1263 (s), 1238 (m), 1213 (m), 1163 (m), 1156 (s), 1094 (s), 1079 (s), 1028 (s), 1024 (s), 979 (w), 944 (w), 921 (w), 870

(m), 827 (m), 777 (w), 756 (w), 746 (s), 732 (s), 697 (s), 636 (m), 547 (m), 539 (m), 527 (m), 497 (w), 485 (w), 445 (w), 424 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{25}ClNOPPd$: (540.33): C, 57.79; H, 4.66; N, 2.59. Gefunden: C, 54.19; H, 5.09; N, 2.83.



A4b. (8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdC(O)MeCl

0.18 g (8-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdMeCl (0.44 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 30h gerührt, die farblose Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und ein farbloser Feststoff isoliert, 0.111 g (0.256 mmol), Ausbeute 58 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.2 - 2.5 (m, 20H, Cy), δ = 2.27 (m, 2H, Cy), δ = 2.70 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.92 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.25 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.43 (t, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.49 (t, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.60 (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl) δ = 7.92 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.94 (t, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy), δ = 26.74 (dt, $J_{C,H}$ = 127 Hz, $J_{C,P}$ = 11 Hz, Cy), δ = 26.84 (dt, $J_{C,H}$ = 128 Hz, $J_{C,P}$ = 14 Hz, Cy), δ = 27.78 (t, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy), δ = 28.42 (dt, $J_{C,H}$ = 128 Hz, $J_{C,P}$ = 4 Hz, Cy), δ = 33.32 (dd, $J_{C,H}$ = 128 Hz, $J_{C,P}$ = 21 Hz, Cy-CH), δ = 40.84 (dq, $J_{C,H}$ = 130 Hz, $J_{H,H}$ = 17 Hz, C(O)Me), δ = 52.06 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 116.94 (dd, $J_{C,H}$ = 162 Hz, $J_{C,C}$ = 8 Hz, aryl-C7), δ = 120.29 (d, $J_{C,P}$ = 23 Hz, aryl-C1), δ = 123.38 (dd, $J_{C,P}$ = 6.4 Hz, $J_{C,H}$ = 164 Hz, aryl-C3), δ = 125.94 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, aryl-C5), δ = 126.1 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C6), δ = 130.17 (d, $J_{C,P}$ = 11.2 Hz, aryl-C8a), δ = 130.57 (dd, $J_{C,H}$ = 160 Hz, $J_{C,P}$ = 8 Hz, aryl-C2), δ = 132.98 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C4), δ = 135.36 (d, $J_{C,P}$ = 7 Hz, aryl-C4a), δ = 148.53 (dd, $J_{C,H}$ = 162 Hz, $J_{C,P}$ = 3.1 Hz, aryl-C8), δ = 224.02 ppm (s, *C*OCH_3). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.82 (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2724 (m), 2670 (m), 1695 (s), 1324 (s), 1303 (s), 1294 (s), 1260 (s), 1210 (w), 1168 (m), 1111 (m), 1068 (m), 1027 (s), 1013 (s), 1000 (s), 973 (s), 941 (s), 916 (m), 886 (w), 870 (w), 850 (w), 823 (w), 770 (s), 738 (s), 722 (s), 653 (w), 622 (m), 573 (w), 519 (s), 506 (s), 490 (m), 410 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{37}ClNOPPd$ (552.42): C, 56.55; H, 6.75; N, 2.53. Gefunden: C, 55.22; H, 6.84; N, 2.75.

7.1.3.2 Triflatkomplexe (TA1a-4b)

TA1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamino)PdC(O)MeOTf

0.61 g (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamino)PdMeOTf (1.03 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid gelöst, 48h unter CO-Atmosphäre gerührt, abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelb-ockerner Feststoff isoliert, 0.61 g (0.99 mmol), 96 % Ausbeute der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.12 (d, $J_{H,P}$ = 0.8 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 2.44 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.18 (s, br, 2H, CH_2), δ = 7.06 - 7.62 (m, 14H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.55 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3055 (m), 2723 (m), 2670 (w), 1696 (s), 1312 (s), 1263 (s), 1233 (s), 1208 (s), 1154 (s), 1098 (s), 1077 (s), 1028 (s), 997 (w), 967 (w), 919 (w), 889 (w), 838 (s), 750 (s), 730 (s), 694 (s), 636 (m), 573 (w), 532 (s), 516 (m), 488 (w), 453 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{25}F_3NO_4PPdS$ (617.91): C, 46.65; H, 4.07; N, 2.66; S, 5.19. Gefunden: C, 46.52; H, 4.60; N, 2.29; S, 4.08.

TA1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeOTf

0.14 g (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeOTf (0.237 mmol) wird in 15 mL Methylenchlorid unter CO-Atmosphäre 1d gerührt, abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein ockerbrauner Feststoff isoliert, 0.1 g (0.159 mmol), 67 % Ausbeute. ^{1}H (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0 - 2.5 (m, 22H, Cy), δ = 2.34 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 2.65 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.75 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.1 (m, 1H, aryl), δ = 7.4 (m, 2H, aryl), δ = 7.6 ppm (m, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.3 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3177 (w), 3142 (w), 2727 (w), 2667 (w), 2615 (w), 1701 (s), 1687 (s), 1654 (s), 1457 (s), 1412 (w), 1378 (s), 1308 (s), 1271 (s), 1233 (s), 1206 (s), 1025 (s), 970 (m), 915 (m), 892 (m), 853 (m), 837 (m), 821 (m), 760 (m), 737 (m), 703 (w), 679 (w), 637 (s), 508 (m), 541 (m), 517 (m), 509 (m), 478 (m), 460 (w), 446 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{37}F_3NO_4PPdS$ (630.01): C, 45.75; H, 5.92; N, 2.22; S, 5.09. Gefunden: C, 44.59; H, 6.21; N, 2.16; S, 5.03.

TA1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeOTf

0.035 g (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeOTf (0.066 mmol) wird in 5 mL Methylenchlorid 24 h unter 1 bar CO-Atmosphäre gerührt, die hellbraune Suspension filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein brauner Feststoff isoliert, 0.035 g (0.063 mmol), 94 % Ausbeute der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.79 (d, $J_{H,P}$ = 9.9 Hz, 3H, Me-P), δ = 2.15 und 2.56 (s, 3H, N-Me), δ = 2.58 (d, $J_{C,P}$ = 0.9 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 2.87 (d, $J_{H,H}$ = 10.9 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 3.42 (d, $J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 1H, CH_2-N), δ = 7.2 - 7.9 ppm (m, 9H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.89 ppm (s, br). IR-Daten (cm^{-1}): 3056 (w), 2722 (w), 2669 (w), 1734 (w), 1717 (w), 1695 (s), 1684 (s), 1676 (s), 1670 (s), 1662 (s), 1653 (s), 1648 (s), 1636 (s), 1617 (s), 1576 (w), 1569 (w), 1560 (w), 1540 (m), 1534 (w), 1521 (w), 1507 (m), 1228 (m), 1099 (m), 1084 (m), 1030 (m), 969 (m), 906 (m), 892 (m), 838 (w), 735 (s), 721 (m), 694 (m), 668 (m), 639 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{23}F_3NO_4PPdS$ (555.84): C, 41.06; H, 4.17; N, 2.52; S, 5.76. Gefunden: C, 40.81; H, 4.79; N, 2.07; S, 5.01.

TA2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeOTf

0.55 g (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeOTf (0.93 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 48h gerührt, filtriert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und ein dunkelockerner Feststoff isoliert, 0.54 g (0.87 mmol), Ausbeute 94 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.04 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.82 (d, $J_{H,P}$ = 11.6 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.69 (d, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 6.81 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H), δ = 7.10 - 7.60 ppm (m, 12H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.37 (dt, $J_{C,P}$ = 22.9 Hz, $J_{C,H}$ = 136 Hz, P-CH_2), δ = 35.97 (d, $J_{C,P}$ = 25.8 Hz, C(O)Me), δ = 48.37 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 119.05 (s, aryl), δ = 125.72 (d, $J_{C,P}$ = 8.3 Hz, aryl), δ = 129.04 (d, $J_{C,P}$ = 10.8 Hz, aryl), δ = 129.19 (s, aryl), δ = 131.53 (s, aryl), δ = 133.01 (d, $J_{C,P}$ = 11.4 Hz, aryl), δ = 133.47 (d, $J_{C,P}$ = 6 Hz, aryl), δ = 135.31 (d, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz), δ = 137.78 (s, aryl), δ = 139.23 (d, $J_{C,P}$ = 6 Hz, aryl), δ = 220.2 ppm (s, C(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.07 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3140 (w), 3956 (w), 2723 (w), 1704 (m), 1596 (m), 1545 (w), 1310 (s), 1261 (m), 1232 (m), 1222 (s), 1208 (m), 1154 (m), 1121 (s), 1103 (m), 1077 (m), 1059 (s), 1027 (m), 998 (s), 915 (m), 867 (m), 837 (s), 767 (m), 741 (m), 724 (m), 692 (m), 635 (m), 570 (s), 514 (m), 489 (m), 451 (w). Elementaranalyse für $C_{24}H_{25}F_3NO_4PPdS$ (617.91): C, 46.65; H, 4.07; N, 2.26. Gefunden: C, 46.17; H, 4.0; N, 2.41.

TA2b. (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeOTf

0.5 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeOTf (0.83 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein goldfarbener, poröser Feststoff isoliert, 0.5 g (0.8 mmol). Ausbeute 96 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.1 (m, 22H, Cy), δ = 2.54 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.91 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.12 (d, $J_{H,P}$ = 11.6 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.05 - 7.4 (m, 4H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.91 (s, Cy), δ = 26.58 (d, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz, Cy), δ = 26.99 (d, $J_{C,P}$ = 13.5 Hz, Cy/P-CH_2), δ = 28.27 (d, $J_{C,P}$ = 31.1 Hz, Cy/P-CH_2), δ = 33.25 (dd, $J_{C,P}$ = 25 Hz, $J_{C,H}$ = 130 Hz, Cy-CH), δ = 38.3 (dq, $J_{C,P}$ = 20 Hz, $J_{C,H}$ = 127 Hz, C(O)Me), δ = 47.89 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, NMe_2), δ = 119.33 (s, aryl), δ = 125.90 (s, aryl), δ = 127.60 (s, aryl), δ = 129.35 (s, aryl), δ = 132.93 (s, aryl), δ = 150.26 (s, aryl), δ = 219.01 (s, C(O)Me) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 50.59 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2954 (s), 1653 (s), 1635 (s), 1491 (m), 1309 (m), 1292 (s), 1271 (s), 1259 (s), 1238 (m), 1213 (m), 1171 (s), 1163 (m), 1082 (m), 1061 (s), 1023 (w), 919 (m), 889 (w), 854 (s), 830 (w), 816 (m), 766 (s), 739 (m), 635 (m), 573 (s), 517 (s), 480 (s), 417 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{37}F_3NO_4PPdS$ (608.99): C, 45.75; H, 5.91; N, 2.22. Gefunden: C, 46.28; H 6.19; N, 2.26.

TA3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdC(O)MeOTf

0.55 g (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdMeOTf (1.13 mmol) wird in 30 ml CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein goldfarbener, poröser Feststoff isoliert, 0.614 g (0.98 mmol), Ausbeute 87 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.08 (d, $J_{H,P}$ = 1.0 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 4.10 (d, $J_{H,P}$ = 12.8 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 14H, aryl), δ = 8.23 (dd, $J_{H,H}$ = 1.5 / 6.7 Hz, 1H, aryl), δ = 9.67 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.2 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.56 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3063 (w), 3040 (w), 2721 (w), 2682 (w), 2665 (w), 2623 (w), 2591 (w), 1700 (s), 1616 (m), 1598 (m), 1579 (m), 1541 (w), 1509 (w), 1313 (m), 1104 (m), 1081 (m), 1001 (s), 975 (m), 920 (w), 891 (m), 845 (m), 828 (m), 809 (m), 791 (m), 773 (m), 743 (s), 715 (m), 692 (s), 637 (s), 596 (w), 573 (w), 554 (w), 526 (s), 485 (m), 451 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{25}H_{21}F_3NO_4PPdS$ (625.89): C, 47.97; H, 3.38; N, 2.24. Gefunden: C, 49.18; H, 3.77; N, 2.84.

TA4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdC(O)MeOTf

0.42 g (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeOTf (0.9 mmol) wird in 30 ml CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre gerührt, die Lösung nach 12h abfiltiert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und

ein ockerner Feststoff isoliert, 0.36 g (0.55 mmol). Ausbeute: 83 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.88 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.76 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.36 - 7.76 (m, 15H, aryl), δ = 8.04 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.81 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3053 (w), 2951 (s), 2802 (w), 1690 (s), 1653 (m), 1559 (w), 1497 (w), 1323 (s), 1262 (s), 1214 (s), 1156 (s), 1094 (s), 1080 (s), 1028 (s), 1010 (w), 977 (w), 976 (w), 943 (w), 917 (w), 870 (s), 828 (s), 774 (s), 764 (s), 755 (s), 746 (s), 732 (s), 697 (s), 626 (w), 547 (s), 539 (s), 528 (s), 513 (w), 497 (s), 485 (m), 445 (s), 425 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{27}H_{25}F_3NO_4PPdS$ (654.54): C, 49.59; H, 3.85; N, 2.14. Gefunden: C, 50.72; H, 3.88; N, 1.99.

TA4b. (8-N,N-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdC(O)MeOTf

0.3 g (8-N,N-Dimethylamino-1-dicyclohexylphosphino-naphthalin)PdMeOTf (0.516 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt, die gelbe Lösung wird abfiltriert, das Lösungsmittel vom Filtrat im Hochvakuum abdestilliert und ein farbloser Feststoff isoliert, 0.302 g (0.495 mmol). Ausbeute: 96 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.35 (m, 2H, Cy), δ = 0.8 - 2.1 (m, 18H, Cy), δ = 2.33 (m, 2H, Cy), δ = 2.70 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.88 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.29 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, aryl), δ = 7.4 - 7.55 (m, 2H, aryl), δ = 7.63 (d, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1H, aryl), δ = 7.78 (t, $J_{H,H/P}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl), δ = 7.97 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.84 (s, Cy), δ = 26.6 (d, $J_{C,P}$ = 10.3 Hz, Cy), δ = 26.68 (d, $J_{C,P}$ = 13.8 Hz, Cy), δ = 27.79 (s, Cy), δ = 28.5 (d, $J_{C,P}$ = 3.5 Hz, Cy), δ = 33.2 (d, $J_{C,P}$ = 24.8 Hz, Cy-CH), δ = 39.2 (d, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz, C(O)Me), δ = 51.56 (s, NMe_2), δ = 116.9 (s, aryl), δ = 118.84 (d, $J_{C,P}$ = 31 Hz, aryl), δ = 123.7 (d, $J_{C,P}$ = 5.3 Hz, aryl), δ = 126.3 (d, $J_{C,P}$ = 15.8 Hz, aryl), δ = 129.79 (s, aryl), δ = 129.96 (s, aryl), δ = 131.03 (s, aryl), δ = 133.42 (d, $J_{C,P}$ = 5 Hz, aryl), δ = 135.46 (d, $J_{C,P}$ = 7.6 Hz, aryl), δ = 147.75 (d, $J_{C,P}$ = 3.7 Hz, aryl), δ = 223.89 ppm (s, C(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 38.31 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3590 (m), 3517 (m), 2724 (w), 2671 (w), 1695 (s), 1606 (s), 1293 (s), 1261 (s), 1154 (s), 1071 (w), 1027 (s), 973 (w), 937 (w), 908 (m), 849 (w), 820 (w), 723 (s), 635 (s), 565 (w), 514 (s), 508 (s), 493 (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{27}H_{37}F_3NO_4PPdS$ (666.61): C, 48.64; H, 5.59; N, 2.10. Gefunden: C, 53.89; H, 4.15; N, 3.15.

7.1.3.3 Nitril-Boratkomplexe (NA1a-4b)

NA1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF)

(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), 11.8 mg NaBArF (0.0133 mmol) und 0.72 µL MeCN (0.0133 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (s, 3H, NCMe), δ = 2.1 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.20 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.07 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.8 - 7.6 (m, 26H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.2 ppm (s).

NA1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF)

(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0118 mmol), 10.5 mg NaBArF (0.0118 mmol) und 0.63 µL MeCN (0.0118 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.5 (m, 22H, Cy), δ = 2.06 (s, 3H, NCMe), δ = 2.24 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 2.54 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.6 ? (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 26H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.2 ppm (s).

NA1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF)

(o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 10.5 mg (0.0252 mmol), 22.4 mg NaBArF (0.0252 mmol) und 1.02 µL MeCN (0.0252 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.79 (d, $J_{H,P}$ = 10.2 Hz, P-Me), δ = 2.05 und 2.43 (s, 6H, NMe_2), δ = 2.12 (s, 3H, NCMe), δ = 2.39 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.87 (d, $J_{H,P}$ = 12.8 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 3.32 (d, $J_{H,P}$ = 12 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 21H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.9 ppm (s).

NA2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF)

(o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 3.2 mg (0.0067 mmol), 5.9 mg NaBArF (0.0067 mmol) und 0.4 µL MeCN (0.0067 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.81 (d, $J_{H,P}$ = 1.5 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 2.06 (s, 3H, NCMe), δ = 2.89 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.74 (d, $J_{H,P}$ = 11.7 Hz, P-CH_2), δ = 6.73 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 6.9 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.7 (m, 24H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.5 ppm (s).

NA2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(NCMe)-(BArF)

(o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 7.5 mg (0.0153 mmol), 13.66 mg NaBArF (0.0153 mmol) und 0.83 µL MeCN (0.0153 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 2.11 (s, 3H, NCMe), δ = 2.47 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.94 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.11 (d, $J_{H,P}$ = 12.5 Hz, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 (m, 16H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 45.05 ppm (s).

NA3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF)
(8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0199 mmol), 10.6 mg NaBArF (0.0199 mmol) und 0.65µL MeCN (0.0199 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.0 (d, $J_{H,P}$ = 1.4 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 2.07 (s, 3H, NCMe), δ = 4.09 (d, $J_{H,P}$ = 12.8 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.2 - 7.7 (m, 16H, aryl), δ = 8.19 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, aryl), δ = 9.08 (d, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.6 ppm (s).

NA4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdC(O)Me(NCMe)- (BArF)
(8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 4.9 mg (0.0096 mmol), 8.59 mg NaBArF (0.0096 mmol) und 0.52 µL MeCN (0.0096 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.78 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.12 (s, 3H, NCMe), δ = 2.62 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.4 - 7.7 (m, 27H, aryl), δ = 8.12 (d, $J_{H,H}$ = 8.04 Hz, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm (s).

NA4b. (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdC(O)Me(NC-Me)(BArF)
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 4.4 mg (0.0083 mmol), 7.46 mg NaBArF (0.0083 mmol) und 0.45 µL MeCN (0.0083 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.3 (m, 1H, Cy), δ = 0.8 - 1.9 (m, 20H, Cy), δ = 2.09 (s, 3H, NCMe), δ = 2.3 (m, 1H, Cy), δ = 2.52 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.77 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.2 - 7.9 (m, 18H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$):δ = 40.25 ppm (s).

7.1.3.4 Carbonyl-Boratkomplexe (CA1a-4b)

CA1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin) PdC(O)Me(CO)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.6 mg (0.0138 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 12.3 mg NaBArF (0.0138 mmol) verrührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach 6 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.16 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.43 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.18 (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 6.88 (ps.t, $J_{H,H}$ = 7 Hz, 1H, aryl), δ = 7.0 - 7.7 (m, 25H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.22 ppm (s).

CA1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(CO)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.3 mg (0.0128 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 11.4 mg NaBArF (0.0128 mmol) verrührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach 3 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.5 (m, 22H, Cy), δ = 2.34 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 2.66 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.6 ? (s, br, 2H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.7 (m, 16H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.31 ppm (s).

CA1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(CO)(BArF)
(o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 9.6 mg (0.023 mmol), 20.4 mg NaBArF (0.023 mmol) werden unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ gerührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach 8 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.76 (d, $J_{H,P}$ = 9.5 Hz, 3H, P-Me), δ = 2.14 und 2.56 (s, 3H, NMe), δ = 2.56 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.84 (d, $J_{H,H}$ = 10.3 Hz, 1H, N-CH), δ = 3.38 (d, $J_{H,P}$ = 12.4 Hz, 1H, N-CH), δ = 7.1 - 7.7 (m, 21H, aryl) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.24 ppm (s).

CA2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(CO)(BArF)
(o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 5.3 mg (0.0111 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 9.8 mg NaBArF (0.0111 mmol) gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach 5 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.92 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.0 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.75 (d, $J_{H,P}$ = 12 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.8 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 6.9 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.7 ppm (m, 24H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.84 ppm (s, br).

CA2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(CO)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 7.8 mg (0.0159 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 14.2 mg NaBArF (0.0159 mmol) gerührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach einem Tag werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.0 (m, 22H, Cy), δ = 2.55 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.93 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.2 (d, $J_{H,P}$ = 11.2 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.0 - 7.8 ppm (m, 16H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 42.7 ppm (s, br).

CA3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdC(O)Me(CO)(BArF)
(8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl, 6.1 mg (0.0126 mmol), wird unter CO-Atmosphäre in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 11.2 mg NaBArF (0.0126 mmol) gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach sieben Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.09 (s, 3H, C(O)Me), δ = 4.09 (d, $J_{H,P}$ = 13 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 (m, 25H, aryl), δ = 7.9 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.2 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 9.88 ppm (s, br, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.35 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3945 (m), 3692 (m), 3044 (s), 2995 (s), 2688 (m), 2519 (w), 2410 (w), 2137 (s), 1828 (w), 1707 (s), 1609 (s), 1507 (m), 1428 (s), 1358 (s), 1284 (s), 1245 (s), 1143 (s), 999 (m), 932 (w), 898 (s), 838 (s), 827 (m), 784 (s), 760 (s), 748 (m), 736 (m), 703 (s), 575 (w), 553 (w), 523 (m), 501 (w), 479 (w), 457 (m).

CA4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdC(O)Me(CO)-(BArF)
(8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 5.9 mg (0.0115 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 10.2 mg NaBArF (0.0115 mmol) gerührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach sechs Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.87 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.67 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.4 - 7.7 (m, 27H, aryl), δ = 8.0 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.9 ppm (s).

CA4b. (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdC(O)Me(CO)-(BArF)
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 4.9 mg (0.0092 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 8.2 mg NaBArF (0.0092 mmol) gerührt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach sechs Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 (m, 1H, Cy), δ = 0.7 - 1.9 (m, 20H, Cy), δ = 2.4 (m, 1H, Cy), δ = 2.71 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.9 (s, 6H, NMe_2), δ = 7.2 - 7.8 (m, 17H, aryl), δ = 7.9 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.31 ppm (s, br).

7.1.3.5 Sonstige Acylkomplexe

(8-(Diphenylphosphinomethylen)chinolin)Pd(C(O)CH_2Ph)Br

Eine Lösung von (8-(Diphenylphosphinomethylen)chinolin)Palladium(II)benzylbromid (5.2 mg, 0.015 mmol) in 0.5 mL $CDCl_3$ wird mit CO, 1 bar, gesättigt. Nach zwei Stunden werden von der ockerbraunen Lösung folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.98 (s, 2H, CH_2-Benzoyl), δ = 4.15 (d, $J_{H,H}$ = 12.1 Hz, 2H, CH_2-Phosphomethylen), δ = 6.73 (m, 3H, aryl), δ = 7.0 - 7.8 (m, 16H, aryl), δ = 8.18 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 10.31 ppm (d, $J_{H,H}$ = 3.7 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.89 ppm (s).

BA2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(BF_4)

0.2 g (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeBF_4 (0.38 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 24h gerührt Die graue Suspension wird filtriert und von der schwach gelben Lösung das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit 10 mL Ether gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert, 0.14 g (0.25 mmol), Ausbeute 66 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.0 (d, $J_{H,P}$ = 0.7 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 3.07 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.85 (d, $J_{H,P}$ = 11.6 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.68 (d, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 6.80 (t, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl), δ = 7.13 - 7.57 ppm (m, 12H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.98 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2948 (s), 2726 (w), 2665 (w), 1700 (m), 1596 (w), 1490 (m), 1346 (s), 1323 (s), 1260 (s), 1112 (s), 1077 (s), 1061 (s), 1049 (s), 1016 (m), 1005 (s), 975 (w), 945 (w), 919 (s), 889 (w), 853 (s), 813 (m), 767 (m), 739 (m), 720 (w), 690 (w), 579 (w), 514 (m), 482 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{25}BF_4NOPPd$ (555.64): C, 49.72; H, 4.53; N, 2.52. Gefunden: C, 51.50; H, 5.50; N, 2.70.

BA2b. (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)Me(BF_4)

0.15 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeBF_4 (0.273 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 48h gerührt. Von der schwach gelben Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber, poröser Feststoff isoliert, 0.143 g (0.253 mmol). Ausbeute 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.1 (m, 22H, Cy), δ = 2.57 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.97 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.13 (d, $J_{H,P}$ = 11.0 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.29 ppm (m, 4H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.58 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3144 (w), 2725 (w), 2668 (w), 1704 (m), 1596 (w), 1345 (m), 1323 (w), 1260 (s), 1179 (s), 1169 (s), 1144 (s), 1109 (s), 1072 (m), 1060 (m), 1049 (m), 1016 (m), 1005 (m), 974 (s), 945 (s), 919 (m), 889 (s), 853 (m), 814 (m), 768 (w), 738 (m), 721 (m), 690 (w), 600 (w), 578 (w), 564 (w), 514 (s), 481 (s), 419 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{37}BF_4NOPPd$ (567.73): C, 48.65; H, 6.56; N, 2.46. Gefunden: C, 51.87; H, 7.14; N, 2.61.

(8-Diphenylphosphino-chinolin)PdC(O)MeCl

0.5 g (8-Diphenylphosphino-chinolin)PdMeCl (1.6 mmol) wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst und unter CO-Atmosphäre 6 Wochen gerührt. Nach Abfiltrieren der Suspension und Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein gelber Feststoff isoliert, 0.32 g (0.642 mmol), 41 % Ausbeute der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.28 (d, $J_{H,P}$ = 0.9 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 7.3 - 7.7 (m, 12H, aryl), δ = 7.95 (dd, $J_{H,H}$ = 7.3 / 1.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.04 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 8.36 (dd, $J_{H,H}$ = 7.9 / 1.7 Hz, 1H, aryl), δ = 9.71 ppm (dd, $J_{H,H}$ = 7.3 / 1.4 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.26 (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3175 (w), 3139 (w), 2726 (w), 2674 (w), 2621 (w), 1971 (w), 1952 (w), 1823 (w), 1685 (s), 1655 (m), 1607 (s), 1592 (m), 1570 (m), 1561 (w), 1309 (s), 1263 (m), 1229 (w), 1205 (w), 1169 (m), 1156 (s), 1139 (m), 1097 (s), 1082 (s), 1028 (s), 1000 (m), 975 (m), 908 (s), 848 (m), 832 (m), 805 (m), 788 (m), 736 (s), 723 (s), 690 (m), 677 (w), 668 (w), 644 (m), 617 (w), 582 (w), 564 (m), 550 (w), 537 (m), 523 (m), 512 (m), 490 (m), 467 (m), 456 (m), 431 (w), 414 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{19}ClNOPPd$ (498.25): C, 55.40; H, 3.84; N, 2.81. Gefunden: C, 48.81; H, 5.77; N, 2.12.

(8-Diphenylphosphino-chinolin)PdC(O)MeOTf

0.7 g (8-Diphenylphosphino-chinolin)PdMeOTf (1.27 mmol) wird in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter CO-Atmosphäre 48h gerührt. Nach Abfiltrieren der gelben Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein gelber Feststoff isoliert, 0.71 g (1.23 mmol), 97 % Ausbeute der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.26 (d, $J_{H,P}$ = 2.5 Hz, 3H, C(O)Me), δ = 7.0 - 8.15 (m, 14H, aryl), δ = 8.45 (d, $J_{H,H}$ = 9.1 Hz, 1H, aryl), δ = 9.42 ppm (d, $J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 1H, aryl). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.35 (dq, $J_{C,P}$ = 26.1 Hz, $J_{C,H}$ = 131 Hz, C(O)Me), δ = 123.15 (dd, $J_{C,H}$ = 169 Hz, $J_{C,P}$ = 7.5 Hz, aryl), δ = 126.11 (s, aryl), δ = 127.99 (dd, $J_{C,H}$ = 166 Hz, $J_{C,P}$ = 6.7 Hz, aryl), δ = 128.59 (d, $J_{C,P}$ = 53.1 Hz, aryl), δ = 129.36 (dd, $J_{C,H}$ = 160 Hz, $J_{C,P}$ = 11.4 Hz, aryl), δ = 131.53 (s, aryl), δ = 131.83 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl), δ = 132.79 (d, $J_{C,H}$ = 164 Hz, aryl), δ = 133.41 (dd, $J_{C,H}$ = 160 Hz, $J_{C,P}$ = 12.7 Hz, aryl), δ = 137.24 (dd, $J_{C,H}$ = 161 Hz, $J_{C,P}$ = 8.8 Hz, aryl), δ = 139.72 (d, $J_{C,H}$ = 169 Hz,

aryl), δ = 149.35 (d, $J_{C,P}$ = 17.8 Hz, aryl), δ = 152.83 (d, $J_{C,H}$ = 170 Hz, aryl), δ = 226.84 ppm (s, C(O)Me). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.6 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3138 (w), 2721 (w), 2675 (w), 2670 (w), 2612 (w), 1981 (w), 1909 (w), 1819 (w), 1738 (w), 1691 (s), 1606 (m), 1591 (m), 1570 (m), 1495 (m), 1330 (w), 1305 (m), 1222 (m), 1210 (m), 1149 (w), 1097 (s), 1078 (s), 1028 (s), 999 (s), 976 (m), 848 (m), 833 (m), 805 (m), 784 (s), 743 (s), 690 (s), 634 (s), 564 (s), 551 (m), 538 (s), 521 (m), 515 (s), 501 (m), 489 (s), 465 (s), 465 (s), 455 (m), 427 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{19}F_3NO_4PPdS$: C, 47.06; H, 3.13; N, 2.28. Gefunden: C, 49.46; H, 3.67; N, 2.38.

7.1.3.6 Relative CO-Insertionsraten in Palladium-Monoalkylkomplexe

Zur Bestimmung der jeweiligen relativen CO-Insertionsraten in die Palladium-Methylbindung werden NMR-Parallelexperimente durchgeführt. Als ein Beispiel wird im folgenden die Reaktion von **T2a** und **T4a** beschrieben.

