

**Darstellung von substituierten Phenylacetylenen und Untersuchung ihrer
von Palladiumverbindungen und Phosphorliganden homogen katalysierten
Dimerisierung**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz

eingereicht von Ralf Schwarzbach,
geboren am 01. Juni 1967 in Rostock

Mainz, 2000

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Homodimerisierungen von substituierten Phenylacetylenen und Mischdimerisierungen von substituierten Phenylacetylenen mit Butinsäureethylester untersucht. Als Katalysatorsysteme dienen Palladium-Phosphan-Systeme.

Kinetische Untersuchungen dieser Reaktionen zeigen, daß im allgemeinen keine einfache Reaktionsordnung vorliegt. Nur für die Dimerisierung von Phenylacetylen mit einem Katalysatorsystem aus Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphan findet sich eine Reaktion erster Ordnung.

Vergleiche von Produktzusammensetzungen nach Ablauf einiger Homodimerisierungen bei verschiedenen Temperaturen führen zu dem Schluß, daß diese Reaktionen durch Temperaturveränderungen nicht kinetisch kontrollierbar sind.

Die Struktur des 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-but-1-en-3-ins, das bei der Dimerisierung von 4-Methoxy-phenylacetylen entsteht, konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

Summary

This thesis deals with homodimerization reactions of substituted phenylacetylenes and with codimerization reactions of substituted phenylacetylenes and ethyl tetrolate. Palladium-phosphane-systems were used as catalysts.

Kinetic investigations of these reactions show that there is no simple reaction order, normally. Only the homodimerization reaction of phenylacetylene with a catalyst system consisting of palladium(II) acetate and triphenylphosphane proved to be a reaction of first order.

Comparisons of product distributions of some homodimerization reactions indicate that these reactions cannot be kinetically controlled by temperature influence.

The structure of 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-but-1-en-3-yne was determined by X-ray analysis. This compound is a product of homodimerization reaction of 4-methoxy-phenylacetylene.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung, theoretischer Teil	3
1.1	Allgemeiner Überblick zum Thema	3
1.2	Palladiumkatalysierte Oligomerisierungen von Acetylenen	12
1.3	Zur Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme	21
2	Zielstellung der Arbeit	27
3	Experimenteller Teil	28
3.1	Herstellung der Ausgangsstoffe	28
3.2	Vorbereitung und Ausführung der katalytischen Experimente	35
3.2.1	Ansätze für die Steuerungskarten	35
3.2.2	Ansätze für die kinetischen Messungen	35
3.3	Gaschromatografische Messungen	36
3.4	Isolierung von Produkten	39
3.5	Kinetische Untersuchungen	41
4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	47
4.1	Erstellung von Steuerungskarten	47
4.2	Kinetische Messungen bei 60 °C	53
4.2.1	Allgemeines	53
4.2.2	Variation der Alkine mit Triphenylphosphan als Ligand	53
4.2.3	Variation der Liganden mit Phenylacetylen als Substrat	57
4.2.4	4-Methyl-, 2-Methyl-, 4-Methoxy- und 2-Methoxy-phenylacetylen mit einer Variation der Liganden	61
4.2.5	Einsatz von deuterierten Monomeren	69
4.2.6	Mischdimerisierungen	70
4.3	Kinetische Messungen bei Raumtemperatur	74
4.3.1	Homodimerisierungen mit Variation der Monomeren	74
4.3.2	Homodimerisierungen mit Variation des Monomer-Katalysator-Verhältnisses	77
4.3.3	Mischdimerisierungen	79
4.4	Zusammenfassung	82

5	Anhang	85
5.1	Charakterisierung des Reaktionsprodukts der Umsetzung von 4-Methoxy-phenylacetylen zum 2,4-Dimer 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)- but-1-en-3-in	85
5.2	Erfassung der Meßwerte	89
5.2.1	Steuerungskarten	89
5.2.2	Kinetische Messungen	91
5.2.2.1	Homodimerisierungen	91
5.2.2.2	Mischdimerisierungen	114
5.3	Ermittlung der Reaktionsordnung für die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Triphenylphosphan	120
5.4	Ermittlung von energetischen Größen für die Reaktion von Phenylacetylen mit Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphan	126
6	Literaturverzeichnis	128

1 Einführung, theoretischer Teil

1.1 Allgemeiner Überblick zum Thema

Für viele großtechnischen Synthesen werden heute Katalysatoren verwendet, damit einerseits die Aktivierungsenergie herabgesetzt wird, andererseits Nebenreaktionen gezielt unterdrückt werden, um hohe Selektivitäten zu erreichen. Deshalb ist es notwendig, katalytische Wirkmechanismen zu erforschen, um Katalysatorsysteme optimal in der Praxis einsetzen zu können.

Von verschiedenen Übergangsmetallverbindungen katalysierte Alkin-Oligomerisierungsreaktionen werden seit den vierziger Jahren systematisch untersucht. Ein herausragendes Beispiel hierfür ist die Reppe-Reaktion ^[1], wobei Acetylen mit intermediär gebildetem Nickelacetylid als Katalysator zu Cyclooctatetraen tetramerisiert wird. In den folgenden Jahrzehnten sind zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet angestellt worden. Mechanistische Betrachtungen finden sich zuerst bei Meriwether et al. ^[2], die Nickel-Phosphan-Carbonylkomplexe als Katalysatoren verwenden.

Unser Arbeitskreis beschäftigt sich mit der Umsetzung von end- und innenständigen Alkinen, die auch substituiert sein können, mit Nickel-, Rhodium- und Palladiumkatalysatoren. Im Kapitel 1.2 werden bisherige Arbeiten mit Palladiumkatalysatoren genauer erörtert, weil diese für die vorliegende Arbeit relevant sind. Im folgenden werden neuere Arbeiten angeführt, die sich mit anderen Metallverbindungen als Katalysatoren beschäftigen. Ältere Literatur ist in vorangegangenen Abhandlungen unseres Arbeitskreises zitiert ^{[3], [4]}. Neuere katalytische und z. T. auch stöchiometrische Reaktionen von Alkinen mit Metallen der 3. bis 7. Gruppe können wie folgt verschiedenen Metalle zugeordnet werden: Sc ^[5], Y ^{[118], [119]}, Lanthan und Lanthanide ^{[119], [120]}, Actinide ^{[6] - [9], [121] - [124]}, Ti ^{[10] - [14], [125] - [127], [215]}, Zr ^{[15], [16], [128]}, Hf ^[17], Nb ^{[129] - [133]}, Ta ^{[130], [134] - [138]}, Mo und W ^{[139], [212], [213]}; mit Metallen der 8. bis 10. Gruppe: Fe ^[18], Co ^{[19] - [21], [140] - [145]}, Ni ^{[20], [146] - [149], [204], [216]}, Ru ^{[22] - [28], [150] - [161], [169], [177], [205] - [207], [217], [218]}, Rh ^{[30] - [40], [163] - [168], [214], [221]}. Theoretische Betrachtungen über Alkine an Metallzentren können zitiert werden für Rhodium ^{[29], [162]}, Osmium ^{[41], [42]} und Iridium ^{[43] - [46], [162], [163], [170] - [172], [219]}. Auch

wird eine Cyclotrimerisierung von Alkinen mit verschiedenen Metallpulvern, die kurz vor der Reaktion durch Reduktion hergestellt werden, beschrieben ^{[173], [174]}. Als Übersichtsartikel seien erwähnt: [47], in dem Literatur bis 1972, und [48], in dem Literatur bis 1995 erfaßt ist. Hauptgruppenmetalle werden als Komplexbildner in der Literatur nur sehr vereinzelt (z. B. Ba ^[175], Si ^[220]) oder kombiniert mit Nebengruppenmetallen (z. B. für Ziegler-Katalysatoren) eingesetzt.

Neben den Ergebnissen mit Palladium als Katalysatorelement sollen hier auch die in der Literatur beschriebenen Vorschläge zu Mechanismen der Reaktion anderer Metalle der 8. bis 10. Gruppe mit Alkinen im allgemeinen und Phenylacetylen im besonderen genauer dargestellt werden.

Von diesen Gruppen war Nickel das erste Element, welches in größerer Breite als Katalysator für die Umsetzung von Alkinen eingesetzt wurde. (Repe-Reaktion ^[1]). Innenständige Alkine und Ni(0)-Komplexe ergeben neben den cyclischen Tetrameren auch cyclische Trimere (Benzole). Bei diesen Reaktionen werden als Übergangszustände Nickelacyclen aus dem Katalysator und zwei Monomereinheiten beschrieben ^[146]. Es kann neben einem Gemisch der Trimeren auch Polyphenylacetylen entstehen ^[148]. Hierzu wird ein komplexer Mehrschrittmechanismus zu den verschiedenen Oligomerisierungsstufen angenommen. Abbildung I zeigt ein Beispiel ^[204].

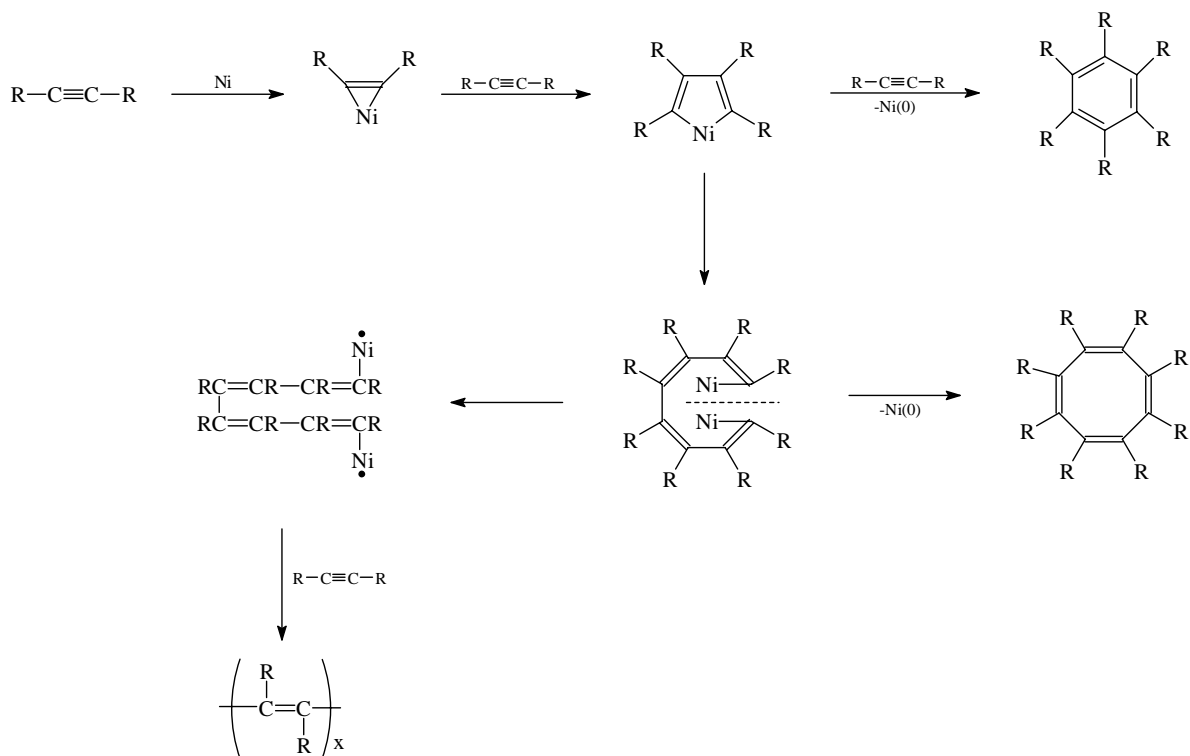


Abbildung I: Mehrschrittmechanismus zur nickelkatalysierten Alkinoligomerisierung ^[204]

Auch für Cobalt werden Cyclotrimerisierungsreaktionen zitiert. Phenylacetylen ergibt beispielsweise mit $Co_2(CO)_8$ als Katalysator 1,2,4-Triphenylbenzol ^[142]; es fand sich auch ein Katalysator, der ein lineares Trimer begünstigt ^[21]: $Co_3(H)(CO)_3(PMe_3)_6$. Dazu wird das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen:

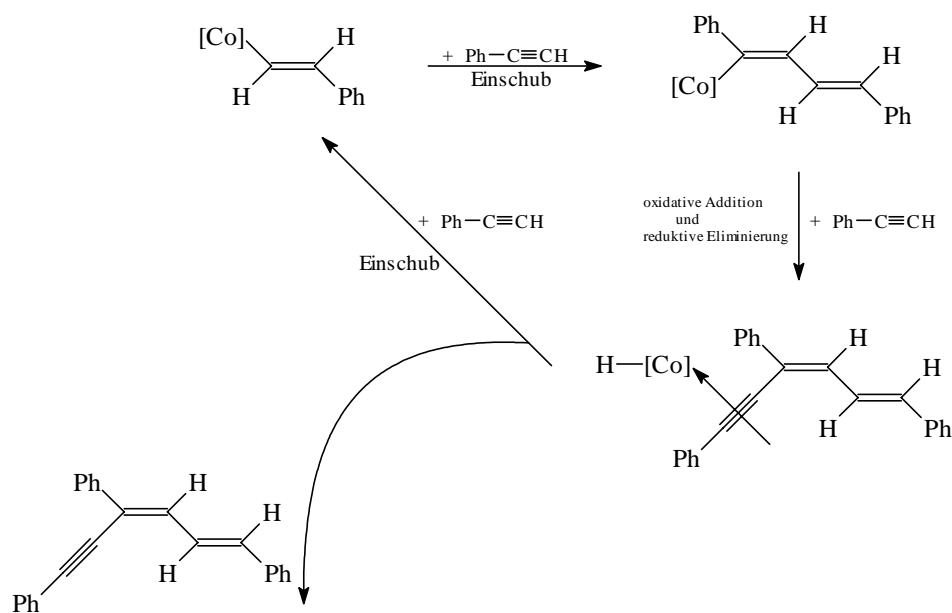


Abbildung II: Cobaltkatalysierte lineare Trimerisierung von Phenylacetylen ^[21]

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß sehr wenig über diesbezügliche Reaktionen mit Eisenverbindungen in der Literatur zu finden ist. Beispielsweise trimerisiert ein Eisencarbonylkomplex Phenylacetylen zu einem Siebenring, wobei ein C-Atom dieses Rings aus einer Carbonylgruppe des Katalysators stammt ^[18].

Bei der in der Literatur sehr ausführlich beschriebenen rutheniumkatalysierten Dimerisierung von Alk-1-inen entstehen das cis- und trans-1,4-Dimere (siehe Abb. III) in unterschiedlichen Verhältnissen, u. a. abhängig von den Reaktionsbedingungen. Übereinstimmend wird beobachtet, daß sich aus Arylalk-1-inen kein 2,4-Dimer $H_2C=C(R)-C\equiv CR$ bildet. Die beiden 1,4-Dimere könnten nach folgendem Mechanismus entstehen ^[25]:

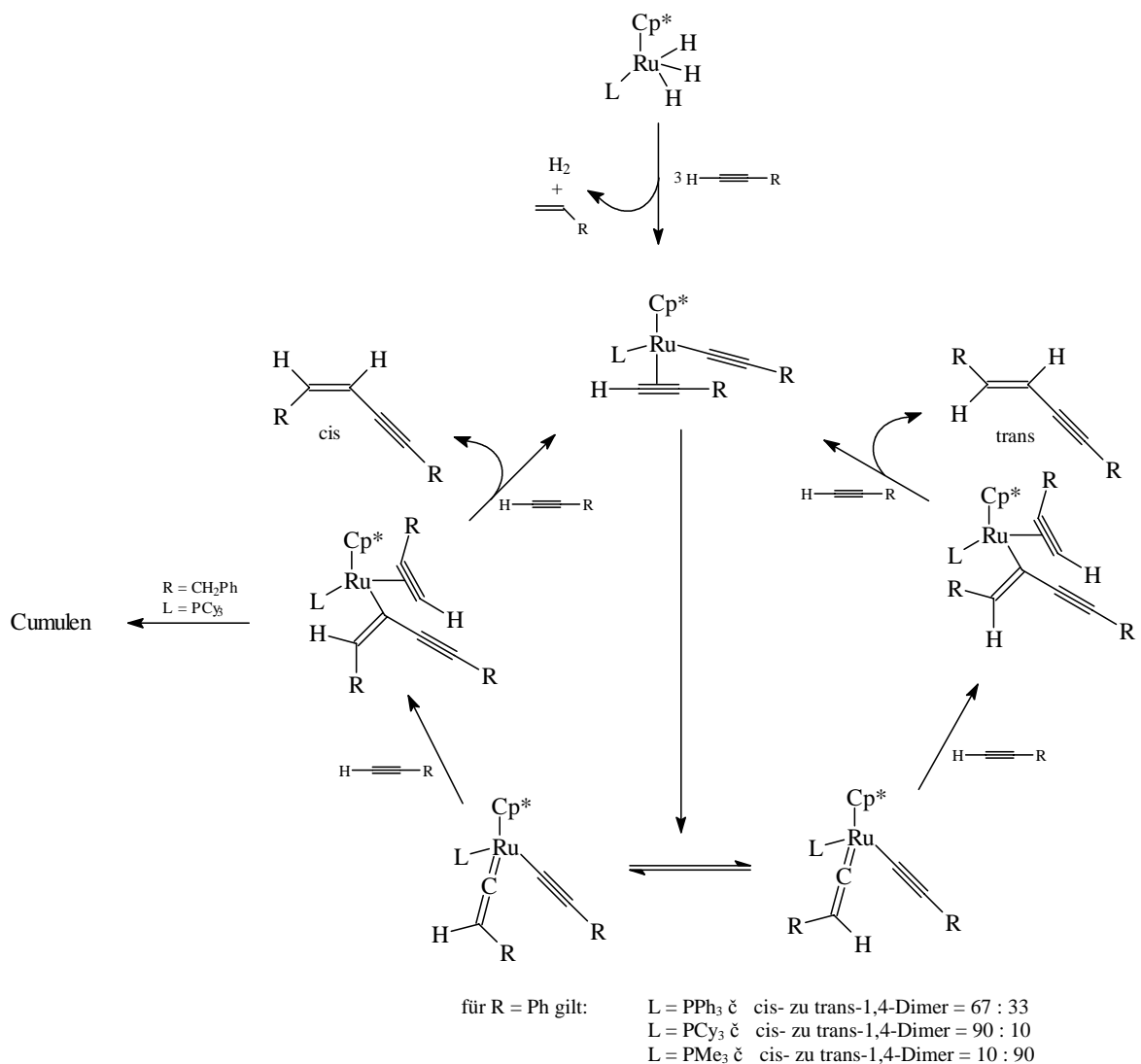


Abbildung III: Rutheniumkatalysierte Dimerisierung von Alk-1-inen ^[25]

Die Übersicht in Tabelle 1 soll einen Überblick über rutheniumkatalysierte Dimerisierungsreaktionen von Phenylacetylen geben.

Tabelle 1: Rutheniumkatalysierte Dimerisierungsreaktionen von Phenylacetylen
(Tp = Hydrido-tris(pyrazolyl)-borat)

Katalysatorsystem	LM	Rkt.zeit in h	ϑ in °C	Dimere	andere Produkte	Literatur
cis-RuH(NH ₃)(PMe ₃) ₄ PF ₆	Aceton	3	60	cis-1,4-Dimeres Hauptprod.	--	[155]
RuTp(L)(L')	Toluol	20	111	unterschiedliche Verhältnisse an cis- und trans-1,4-Dimer abhängig von L und L'	--	[151]
Ru(Cl)(PPh ₃) ₂ (Tp)	k. A.	k. A.	k. A.	trans-1,4-Dimeres Hauptprod.	--	[159]
Et ₂ NCO ₂ Ru(H)(CO)(PCy ₃) ₂ ; (PhC≡C) ₂ Ru(CO)(PCy ₃) ₂	Toluol THF	20	100	cis-1,4-Dimeres Hauptprod., trans-1,4-Dimeres Nebenprod.	etwas Polyphenylacetylen	[161]
RuTp(PPh ₃) ₂ Cl RuTp(PPh ₃) ₂ H	Toluol	20	110	trans-1,4-Dimeres Hauptprod., cis-1,4-Dimeres Nebenprod.	--	[169]
C ₅ Me ₅ Ru(PPh ₃)(C≡CPh)	CH ₂ Cl ₂	10	RT	cis- zu trans-1,4-Dimer = 20:80	--	[22]
(PPh ₃)RuL ₂ (L = H, C≡CPh u. a.)	Toluol	6	100	cis-1,4-Dimeres Hauptprod.	Spuren an Trimeren	[28]

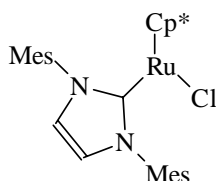
Jedoch wird für silylsubstituierte und aliphatische Alk-1-ine die Entstehung aller drei möglichen linearen Dimere beobachtet^{[25], [158]}. Tabelle 2 zeigt einige Beispiele.

Tabelle 2: Rutheniumkatalysierte Dimerisierungsreaktionen von aliphatischen und Silylalk-1-inen^[25]

Katalysatorsystem	Alk-1-in	Gesamtumsatz in %	Produktverhältnis cis-1,4-Dimer : trans-1,4-Dimer : 2,4-Dimer
C ₅ Me ₅ Ru(PPh ₃)H ₃	HC≡CCH ₂ Ph	80	0 : 27 : 33
C ₅ Me ₅ Ru(PPh ₃)H ₃	HC≡CC ₄ H ₉	88	0 : 37 : 63
C ₅ Me ₅ Ru(PCy ₃)H ₃	HC≡CCH ₂ Ph	17	17 : 35 : 48
C ₅ Me ₅ Ru(PMe ₃)H ₃	HC≡CCH ₂ Ph	83	10 : 28 : 62
C ₅ Me ₅ Ru(PMe ₃)H ₃	HC≡CCH ₂ Ph	78	14 : 62 : 24
C ₅ Me ₅ Ru(PMe ₃)H ₃	HC≡CCH ₂ Ph	79	24 : 26 : 50

Reaktionsbedingungen: 24 h bei 80 °C in THF

Neue Ergebnisse aus der Literatur offenbaren aber auch, daß mit speziellen Rutheniumkatalysatoren aus Phenylacetylen und substituierten Phenylacetylenen 2,4-Dimere entstehen können^[205]. Der Indenyl-Ruthenium-Komplex



bildet aus Phenylacetylen Dimere im Verhältnis cis-1,4-Dimer : 2,4-Dimer = 10 : 90 und mit 2-Methyl-phenylacetylen das Verhältnis 4 : 96. Ein Mechanismusvorschlag ist hierzu nicht angegeben worden ^[205].