Eine Lösung von 5.53 mg (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeOTf **T2a** (0.01 mmol) und 6.3 mg (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeOTf **T4a** (0.01 mmol) in 0.5 mL $CDCl_3$ wird mit CO, 1 bar, gesättigt. Der Verlauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt und die relative Abnahme von **T4a** und **T2a**, beziehungsweise die Zunahme von **TA4a** und **TA2a** durch Integration der jeweiligen Palladium-Methyl- oder Acylresonanzen bestimmt. Auf dieselbe Weise werden die CO-Insertionsraten aller Komplexe **T1-4** relativ zu einander ermittelt.

T1a > **T7**	**T2a** > **T1a**	**T1a** > **T2b** (1.5*)	**T1b** > alle
T2a > **T2b**	**T2a** > **T3** (2*)	**T3** > **T1a**	**T3** ≅ **T1c**
T3 > **T2b**	**T4a** > **T2a** (2*)	**T4b** > **T1a** (2*)	**T2a** > **T1c** (2*)
T4a > **T4b**	**T2a** > **T4b**	**T3** > **T4b** (2*)	**T1c** > **T4b** (2*)

Aus diesen Experimenten wird eine Reihe der Insertionsgeschwindigkeiten aufgestellt. Die oberen Zahlen geben den Quotienten der jeweiligen relativen Insertionsraten an.

	5		5		2		2		2		1.5	
1b >		**4a**	>	**2a**	>	**3 ≈ 1c**	>	**4b**	>	**1a**	>	**2b**

Die Bestimmung der relativen CO-Insertionsraten der Chloridkomplexe erfolgt analog.

Cl2a > **Cl3** (10*)	**Cl3** > **Cl4b** (2)	**Cl1b** > **Cl4b** (1.5)	**Cl3** > **Cl7**
Cl2a > **Cl4a** (1.5)	**Cl3** > **Cl1b** (2)	**Cl1b** > **Cl2b** (3)	**Cl1b** > **Cl1c**
Cl4a > **Cl3** (5)	**Cl4b** > **Cl1a** (4)	**Cl4b** > **Cl2b** (2)	**Cl2b** > **Cl1c**
Cl4a > **Cl1b** (6)	**Cl2b** > **Cl1a** (1.5)	**Cl1c** ≅ **Cl1a**	

	1.5		5		2		1.5		2		1.5	
2a	>	**4a**	>	**3**	>	**1b**	>	**4b**	>	**2b**	>	**1a,1c**

Zur Bestimmung der relativen CO-Insertionsraten der Boratkomplexe wird beispielsweise folgendes Experiment durchgeführt (**C4b** und **C1a**).
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 5.3 mg (0.01 mmol), und (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 4.7 mg (0.01 mmol), werden in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 17.8 mg NaBArF (0.02 mmol) gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt und die relative Abnahme von **C4b** und **C1a**, beziehungsweise die Zunahme von **CA4b** und **CA1a** durch Integration der jeweiligen Palladium-Methyl- oder Acylresonanzen bestimmt. Die relativen Insertionsraten der Komplexe **C1a-4b** sind analog den Insertionsraten der Triflatkomplexe **T1a-4b**.

7.1.3.7 Relative CO-Insertionsraten in Methyl- und Benzylkomplexe, Ligand 3

Eine Lösung von 7.5 mg (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl (0.0153 mmol) und 9.2 mg (8-(Diphenylphosphinomethylen)chinolin)PdBnBr (0.0153 mmol) in 0.5 mL $CDCl_3$ wird mit CO, 1 bar, gesättigt und mit NaBArF (28 mg, 0.031 mmol) versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt und die relative Abnahme von **3**-$PdBn^+$ und **C3**, beziehungsweise die Zunahme von **3**-$PdBz^+$ und **CA3** durch Integration der jeweiligen Palladium-Benzyl/Methyl- oder Benzoyl-/Acylresonanzen bestimmt. Der Methylkomplex **C3** zeigt eine circa fünfmal schnellere CO-Insertion.

7.1.4 CH-Aktivierung, Synthese von 5

(2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin-1-Palladylchlorid)$_2$

0.18 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl (0.37 mmol) wird mit 0.111 g $AgPF_6$ (0.44 mmol) bei Raumtemperatur in 20 ml CH_2Cl_2 1d gerührt, anschließend wird die graue Suspension filtriert und die farblose Lösung mit CO (1 bar) gesättigt. Nach einem Tag liegt der Acylkomplex vor (^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 1.8 (m, 2H, Cy), δ = 2.15 (m, 2H, Cy), δ = 2.58 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.97 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.12 (d, $J_{H,P}$ = 11 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 7.1 - 7.3 ppm (m, 4H, aryl)), und die rotbraune Suspension wird filtriert. Zur Kristallisation des Produkts wird die rote Lösung mit Ether überschichtet. Nach 2 Wochen werden rote Kristalle isoliert, 0.07 g (0.1 mmol). Ausbeute 33 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.2 (m, 22H, Cy), δ = 2.61 (s, 6H, NMe_2), δ = 3.13 (d, $J_{H,P}$ = 10.6 Hz, 2H, P-CH_2), δ = 6.8 - 7.6 ppm (m, 4H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 51.25 ppm (s). Elementaranalyse: berechnet für $C_{21}H_{33}ClNPPd$ (472.34): C, 53.40; H, 7.04; N, 2.96. Gefunden: C, 52.64; H, 7.36; N, 2.95.

7.1.5 Insertion von 2-Norbornen in Acylkomplexe

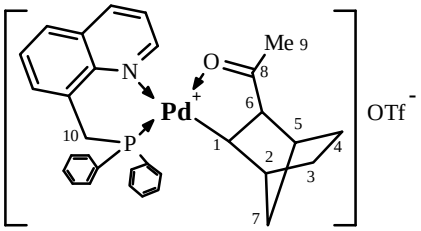
ClAN2a. (2-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)Cl

(2-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl, 0.15 g (0.3 mmol), wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.05 g 2-Norbornen (0.6 mmol) versetzt. Nach 5d wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein brauner Feststoff isoliert, 0.16 g (0.28 mmol), Ausbeute: 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = - 0.21 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.67 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.92 (d, $J_{H,H}$ = 9.4 Hz, 2H, norbornyl), δ = 1.1 - 1.45 (m, 3H, norbornyl), δ = 1.71 (d, $J_{H,H}$ = 9.7 Hz, 1H, norbornyl), δ = 2.31 und 2.34 (s, 9H, NMe_2 und C(O)Me), δ = 2.57 (d, $J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 1H, norbornyl), δ = 4.22 (dd, $J_{H,H}$ / $J_{H,P}$ = 14 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 4.33 (dd, $J_{H,H}$ / $J_{H,P}$ = 14 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 6.8 - 7.6 (m, 11H, aryl), δ = 7.85 (ps.t, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 2H, aryl), δ = 8.17 ppm (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.16 (s), δ = 27.0 (s), δ = 29.28 (s), δ = 29.92 (s), δ = 30.64 (s), δ = 30.91 (s), δ = 36.28 (s), δ = 43.16 (d, $J_{C,P}$ = 23.9 Hz, P-CH_2), δ = 45.0 (s), δ = 54.18 (s), δ = 71.88 (s), δ = 119.97 (s), δ = 123.94 (s), δ = 127.57 (s), δ = 128.32 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz), δ = 129.92 (s), δ = 130.90 (s), δ = 132.19 (d, $J_{C,P}$ = 5 Hz), δ = 133.54 (d, $J_{C,P}$ = 10 Hz), δ = 135.48 (d, $J_{C,P}$ = 12 Hz), δ = 153.53 (s), δ = 233.3 (s, C(O)Me) ppm. ^{31}P{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.21 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3409 (w), 3155 (w), 3050 (m), 2786 (w), 2725 (w), 2669 (w), 1720 (m), 1706 (m), 1657 (s), 1627 (s), 1598 (m), 1580 (m), 1563 (w), 1542 (w), 1524 (w), 1340 (w), 1308 (m), 1301 (m), 1281 (m), 1264 (s), 1189 (m), 1158 (s), 1099 (s), 1046 (s), 1025 (s), 945 (m), 837 (m), 802 (s), 766 (s), 746 (s), 724 (m), 693 (s), 667 (w), 637 (w), 618 (w), 592 (w), 546 (w), 505 (m), 455 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{35}ClNOPPd$ (598.45): C, 60.21; H, 5.89; N, 2.34. Gefunden: C, 57.54; H, 5.55; N, 2.13.

ClAN2b. (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)Cl
0.2 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl (0.319 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.06 g 2-Norbornen (0.638 mmol) versetzt. Nach 2d wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein grauer Feststoff isoliert, 0.172 g (0.283 mmol), Ausbeute: 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.2 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.82 (m, 1H, norbornyl, Cy), δ = 1.0 - 2.3 (m, 30H, norbornyl, Cy), δ = 2.48 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.84 (s, br, 3H, NMe_2), δ = 3.13 (dd, $J_{H,H}$ = 20 Hz, $J_{H,P}$ = 20 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 3.24 (dd, $J_{H,H}$ und $J_{H,P}$ = 20 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 3.25 (s, br, 3H, NMe_2), δ = 7.18 - 7.65 ppm (m, 4H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.73 (d, $J_{C,P}$ = 16 Hz), δ = 26.78 (s), δ = 27.23 (d, $J_{C,P}$ = 12.3 Hz), δ = 27.50 (s), δ = 27.81 (d, $J_{C,P}$ = 8.3 Hz), δ = 28.12 (s), δ = 28.67 (s), δ = 29.37 (s), δ = 30.09 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz), δ = 33.63 (d, $J_{C,P}$ = 22.9 Hz), δ = 36.13 (d, $J_{C,P}$ = 27.5 Hz), δ = 36.88 (s), δ = 43.08 (s), δ = 43.33 (d, $J_{C,P}$ = 6.8 Hz), δ = 47.67 (s), δ = 50.47 (s), δ = 72.57 (s), δ = 119.13 (s, aryl), δ = 126.59 (s, aryl), δ = 127.72 (s, aryl), δ = 129.71 (s, aryl), δ = 133.78 (d, $J_{C,P}$ = 6.1 Hz, aryl), δ = 233.65 ppm (s, C(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.21 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2724 (w), 2666 (w), 2611 (w), 1628 (m), 1596 (w), 1260 (m), 1221 (s), 1151 (m), 1087 (m), 1056 (m), 1028 (m), 968 (w), 914 (s), 890 (w), 859 (w), 841 (m), 816 (s), 801 (s), 773 (m), 753 (m), 742 (s), 719 (s), 637 (m), 588 (w), 570 (w), 515 (s), 483 (s), 438 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{45}ClNOPPd$ (608.53): C, 59.21; H, 7.45; N, 2.30. Gefunden: C, 55.29; H, 7.50; N, 2.27.

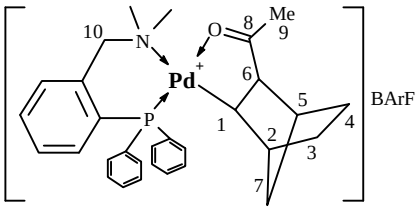
TAN2a. (2-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf
(2-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeOTf, 0.08 g (0.12 mmol), wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.02 g 2-Norbornen (0.21 mmol) versetzt. Nach 5d wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein brauner Feststoff isoliert, 0.078 g (0.11 mmol), Ausbeute: 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.3 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.9 - 1.75 (m, 8H, norbornyl), δ = 2.43 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.86 (d, $J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 1H, norbornyl), δ = 3.09 (s, br, 6H, NMe_2), δ = 3.64 (ps.t, br, $J_{H,H}$ und $J_{H,P}$ = 13 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 4.31 (dd, $J_{H,H}$ / $J_{H,P}$ = 14 und 8.1 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 6.8 - 7.6 ppm (m, 14H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 45.35 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3482 (w), 3199 (w), 2777 (w), 2724 (w), 2673 (w), 2604 (w), 1629 (s), 1596 (m), 1339 (w), 1308 (w), 1221 (w), 1051 (s), 1106 (s), 1089 (m), 1059 (w), 1031 (s), 1001 (m), 975 (w), 945 (w), 916 (m), 869 (w), 844 (m), 770 (s), 744 (s), 725 (s), 696 (s), 669 (w), 638 (s), 606 (w), 592 (w), 572 (m), 517 (s), 495 (s), 473 (w), 454 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{31}H_{35}F_3NO_4PPdS$ (712.07): C, 52.29; H, 4.95; N, 1.97; S, 4.50. Gefunden: C, 55.98; H, 5.37; N, 2.06; S, 4.07.

TAN2b. (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf
0.102 g (2-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeOTf (0.15 mmol) wird in 10 mL CH_2Cl_2 mit 0.04 g Norbornen (0.43 mmol) versetzt, nach 3d wird das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Trocknen im Hochvakuum wird ein brauner Feststoff isoliert, 0.04 g (0.05 mmol) Ausbeute 55 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.15 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.95 (m, norbornyl, Cy), δ = 1.0 - 2.2 (m, 30H, norbornyl, Cy), δ = 2.49 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.86 (s, 3H, NMe_2), δ = 3.25 (s, 3H, NMe_2), δ = 3.2 (m, 2H, P-CH_2), δ = 7.20 - 7.36 ppm (m, 4H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 56.21 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2958 (w), 2724 (w), 2669 (w), 2614 (w), 1629 (s), 1345 (s), 1260 (m), 1222 (s), 1194 (w), 1149 (m), 1115 (s), 1088 (s), 1057 (m), 1029 (m), 915 (m), 891 (w), 852 (w), 817 (s), 802 (s), 773 (s), 751 (w), 739 (w), 720 (w), 637 (m), 590 (w), 571 (w), 516 (s), 484 (w), 456 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{31}H_{43}F_3NO_4PPdS$ (722.74): C, 51.52; H, 6.27; N 1.94. Gefunden: C, 51.30; H, 6.71; N, 2.14.



TAN3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf
0.118 g (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)PdC(O)MeOTf (0.18 mmol) wird bei Raumtemperatur in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.05 g 2-Norbornen (0.513 mmol) versetzt. Nach 16h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und ein ockergrauer Feststoff isoliert, 0.117 g (0.162 mmol), Ausbeute: 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.38 (m, 1H, H3), δ = 1.05 (m, 1H, H3), δ = 1.16 (m, 1H, H4), δ = 1.17 (d, $J_{H,H}$ = 9.5 Hz, 1H, H7), δ = 1.47 (m, 1H, H4), δ = 1.79 (d, $J_{H,H}$ = 9.5 Hz, 1H, H7), δ = 1.83 (m, 1H, H2), δ = 1.86 (m, 1H, H1), δ = 2.53 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.54 (m, 1H, H5), δ = 3.01 (d, 6.3 Hz, 1H, H6), δ = 3.94 (ps.t, $J_{H,H/P}$ = 14.8 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 4.60 (dd, $J_{H,H}$ = 13.8 Hz, $J_{H,P}$ = 10.5 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 7.2 - 7.9 (m, 14H, aryl), δ = 8.35 (dd, $J_{H,H}$ = 1.5 / 6.8 Hz, 1H, aryl), δ = 9.63 ppm (dd, $J_{H,H}$ = 1.3 / 3.6 Hz, 1H, aryl).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.73 (q, $J_{C,H}$ = 129 Hz, C(O)Me), δ = 29.25 (t, $J_{C,H}$ = 133 Hz, NB-C4), δ = 30.50 (t, $J_{C,H}$ = 135 Hz, NB-C3), δ = 32.67 (dt, $J_{C,H}$ = 135 Hz, $J_{C,P}$ = 28 Hz, P-*C*H_2). δ = 36.84 (t, $J_{C,H}$ = 136 Hz, NB-C7), δ = 43.41 (d, $J_{C,H}$ = 144 Hz, NB-C2/NB-C5), δ = 51.52 (d, $J_{C,H}$ = 152 Hz, NB-C1), δ = 72.85 (d, $J_{C,H}$ = 138 Hz, NB-C6), δ = 122.18 (s, aryl), δ = 127.06 (s, aryl), δ = 128.96 (d, $J_{C,P}$ = 25 Hz, aryl), δ = 129.24 (d, $J_{C,P}$ = 7.5 Hz, aryl), δ = 129.46 (s, aryl), δ = 129.81 (s, aryl), δ = 131.64 (s, aryl), δ = 132.02 (d, $J_{C,P}$ = 42.1 Hz, aryl), δ = 132.33 (s, aryl), δ = 134.24 (d, $J_{C,P}$ = 12 Hz, aryl), δ = 134.40 (d, $J_{C,P}$ = 8.1 Hz, aryl), δ = 140.46 (s, aryl), δ = 153.84 (s, aryl), δ = 235.30 ppm (s, C(O)Me). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.91 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 2954 (s), 2719 (w), 2669 (w), 1700 (w), 1627 (s), 1597 (w), 1509 (w), 1307 (s), 1267 (w), 1222 (m), 1165 (s), 1149 (m), 1140 (m), 1103 (m), 1084 (s), 1030 (m), 997 (w), 971 (w), 924 (w), 893 (s), 864 (s), 847 (w), 829 (m), 810 (s), 790 (m), 779 (m), 770 (m), 752 (m), 743 (w), 715 (m), 693 (m), 636 (w), 586 (w), 571 (w), 548 (w), 523 (s), 516 (s), 489 (s), 477 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{32}H_{31}F_3NO_4PPdS$ (720.05): C, 53.38; H, 4.34; N, 1.90. Gefunden: C, 53.84; H, 4.64; N, 2.20.



AN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 0.084 g (0.177 mmol), 0.157 g NaBArF (0.177 mmol) und 0.02 g 2-Norbornen (0.191 mmol) werden in 15 mL CH_2Cl_2 gemischt, und die braune Suspension wird mit CO gesättigt. Nach 4 d wird die Suspension über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein ockerner, poröser Feststoff isoliert, 0.203 g (0.139 mmol), Ausbeute 79 % der Theorie. ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.03 (m, 1H, norbornyl-$H4_{exo}$), δ = 0.9 (m, 1H, norbornyl-$H4_{endo}$), δ = 1.02 (m, 1H, norbornyl-$H3_{exo}$), δ = 1.25 (d, $J_{H,H}$ = 9.4 Hz, 1H, norbornyl-$H7_{endo}$), δ = 1.39 (m, 1H, norbornyl-$H3_{endo}$), δ = 1.63 (ps.t, δ = 4.7 Hz, 1H, Pd-$CH_{norbornyl}$-H1), δ = 1.75 (m, 1H, norbornyl-$H7_{exo}$), δ = 1.77 (m, 1H, norbornyl-H5), δ = 2.30 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.32 (s, 3H, N-Me), δ = 2.46 (m, 1H, norbornyl-H2), δ = 2.69 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1H, norbornyl-H6), δ = 2.70 (s, 3H, N-Me), δ = 2.96 (d, $J_{H,H}$ = 11.3 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 3.39 (d, $J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 26H, aryl). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.32 (s, C(O)Me), δ = 29.46 (s, norbornyl-C3 und C4), δ = 37.08 (s, norbornyl-C7), δ = 43.41 (s, norbornyl-C2), δ = 43.65 (s, norbornyl-C5), δ = 46.21 (s, N-Me), δ = 49.83 (s, N-Me), δ = 54.74 (s, norbornyl-C1), δ = 65.58 (d, $J_{C,P}$ = 6.9 Hz, N-CH_2), δ = 72.38 (s, norbornyl-C6), δ = 117.51 (s, aryl), δ = 120.53 (s, aryl), δ = 123.24 (s, aryl), δ = 125.95 (s, aryl), δ = 129.13 (s, aryl), δ = 130.09 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz, aryl), δ = 131.93 (s, aryl), δ = 132.19 (s, aryl), δ = 133.25 (s, aryl), δ = 133.61 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz, aryl), δ = 134.85 (s, Borat), δ = 135.24 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz, aryl), δ = 138.75 (d, $J_{C,P}$ = 15 Hz, aryl), δ = 161.76 (q, $J_{C,F}$ = 50 Hz, Borat), δ = 236.96 ppm (s, C(O)Me). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.14 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3158 (w), 2728 (w), 2671 (w), 1630 (s), 1614 (s), 1561 (w), 1542 (w), 1507 (w), 1028 (s), 1002 (m), 991 (m), 971 (m), 934 (m), 888 (s), 840 (s), 806 (m), 747 (s), 730 (s), 714 (s), 697 (s), 683 (s), 672 (s), 620 (w), 590 (w), 579 (w), 541 (s), 530 (m), 521 (m), 493 (m), 449 (m). FAB-MS: 562 (M^+). Elementaranalyse: berechnet für $C_{62}H_{47}BF_{24}NOPPd$ (1426.21): C, 52.21; H, 3.32; N, 0.98. Gefunden: C, 50.73; H, 3.56; N, 0.87.

AN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)Cl
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(NCMe)(BArF), 0.1 g (0.068 mmol), und 0.02 g LiCl (0.49 mmol) werden in 5 mL THF 2h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL Pentan aufgerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 15 mL CH_2Cl_2 extrahiert, und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein ockerner Feststoff isoliert, 0.06 g (0.139 mmol), Ausbeute 79 % der Theorie. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.1 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 2.0 (m, 11H, norbornyl und NCMe), δ = 2.30 und 2.32 (s, 6H, NMe_2 und C(O)Me), δ = 2.46 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.70 (s, 3H, NMe_2), δ = 2.96 (d, $J_{H,H}$ = 13 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 3.39 (d, $J_{H,H}$ = 12.8 Hz, 1H, N-CH_2), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 26H, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.14 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3253 (w), 3060 (w), 2727 (w), 2669 (w), 1632 (m), 1614 (m), 1561 (w), 1507 (w), 1420 (m), 1026 (s), 999 (s), 990 (m), 970 (m), 948 (m), 929 (m), 887 (m), 838 (s), 804 (s), 746 (s), 730 (m), 714 (m), 695 (s), 683 (s), 670 (s), 621 (w), 589 (w), 541 (s), 530 (m), 521 (s), 492 (m), 473 (w), 459 (m), 449 (m), 420 (m).

AN4a. (1-Diphenylphosphino-N,N-dimethyl-8-naphthylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(1-Diphenylphosphino-N,N-dimethyl-8-naphthylamin)PdMeCl, 0.078 g (0.152 mmol), 0.135 g NaBArF (0.152 mmol) und 0.015 g 2-Norbornen (0.21 mmol) werden in 15 mL CH_2Cl_2 gemischt, und die braune Suspension

wird mit CO gesättigt. Nach 4 d wird die Suspension über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein ockerner, poröser Feststoff isoliert, 0.04 g (0.027 mmol), Ausbeute 17 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.1 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 2.4 (m, H, norbornyl), δ = 2.49 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.05 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.35 (s, 3H, N-Me), δ = 2.69 (d, $J_{H,H}$ = 6.2 Hz, 1H, norbornyl), δ = 2.97 (d, $J_{H,H}$ = 9 Hz, 1H, norbornyl), δ = 3.29 (s, 3H, N-Me), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 28H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.59 (s), δ = 28.86 (s), δ = 29.74 (s), δ = 34.83 (s), δ = 37.35 (s), δ = 41.71 (s), δ = 42.62 (s), δ = 43.74 (s), δ = 50.18 (s), δ = 55.38 (s), δ = 74.27 (s), δ = 117.31(s), δ = 117.56 (s), δ = 121.75 (s), δ = 122.22 (s), δ = 124.59 (q, $J_{C,F}$ = 270.5 Hz), 125.31 (d, $J_{C,P}$ = 9.2 Hz), 126.58 (d, $J_{C,P}$ = 48 Hz), δ = 126.60 (s), δ = 128.55 (s), δ = 129.10 (s), δ = 129.38 (s), δ = 130.08 (d, $J_{C,P}$ = 9 Hz), δ = 131.41 (s), δ = 132.91 (d, $J_{C,P}$ = 11 Hz), δ = 133.14 (s), δ = 134.39 (s), δ = 134.54 (s), δ = 134.67 (s), δ = 134.83 (s), δ = 136.23 (d, $J_{C,P}$ = 8 Hz), δ = 148.38 (s), δ = 161.73 (q, $J_{C,F}$ = 50 Hz), δ = 240.31 ppm (s, C(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (101 MHz, $CDCl_3$): 39.37 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3697 (m), 3633 (w), 3200 (w), 2725 (w), 2672 (w), 2633 (w), 1785 (w), 1616 (s), 1565 (w), 1501 (w), 1027 (m), 1001 (m), 974 (m), 938 (m), 888 (m), 838 (s), 824 (m), 811 (w), 772 (m), 759 (m), 745 (s), 713 (s), 696 (s), 682 (s), 671 (s), 629 (w), 618 (w), 601 (w), 579 (w), 553 (s), 538 (m), 529 (s), 497 (m), 448 (s), 422 (m). Elementaranalyse: berechnet für $C_{65}H_{47}BF_{24}NOPPd$ (1462.24): C, 53.39; H, 3.24; N, 0.95. Gefunden: C, 51.67; H, 3.62; N, 0.55.

7.1.5.1 Norbornen-Insertion, kationische Acylkomplexe (AN1a-4b)

AN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeCl, 6.8 mg (0.0134 mmol), 12 mg NaBArF (0.0134 mmol) und 1.9 mg 2-Norbornen (0.02 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei sich eine braune Suspension bildet. Nach 8 Stunden wird im ^{31}P{^{1}H} NMR-Spektrum (101 MHz, $CDCl_3$) eine circa 90 %ige Bildung von **AN1a** (δ = 34.1 ppm (s)) beobachtet.

AN1b.(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)MeCl, 7.5 mg (0.0119 mmol), 10.6 mg NaBArF (0.0119 mmol) und 2 mg 2-Norbornen (0.021 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach 4 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.68 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 2.2 (m, 29H, Cy), δ = 2.05 (s, 3H, C(O)Me), δ =2.32 (s, br, 3H, NMe), δ = 2.52 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.75 (s, 3H, N-Me), δ = 2.93 (m, 1H, norbornyl), δ = 3.17 (d, $J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 1H, N-CH), δ = 4.46 (d, $J_{H,H}$ = 13.2 Hz, 1H, N-CH), δ = 7.1 - 7.7 ppm (m, 16H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.62 ppm (s).

AN1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(NCMe)(BArF), 5.5 mg (0.004 mmol), wird mit 3.6 mg NaBArF (0.004 mmol) und 1 mg 2-Norbornen (0.0105 mmol) 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine ockerne Suspension gebildet wird. Nach 4 Stunden wird folgendes Spektrum aufgenommen: ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.33 ppm (s, br).

AN2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)
(o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl, 5.8 mg (0.0115 mmol), 10.2 mg NaBArF (0.0115 mmol) und 2 mg 2-Norbornen (0.021 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine ockerne Suspension gebildet wird. Nach 4 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.46 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.68 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 2.3 (m, 7H, norbornyl), δ = 2.43 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.71 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.93 (s, 3H, N-Me), δ = 3.28 (s, 3H, N-Me), δ = 3.54 (m, 1H, P-CH), δ = 4.02 (m, 1H, P-CH), δ = 6.62 (m, 1H, aryl), δ = 6.82 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.7 ppm (m, 24H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 44.62 ppm (s, br).

AN2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)Pd(C_7H_{10}COMe)-(BArF)
(o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdC(O)MeCl, 6.5 mg (0.0125 mmol), 11.2 mg NaBArF (0.0125 mmol) und 2 mg 2-Norbornen (0.021 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine ockerne Suspension gebildet wird. Nach 4 Stunden werden folgende Spektren aufgenommen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.2 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.68 (d, $J_{H,H}$ = 9.2 Hz, 1H, norbornyl), δ = 0.9 - 2.0 (m, 27H, Cy), δ = 2.32 (s, 3H, C(O)Me oder N-Me), δ = 2.43 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.51 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.74 (s, 3H, C(O)Me oder N-Me), δ = 2.93 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1H, norbornyl), δ = 2.95 (m, 1H, P-CH), δ = 3.18 (s, 3H, NMe_2), δ = 3.24 (m, 1H, P-CH), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 16H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.36 ppm (s).

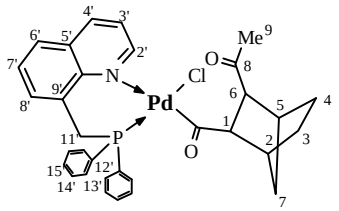
AN3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)(BArF)

(8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMeCl, 8.5 mg (0.0166 mmol), 14.8 mg NaBArF (0.0166 mmol) und 2 mg 2-Norbornen (0.021 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine orange Suspension gebildet wird. Nach vier Stunden werden folgende Spektren gemessen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.4 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.9 - 1.9 (m, 7H, norbornyl), δ = 2.55 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.55 (m, 1H, norbornyl), δ = 3.03 (m, 1H, norbornyl), δ = 3.94 (ps.t, $J_{H,H/P}$ = 14.8 Hz, 1H, P-CH), δ = 4.60 (m, 1H, P-CH), δ = 7.2 - 7.9 (m, 14H, aryl), δ = 8.35 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, aryl), δ = 9.63 ppm (d, $J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 1H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): 36.54 ppm (s).

AN4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)Pd(C_7H_{10}COMe)-(BArF)
(8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdC(O)MeCl, 6.5 mg (0.012 mmol), 10.7 mg NaBArF (0.012 mmol) und 2 mg 2-Norbornen (0.021 mmol) werden in 0.5 mL $CDCl_3$ gemischt, wobei eine ockerne Suspension gebildet wird. Nach vier Stunden werden folgende Spektren gemessen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.12 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 2.6 (m, 9H, norbornyl), δ = 2.24 (s, 3H, Pd-C(O)Me oder N-Me), δ = 2.29 (s, 3H, Pd-C(O)Me oder N-Me), δ = 3.2 (s, 3H, NMe_2), δ = 6.9 - 8.2 ppm (m, 28H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): 39.59 ppm (s).

AN4b. (1-Cy_2P-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)Pd(C_7H_{10}COMe)-(BArF)
(1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMeCl, 7.1 mg (0.0135 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 12.0 mg NaBArF (0.0135 mmol) und 1.8 mg 2-Norbornen (0.02 mmol) gemischt, wobei eine ockerne Suspension gebildet wird. Nach vier Stunden werden folgende Spektren gemessen: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = -0.1 (m, 1H, norbornyl), δ = 0.3 (m, 1H, Cy), δ = 0.8 - 2.0 (m, 28H, Cy/norbornyl), δ = 2.35 (m, 1H, Cy), δ = 2.34 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.5 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.65 (s, 3H, N-Me), δ = 3.17 (s, 3H, N-Me), δ = 7.1 - 7.8 ppm (m, 18H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 45.11 ppm (s).

7.1.5.2 Reaktivität der Norbornylkomplexe



ClANA3. (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)Pd(C(O)C_7H_{10}C(O)Me)Cl
0.25 g (8-Diphenylphosphinomethylen-Chinolin)Pd(C_7H_{10}C(O)Me)OTf (0.34 mmol) und 0.09 g LiCl (2.1 mmol) werden in 30 mL THF unter CO-Atmosphäre gerührt. Nach 16h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Zugabe von 10 mL Pentan wird 2h gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 0.21 g (0.28 mmol), Ausbeute: 81 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.48 (d, $J_{H,H}$ = 9.4 Hz, 1H, NB-H7), δ = 0.64 (d, $J_{H,H}$ = 9.7 Hz, 1H, NB-H7), δ = 0.97 (m, 1H, NB-H4), δ = 1.28 (m, 1H, NB-H3/4), δ = 2.09 (s, 3H, C(O)Me), δ = 2.12 (m, 1H, NB-H2/5), δ = 2.20 (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, NB-H6), δ = 2.33 (m, 1H, NB-H2/5), δ = 4.13 (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, NB-H1), δ = 4.35 (ps.t, $J_{H,H/P}$ = 13.5 Hz, 1H, P-CH_2), 4.0 (ps.t, $J_{H,H/P}$ = 13.05 Hz, 1H, P-CH_2), δ = 7.20 - 7.65 (m, 15H, aryl), δ = 8.14 (dd, $J_{H,H}$ = 8.2 / 1.5 Hz, 1H, aryl-H6'), δ = 10.25 ppm (d, $J_{H,H}$ = 5.1 Hz, 1H, aryl-H8'). ^{31}P{^{1}H} NMR (242.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.69 ppm (s). IR-Daten (cm^{-1}): 3096 (w), 3051 (m), 2724 (w), 2682 (w), 2623 (w), 1973 (w), 1892 (w), 1769 (w), 1695 (s), 1636 (m), 1598 (m), 1576 (w), 1509 (m), 1365 (m), 1298 (m), 1230 (m), 1165 (m), 1298 (m), 1230 (m), 1165 (m), 1146 (m), 1103 (m), 1029 (s), 1013 (m), 999 (m), 989 (m), 974 (m), 951 (m), 937 (w), 920 (w), 887 (m), 846 (m), 826 (s), 809 (m), 790 (m), 773 (m), 743 (s), 716 (s), 693 (s), 638 (s), 572 (w), 519 (s), 501 (m), 485 (w), 452 (w), 433 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{32}H_{31}ClNO_2PPd$: C, 60.96; H, 4.32; N, 2.22. Gefunden: C, 58.61; H, 5.22; N, 2.18. Die Verbindung ist instabil und zeigt auch im Feststoff eine Deinsertion von CO.

7.1.6 Reaktion der Alkylkomplexe mit Norbornen-CO-Gemischen

NAN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)-(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 0.09 g (0.189 mmol), 0.18 g NaBArF (0.19 mmol) und 0.8 g 2-Norbornen (8.5 mmol) werden in 15 mL CH_2Cl_2 gerührt. Nach 15h wird das Lösungsmittel abdestilliert, der ölige Rückstand fünfmal mit 15 mL Pentan gewaschen und ein hellockener Feststoff isoliert, 0.21 g (0.143 mmol), Ausbeute 76 % der Theorie. Das Produkt liegt in zwei Diastereomeren vor, Verhältnis A/B circa 2 zu 1. Komponente A: ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.34 (-m, br, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 1.9

(m, 15H, norbornyl), δ = 0.92 (d, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, NB-Me), δ = 2.15 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.36 (s, 3H, N-Me), δ = 2.51 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.75 (s, 3H, N-Me), δ = 2.77 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.97 (d, $J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 1H, N-CH), δ = 3.01 (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, norbornyl), δ = 3.40 (d, $J_{H,H}$ = 13.5 Hz, 1H, N-CH), δ = 6.9 - 7.7 ppm (m, 26H, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.04 ppm (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.57 (s, norbornyl-CH/Me), δ = 28.80 (s, norbornyl-CH_2), δ = 29.69 (s, norbornyl- CH_2), δ = 29.93 und 29.98 (s, norbornyl-CH_2), δ = 34.86 (s, norbornyl-CH_2), δ = 37.64 (s, norbornyl-C), δ = 41.61 (s), δ = 43.29, 43.71, 43.75 und 43.79 (s, norbornyl-Brückenkopf-C), δ = 46.51 (s), δ = 50.16 (s), δ = 55.37 (s), δ = 55.59 (s), δ = 66.65 (d, $J_{C,P}$ = 8.4 Hz, N-CH_2), δ = 74.61 (s, Pd-CH), δ = 117.49 (s), δ = 124.59 (q, $J_{C,F}$ = 271 Hz, CF_3), δ = 125.03, 127.21, 128.19, 128.79, 128.96, 129.07, 129.38, 130.12 (d, $J_{C,P}$ = 10.7 Hz), 131.9, 133.68 (d, $J_{C,P}$ = 10.8 Hz), 134.43 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz), 134.84, 135.21 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz), 138.71 (d, $J_{C,P}$ = 4.6 Hz) und 242.2 ppm (s, C(O)). Komponente B: ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.34 (-m, br, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 1.9 (m, 15H, norbornyl), δ = 0.92 (d, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, NB-Me), δ = 2.15 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.35 (s, 3H, N-Me), δ = 2.51 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.6 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.76 (s, 3H, N-Me), δ = 2.97 (d, $J_{H,H}$ = 12.7 Hz, 1H, N-CH), δ = 3.1 (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, norbornyl), δ = 3.40 (d, $J_{H,H}$ = 13.5 Hz, 1H, N-CH), δ = 6.9 - 7.7 ppm (m, 26H, aryl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.95 ppm (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.39 (s, norbornyl-CH/Me), δ = 28.71 (s, norbornyl-CH_2), δ = 29.25 (s, norbornyl- CH_2), δ = 29.38 und 29.41 (s, norbornyl-CH_2), δ = 34.86 (s, norbornyl-CH_2), δ = 37.53 (s, norbornyl-C), δ = 41.27 (s), δ = 42.99, 43.39, 43.82 und 44.01 (s, norbornyl-Brückenkopf-C), δ = 46.37 (s), δ = 50.16 (s), δ = 54.66 (s), δ = 55.07 (s), δ = 66.65 (d, $J_{C,P}$ = 8.4 Hz, N-CH_2), δ = 73.66 (s, Pd-CH), δ = 117.49 (s), δ = 124.59 (q, $J_{C,F}$ = 271 Hz, CF_3), δ = 125.03, 127.21, 128.19, 128.79, 128.96, 129.07, 129.38, 129.91 (d, $J_{C,P}$ = 10.7 Hz), 132.17, 133.41 (d, $J_{C,P}$ = 10.8 Hz), 134.43 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz), 134.84, 135.21 (d, $J_{C,P}$ = 13 Hz), 138.71 (d, $J_{C,P}$ = 4.6 Hz) und 241.33 ppm (s, C(O)). IR-Daten für das Diastereomerengemisch (cm^{-1}): 3417 (w), 3077 (w), 2726 (w), 2669 (w), 1737 (m), 1718 (m), 1618 (s), 1379 (m), 1366 (m), 1028 (m), 996 (m), 970 (m), 951 (m), 928 (m), 887 (s), 839 (s), 759 (s), 746 (s), 730 (s), 715 (s), 695 (s), 681 (s), 669 (s), 601 (w), 578 (w), 539 (s), 522 (s), 493 (m), 458 (m), 446 (m). FAB-MS: 656 (M^+). Elementaranalyse für das Diastereomerengemisch: berechnet für $C_{69}H_{57}BF_{24}NOPPd$ (1520.37): C, 54.51; H, 3.78; N, 0.92. Gefunden: C, 54.69; H, 3.81; N, 0.76.

7.1.6.1 Bestimmung der jeweiligen Isomerenverhältnisse der Norbornen-CO-Insertionsprodukte

NAN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ unter CO-Atmosphäre mit 11.8 mg NaBArF (0.0133 mmol) und 4.7 mg (0.05 mmol) 2-Norbornen gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird: Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 36.65 ppm (s)) drei Signale zu finden sind: 34.14 (s), 34.04 (s) und 33.95 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/2/1.

NAN1b. (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 33.37 ppm (s)) und (o-Dicyclohexylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdC(O)Me(2-Norbornen)(BArF) (δ = 23.99 ppm (s)) ein Signal zu finden ist: 32.64 (s). MS-FAB: 574 (M^+(**AN1b**) = 574) und 668 (M^+(**NAN1b**) = 668).

NAN1c. (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (o-Methylphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 17.0 ppm (s, br)) vier Signale zu finden sind: 18.52 (s), 18.33 (s), 17.83 (s, br) und 18.09 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/1/1/1. MS-FAB: 500 (M^+(**AN1c**) = 500) und 594 (M^+(**NAN1c**) = 594).

NAN2a. (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (o-Diphenylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 48.37 ppm (s, br)) drei Signale zu finden sind: 44.75 (s), 44.45 (s, br) und 44.26 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 2/6/1. MS-FAB: 562 (M^+(**AN2a**) = 562) und 656 (M^+(**NAN2a**) = 562).

NAN2b. (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (o-Dicyclohexylphosphinomethylen-N,N-dimethylanilin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 60.37 ppm (s, br)) drei Signale zu finden sind: 53.64 (s), 53.39 (s, br) und 52.68 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/5/3. MS-FAB: 574 (M^+(**AN2b**) = 574) und 668 (M^+(**NAN2b**) = 668).

NAN3. (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (8-Diphenylphosphinmethylen-chinolin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 36.63 ppm (s, br)) drei Signale zu finden sind: 34.51 (s), 34.14 (s, br) und 33.91 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/7/2. MS-FAB: 570 (schwach, M^+(**AN3**) = 570) und 664 (M^+(**NAN3**) = 664).

NAN4a. (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (8-N,N-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 41.13 ppm (s, br)) zwei Signale zu finden sind: 39.59 (s) und 39.33 (s). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/5. MS-FAB: 692 (M^+(**NAN4a**) = 692).

NAN4b. (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)
Nach drei Stunden wird ein $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem neben (1-Dicyclohexylphosphino-8-N,N-dimethylamino-naphthalin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 47.62 ppm (s, br)) drei Signale zu finden sind: 45.69 (s), 45.44 (s, br) und 45.11 (s, **AN4b**). Die Integrale ergeben ein Verhältnis 1/1.5/2. MS-FAB: 610 (M^+(**AN4b**) = 610) und 704 (M^+(**NAN4b**) = 704).

7.1.7 Experimente zur Erklärung des allgemeinen Reaktionsschemas

7.1.7.1 Norbornen-Insertion in die Pd-Methylbindung

NN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}Me)(NCMe)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 0.098 g (0.206 mmol), 0.2 g NaBArF (0.22 mmol), 11 µL MeCN (0.2 mmol) und 0.2 g 2-Norbornen (2.1 mmol) werden in 10 mL CH_2Cl_2 1d gerührt. Nach Abfiltrieren der gelblichen Suspension über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 10 mL Pentan gewaschen und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.23 g (0.159 mmol). Ausbeute: 77 % der Theorie. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.34 (m, br, 1H, norbornyl), δ = 0.8 - 1.9 (m, 7H, norbornyl), δ = 1.28 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, NB-Me), δ = 2.1 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.20 (s, 3H, N-Me/NCMe), δ = 2.27 (s, 3H, N-Me/NCMe), δ = 2.40 (s, 3H, N-Me/NCMe), δ = 3.18 (d, $J_{H,H}$ = 12.4 Hz, 1H, N-CH), δ = 3.36 (d, $J_{H,H}$ = 13.5 Hz, 1H, N-CH), δ = 6.9 - 7.7 ppm (m, 26H, aryl). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.74 ppm (s). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.46 (s, norbornyl-CH), δ = 14.02 (s, norbornyl-CH/Me), δ = 22.31 (s, norbornyl-CH_2), δ = 28.02 (s, norbornyl- CH_2), δ = 31.81 (s, norbornyl-CH_2), δ = 34.9 (s, norbornyl-CH), δ = 43.69 (s, N-Me), δ = 44.43 (s, N-Me), δ = 46.1 (s), δ = 51.2 (s), δ = 66.25 (d, $J_{C,P}$ = 9.6 Hz, N-CH_2), δ = 117.43, 120.43, 125.85, 128.74, 129.05, 129.15, 129.58 (d, $J_{C,P}$ = 115 Hz), 129.87, 132.09 (d, $J_{C,P}$ = 20.7 Hz), 132.50, 133.15, 133.71 (d, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz) und 134.74 ppm (aryl). IR-Daten (cm^{-1}): 3174 (w), 3061 (m), 2720 (m), 2667 (m), 2626 (m), 2546 (m), 2315 (m), 2288 (m), 1781 (w), 1722 (m), 1609 (s), 1544 (w), 1095 (s), 1026 (m), 990 (m), 966 (m), 948 (m), 927 (m), 855 (s), 836 (s), 797 (w), 757 (s), 743 (s), 731 (s), 715 (s), 693 (s), 680 (s), 668 (s), 627 (s), 578 (w), 557 (w), 537 (s), 517 (s), 491 (s), 467 (s), 453 (s), 447 (s), 426 (w). Elementaranalyse: berechnet für $C_{63}H_{50}BF_{24}N_2PPd$ (1439.25): C, 52.57; H, 3.50; N, 1.94. Gefunden: C, 53.13; H, 3.77; N, 1.48.

7.1.7.2 CO-Insertion in die Pd-Norbornylbindung

NNA1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C(O)C_7H_{10}Me)(NC-Me)(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}Me)(NCMe)(BArF), 0.065 g (0.045 mmol),wird in 5 mL $CHCl_3$ mit CO (1 bar) gesättigt. Nach 15 Minuten wird das Lösungsmittel von der gelben Lösung abdestilliert und ein brauner Feststoff isoliert, 58 mg (0.039 mmol), Ausbeute 87 % der Theorie. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.7 - 1.6 (m, 11H, norbornyl, norbornyl-Me), δ = 1.66 (d, $J_{H,H}$ = 3.6 Hz, 1H, norbornyl), δ = 1.75 (m, 1H, norbornyl), δ = 2.14 (s, 3H, N-Me/NCMe), δ = 2.26 (s, 3H, N-Me/NCMe), δ = 2.31 (s, 3H N-Me/NCMe), δ = 2.61 (d, $J_{H,H}$ = 4.8 Hz, 1H, norbornyl), δ = 3.04 (m, 1H, N-CH), δ = 3.14 (m, 1H, N-CH), δ = 6.9 - 7.7 ppm (m, 26H, aryl). ^{13}C{^{1}H} NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.43 (s), δ = 18.50 (s), δ = 28.99 (s), δ = 29.37 (s), δ = 33.54 (s), δ = 41.62 (s), δ = 42.98 (s), δ = 43.89 (s), δ = 48.54 (s, br), δ = 65.65 (d, $J_{C,P}$ = 8.2 Hz), δ = 117.54 (s), δ = 125.94 (q, $J_{C,F}$ = 270.5 Hz), δ = 127.72 (s), δ = 128.81 (s), δ = 129.11 (s), δ = 129.47 (d, $J_{C,P}$ = 11.9 Hz), δ = 129.74 (d, $J_{C,P}$ = 12 Hz), δ = 132.01 (s), δ = 132.35 (s), δ = 133.31 (d, $J_{C,P}$ = 9.2 Hz), δ = 134.35 (s), δ = 134.51 (s), δ = 134.83 (s), δ = 138.44 (d, $J_{C,P}$ = 13.7 Hz), δ = 161.75 (q, $J_{C,F}$ = 50 Hz), δ = 226.87 ppm (s, C(O)Me). ^{31}P{^{1}H} NMR (161 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.13 ppm (s, br). Elementaranalyse: berechnet für $C_{64}H_{50}BF_{24}N_2OPPd$ (1467.26): C, 52.39; H, 3.43; N, 1.91. Gefunden: C, 50.33; H, 3.48; N, 1.11. Der Komplex ist sowohl in Lösung als auch im Feststoff instabil und zersetzt sich.

7.1.7.3 NAN1a durch sukzessive Insertion

NAN1a. (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}C(O)C_7H_{10}Me)-(BArF)
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)Pd(C_7H_{10}Me)(NCMe)(BArF), 6.2 mg (0.0043 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ mit CO (1 bar) gesättigt. Nach 5 Minuten wird ein ^{31}P{^{1}H} NMR-Spektrum (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen: δ = 20.1 ppm (s, br). Anschließend werden 1.5 mg 2-Norbornen (0.016 mmol) hinzugegeben, und nach 5 Minuten wird ein ^{31}P{^{1}H} NMR-Spektrum (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen: δ = 34.04 und 33.95 ppm (s, **NAN1a**).

7.1.7.4 Relative Reaktionsraten von C1a und C1b sowie von C1a, Cl2a und Cl4a mit Norbornen und CO

Zur Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von **C1a** und **C1b** in Gegenwart von NaBArF, Norbornen und CO wird folgendes Parallelexperiment durchgeführt:
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), und (o-Dicyclohexyl-phosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.6 mg (0.0133 mmol), werden in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 23.6 mg NaBArF (0.0266 mmol) und 9.4 mg (0.1 mmol) 2-Norbornen gemischt, mit CO (1 bar) gesättigt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion wird ^{31}P{^{1}H} NMR-spektroskopisch (161 MHz, $CDCl_3$) verfolgt. Zu Beginn der Reaktion werden zwei Resonanzen beobachtet, die den kationischen P,N-Pd-

Methylkomplexen zugeordnet werden: δ = 35.26 ppm (P,N = **1a**) und δ = 32.62 ppm (s, P,N = **1b**). Nach circa 5 min werden zwei weitere Resonanzen bei 34.04 und 33.95 ppm beobachtet (**NAN1a**). Nach 20 min wird eine Resonanz bei 33.37 ppm beobachtet, die **NAN1b** zugeordnet wird. Die relative Abnahme der Resonanzen der P,N-Pd-Methylkomplexe (35.26 und 32.62 ppm), beziehungsweise die Zunahme der Resonanzen von **NAN1a** und **NAN1b** wird zeitlich verfolgt. **C1a** reagiert schneller als **C1b** ab. Ein Kontrollversuch mit einem Unterschuß an 2-Norbornen ((o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), und (o-Dicyclohexyl-phosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.6 mg (0.0133 mmol), in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 23.6 mg NaBArF (0.0266 mmol) und 1.25 mg (0.013 mmol) 2-Norbornen, CO (1 bar) führt zu dem selben Ergebnis.

Cl1a und **Cl2a**
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0121 mmol), (o-Diphenylphosphino-methylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 5.8 mg (0.0121 mmol), werden in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 22 mg NaBArF (0.0242 mmol) und 1.9 mg (0.02 mmol) 2-Norbornen gemischt, mit CO (1 bar) gesättigt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion wird $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopisch (161 MHz, $CDCl_3$) verfolgt, wobei **C2a** geringfügig schneller abreagiert als **C1a**.

Cl1a und **Cl4a**
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 5.9 mg (0.0124 mmol), (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 6.4 mg (0.0124 mmol), werden in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 22 mg NaBArF (0.0242 mmol) und 2.2 mg (0.023 mmol) 2-Norbornen gemischt, mit CO (1 bar) gesättigt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion wird $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopisch (161 MHz, $CDCl_3$) verfolgt. **C1a** reagiert schneller ab als **C4a**.

Cl2a und **Cl4a**
(o-Diphenylphosphino-methylen-N,N-dimethylanilin)PdMeCl, 6.6 mg (0.0138 mmol), (8-Dimethylamino-1-diphenylphosphino-naphthalin)PdMeCl, 7.1 mg (0.0138 mmol), werden in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 24.6 mg NaBArF (0.0277 mmol) und 2.4 mg (0.0255 mmol) 2-Norbornen gemischt, mit CO (1 bar) gesättigt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion wird $^{31}P\{^1H\}$ NMR-spektroskopisch (161 MHz, $CDCl_3$) verfolgt. **C2a** reagiert schneller ab als **C4a**.

7.1.7.5 Relative CO-Insertionsraten von C1a und NN1a

Zur Bestimmung der in die Palladium-C-Bindung von **C1a** und **NN1a** wird folgendes Parallelexperiment durchgeführt:
(o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMeCl, 6.35 mg (0.0133 mmol), wird in 0.5 mL $CDCl_3$ mit 11.8 mg NaBArF (0.0133 mmol) und 4.7 mg (0.05 mmol) 2-Norbornen gemischt, wobei eine braune Suspension gebildet wird. Nach vier Stunden wird ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem zwei Signale, (δ = 36.65 ppm (s), (δ = 35.3 (s), Intregral-Verhältnis 1:1) auftauchen. Zuordnung: (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethyl-benzylamin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 36.65 ppm (s)) und **NN1a** (δ = 35.3 (s)). Diese Lösung wird mit CO, 1 bar, gesättigt und nach 15 min ein $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161 MHz, $CDCl_3$) aufgenommen, in dem drei Signale auftauchen (δ = 35.3, 30.6 und 18.1 (s, br) ppm, Verhältnis 1:0.5:1). Zuordnung: (o-Diphenylphosphino-N,N-dimethylbenzylamin)PdMe(2-Norbornen)(BArF) (δ = 35.3 ppm) und **CN1a** (δ = 30.6) und **CNA1a** (δ = 18.1). Im ^1H NMR konnte **CA1a** nicht nachgewiesen werden. **NN1a** reagiert schneller ab als **C1a**.

7.1.8 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für 5 und TAN3; Atomkoordinaten

Tabelle: *Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für **5** und **TAN3***[9]

	5	**TAN3**
Summenformel	$C_{25}H_{33}ClNOPPd$	$C_{64}H_{62}F_6N_2O_8P_2Pd_2S_2$
Molekulargewicht	536.38	1440.0
Kristallgröße	0.15 * 0.25 * 0.3	0.1 * 0.2 * 0.4
Zelle	Monoklin C	Triklin
Raumgruppe	C2/c	$P\bar{1}$
a (Å)	27.401(5)	10.204(2)
b (Å)	14.369(3)	14.209(3)
c (Å)	13.312(3)	20.990(4)
α (Grad)	90	104.74(3)
β (Grad)	102.45(3)	93.67(3)
γ (Grad)	90	97.33(3)
Z; $D_{berechnet}$(g/cm^3)	8; 1.392	2; 1.631
V(Å^3)	5118.0(18)	2932.0(10)
F(000)	2208	1464
Diffraktometer	Siemens P4/R4	Enraf Nonius CAD4
Scanmethode, Bereich, Θ-Ber.	Adaptive Omega; 1.86; 1.52 - 24.98°	ω/2Θ; 1.6°; 2 - 23°
Temperatur	236	153
Gemessene Reflexe	5232	8530
Unabhängige Reflexe	4505 (R_{int} = 3.41 %)	8114 (R_{int} = 1.39 %)
beobachtete Reflexe	4490	6588 (F > 3σ(F))
Index-Bereich	-1 < h < 32, -1 < k < 17, -15 < l < 15	0 < h < 11, -15 < k < 17 -23 < l < 22
Absorptionskorrektur	Psi Scan	empirisch mit MoLEN
Absorptionskoeffizient	0.908 mm^{-1}	0.803 mm^{-1}
Lösungsmethode	Patterson	Patterson
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, F^2	Vollmatrix, F
Parameter / Einschränkungen	248 / 0	775 / 0
Qualität der Annäherung	1.121 (auf F^2)	1.49 (auf F)
R (gemessene Daten)	R(F) = 0.0422, R(F^2) = 0.1034	R(F) = 0.0291, wR(F) = 0.0328
R (Gesamtdaten)	R(F) = 0.0721, R(F^2) = 0.1395	R(F) = 0.0449, wR(F) = 0.034
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0.0356P)^2 + 16.34P$ ($P = (F_0^2 + 2F_C^2)/3$)	$w^{-1} = \sigma^2(F_0) + (0.00020F_0)^2$
Restelektronendichte / -lücke	0.569 eÅ^{-3} / -0.343 eÅ^{-3}	0.46 eÅ^{-3} / -0.73 eÅ^{-3}

Mo K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm), Graphit-Monochromator, Anisotrope Verfeinerung, Wasserstoffe wurden nicht anisotrop verfeinert; Alle Berechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden mit SHELXTL PLUS[10] (Struktur **5**) und SHELX93[11] (Struktur **TAN3**) durchgeführt.

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [Å^2 x 10^3] für Verbindung **5**.

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd(1)	2923(1)	3262(1)	4561(1)	35(1)
Cl(1)	2748(1)	2812(1)	6208(1)	51(1)
P(1)	3085(1)	3753(1)	3108(1)	33(1)

[9] Die Kristallstrukturdaten beider Verbindungen sind beim FIZ Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den CSD-Nummern 408072 (**TAN3**) und 408073 (**5**) hinterlegt.
[10] Sheldrick, G. M., Crystallographic Computing 3, Oxford University Press, **1985**, S. 175.
[11] Sheldrick, G. M., SCHELX-93, „A Computer Program for Crystal Structure Determination“, 1993, Universität Göttingen

N(1)	4156(2)	6140(3)	4238(4)	53(1)
C(1)	3490(2)	4141(4)	5118(4)	37(1)
C(2)	3624(2)	4854(4)	4514(4)	36(1)
C(3)	4032(2)	5444(4)	4902(4)	43(1)
C(4)	4303(2)	5300(5)	5895(4)	51(2)
C(5)	4175(2)	4586(5)	6486(4)	53(2)
C(6)	3773(2)	4018(4)	6112(4)	46(1)
C(7)	3351(2)	4915(4)	3403(4)	38(1)
C(8)	3805(3)	6904(4)	4023(5)	74(2)
C(9)	4669(3)	6485(6)	4497(6)	85(2)
C(10)	2553(2)	3867(4)	2021(4)	35(1)
C(11)	2703(2)	4271(5)	1061(4)	55(2)
C(12)	2250(3)	4351(6)	163(4)	69(2)
C(13)	1832(3)	4924(5)	454(5)	71(2)
C(14)	1687(2)	4506(5)	1388(5)	60(2)
C(15)	2128(2)	4439(4)	2293(4)	48(1)
C(16)	3554(2)	3064(4)	2638(4)	37(1)
C(17)	4056(2)	3042(5)	3406(5)	54(2)
C(18)	4432(2)	2454(5)	2966(5)	62(2)
C(19)	4246(2)	1487(5)	2706(5)	60(2)
C(20)	3747(2)	1498(4)	1960(5)	55(2)
C(21)	3363(2)	2078(4)	2362(4)	44(1)
O(1*)	5000	-1418(16)	2500	291(10)
C(1*)	5597(17)	-1747(31)	3384(37)	428(28)
C(2*)	5863(10)	-1336(20)	3319(21)	253(11)
O(2*)	4764(12)	-415(26)	5048(30)	283(15)
C(3*)	5104(24)	-595(43)	4295(41)	552(38)
C(4*)	5500(19)	-1079(36)	4143(38)	450(26)

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$Å^2$ x 10^3] für Verbindung **TAN3**.