Eine Arbeit stellt heraus, daß der Einschub der Dreifachbindung in eine RuC-Bindung geschwindigkeitsbestimmend ist ^[206]. Dies trifft auch für entsprechende Palladium(II)-komplexe zu; bei diesen findet man aber eine kleinere Geschwindigkeit im Vergleich zu Ruthenium(II)-komplexen, weil das Alkin bei letzteren in der octaedrischen Koordinationssphäre einen leichteren Zugang zum Metallzentrum hat als in der quadratisch-planaren des Palladium(II). Weiterhin wird festgestellt, daß ein elektronenarmes Alkin bei beiden Elementen für den Angriff am Metall weniger geeignet ist als ein elektronenreiches ^[206].

Auch Trimere werden bei der Reaktion von Alk-1-inen mit Rutheniumverbindungen beobachtet, z. B. die Bildung von Benzolderivaten ^[207].

Rhodiumverbindungen als Katalysatoren ergeben mit Phenylacetylen cyclische Trimere ^{[37], [38], [163]} (selten kettenförmige ^[35]), weiterhin Dimere ^{[35], [37], [38], [163]} sowie auch Polymere ^{[166], [167], [221]}. Bei den cyclischen Trimeren ausgehend von Phenylacetylen handelt es sich um 1,2,4- und 1,3,5-Triphenylbenzol. Die Dimeren-Trimeren-Produktverteilung kann temperaturabhängig sein. Dies sei am Beispiel des Katalysators $[\text{Rh}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel zitiert ^[163]:

Tabelle 3: Temperaturabhängigkeit der rhodiumkatalysierten Phenylacetylen-Dimerisierung^[163]
(Alle Oligomere = 100 %; es entsteht kein cis-1,4-Dimer)

Ø in °C	% 2,4-Dimer	% trans-1,4-Dimer	% 1,3,5-Triphenylbenzol	% 1,2,4-Triphenylbenzol	Reaktionszeit in h	% unumgesetztes Monomer
25	25	75	0	0	20	55
50	2	81	2	15	20	5
100	0	0	2	98	1	0

Ein Beispiel aus unserem Arbeitskreis zeigt, daß die Gegenwart eines Phosphanliganden das Produktspektrum stark beeinflussen kann ^[38]:

Tabelle 4: Ligandeneinfluß auf die rhodiumkatalysierte Phenylacetylen-Dimerisierung ^[38]

Katalysator	% Umsatz	Dimere/Trimere	2,4-Dimer/1,4-Dimer	1,2,4-Trimer/1,3,5-Trimer
$[1,5\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-RhCl}]_2$	47	0,5/99,5	--	92/8
$[1,5\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-RhCl}]_2$ + 6 PPh ₃	91,5	91/9	36/64	38/62
acacRh(CO) ₂	40	0/100	--	91/9
acacRh(CO) ₂ + 6 PPh ₃	38	85/15	32/68	58/42

Es wird deutlich, daß beide Rhodiumkomplexe bei dieser Dimerisierungsreaktion ganz ähnliche Eigenschaften bezüglich der Katalysatoraktivität und der Produktselektivität entwickeln. Der Zusatz von Triphenylphosphan wirkt sich bei beiden Rhodium(I)-komplexen aber recht unterschiedlich aus. Eine Aktivierung wird nur mit dem Chlorokomplex erreicht, die Produktselektivitäten verändern sich gleichartig aber mit Unterschieden, die einen Verbleib des anionischen Liganden im aktiven Komplex vermuten lassen.

Triphenylphosphan als Ligand beeinflußt auch die Polymerisation von Phenylacetylen mit $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ in Toluol bei 30 °C: Je höher die Phosphankonzentration, desto langsamer läuft die Reaktion ab ^[167].

Osmiumkatalysatoren katalysieren die Dimerisierung von Phenylacetylen weniger ausgeprägt. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie mit Rutheniumkomplexen, d. h. das cis-1,4-Dimere tritt häufiger auf, was auf den Ablauf der Reaktion über einen Vinylidenkomplex hinweist. Ein 2,4-disubstituiertes Enin wird in aller Regel nicht gebildet ^{[41], [42]}.

Mit Iridium-Katalysatoren werden alle 3 möglichen Dimere und beide cyclischen Trimere gebildet. $[\text{Ir}(\text{biph})(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}]$ dimerisiert Phenylacetylen zum cis- und trans-1,4-Dimeren (bei RT mit cis : trans = 74 : 26; bei 100 °C mit 100 % trans) ^[45]. Ein weiteres Beispiel, das in Tabelle 5 dargestellt ist, bestätigt den starken Temperatureinfluß ^[163].

Tabelle 5: Temperatureinfluß auf die iridiumkatalysierte Phenylacetylen-Oligomerisierung ^[163]
(Oligomerensumme 100 %; es entsteht kein 1,2,4-Triphenylbenzol)

Katalysator	ϑ in °C	% 2,4-Dimer	% trans-1,4-Dimer	% cis-1,4-Dimer	1,3,5-Triphenylbenzol	Reaktionszeit in h	% unumgesetztes Monomer
[Ir(COD)(PPh ₃) ₂][ClO ₄]	0	100	0	0	0	1	30
[Ir(COD)(PPh ₃) ₂][ClO ₄]	25	60	22	16	2	1	5
[Ir(COD)(PPh ₃)(PhCN)][ClO ₄]	25	10	37	53	0	20	50
[Ir(COD)(PPh ₃)(PhCN)][ClO ₄]	50	60	11	13	16	20	5

Eine etwas verringerte katalytische Aktivität zeigt sich beim Übergang vom Rhodium zum Iridium und ganz speziell vom Palladium zum Platin, für das in der Literatur keine Dimerisierung von Alkinen beschrieben ist. Lediglich wenige Polymerisationen sind bekannt ^{[178], [222]}. Sonst werden nur stöchiometrische Einschubreaktionen von Phenylacetylen in Platinkomplexen erwähnt ^{[179], [180]}.

Auch Phosphane allein (bzw. Phosphorverbindungen allgemein) können katalytisch wirken. Dabei muß sich aber am Alkin eine stark elektronenziehende Gruppe (z.B. Oxo- oder Estergruppe) in α -Stellung zur Dreifachbindung befinden. Es können dann mit katalytischen Isomerisierungsreaktionen konjugierte Diene ^{[49], [50] - [52], [181], [182]} entstehen. Auch die Adduktbildung aus Phosphanen und Alkoxyacetylenen ist beschrieben ^[183]. Bei Vorhandensein von Wasser (auch in Spuren) wird die Entstehung eines Additionsprodukts aus Wasser, dem Alkin und Triphenylphosphan beschrieben (Abbildung IV) ^{[53], [54], [55]}.

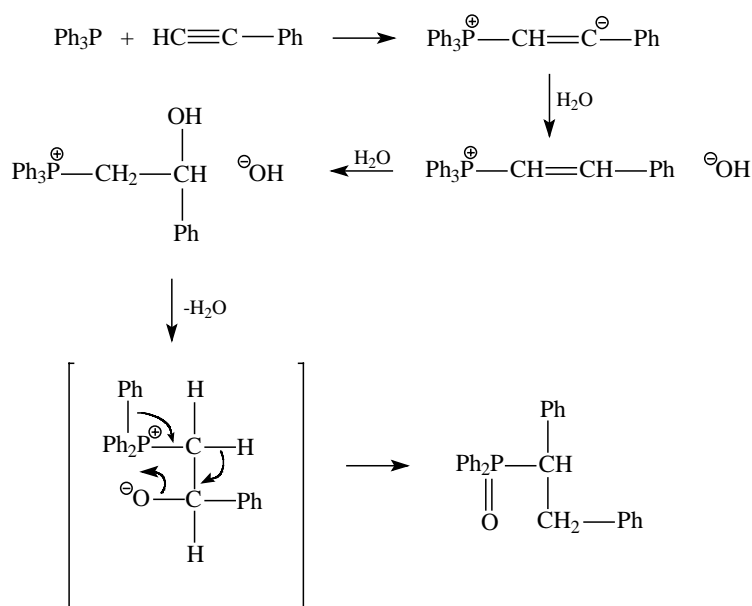
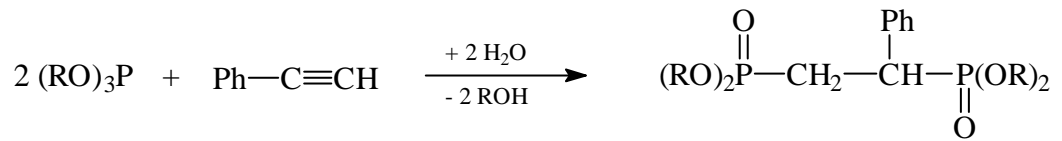


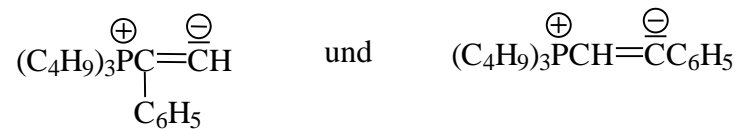
Abbildung IV: Adduktbildung aus Wasser, dem aktivierten Alkin und einem Phosphanliganden
([54], S. 2796)

Mit Phosphorigsäureestern bilden sich Additionsprodukte aus zwei Phosphiteinheiten und einer Alkineinheit ^[53]:



Jedoch sollen Phosphane gegenüber Phenylacetylen kaum eine katalytische Aktivität zeigen. Bei Versuchen zur Polymerisation von Phenylacetylen mit Triphenylphosphan werden nur Spuren eines Polymers gefunden ^[56].

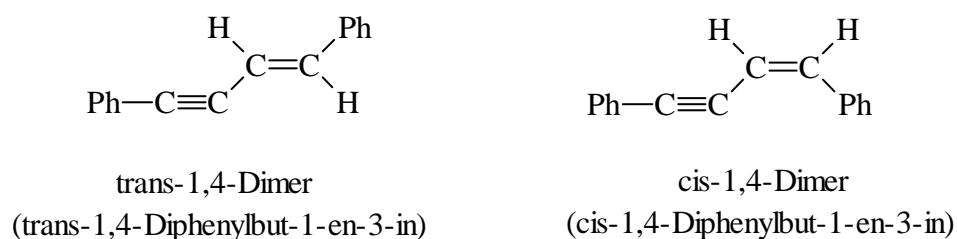
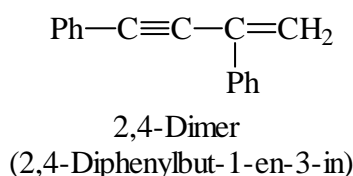
Unter drastischen Bedingungen (120 °C, kein Lösungsmittel) bilden sich aus Phenylacetylen und dem stärker basischen Tributylphosphan zwei Phosphobetaine, welche durch Folgereaktionen nachgewiesen wurden ^[184]:



1.2 Palladiumkatalysierte Oligomerisierungen von Acetylenen

Auch für Palladiumverbindungen in Kombination mit Liganden sind in der Vergangenheit zahlreiche Versuche unternommen worden, um die katalytische Aktivität und Wirkungsweise dieser Verbindungen gegenüber Alkinen kennenzulernen und zu untersuchen. Es haben sich damit auch Katalysatorsysteme ergeben, in denen Palladiumverbindungen mit Phosphanliganden anwendungstechnisch eingesetzt werden, z. B. in der vielseitig verwendbaren Heck-Olefinierung.

In [4] wurde festgestellt, daß es vergleichsweise wenig Katalysatorsysteme mit Palladium gibt, die Phenylacetylen gut umsetzen. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist in der Regel das 2,4-Diphenyl-but-1-en-3-in (2,4-Dimer). Weiterhin sind cis- und trans-1,4-Diphenyl-but-1-en-3-in (cis- und trans-1,4-Dimer) als Dimerisationsprodukt möglich und auch als Nebenprodukte registriert worden.



Bei steigender Basizität der Anionen am Palladium(II) nimmt der Umsatz zu Dimeren im allgemeinen ab ^[4]. Die Autorin zeigt das anhand von Versuchsreihen mit verschiedenen Anionen (z. B. Trifluoracetat) am Palladium bei gleichen Alkinen.

Für die Oligomerisierung von Phenylacetylen, die von Palladium(II)-acetat mit Phosphanen als Liganden katalysiert wird, ist der Einfluß steigender Ligandkonzentrationen häufiger untersucht worden. Dabei konnten mehrere Ligand-Assoziationsstufen am Palladiumatom nachgewiesen werden ^{[4], [58], [59]}. Bereits ohne Zusatz des Triphenylphosphans findet eine vom Palladium(II)-acetat ausgelöste Umsetzung statt,

wenn auch mit vergleichsweise geringen Umsätzen. Vorwiegend wird dabei das trans-1,4-Dimere gebildet. Es liegt also ein katalytisch mäßig aktiver ligandfreier Palladiumkomplex vor. Die erste und zweite Assoziationsstufe, bei der ein bzw. zwei Phosphanliganden am Palladiumatom komplexiert sind, zeigen beide eine sehr hohe Aktivität mit 100 % Umsatz unter Bildung des 2,4-Dimeren als Hauptprodukt. Eine dritte Stufe zeigt sehr wahrscheinlich keine oder eine nur sehr schwache Aktivität (Stopkomplex), weil höhere Ligand-Metall-Verhältnisse den Umsatz stark zurückdrängen oder ganz unterbinden. Eine Ausnahme bilden dabei voluminöse Triarylphosphane, mit denen wahrscheinlich eine zweite oder dritte Assoziationsstufe aus sterischen Gründen nicht mehr auftritt ^[4].

Bezüglich des Temperatureinflusses auf die Reaktion wurde festgestellt, daß ab 50 °C ein 100 %iger Umsatz bei den katalytisch aktiven Systemen in den üblichen Reaktionszeiten (1-2 h) erreicht wird. Doch auch bei niedrigeren Temperaturen läuft die Reaktion ab, und die Reaktionslösungen verfärben sich nach Zugabe des Katalysators. ^[59].

Normalerweise werden 100 bis 300 Äquivalente Alkin pro Palladium eingesetzt und quantitativ umgesetzt. Dieses Verhältnis läßt sich auf 750 : 1 erhöhen, und ein Umsatz von nahezu 100 % bleibt erhalten. Erst darüber hinaus reicht die Aktivität für einen quantitativen Umsatz nicht mehr aus ^[59].

Untersuchungen mit einigen am Arylring substituierten Phenylacetylenen haben gezeigt, daß p-substituierte sich im allgemeinen besser umsetzen lassen als o-substituierte Derivate. Eine Ausnahme bilden Fluor-Phenylacetylene, bei denen sich o- und p-Derivat in ähnlicher Weise umsetzen. Wenn der Substituent in o-Stellung raumerfüllend ist (z.B. o-Trimethylsilyl-phenylacetylen), dann wird bevorzugt das trans-1,4-Dimere gebildet ^[59].

Eine weitere Möglichkeit, die Oligomerisierung in beschränktem Maße zu beeinflussen, bietet die Wahl des Lösungsmittels. Hierzu wurde gefunden, daß in Butanon besonders aktive Katalysatorkomplexe vorliegen ^[60]. Genauere Untersuchungen zum Einfluß von als Lösungsmittel verwendeten Ketonen bestätigten, daß besonders Phenylketone deutlich höhere Umsätze als andere Lösungsmittel

erbringen, und zwar für beide Ligand-Assoziationsstufen. Die Einbeziehung von Lösungsmittelmolekülen mit Ligandfunktion in den katalytisch aktiven Komplex wird als Begründung für diesen Effekt diskutiert.

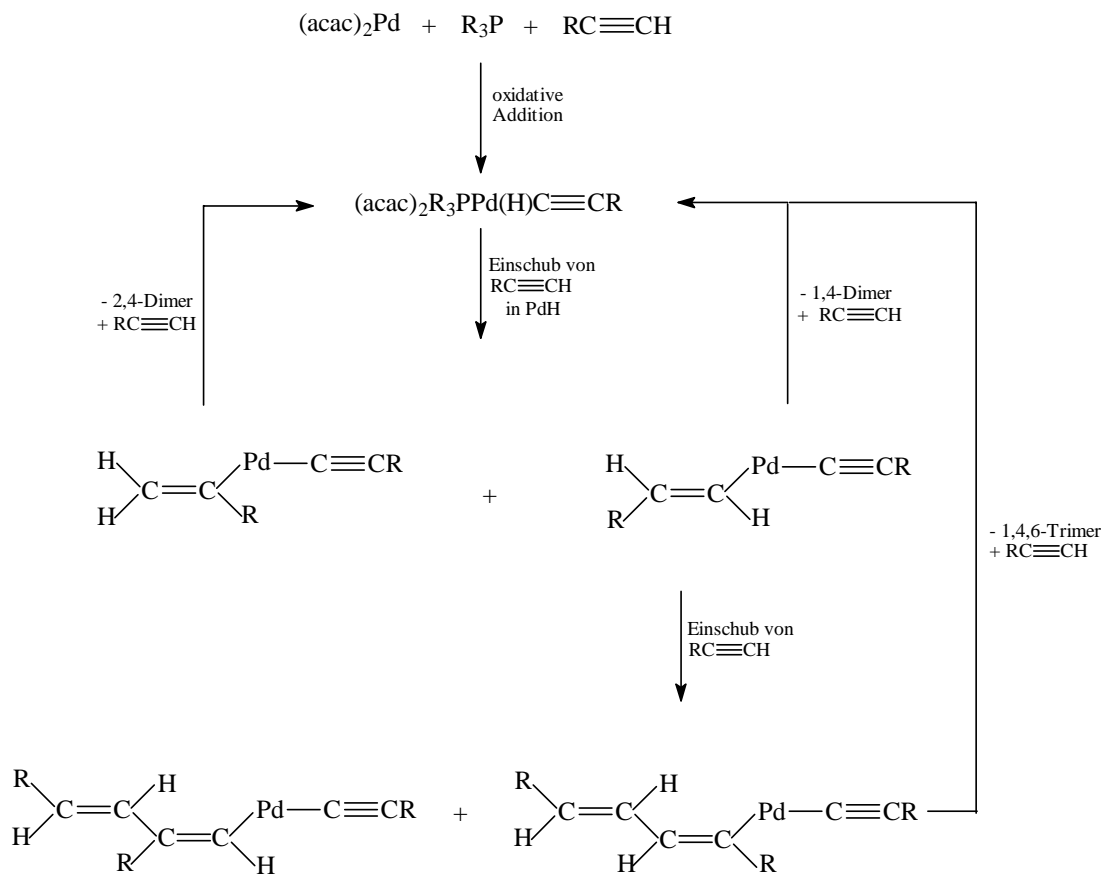
Es ist dabei auch gelungen, die etwas unterschiedlichen Reaktivitäten von erster und zweiter Assoziationsstufe des P-Liganden deutlicher zu unterscheiden. Auch in Dipropylether sind beide Assoziationsstufen aktiv, wenn auch mit etwas schlechteren Umsätzen. Für Essigsäureethylester wird gefunden, daß die erste Stufe aktiver ist als die zweite. Abschließend zeigen die Untersuchungen für Toluol als vergleichsweise unpolares Lösungsmittel, welches in der Regel eingesetzt wird, bei hohen Umsätzen keine Abgrenzung beider Assoziationsstufen voneinander ^[58].

Eingehend wurde die Reaktion des Monomers 3-Methyl-hex-1-in-3-ol mit Palladium(II)-acetylacetonat und 31 verschiedenen Phosphorliganden als Katalysatorsysteme untersucht ^[61]. Hierbei ist ebenfalls das 2,4-Dimere neben einem linearen Trimeren, dem [1,4,6-Tris(1-hydroxybutyl)hexa-1,3-dien-5-in], Hauptprodukt. Für Kegelwinkel des Phosphorliganden, die kleiner als 170° sind, werden 3 Assoziationsstufen postuliert, wobei die dritte Stufe die Reaktion nicht mehr katalysiert. Beim Vorliegen der ersten Assoziationsstufe zeigte sich, daß bei zunehmendem Kegelwinkel des P-Liganden und raumerfüllenden Substituenten am Alkinol mehr 2,4-Dimeres gebildet wird. Mit der zweiten Stufe liegt ein aktiveres Katalysatorsystem vor; die sterische Beeinflussung der Produktselektivität durch den Liganden ist jedoch geringer. Weiterhin hat sich ergeben, daß π -Acceptorliganden und elektronegativere Substituenten (z. B. -Fluor) am Acetylacetonat-Anion des eingesetzten Palladiumkomplexes die Trimerisierung begünstigen.

Für die Bildung der Oligomeren werden zwei Mechanismen diskutiert, wobei prinzipiell ein Pd(0)/Pd(II)- und ein Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus denkbar sind. Es werden Beispiele in der Literatur zitiert, für die Palladium(0)-Verbindungen weniger aktiv sind als die des Palladium(II). Aus diesem und weiteren Gründen wird das Ablaufen der Reaktion über Pd(II)- und Pd(IV)-Zwischenstufen favorisiert ^[62]. Für die drei Hauptprodukte der Oligomerisierung des Methylhexinols werden 2 Reaktionswege vorgeschlagen (Abbildungen V und VI) ^[61]:

Im Zwischenkomplex nach der ersten oxidativen Addition eines Alkins an das Palladium(II)-acetylacetonat in Gegenwart eines Phosphans wird ein Pd(IV) mit der Koordinationszahl 6 postuliert. Dabei muß einer der Acetylacetonatliganden nur

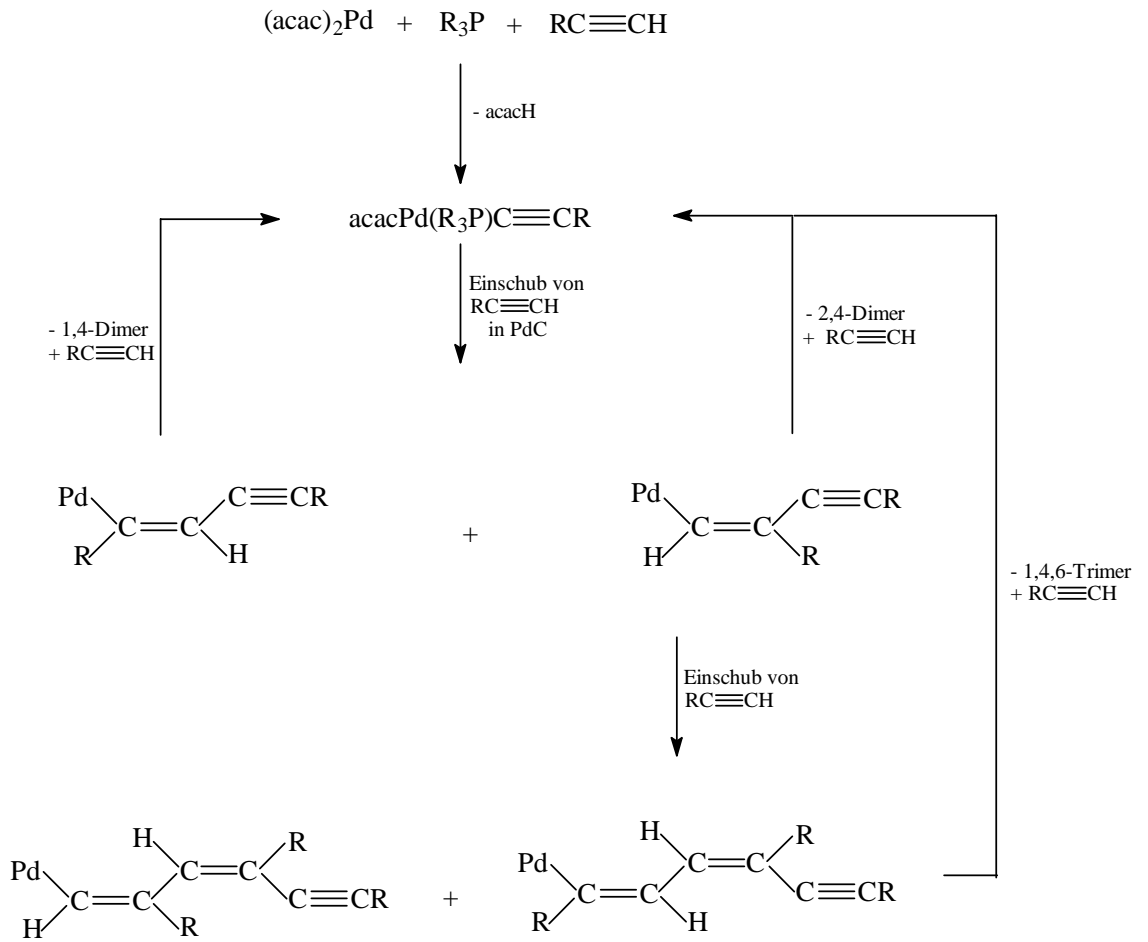
einzähnig gebunden vorliegen; es gibt auch Komplexe des Palladium(II) mit Acetylacetonat, in denen beide anionischen Chelatliganden einzähnig über den zentralen Kohlenstoff gebunden sind, so daß für diesen Zwischenkomplex auch die Koordinationszahl 5 vorliegen kann oder auch die Koordinationszahl 6 mit zwei Phosphanliganden.



1,4,6-Trimer = 1,4,6-trisubstituiertes Hexa-1,3-dien-5-in

Abbildung V: Bildung der Dimeren und des Trimeren aus Methylhexinol ([61], S. 162)

Für den Ablauf über Pd(II) sollte Acetylaceton abgegeben werden (siehe Abbildung VI), was auch an einem Beispiel einer derartigen Umsetzung nachgewiesen werden konnte ^[61].



1,4,6-Trimer = 1,4,6-trisubstituiertes Hexa-1,3-dien-5-in

Abbildung VI: Bildung der Dimeren und eines Trimeren aus Methylhexinol ([61], S. 162)

Für die Entstehung des 2,4-Dimeren mit Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphan als Katalysatorsystem ist auch in der Literatur ein Mechanismus angegeben worden (Abbildung VII) ^[62]:

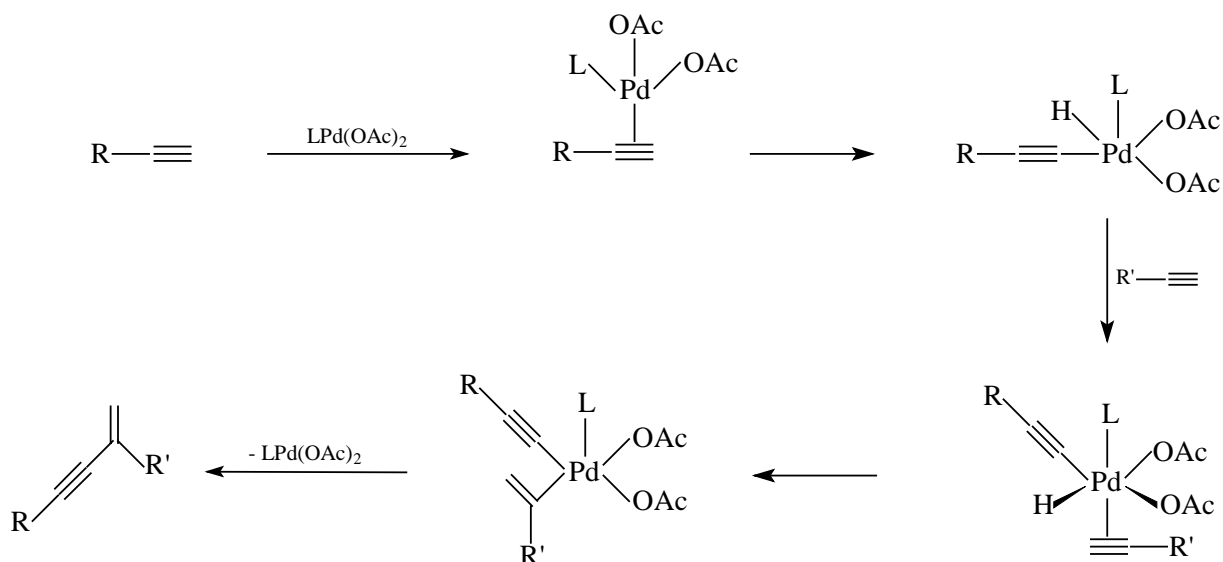
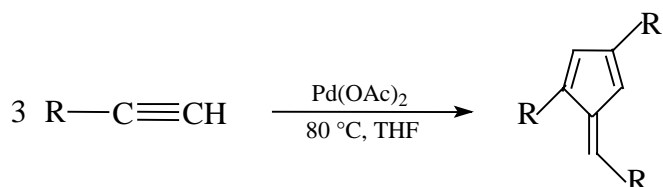


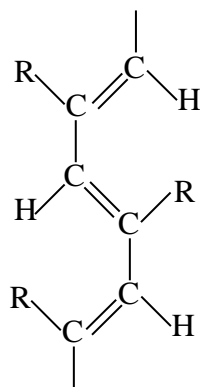
Abbildung VII: Bildung eines 2,4-Dimeren aus Alk-1-inen mit $Pd(CH_3COO)_2/PPh_3$ ([62], S. 3487)

Ungewöhnliche Trimere von Alkinen mit Palladium(II)-Verbindungen als Katalysator sind in Einzelfällen dargestellt worden, z. B. aus Hex-1-in^[4], *tert.*Butyl-acetylen^[63],^[64] und Cyclohexylacetylen^[65] Fulvenderivate, welche auch nach neuen Erkenntnissen nur aus aliphatischen Alk-1-inen herzustellen sind^[211].

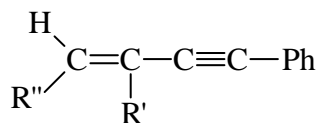


Die Entstehung von Benzolderivaten wird bei der Reaktion von Alkinen mit Palladiumverbindungen als Katalysator selten beobachtet. Als Beispiel sei hier die $Pd(0)/PPh_3$ -katalysierte Mischtrimerisierung von innenständigen Alkinen zu den entsprechend hexasubstituierten Benzolderivaten zitiert^[203].

Phenylacetylen lässt sich mit Palladium(II)-acetat auch zu höheren Oligomeren umsetzen^[59] und polymerisieren^[56]. Bei der Polymerisation, die ohne Lösungsmittel im Substrat ausgeführt wird, entsteht ein trans-cisoidales Poly-en^[56]:



Wird dem Phenylacetylen ein anderes Alkin als zweiter Reaktionspartner zugesetzt, so ergeben sich z. T. andere Reaktionswege. Mit einem innenständigen Alkin, das stärker elektronenziehende Gruppen trägt (z.B. einem Alkinsäureester), wird die Homodimerisierung des Phenylacetylens nahezu vollständig unterdrückt ^[66], und ein Mischdimeres ist das Hauptprodukt:



Für diese Reaktion wird ebenfalls ein Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklus favorisiert ^[67]

In der neueren Literatur werden auch für die Heck-Reaktion Pd(II)/Pd(IV)-Katalysezyklen vorgeschlagen ^{[185] - [188]}. Dem steht aber gegenüber, daß sich Palladium(II)-verbindungen mit Phosphanen spontan zu Palladium(0)-verbindungen umsetzen lassen, welche dann die katalytisch aktiven Komplexe bilden können. Diese Reduktion ist z. B. für Palladium(II)-acetylacetonat ^[189] und für Palladium(II)-acetat ^[190] beschrieben worden. Ein Pd(0)/Pd(II)-Mechanismus für die Heck-Reaktion mit reduzierend wirkenden Agentien (z. B. Phosphanen) kann deshalb nicht ausgeschlossen werden ^[191].

Es zeigte sich ferner, daß sich Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphan in Gegenwart von Wasserspuren spontan zu einer Pd(0)-Verbindung nach folgender Summgleichungen umsetzen ^[190]:



$[\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})]^-$ stabilisiert sich durch einen dritten Phosphanliganden.

Weitere Beispiele für die Annahme eines Pd(0)/Pd(II)-Mechanismus sind die Cycloisomerisierung von Eninen ^[192] und die Umsetzung von Eninen mit Alkinen ^[193].

Abschließend zu dieser Übersicht sollen Untersuchungen zum Verhalten der Phosphanliganden am Palladium-Zentralatom dargestellt werden, weil diese für mechanistische Betrachtungen durchaus relevant sein können. Am Beispiel des Palladium(II)-acetylacetonats wird die schrittweise Koordination durch Triphenylphosphanliganden beschrieben ^[68]. Dabei werden Pd-O-Bindungen gelöst und Pd-C- σ -Bindungen neu geknüpft, wobei der Chelatligand nur noch einzähnig gebunden wird. Bei höherer Ligandassoziation wird Acetylacetonat abgegeben, und es entstehen ionische Komplexe. (Abbildung VIII):

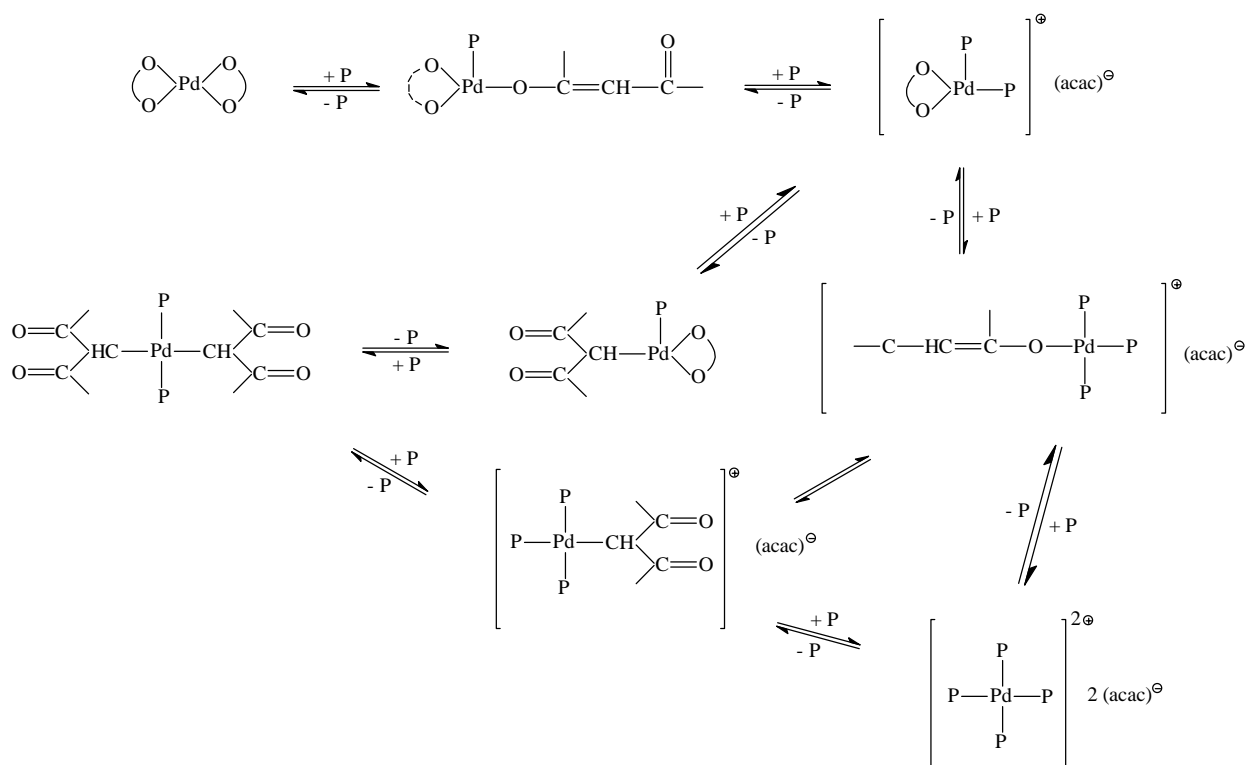


Abbildung VIII: Schrittweise Koordination von PPh₃ (= P) an das Pd(II)-Zentralatom ausgehend von Palladium(II)-acetylacetonat ([68], S. 1745)

Bei Ligandüberschuß erfolgt eine katalytische Oxidation des komplexierten Phosphans zum Phosphanoxid, wenn Sauerstoff zugegen ist. Für die Bildung des Oxids werden zwei Reaktionswege vorgeschlagen (Abbildung IX):

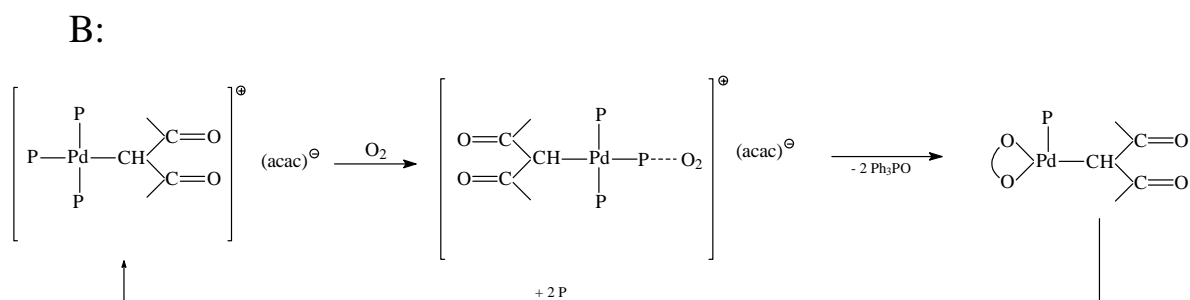
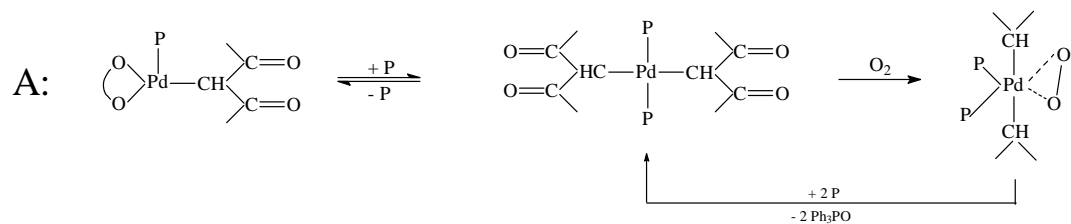
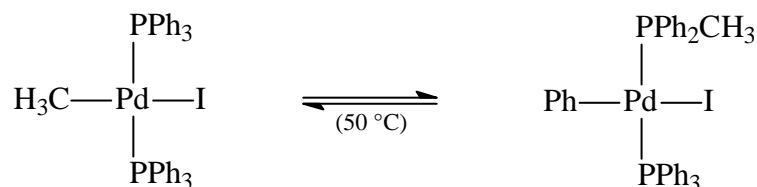


Abbildung IX: Katalytische Oxidation des Phosphans ($\text{PPh}_3 = \text{P}$), komplexiert an Pd(II)
 ([68], S. 1748)

Wenn ein Palladium-Phosphan-Komplex sowohl am Liganden als auch am Zentralatom selbst Alkyl- oder Arylgruppen trägt, dann können diese ausgetauscht werden^[69]:



Diese Austauschvorgänge können bei anderen Reaktionsabläufen als Nebenreaktion nicht ausgeschlossen werden.

Bei Temperaturen von über 80°C entstehen aus Phosphanen (Triphenylphosphan und Triarylphosphane, die in der p-Stellung substituiert sind) und Palladium(II)-acetat Produkte aus den Bestandteilen des Katalysatorsystems, und zwar Biaryle, Benzol bzw. der entsprechende Aromat aus dem p-substituierten Phosphan und auch Essigsäurephenylester^[57].

1.3 Zur Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme

Für jede metallorganisch initiierte Katalyse sind heute allgemeine Prinzipien ihres Ablaufs etabliert, und zwar 4 Schritte ^[70]:

- σ - oder π -Komplexierung
- oxidative Addition
- Einschub/Umlagerung
- reduktive Eliminierung

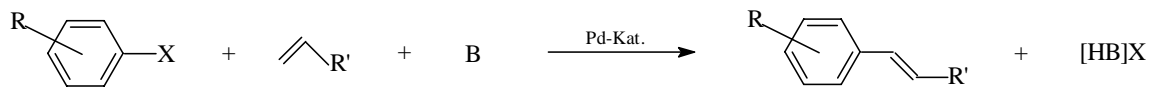
Es gibt bezogen auf den Katalysator heterogen und homogen geführte Prozesse, wobei technisch der Schwerpunkt auf den im allgemeinen vorteilhafter handhabbaren heterogenen Katalysen liegt. Beide Formen haben Vor- und Nachteile, die für die jeweilige Anwendung in Betracht gezogen werden müssen (Tabelle 6) ^[70]:

Tabelle 6: Vor- und Nachteile der heterogenen und homogenen Katalyse ^[70]

	Homogenkatalyse	Heterogenkatalyse
Aktivität (relativ zum Metall)	hoch	unterschiedlich
Selektivität	hoch	unterschiedlich
Reaktionsbedingungen	mild	aggressiv
Katalysatorstandzeit	unterschiedlich	groß
Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften	gering	hoch
Diffusionsprobleme	keine	möglich
Katalysatorrückführung	aufwendig und teuer	nicht notwendig
Variation der sterischen und elektronischen Katalysatoreigenschaften	möglich	nicht möglich
mechanistisches Verständnis	unter allen Bedingungen gegeben	außer für Modellsysteme eher nicht möglich

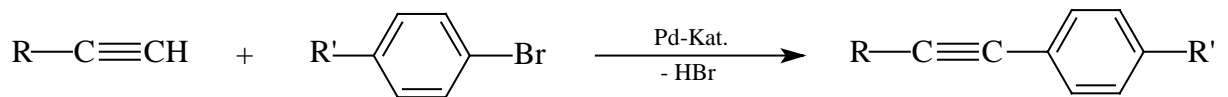
Die Homogenkatalyse, welche auch die Basis für diese Arbeit bildet, ist für stereoselektive Synthesen von besonderer Bedeutung, z. B. zur Herstellung chiraler Pharmaka. Für diese wurde 1994 weltweit ein Marktvolumen von 45,2 Mrd. US\$ geschätzt. Man erwartet für die Jahrtausendwende, daß 80 % aller chiralen Arzneimittel optisch rein hergestellt werden können ^[70].