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd(1)	325(1)	3457(1)	493(1)	17(1)
P(1)	882(1)	2933(1)	-522(1)	18(1)
O(1)	-364(2)	3983(2)	1448(1)	25(1)
N(1)	1976(3)	4537(2)	686(1)	19(1)
C(1)	-1144(3)	2411(2)	390(2)	20(1)
C(2)	-1792(3)	2573(3)	1056(2)	22(1)
C(3)	-1487(4)	1632(3)	1288(2)	30(1)
C(4)	-2381(4)	800(3)	853(2)	38(2)
C(5)	-1829(4)	644(3)	174(2)	33(2)
C(6)	-633(3)	1378(3)	301(2)	23(1)
C(7)	-156(3)	1398(3)	1009(2)	27(1)
C(8)	-1287(3)	3472(3)	1557(2)	24(1)
C(9)	-1896(4)	3779(3)	2198(2)	39(2)
C(10)	2427(3)	4720(3)	1314(2)	25(1)
C(11)	3494(4)	5366(3)	1603(2)	27(1)
C(12)	4099(3)	5858(3)	1221(2)	25(1)
C(13)	3689(3)	5681(3)	549(2)	23(1)
C(14)	4367(4)	6147(3)	139(2)	26(1)
C(15)	4051(3)	5908(3)	-525(2)	27(1)
C(16)	3046(3)	5187(3)	-800(2)	23(1)
C(17)	2295(3)	4742(2)	-424(2)	20(1)
C(18)	2630(3)	4987(2)	275(2)	19(1)
C(19)	1182(3)	4044(3)	-790(2)	22(1)
C(20)	2385(3)	2285(2)	-606(2)	19(1)

C(21)	3001(3)	2069(2)	-55(2)	21(1)
C(22)	4148(3)	1580(3)	-107(2)	25(1)
C(23)	4682(3)	1299(3)	-712(2)	25(1)
C(24)	4075(4)	1516(3)	-1258(2)	25(1)
C(25)	2945(3)	2010(3)	-1214(2)	23(1)
C(26)	-296(3)	2218(3)	-1163(2)	19(1)
C(27)	-186(4)	1233(3)	-1438(2)	27(1)
C(28)	-1114(4)	699(3)	-1913(2)	32(1)
C(29)	-2159(4)	1140(3)	-2129(2)	32(1)
C(30)	-2278(4)	2120(3)	-1864(2)	36(2)
C(31)	-1367(4)	2653(3)	-1389(2)	30(1)
Pd(2)	9421(1)	6446(1)	4789(1)	21(1)
P(2)	8951(1)	7252(1)	5770(1)	20(1)
O(2)	9951(2)	5757(2)	3824(1)	26(1)
N(2)	7880(3)	5311(2)	4794(2)	23(1)
C(33)	10869(3)	7458(3)	4745(2)	24(1)
C(34)	11391(4)	7169(3)	4046(2)	28(1)
C(35)	11242(4)	8103(3)	3799(2)	31(1)
C(36)	12275(4)	8885(3)	4200(2)	38(2)
C(37)	11747(4)	9170(3)	4890(2)	32(1)
C(38)	10477(4)	8508(3)	4807(2)	24(1)
C(39)	9971(4)	8474(3)	4094(2)	29(1)
C(40)	10696(4)	6279(3)	3601(2)	28(1)
C(41)	10911(4)	6007(3)	2884(2)	37(2)
C(42)	7477(4)	4834(3)	4174(2)	28(1)
C(43)	6507(4)	4067(3)	3998(2)	32(1)
C(44)	5912(4)	3797(3)	4486(2)	31(1)
C(45)	6249(3)	4296(3)	5155(2)	25(1)
C(46)	5564(4)	4059(3)	5665(2)	30(1)
C(47)	5838(4)	4582(3)	6295(2)	31(1)
C(48)	6825(4)	5334(3)	6450(2)	27(1)
C(49)	7557(3)	5581(3)	5975(2)	22(1)
C(50)	7253(3)	5065(3)	5304(2)	22(1)
C(51)	8672(4)	6343(3)	6228(2)	25(1)
C(52)	7472(3)	7915(3)	5763(2)	20(1)
C(53)	6992(4)	8145(3)	5192(2)	24(1)
C(54)	5913(4)	8687(3)	5193(2)	30(1)
C(55)	5274(4)	8996(3)	5767(2)	31(1)
C(56)	5722(4)	8759(3)	6332(2)	32(1)
C(57)	6819(4)	8219(3)	6335(2)	28(1)
C(58)	10179(3)	8103(3)	6312(2)	20(1)
C(59)	10035(4)	9093(3)	6531(2)	26(1)
C(60)	11030(4)	9712(3)	6917(2)	32(1)
C(61)	12182(4)	9325(3)	7096(2)	32(1)
C(62)	12333(4)	8339(3)	6883(2)	31(1)
C(63)	11350(3)	7741(3)	6493(2)	25(1)
S(1)	7019(1)	6852(1)	2911(1)	38(1)
O(3)	6152(3)	6134(3)	2466(2)	73(2)
O(4)	7382(3)	6640(2)	3525(1)	45(1)
O(5)	8066(3)	7248(3)	2613(2)	56(1)
C(32)	5989(5)	7872(4)	3164(2)	44(2)
F(1)	5529(3)	8196(3)	2663(2)	91(2)
F(2)	6636(3)	8628(2)	3595(2)	71(1)
F(3)	4958(3)	7635(2)	3456(2)	68(1)
S(2)	4134(1)	2618(1)	2010(1)	27(1)
O(6)	2836(3)	2939(2)	2044(2)	69(2)
O(7)	4852(4)	2806(2)	1488(2)	66(1)
O(8)	4874(3)	2800(2)	2633(1)	35(1)

C(64)	3871(4)	1302(3)	1766(2)	32(1)
F(4)	4984(3)	871(2)	1774(2)	86(1)
F(5)	3148(4)	989(2)	2171(1)	80(1)
F(6)	3267(3)	966(2)	1169(1)	51(1)

7.2 Copolymerisationen mit N,N'-Palladium-Alkylkomplexen

7.2.1 Ligandsynthesen

L11a. Pyridin-2-(2-trifluormethyl-phenyl)carbaldimin

2.41 g Pyridin-2-carbaldehyd (22.62 mmol) wird bei RT in 30 mL EtOH mit 3.63 g 2-Trifluormethylanilin (22.62 mmol) 4d unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein braunes Öl isoliert, 2.8 g (11.2 mmol). Ausbeute 51 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.11 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.9 - 7.3 (m, 4H, aryl), δ = 7.9 (m, 1H, aryl), δ = 8.25 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.69 (d, $J_{H,H}$ = 6 Hz, 1H, Pyridin), δ = 8.50 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{13}H_9F_3N_2$ (250.22): C, 62.40; H, 3.62; N, 11.59. Gefunden: C, 62.12; H, 3.74; N, 10.99.

L11c. Pyridin-2-(2-t-Bu-phenyl)carbaldimin

3.1 g Pyridin-2-carbaldehyd (28.9 mmol) werden bei RT in 10 mL EtOH mit 4.316 g 2-t-Butylanilin (4.51 mL, 28.9 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 6.4 g (27 mmol). Ausbeute 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.44 (s, 9H, t-Bu), δ = 6.9 (m, 1H, aryl), δ = 7.5 - 7.1 (m, 3H, aryl), δ = 7.80 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 und 1.1 Hz, 1H, aryl), δ = 8.2 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.44 (s, 1H, Imin), δ = 8.66 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$ (238.33): C, 80.63; H, 7.61; N, 11.75. Gefunden: C, 80.51; H, 7.67; N, 11.80.

L 11d. Pyridin-2-(naphthyl)carbaldimin

3.93 g Pyridin-2-carbaldehyd (36.7 mmol) werden bei RT in 10 mL EtOH mit 5.25 g 1-Naphthylamin (36.7 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der braunen Lösung abdestilliert und ein braunes Öl isoliert, 8.0 g (34 mmol), Ausbeute 94 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.14 (dd, $J_{H,H}$ = 7.3 und 0.8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.9 - 7.3 (m, 8H, aryl), δ = 8.4 (m, 2H, aryl), δ = 8.71 (m, 1H, aryl), δ = 8.70 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$ (232.28): C, 82.73; H, 5.21; N, 12.06. Gefunden: C, 82.58; H, 5.24; N, 11.88.

L11e. Pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin. CAS-Registry-Nummer (RN) 149810-35-5 [81].
2.62 g Pyridin-2-carbaldehyd (24.4 mmol) wird bei RT in 10 mL EtOH mit 4.33 g 2,6-Diisopropylanilin (4.6 mL, 24.4 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 5.1 g (18.9 mmol), Ausbeute 77 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.16 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz), 12H, i-Pr-Me), δ = 2.96 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, i-Pr-H), δ = 7.1 - 7.2 (m, 3H, aryl), δ = 7.39 (dd, $J_{H,H}$ = 7.9 und 5.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.83 (dt, $J_{H,H}$ = 7.8 und 1.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.27 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.30 (s, 1H, Imin), δ = 8.71 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.8 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$ (266.38): C, 81.15; H, 8.32; N, 10.51. Gefunden: C, 81.01; H, 8.20; N, 10.36.

L11f. Pyridin-2-(cyclohexyl)carbaldimin RN 7166-35-0, 40468-25-7, [100].
3.12 g Pyridin-2-carbaldehyd (29.1 mmol) wird bei RT in 10 mL EtOH mit 2.88 g Cyclohexylamin (3.33 mL, 29.1 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbbraunes Öl isoliert, 4.19 g (26 mmol). Ausbeute 92 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.1 - 1.9 (m, 10H, Cyclohexyl), δ = 3.3 (m, 1H, Cyclohexyl), δ = 7.2 (m, 1H, aryl), δ = 7.72 (dt, $J_{H,H}$ = 7.5 und 1.3 Hz, 1H, aryl), δ = 7.96 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.61 (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.36 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{12}H_{16}N_2$ (188.27): C, 76.55; H, 8.56; N, 14.89. Gefunden: C, 76.32; H, 8.52; N, 14.71.

L12a. Pyridin-2-(2-trifluormethylphenyl)methyl-carbaldimin RN: 133671-36-0, [101].
1.15 g 2-Acetyl-pyridin (9.5 mmol) wird in 10 mL EtOH mit 1.18 mL 2-Trifluormethylanilin (1.53 g, 9.5 mmol) und 0.2 mL Ameisensäure versetzt. Nach 7 d wird das Lösungsmittel abdestilliert und eine braune Flüssigkeit isoliert, 2.3 g (8.71 mmol). Ausbeute 92 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.69 (s, 3H, Me(Imin)); δ = 6.71 (dd, $J_{H,H}$ = 6.1 und 7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 7.16 (t, $J_{H,H}$ =1.5 und 7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 7.25 (t, $J_{H,H}$ =7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 7.3 - 7.45 (m, 2H, aryl); δ = 7.78 (dt, $J_{H,H}$ = 1.7 und 7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 8.01 (dd, $J_{H,H}$ = 0.8 und 8.7 Hz, 1H, aryl); δ = 8.65 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl).

L12c. Pyridin-2-(2-tBu-phenyl)methyl-carbaldimin
1.17 g 2-Acetyl-pyridin (9.83 mmol) wird in 10 mL EtOH mit 1.53 mL 2-t-Butylanilin (1.46 g, 9.83 mmol) und 0.2 mL Ameisensäure versetzt. Nach 14 d wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein braunes Öl isoliert, 2.3 g (9.1 mmol). Ausbeute 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (s, 9H, t-Bu); δ = 2.19 (s, 3H, Me(Imin)); δ = 6.38 (dd, $J_{H,H}$ =1.5 und 9.0 Hz, 1H, aryl); δ = 6.92 (t, $J_{H,H}$ =1.5 und 7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 7.02 (t, $J_{H,H}$ =7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 7.2 - 7.35 (m, 2H, aryl); δ = 7.65 (m, 1H, aryl); δ = 8.16 (dd, $J_{H,H}$ = 1.0 und 7.0 Hz, 1H, aryl); δ = 8.53 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.7 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{20}N_2$ (252.36): C, 80.91; H, 7.99; N, 11.10. Gefunden: C, 79.90; H, 8.04; N, 11.13.

L12d. Pyridin-2-(1-naphthyl)methyl-carbaldimin
1.417 g 2-Acetyl-pyridin (11.71 mmol) wird in 10 mL EtOH mit 1.674 1-Naphthylamin (11.71 mmol) und 0.2 mL Ameisensäure versetzt. Nach 3 d wird das Lösungsmittel abdestilliert und eine braune Flüssigkeit isoliert, 2.48 g (10.1 mmol). Ausbeute 86 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.61 (s, 3H, Me(Imin)); δ = 6.69 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl); δ = 7.0 - 7.8 (m, 7H, aryl); δ = 7.92 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl); δ = 8.34 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl); δ = 8.59 ppm (d, $J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$ (246.31): C, 82.89; H, 5.73; N, 11.37. Gefunden: C, 77.55; H, 5.86; N, 11.21.

L12e. Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methyl-carbaldimin
2.208 g 2-Acetyl-pyridin (18.2 mmol) wird in 30 mL EtOH mit 2,6-Diisopropylanilin (3.23 g, 18.2 mmol) und 0.2 mL Ameisensäure versetzt. Nach 4d werden hellgelbe Kristalle isoliert, 1.47 g (5.25 mmol). Ausbeute 29 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.31 (s, 3H, Me(Imin)), δ = 2.86 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.0 - 7.6 (m, 4H, aryl), δ = 7.89 (dt, $J_{H,H}$ = 6.9 und 0.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.45 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.78 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H,aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{24}N_2$ (280.41): C, 81.38; H, 8.62; N, 9.99. Gefunden: C, 80.06; H, 8.60; N, 10.37.

L13a. 6-Methyl-Pyridin-2-(2-trifluormethyl-phenyl)carbaldimin
2.31 g 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (19.1 mmol) werden bei RT in 10 mL EtOH mit 3.07 g 2-Trifluormethylanilin (2.38 mL, 24.02 mmol) und 0.3 mL Ameisensäure 3h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 4.59 g (17.38 mmol). Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.61 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 7.11 (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.4 (m, 3H, aryl), δ = 7.54 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 7.65 - 7.7 (m, 2H,aryl), δ = 8.07 (d, $J_{H,H}$ = 7.7

Hz, 1H, aryl), δ = 8.48 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{14}H_{11}F_3N_2$ (264.24): C, 63.63; H, 4.19; N, 10.60. Gefunden: C, 62.13; H, 4.26; N, 10.30.

L13c. 6-Methyl-Pyridin-2-(2-t-Bu-phenyl)carbaldimin
2.91 g 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (24.02 mmol) werden bei RT in 10 mL EtOH mit 3.57 g 2-t-Butylanilin (3.74 mL, 24.02 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 5.86 g (23.25 mmol). Ausbeute 97 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (s, 9H, t-Bu), δ = 2.71 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 7.0 (dd, $J_{H,H}$ = 0.9 und 6.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.4 (m, 3H, aryl), δ = 7.5 (dd, $J_{H,H}$ = 1.1 und 6.5 Hz, 1H), δ = 7.80 (t, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.15 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.53 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{20}N_2$ (252.36): C, 80.90; H, 7.98; N, 11.10. Gefunden: C, 81.78; H, 8.23; N, 11.29.

L13d. 6-Methyl-Pyridin-2-(naphthyl)carbaldimin
2.47 g 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (20.38 mmol) wird in 10 mL EtOH mit 2.91 g Naphthylamin (20.38 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der braunen Lösung abdestilliert und ein braunes Öl isoliert, 4.45 g (18.1 mmol). Ausbeute 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.50 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 6.9 - 8.3 (m, 10H, aryl), δ = 8.54 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$ (246.31): C, 82.89; H, 5.73; N, 11.37. Gefunden: C, 83.68; H, 5.87; N, 11.45.

L13e. 6-Methyl-Pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin
3.1 g 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (25.59 mmol) wird bei RT in 10 mL EtOH mit 4.53 g 2,6-Diisopropylphenylanilin (4.81 mL, 25.59 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 6.1 g (21.78 mmol). Ausbeute 85 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, Me-i-Pr), δ = 3.05 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 3.05 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, H-iPr), δ = 7.2 - 7.3 (m, 2H, aryl), δ = 7.12 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H), δ = 7.35 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H), δ = 7.81 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H), δ = 8.17 (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.36 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{24}N_2$ (280.41): C, 81.38; H, 8.62; N, 9.99. Gefunden: C, 81.03; H, 8.97; N, 9.97.

L13f. 6-Methyl-Pyridin-2-(cyclohexyl)carbaldimin RN 107148-82-3, [102].
2.92 g 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd (24.1 mmol) wird in 10 mL EtOH mit 2.38 g Cyclohexylamin (2.75 mL, 24.1 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 3.82 g (18.9 mmol). Ausbeute 78 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9 - 1.9 (m, 10H, Cyclohexyl), δ = 2.31 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 3.1 (m, 1H, Cyclohexyl), δ = 6.86 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.32 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H), δ = 7.55 (d, $J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 1H, aryl), δ = 8.1 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{13}H_{18}N_2$ (202.29): C, 77.18; H, 8.96; N, 13.84. Gefunden: C, 77.61; H, 9.14; N, 13.88.

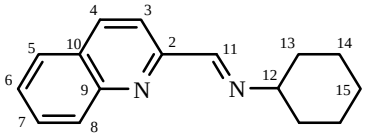
L14a. Chinolin-2-(2-trifluormethylphenyl)carbaldimin
0.403 g Chinolin-2-Aldehyd (2.56 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 2-Trifluormethylanilin (0.413 g, 0.32 mL, 2.56 mmol) und 0.3 mL Ameisensäure gerührt, nach 24h das Lösungsmittel von der gelben Lösung abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 0.72 g (2.4 mmol). Ausbeute 94 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.7 (m, 1H, aryl), δ = 7.4 - 7.5 (m, 2H, aryl), δ = 7.5 -7.8 (m, 3H, aryl), δ = 7.87 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 8.16 (t, $J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.27 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.39 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.74 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{11}F_3N_2$ (300.28): C, 67.99; H, 3.69; N, 9.33. Gefunden: C, 67.75; H, 3.75; N, 9.47.

L14b. Chinolin-2-(2-isopropylphenyl)carbaldimin
1.33 g Chinolin-2-Aldehyd (8.47 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 1.19 mL 2-Isopropylanilin (1.14 g, 8.47 mmol) 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein ockergelber Feststoff isoliert, 2.3 g (8.39 mmol). Ausbeute 99 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz): ($CDCl_3$): δ = 1.25 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 3.61 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 1H, iPr-H), δ = 7.0 - 7.4 (m, 4H), δ = 7.59 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.86 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 und 1 Hz, 1H, aryl), δ = 8.15 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.24 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl), δ = 8.37 (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.69 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$ (274.36): C, 83.17; H, 6.61; N, 10.21. Gefunden: C, 83.09; H, 6.72; N, 10.36.

L14c. Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin
1.0 g Chinolin-2-Aldehyd (6.37 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 0.99 mL 2-t-Butylanilin (0.95 g, 6.37 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 1.8 g (6.25 mmol). Ausbeute 98 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.48 (s, 9H, t-Bu), δ = 6.9 - 7.4 (m, 4H, aryl), δ = 7.62 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.86 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 und 1 Hz, [1H]), δ = 8.16 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.26 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl), δ = 8.36 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.63 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{20}N_2$ (288.39): C, 83.29; H, 6.98; N, 9.71. Gefunden: C, 83.40; H, 7.01; N, 9.62.

L14d. Chinolin-2-(Naphthyl)carbaldimin RN 90429-68-8, [103].
1.235 g Chinolin-2-Aldehyd (9 mmol) werden bei 50°C in 30 mL EtOH mit Naphthylamin (1.289 g, 9 mmol) 24h gerührt. Die braune Suspension wird abfiltriert und ein gelber Feststoff isoliert, 2.13 g (7.6 mmol). Ausbeute 84 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.17 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1H, aryl), δ = 7.4 - 7.5 (m, 4H, aryl), δ = 7.6 - 7.8 (m, 4H, aryl), δ = 8.12 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.23 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.39 (m, 1H, aryl), δ = 8.48 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.83 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{14}N_2$ (282.34): C, 85.08; H, 4.99; N, 9.92. Gefunden: C, 85.11; H, 5.12; N, 9.95.

L14e. Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin
1.0 g Chinolin-2-Aldehyd (6.37 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 1.2 mL 2,6-Diisopropylanilin (1.13 g, 6.37 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Lösung im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 2.0 g (6.3 mmol). Ausbeute 99 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 3.0 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.09 - 7.23 (m, 3H, aryl), δ = 7.60 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (dt, $J_{H,H}$ = 8.4 und 1.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.87 (dd, $J_{H,H}$ = 8.4 und 0.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.17 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.27 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.41 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl), δ = 8.47 ppm (s, 1H, Imin). ^{13}C{^{1}H} NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.3 (s, i-Pr), δ = 27.9 (s, i-Pr), δ = 118.0, 123.0, 124.5, 127.7, 129.0, 129.8, 136.0, 137.0, 148.0, 148.4, 154.5 (s, aryl), δ = 163.4 ppm (s, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{24}N_2$ (316.44): C, 83.50; H, 7.64; N, 8.85. Gefunden: C, 83.72; H, 7.50; N, 8.77.



L14f. Chinolin-2-(cyclohexyl)carbaldimin RN 100306-06-7, [104].
1.39 g Chinolin-2-carbaldehyd (8.8 mmol) wird in 20 mL EtOH mit 0.87 g Cyclohexylamin (1.01 mL, 8.8 mmol) versetzt. Von der gelben Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelbes Öl isoliert, 2.04 g (8.6 mmol). Ausbeute 97 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.2 - 2.0 (m, 10H, Cy), δ = 3.39 (m, 1H, Cy-CH), δ = 7.5 - 7.9 (m, 3H, aryl), δ = 8.1 - 8.2 (m, 3H, aryl und Imin), δ = 8.71 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.61 (t, $J_{C,H}$ = 124 Hz, Cy-C15), δ = 24.64 (t, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy), δ = 34.15 (t, $J_{C,H}$ = 127 Hz, Cy), δ = 69.56 (d, $J_{C,H}$ = 134 Hz, Cy-CH), δ = 118.49 (d, $J_{C,H}$ = 167 Hz, aryl-C3), δ = 127.18 (dd, $J_{C,H}$ = 8.7 und 160 Hz, aryl), δ = 127.64 (d, $J_{C,H}$ = 159 Hz, aryl), δ = 128.66 (s, aryl), δ = 129.50 (dd, $J_{C,H}$ = 8.3 und 160 Hz, aryl), δ = 129.63 (dd, $J_{C,H}$ = 8.3 und 160 Hz, aryl), δ = 136.35 (dd , $J_{C,H}$ = 4.9 und 163 Hz, C4), δ = 147.75 (s, aryl), δ = 155.24 (s, aryl), δ = 160.21 ppm (s, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$ (238.33): C, 80.63; H, 7.61; N, 11.75. Gefunden: C, 80.36; H, 7.63; N, 11.32.

L15d. Chinolin-2-(napthyl)methyl-carbaldimin
0.444 g 2-Acetyl-chinolin (2.596 mmol) wird in 30 mL EtOH mit 0.371 g Naphthylamin (2.596 mmol) und 0.2 mL Ameisensäure stehengelassen, nach 5d werden ockerne Kristalle isoliert, 0.54 g (1.81 mmol). Ausbeute 71 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93 (s, 3H, Me-Imin); δ = 7.07 (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H); δ = 7.25 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H); δ = 7.4 - 7.8 (m, 9H, aryl); δ = 8.0 - 8.3 ppm (m, 4H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$ (297.51): C, 84.78; H, 5.80; N, 9.42. Gefunden: C, 82.11; H, 5.39; N, 8.88.

L15e. Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methyl-carbaldimin
0.92 g 2-Acetyl-chinolin (5.38 mmol) wird in 30 mL EtOH mit 1.01 mL 2,6-Diisopropylanilin (0.95 g, 5.38 mmol) mit 0.2 mL Ameisensäure 1d gerührt, 0.5 g $NaHCO_3$ hinzugegeben und das Lösungsmittel von der gelben Suspension im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert. Der Rückstand wird mit Ether extrahiert, aus 10 mL Dichlormethan umkristallisiert, und es werden gelbe Kristalle isoliert, 1.02 g (3.09 mmol). Ausbeute 57 % der

Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.34 (s, 3H, Me-Imin), δ = 2.79 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.09 - 7.23 (m, 3H, aryl), δ = 7.58 (dt, $J_{H,H}$ = 8.0 und 0.7 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (dt, $J_{H,H}$ = 7.0 und 1.5 Hz, 1H), δ = 7.86 (m, 1H, aryl), δ = 8.16 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.23 (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H), δ = 8.51 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{22}H_{24}N_2$ (330.47): C, 83.59; H, 7.92; N, 8.47. Gefunden: C, 83.46; H, 7.99; N, 8.44.

7.2.2 Monoalkylkomplexe

7.2.2.1 Monomethylkomplexe durch COD-Substitution in Pd(COD)MeCl

Cl11a. [Pyridin-2-(2-trifluormethyl-phenyl)carbaldimin]PdMeCl

0.62 g Pyridin-2-(2-trifluormethyl-phenyl)carbaldimin (2.48 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.657 g Pd(COD)MeCl (2.48 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der gelben Suspension abdestilliert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 0.94 g (2.31 mmol), Ausbeute 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schwerlöslich in $CDCl_3$, aufgelistete Resonanzen sind unvollständig): δ = 0.63 (s, 3H, Pd-Me), δ = 7.25 (m, 3H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 8.1 (m, 1H, aryl), δ = 9.19 (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.46 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{14}H_{12}ClF_3N_2Pd$ (407.12): C, 41.30; H, 2.97; N, 6.88. Gefunden: C, 41.36; H, 3.01; N, 7.19.

Cl11c. [Pyridin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin]PdMeCl

1.74 g Pyridin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin (7.31 mmol) werden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 1.94 g Pd(COD)MeCl (7.31 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 2.77 g (7.0 mmol). Ausbeute 96 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schwerlöslich in $CDCl_3$): δ = 0.68 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.42 (s, 9H, t-Bu), δ = 6.8 (m, 1H, aryl), δ = 7.25 (m, 2H, aryl), δ = 7.5 (m, 1H), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 8.03 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 9.15 (d, $J_{H,H}$ = 4.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.42 ppm (s, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{21}ClN_2Pd$ (395.24): C, 51.66; H, 5.35; N, 7.09. Gefunden: C, 51.49; H, 5.40; N, 7.17.

Cl11d. [Pyridin-2-(1-naphthyl)carbaldimin]PdMeCl

0.88 g Pyridin-2-(1-naphthyl)carbaldimin (3.79 mmol) werden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 1.01 g Pd(COD)MeCl (3.79 mmol) 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 1.38 g (3.55 mmol). Ausbeute 94 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schlecht löslich in $CDCl_3$): δ = 0.49 (s, 3H, aryl), δ = 7.16 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H), δ = 7.9 - 7.4 (m, 7H, aryl), δ = 8.04 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.16 (d, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1H, aryl), δ = 9.17 (d, $J_{H,H}$ = 3.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.55 ppm (s, 1H). Elementaranalyse: berechnet für $C_{17}H_{25}ClN_2Pd$ (389.19): C, 52.46, H, 3.88, N, 7.2. Gefunden: C, 49.20, H, 3.83, N, 6.42.

Cl11e. [Pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMeCl

0.803 g Pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin (3.02 mmol) werden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.80 g Pd(COD)MeCl (0.803 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 1.16 g (2.74 mmol). Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schwerlöslich in $CDCl_3$): δ = 0.62 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.27, 1.09 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 6H, iPr-Me)), δ = 3.23 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H(iPr-H)), δ = 7.25 (m, 3H, aryl), δ = 7.75 (m, 2H), δ = 8.06 (t, $J_{H,H}$ = 9.1 Hz, 1H, aryl), δ = 9.20 (d, $J_{H,H}$ = 4.9 Hz, 1H, aryl), δ = 8.31 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{25}ClN_2Pd$ (423.29): C, 53.91; H, 5.95; N, 6.62. Gefunden: C, 53.61; H, 6.0; N, 6.50.

Cl11f. [Pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdMeCl

0.524 g Pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin (2.78 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.738 g Pd(COD)MeCl (2.78 mmol) 10 min gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein grün-gelber Feststoff isoliert, 0.86 g (2.5 mmol). Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): Die Verwendung liegt in zwei Isomeren vor. Das Verhältnis beträgt ungefähr 1 : 1.6. Die im Überschuß vorliegende Komponente wird im folgenden zuerst genannt. δ = 0.98 und 0.87 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.0 - 2.25 (m, 10H, Cy), δ = 3.5 - 4.2 (m, 1H, Cy), δ = 7.45 - 8.03 (m, 2H, aryl), δ = 8.95 und 8.52 (d, $J_{H,H}$ = 5.1 und 5.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.38 und 8.27 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{13}H_{19}ClN_2Pd$ (345.17): C, 45.23; H, 5.55; N, 8.11. Gefunden: C, 43.23; H, 5.54; N, 7.93.

Cl12e. [Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdMeCl

0.35 g Pd(COD)MeCl (1.32 mmol) werden bei RT in 10 mL CH_2Cl_2 mit 0.37 g Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin (1.32 mmol) 2d gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der

Rückstand viermal mit 20 mL Ether gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert, 0.46 g (1.05 mmol). Ausbeute 79 % der Theorie. ^{1}H (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.45 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.07 und 1.26 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 2.19 (s, 3H, Me-Imin), δ = 3.05 (spt, 2H, H-iPr), δ = 7.2 - 8.2 (m, 6H, aryl), δ = 9.26 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.8 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{27}ClN_2Pd$ (437.32): C, 54.93; H, 6.22; N, 5.40. Gefunden: C, 53.61; H, 5.99; N, 6.22.

Cl13a. [6-Methyl-pyridin-2-(2-trifluormethylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
0.87 g 6-Methyl-pyridin-2-(2-trifluormethylphenyl)carbaldimin (3.29 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.524 g Pd(COD)MeCl (1.97 mmol) 1d gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Lösung abdestilliert, der Rückstand achtmal mit 15 mL Ether gewaschen und ein hellgrüner Feststoff isoliert, 0.61 g (1.44 mmol). Ausbeute 70 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75 (s, 3H, Pd-Me), δ = 3.06 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 7.17 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.8 - 7.4 (m, 5H, aryl), δ = 7.86 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.44 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{15}H_{14}ClN_2Pd$ (421.15): C, 42.77; H, 3.35; N, 6.65. Gefunden: C, 41.56; H, 3.31; N, 6.47.

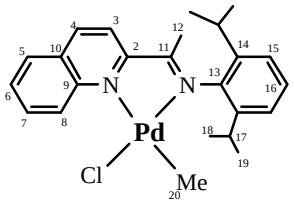
Cl13c. [6-Methyl-pyridin-2-(2-t-Butylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
0.51 g 6-Methyl-pyridin-2-(2-t-Butylphenyl)carbaldimin (1.91 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.494 g Pd(COD)MeCl (1.86 mmol) 1d gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Lösung abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und ein hellgrüner Feststoff isoliert, 0.58 g (1.42 mmol). Ausbeute 76 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.42 (s, 9H, t-Bu), δ = 3.08 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 6.85 (m, 1H, aryl), δ = 7.3 - 7.2 (m, 2H, aryl), δ = 7.54 - 7.43 (m, 3H, aryl), δ = 7.85 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.40 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{23}ClN_2Pd$ (409.26): C, 52.83; H, 5.66; N, 6.84. Gefunden: C, 52.99; H, 5.80; N, 6.88.

Cl13d. [6-Methyl-pyridin-2-(naphthyl)carbaldimin]PdMeCl
0.25 g 6-Methyl-pyridin-2-(naphthyl)carbaldimin (1.01 mmol) werden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.269 g Pd(COD)MeCl (1.01 mmol) 1d gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der braunen Lösung abdestilliert und ein braungrüner Feststoff isoliert, 0.35 g (0.87 mmol). Ausbeute 86 % der Theorie. ^{1}H NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.70 (s, 3H, Pd-Me), δ = 3.12 (s, 3H, Pyridin-Me), δ = 7.16 (dt, $J_{H,H}$ = 6.3 und 1 Hz, 1H, aryl), δ = 8.3 - 7.3 (m, 9H, aryl), δ = 8.52 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{17}ClN_2Pd$ (403.22): C, 53.61; H, 4.25; N, 6.95. Gefunden: C, 51.30; H, 4.29; N, 7.44.

Cl13e. [6-Methyl-pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
0.708 g 6-Methyl-pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin (2.73 mmol) werden bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.67 g Pd(COD)MeCl (2.73 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein grün-gelber Feststoff isoliert, 0.88 g (2.01 mmol). Ausbeute 81 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schwerlöslich in $CDCl_3$): δ = 0.82 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.29 und 1.09 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 6H, Me(iPr)), δ = 3.15 (s, 3H, Py-Me), δ = 3.27 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 7.25 (m, 3H, aryl), δ = 7.56 (m, 2H, aryl), δ = 7.88 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.29 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{27}ClN_2Pd$ (437.32): C, 54.93; H, 6.22; N, 6.40. Gefunden: C, 54.10; H, 6.21; N, 6.52.

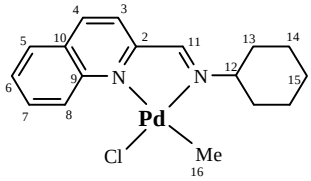
Cl13f. [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdMeCl
0.653 g 6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin (3.23 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.856 g Pd(COD)MeCl (3.23 mmol) 10 min gerührt. Das Lösungsmittel und COD werden von der grasgrünen Suspension abdestilliert und ein hellgrüner Feststoff isoliert, 1.07 g (2.98 mmol). Ausbeute 92 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 (s, 3H, Pd-Me), δ = 2.2 - 1.0 (m, 10H, Cy), δ = 3.75 (m, 1H, Cy), δ = 3.0 (s, 3H, Pyridin-Me), δ = 7.35 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.44 (d, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.30 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{14}H_{21}ClN_2Pd$ (359.19): C, 46.81; H, 5.89; N, 8.81. Gefunden: C, 46.99; H, 5.95; N, 7.83.