Palladium(II)-Verbindungen mit Phosphanen werden als Katalysatorsysteme technisch bei der Kupplung von Arylhalogeniden mit Vinylverbindungen (Heck-Reaktion) verwendet ^[71]:



X = Br, I; Pd-Kat: Pd(CH₃COO)₂/n P(aryl)₃; B = Base: N(C₂H₅)₃, K₂CO₃ oder CH₃COONa; R, R' = -H, -alkyl, -aryl, -COOR, -CN

Nach neueren Ergebnissen eignen sich Phosphapalladacyclen für die Heck-Reaktion sogar noch besser als „herkömmliche“ Palladium-Phosphan-Kombinationen. Diese Heterocyclen zeigen eine verbesserte Aktivität und Stabilität (auch gegenüber Luft); die sonstigen Eigenschaften sind vergleichbar ^{[70], [72], [73]}. Mit endständigen Alkinen gelingt eine analoge Kupplungsreaktion ^[73]:



Für diese Reaktion wird mit den verbesserten Komplexen der folgende Pd(II)/Pd(IV)-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (Abbildung X, vgl. auch [62] und [67]):

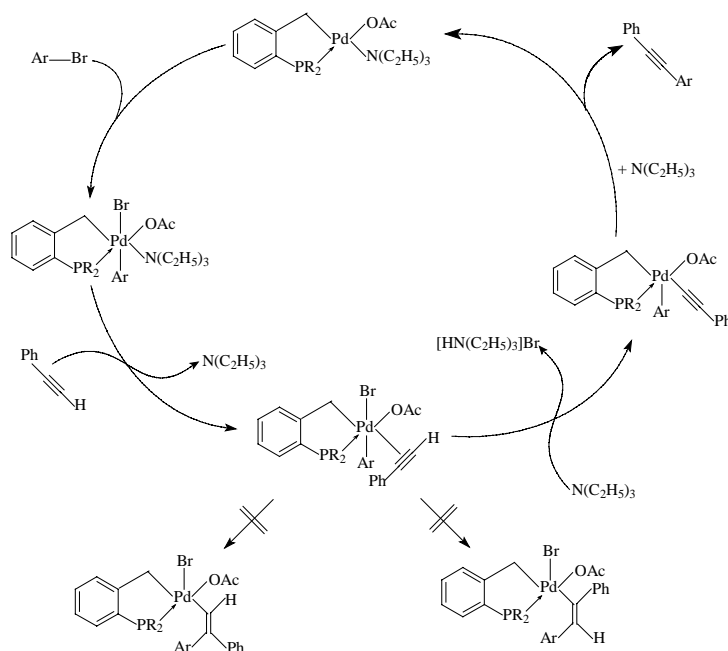


Abbildung X: Mechanismus für die Heck-Reaktion mit Phosphapalladacyclen ([73], S. 54)

Entscheidend ist dabei, daß auf der Stufe des η -Alkin-Komplexes keine Einschubreaktion stattfindet, sondern eine oxidative Addition. Das Bromid muß abgegeben werden, wodurch sich auch die Elektrophilie des Pd(IV) erhöht.

Pd(0)-Zwischenstufen werden aber bei der Heck-Reaktion nicht ausgeschlossen ^[82] und z. T. sogar als wahrscheinlicher angesehen ^[191]. Als Beispiel für eine Heck-Reaktion, die mit einem Palladium(0)-komplex startet, sei der folgende Mechanismus zitiert ^[208]:

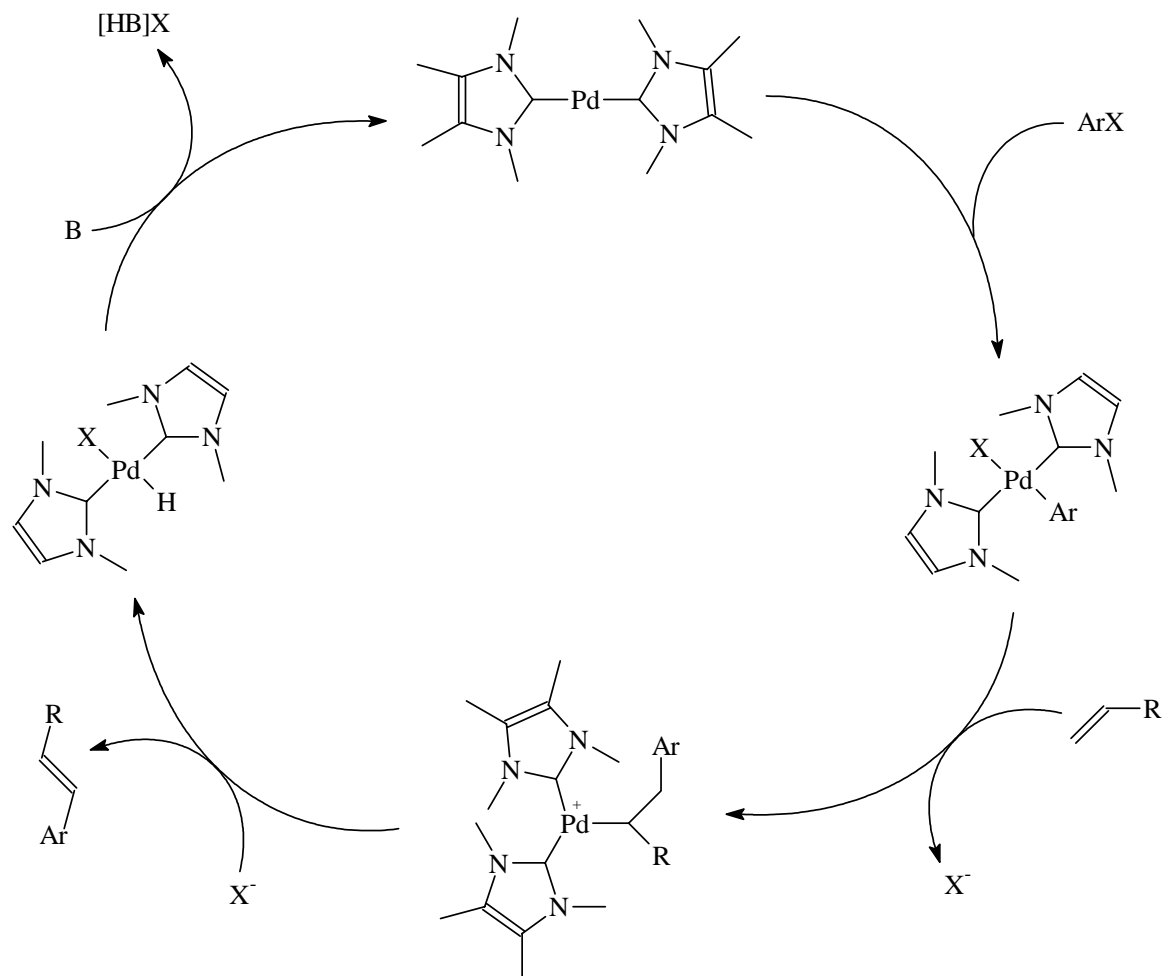


Abbildung XI: Mechanismus der Heck-Reaktion über einen Pd(0)/Pd(II)-Katalysecyclus ^[208]

Problematisch bei den Palladium-Phosphan-Katalysatoren ist das Auftreten eines Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsbruchs im Liganden ab 120 °C Reaktionstemperatur, denn die Prozesse werden im allgemeinen bei 140 °C geführt ^[71]. Dieses Problem wird durch Verwendung der cyclischen Katalysatoren vermieden. Weiterhin beobachtet man Wanderungen und Austauschreaktionen von Arylgruppen des Liganden und

denen des Arylhalogenids, was auf einen Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsbruch zurückgeführt wird (Abbildung XII):

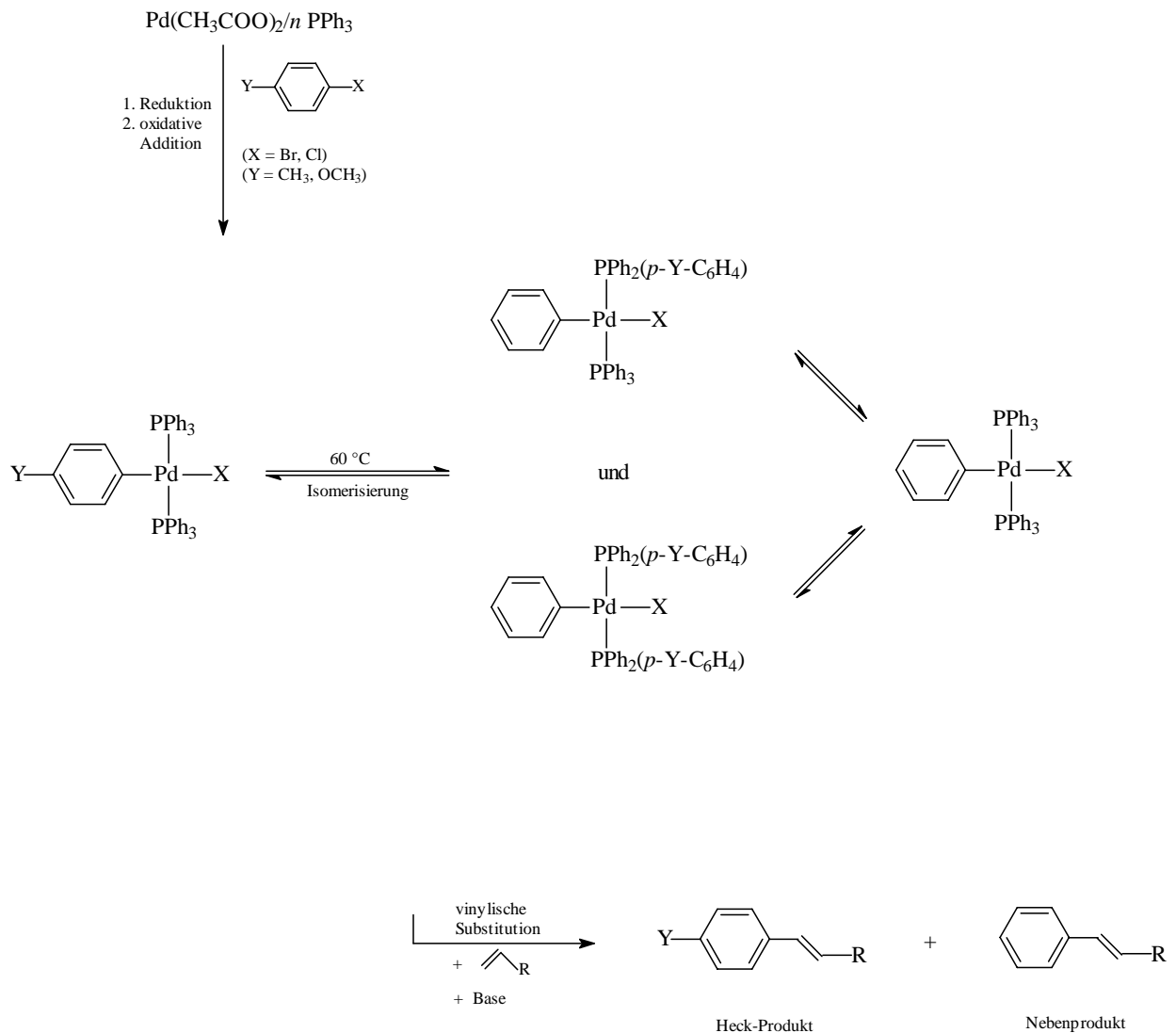


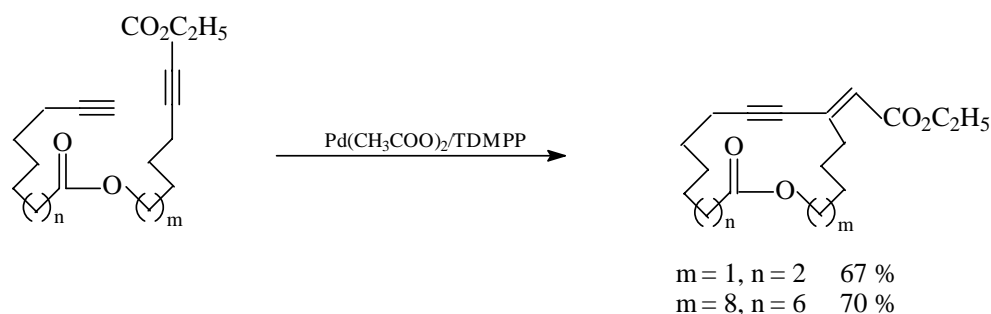
Abbildung XII: Austausch von Arylgruppen bei der Heck-Reaktion ([71], S. 137)

Im angegebenen Beispiel ($\text{R} = -\text{COOC}_4\text{H}_9$) entsteht neben dem p-substituierten auch der unsubstituierte Zimtsäureester als Nebenprodukt, dessen Arylgruppe aus dem Triphenylphosphan stammt.

In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten (vgl. z.B. [58]) findet man auch hier, daß überschüssiger Ligand (konkret: $\text{PR}_3 : \text{Pd} = 6 : 1$) die Reaktion ganz oder teilweise unterdrückt^[71]. Als optimales PR_3/Pd -Verhältnis hat sich in unpolaren Lösungsmitteln (Octan und Toluol) das Verhältnis 2 : 1 erwiesen^[194].

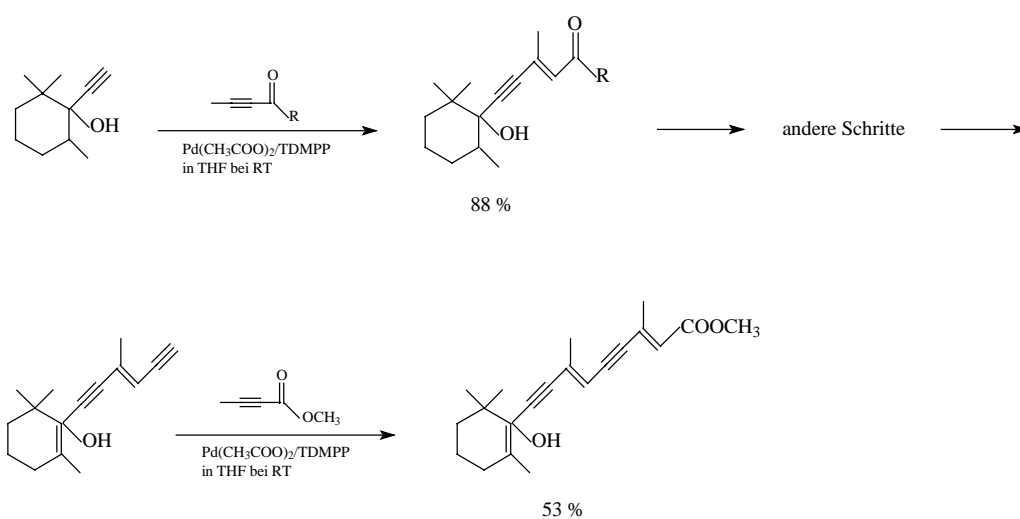
Abschließend soll erwähnt werden, daß sich für die Reaktion nur Iod- und vereinzelt Bromaromaten als Edukte eignen. Mit Chlor als Substituenten reagieren sie überhaupt nicht oder in schlechten Ausbeuten. Kürzlich wurden jedoch Katalysatorsysteme gefunden, die Brom- und Chloraromaten gut umsetzen können. PdX_2 (mit $\text{X} = -\text{Cl}$ oder $-\text{OOCCH}_3$) mit Phosphoniumsalzen und einer Base ^[74] sowie $\text{P}(t\text{Bu})_3$ ^[195] oder Ferrocenyl-Phosphane ^[196] als Liganden eignen sich zur Umsetzung wesentlich billigerer chlorierter Aromaten; für bromierte Arene bieten sich ebenfalls die Ferrocen-Phosphane ^[196] oder N,N-Dimethyl-glycin ^[197] als Liganden an.

Dimerisierungsreaktionen von Alkinen können auch zur Synthese großer Ringsysteme herangezogen werden, zitiert sei die Herstellung von Macrocyclen aus Diinen ^[75]:



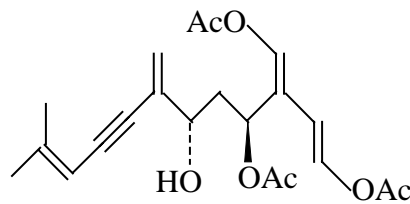
TDMPP = Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphan

Ein Beispiel mit „Alkindimerisierungen“ aus der Gruppe biochemischer Stoffe stellt die Synthese des Methyl-7,8,11,12-tetrahydroretinoats aus der Stoffgruppe der Retinoide dar ^[67]:



TDMPP = Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphan

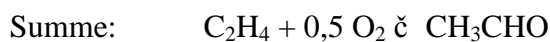
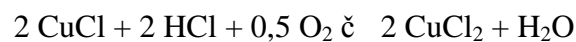
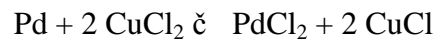
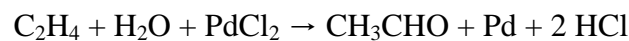
Weiterhin soll die Herstellungsmöglichkeit für das Dienin 7,7-C-Didehydro-6-hydroxy-6,7-dihydro-caulerpentin ^[76] zitiert werden:



Diese Substanz ist das komplexeste und zytotoxischste Beispiel einer Klasse von stark ungesättigten Sesquiterpenen, die aus dem Seetang *Caulerpa taxifolia* nur in sehr geringen Mengen gewonnen wurden.

Mit Hilfe von Dimerisierungsreaktionen werden wohl auch in Zukunft noch weitere interessante Stoffe hergestellt werden können.

Abschließend sei noch das Wacker-Verfahren, d. h. die Herstellung von Acetaldehyd aus Ethen und Sauerstoff erwähnt. Dieser Prozeß wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben ^[198]:



Diese Gleichungen zeigen, daß die Reaktion über einen Pd(0)/Pd(II)-Mechanismus abläuft. Weiteres zur Wacker-Reaktion wird in den angeführten Literaturstellen beschrieben ^{[78], [79], [198] - [200]}.

Die in diesem Kapitel erörterten Beispiele sind nur ein Teil der Reaktionen, die mit Palladiumverbindungen katalysiert werden können. Weitere finden sich in entsprechenden Übersichten (z. B. [77], [78] S. 269-280 und S. 374-411, [79] - [81], [192], [201], [202]).

2 Zielstellung der Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von katalysierten Alkindimerisierungen. Als Katalysator dient Palladium(II)-acetat, welches mit verschiedenen Phosphanen variiert wird.

Ausgehend von vorherigen Untersuchungen des Arbeitskreises sind zunächst einige Ligandsteuerungskarten anzufertigen, um die Katalysatorkomposition für geeignete Ansätze zu finden.

Einen breiten Raum sollen Versuche zu einer „kinetischen“ Untersuchung der Homodimerisierung endständiger Alkine einnehmen, wozu die Verfolgung der katalytischen Reaktionen mit Zeit-Umsatz-Kurven dient. Dazu werden Phenylacetylen und am Phenylring substituierte Derivate als Substrat eingesetzt. Für ein geeignetes Verhältnis Monomer : Palladium : Ligand und für festgelegte Temperaturen werden Proben angesetzt, deren Zusammensetzung in gewählten Zeitabständen gaschromatografisch bestimmt wird. Anhand der erhaltenen Daten sollen reaktionsenergetische Größen ermittelt werden, wie sie aus kinetischen Messungen zugänglich sind. Mit Hilfe dieser Werte sind die ausgewählten Kombinationen aus Monomer, Katalysator und Ligand miteinander zu vergleichen und Rückschlüsse zum Reaktionsablauf im Vergleich mit Literaturdaten zu ziehen.

Gleichartige Untersuchungen sind an Systemen vorzunehmen, welche zwei Alkinmonomere enthalten, und zwar ein endständiges und Butinsäureethylester als innenständiges Alkin. Damit sollen andere Untersuchungen des Arbeitskreises, die sich hauptsächlich mit den Ligandeeinflüssen auf Mischdimerisierungen zweier Alkine befassen, ergänzt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Ausgangsstoffe

Für die Reaktionen wurden alle Phosphane, einige Alkine sowie Palladium(II)-acetat als Katalysator gekauft. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, das über einem Natrium-Benzophenon-Gemisch abdestilliert, entgast und bis zur Verwendung unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt wurde.

Einige Alkinmonomere wurden dargestellt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick. Die nicht erwähnten Monomere sind gekauft worden.