Cl14c. [Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
1.14 g Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin (4.04 mmol) wird bei RT in 30 mL CH_2Cl_2 mit Pd(COD)MeCl (1.07 g, 4.04 mmol) 24h gerührt. Dabei wird aus der braunen Lösung eine braune Suspension, von dieser wird ein gelber Feststoff abfiltriert. Dieser wird im Hochvakuum getrocknet und ein gelber Feststoff isoliert, 0.4 g (0.91 mmol). Ausbeute 23 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.45 (s, 9H, Me(t-Bu)), δ = 7.5 - 8.0 (m, 9H), δ = 8.2 (m, 1H, aryl), δ = 8.48 (d, 1H, aryl), δ = 8.76 (s, 1H, Imin), δ = 10.12 ppm (d, $J_{H,H}$ = 9.2 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{21}H_{17}ClN_2Pd$ (439.25): C, 57.42; H, 3.90; N, 6.37. Gefunden: C, 51.58; H, 3.57; N, 5.61.



Cl15e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methyl-carbaldimin]PdMeCl
0.335 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methyl-carbaldimin (1.01 mmol) wird in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.27 g Pd(COD)MeCl (1.01 mmol) versetzt. Die gelbbraune Lösung wird 1d gerührt, nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein gelber Feststoff isoliert, 0.39 g (0.8 mmol). Ausbeute 81 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.29 und 1.09 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 12H, Me-iPr),δ = 2.30 (s, 3H, Me-Imin), δ = 3.13 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 7.25 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2H, H15), δ = 7.29 (t, $J_{H,H}$ = 6.7 Hz, 1H, H16), δ = 7.70 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, H6), δ = 7.88 (m, 1H, H5), δ = 7.89 (m, 1H, H7), δ = 7.96 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, H3), δ = 8.51 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, H4), δ = 10.23 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, H8). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.65 (q, $J_{C,H}$ = 137 Hz, Pd-Me), δ = 23.37 (^{1}H NMR: 1.28) und 24.0 (^{1}H NMR: 1.08) (q, $J_{C,H}$ = 126 Hz, C18 und C19), δ = 28.08 (d, $J_{C,H}$ = 130 Hz, C17), δ = 20.97 (q, $J_{C,H}$ = 130 Hz, Me-Imin), δ = 174.92 (s, Imin), δ = 152.35 (s, aryl), δ = 148.33 (s, aryl), δ = 142.14 (s, aryl), δ = 139.23 (s, aryl), δ = 130.58 (s, aryl), δ = 127.58 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, C16), δ = 124.02 (d, $J_{C,H}$ = 159 Hz, C15), δ = 131.59 (d, $J_{C,H}$ = 169 Hz, C8), δ = 132.13 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, C7), δ = 127.04 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, C6), δ = 129.7 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, C5), δ = 139.60 (d, $J_{C,H}$ = 166 Hz, C3), δ = 120.19 ppm (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, C2). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{29}ClN_2Pd$ (487.38): C, 59.14; H, 5.99; N, 5.74. Gefunden: C, 58.87; H, 6.10; N, 6.18.

7.2.2.2 Monomethylkomplexe durch Alkylierung mit $SnMe_4$



Cl14f. [Chinolin-2-(cyclohexyl)carbaldimin]PdMeCl
0.24 g $PdCl_2$ (1.38 mmol) wird in 20 mL MeOH mit 0.16 g NaCl (2.77 mmol) und Chinolin-2-(cyclohexyl)carbaldimin (0.33 g, 1.38 mmol) 2 d gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Suspension im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert, anschließend 30 mL CH_2Cl_2 und 0.19 mL $SnMe_4$ (0.24 g, 1.38 mmol) zugegeben und 2d gerührt. Die gelbe Lösung wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 20 mL Et_2O gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert, 0.48 g (1.21 mmol). Ausbeute 88 % der Theorie. ^{1}H NMR des in situ generierten (N-N)$PdCl_2$: (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (m, 1H, Cy), δ = 1.1 - 1.85 (m, 7H, Cy), δ = 2.33 (d, br, $J_{H,H}$ = 11 Hz, 2H, Cy), δ = 4.4 (t, br, 1H, Cy), δ = 7.72 (dd, $J_{H,H}$ = 7.9 und 0.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.82 - 7.87 (m, 3H, aryl), δ = 8.24 (d, $J_{H,H}$ = 1.2 Hz, 1H, Imin), δ = 8.50 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 9.61 ppm (d, $J_{H,H}$ = 9.1 Hz, 1H). Der N,N'-PdMeCl-Komplex bildet sich in zwei Isomeren **A** und **B** in einem Verhältnis von ca. 2:1. **A:** ^{1}H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.17 (s, 3H, H16), δ = 1.1 - 2.1 (m, 10H, H13-15), δ = 3.79 (t, $J_{H,H}$ = 10.4 Hz, 1H, H12), δ = 7.66 (t, $J_{H,H}$ = 7.42 Hz, 1H, H6), δ = 7.75 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H3), δ = 7.81 (m, 1H, H7), δ = 7.85 (m, 1H, H5), δ = 8.43 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H4), δ = 8.57 (s, 1H, H11), δ = 9.94 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, H8). ^{13}C (150 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.14 (q, $J_{C,H}$ = 118 Hz, C16), δ = 25.69 (t, $J_{C,H}$ = 128 Hz, C15?), δ = 25.98 (t, $J_{C,H}$ = 128 Hz, C14), δ = 34.19 (t, $J_{C,H}$ = 129 Hz, C13), δ = 64.14 (d, $J_{C,H}$ = 147 Hz, C12), δ = 122.53 (d, $J_{C,H}$ = 166 Hz, C3), δ = 127.9 (d, $J_{C,H}$ = 160 Hz, C5), δ = 129.4 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, C6), δ = 130.78 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, C8), δ = 131.9 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, C7), δ = 139.9 (C4), δ = 165.15 ppm (C11). **B:** ^{1}H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.17 (s, 3H, C16), δ = 1.1 - 2.1 (m, 10H, C13-15), δ = 4.37 (t, $J_{H,H}$ = 10.4 Hz, 1H, H12), δ = 7.73 (t, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, H6), δ = 7.81 (m, 1H, H5), δ = 7.85 (m, 1H, H7), δ = 7.85 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H3), δ = 8.50 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H4), δ = 9.56 (d, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H, H8), δ = 8.29 ppm (s, 1H, H11). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.02 (q, $J_{C,H}$ = 137 Hz, C16), δ = 25.84 (t, 128 Hz, C15?), δ = 25.15 (t, $J_{C,H}$ = 128 Hz, C14), δ = 33.85 (t, $J_{C,H}$ = 129 Hz, C13), δ = 65.81 (d, $J_{C,H}$ = 163 Hz, C12), δ = 122.45 (d, $J_{C,H}$ = 170 Hz, C3), δ = 166.82 (C11), δ = 130.34 (d, $J_{C,H}$ = 169 Hz, C8), δ = 131.99 (C7), δ = 129.44 (C6), δ = 132.46 (d, $J_{C,H}$ = 160 Hz, C5), δ = 142.02 ppm (C4). Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{15}ClN_2Pd$ (395.23): C, 51.66; H, 5.35; N, 7.08. Gefunden: C, 50.68; H, 5.15; N, 7.66.

[Chinolin-2-(2-isopropylphenyl)carbaldimin]$PdCl_2$*2NaCl

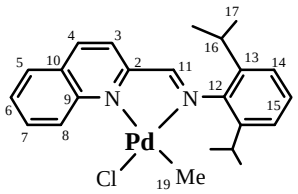
1.14 g Chinolin-2-(2-isopropylphenyl)carbaldimin (4.16 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 0.736 g $PdCl_2$ (4.16 mmol) und 0.48 g NaCl (8.32 mmol) suspendiert. Die gelbbraune Suspension wird 3d gerührt, anschließend das Lösungsmittel von der gelben Suspension abdestilliert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 2.12 g (3.72 mmol). Ausbeute 90 % der Theorie. Elementaranalyse: berechnet für $C_{19}H_{18}Cl_4N_2Na_2Pd$ (568.56): C, 40.14; H, 3.19; N, 4.93. Gefunden: C, 40.66; H, 3.43; N, 5.20.

Cl14b. [Chinolin-2-(2-isopropyl-phenyl)carbaldimin]PdMeCl
1.14 g [Chinolin-2-(2-isopropylphenyl)carbaldimin]$PdCl_2$*2NaCl (2.0 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 0.33 mL $SnMe_4$ (0.43 g, 2.4 mmol) 14d gerührt. Die rote Lösung wird filtriert, das Produkt diffusionskontrolliert mit 30 mL Ether auskristallisiert und ein orangegelber Feststoff isoliert, 0.1 g (0.23 mmol). Ausbeute 12 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.94 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.33 und 1.03 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 3.55 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1H, iPr-H), δ = 6.95 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 7.4 (m, 3H, aryl), δ = 7.65 - 8.0 (m, 4H, aryl), δ = 8.47 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 8.60 (s, 1H, Imin), δ = 10.05 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{21}ClN_2Pd$ (431.27): C, 55.70, H, 4.91, N, 6.49. Gefunden: C, 55.28, H, 4.66, N, 6.44.

[Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin]$PdCl_2$*2(NaCl)
0.93 g Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin (3.24 mmol) wird bei 50°C in 30 mL EtOH mit 0.57 g $PdCl_2$ (3.24 mmol) und 0.37 g NaCl (6.48 mmol) suspendiert. Die zunächst gelbe Suspension wird 1d gerührt, anschließend das Lösungsmittel von der braunockeren Suspension abdestilliert und ein grün-gelber Feststoff isoliert, 1.74 g (2.99 mmol). Ausbeute 93 % der Theorie. Elementaranalyse: berechnet für $C_{20}H_{20}Cl_4N_2Na_2Pd$ (582.59): C, 41.23, H, 3.46, N, 4.81. Gefunden: C, 39.44, H, 3.32, N, 4.57.

Cl14c. [Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
1.07 g [Chinolin-2-(2-t-butylphenyl)carbaldimin]$PdCl_2$*2NaCl (1.84 mmol) wird bei RT in 30 mL CH_2Cl_2 mit 0.3 mL $SnMe_4$ (0.39 g, 2.2 mmol) 3d gerührt. Die grünockere Lösung wird filtriert, anschließend diffusionskontrolliert mit 30 mL Ether kristallisiert und ein grüngelber Feststoff isoliert, 0.15 g (0.35 mmol). Ausbeute 18 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, schwerlöslich in $CDCl_3$): δ = 1.0 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.45 (s, 9H, Me(t-Bu)), δ = 6.95 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 und 1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.2 - 8.0 (m, 6H, aryl), δ = 8.48 (d, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1H, aryl), δ = 8.64 (s, 1H, Imin), δ = 10.02 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{21}H_{23}ClN_2Pd$ (445.29): C, 56.64, H, 5.20, N, 6.29. Gefunden: C, 57.18, H, 5.03, N, 7.02.

7.2.2.3 Transmetallierung mit Pd(TMEDA)Me_2



Cl14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMeCl
0.26 g Pd(TMEDA)Me_2 (1.03 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 im doppelten Schlenkgefäß mit 0.63 g [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)-carbaldimin]$PdCl_2$*2NaCl (1.03 mmol) 2h gerührt, abfiltriert und mit 20 mL Pentan diffusionskontrolliert kristallisiert. Nach 48h werden rote Kristalle isoliert, 0.25 g (0.53 mmol). Ausbeute 51 % der Theorie. Aus dem Reaktionsgemisch wurde durch ^{1}H (400 MHz) und ^{13}C (83.3 MHz) (TMEDA)PdMeCl und das Produkt nachgewiesen. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.94 (s, 3H, H19), δ = 1.10 und 1.28 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, H17), δ = 3.30 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H16), δ = 7.31 (m, 1H, H15), δ = 7.24 (m, 2H, H14), δ = 7.73 (m, 1H), δ = 7.74 (m, 1H, H6), δ = 7.89 (m, 1H, H5), δ = 7.94 (m, 1H, H7), δ = 8.50 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H4), δ = 8.51 (s, 1H, H11), δ = 10.17 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, H8). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.04 (q, $J_{C,H}$ = 139 Hz, C19), δ = 24.91 und 22.61 (d, $J_{C,H}$ = 127 Hz, C17 und C18), δ = 27.91 (d, $J_{C,H}$ = 127 Hz, C16), δ = 122.01 ppm (d, $J_{C,H}$ = 166 Hz, C3), δ = 123.69 (d, $J_{C,H}$ = 168 Hz, aryl-C14), δ = 127.38 (d, $J_{C,H}$ = 157 Hz, aryl-C5), δ = 128.01 (d, $J_{C,H}$ = 168 Hz, aryl-C15), δ = 129.96 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C6), δ = 131.07 (d, $J_{C,H}$ = 168 Hz, aryl-C8), δ = 132.69 (d, $J_{C,H}$ = 164 Hz, aryl-C7), δ = 133.41 (s, aryl), δ = 139.76 (d, $J_{C,H}$ = 165 Hz, aryl-C4), δ = 140.37 (s, aryl), δ = 143.58 (s, aryl), δ = 149.02 (s, aryl), δ = 150.43 (s, aryl), δ = 168.64 ppm (d, $J_{C,H}$ = 173 Hz, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{27}ClN_2Pd$ (473.35): C, 58.36, H, 5.75, N, 5.91. Gefunden: C, 57.26, H, 5.69, N, 5.91.

7.2.2.4 Oxidative Addition von MeI an Pd(0)

I14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMeI
0.38 g Pd(dba)$_2$ (0.662 mmol) werden bei RT in 10 mL Aceton mit 0.209 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.662 mmol) und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand fünfmal mit 20 mL Ether gewaschen und in 20 mL CH_2Cl_2 über Na_2SO_4 abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wird ein orange-ockerner Feststoff isoliert, 0.085 g (0.15 mmol). Ausbeute 23 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.12 und 1.15 (s, br, 12H, Me-iPr), δ = 3.28 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, H-iPr), δ = 7.25 (m, 3H, aryl), δ = 7.8 (m, 2H, aryl), δ = 7.9 (m, 2H, aryl), δ = 8.51 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl), δ = 8.58 (s, 1H, Imin), δ = 10.18 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{23}H_{27}IN_2Pd$ (564.80): C, 48.91; H, 4.82; N, 4.96. Gefunden: C, 48.04; H, 4.80; N, 4.82.

7.2.3 Acylkomplexe

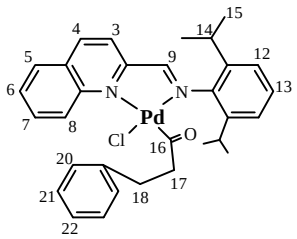
A14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd(Acyl)Cl
0.31 g (Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin)PdMeCl (0.57 mmol) wird in 20 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 2h gerührt, das Lösungsmittel von der rotbraunen Suspension im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein oranger Feststoff isoliert, 0.2 g (0.4 mmol). Ausbeute 71 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (m, 12H, iPr-Me), 2.20 (s, 3H, C(O)Me), δ = 3.45 (m, 2H, iPr-H), δ = 7.62 (t, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 2H, aryl), δ = 7.71 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 2H, aryl), δ = 7.89 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 2H, aryl), δ = 8.40 (s, 1H, Imin), δ = 8.48 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 9.78 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{27}ClN_2OPd$ (501.35): C, 57.49; H, 5.43: N, 5.58. Gefunden: C, 54.98; H, 5.10; N, 5.60.

BnA14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd(C(O)CH_2Ph)Br
39 mg [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd(CH_2Ph)Br (0.066 mmol) wird bei RT in 5 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 1h gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und ein roter Feststoff isoliert, 38 mg (0.0611 mmol). Ausbeute 93 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 1.37 und 1.10 (m, 12H, iPr-Me), δ = 3.50 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 4.09 (s, 2H, Benzoyl-CH_2), 6.47 (m, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.05 (m, 3H, Benzyl-aryl), δ = 7.2 - 7.45 (m, 3H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 7.9 (m, 2H, aryl), δ = 8.46 (s, 1H, Imin), δ = 8.49 (d, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1H, aryl), δ = 9.89 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{31}BrN_2OPd$ (621.91): C, 57.94; H, 5.02; N, 4.50. Gefunden: C, 57.82; H, 5.08; N, 4.56. Unter CO-Atmosphäre bildet sich das CO-Addukt: {[Chinolin-2-(2,6-diisopropyl-phenyl)carb-aldimin]Pd($COCH_2$ph)$(CO)^+$}Br . Im ^{1}H-NMR durch Überlagerung der Me(iPr)-Gruppen erkennbar: ^{1}H NMR

(90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 3.50 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 4.09 (s, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 6.47 (m, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.05 (m, 3H, Benzyl-aryl), 7.2 - 7.4 (m, 3H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 7.9 (m, 2H, aryl), δ = 8.46 (s, 1H, Imin), δ = 8.49 (d, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, 1H), δ = 9.9 ppm (s, br, 1H, aryl).

AP13e. [6-Methyl-pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdCl($COCH_2CH_2$ph)
0.132 g 6-Methyl-pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin (0.47 mmol) wird in 10 mL Aceton mit 0.269 g $Pd(dba)_2$ (0.47 mmol) und 0.052 mL 3-Phenylpropenylsäurechlorid (0.87 g, 0.51 mmol) 20h gerührt, das Lösungsmittel von der orangen Suspension abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen, in CH_2Cl_2 und Et_2O 4:1 aufgenommen und über Kieselgel 60 abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein ocker-oranger Feststoff isoliert, 0.09 g (0.16 mmol). Ausbeute 34 % der Theorie. ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.31 und 1.03 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.99 (s, 3H, Pyridin-Me), δ = 2.26 (p. t, $J_{H,H}$ = 2 Hz, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 2.96 (p. t, $J_{H,H}$ = 2.3 Hz, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 3.38 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 6.7 (m, 1H, Benzyl-aryl), δ = 6.88 (d, $J_{H,H}$ = 11.4 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.1 - 7.7 (m, 8H, aryl),δ = 7.82 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.16 ppm (s, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{28}H_{33}ClN_2OPd$ (555.44): C, 60.54; H, 5.98; N, 5.04. Gefunden: C, 63.0; H, 6.06; N, 4.82.

AP14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdCl($C(O)CH_2CH_2$Ph)
0.387 g $Pd(dba)_2$ (0.674 mmol) wird bei RT in 20 mL Aceton mit 0.213 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.761 mmol) und 0.118 g 3-Phenylpropionsäurechlorid (0.82 mL, 0.695 mmol) 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.27 g (0.45 mmol). Ausbeute 68 % der Theorie. ^1H (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 und 1.34 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 3.44 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 2.34 (p. t, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 2H, Ph-CH_2), δ = 3.05 (p. t, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2H, C(O)CH_2), δ = 6.91 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2H, Ph-ortho-H20), δ = 7.08 (m, 1H, Ph-para-H22), δ = 7.15 (t, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 2H, Ph-meta-H21), δ = 7.21 (m, 2H, aryl-H12), δ = 7.30 (m, 1H, aryl-H13), δ = 7.69 (m, 1H, aryl-H3), 7.72 (m, 1H, aryl-H6), δ = 7.88 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl-H5), δ = 7.92 (m, 1H, aryl-H7), δ = 8.40 (s, 1H, Imin), δ = 8.47 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl-H4), δ = 9.81 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, aryl-H8). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.82 und 26.02 (s, iPr-Me), δ = 28.12 (s, iPr-H), δ = 30.77 (s, Ph-CH_2), δ = 48.23 (s, C(O)CH_2), δ = 122.31, 123.75, 125.42, 125.65, 127.37, 127.89, 128.14, 128.25, 128.38, 128.96, 130.05, 130.49, 130.66, 130.85, 132.77, 139.79, 139.92, 140.75, 143.31, 145.48, 148.96, 149.50 (s, aryl), δ = 167.36 (s, Imin), δ = 217.94 ppm (s, *C*(O)). Elementaranalyse: berechnet für $C_{31}H_{33}ClN_2OPd$ (591.48): C, 62.95; H, 5.62; N, 4.73. Gefunden: C, 66.25; H, 5.75; N, 4.27. In Lösung wird nach wenigen Stunden Stryol nachgewiesen (^1H NMR-Spektrum), und es scheidet sich Pd(0) ab.



AP14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdCl($C(O)CH_2CH_2$Ph)
0.44 g $Pd(dba)_2$ (0.764 mmol) wird bei RT in 20 mL Aceton mit 0.21 g (0.75 mmol) Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin und 0.13 g 2-Phenylpropionsäurechlorid (0.77 mmol) 1h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der rötlichen Suspension abdestilliert und der Rückstand dreimal mit 20 mL Ether gewaschen. Der Rückstand wird in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst, über Na_2SO_4 abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein ockerner Feststoff isoliert, 0.14 g (0.252 mmol). Ausbeute 33 % der Theorie. ^1H (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 und 1.34 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 3.44 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 2.34 (p. t, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 2H, Ph-CH_2), δ = 3.05 (p. t, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2H, C(O)CH_2), δ = 6.91 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2H, aryl), δ = 7.1 7.8 (m, 10H, aryl), δ = 8.46 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 8.40 (s, 1H, Imin), δ = 9.81 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl).

AP15e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdCl($COCH_2CH_2$ph)
0.204 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin (0.618 mmol) wird in 10 mL Aceton mit 0.354 g $Pd(dba)_2$ (0.618 mmol) und 0.091 mL 3-Phenylpropenylsäurechlorid (0.103 g, 0.618 mmol) 20h gerührt, das Lösungsmittel von der orangen Suspension abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein oranger Feststof isoliert, 0.16 g (0.26 mmol). Ausbeute 43 % der Theorie. ^1H (250 MHz, $CDCl_3$): 1.40 und 1.05 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ =

2.35 (s, 3H, Imin-Me), δ = 3.27 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H), δ = 2.35 (m, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 2.94 (p. t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 6.92 (d, $J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.1 - 7.4 (m, 6H, aryl), δ = 7.69 (t, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 7.85 - 8.0 (m, 3H, aryl), δ = 8.48 (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, aryl), δ = 9.88 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{32}H_{35}ClN_2OPd$ (605.51): C, 63.47; H, 5.82; N, 4.62. Gefunden: C, 59.35; H, 5.45; N, 4.23.

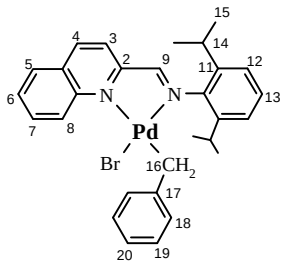
NA20e. [Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin]PdC(O)Me(NCMe)$^+$(BArF)$^-$
0.04 g (N,N-bis(2,5-diisopropyl-phenyl)-glyoxylbisimino)PdMeCl (0.075 mmol), 0.08 g NaBArF (0.089 mmol) und 4.5 µL MeCN (0.083 mmol) werden bei RT in 5 mL CH_2Cl_2 unter CO-Atmosphäre 5 min gerührt. Die tiefrote Suspension wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, und es werden rote Kristalle isoliert, 0.101 g (0.069 mmol). Ausbeute 87 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.13 und 1.39 (ps. t, $J_{H,H}$ = 7 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 1.91, 1.98, 2.15 und 2.19 (s, 3H, C(O)Me, MeCN und Imin-Me), δ = 2.80 (m, 4H, iPr-H), δ = 7.1 - 7.4 (m, 6H, aryl), δ = 7.49 (m, 4H, aryl), δ = 7.6 ppm (m, 8H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{64}H_{58}BF_{24}N_3OPd$ (1458.36): C, 52.51; H, 4.00; N, 2.88. Gefunden: C, 52.72; H; 4.07; N, 3.00.

7.2.4 N,N'-Palladium(II)benzylbromid-Komplexe

Bn11e. [Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr
0.169 g Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.635 mmol) wird bei RT in 10 mL Aceton mit 0.364 g $Pd(dba)_2$ (0.635 mmol) und 0.075 mL Benzylbromid (0.108 g, 0.635 mmol) 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der rötlichen Suspension abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und mit 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und ein orangener Feststoff isoliert, 0.13 g (0.24 mmol). Ausbeute 37 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.11 und 1.03 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 3.12 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 3.14 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 6.7 - 7.0 (m, 4H, aryl), δ = 7.2 - 7.45 (m, 4H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 7.99 (t, $J_{H,H}$ = 7.6 Hz, 1H, aryl), $J_{H,H}$ = 8.30 (s, 1H, Imin), δ = 9.43 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.7 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{25}H_{29}BrN_2Pd$ (543.84): C, 55.21, H, 5.37; N, 5.15. Gefunden: C, 54.33; H, 5.28; N, 4.96.

Bn12e. [Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdBnBr
0.68 g $Pd(dba)_2$ (1.18 mmol) wird in 10 mL Aceton mit 0.33 g Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin (1.18 mmol) und 0.26 g Benzylbromid (0.18 mL, 1.51 mmol) 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand sechsmal mit 15 mL Ether gewaschen und mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein oranger Feststoff isoliert, 0.62 g (1.11 mmol). Ausbeute 94 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05 und 1.02 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 2.21 (s, 3H, Me-Imin), δ = 2.94 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, Imin), δ = 2.97 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 6.72 (d, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, aryl), δ = 6.91 (t, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, aryl), δ = 7.01 (d, $J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 1H, aryl), δ = 7.3 - 7.75 (m, 5H, aryl), $J_{H,H}$ = 7.82 (d, $J_{C,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 7.96 (dt, $J_{H,H}$ = 1.6 und 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 9.34 ppm (s, br, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{31}BrN_2Pd$ (557.87): C, 55.98; H, 5.60; N, 5.02. Gefunden: C, 52.85; H, 4.52; N, 3.53.

Bn13e. [6-Methyl-pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr
0.118 g6-Methyl-pyridin-2-(2,6-Diisopropylphenyl)carbaldimin (0.42 mmol) wird bei RT in 10 mL Aceton mit 0.242 g $Pd(dba)_2$ (0.42 mmol) und 0.053 mL Benzylbromid (75 mg, 0.44 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der rötlichen Suspension abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und ein grün-gelber Feststoff isoliert, 0.18 g (0.32 mmol). Ausbeute 76 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.09 (d, $J_{C,H}$ = 6.8 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 3.15 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 3.25 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 3.16 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 7.25 (m, 4H, aryl), δ = 7.2 - 7.5 (m, 6H, aryl), δ = 7.80 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.26 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{26}H_{31}BrN_2Pd$ (557.86): C, 55.98; H, 5.60; N, 5.02. Gefunden: C, 56.47; H, 5.74; N, 4.32.



Bn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr
0.36 g $Pd(dba)_2$ (0.63 mmol) wird bei RT in 20 mL Aceton mit 0.2 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.63 mmol) und 0.113 g Benzylbromid (0.080 mL, 0.66 mmol) 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Von der roten Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein roter Feststoff isoliert, 0.18 g (0.303 mmol). Ausbeute 49 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.12 (d, $J_{C,H}$ = 6.8 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 3.24 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 3.38 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 6.90 (t, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 2H, H19), δ = 7.02 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 2H, H18), δ = 7.03 (m, 1H, H20), δ = 7.32 (d, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 2H, H12), δ = 7.39 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, H13), δ = 7.69 (m, 1H, H6), δ = 7.69 (m, [1H]), δ = 7.86 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, H5), δ = 7.87 (m, 1H, H7), δ = 8.45 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H4), δ = 8.52 (s, 1H, Imin), δ = 9.96 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, H8). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.0 (q, $J_{C,H}$ = 128 Hz, Me-iPr), δ = 25.66 (t, $J_{C,H}$ = 144 Hz, CH_2-Benzyl), δ = 28.68 (d, $J_{C,H}$ = 127 Hz, C-iPr), δ = 122.09 (d, $J_{C,H}$ = 167 Hz, aryl-C3), δ = 123.99 (d, $J_{C,H}$ = 160 Hz, aryl-C12), δ = 124.46 (d, $J_{C,H}$ = 159 Hz, aryl-C20), δ = 127.36 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, aryl-C5), δ = 127.76 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, aryl-C19), δ = 128.03 (d, $J_{C,H}$ = 162 Hz, aryl-C13), δ = 129.56 (d, $J_{C,H}$ = 160 Hz, aryl-C18), δ = 129.90 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C6), δ = 130.72 (s, aryl), δ = 131.83 (d, $J_{C,H}$ = 161 Hz, aryl-C7), δ = 132.43 (d, $J_{C,H}$ = 171 Hz, aryl-C8), δ = 139.70 (d, $J_{C,H}$ = 167 Hz, aryl-C4), δ = 140.63 (s, aryl), δ = 143.49 (s, aryl), δ = 145.32 (s, aryl), δ = 148.56 (s, aryl), δ = 150.34 (s, aryl), δ = 168.11 ppm (d, $J_{C,H}$ = 170 Hz, C-Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{29}H_{31}BrN_2Pd$ (593.90): C, 58.65; H, 5.26; N, 4.71. Gefunden: C, 58.21; H, 5.26; N, 4.91.

TBn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnOTf
0.081 g [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr (0.136 mmol) wird bei RT in 10 mL CH_2Cl_2 mit 0.035 g Silbertriflat (0.136 mmol) 12 h gerührt, die gelbe Lösung filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 0.05 g (0.075 mmol). Ausbeute 56 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 und 1.10 (d, $J_{H,H}$ = 6.3 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 6.89 (s, br, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.2 - 7.4 (m, 7H, aryl), δ = 7.8 (t, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1H, aryl), δ = 8.0 (m, 2H, aryl), δ = 8.46 (d, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1H, aryl), δ = 8.80 (d, br 1H, aryl), δ = 8.78 ppm (s, br, 1H, Imin) (Benzyl-CH_2- und iPr-H-Protonen konnten nicht zugeordnet werden). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{31}F_3N_2O_3Pd$ (663.06): C, 54.34, H, 4.71, N, 4.22. Gefunden: C, 52.73, H, 4.78, N, 4.20.