Tabelle 7: Herstellung der verwendeten Acetylene

Monomer	Darstellungsmethode	Daten (Literaturwerte in Klammern)	Ausbeute
4-Methyl-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,42 u. 7,14 ppm (4 H, 2 d, J = 8,2 Hz, arom. H); 3,05 ppm (1 H, s, ≡CH); 2,37 ppm (3 H, s, -CH ₃), (Lit. [95]: 7,40 u. 7,10 ppm, J = 8 Hz; 3,02 ppm; 2,34 ppm)	25 % d. Th.; 93,8 % d. Lit. [59]
2-Methyl-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,56 - 7,12 ppm (4 H, m, arom. H); 3,30 ppm (1 H, s, ≡CH); 2,49 ppm (3 H, s, -CH ₃), (Lit. [95]: 7,50 - 7,00 ppm; 3,19 ppm; 2,37 ppm)	30 % d. Th.; 112 % d. Lit. [59]
4-Methoxy-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,42 u. 6,83 ppm (4 H, 2 d, J = 8,8 Hz, arom. H); 3,78 ppm (3 H, s, OCH ₃); 3,00 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [95]: 7,40 u. 6,80 ppm, J = 8 Hz; 3,73 ppm; 2,91 ppm)	40,8 % d. Th.; 107 % d. Lit. [59]
2-Methoxy-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,50 - 6,84 ppm (4 H, m, arom. H); 3,86 ppm (3 H, s, OCH ₃); 3,29 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [96]: 7,6 - 6,8 ppm; 3,9 ppm; 3,3 ppm)	41,7 % d. Th.; 104,2 % d. Lit. [59]
4-Fluor-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,51 - 6,89 ppm (4 H, arom. H); 3,02 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [97]: 7,39 - 6,93 ppm; 3,00 ppm)	38,3% d. Th.; 95,8 % d. Lit. [59]
2-Fluor-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,54 - 6,97 ppm (4 H, m, arom. H); 3,28 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [97]: 7,53 - 6,88 ppm; 3,27 ppm)	38,3% d. Th.; 110 % d. Lit. [59]
4-Chlor-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,40 - 7,24 ppm (4 H, arom. H); 3,10 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [95]: 7,38 u. 7,25 ppm; 3,06 ppm)	65 % d. Th.
2-Chlor-phenylacetylen	A	¹ H-NMR: 7,61 - 6,96 ppm (4 H, m, arom. H); 3,36 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [98]: 7,6 - 6,9 ppm; 3,1 ppm)	65 % d. Th.
4-Nitro-phenylacetylen	B	mp. 145 °C; (Lit. [86]: mp. 148 - 149 °C); ¹ H-NMR: 8,18 u. 7,61 ppm (4 H, 2 d, arom. H, J = 9,0 Hz); 3,33 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [99]: 7,85 ppm als Mitte 2 d; 3,30 ppm)	95 % d. Th. bezogen auf eingesetzte Zimtsäure

2-Nitro-phenylacetylen	B	mp. 83 °C; (Lit. [87]: mp. 81 - 82 °C); ¹ H-NMR: 8,08 - 7,45 ppm (4 H, m, arom. H); 3,49 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [103]: 3,37 ppm für ≡CH, keine weiteren Angaben)	93 % d. Th. bezogen auf eingesetzte Zimtsäure
3,3-Diphenyl-prop-1-in	C	mp. 48 - 50 °C; (Lit. [94]: mp. 49 - 50 °C); ¹ H-NMR: 7,44 - 7,27 ppm (10 H, m, arom. H); 5,05 ppm (1 H, d, aliph. H, J = 2,4 Hz); 2,52 ppm (1 H, d, ≡CH, J = 2,6 Hz); (Lit. [100]: 7,40 - 7,23 ppm; 5,01 ppm, J = 2,4 Hz; 2,49 ppm, J = 2,6 Hz)	32 % d. Th.
3,3,3-Triphenyl-prop-1-in	C	mp. 80 °C; (Lit. [88]: mp. 83 °C); ¹ H-NMR: 7,28 ppm (15 H, m, arom. H); 2,70 ppm (1 H, s, ≡CH); (Lit. [101]: 7,30 ppm; 2,60 ppm)	34 % d. Th.; 97,1 % d. Lit. [88]
Phenylacetylen-d ₁	D	Verhältnis $\frac{1H_{\text{arom.}}}{1H_{\text{Acetylen}}} = \frac{34}{0,5}$	99 % D-Einbau
Hex-1-in-d ₁	D	kein Peak bei 1,9 ppm (Lit. [102]: 1,9 ppm für 1 H, s, ≡CH)	100 % D-Einbau
2-Methyl-phenylacetylen-d ₁	D	kein Peak bei 3,30 ppm	100 % D-Einbau

- Darstellungsmethode A

Nach dieser Methode wurden die Methyl-, Methoxy-, Fluor- und Chlorphenylacetylene dargestellt. Hierbei reagiert das vorher hergestellte Triphenyl-brommethylphosphoniumbromid mit dem entsprechend substituierten Benzaldehyd intermediär zu einem Wittig-Produkt, das sofort durch einen Basenüberschuß zum entsprechenden Alkin umgesetzt wird (Abbildung XIII).

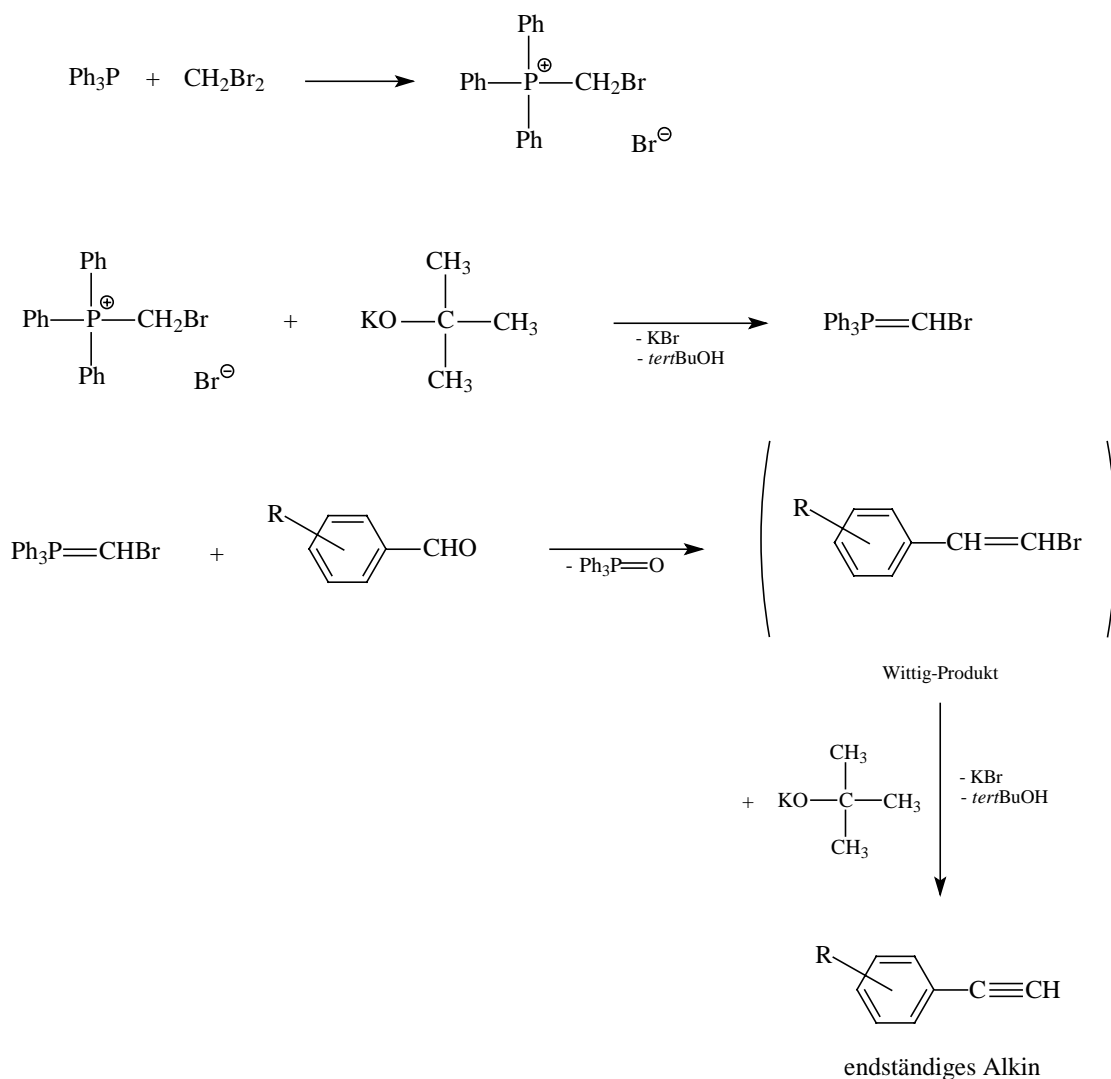


Abbildung XIII: Alkindarstellung nach Methode A

Zur Herstellung des Phosphoniumsalzes^{[83], [59]} werden 0,456 mol (120 g) Triphenylphosphan und 0,92 mol (178,4 g) Methylenbromid (doppelter Literaturansatz) in 1 l über Natrium und Benzophenon abdestilliertem Toluol 24 Stunden unter Rückfluß (mit Trockenrohr) erhitzt. Danach wird die Lösung im Eisbad abgekühlt und die weißen Kristalle abfiltriert. Das Filtrat wird erneut 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt und danach ein weiterer Teil Produkt erhalten, der wie beschrieben abgetrennt wird. Die vereinigten Salzrückstände werden ca. 2 Tage an der Luft getrocknet. Das Produkt ist häufig nicht ganz rein, was die nachfolgende Stufe aber nicht beeinträchtigt.

Falls einer der Ausgangsstoffe stärker verunreinigt ist, kann sich nach ca. 4 Stunden ein braunes Öl abscheiden. In einem solchen Falle wird die überstehende Lösung abdekantiert und danach weiter refluxiert. Man erhält nun das Phosphoniumsalz in geringerer Ausbeute. In der Regel sind die gekauften Chemikalien aber ausreichend rein, so daß diese Störung vermieden wird.

Ausbeute: 108 g (0,246 mol) Phosphoniumsalz, das sind 54 % der Theorie und 72 % der Literatúrausbeute ^[83]

Eigenschaften: weißer Feststoff, mp. 232-235 °C

Das betreffende Phenylacetylen selbst stellt man aus dem Phosphoniumsalz, dem entsprechend substituierten Benzaldehyd und Kalium-tert.butanolat her ^{[84], [59]}. 52,8 g (0,12 mol) Triphenyl-brommethyl-phosphoniumbromid (dreifacher Ansatz nach [59]) werden in einen 500-ml-Dreihalskolben gegeben, der mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter mit Druckausgleich, einem Blasenähler und einem Gaseinleitungsrohr ausgestattet ist. Danach gibt man ca. 150 ml trockenes THF (über Kalium und Benzophenon abdestilliert) dazu, schlämmt das Salz darin auf und hält das Gemisch unter Argon. Der Kolben wird nun in einem Aceton-Trockeneis-Bad auf -78 °C abgekühlt. Wenn die Temperatur erreicht ist, wird ein Überschuß der Base, d.h. 30,6 g (0,27 mol) Kalium-tert.butanolat, zugesetzt, wobei eine intensive Gelbfärbung, welche vom gebildeten Phosphorylid herrührt, auftritt. Innerhalb der nächsten 10 min werden über den Tropftrichter 0,12 mol in 30 ml trockenem THF gelöster Aldehyd zugetropft. Hierbei verändert sich die Farbe nach braun oder rot. Weitere 30 min rührt man noch bei -78 °C, dann 90 min bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung gießt man das Gemisch in einen Scheidetrichter mit ca. 150 ml 1 M H₂SO₄ (empfehlenswert gegenüber dem in [59] verwendeten Wasser) und extrahiert anschließend die wäßrige Phase mit Pentan/Diethylether (1 : 1). Die vereinigten organischen Phasen werden danach mit 1 M H₂SO₄ gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden anschließend mit dem Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhält das Produkt durch Vakuumdestillation. Hierbei müssen die fluorsubstituierten Phenylacetylene wegen ihrer hohen Flüchtigkeit in einer Kühlfalle, die in flüssigen Stickstoff taucht, aufgefangen werden.

- Darstellungsmethode B

Zur Darstellung der Nitrophenylacetylene geht man von der entsprechenden Nitrozimtsäure aus, die käuflich erhältlich ist. Sie wird bromiert, anschließend mit einer Base HBr entzogen und decarboxyliert:

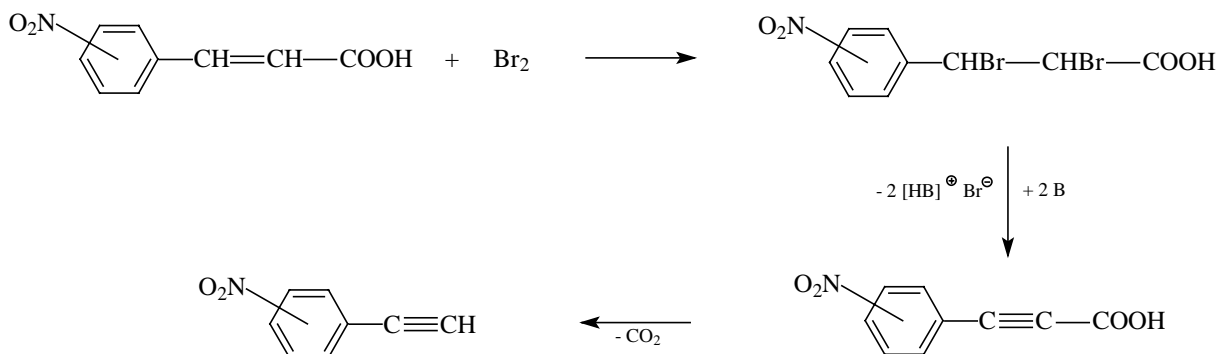


Abbildung XIV: Alkindarstellung nach Methode B

Dieses Schema gilt prinzipiell für die Darstellung beider Verbindungen, wenn auch die eigentliche Herstellungsvorschrift davon etwas abweicht.

4-Nitro-phenylacetylen ^{[85], [86]}:

4-Nitro-zimtsäure wird in Eisessig aufgeschlämmt, mit Brom versetzt und mehrere Stunden auf 100 °C erwärmt. Die Lösung mit der entsprechenden Nitrophenyl-dibrompropionsäure wird mit einem Überschuß an 30 %iger wäßriger Natriumacetatlösung versetzt und 4 - 6 Stunden refluxiert. Das 4-Nitro- ω -brom-styrol wird vom Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Dabei fallen weiß-gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert und weiterverarbeitet werden. Dazu wird eine Lösung von 20 g (0,5 mol) NaOH in 250 ml 95 %igem Ethanol hergestellt, 11,5 g (0,0505 mol) des Styrols zugegeben und 25 min stengelassen. Danach gibt man zur Neutralisation des Basenüberschusses 26 ml Eisessig zu und engt das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer ein bis ein breiiger Rückstand übrigbleibt. Zu diesem wird kaltes Wasser gegeben, um die anorganischen Salze zu lösen, danach das organische Material abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

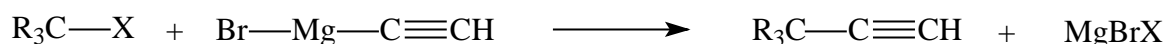
2-Nitro-phenylacetylen ^[87]:

2-Nitro-zimtsäure wird mit flüssigem Brom versetzt und das Gemisch in Dunkelheit 24 Stunden stengelassen. Danach behandelt man das Dibromid mit überschüssiger Natronlauge und läßt es einige Zeit stehen. Durch Hinzufügen von Säure scheidet sich die

Propiolsäure in Form von weißen Kristallen ab und kann zur weiteren Verarbeitung abgetrennt werden. Die Säure wird zur Decarboxylierung mehrere Stunden in Wasser zum Rückfluß erhitzt und das Produkt durch Wasserdampfdestillation vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Das entstandene Acetylen kann aus heißem Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden.

- Darstellungsmethode C

Mit dieser Methode werden das 3,3-Diphenyl- und das 3,3,3-Triphenylprop-1-in dargestellt. Das Verfahren war nicht für das erstere beschrieben; es stellte sich aber heraus, daß es dafür auch geeignet ist. Aus Ethynylmagnesiumbromid und dem entsprechenden Organylhalogenid wird das Acetylen dargestellt ^[88]:



X = Br, Cl

Die benötigte Grignard-Verbindung ist in 0,5 M THF-Lösung käuflich erhältlich.

0,025 mol Diphenyl- bzw. Triphenylhalogenmethan wird in trockenem (Kalium/Benzophenon) und entgastem THF unter Argon in einem Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Heizpilz ausgestattet ist, gelöst. Dazu wird der doppelte Überschuß an in THF gelöstem Ethynylmagnesiumbromid (100 ml 0,5 M Lösung) gegeben ([88] nimmt 50 % Überschuß). Nach mehrstündigem Rückfluß wird vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und diese über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit dem Rotationsverdampfer bleibt ein Öl übrig. Durch Zugabe von n-Hexan zu diesem Öl bildet sich ein Niederschlag, der 24 h in den Kühlschrank gestellt wird. Danach wird der Niederschlag aus n-Hexan umkristallisiert. Eine weitere Reinigung kann über eine Flash-Kieselgelsäule mit Methylenechlorid als Laufmittel erfolgen.

- Darstellungsmethode D

Mit Hilfe dieser Methode werden alle am aciden H deuterierten Acetylene dargestellt.

Hierzu werden die entsprechenden Acetylene unter Argon oder Stickstoff in einem Kolben mit schwerem Wasser versetzt, eine sehr geringe Menge NaOH zugesetzt und 24 h gerührt ^[89]. Danach trennt man noch unter Schutzgas beide Phasen und trocknet die organische mit einem geeigneten Molekularsieb. Der Deuterierungsgrad wird durch den

Vergleich der ($\equiv\text{CH}$)-Resonanz vom undeuterten und deuterten Acetylen ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt.

Die Autoren deuterieren mit dieser Methode drei verschiedene Alkine, und sie erreichen Deuterierungsgrade bis zu 80 % mit 53 mg (1,33 mmol) NaOH und 77 g (3,85 mol) 99 %igem D_2O für 0,041 mol Alkin bei siebenstündigem Rühren^[89]. Es ist möglich, durch längeres Rühren (24 h und mehr) für jedes der von uns deuterten Alkine mehr als 99 % Deuterierungsgrad zu erreichen. Dabei kann die Reaktion sogar ökonomischer geführt werden, weil erstens weniger D_2O für die gleiche Menge Alkin verwendet werden kann und zweitens der Einsatz von weniger hochwertigem D_2O (ca. 90 %ig) möglich ist. Eine diesbezügliche Optimierung des Verfahrens erfolgte jedoch nicht.

3.2 Vorbereitung und Ausführung der katalytischen Experimente

3.2.1 Ansätze für die Steuerungskarten

Die einzelnen Proben wurden wie folgt angesetzt: 10 mg (0,0444 mmol) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 13,32 mmol Monomer und die entsprechende Menge an Ligand sind in 10 ml toluolischer Lösung enthalten. 100 mg Durol oder Mesitylen dienen als interner Standard für die gaschromatografischen Bestimmungen. Das Toluol war vorher mit Natrium und Benzophenon destilliert und nach dem Entgasen unter Argon aufbewahrt worden. Als Reaktionsgefäße dienten luftdicht verschließbare Reagenzgläser mit einem Volumen von ca. 20 ml. Diese wurden mit der Reaktionslösung in ein konstant beheizbares Ölbad getaucht.

Nach Ablauf der Reaktion wurden Proben direkt in den Gaschromatografen zur Vermessung eingespritzt.

3.2.2 Ansätze für die kinetischen Messungen

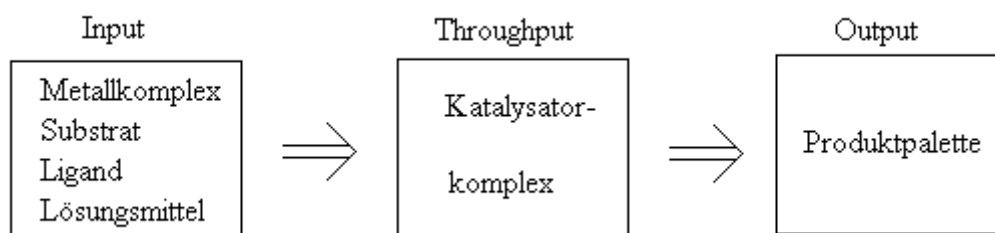
Hierbei wurde pro Meßreihe ein Reaktionsgefäß mit dem entsprechenden Verhältnis Monomer : Palladium : Ligand (300 : 1 : 0,5) ausgehend von 5 mg $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit 100 mg Durol oder Mesitylen als internem Standard wie in 3.2.1 beschrieben angesetzt (d.h. 5 ml Gesamtvolumen) und in das Ölbad, das auf die vorgesehene Temperatur eingestellt worden war, gegeben. Zu den festgelegten Zeiten wurde mit einer Fortunapipette eine kleine Probe dem Reaktionsgefäß entnommen und wenn möglich sofort gaschromatografisch vermessen. War das nicht der Fall, dann wurden die Proben sofort nach ihrer Entnahme in den Tiefkühlschrank gestellt, um eine Weiterreaktion zu unterbinden.

Für die Mischdimerisierungen sind die Ansätze wie folgt gewählt worden: Monomer1 : Monomer 2 : Katalysator : Ligand = 150 : 150 : 1 : 0,5. Die Monomerstoffmenge bleibt somit vergleichbar.

3.3 Gaschromatografische Messungen

Bei metallkatalysierten Reaktionen ist die Erfassung und Isolierung von Zwischenstufen des aktiven Katalysatorsystems im allgemeinen nur sehr eingeschränkt möglich.

Aus diesem Grunde wurde eine Methode entwickelt, die das Gesamtsystem betrachtet [4], [90] - [92]. Hierbei werden die Eigenschaften und Mengen aller eingesetzten Komponenten (Substrat, Ligand, Lösungsmittel, Katalysator) als Input definiert. Als Output werden alle neu entstandenen Produkte und alle übriggebliebenen Ausgangsstoffe bezeichnet. Der Throughput ist die Verteilung des zugesetzten als Katalysator wirkenden Metalls auf alle in der Lösung vorhandenen Metallkomplexe mit ihren Eigenschaften, Mengen und Gleichgewichten.



Durch gezielte Veränderungen des Inputs können sich meßbare Veränderungen des Outputs ergeben und damit Rückschlüsse auf katalytische Reaktionsschritte und Zwischenstufen möglich sein.

Bei der angewandten Methode der diskontinuierlichen „Titration“ des Metalls mit dem Liganden wird die Ligandkonzentration (hier Phosphane) über einen größeren Bereich stufenweise variiert, wobei das Molverhältnis Substrat : Katalysatormetall konstant gehalten wird. Die Bestimmung der gebildeten oder noch vorhandenen Edukte und Produkte erfolgt nach dem Start der Umsetzungen in einer zeitlichen Folge bzw. nach Reaktionsende gaschromatografisch durch Direkteinspritzung der Reaktionslösung. Die gewonnenen Daten werden mit einem Integrator ausgewertet und grafisch in einem halblogarithmischen Diagramm in Form einer sogenannten „Ligand-Konzentrations-Steuerungskarte“ dargestellt. Hierzu werden auf der Abszisse die logarithmierten Werte des Ligand-Katalysator-Verhältnisses und auf der Ordinate die zugehörige prozentuale Produktverteilung eingetragen. Da bis auf die

Ligandkonzentration alle Parameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Molverhältnis Substrat : Katalysator konstant gehalten werden, kann nur der Ligand über seine Komplexbildung mit dem Metall steuernd auf die Produktverteilung wirken. Andere Bestandteile des Inputs können bei Konstanzhaltung der übrigen Parameter ebenfalls variiert werden.

Mit der Ligandvariation ist der Assoziationsgrad des Liganden am Ligand-Metall-Komplex beeinflussbar und somit auch die Produktpalette; denn man geht davon aus, daß verschiedene Ligandassoziationsstufen zu einer unterschiedlichen Produktpalette führen. So kann sich bei Auftragung der Produktzusammensetzung gegen die Ligandkonzentration ein ähnliches Bild ergeben wie das Ligandassoziationsschema (Abbildung XV).

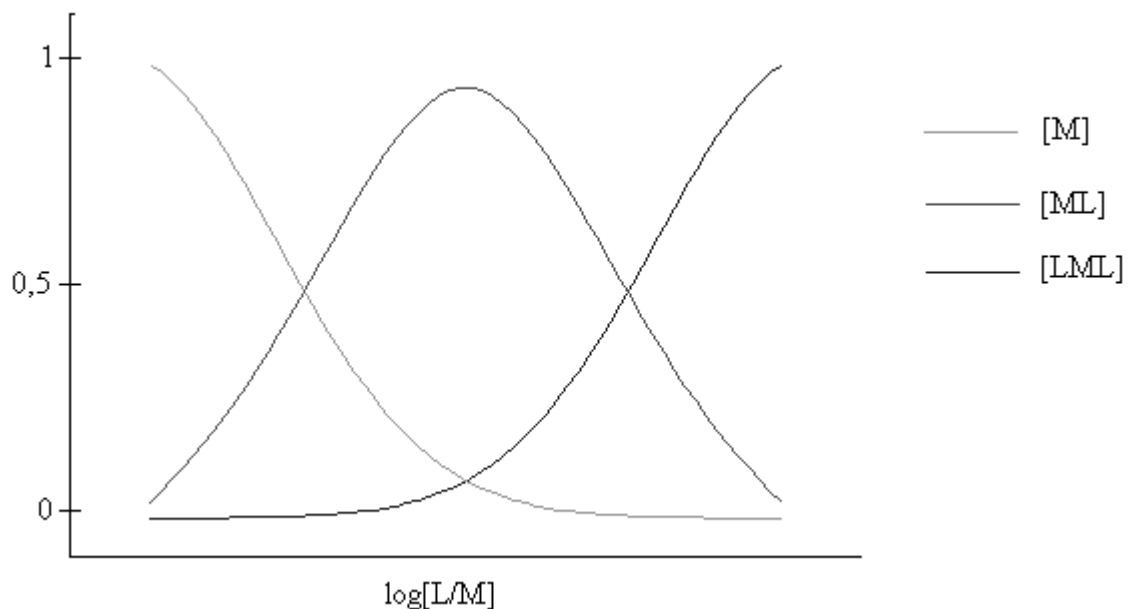


Abbildung XV: Metall-Ligand-Assoziationsschema mit zwei Assoziationsstufen ([4], S. 11)

Wenn erfaßbare Differenzierungen bestehen, dann können daraus Rückschlüsse auf Assoziationen bei Ligand-Metall-Komplexen und deren Aktivitäten gezogen werden.

Die Auswertung der Versuchsreihen erfolgte mit einem Gaschromatograf Modell Fractovap 2101 AC der Firma Carlo Erba mit Split/Splitlos-Injektor. Es wurde eine Trennsäule der Firma Alltech benutzt, Modell Econo Cap SE-54, 30 MX 0,32 mm \times 1,0 čm. Die Peaks wurden mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) registriert

und mit einem Integrator der Firma Merck-Hitachi, Modell D-2500 Chromato-Integrator, ausgewertet.

Für den Betrieb des Gerätes galten folgende Parameter:

Helium als Trägergas	1,3 kg/cm ²
Wasserstoff	1,0 kg/cm ²
synthetische Luft	1,5 kg/cm ²
Stickstoff als Make-Up-Gas	ca. 50 l/min
Split	ca. 1 : 100
Temperaturprogramm	65 °C 1 min; 20 °C/min aufheizen; 265 °C 21 min
Injektor	ca. 280 °C
Detektor	ca. 280 °C

Die Fläche des den Reaktionslösungen zugesetzten inneren Standards Durol (oder Mesitylen, wenn der Durolpeak mit dem einer Komponente des Systems zusammenfiel) wurde 100 gesetzt und alle anderen Peakflächen darauf bezogen. Mit einer 10- μ l-Injektionsspritze wurden 0,2 μ l der Probe unverdünnt in den Gaschromatografen eingespritzt.

3.4 Isolierung von Produkten

Bei der Umsetzung von 4-Methoxy-phenylacetylen trat im Gaschromatogramm nach einer unerwartet hohen Retentionszeit von 24 min ein Peak auf. Wegen dieser Retentionszeit wurde ein Trimer vermutet, obwohl die Entstehung eines solchen bei palladiumkatalysierten Reaktionen selten beobachtet wird.

Nach der Umsetzung wurde der Reaktionsansatz aufgearbeitet. Durch die Trennung über eine mit Kieselgel gefüllten Säule mit einem Gemisch von Ether und n-Hexan im Verhältnis 1:6 als Elutionsmittel konnte das unbekannte Produkt isoliert und auskristallisiert werden.

Eine Röntgenstrukturanalyse ergab ein erwartetes Produkt, und zwar das 2,4-Dimere:

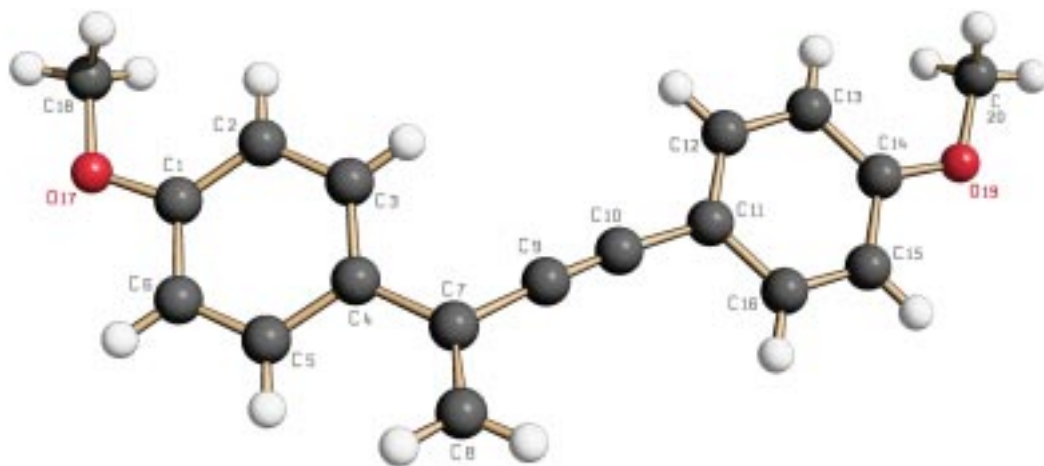


Abbildung XVI: Röntgenstruktur vom 2,4-Dimeren des 4-Methoxy-phenylacetylen

Dieses Dimere zeigt im Vergleich zu den Dimeren anderer verwendeter Alk-1-ine eine ungewöhnlich hohe gaschromatografische Retentionszeit. Die Struktur des Feststoffes gibt zur Erklärung dieses Sachverhalts keinen Hinweis. Es kann vermutet werden, daß die Sauerstoffatome der Methoxygruppen besonders intensiv mit dem Säulenmaterial wechselwirken.

Weitere Daten zu diesem Dimer (Kristallstrukturdaten, NMR- und MS-Werte) finden sich im Anhang.

3.5 Kinetische Untersuchungen

Die Proben für die kinetischen Untersuchungen werden gaschromatografisch ausgewertet und der prozentuale Umsatz gegen die Zeit aufgetragen. Durch die Art der Auftragung kann für die Anfangswerte die Reaktionsordnung ermittelt werden ^[93].

- Nullte Ordnung

$$\text{integriertes Zeitgesetz: } c = -k \cdot t + c_0$$

- Erste Ordnung

$$\text{integriertes Zeitgesetz: } \ln c = -k \cdot t + \ln c_0$$

- Zweite Ordnung

$$\text{integriertes Zeitgesetz: } \frac{1}{c} = k \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

Wenn mindestens zwei $k / \frac{1}{T}$ - Wertepaare vorliegen, kann die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrheniusgleichung bestimmt werden:

$$\ln k = \ln A - \frac{m}{T} \qquad m = -\frac{E_A}{R} \qquad E_A = -m \cdot R$$

Nach der Theorie des Übergangszustandes kann eine freie Aktivierungsenthalpie aus der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden (Eyring-Gleichung) ^[93]:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \qquad \text{mit } \frac{k_B}{h} = 2,084 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{bzw. } \Delta G^\ddagger = RT \left(\ln \frac{k_B T}{h} - \ln k \right)$$

Wenn E_A bekannt ist, dann kann die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger berechnet werden. ^[93]:

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \qquad \text{d.h. } \Delta H^\ddagger = E_A - RT$$

Somit wird es möglich, auch die Aktivierungsentropie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zu bestimmen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \qquad \text{d.h. } \Delta S^\ddagger = \frac{1}{T} (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)$$

Es zeigte sich jedoch für die Untersuchungsergebnisse, daß durch entsprechende Auftragungen keine einheitliche Reaktionsordnung für das Palladium-Katalysatorsystem ermittelt werden konnte. Nur Phenylacetylen selbst zeigt mit

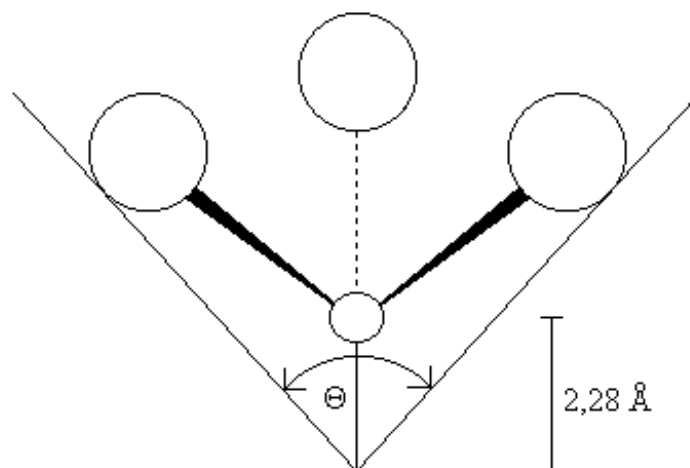
Triphenylphosphan als Ligand im Katalysatorsystem eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Monomeren. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Kapitel 4.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird nur der zeitabhängige Konzentrationsabfall am Anfang der Reaktion vergleichend betrachtet. Dazu werden die ersten Zeit-Umsatz-Werte einer Ausgleichsrechnung (lineare Regression) unterzogen und die Steigungen miteinander verglichen. Ein schnelles Sinken der Monomerkonzentration läßt ein grundsätzlich sehr aktives Katalysatorsystem für das entsprechende Monomer erwarten, auch wenn sich dieses am Ende der Reaktion nicht vollständig umgesetzt hat.

Untersuchungen liegen für verschiedene Monomere und unterschiedliche Liganden vor, so daß sowohl die Eigenschaften des Liganden als auch die des Monomeren die Geschwindigkeit der Umsetzung beeinflussen können. Grundsätzlich sind dabei elektronische und sterische Effekte möglich.

Die Phosphanliganden können durch den Kegelwinkel, den die Substituenten am Phosphoratom bilden, und den χ -Wert als elektronischen Parameter beschrieben werden.

Der Kegelwinkel Θ wird nach Tolman ^[104] wie abgebildet definiert und an Kalottenmodellen ermittelt:



Der χ -Wert ist definiert als die Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen (A_1)-Carbonyl-Streckschwingung von LNi(CO)_3 -Komplexen für den gewählten P-Liganden [$\nu_{\text{CO}}(A_1)$] in Bezug auf den Standardliganden P(tert.Bu)_3 ($2056,1 \text{ cm}^{-1}$) ^{[104],[105]}:

$$\chi_{\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3} = \nu_{\text{CO}}(A_1) - 2056,1 \text{ cm}^{-1}$$

Somit sind Liganden mit χ -Werten bei 0 cm^{-1} gute Elektronendonatoren (π -Basen und auch \check{c} -Basen) und Liganden mit χ -Werten bei 20 cm^{-1} und höher sind schlechtere Donatoren und bessere π -Säuren mit einem erhöhten Teil Rückbindung vom Metall zum P-Liganden.

In der folgenden Tabelle sind diese Werte für die verschiedenen eingesetzten Phosphane aufgelistet.

Tabelle 8: Θ - und χ -Werte der verwendeten Phosphane

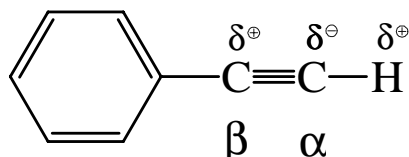
Phosphan	Θ in $^\circ$	χ in cm^{-1}
Triphenylphosphan	145 ^[104]	13,25 ^[107]
Tri(o-tolyl)-phosphan	194 ^[108]	10,7 ^[108]
Tri(p-tolyl)-phosphan	145 ^[104]	11,5 ^[107]
Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan	188 ^[108]	1,7 ^[108]
Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan	145 ^[107]	10,5 ^[107]
Tri(p-chlorphenyl)-phosphan	145 ^[109]	16,8 ^[107]
Tri(2-cyanoethyl)-phosphan	132 ^[104]	22,35 ^[105]
Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan	> 212	< 1,5
Tris[p-(N,N-dimethylamino)-phenyl]-phosphan	145 ^[109]	5,25 ^[105]
Diphenyl-phosphinsäureethylester	133 ^[104]	15,6 ^[105]
Phenyl-phosphorigsäure-diethylester	116 ^[104]	18,1 ^[105]
Triphenylphosphit	109 ^[104]	21,6 ^[108]

Für die substituierten Phenylacetylene gibt es auch ein Konzept, ihren sterischen und elektronischen Einfluß zu beschreiben ^[3]. Ein elektronischer Parameter kann durch NMR-spektroskopische Daten definiert werden, weil die Lage eines Resonanzsignals von der Elektronendichte am Kernort abhängig ist. So ist beispielsweise die chemische Verschiebung des acetylenischen Protons als qualitatives Maß für die relative Acidität des Acetylens anzusehen ^[102]. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Protonenresonanz nur die elektronischen Gegebenheiten im Grundzustand widerspiegelt.

Das Phenylacetylen zeigt einen δ -Wert von 3,06 ppm^[95] für das acetylenische Proton. Ein elektronenziehender Substituent in para-Stellung zur Ethinylgruppe wie das Cl-Atom (-I-Effekt überwiegt gegenüber dem +M-Effekt) entschirmt das Proton etwas (geringe Tieffeldverschiebung, δ -Wert für 4-Chlor-phenylacetylen 3,10 ppm)^[3]. Das 4-Fluorphenylacetylen ($\delta = 3,02$ ppm) zeigt gegenüber dem Phenylacetylen eine geringe Hochfeldverschiebung; der +M-Effekt ist etwas größer als der -I-Effekt. Eine Ausnahme bildet das 4-Nitro-phenylacetylen mit $\delta = 3,33$ ppm. Durch den -M-Effekt wird eine vergleichsweise starke Entschirmung des Protons erreicht. Bei allen ortho-substituierten Phenylacetylenen beobachtet man eine deutliche Tieffeldverschiebung der acetylenischen Protonenresonanz. Dies kann bei den Substituenten -F, -Cl und -OCH₃ in erster Näherung auf den in ortho-Stellung zum Reaktionszentrum deutlich dominierenden -I-Effekt dieser Gruppen zurückgeführt werden (2-Fluorphenylacetylen $\delta = 3,28$ ppm, 2-Chlor-phenylacetylen $\delta = 3,36$ ppm, 2-Methoxyphenylacetylen $\delta = 3,29$ ppm). Die Tieffeldverschiebung im 2-Methyl-phenylacetylen ($\delta = 3,30$ ppm) muß dagegen auf eine sterische Wechselwirkung mit dem Reaktionszentrum zurückgeführt werden, denn dieser Substituent besitzt nur einen schwachen +I-Effekt. Für die ortho-substituierte Benzoesäure wird beobachtet, daß alle Substituenten die Aciditätskonstante erhöhen. Sie drehen die Carboxylgruppe, welche einen -I-Effekt besitzt, aus der Ringebene heraus und vermindern damit den die Säurestärke herabsetzenden Resonanzeffekt ([3] und dort zitierte Literatur). Eine sterische Resonanzhinderung könnte auch bei den ortho-substituierten Phenylacetylenen auftreten, was sich in einer Tieffeldverschiebung des acetylenischen Protons zeigen sollte. Inwieweit die elektronenziehenden Substituenten außer durch ihren -I-Effekt auch durch eine sterische Wechselwirkung mit der Ethinylgruppe die Lage der Protonenresonanzen beeinflussen, läßt sich aber den ¹H-NMR-Daten nicht entnehmen^[3]. Weiterhin wird beobachtet, daß der Heterocyclus des 2-Ethinylpyridins den acetylenischen Wasserstoff wie ein ortho-Substituent entschirmt ($\delta = 3,25$ ppm), was wahrscheinlich auf die Ungleichverteilung der π -Elektronen im Aromaten zurückzuführen ist (negativer Ladungsschwerpunkt beim Stickstoff).

Auch die ¹³C-Verschiebungen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome des Acetylens können zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse am Reaktionszentrum heran-gezogen werden. Das endständige sp-Kohlenstoffatom im Phenylacetylen absorbiert bei 77,1 ppm^[95], während das Resonanzsignal des innenständigen \checkmark -Kohlenstoffatoms ($\delta = 83,7$ ppm^[95]) um mehr als 6 ppm tieffeldverschoben ist. Das

läßt für die Elektronendichteverteilung für die Ethinylgruppe im Grundzustand folgende Formulierung zu ^[106]:

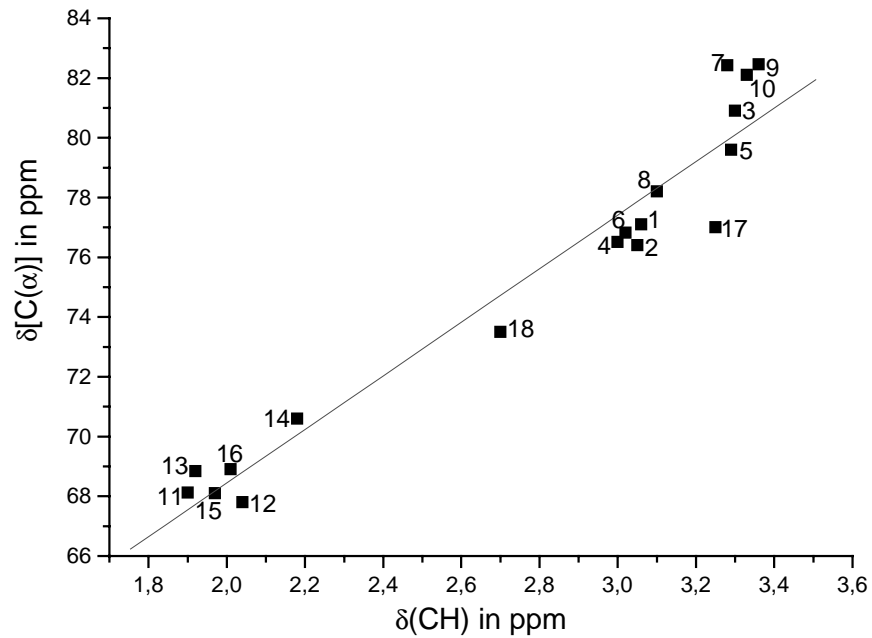


Der Tabelle 9 ist zu entnehmen, daß die Substituenten am Phenylring etwas ausgeprägter die ¹³C-Verschiebung des α-C-Atoms beeinflussen.

Tabelle 9: NMR-Daten der Alk-1-ine

Acetylen		¹ H-NMR:	¹³ C-NMR: -C(β)≡C(α)-H	
		≡C-H in ppm	C(α) in ppm	C(β)
Phenylacetylen	1	3,06 ^[95]	77,10 ^[95]	83,70 ^[95]
Phenylacetylen-d ₁		0,00	77,79	83,56
4-Methyl-phenylacetylen	2	3,05	76,40 ^[95]	83,80 ^[95]
2-Methyl-phenylacetylen	3	3,30	80,90 ^[95]	82,50 ^[95]
4-Methoxy-phenylacetylen	4	3,00	76,51 ^[110]	85,00 ^[110]
2-Methoxy-phenylacetylen	5	3,29	79,60 ^[110]	81,72 ^[110]
4-Fluor-phenylacetylen	6	3,02	76,82 ^[106]	82,43 ^[106]
2-Fluor-phenylacetylen	7	3,28	82,42 ^[3]	77,05 ^[3]
4-Chlor-phenylacetylen	8	3,10	78,20 ^[95]	82,50 ^[95]
2-Chlor-phenylacetylen	9	3,36	82,46 ^[3]	80,30 ^[3]
4-Nitro-phenylacetylen	10	3,33	82,10 ^[111]	81,60 ^[111]
2-Nitro-phenylacetylen		3,49		
Hex-1-in	11	1,90 ^[102]	68,12 ^[102]	84,14 ^[102]
Cyclohexylacetylen	12	2,04 ^[95]	67,8 ^[95]	89,00 ^[95]
3-Cyclohexylprop-1-in	13	1,92 ^[112]	68,84 ^[112]	83,44 ^[112]
3-Phenylprop-1-in	14	2,18 ^[113]	70,60 ^[113]	82,10 ^[113]
4-Phenylbut-1-in	15	1,97 ^[115]	68,10 ^[114]	83,60 ^[114]
5-Phenylpent-1-in	16	2,01 ^[112]	68,90 ^[114]	84,00 ^[114]
2-Ethynylpyridin	17	3,25 ^[116]	77,00 ^[116]	82,50 ^[116]
3,3-Diphenylprop-1-in		2,52	72,89	80,10
3,3,3-Triphenylprop-1-in	18	2,70	73,50 ^[117]	89,80 ^[117]

Für die Werte des α -C-Atoms ergibt sich eine ähnliche Substituentenabhängigkeit wie für die entsprechenden Resonanzen des acetylenischen Protons ^[3]. Die folgende Auftragung der $\delta_{C(\alpha)}$ - gegen die $\delta_{\Delta C \Delta H}$ - Werte zeigt das.