Bn15e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdBnBr
0.3 g $Pd(dba)_2$ (0.52 mmol) wird bei RT in 10 mL Aceton mit 0.18 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin (0.54 mmol) und 0.093 g Benzylbromid (0.065 mL, 0.54 mmol) 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand dreimal mit 15 mL Ether gewaschen und mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein orangener Feststoff isoliert, 0.116 g (0.19 mmol). Ausbeute 37 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 und 1.03 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, Me-iPr), δ = 2.31 (s, 3H, Me-Imin), δ = 3.05 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, H-iPr), δ = 3.20 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 6.8 - 7.1 (m, 5H, aryl), 7.3 - 7.5 (m, 3H, aryl), δ = 7.67 (t, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1H, aryl), δ = 9.66 (d, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.8 - 8.0 (m, 3H, aryl), δ = 8.45 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{33}BrN_2Pd$ (607.12): C, 59.35; H, 5.48; N, 4.61. Gefunden: C, 56.67; H, 5.30; N, 4.88.

7.2.4.1 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für $(14e)_2Br_2$; Atomkoordinaten

Summenformel	$C_{46}H_{52}Br_2Cl_4N_4Pd$
Habitus	farblose orthogonale Nadeln
Molekulargewicht	534.47
Kristallgröße	0.4 * 0.4 * 0.5
Zelle	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a (Å)	20.625(7)
b (Å)	9.339(3)
c (Å)	25.065(10)
α / β / γ	90°
Z; $D_{berechnet}$(g/cm^3)	8; 1.471
V(Å^3)	4828.0(30)
F(000)	2160

Diffraktometer	Siemens P4/R4
Scan Methode, Bereich, Θ Bereich	Adaptive Omega; **?**; 2.53 - 24.03
Temperatur	253
Gemessene Reflexe	7508
Unabhängige Reflexe	3791 (R_{int} = 6.77 %)
beobachtete Reflexe	2206
Index-Bereich	-23 < h < 23, -10 < k < 10, -28 < l < 28
Absorptionskorrektur	semiempirisch aus ψ-scans
Lösungsmethode	Patterson
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, F^2
Parameter / Einschränkungen	259 / 0
Qualität der Annäherung auf F^2	1.049
R (gemessene Daten)	R(F) = 0.0636, R(F^2) = 0.1494
R (Gesamtdaten)	R(F) = 0.1267, R(F^2) = 0.1845
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0.0778P)^2 + 13.6505\ P\ (P = (F_0^2 + 2\ F_C^2)/3)$
Restelektronendichte / -lücke	0.853 eÅ^{-3} /-0.654 eÅ^{-3}

Mo K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm), Graphit-Monochromator, Anisotrope Verfeinerung, Wasserstoffe wurden nicht anisotrop verfeinert; Alle Berechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden mit SHELX93[12] durchgeführt.

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [Å^2 x 10^3] für Verbindung (**14e**)$_2$Br$_2$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd(1)	0	0	5000	28(1)
Br(1)	991(1)	1154(1)	5280(1)	47(1)
N(1)	-356(3)	1947(7)	4773(3)	29(2)
N(2)	342(3)	1868(7)	3490(3)	27(2)
C(1)	-664(4)	2798(9)	5138(3)	31(2)
C(2)	-812(5)	2277(10)	5647(4)	42(2)
C(3)	-1127(5)	3118(11)	6007(4)	53(3)
C(4)	-1301(5)	4523(11)	5878(4)	48(3)
C(5)	-1152(4)	5056(10)	5386(4)	46(3)
C(6)	-842(4)	4232(9)	5007(4)	34(2)
C(7)	-681(5)	4724(8)	4494(4)	38(2)
C(8)	-390(4)	3847(9)	4137(4)	35(2)
C(9)	-228(4)	2434(8)	4286(3)	27(2)
C(10)	72(4)	1450(9)	3905(3)	33(2)
C(11)	583(5)	829(9)	3117(3)	34(2)
C(12)	186(4)	-76(10)	2836(3)	34(2)
C(13)	465(6)	-971(11)	2462(4)	60(3)
C(14)	1123(6)	-932(11)	2366(4)	58(3)
C(15)	1509(5)	-35(11)	2646(4)	51(3)
C(16)	1263(5)	869(9)	3033(4)	34(2)
C(17)	-548(4)	-119(10)	2897(4)	45(3)
C(18)	-754(6)	-1485(13)	3157(5)	74(4)
C(19)	-876(6)	114(12)	2398(5)	74(4)
C(20)	1695(5)	1852(11)	3353(4)	50(3)
C(21)	2281(5)	2370(13)	3049(5)	75(4)
C(22)	1892(6)	1154(13)	3884(4)	68(3)

[12] Sheldrick, G. M. **1993**, Universität Göttingen

C(1*)	2220(17)	-3790(39)	890(11)	369(30)
Cl(1*)	2448(8)	-3622(16)	1433(4)	412(9)
Cl(2*)	2336(4)	-2860(9)	340(4)	227(3)

7.2.4.2 Reaktivität der Benzylkomplexe

BnN15e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]Pd($C_7H_{10}CH_2Ph$)Br
0.148 g [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdBnBr (0.249 mmol) wird in 5 mL CH_2Cl_2 30 min unter CO-Atmosphäre gerührt, das Lösungsmittel wird abdestilliert und ein brauner Feststoff isoliert, 0.155 g (0.226 mmol). Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.17 (m, br, 1H, NB-CH_2), δ = 0.58 (m, br, 1H, NB-CH_2), δ = 0.82 (m, br, 1H, NB-CH_2), δ = 0.97 (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, NB-CH_2), δ = 1.11 (m, 3H, iPr-Me), δ = 1.15 (m, 3H, iPr-Me), δ = 1.30 (m, 1H, NB-C1), δ = 1.32 (m, br, 1H, NB-CH_2), δ = 1.39 (m, 1H, NB-C2),δ = 1.40 (m, 6H, iPr-Me), δ = 1.40 (m, 1H, NB-C6), δ = 1.42 (m, 1H, NB-C5), δ = 2.54 (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, NB-CH_2), δ = 3.15 (dd, $J_{H,H}$ = 11 Hz, 1H, Benzyl-CH_2), δ = 3.80 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1H, Benzyl-CH_2), δ = 6.9 - 7.05 (m, 3H, Benzyl-aryl), δ = 7.2 - 7.4 (m, 5H, aryl), δ = 7.65 (m, 1H, aryl), δ = 7.73 (m, 1H, aryl), δ = 7.9 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1H, aryl), δ = 7.95 (m, 1H, aryl), δ = 8.43 (m, 1H, aryl), δ = 8.54 (s, 1H, Imin), δ = 10.17 ppm (s, br, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{36}H_{41}BrN_2Pd$ (688.06): C, 62.84; H, 6.01; N, 4.07. Gefunden: C, 61.74; H, 5.74; N, 3.92.

Bn19. (2,2'-Bipyridin)Pd(dba)BnBr
0.38 g $Pd(dba)_2$ (0.662 mmol) werden in 10 mL Aceton mit 0.103 g 2,2'-Bipyridin (0.662 mmol) und 0.113 g Benzylbromid (0.08 mL, 0.662 mmol) versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand viermal mit 20 mL Ether gewaschen und ein olivgrüner Feststoff isoliert, 0.24 g (0.36 mmol). Ausbeute 54 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.47 (s, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 7.06 (m, 4H, aryl), δ = 7.39 (s, br, 6H, aryl), δ = 7.55 - 7.7 (m, 6H, aryl), δ = 7.9 (s, br, 2H, aryl), δ = 7.97 (s, br, 3H, aryl), δ = 9.03 (s, br, 1H, aryl), δ = 9.37 ppm (s, br, 1H, aryl).

BnA19. (2,2'-Bipyridin)Pd(C(O)Bn)Br
0.33 g (2,2'-Bipyridin)Pd(dba)BnBr (0.5 mmol) wird in 10 mL CH_2Cl_2 unter 1 bar CO 1h gerührt. Die olivgrüne Suspension wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand viermal mit 20 mL Ether gewaschen und ein hellgrüner Feststoff isoliert, 0.21 g (0.45 mmol). Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.39 (s, 2H, CH_2-Benzoyl), δ = 7.05 - 7.25 (m, 4H, aryl), δ = 7.3 - 7.55 (m, 3H, aryl), δ = 7.81 (d, $J_{H,H}$ = 5.4 Hz, 1H, aryl), δ = 7.9 (m, 2H, aryl), δ = 8.09 (t, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 2H, aryl), δ = 8.94 ppm (d, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{18}H_{15}BrN_2OPd$ (461.66): C, 46.83; H, 3.27; N, 6.07. Gefunden: C, 43.97; H, 3.50; N, 6.02.

7.2.5 Daten zur diffraktometrischen Messung, Lösung und Verfeinerung für **14e**-$PdCl_2$, Cl14e, Cl14f, und NA20e; Atomkoordinaten

	14e-$PdCl_2$	**Cl14e**
Summenformel	$C_{23}H_{25}Cl_5N_2Pd$	$C_{23}H_{27}ClN_2Pd$
Habitus	Orange Kuben	rote Nadeln
Molekulargewicht	613.1	473.32
Kristallgröße	0.1 * 0.1 * 0.4	0.3 * 0.1 * 0.1
Zelle	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2/1	P2/1
a (Å)	10.256(3)	11.399(3)
b (Å)	11.740(3)	11.676(2)
c (Å)	11.120(4)	15.872(3)
α (Grad)	90	90
β (Grad)	102.62(3)	90
γ (Grad)	90	90
Z; $D_{berechnet}$(g/cm^3)	2; 1.558	4; 1.488
V(Å^3)	1306.6(7)	2112.5(8)
F(000)	616	968
Diffraktometer	Siemens P4/R4	Siemens P4/R4
Scan Methode, Bereich, Θ Bereich	Wykoff; 1.8; 2.03 - 24.0	Wykoff; **?**; 2.17 - 27.01
Temperatur	293(2)	232

Gemessene Reflexe	2293	4967
Unabhängige Reflexe	2171 (R_{int} = 4.51 %)	4406 (R_{int} = 3.03 %)
beobachtete Reflexe	2050	4075
Index-Bereich	-2 < h < 11; -13 < k < 13	-14 < h < 14; -14 < k < 14
	-12 < l < 12	-20 < l < 7
Absorptionskorrektur	keine	keine
Lösungsmethode	Patterson	Patterson
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, F^2	Vollmatrix, F^2
Parameter / Einschränkungen	280 / 0	244 / 0
Qualität der Annäherung auf F^2	1.051	1.061
R (gemessene Daten)	R(F) = 0.0353, R(F^2) = 0.0887	R(F) = 0.0311, R(F^2) = 0.0738
R (Gesamtdaten)	R(F) = 0.0389, R(F^2) = 0.0919	R(F) = 0.0372, R(F^2) = 0.090
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0.0606P)^2 + 0.4234P$ ($P = (F_0^2 + 2 F_C^2)/3$)	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0.0355P)^2 + 0.0361P$ ($P = (F_0^2 + 2 F_C^2)/3$)
Restelektronendichte / -lücke	1.033 eÅ^{-3} /-0.501 eÅ^{-3}	0.495 eÅ^{-3} /-0.303 eÅ^{-3}

	Cl14f	**NA20e**
Summenformel	$C_{18}H_{23}Cl_3N_2Pd$	$C_{64}H_{58}BF_{24}N_3Pd$
Habitus	Rote Rhomboeder	Rote Kuben
Molekulargewicht	480.1	1458.34
Kristallgröße	0.3 * 0.4 * 0.6	0.2 * 0.3 * 0.7
Zelle	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2/1 /C	$P\bar{1}$
a (Å)	10.034(2)	12.497(6)
b (Å)	8.112(1)	15.643(8)
c (Å)	24.088(4)	18.712(7)
α (Grad)	90	113.20(2)
β (Grad)	95.75(1)	96.04(2)
γ (Grad)	90	95.50(4)
Z; $D_{berechnet}$(g/cm^3)	4; 1.635	2; 1.465
V(Å^3)	1950.8(6)	2112.5(8)
F(000)	968	1476
Diffraktometer	Siemens P4/R4	Siemens P4/R4
Scan Methode, Bereich, Θ Bereich	Wykoff; 2.0; 2.0 - 27.0	Adaptive Omega; **?**; 1.66 - 25.0
Temperatur	233	243
Gemessene Reflexe	4843	12006
Unabhängige Reflexe	4264 (R_{int} = 1.34 %)	11429 (R_{int} = 5.60 %)
beobachtete Reflexe	4517	8070
Index-Bereich	0 < h < 12; 0 < k < 10	0 < h < 15; -18 < k < 18
	-30 < l < 30	-23 < l < 23
Absorptionskorrektur	gemessen, nicht berücksichtigt	keine
Absorptionskoeffizient	1.356	0.391
Lösungsmethode	Patterson	Patterson
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix,	Vollmatrix, F^2
Parameter / Einschränkungen	217 / 0	802 / 0
Qualität der Annäherung auf F^2	1.68	1.022
R (gemessene Daten)	R(F) = 0.0436, wR(F) = 0.0522	R(F) = 0.0671, R(F^2) = 0.1593
R (Gesamtdaten)	R(F) = 0.0, wR(F) = 0.0	R(F) = 0.1029, R(F^2) = 0.186
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F_0) + (0.00030F_0)^2$	$w^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (0.0808P)^2 + 6.6791 P$ ($P = (F_0^2 + 2 F_C^2)/3$)
Restelektronendichte / -lücke	0.90 eÅ^{-3} / -1.23 eÅ^{-3}	0.661 eÅ^{-3} /-0.742 eÅ^{-3}

Mo K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm), Graphit-Monochromator, Anisotrope Verfeinerung, Wasserstoffe wurden nicht anisotrop verfeinert; Alle Berechnungen zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden mit SHELXTL PLUS[13] (Struktur **14e**-$PdCl_2$) und SHELX93[14] (Struktur **Cl14e, Cl14f** und **NA20e**) durchgeführt.

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [$Å^2$ x 10^3] für **14e**-$PdCl_2$

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1686(1)	-3657(1)	684(1)	27(1)
Cl(1)	2428(1)	-963(1)	650(1)	52(1)
N(1)	894(3)	-5986(3)	694(1)	27(1)
N(2)	2593(3)	-4869(3)	-27(1)	28(1)
C(1)	1177(3)	-6932(4)	296(1)	32(1)
C(2)	2091(3)	-6384(4)	-99(1)	31(1)
C(3)	2449(4)	-7481(5)	-506(2)	45(1)
C(4)	3343(4)	-7015(5)	-859(2)	46(1)
C(5)	3912(3)	-5444(5)	-808(1)	38(1)
C(6)	4875(4)	-4873(6)	-1153(2)	46(1)
C(7)	5413(4)	-3367(6)	-1082(2)	52(1)
C(8)	5036(4)	-2328(5)	-662(2)	50(1)
C(9)	4120(3)	-2814(5)	-312(1)	37(1)
C(10)	3529(3)	-4379(4)	-376(1)	31(1)
C(11)	50(3)	-6627(4)	1117(1)	28(1)
C(12)	939(3)	-7000(5)	1650(1)	35(1)
C(13)	92(4)	-7416(5)	2118(1)	39(1)
C(14)	-865(4)	-8831(4)	1958(1)	41(1)
C(15)	-1694(4)	-8503(4)	1408(1)	38(1)
C(16)	-792(3)	-8140(4)	941(1)	30(1)
C(17)	757(3)	-2859(4)	1354(1)	33(1)
C(18)	4092(6)	-1150(8)	2123(3)	95(3)
Cl(4)	5742(2)	-507(3)	2179(1)	109(1)
Cl(3)	3071(2)	7(3)	2478(1)	107(1)

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [$Å^2$ x 10^3] für **Cl14e**

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	-5441(1)	-4335(1)	-140(1)	25(1)
Cl(1)	-7233(1)	-4938(1)	-644(1)	37(1)
N(1)	-3973(3)	-3703(3)	416(2)	28(1)
N(2)	-4839(3)	-3023(3)	-1083(2)	26(1)
C(1)	-3501(3)	-2840(3)	49(2)	31(1)
C(2)	-3913(3)	-2473(3)	-770(2)	30(1)
C(3)	-3288(4)	-1629(4)	-1208(3)	40(1)
C(4)	-3604(4)	-1384(4)	-2011(3)	43(1)
C(5)	-4552(4)	-1961(3)	-2382(2)	35(1)
C(6)	-4885(4)	-1776(4)	-3229(3)	43(1)
C(7)	-5776(4)	-2391(5)	-3571(3)	51(1)

[13] Sheldrick, G. M. 1986, Universität Göttingen
[14] Sheldrick, G. M. 1993, Universität Göttingen

C(8)	-6394(4)	-3183(5)	-3084(3)	48(1)
C(9)	-6109(4)	-3368(4)	-2258(3)	41(1)
C(10)	-5171(3)	-2780(3)	-1891(2)	28(1)
C(11)	-3427(3)	-4103(3)	1187(2)	28(1)
C(12)	-2501(4)	-4876(3)	1108(2)	34(1)
C(13)	-1975(4)	-5257(4)	1845(3)	42(1)
C(14)	-2375(4)	-4896(4)	2615(3)	45(1)
C(15)	-3307(4)	-4164(4)	2669(2)	42(1)
C(16)	-3862(4)	-3748(3)	1962(2)	31(1)
C(17)	-2076(4)	-5303(3)	250(3)	40(1)
C(18)	-1972(5)	-6598(4)	235(3)	56(1)
C(19)	-915(6)	-4731(6)	22(4)	84(2)
C(20)	-4902(4)	-2931(4)	2020(3)	39(1)
C(21)	-5668(4)	-3147(5)	2793(3)	55(1)
C(22)	-4484(5)	-1685(4)	2011(3)	48(1)
C(23)	-5646(4)	-5513(3)	770(3)	41(1)

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [$Å^2$ x 10^3] für **Cl14f**

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd(1)	1686(1)	-3657(1)	684(1)	27(1)
Cl(1)	2428(1)	-963(1)	650(1)	52(1)
N(1)	2593(3)	-4869(3)	-27(1)	28(1)
N(2)	894(3)	-5986(3)	694(1)	27(1)
C(1)	2091(3)	-6384(4)	-99(1)	31(1)
C(2)	2449(4)	-7481(5)	-506(2)	45(1)
C(3)	3343(4)	-7015(5)	-859(2)	46(1)
C(4)	3912(3)	-5444(5)	-808(1)	38(1)
C(5)	4875(4)	-4873(6)	-1153(2)	46(1)
C(6)	5413(4)	-3367(6)	-1082(2)	52(1)
C(7)	5036(4)	-2328(5)	-662(2)	50(1)
C(8)	4120(3)	-2814(5)	-312(1)	37(1)
C(9)	3529(3)	-4379(4)	-376(1)	31(1)
C(10)	1177(3)	-6932(4)	296(1)	32(1)
C(11)	50(3)	-6627(4)	1117(1)	28(1)
C(12)	939(3)	-7000(5)	1650(1)	35(1)
C(13)	92(4)	-7416(5)	2118(1)	39(1)
C(14)	-865(4)	-8831(4)	1958(1)	41(1)
C(15)	-1694(4)	-8503(4)	1408(1)	38(1)
C(16)	-792(3)	-8140(4)	941(1)	30(1)
C(17)	757(3)	-2859(4)	1354(1)	33(1)
C(18)	4092(6)	-1150(8)	2123(3)	95(3)
Cl(4)	5742(2)	-507(3)	2179(1)	109(1)
Cl(3)	3071(2)	7(3)	2478(1)	107(1)

Tabelle: Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) [$Å^2$ x 10^3] für **NA20e**

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd	194(1)	1256(1)	1790(1)	41(1)
N(1)	-607(4)	2160(3)	2703(2)	38(1)
N(2)	324(3)	711(3)	2619(2)	37(1)
N(3)	-120(5)	1877(3)	1048(3)	55(1)
O	664(5)	-433(3)	737(3)	87(2)
C(1)	-1115(4)	2904(4)	2630(3)	41(1)

C(2)	-2137(5)	2661(4)	2167(4)	54(2)
C(3)	-2599(6)	3378(5)	2062(4)	69(2)
C(4)	-2070(6)	4267(5)	2370(4)	71(2)
C(5)	-1056(6)	4482(4)	2804(4)	59(2)
C(6)	-546(5)	3808(4)	2946(3)	45(1)
C(7)	-2734(6)	1670(5)	1812(4)	75(2)
C(8)	-3198(8)	1334(7)	944(5)	106(3)
C(9)	-3638(10)	1589(7)	2261(5)	128(4)
C(10)	592(5)	4056(5)	3413(4)	58(2)
C(11)	1443(7)	3935(8)	2893(6)	114(3)
C(12)	784(7)	5030(6)	4076(5)	101(3)
C(13)	797(4)	-133(4)	2488(3)	37(1)
C(14)	1905(4)	-46(4)	2739(3)	43(1)
C(15)	2363(5)	-863(4)	2491(3)	49(1)
C(16)	1749(5)	-1710(4)	2029(3)	50(1)
C(17)	661(5)	-1779(4)	1818(3)	49(1)
C(18)	147(5)	-985(4)	2042(3)	45(1)
C(19)	2599(5)	881(4)	3270(4)	55(2)
C(20)	3418(9)	1179(7)	2853(6)	126(4)
C(21)	3147(7)	838(6)	4007(5)	94(3)
C(22)	-1073(5)	-1080(5)	1814(5)	70(2)
C(23)	-1463(7)	-1672(9)	954(6)	137(5)
C(24)	-1675(7)	-1499(9)	2279(6)	128(4)
C(25)	-593(4)	1978(4)	3304(3)	37(1)
C(26)	-1057(5)	2509(4)	4013(3)	47(1)
C(27)	-65(4)	1140(4)	3254(3)	35(1)
C(28)	-60(5)	830(4)	3909(3)	47(1)
C(29)	975(6)	387(4)	1030(3)	52(2)
C(30)	1937(7)	798(6)	818(5)	97(3)
C(31)	-481(6)	2222(4)	681(3)	55(2)
C(32)	-978(7)	2671(5)	215(4)	76(2)
B	5531(5)	3371(4)	7157(3)	39(1)
C(33)	6857(4)	3411(3)	7256(3)	35(1)
C(34)	7544(4)	4009(4)	7937(3)	39(1)
C(35)	8663(4)	4009(4)	8021(3)	43(1)
C(36)	9124(4)	3411(4)	7424(3)	43(1)
C(37)	8458(4)	2779(4)	6747(3)	40(1)
C(38)	7342(4)	2783(4)	6672(3)	38(1)
C(39)	9370(3)	4655(3)	8829(2)	71(2)
F(1)	8780(4)	4830(4)	9370(2)	129(3)
F(2)	9766(5)	5422(4)	8805(2)	134(3)
F(3)	10140(5)	4240(4)	8971(3)	126(3)
F(1A)	10344(3)	4832(5)	8727(2)	129(3)
F(2A)	9358(5)	4240(3)	9293(2)	134(3)
F(3A)	8984(4)	5422(3)	9126(3)	126(3)
C(40)	8935(3)	2041(3)	6067(2)	64(2)
F(4)	8329(6)	1827(6)	5431(3)	87(2)
F(5)	8998(10)	1325(5)	6198(4)	145(5)
F(6)	9858(5)	2384(5)	6031(5)	165(6)
F(4A)	9794(7)	1863(7)	6342(2)	87(2)
F(5A)	9126(9)	2365(4)	5576(4)	145(5)
F(6A)	8265(6)	1307(4)	5742(5)	165(6)
C(41)	5199(4)	4287(4)	7845(3)	39(1)
C(42)	4432(4)	4270(4)	8318(3)	44(1)
C(43)	4186(5)	5082(4)	8898(3)	49(1)
C(44)	4718(5)	5937(4)	9020(3)	51(2)

C(45)	5471(5)	5986(4)	8544(3)	48(1)
C(46)	5684(4)	5178(4)	7967(3)	44(1)
C(47)	3299(3)	5011(3)	9412(2)	70(2)
F(7)	2636(7)	4277(5)	9038(4)	120(3)
F(8)	2811(6)	5707(5)	9573(5)	97(2)
F(9)	3743(4)	4992(9)	10034(4)	213(8)
F(7A)	3491(5)	5707(6)	10058(3)	120(3)
F(8A)	3316(7)	4276(6)	9524(6)	97(2)
F(9A)	2383(4)	4992(8)	9063(3)	213(8)
C(48)	6135(3)	6938(2)	8672(2)	76(2)
F(10)	6907(4)	6787(2)	8264(4)	113(3)
F(11)	6532(5)	7386(3)	9399(3)	121(3)
F(12)	5514(4)	7425(2)	8460(4)	131(3)
F(10A)	5728(4)	7612(2)	9151(3)	113(3)
F(11A)	6103(5)	7012(3)	8016(3)	121(3)
F(12A)	7121(4)	6974(3)	8955(4)	131(3)
C(49)	5025(4)	3398(4)	6330(3)	40(1)
C(50)	5614(4)	3527(4)	5785(3)	44(1)
C(51)	5127(5)	3574(4)	5109(3)	45(1)
C(52)	4025(5)	3520(4)	4956(4)	52(2)
C(53)	3407(5)	3394(4)	5482(4)	51(2)
C(54)	3899(4)	3345(4)	6149(3)	46(1)
C(55)	5852(3)	3700(3)	4527(2)	69(2)
F(13)	6852(3)	3722(4)	4785(3)	119(3)
F(14)	5736(4)	4474(4)	4462(3)	133(3)
F(15)	5571(4)	3010(4)	3851(2)	111(2)
F(13A)	5254(3)	3749(4)	3947(2)	119(3)
F(14A)	6370(4)	2997(4)	4270(3)	133(3)
F(15A)	6535(4)	4461(4)	4881(2)	111(2)
C(56)	2147(2)	3364(3)	5315(2)	77(2)
F(16)	1933(2)	3771(4)	4857(3)	198(6)
F(17)	1798(2)	3786(6)	5962(3)	93(2)
F(18)	1684(2)	2510(4)	4990(4)	119(3)
F(16A)	1677(2)	2940(6)	5682(4)	198(6)
F(17A)	1812(2)	2925(4)	4577(3)	93(2)
F(18A)	1926(2)	4201(4)	5549(4)	119(3)
C(57)	5085(4)	2406(4)	7225(3)	38(1)
C(58)	4512(4)	1610(4)	6599(3)	45(1)
C(59)	4191(4)	788(4)	6685(3)	46(1)
C(60)	4430(5)	732(4)	7393(3)	50(1)
C(61)	5016(4)	1510(4)	8021(3)	44(1)
C(62)	5330(4)	2321(4)	7934(3)	43(1)
C(63)	5312(3)	1448(3)	8834(2)	66(2)
F(19)	4737(5)	735(4)	8836(2)	98(2)
F(20)	5127(5)	2187(4)	9383(2)	111(3)
F(21)	6312(4)	1372(4)	8940(2)	160(4)
F(19A)	6047(5)	2128(3)	9270(2)	98(2)
F(20A)	5657(6)	676(3)	8724(2)	111(3)
F(21A)	4472(4)	1491(5)	9166(2)	160(4)
C(64)	3512(3)	-54(2)	5959(2)	66(2)
F(22)	3261(5)	-739(3)	6151(2)	138(4)
F(23)	4075(4)	-316(3)	5399(2)	111(3)
F(24)	2643(4)	201(3)	5734(2)	102(2)
F(22A)	3392(4)	170(3)	5371(2)	138(4)
F(23A)	2578(4)	-253(3)	6124(2)	111(3)
F(24A)	4010(4)	-771(3)	5788(3)	102(2)

7.2.6 Polymerisationen

7.2.6.1 Kationische N,N'-Palladium-Alkylkomplexe zur Polymerisation

N11e. [Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMe(NCMe)(BArF)
0.34 g (Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin)PdMeCl (0.78 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 50 µL MeCN (0.85 mmol) und 0.73 g NaBArF (0.78 mmol) 10 min gerührt, die entstehende rotbraune Suspension wird über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein roter Feststoff isoliert, 0.87 g (0.673 mmol). Ausbeute 86 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.11 und 1.24 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.25 (s, 3H, MeCN), δ = 2.84 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.2 - 8.0 ppm (m, 19H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{53}H_{40}BF_{24}N_3Pd$ (1292.10): C, 49.26; H, 3.12; N, 3.25. Gefunden: C, 48.11; H, 3.07; N, 2.43.

N12e. [Pyridin-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin]PdMe(NCMe)(BArF)
0.43 g (Pyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)methylcarbaldimin)PdMeCl (0.984 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 57 µL MeCN (0.99 mmol) und 0.94 g NaBArF (1.06 mmol) 10 min gerührt, die entstehende braune Suspension über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels, dreimaligem Waschen mit 10 mL Pentan, ein ockerner Feststoff isoliert, 1.21 g (0.804 mmol). Ausbeute 82 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.07 und 1.26 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.25 (s, 3H, MeCN), δ = 2.54 (s, 3H, Me-Imin), δ = 2.99 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.2 - 7.8 (m, 19H, aryl), δ = 8.19 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{54}H_{42}BF_{24}N_3Pd$ (1264.11): C, 51.31; H, 3.34; N, 3.32. Gefunden: C, 48.51; H, 2.96; N, 2.97.

N13e. [6-Methylpyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdMe(NCMe)(BArF)
0.46 g (6-Methylpyridin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin)PdMeCl (1.05 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 57 µL MeCN (0.99 mmol) und 0.94 g NaBArF (1.06 mmol) 10 min gerührt, die entstehende braune Suspension über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels, dreimaligem Waschen mit 10 mL Pentan, ein gelber Feststoff isoliert, 1.21 g (0.804 mmol). Ausbeute 82 % der Theorie. ^{1}H (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.06 und 1.25 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 1.73 (s, 3H, MeCN), δ = 2.21 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 2.84 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 2H, iPr-H), δ = 7.2 - 7.8 (m, 18H, aryl), δ = 8.50 ppm (d, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl).

N13f. [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdMe(NCMe)(BArF)
0.485 g (6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin)PdMeCl (1.35 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit 55.3 µL MeCN (1.35 mmol) und 1.2 g NaBArF (1.35 mmol) 10 min gerührt, die entstehende rotbraune Suspension wird über Na_2SO_4 abfiltriert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein braun-ockerner Feststoff isoliert, 1.39 g (1.11 mmol). Ausbeute 82 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.08 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.1 - 1.5 (m, 5H, Cy), δ = 1.7 - 2.2 (m, 5H, Cy), δ = 2.25 (s, 3H, MeCN), δ = 2.48 (s, 3H, Me-Pyridin), δ = 3.57 (t, br, 1H, Cy), δ = 7.3 - 7.7 (m, 15H, aryl), δ = 8.18 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{48}H_{36}BF_{24}N_3Pd$ (1227.77): C, 46.95; H, 2.95; N, 3.42. Gefunden: C, 46.66; H, 3.08; N, 3.12.