Bei o-F- und o-Cl-substituierten Phenylacetylen kehrt sich die Elektronendichteverteilung um, d.h. das α -C-Atom ist stärker entschirmt als das β -C-Atom.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Erstellung von Steuerungskarten

Als Einstieg in die Arbeit und auch, um einen Zusammenhang zu anderen im Arbeitskreis angefertigten Arbeiten herzustellen, wurden einige Ligandsteuerungskarten wie im Kapitel 3.2 beschrieben angefertigt.

Zunächst sollte bestimmt werden, wo die untere Grenze für den Absolutgehalt des Katalysators liegt. Dazu sind für ein gewähltes Molverhältnis Monomer : Katalysator : Ligand (300 : 1 : 0,75) die Absolutmengen an Palladiumacetat variiert worden (Monomer: Phenylacetylen, Ligand: Triphenylphosphan, $\vartheta = 80\text{ °C}$, 10 ml Lösungsvolumen):

Absolutmenge Pd(CH ₃ COO) ₂ in 10 ⁻⁶ mol	2,22 (\triangleq 0,5 mg)	11,1 (\triangleq 2,5 mg)	22,2 (\triangleq 5 mg)	33,3 (\triangleq 7,5 mg)	44,4 (\triangleq 10 mg)
Umsatz des Monomers in %	46	98	98	98	98

Somit ist ersichtlich, daß bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen Verunreinigungen im Lösungsmittel und in den Ausgangsstoffen als Katalysatorgifte die Aktivität des Katalysators stark absenken können. Für die Ansätze zur Ermittlung der Steuerungskarten sowie für die kinetischen Messungen wurden deshalb $4,44 \cdot 10^{-5}$ mol Palladiumacetat in 10 ml Lösungsvolumen bzw. $2,22 \cdot 10^{-5}$ mol in 5 ml verwendet (das sind 5 bzw. 10 mg des Salzes).

Bei 80 °C und bei Raumtemperatur sind Steuerungskarten von Phenylacetylen mit verschiedenen Phosphanen als Ligand erstellt worden. Dabei reagierten die Ansätze in der Wärme 5 Stunden, da sich hierbei bei den günstigsten Ligand-Katalysator-Kombinationen das Monomer vollständig umsetzt. Für die Reaktionsansätze bei Raumtemperatur wurden verschiedene Zeiten gewählt, die miteinander verglichen werden können. Bei den folgenden Steuerungskarten sind im Teil a der Absolutumsatz des Monomeren, im Teil b die Verteilung des verbliebenen Edukts und der registrierten Produkte sowie im Teil c die Verteilung der Dimeren dargestellt. AN steht für einen Anschlag- und AB für einen Abschaltpunkt der Reaktion.

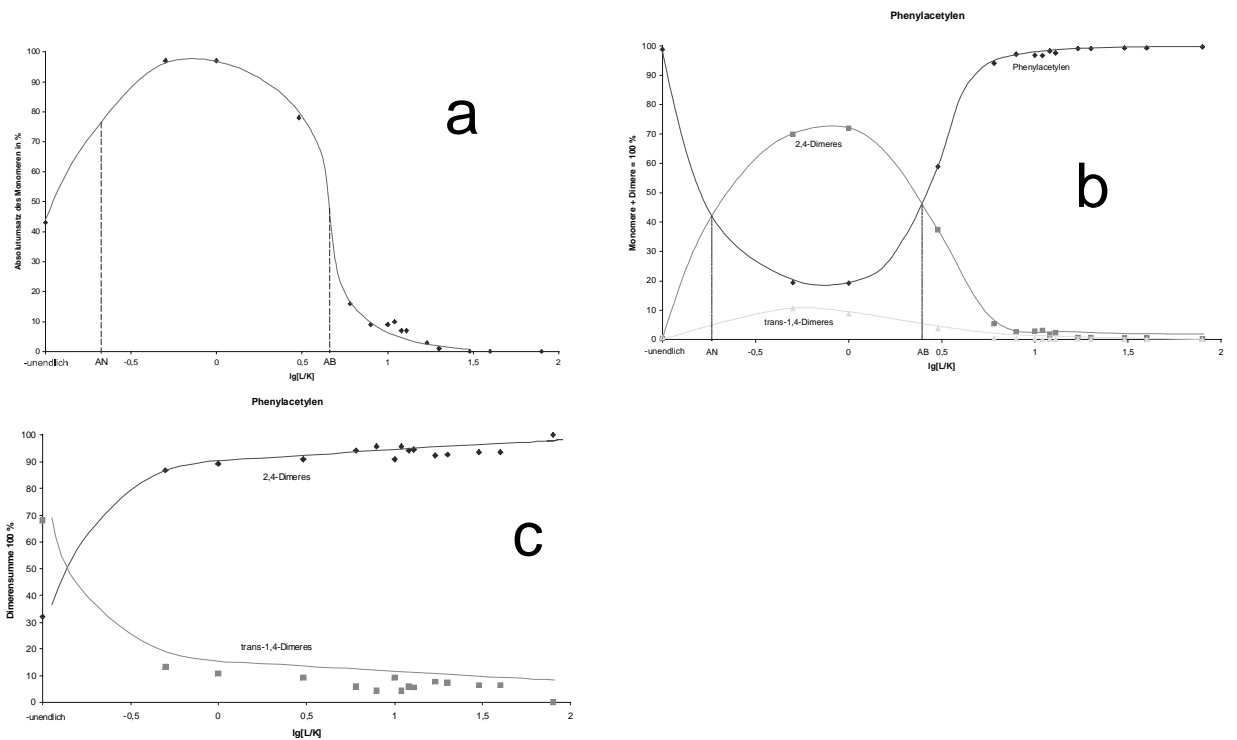


Abbildung XVII: Steuerungskarten und Absolutumsatz (a) für die Reaktion von Phenylacetylen mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und Triphenylphosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x).

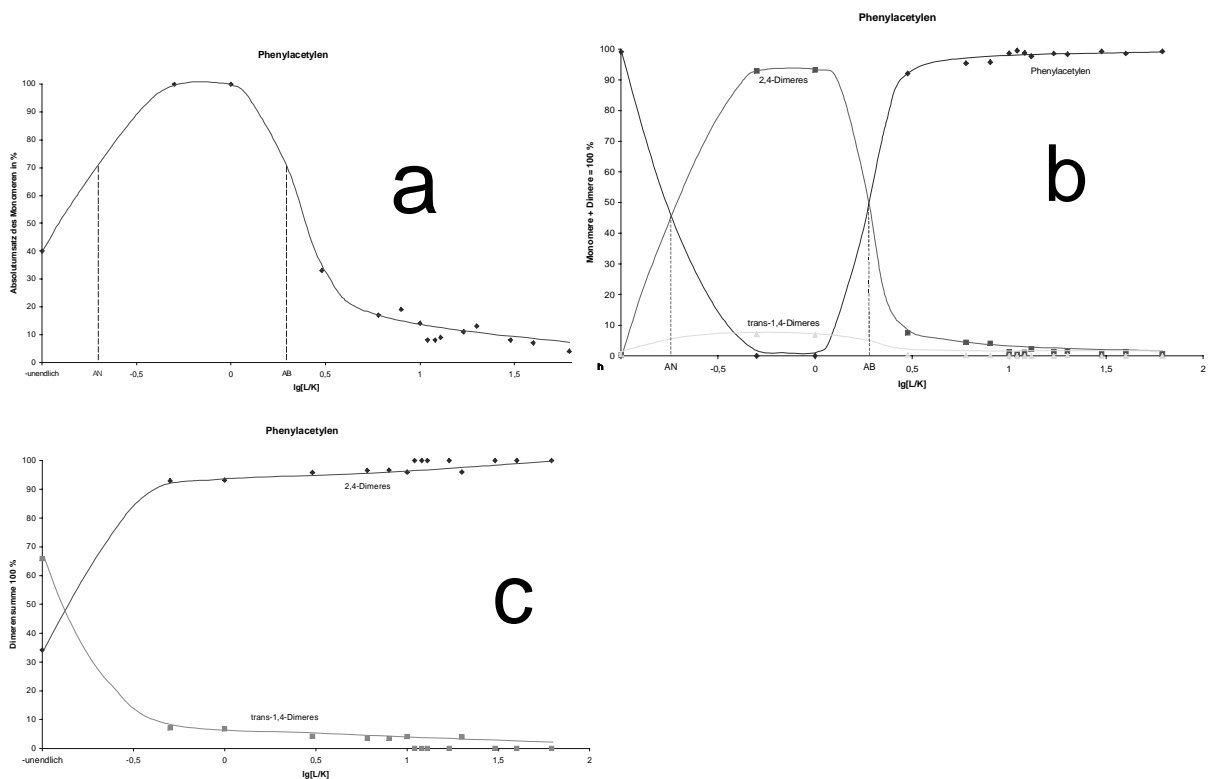


Abbildung XVIII: Steuerungskarten Absolutumsatz für die Reaktion von Phenylacetylen mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und Tri(p-tolyl)-phosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator: Ligand = 300 : 1 : x).

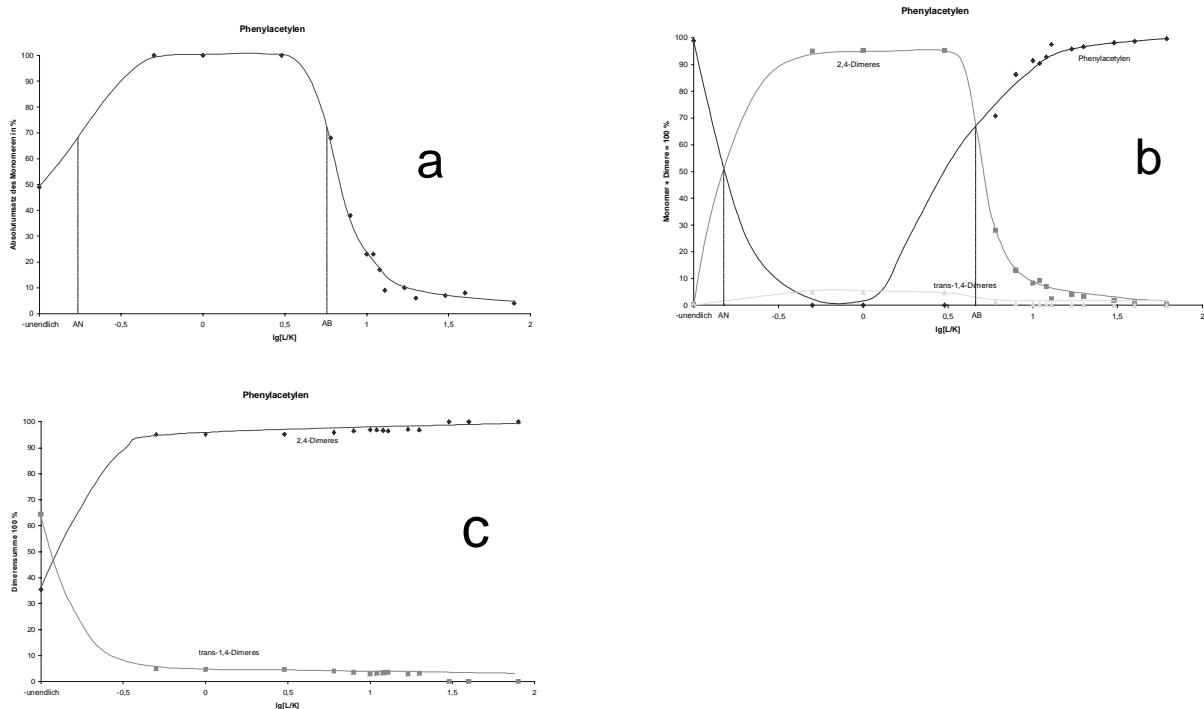


Abbildung XIX: Steuerungskarten und Absolutumsatz für die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysator und Tri(p-chlorphenyl)-phosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x).

Tabelle 10: Vergleich von An- und Abschaltpunkten der drei Liganden bei 80 °C

Ligand	Anschaltpunkt (AN) in Einheiten $\lg[L/K]$	Abschaltpunkt (AB) in Einheiten $\lg[L/K]$
Triphenylphosphan	-0,3	0,4
Tri(p-tolyl)-phosphan	-0,3	0,3
Tri(p-chlorphenyl)-phosphan	-0,3	0,7

Bei etwa gleichem Anschaltpunkt, der die Fähigkeit zur Aktivierung widerspiegelt, ergibt sich für die drei eingesetzten Liganden eine Abstufung des Abschaltpunktes, der den Übergang zu einem Stopkomplex charakterisiert:



Diese Reihenfolge steht damit auch für die Bindungsfähigkeit der drei Liganden an das Katalysatorelement unter den gegebenen Bedingungen.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die Steuerungskarten zu Versuchen bei Raumtemperatur dargestellt. Als Liganden wurden Triphenyl- und Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan verwendet.

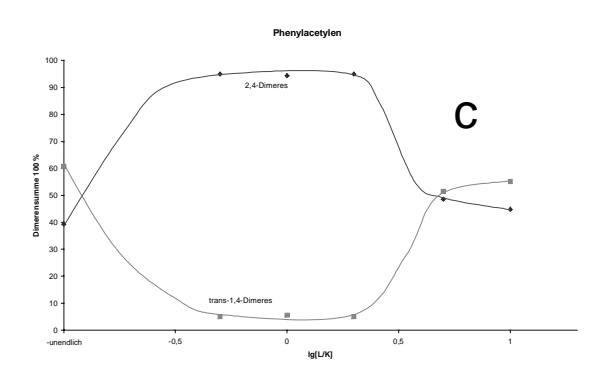
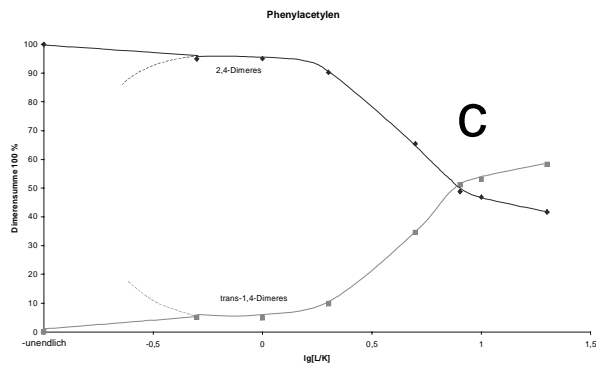
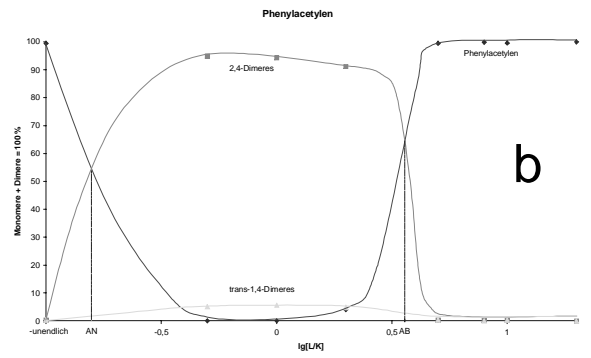
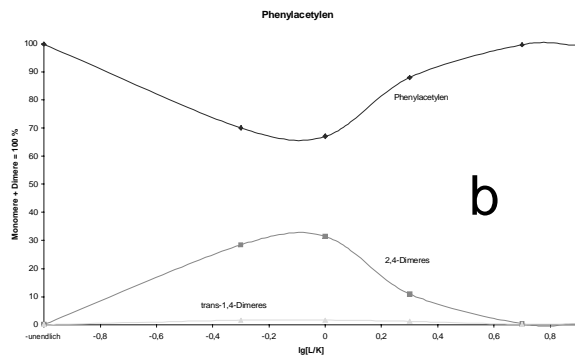
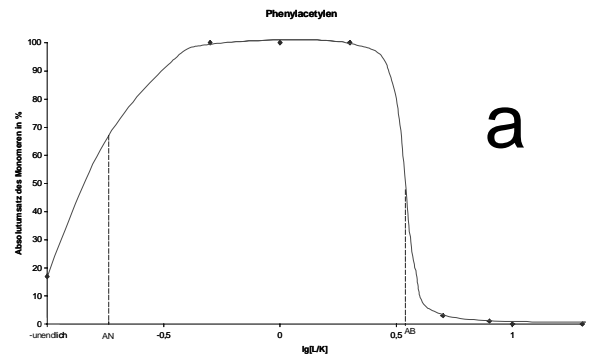
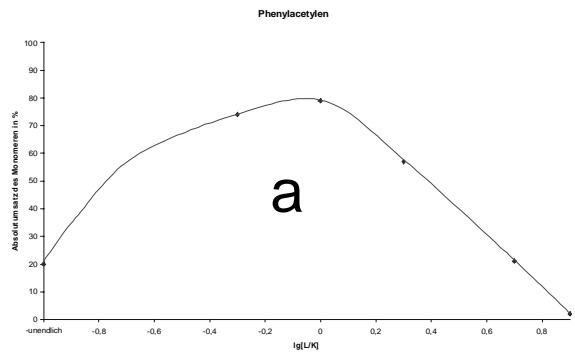


Abbildung XX: Steuerungskarten und Absolutumsatz für die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysator und Triphenylphosphan als Ligand bei Raumtemperatur (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x)

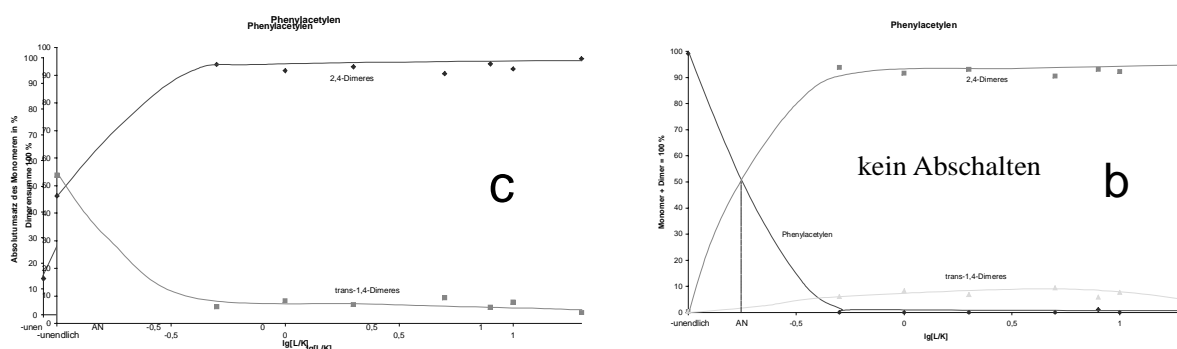


Abbildung XXI: Steuerungskarten und Absolutumsatz für die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysator und Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan als Ligand bei Raumtemperatur mit 24 h Reaktionszeit (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x).

Auffällig ist, daß der Abschaltzeitpunkt mit Triphenylphosphan bei Raumtemperatur etwa zu hohem Ligand-Palladium-Verhältnis (0,6) versetzt ist und daß der sterische Anspruch des Tri(o-methoxyphenyl)-phosphans die Bildung eines Stopkomplexes verhindert.

In vorangegangenen Arbeiten wird erläutert, daß Palladium(II)-verbindungen mit P-Liganden aus Alk-1-inen vorrangig Dimere bilden, und zwar das 2,4- und das trans-1,4-Dimere [4], [58], [59] (siehe Kapitel 1.2). Die von mir erhaltenen Steuerungskarten bestätigen diese Aussagen. Neu sind die Messungen bei Raumtemperatur. Sie zeigen, daß die Umsetzungen unabhängig von der Reaktionstemperatur nach gleichem Mechanismus ablaufen müssen, denn die Produktzusammensetzung ändert sich nicht. Die Reaktionen können also nicht kinetisch kontrolliert gelenkt werden. Ein Unterschied besteht in der Dimerenzusammensetzung bei der Reaktion ohne Ligand. Man findet sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °C ein Verhältnis 2,4-Dimer : trans-1,4-Dimer von ca. 1 : 1. Dieses Verhältnis erscheint bei den Reaktionen mit Triphenylphosphan als Ligand bei L/K-Werten von 5 und größer (Abb. XXc, 192 h), d. h. im Bereich des Stopkomplexes. Die Aussagen in diesem Bereich sind aufgrund der sehr geringen Produktmenge nur schwach abgesichert. Es kann vermutet werden, daß es einen ligandfreien Komplex gibt, welcher nicht mit dem übrigen Katalysezyklus gekoppelt ist und geringe Mengen beider Dimere bildet. Bei 80 °C Reaktionstemperatur wird dieser Effekt nicht beobachtet; eine Erklärung dafür kann nicht angegeben werden. Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität bei L/K-Verhältnissen von ca. 0,5 bis 3 ist die Wirkung des ligandfreien Komplexes in diesem

Bereich nicht zu bemerken. Dieser Komplex wäre dann auch für die Bildung von Dimeren nach Erreichen des Stopkomplexes verantwortlich.

Hierzu muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Absolutkonzentration an Dimeren bei den Katalysen ohne Ligand sehr gering ist und sich somit der Fehler des Meßverfahrens überproportional auswirkt.

Festzuhalten ist, daß sich von Anfang an die relative Produktkonzentration des trans-1,4-Dimeren auf einem gleichbleibenden, niedrigen Niveau bewegt (Monomer + Dimere = 100). Die Entstehung dieses Produkts ist also ligand- und temperaturunabhängig, und seine Bildung wird gegenüber dem 2,4-Dimeren in keiner Phase begünstigt. Das Produktverhältnis 2,4-Dimer zu trans-1,4-Dimer von ca. 20 : 1 mit aktiven Katalysatorsystemen findet sich bei allen Umsetzungen.