NBn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBn(NCMe)$^+$(BArF)
0.618 g [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr (1.04 mmol) wird bei RT in 30 mL CH_2Cl_2 mit 54 µL MeCN (1.04 mmol) und 0.925 g NaBArF (1.04 mmol) 30 min gerührt, das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei 50°C abdestilliert und ein roter Feststoff isoliert, 1.35 g (0.95 mmol), Ausbeute 91 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8 - 1.5 (m, br, 15H, Me-iPr und MeCN), δ = 2.6 (m, 2H, H-iPr), δ = 3.2 und 3.7 (m, 2H, CH_2-Benzyl), δ = 6.6 - 8.2 (m, 25H, aryl), δ = 8.4 ppm (m, 2H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{63}H_{46}BF_{24}N_3Pd$ (1418.26): C, 53.34; H, 3.26; N, 2.96. Gefunden: C, 50.23; H, 3.32; N, 2.09.

7.2.6.2 Sonstige Synthesen

[1-(1-Trimethylsiloxy-ethyl)-1,2,2'-trimethyl-ethylendiamin]$PdCl_2$*2NaCl

1 g $PdCl_2$ (5.65 mmol) und 0.65 g NaCl (11.29 mmol) werden in 15 mL EtOH 1d gerührt. Zur roten Lösung wird 1-(1-Trimethylsiloxy-ethyl)-1,2,2'-trimethyl-ethylendiamin, 1.23 g (5.65 mmol), gegeben. Von der gelben Suspension wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 2.52 g (4.93 mmol). Ausbeute 87 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$, schwerlöslich): δ = 0.15 (s, 9H, $OSiMe_3$), δ = 2.18 (m, 1H, N-CH), δ = 2.35 (m, 2H, N-CH_2), δ = 2.92, 2.81 und 2.77 (s, 9H, N-Me), δ = 3.0 (m, 1H, N-CH_2), δ = 3.43 (m, 1H, N-CH_2), δ = 3.9 (m, 2H, N-CH_2), δ = 4.03 ppm (m, 1H, N-CH_2). Elementaranalyse: berechnet für $C_{10}H_{26}Cl_4N_2Na_2OPdSi$ (512.61): C, 23.43; H, 5.11; N, 5.46. Gefunden: C, 22.86; H, 5.00; N, 7.33.

[Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]$PdMe_2$

CuI (0.104 g, 0.55 mmol) wird in 15 mL Ether auf -40°C abgekühlt und 0.64 mL MeLi (1.04 g) hinzugegeben. Nach 1h wird die farblose Lösung bei -10°C mit 0.336 g (Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin)$PdCl_2$*2NaCl (0.55 mmol) versetzt. Nach einer Stunde wird zu der roten Lösung 10 mL Wasser gegeben, die Phasen separiert, die Etherphase zweimal mit 15 mL Ether extrahiert, von den vereinigten organischen Phasen nach Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert und ein roter Feststoff isoliert, 0.24 g (0.52 mmol). Ausbeute 96 % der Theorie. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.18 (s, 3H, Pd-Me), δ = 0.55 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.08 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 1.27 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 3.29 (spt, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, iPr-H), δ = 7.1 - 7.3 (m, 3H, aryl), δ = 7.65 - 8.0 (m, 4H, aryl), δ = 8.47 (d, $J_{H,H}$ = 8.4 Hz, 1H, aryl), δ = 8.55 (s, 1H, Imin), δ = 8.97 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{24}H_{30}N_2Pd$ (452.93): C, 63.64; H, 6.67; N, 6.18. Gefunden: C, 59.95; H, 6.21; N, 6.27.

Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin

2,6-Diisopropylanilin (5 g, 5.31 mL, 28.2 mmol) werden in 25 mL EtOH mit Diacetyl (2.43 g, 2.5 mL, 28.2 mmol) und 0.5 mL HCOOH versetzt. Nach einem Tag wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 10.14 g (25.8 mmol), 89 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15 und 1.18 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 2.05 (s, 3H, Imin-Me), δ = 2.70 (ps. q, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 4H, iPr-H), δ = 7.1 - 7.2 ppm (m, 6H, aryl).

[Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin]PdMeCl

0.55 g (COD)PdMeCl (2.07 mmol) wird bei RT in 30 mL CH_2Cl_2 mit Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin (0.78 g, 2.07 mmol) 2d gerührt. Das Lösungsmittel wird von der orangenen Lösung bei 50°C abdestilliert, der Rückstand wird dreimal mit 10 mL Et_2O gewaschen und ein orangener Feststoff isoliert, 0.78 g (1.46 mmol). Ausbeute 71 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.48 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.15 (d, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 1.32 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 1.41 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 6H, iPr-Me), δ = 2.0 und 2.02 (s, 3H, Imin-Me), δ = 3.03 (ps. q, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 4H, iPr-H), δ = 7.13 - 7.26 (m, 6H, aryl) ppm. ^{13}C NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.65 (s, Pd-Me), δ = 19.66, 21.1, 23.06, 23.35, 23.67, 23.7, 27.57, 28.9 (s, iPr und Imin-Me), δ = 123.16, 123.86, 126.93, 127.61, 137.76, 138.41, 141.64 (s, aryl), δ = 169.26 und 174.01 ppm (s, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{29}H_{43}ClN_2Pd$ (561.54): C, 62.03; H, 7.72; N, 4.98. Gefunden: C, 61.13; H, 7.40; N, 4.70.

[Bis(2,6-diisopropylphenyl)diacetyldiimin]Pd(Me)(NCMe)$^+$(BArF)

1.356 g (N,N-bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-glyoxylbisimino)PdMeCl (2.84 mmol) werden bei RT in 30 mL CH_2Cl_2 mit 2.26 g NaBArF (2.84 mmol) und 137 µl MeCN (2.84 mmol) gerührt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel vom orangenen Filtrat abdestilliert und ein gelber Feststoff isoliert, 3.35 g (2.31 mmol). Ausbeute 81 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.47 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.70 (s, 3H, MeCN), δ = 1.15 und 1.3(ps. t, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.14 (s, 6H, Imin-Me), δ = 2.81 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 4H, iPr-H), δ = 7.2 - 7.4 (m, 6H, aryl); δ = 7.49 (m, br, 4H, aryl), δ = 7.66 ppm (m, br, 8H, aryl. ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.0 (s, Pd-Me), δ = 19.5, 21.1, 22.6, 23.0, 23.3, 23.4, 28.7, 28.9 (iPr, MeCN und Imin-Me), δ = 117.4 (s, aryl), δ = 124.4 (s, aryl), 124.5 (q, $J_{C,F}$ = 273 Hz, CF_3), δ = 126.4 (s, aryl), δ = 128.1 (s, aryl), δ = 128.8 (s, aryl), δ = 129.0 (s, aryl), δ = 134.7 (s, aryl), δ = 137.4 (s, aryl), δ = 138.0 (s, aryl), δ = 140.0 (s, aryl), δ = 161.6 (q, $J_{C,F}$ = 50 Hz, aryl), δ = 171.8 und 179.5 ppm (s, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{63}H_{58}BF_{24}N_3Pd$ (1430.35): C, 52.90; H, 4.08; N, 2.94. Gefunden: C, 52.65; H; 4.0; N, 3.18.

Bis(2,6-dimethylphenyl)diacetyldiimin

2,6-Dimethylanilin (6.98 g, 7.12 mL, 57.67 mmol) wird mit Diacetyl (2.48 g, 28.83 mmol) und 0.5 mL HCOOH versetzt. Nach einem Tag wird die gelbe Suspension im Hochvakuum bei 60°C getrocknet, der

Rückstand mit 20 mL EtOH gewaschen und ein gelber Feststoff isoliert, 6.5 g (21.2 mmol), 74 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.04 und 2.05 (s, 9H, Phenyl-Me/Imin-Me), δ = 6.9 - 7.2 ppm (m, 6H, aryl).

[Bis(2,6-dimethylphenyl)diacetyldiimin]PdMeCl
0.83 g (COD)PdMeCl (3.13 mmol) wird bei RT in 20 mL CH_2Cl_2 mit Bis(2,6-dimethylphenyl)diacetyldiimin (1.6 g, 5.22 mmol) 2h gerührt. Das Lösungsmittel wird von der gelben Suspension bei 50°C abdestilliert, der Rückstand wird sechsmal mit 25 mL Et_2O gewaschen, getrocknet und ein gelber Feststoff isoliert, 1.4 g (3.02 mmol). Ausbeute 97 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$, schwerlöslich): δ = 0.41 (s, 3H, Pd-Me), δ = 1.95 und 2.0 (s, 3H, Imin-Me), δ = 2.19 und 2.22 (s, 6H, Phenyl-Me), δ = 6.9 - 7.2 ppm (m, 6H, aryl). Der Komplex ist schwerlöslich in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$.

7.2.6.3 Polymerisationsbeispiele

N11a. Copolymerisation mit [Pyridin-2-(2-trifluormethylphenyl)carbaldimin]PdMe-(NCMe)(BArF)
8.9 mg [Pyridin-2-(2-trifluormethyl-phenyl)carbaldimin]PdMeCl (0.022 mmol) wird mit 19.5 mg NaBArF (0.022 mmol) und 1.2 µL MeCN (0.022 mmol) versetzt. In 2 mL CH_2Cl_2 wird unter 1 bar CO-Atmosphäre 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 10 mL Styrol ersetzt, die Lösung mit 1 bar CO gesättigt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20h wird die Lösung mit 10 mL CH_2Cl_2 verdünnt, mit 0.2 g PPh_3 versetzt, über Kieselgur abfiltriert und das gebildete Polymer langsam in 500 mL MeOH präzipitiert. Es wird ein farbloses Polymer isoliert, Ausbeute 0.3 g. Die weiteren Katalysen werden analog durchgeführt.

N11c. Ansatz: 0.069 mmol Katalysator. Nach 3h: 0.4 g farbloses Polymer. **N11d.** Ansatz: 0.023 mmol Katalysator. Nach 18h: 0.3 g farbloses Polymer. **N11e.** Ansatz: 0.023 mmol Katalysator. Nach 12h: 0.31 g farbloses Polymer. **N11f.** Ansatz: 0.0232 mmol Katalysator. Nach 18h: 0.4 g farbloses Polymer. **N12a.** Ansatz: 0.065 mmol Katalysator. Nach 2h: 0.55 g farbloses Polymer. **N12c.** Ansatz: 0.064 mmol Katalysator. Nach 2.5h: 0.26 g farbloses Polymer. **N12d.** Ansatz: 0.06 mmol Katalysator. Nach 1.5h: 0.38 g farbloses Polymer. **NBn12e.** Ansatz: 0.0736 mmol Katalysator. Nach 14h: 0.81 g farbloses Polymer. **N13a.** Ansatz: 0.065 mmol Katalysator. Nach 1h: 0.04 g farbloses Polymer. **N13c.** Ansatz: 0.066 mmol Katalysator. Nach 2.7h: 0.12 g farbloses Polymer. **N13d.** Ansatz: 0.06 mmol Katalysator. Nach 2.5h: 0.035 g farbloses Polymer. **N13e.** Ansatz: 0.025 mmol Katalysator. Nach 18h: 0.05 g farbloses Polymer. **N13f.** Ansatz: 0.083 mmol Katalysator. Nach 1.05h: 0.18 g farbloses Polymer. **N14a.** Ansatz: 0.065 mmol Katalysator. Nach 1.3h: 0.065 g farbloses Polymer. **N14c.** Ansatz: 0.03 mmol Katalysator. Nach 2h: 0.4 g farbloses Polymer. **N14d.** Ansatz: 0.064 mmol Katalysator. Nach 1.5h: 0.065 g farbloses Polymer. **N14e.** Ansatz: 0.042 mmol Katalysator. Nach 12h: 1.3 g farbloses Polymer. **N14f.** Ansatz: 0.025 mmol Katalysator. Nach 12h: 0.15 g farbloses Polymer. **N15e.** Ansatz: 0.05 mmol Katalysator. Nach 12h: 0.1 g farbloses Polymer.

7.2.6.4 Polymerisationsdaten

Polymerdaten der mit **N11a-14f** in Styrol unter CO-Atmosphäre dargestellten Polymere

		a	**c**	**d**	**e**	**f**
11	Anteil syndiotakt.(%)[15]	73	69	62	60	58
	Anteil isotakt.(%)	-	2	-	-	9
	Aktiv. (gPol/(g(Pd)*h))	6.4	18.2	6.8	10.9	9.1
	Anteil Polyketon (%)[16]	92	75	95	100	100
	Mw (Polyketon, PK)	16800	8500 (^{13}C)	4000	9600	1100 (^{13}C)
	Mn (PK)	9290		2800	7120	
	D (PK)	1.86		1.4	1.35	

[15] ^{13}C{^{1}H} NMR Analyse ($(CF_3)_2CDOD$ / $CDCl_3$ (1:1), 70 mg Polymer in 0.5 mL Lösungsmittel): syndiotaktisches Poly-*alt*-(Styrol-CO): 135.38 ppm (C_{ipso}(Phenyl)), 209.24 (*C*O); isotaktisches Poly-*alt*-(Styrol-CO): 136.72 ppm (C_{ipso}(Phenyl)), 210.0 (*C*O). Die relativen Verhältnisse werden durch Integration der gemessenen Signale ermittelt.

[16] ^{1}H NMR Analyse: Poly-*alt*-(Styrol-CO) (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.65 und 3.20 (m, 1H, CH_2), δ = 4.1 (m, 1H, CH), δ = 6.8 - 7.5 (m, 5H, aryl) ppm. Polystyrol (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.4 (m, 2H, CH_2), δ = 1.7 (m, 1H, CH), δ = 6.7 - 7.4 (m, 5H, aryl) ppm. Die relativen Verhältnisse der beiden Polymere werden durch Integration der gemessenen Signale ermittelt.

	Mw (Polystyrol, PS)			71000		
	Mn (PS)			61400		
	D (PS)			1,17		

		a	c	d	e	f
12	Anteil syndiotakt.(%)	69	62		44	
	Anteil isotakt.(%)	1			9	
	Aktiv. (gPol/(g(Pd)*h))	39.9	15.3	39.8	7.4	
	Anteil Polyketon (%)	100	100	100	100	
	Mw (PK)	9200 (^{13}C)	4800 (^{13}C)	4000 (^{13}C)	1300 (^{13}C)	
	Mn (PK)					
	D (PK)					
13	Anteil syndiotakt.(%)	64	59	70		75
	Anteil isotakt.(%)	2	3	6		9
	Aktiv. (gPol/(g(Pd)*h))	2	6	2.2	1.04	19.8
	Anteil Polyketon (%)	90	95	40	85	66
	Mw (PK)[3]	1300 (^{13}C)	800 (^{13}C)			3700
	Mn (PK)					3300
	D (PK)					1.11
	Mw (PS)[3]					41000
	Mn (PS)					33600
	D (PS)					1,22
14	Anteil syndiotakt.(%)	57		49	54	
	Anteil isotakt.(%)	10		-		
	Aktiv. (gPol/(g(Pd)*h))	7.2	62.8	6.4	24	2
	Anteil Polyketon (%)	100	0	86	0	20
	Mw (PK)	1700 (^{13}C)		3000 (^{13}C)		1900
	Mn (PK)					1600
	D (PK)					1,2
	Mw (PS)				51000	55700
	Mn (PS)				11000	38000
	D (PS)				4,4	1,47
15	Anteil syndiotakt.(%)				41	
	Anteil isotakt.(%)					
	Aktiv. (gPol/(g(Pd)*h))				1.6	
	Anteil Polyketon (%)				88	
	Mw (PK)				2100	
	Mn (PK)				1800	
	D (PK)				1,13	
	Mw (PS)				33400	
	Mn (PS)				22800	
	D (PS)				1,5	

7.2.6.5 Copolymerisationen mit N,N'-Pd-Benzylkomplexen

NBn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBn(NCMe)(BArF)

60 mg [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]PdBnBr (0.1 mmol) werden mit 89 mg NaBArF (0.1 mmol) und 6 µL MeCN (0.1 mmol) versetzt. Es wird in 2 mL CH_2Cl_2 unter 1 bar CO-Atmosphäre 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 10 mL Styrol ersetzt. Die Lösung wird mit 1 bar CO gesättigt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach 11h wird die Lösung mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit 0.2 g PPh_3 versetzt, über Kieselgur abfiltriert, das gebildete Polymer in 500 mL MeOH präzipitiert und ein farbloses Polymer isoliert, Ausbeute 0.41 g. 54.7 % syndiotaktisches Polystyrol nach $^{13}C\{^1H\}$ NMR Charakterisierung. M_W: 51500, T_g: 103°C. Aktivität: 3.51 g(Polymer)/g(Pd)h). Die weiteren Katalysen werden analog durchgeführt.

NBn11e. Ansatz: 0.0626 mmol Katalysator. Nach 12h: 0.59 g farbloses Polymer. Aktivität: 7.4 g(Polymer)/g(Pd)h). ^{1}H NMR: 90 % Polyketon. **NBn15e.** Ansatz: 0.0576 mmol Katalysator. Nach 14h: 0.19 g farbloses Polymer. Aktivität: 1.7 g (Polymer)/g(Pd)h). ^{1}H NMR: 92 % Polyketon.

Copolymerisation mit [2,2'-Bipyridin]PdBz(NCMe)(BArF)
30 mg [2,2'-Bipyridin)carbaldimin]PdBzBr (0.065 mmol) werden mit 58 mg NaBArF (0.065 mmol) und 3.5 µL MeCN (0.065 mmol) versetzt. Es wird in 2 mL CH_2Cl_2 10 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel durch 10 mL Styrol ersetzt. Die Lösung wird mit 1 bar CO gesättigt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10.5 h wird die gelbe Suspension mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit 0.2 g PPh_3 versetzt, über Kieselgur abfiltriert und das gebildete Polymer in 500 mL MeOH präzipitiert. Es wird ein farbloses Polymer isoliert, 0.92 g. 81 % syndiotaktisches Poly-alt-(CO und Styrol)-Copolymer (^{13}C NMR-Charakterisierung), $M_w \cong 3000$ (^{13}C NMR).

7.2.6.6 Polymeranalyse

Bestimmung des zeitlichen Verlaufs des Polyketon (PK)- Polystyrol (PS)-Verhältnisses bei der Polymerisation mit **N13f**:
0.09 g (6-Methylpyridin-2-cyclohexylcarbaldimin)PdMeCl (0.25 mmol) wird bei RT in 5 mL CH_2Cl_2 mit 18 µL MeCN (0.33 mmol) und 0.27 g NaBArF (0.3 mmol) unter CO-Atmosphäre 10 min gerührt, das Lösungsmittel gegen 30 mL Styrol ausgetauscht und unter CO-Atmosphäre weitergerührt. In Abständen von 70 Minuten werden jeweils 10 mL des Reaktionsgemisches entnommen und aufgearbeitet.

Aliquot	g(Pol)	g(Pol)/g(Pd)h	PK : PS
I	0.12	10.9	1 : 2.5
II	0.18	8.6	1 : 1
III	0.3	12.5	2 : 1

7.2.6.7 Endgruppenbestimmung

7.2.6.7.1 Synthese von 13f-PdRX, R = CD_3, tBu-Bn, Me-Bn, F-Bn

d-I13e. [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdCD$_3$I
0.254 g 6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin (1.25 mmol) wird in 20 mL Aceton mit 0.721 g $Pd(dba)_2$ (1.25 mmol) und 9.3 mL CD_3I in Aceton (0.135 M) 2h gerührt, das Lösungsmittel von der grünen Suspension abdestilliert, der Rückstand viermal mit 20 mL Ether gewaschen, in 10 mL CH_2Cl_2 über Na_2SO_4 abfiltriert und ein hellgrüner Feststoff isoliert, 0.34 g (0.75 mmol). Ausbeute 61 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.1 - 2.3 (m, 10H, Cy), δ = 3.10 (s, 3H, Pyridin-Me), δ = 3.75 (m, 1H, Cy), δ = 7.35 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.43 (d, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 1H, aryl), δ = 7.77 (t, $J_{H,H}$ = 7.8 Hz, 1H, aryl), δ = 8.34 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{14}H_{18}D_3IN_2Pd$ (453.68): C, 37.06; H, 4.66; N, 6.17. Gefunden: C, 37.08; H, 4.48; N, 6.02.

d-Cl13f. [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdCD$_3$Cl
0.20 g (6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin)PdCD$_3$I (0.441 mmol) wird bei RT in 10 mL CH_2Cl_2 mit 0.113 g AgOTf (0.51 mmol) 2h gerührt, die gelbe Lösung vom grauen Rückstand abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, 10 mL THF und 50 mg LiCl hinzugegeben und 1 d gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 10 mL CH_2Cl_2 extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird viermal mit 20 mL Ether gewaschen und ein ockerner Feststoff isoliert, 75 mg (0.207 mmol). Ausbeute 47 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.1 - 2.3 (m, 10H, Cy), δ = 3.02 (s, 3H, Pyridin-Me), δ = 3.71 (m, 1H, Cy), δ = 7.36 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, aryl), δ = 7.41 (d, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, 1H, aryl), δ = 7.76 (t, $J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, aryl), δ = 8.29 ppm (s, 1H, Imin). Elementaranalyse: berechnet für $C_{14}H_{18}D_3ClN_2Pd$ (362.22): C, 46.42; H, 5.56; N, 7.73. Gefunden: C, 45.78; H, 5.81; N, 7.45.

F-Bn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd(p-F-Bn)Br
0.421 g $Pd(dba)_2$ (0.73 mmol) wird in 20 mL Aceton mit 0.232 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.73 mmol) und 0.141 g 4-Fluorbenzylbromid (0.095 mL, 0.75 mmol) 14 h gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand viermal mit 15 mL Ether gewaschen und ein roter Feststoff isoliert, 0.33 g (0.54 mmol). Ausbeute 73 % der Theorie. ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.11 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 3.20 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 3.31 (s, 2H, Ph-CH_2), δ = 6.59 (t, $J_{H,H}$

= 8.8 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 6.94 (dt, $J_{H,H}$ = 6.0 und 2.3 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.35 (m, 3H, aryl), δ = 7.71 (m, 2H, aryl), δ = 7.9 (m, 2H, aryl), δ = 8.47 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 8.52 (s, 1H, Imin), δ = 9.97 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{29}H_{30}BrFN_2Pd$ (611.89): C, 56.92; H, 4.94; N, 4.58. Gefunden: C, 57.13; H, 5.14; N, 5.38.

Bu-Bn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd($CH_2C_6H_4$-4-C_4H_9)Br
0.39 g $Pd(dba)_2$ (0.69 mmol) wird in 20 mL Aceton mit 0.22 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.69 mmol) und 0.156 g para-tBu-Benzylbromid (0.15 mL, 0.71 mmol) 14h gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand viermal mit 15 mL Ether gewaschen und ein roter Feststoff isoliert, 0.29 g (0.44 mmol). Ausbeute 64 % der Theorie. ^{1}H (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.11 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 1.18 (s, 9H, t-Bu), δ = 3.22 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 3.37 (s, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 6.93 (s, br, 4H, Benzyl-aryl), δ = 7.35 (m, 3H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 7.85 (m, 2H, aryl), δ = 8.45 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 8.53 (s, 1H, Imin), δ = 9.95 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{33}H_{39}BrN_2Pd$ (650.01): C, 60.98; H, 6.05; N, 4.31. Gefunden: C, 60.43; H, 6.16; N, 4.70.

Me-Bn14e. [Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin]Pd($CH_2C_6H_4$-4-CH_3)Br
0.38 g $Pd(dba)_2$ (0.69 mmol) wird in 20 mL Aceton mit 0.22 g Chinolin-2-(2,6-diisopropylphenyl)carbaldimin (0.69 mmol) und 0.13 g para-Me-Benzylbromid (0.7 mmol) 14 h gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand viermal mit 15 mL Ether gewaschen und ein roter Feststoff isoliert, 0.32 g (0.52 mmol). Ausbeute 76 % der Theorie. ^{1}H (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 (d, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 12H, iPr-Me), δ = 2.02 (s, 3H, Benzyl-Me), δ = 3.26 (spt, $J_{H,H}$ = 6.8 Hz, 2H, iPr-H), δ = 3.35 (s, 2H, Benzyl-CH_2), δ = 6.73 (d, $J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 6.95 (d, $J_{H,H}$ = 6.4 Hz, 2H, Benzyl-aryl), δ = 7.35 (m, 3H, aryl), δ = 7.7 (m, 2H, aryl), δ = 7.8 (m, 2H, aryl), δ = 8.45 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, aryl), δ = 8.53 (s, 1H, Imin), δ = 9.93 ppm (d, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, 1H, aryl). Elementaranalyse: berechnet für $C_{30}H_{33}BrN_2Pd$ (607.93): C, 59.27; H, 5.47; N, 4.61. Gefunden: C, 59.27; H, 5.46; N, 5.09.

7.2.6.7.2 Copolymerisationen mit 13f,14e-PdR$^+$; R = CD_3, tBu-Bn, Bn

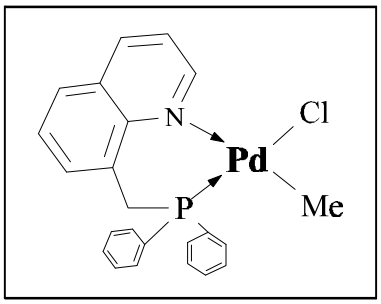
Nd-13f. Copolymerisation mit [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdCD_3-(NCMe)(BArF)
12 mg [6-Methyl-pyridin-2-(1-cyclohexyl)carbaldimin]PdCD_3Cl (0.033 mmol) wird mit 32 mg NaBArF (0.034 mmol) und 2 µL MeCN (0.03 mmol) versetzt. In 2 mL CH_2Cl_2 wird unter 1 bar CO-Atmosphäre 10 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird durch 10 mL Styrol ersetzt, die Lösung mit 1 bar CO gesättigt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20h wird die Lösung mit 10 mL CH_2Cl_2 verdünnt, mit 0.2 g PPh_3 versetzt, über Kieselgur abfiltriert und das gebildete Polymer langsam in 300 mL MeOH präzipitiert. Es wird ein farbloses Polymer isoliert, Ausbeute 0.035 g. MS-FAB: 655, 787, 919, 1051, 1183, 1317, 1448, 1581 und 1713 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$); 700, 832, 964, 1096, 1229, 1361 und 1493 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$-C(O)CD_3). Die weiteren Katalysen werden analog durchgeführt.

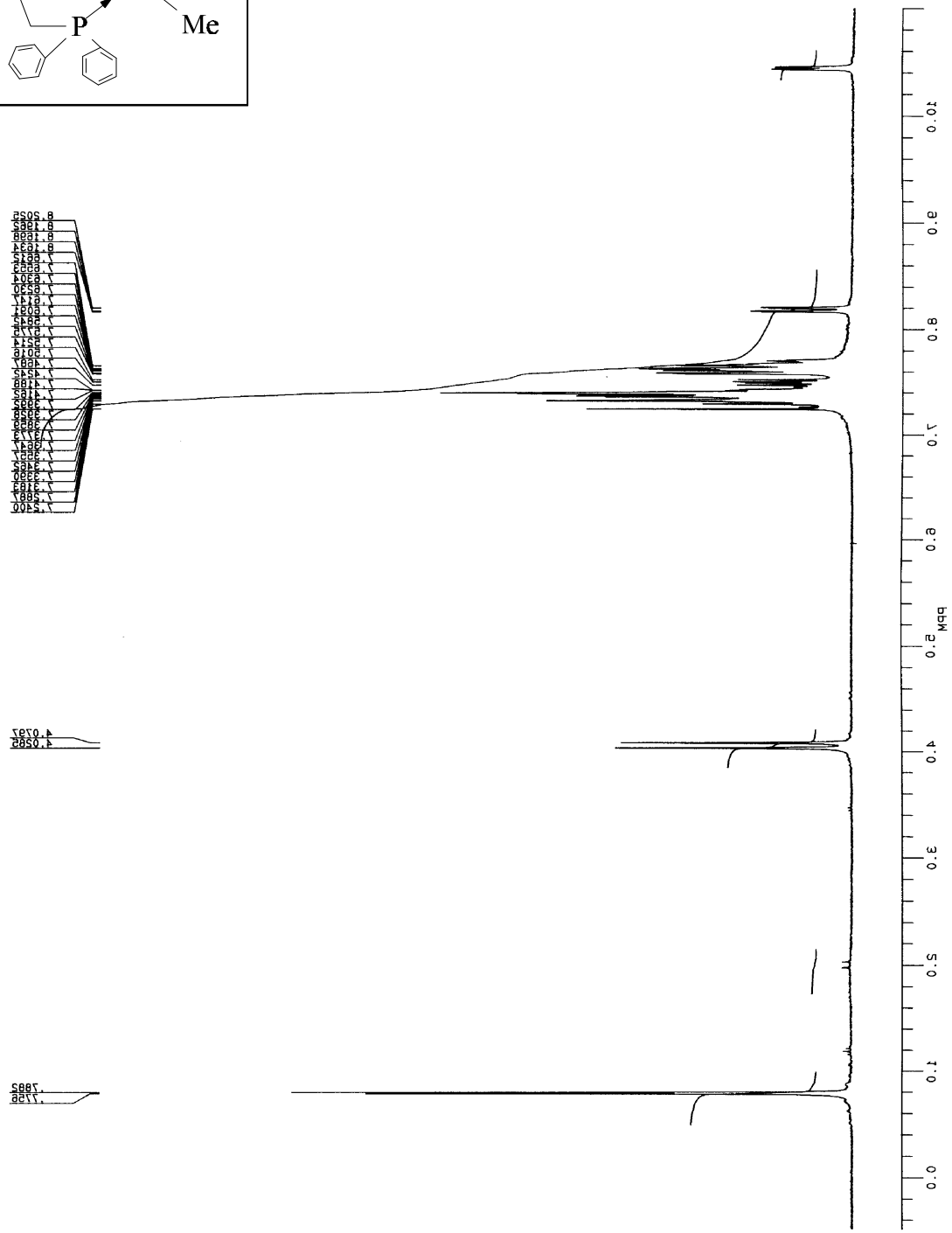
NBu-Bn14e. Ansatz: 0.065 mmol Katalysator. Nach 13h: 0.07 g Polymer. MS-FAB: 655, 785, 919, 1051, 1183, 1316, 1448, 1580, 1713, 1845, 1977 und 2109 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$); 829, 961, 1093, 1226, 1359, 1491, 1622, 1755, 1887 und 2019 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$-C(O)$CH_2C_6H_4C_4H_9$).

NBn14e. Ansatz: 0.111 mmol Katalysator. Nach 13h: 0.06 g Polymer. MS-FAB: 789, 921, 1053, 1185, 1319 und 1450 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$); 671, 803, 935, 1067, 1199, 1333, 1465, 1597, 1729 und 1862 ($M^+(CH_2CHPhCO)_n$-C(O)$CH_2C_6H_5$).

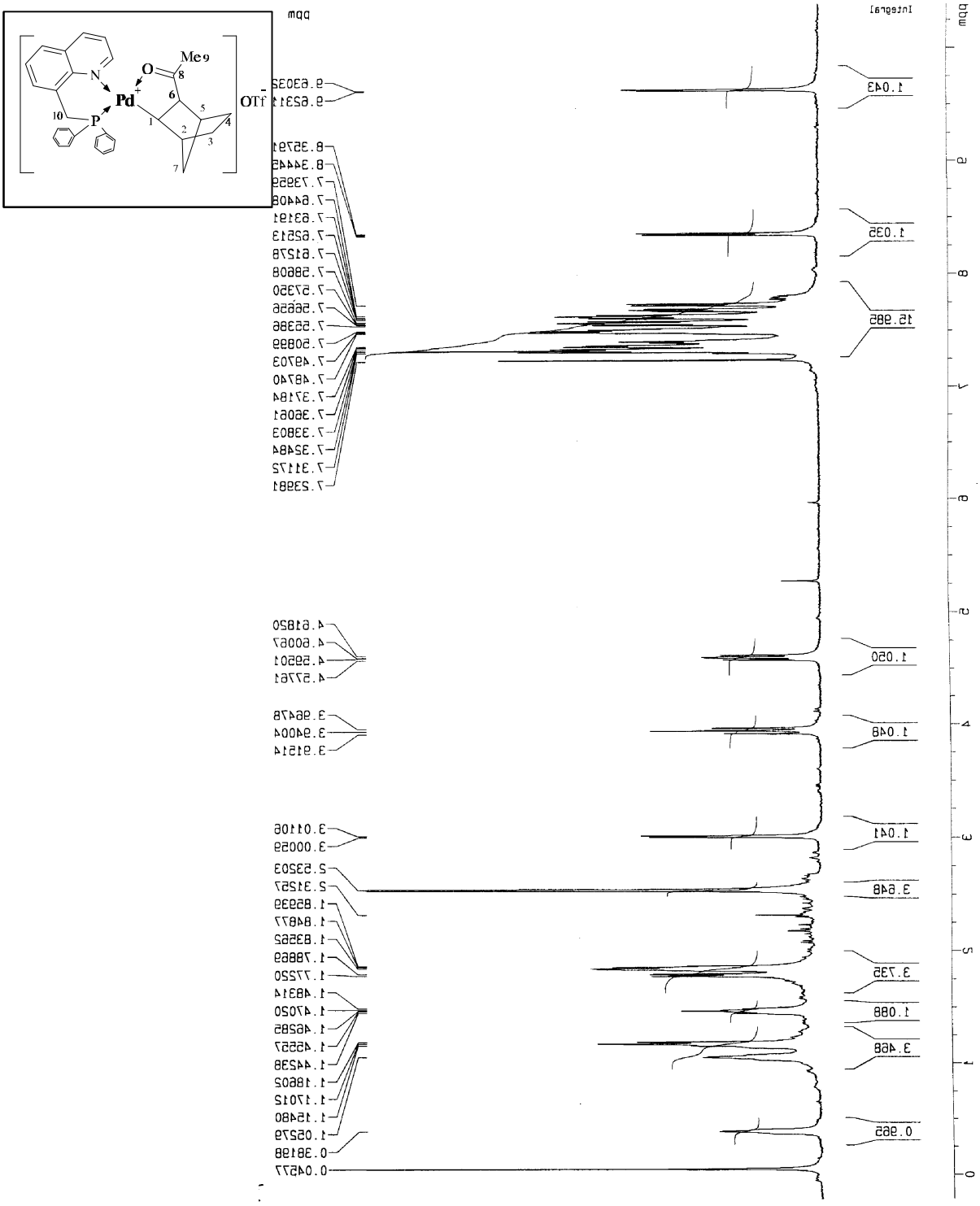
7.3 ^{1}H NMR-Spektren

Cl3

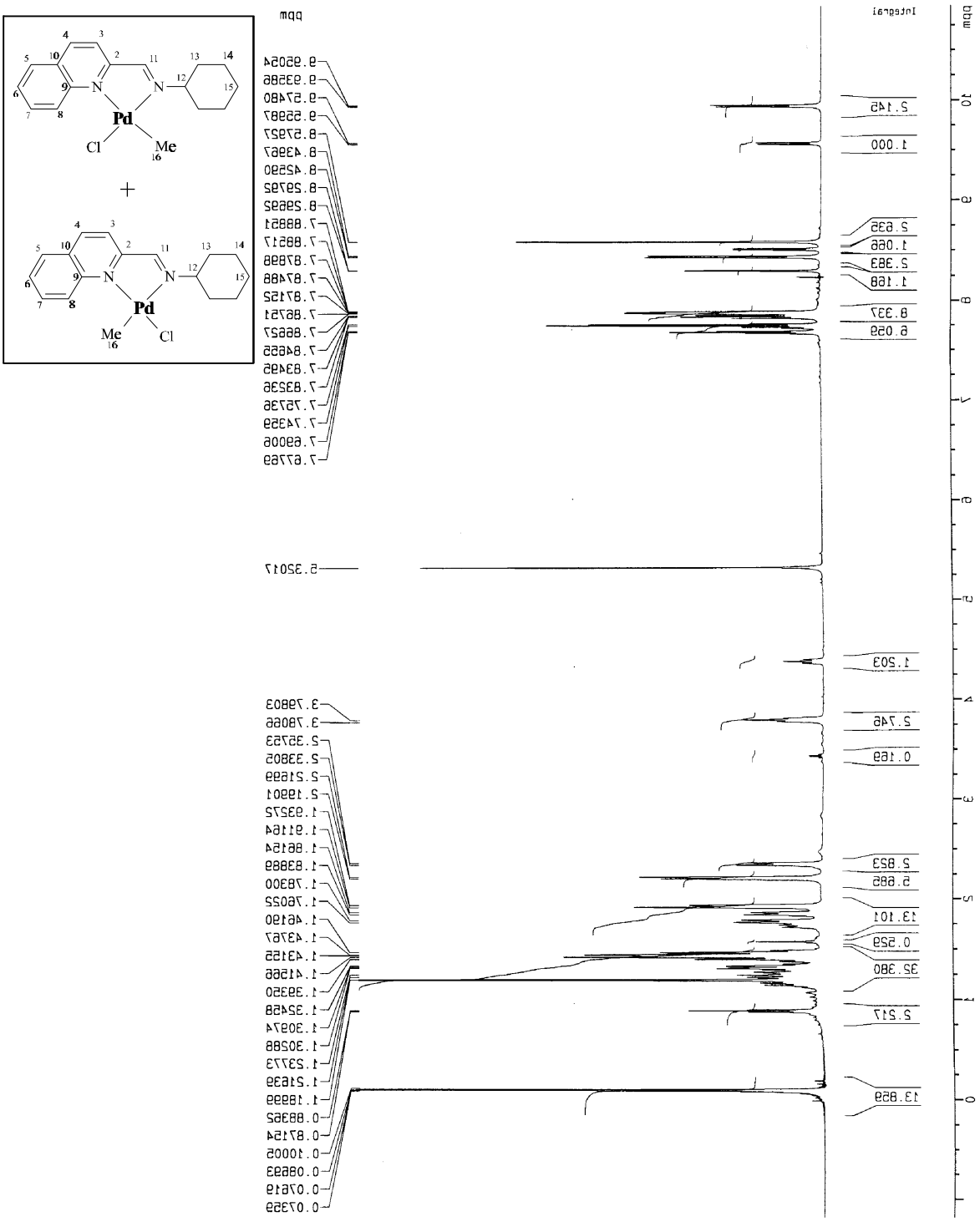




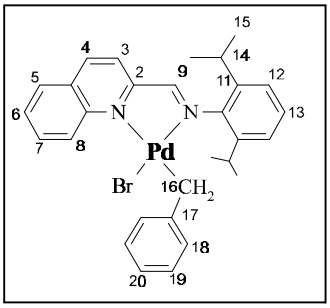
TAN3

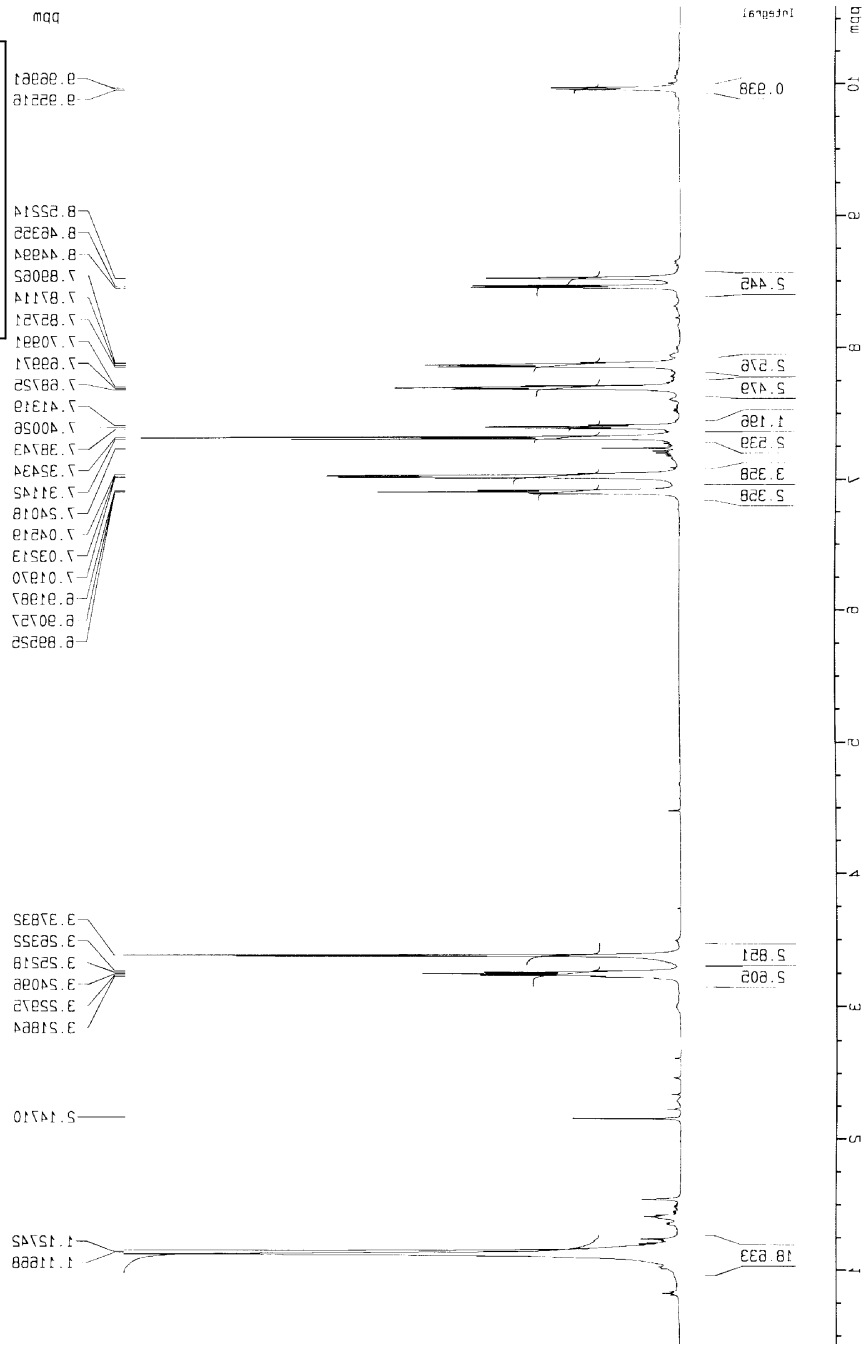


Cl14f

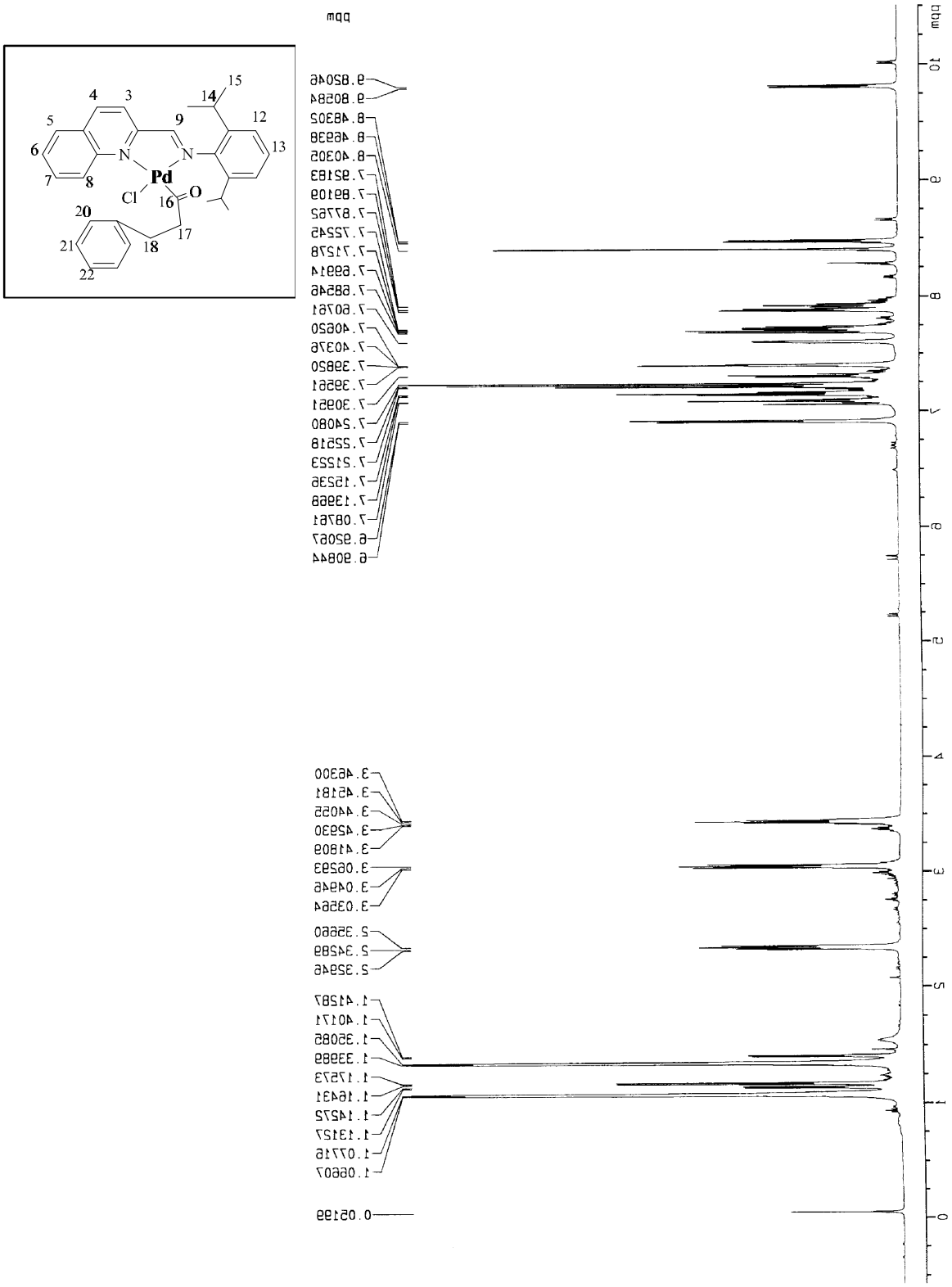


Bn14e


15
4
3
14
5
2
9
11
12
6
N
N
13
7
8
Pd
Br
16
CH2
17
18
20
19


ppm
9.9596
9.9551
8.5214
8.4635
8.4499
7.8806
7.8114
7.8575
7.7099
7.6997
7.6872
7.4139
7.4006
7.3874
7.3246
7.3114
7.2401
7.0419
7.0321
7.0197
6.9187
6.9075
6.8952
3.7832
3.2632
3.2518
3.2409
3.2275
3.2186
2.1471
1.2742
1.1668
Integral
0.938
2.445
2.376
2.479
1.196
2.339
3.358
2.358
2.851
2.805
18.633
ppm

AP14e



8 Literaturverzeichnis

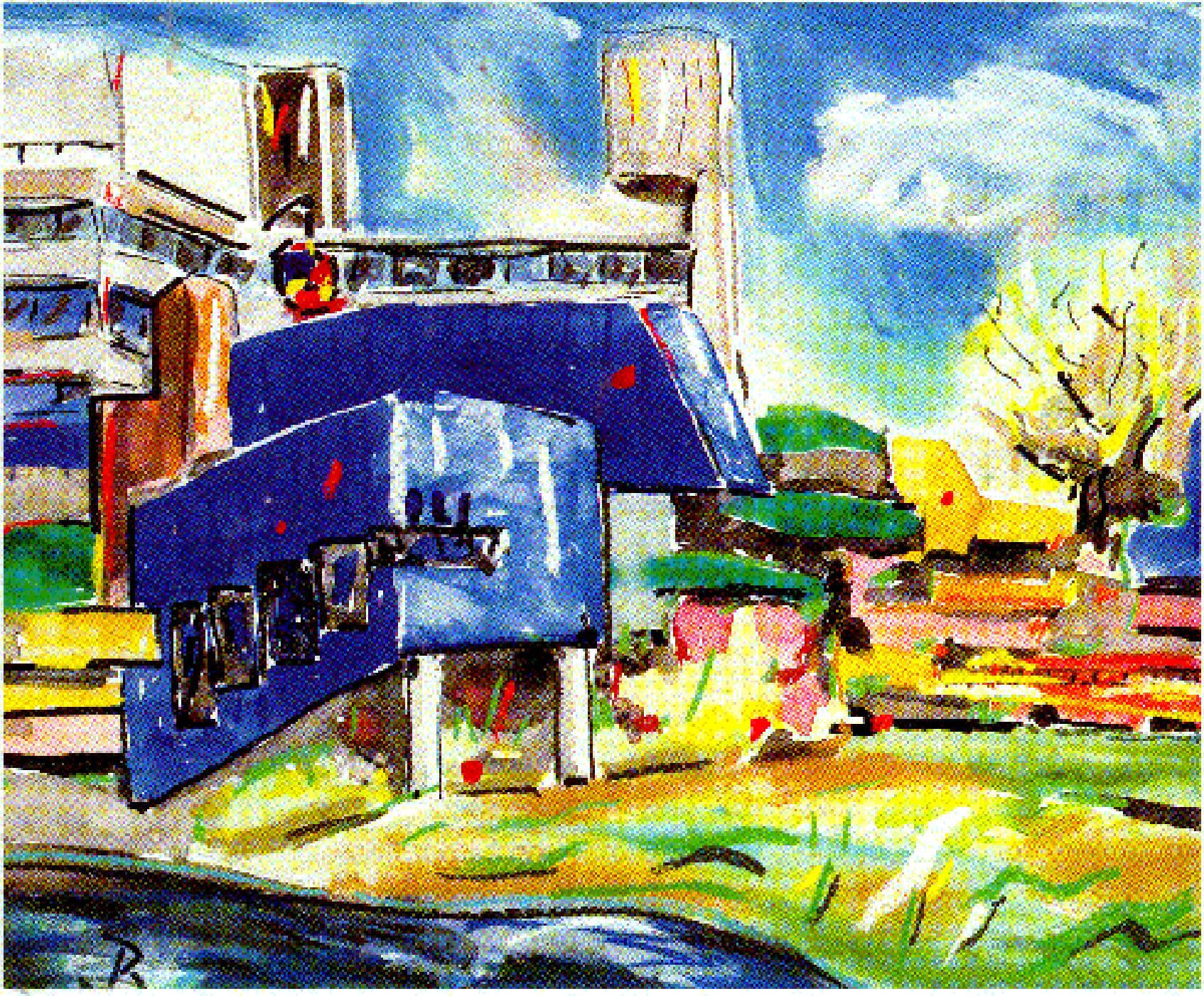
[1] Haggin, J. *C&EN* **1996**, 6.
[2] *Kunststoffe* **1995**, *858*, 1056.
[3] Wacker, A.; Kormelink, H. G.; Verbeke, P.; Jordaan, J. C. M. *Kunststoffe* **1995**, *85*, 1056.
[4] Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Thibeault, J. C.; Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801.
[5] Drent, E.; van Broekhoven, J. A. M.; Budzelaar, P. H. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 263.
[6] Cavell, K. J. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 209.
[7] Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *"Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"* **1987**, University Science Books.
[8] H. M. Colquhoun; D. J. Thompson; M. V. Twigg "*Carbonylation: Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*" **1991**, Plenum Press.
[9] Wong, P. K.; Lau, K. S. Y.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5936.
[10] van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F.; van der Heijden, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12117.
[11] Dekker, G. P. C. M.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1598.
[12] Sakaki, S.; Kitaura, K.; Morokuma, K.; Ohkubo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2280.
[13] Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
[14] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *in: "Anorganische Chemie"* **1997**, Wiley-VCh, Weinheim, 609.
[15] Dekker, G. P. C. M.; Buijs, A.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K. *Organometallics* **1992**, *11*, 1937.
[16] Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7230.
[17] van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, K. F. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 73.
[18] Nozaki, K.; Sato, N.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911.
[19] Jiang, Z.; Adams, S. E.; Sen, A. *Macromol.* **1994**, *27*, 2694.
[20] Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
[21] Britovsek, G. J. P.; Keim, W.; Mecking, S.; Sainz, D.; Wagner, T. *Chem. Comm.* **1993**, 1632.
[22] Lai, T.-W.; Sen, A. *Organometallics* **1984**, *3*, 866.
[23] Drent, E.; van Broekhoven, J. A. M.; Doyle, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 235.
[24] Barsacchi, M.; Consiglio, G.; Medici, L.; Petrucci, G.; Suter, U. W. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 992.
[25] Milani, B.; Alessio, E.; Mestroni, G.; Sommazzi, A.; Garbassi, F.; Zangrando, E.; Bresciani-Pahor, N.; Randaccio, L. *Dalton Trans.* **1994**, 1903.
[26] Drent, E. *Eu. Pat. Appl.* **1986**, *229,408*.
[27] Pisano, C.; Mezzetti, A.; Consiglio, G. *Organometallics* **1992**, *11*, 20.
[28] Koide, Y.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 2213.
[29] Abu-Surrah, A. S.; Wursche, R.; Rieger, B.; Eckert, G.; Pechhold, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4806.
[30] Van Doorn, J. A.; Drent, E. *Eu. Pat. Appl.* **1989**, *345,847*.
[31] Milani, B.; Alessio, E.; Mestroni, G.; Zangrando, E.; Randaccio, L.; Consiglio, G. *Dalton Trans.* **1996**, 1021.
[32] Milani, B.; Anzilutti, A.; Vicentini, L.; Sessanta o Santi, A.; Zangrando, E.; Geremia, S.; Mestroni, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 5064.
[33] Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
[34] Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
[35] Pellecchia, C.; Zambelli, A.; Oliva, L.; Pappalardo, D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6990.
[36] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
[37] McCord, B. *American Chemical Society Meeting, San Francisco, 13.-17.4.1997*.
[38] Sperrle, M.; Aeby, A.; Consiglio, G. *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1387.
[39] Brookhart, M.; Rix, F. C.; DeSimone, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5894.
[40] Rülke, R. E.; Ernsting, J. M.; Spek, A. M.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769.
[41] de Graaf, W.; Harder, S.; Boersma, J.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 545.
[42] Barbaro, P.; Currao, A.; Herrmann, J.; Nesper, R.; Pregosin, P. S.; Salzmann, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 1879.
[43] Kellner, K.; Rothe, S.; Steyer, E.-M.; Tzschach, A. *Phosphorus and Sulfur* **1980**, *8*, 269.

[44] Schiemenz, G. P.; Papageorgiou, E. *Phosphorus and Sulfur* **1982**, *13*, 41.
[45] Brandsma, L.; Verkruijsse, H. *"Preparative Polar Organometallic Chemistry"* **1990**, *1*, Springer Verlag, New York, 210.
[46] Buu-Hoi, Ng. Ph. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1954**, *73*, 197.
[47] Feltham, R. D.; Metzer, H. G. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 347.
[48] Drew, D.; Doyle, J. R. *in: "Inorganic Syntheses"* **1990**, *28*, 348.
[49] Zumdahl, S. S.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6669.
[50] Kapteijn, G. M.; Spee, M. P. R.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 1405.
[51] Walton, R. A. *Quart. Rev, Chem. Soc.* **1965**, *19*, 126.
[52] Milne, J. B. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 75.
[53] Storhoff, B. N.; Lewis Jr., H. C. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1.
[54] Herberhold, M.; Brabetz, H. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3909.
[55] van Raaij, E.; Schmulbach, D.; Brintzinger, H.-H. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 275.
[56] Schrader, B. *"Raman / Infrared Atlas of Organic Compounds"* **1989**, VCh-Verlag, Weinheim, O-06.
[57] Ankersmit, H. A.; Loken, B. H.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Vrieze, K.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 141.
[58] Rülke, R. E.; Delis, J. G. P.; Groot, A. M.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Goubitz, K.; Schenk, H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 109.
[59] Rülke, R. E.; Kassjager, V. E.; Wehmann, P.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Spek, A. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 3022.
[60] Pfeffer, M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 567.
[61] Youngs, W. J.; Mahood, J.; Simms, B.; Swepston; P. N.; Ibers, J. A.; Maoyu, S.; Jinling, H.; Jiaxi, L. *Organometallics* **1983**, *2*, 917.
[62] Alyea, E. C.; Ferguson, G.; Malito, J.; Ruhl, B. L. *Organometallics* **8**, *1989*, 1188.
[63] Constable, E. C. *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037.
[64] Newcome, G. R.; Puckett, W. E.; Gupta, V. K.; Kiefer, G. E. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451.
[65] Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
[66] Beller, M.; Riermeier, T. H.; Haber, S.; Kleiner, H.-J.; Herrmann, W. A. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1259.
[67] Breuning, S.; Risse, W. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2915.
[68] Brumbaugh, J. S.; Whittle, R. R.; Parvez, M.; Sen, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1735.
[69] Dekker, G. P. C. M.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 357.
[70] van Asselt, R.; Gielens, E. E. C. G.; Rülke, R. E.; Elsevier, C. J. *Chem. Comm.* **1993**, 1203.
[71] Markies, B. A.; Verkerk, K. A. N.; Rietveld, M. H. P.; Boersma, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Chem. Comm.* **1993**, 1317.
[72] van Asselt, R.; Gielens, E. E.C. G.; Rülke, R. E.; Vrieze, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977.
[73] Rülke, R. E.; Kaasjager, V. E.; Kliphuis, D.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Goubitz, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 668.
[74] Markies, B. A.; Rieveld, M. H. P.; Boersma, J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C12.
[75] Pauling, L. *"The Nature of the Chemical Bond"* **1960**, Cornell University, Ithaca, NY.
[76] Maitlis, P. M. *in: "The Organic Chemistry of Palladium"* **1971**, Academic Press, New York, 38.
[77] Rix, F. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137.
[78] Sen, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303.
[79] Bürgi, T. *Dissertation, Universität Zürich* **1995**, 92.
[80] Lavery, A.; Nelson, S. M. *Dalton Trans.* **1984**, 615.
[81] Deeming, A. J.; Rothwell, I. P.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *Dalton Trans.* **1979**, 1899.
[82] Rülke, R. E.; Han, I. M.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F.; Zoutberg, M. C.; Wang, Y. F.; Stam, C. H. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 5.
[83] Albano, V. G.; Braga, D.; De Felice, V.; Panunzi, A.; Vitagliano, A. *Organometallics* **1987**, *6*, 517.
[84] Byers, P. K.; Canty, A. J.; Skelton, B. W.; Traill, P. R.; Watson, A. A.; White A. H. *Organometallics* **1990**, *9*, 3080.
[85] Lehmann, W. D. *in: "Massenspektrometrie in der Biochemie"* **1996**, Spektrum-Verlag.
[86] Spickermann, J.; Räder, H.-J.; Müller, K.; Müller, B. *Macromol. Rap. Commun.* **1996**, *17*, 885.

[87] Busico, V.; Corradini, P.; Landriani, L.; Trifuoggi, M. *Macromol. Chem. Rap. Commun.* **1993**, *14*, 261.
[88] Brookhart, M.; Wagner, M. J.; Belavoine, G. G. A.; Haddou, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641.
[89] Brintzinger, H.-H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
[90] Bartolini, S.; Carfagna, C.; Musco, A. *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 9.
[91] Bestmann, H. J.; Lienert, J.; Heid, E. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3875.
[92] Issleib, K.; Seidel, W. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2681.
[93] Brandsma, L. *"Preparative Polar Organometallic Chemistry"* **1989**, *2*, Springer Verlag, 93.
[94] Jastrzebski, J. T. B. H.; Knaap, C. T.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 287.
[95] Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A. F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
[96] Kaplan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2654.
[97] Campbell, K. N.; Helbing, C. H.; Kerwin, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1840.
[98] de Graaf, W.; Boersma, J.; Grove, D.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 299.
[99] Rettig, M. F.; Maitlis, P. M. *in: "Inorganic Syntheses"* **1977**, *17*, 134.
[100] Crabb, T. A.; Newton, R. F. *Tetr.* **1968**, *24*, 6327.
[101] Strekowski, L; Mokrosz, J. L.; Honkan, V. A.; Czarny, A.; Cegla, M. T.; Wydra, R. L.; Patterson, S. E.; Schinazi, R. F. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1739.
[102] Polm, L. H.; van Koten, G.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Santen, B. F. K.; Stam, C. H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 353.
[103] Adamovich, L. P.; Shapovalov, J. A.; Gershuns, A. L. *Deposited Doc.* **1982**, *725*, Khp.-D82,1.
[104] Ishizaki, M.; Kato, S. *Jp. Pat. Appl.* **1985**, JP 60142929.

Finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des BMBF-Projektes „Hochwertige Werkstoffe auf der Basis der streng kontrollierten Copolymerisation von preiswerten polaren Monomeren“ durch

BMBF
BASF AG, Ludwigshafen

$PdCl_2$-Spenden

Degussa AG, Hanau