Weiterhin bestätigt sich die Aussage ^[4], daß Liganden mit großvolumigen Substituenten in ortho-Stellung auch bei höheren L/K-Verhältnissen die Reaktion nicht unterdrücken, d.h. Komplexe mit mehr als zwei Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls, die katalytisch inaktiv sind (Stopkomplex), können sich nicht bilden. Der Umsatz bleibt unabhängig vom L/K-Verhältnis hoch.

Der Vergleich von An- und Abschaltpunkten der Katalyse bei 80 °C zeigt bei etwa gleichen An- und Abschaltpunkten für den Liganden Tri(p-chlorphenyl)-phosphan den größten L/K-Wert als Abschaltpunkt. Dies korreliert mit den σ -Werten der entsprechenden Liganden (siehe Kapitel 3). Triphenylphosphan nimmt dabei eine Mittelstellung ein. Eine höhere Basizität des Liganden scheint dessen Bindung im katalytisch aktiven Komplex zu stabilisieren.

4.2 Kinetische Messungen bei 60 °C

4.2.1 Allgemeines

Für die kinetischen Messungen soll Phenylacetylen eingesetzt werden und Triphenylphosphan als Ligand dienen, was ein katalytisches System mittlerer Aktivität liefert. Damit sollte eine vergleichende Reaktivitätsabstufung eher möglich sein. Mehrere Reaktionsansätze wurden untersucht, um geeignete Bedingungen zu finden:

Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand	Temperatur in °C	Zeit bis zum vollständigen Eduktumsatz in min
300 : 1 : 1	80	45
300 : 1 : 1	60	135
300 : 1 : 0,5	80	90
300 : 1 : 0,5	60	240

Wir haben uns für das System 300 : 1 : 0,5 bei 60 °C entschieden.

4.2.2 Variation der Alkine mit Triphenylphosphan als Ligand

Im folgenden sollte für den Ablauf der katalysierten Dimerisierung mit verschiedenen Alkinen versucht werden, eine Reaktionsordnung zu bestimmen. Jedoch ergab sich aus den Meßergebnissen, daß keine ganzzahlige Reaktionsordnung vorzuliegen scheint. Dies weist auf einen komplexen Reaktionsmechanismus und das Vorhandensein von Nebenreaktionen hin. Nur die Reaktion von Phenylacetylen mit Triphenylphosphan als Ligand zeigt ziemlich genau einen Verlauf erster Ordnung. Dieses Ergebnis gilt sowohl für die Verhältnisse Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 0,5 als auch 300 : 1 : 1 bei 60 °C und 80 °C. Somit können für die Umsetzung des Phenylacetylens die Arrhenius- und Eyring-Parameter angegeben werden:

Monomer : Katalysator : Ligand	E_A in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^\ddagger in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
300 : 1 : 0,5	53,7	92,2 (T = 333 K)	50,9 (T = 333 K)	-124,0 (T = 333 K)
		94,7 (T = 353 K)	50,8 (T = 353 K)	-124,4 (T = 353 K)
300 : 1 : 1	54,8	90,5 (T = 333 K)	52,0 (T = 333 K)	-115,6 (T = 333 K)
		92,8 (T = 353 K)	51,9 (T = 353 K)	-115,9 (T = 353 K)

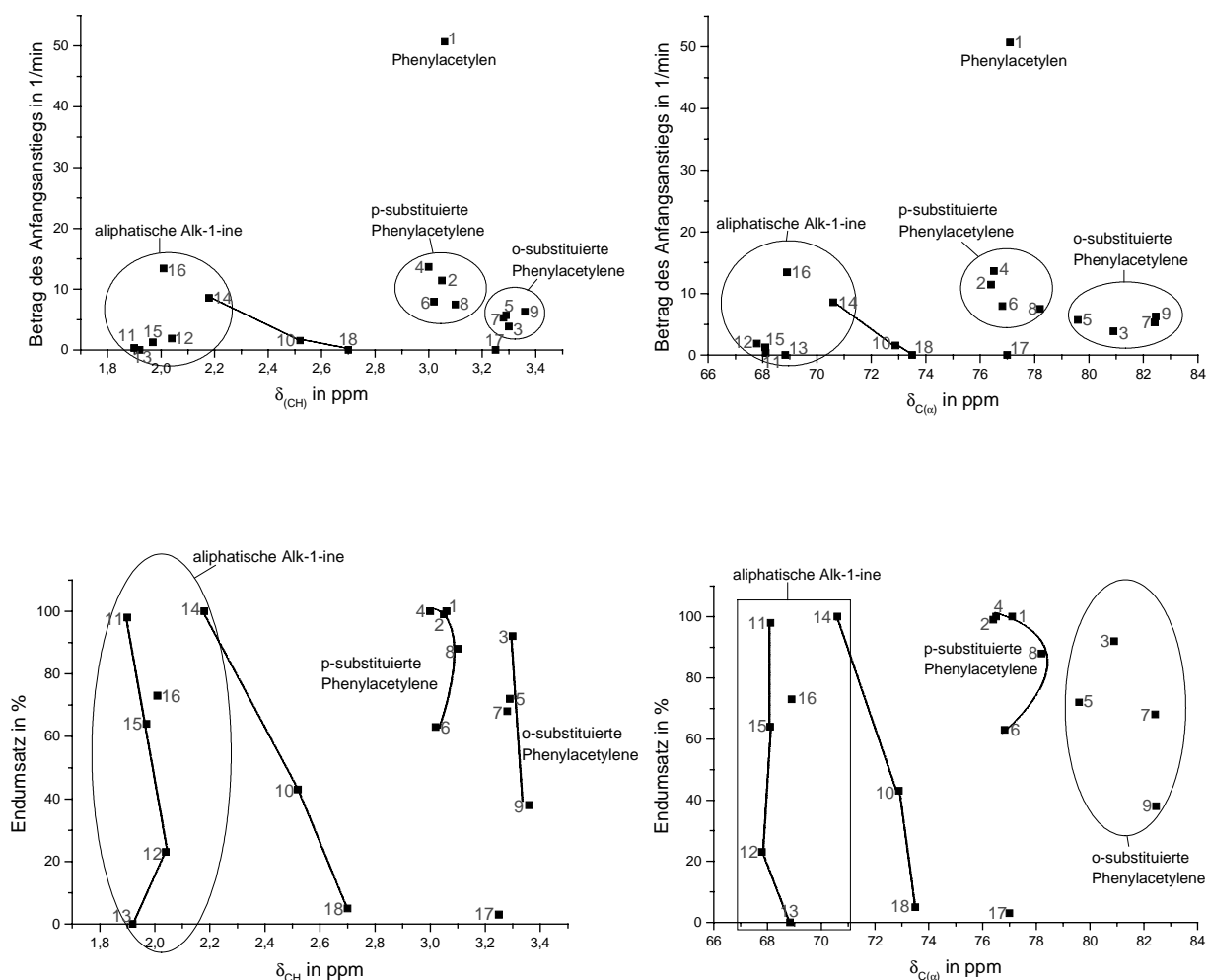
Grundlage dieser Berechnungen sind die mit dem internen Standard korrigierten Flächenzahlen der Monomeren in den Gaschromatogrammen als konzentrations-analoge Größen.

Weil sich eine ganzzahlige Reaktionsordnung für weitere Beispiele nicht ergab, sind zum Vergleich der Reaktivität der Systeme der Konzentrationsabfall des Monomeren bis 15 und bis 60 min herangezogen worden (diese Auswertung entspräche einem Vergleich von „Anfangsgeschwindigkeiten“). Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Für einige Alkine startet die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit, bricht jedoch zu einem bestimmten Zeitpunkt plötzlich ab, ohne daß das Monomer vollständig umgesetzt worden ist. Das deutet auf sehr aktive, aber wenig stabile katalytisch wirkende Systeme hin. In der folgenden Tabelle werden dazu neben den „Anfangsgeschwindigkeiten“ auch die Endumsätze der verwendeten Systeme aufgelistet.

Tabelle 11: Endumsätze und Anfangssteigungen der Umsetzungen der Alkine

Monomer	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Phenylacetylen	100	-50,7	-19,7
4-Methyl-phenylacetylen	99	-11,4	-6,7
2-Methyl-phenylacetylen	92	-3,9	-4,1
4-Methoxy-phenylacetylen	100	-13,6	-6,0
2-Methoxy-phenylacetylen	72	-5,7	-2,8
4-Fluor-phenylacetylen	63	-7,9	-2,3
2-Fluor-phenylacetylen	68	-5,3	-4,6
4-Chlor-phenylacetylen	88	-7,5	-2,4
2-Chlor-phenylacetylen	38	-6,3	-3,2
Cyclohexyl-acetylen	23	-1,9	-1,3
Hex-1-in	98	-0,3	-0,3
3-Cyclohexyl-prop-1-in	0	0	0
3-Phenyl-prop-1-in	100	-8,6	-7,0
4-Phenyl-but-1-in	64	-1,3	-1,3
5-Phenyl-pent-1-in	73	-13,4	-9,0
2-Ethynyl-pyridin	3	0	0
3,3-Diphenyl-prop-1-in	43	-1,6	-1,6
3,3,3-Triphenyl-prop-1-in	5	0	0
Butinsäureethylester	11	-0,1	-0,1

Die Anfangssteigung nach 15 min und der Umsatz nach Ablauf der Reaktion kann nun grafisch mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten dargestellt werden (vgl. Punkt 3.5):



Legende: 1 = Phenylacetylen; 2 = 4-Methyl-phenylacetylen; 3 = 2-Methyl-phenylacetylen; 4 = 4-Methoxy-phenylacetylen; 5 = 2-Methoxy-phenylacetylen; 6 = 4-Fluor-phenylacetylen; 7 = 2-Fluor-phenylacetylen; 8 = 4-Chlor-phenylacetylen; 9 = 2-Chlor-phenylacetylen; 10 = 3,3-Diphenyl-prop-1-in; 11 = Hex-1-in; 12 = Cyclohexyl-acetylen; 13 = 3-Cyclohexyl-prop-1-in; 14 = 3-Phenyl-prop-1-in; 15 = 4-Phenyl-but-1-in; 16 = 5-Phenyl-pent-1-in; 17 = 2-Ethynyl-pyridin; 18 = 3,3,3-Triphenyl-prop-1-in

Anhand der Umsetzungsgeschwindigkeiten können einige Sachverhalte diskutiert werden.

Klare Zusammenhänge ergeben sich in der Reihe 3-Phenyl-prop-1-in, 3,3-Diphenyl-prop-1-in und 3,3,3-Triphenyl-prop-1-in (in den Diagrammen: 14-10-18), welche mit hoher Wahrscheinlichkeit einem sterischen Effekt zugeschrieben werden können. Das Gleiche kann man für den Vergleich von Hex-1-in (11) mit Cyclohexyl-acetylen (12) und Cyclohexyl-prop-1-in (13) vermuten.

Besonders herausragend bezüglich der Anfangsgeschwindigkeit ist das Phenylacetylen, während es für hohe Endumsätze eine größere Gruppe von Alkinen gibt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß hohe Umsätze mit hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten nicht gleichbedeutend mit hohen Ausbeuten an Dimeren sein müssen, so daß die Aussagekraft dieser Kriterien beschränkt bleibt.

Von besonderem Interesse wäre die Reihe der \checkmark -phenyl-substituierten aliphatischen Alk-1-ine und Hex-1-in (in den Diagrammen: 1-14-15-16-11). Hierbei ergibt sich kein Gang im Zusammenhang mit der Anzahl an Methylengruppen, wie es bei der Planung der Versuche erwartet worden war. Dieses Verhalten läßt auf komplexe Zusammenhänge in einem Mehrschrittmechanismus schließen. Das Ausmaß der Nebenreaktionen zu höheren Oligomeren übt einen zusätzlichen wahrscheinlich stark störenden Einfluß aus.

Die Gruppe, welche von Phenylacetylen und den p-substituierten Phenylacetylenen gebildet wird (in den Diagrammen: 1-2-4-6-8), zeigt in Bezug auf die NMR-spektroskopischen Daten weitgehend ähnliche Werte. Die Unterschiede für die Endumsätze von 60 % bis 100 % und die Anfangssteigungen von 7,5 bis 50 min⁻¹ müssen deshalb auf andere Auslöser in diesen Substratmolekülen zurückzuführen sein; sterische Effekte haben aber nur einen geringen Einfluß.

4.2.3 Variation der Liganden mit Phenylacetylen als Substrat

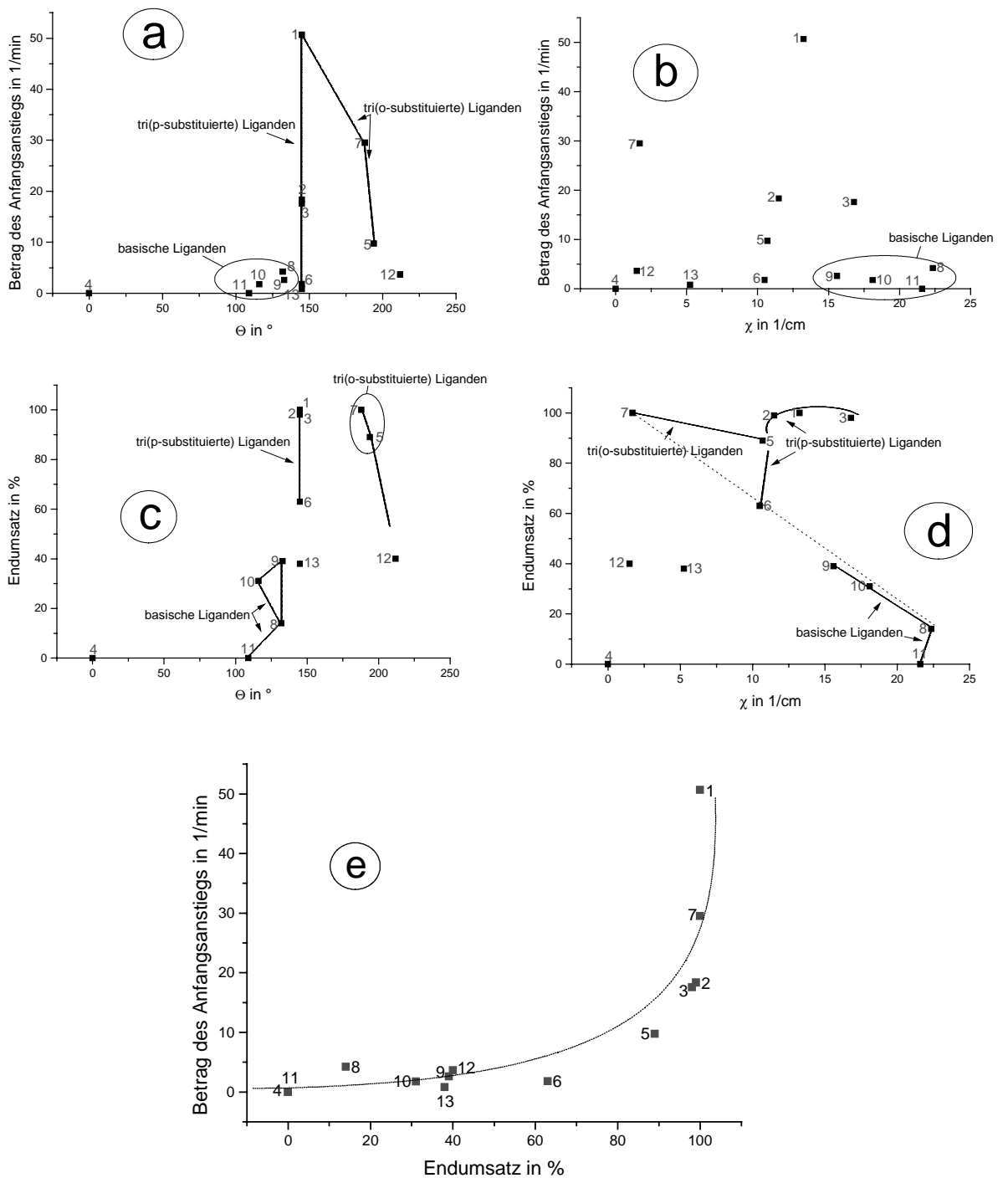
In analoger Weise wie vorangehend die Alkine wurden die Liganden mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysatorsystem für das Substrat Phenylacetylen variiert.

Tabelle 12: Endumsätze und Anfangsanstiege bei Variation der Liganden

Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Triphenylphosphan	100	-50,7	-19,7
Tris(o-tolyl)-phosphan	89	-9,7	-3,2
Tris(p-tolyl)-phosphan	99	-18,3	-11,2
Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	100	-29,5	-8,2
Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan	63	-1,8 (30 min)	-0,9
Tris(p-chlorphenyl)-phosphan	98	-17,6	-9,4
Tris(2-cyanoethyl)-phosphan	14	-4,2	-1,3
Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan	40	-3,7	-2,5
Tris[p-(N,N-dimethylamino)-phenyl]-phosphan	38	-0,8	-0,8
Diphenyl-phosphinsäureethylester	39	-2,6	-2,7
Phenyl-phosphorigsäure-diethylester	31	-1,8	-1,6

Mit $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ohne P-Liganden und mit Triphenylphosphit fanden keine Umsetzungen des Phenylacetylen statt.

Mit Hilfe der σ - und ρ -Werte als sterische und elektronische Parameter können die verschiedenen Liganden im Katalysatorsystem vergleichend betrachtet werden (siehe Kapitel 3.5).



Legende: 1 = Triphenylphosphan; 2 = Tri(p-tolyl)-phosphan; 3 = Tri(p-chlorphenyl)-phosphan; 4 = kein Ligand; 5 = Tri(o-tolyl)-phosphan; 6 = Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan; 7 = Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan; 8 = Tri(2-cyanoethyl)-phosphan; 9 = Diphenyl-phosphinsäureester; 10 = Phenyl-phosphorigsäure-diethylester; 11 = Triphenylphosphit; 12 = Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan; 13 = Tris[p-(N,N-dimethylamino)-phenyl]-phosphan

Aus der Auftragung der Kegelwinkel gegen die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung im Diagramm a geht über den gesamten Bereich der Meßwerte kein sterischer Einfluß der P-Liganden auf die Umsetzungsrate hervor. Eine Ausnahme

kann der Ligand Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan (12) mit einem Kegelwinkel von über 200° darstellen. Für ihn kann vermutet werden, daß selbst eine erste Assoziationsstufe der Komplexbildung nur unvollkommen ausgebildet wird, bzw. daß die Bildungskonstante des Komplexes einen besonders kleinen Wert hat. In der Reihe der Triarylphosphane mit stark steigendem sterischen Anspruch (in den Diagrammen 1-7-5-12) fällt die Umsetzungsgeschwindigkeit stark ab; damit kann ein Kegelwinkel von ca. 180° als Grenzwinkel angenommen werden, bei dem die Aktivität über einen sterischen Effekt abnimmt (7 \checkmark 12). Dies stützt auch der Vergleich der p- und o-substituierten Tritolylphosphane (2-5). Die Abstufung von Tri(p-methoxyphenyl)- und Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (6-7) steht dem jedoch entgegen, d. h. bei den Anisylphosphanen gibt es nichtsterische Effekte, die die Reaktivität stark beeinflussen, so daß selbst Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan (12) etwas stärker aktiviert als Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (6).

Bezüglich einer Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von den elektronischen Eigenschaften der P-Liganden, wie sie von den \checkmark -Werten repräsentiert werden (Diagramm b), ergibt sich in der Reihe von Triphenylphosphan mit den p-substituierten Triphenylphosphanen (in den Diagrammen: 1-2-3-6-13) ein krasses Maximum für das Triphenylphosphan. Von allen übrigen eingesetzten Liganden nimmt nur Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (7) eine Sonderstellung ein. Bei ihm ist eventuell ein positiver sterischer Effekt auf den Ablauf der Reaktion möglich, was vor allem für den Schritt der C-C-Knüpfung mit einer Erniedrigung der Koordinationszahl zutreffen kann, welcher in der Regel als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt gilt. Alternativ wird auch der Einschub des ersten Alkyls in den Metallkomplex als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt diskutiert ^[209].

Die Auftragungen mit den Endumsätzen im Diagramm c zeigen für die Reihe 1-7-5-12 einen Abfall zum Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan (12) mit dem höchsten Kegelwinkel. Dennoch wird mit diesem das Monomer zu immerhin 40 % umgesetzt, was eine hohe Aktivität des entsprechenden Katalysatorkomplexes, dessen Bildung sterisch nicht begünstigt ist, erwarten läßt.

Die Auftragung des Endumsatzes gegen den elektronischen Parameter (Diagramm d) ergibt für die Hälfte der Liganden (7-6-9-10-8-11) die erwartete Korrelation. Bezogen auf den Anfangsanstieg (Diagramm b) entsteht aus dieser Reihe nur mit Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (7) ein besonders aktives System; die anderen haben geringe Anfangsgeschwindigkeiten, erbringen aber etwas höhere Umsätze über die

längere Lebensdauer der aktiven Systeme. Die Abweichungen der übrigen Liganden sind nicht in allen Fällen klar zu begründen. Sicher wird, wie schon diskutiert, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan (12) aus sterischen Gründen zu einem niedrigen Endumsatz abweichen. Für Tris[p-(N,N-dimethylamino)-phenyl]-phosphan (13) kann angeführt werden, daß der Ligand zusätzlich als N-Donator wirkt, was die Katalyse blockieren könnte. Die Abweichungen zu aktiveren Systemen mit den Liganden 1-2-3-5 sind dagegen weniger klar. Es handelt sich um phenylsubstituierte Phosphane mit Ausnahme der Anisylphosphane, so daß eventuell ein „Aryleffekt“, wie er auch von Giering et al. postuliert wird ^{[107], [210]}, zu dieser Situation führt, möglicherweise unterstützt von einer langen Lebensdauer der Katalysatorsysteme mit diesen Liganden.

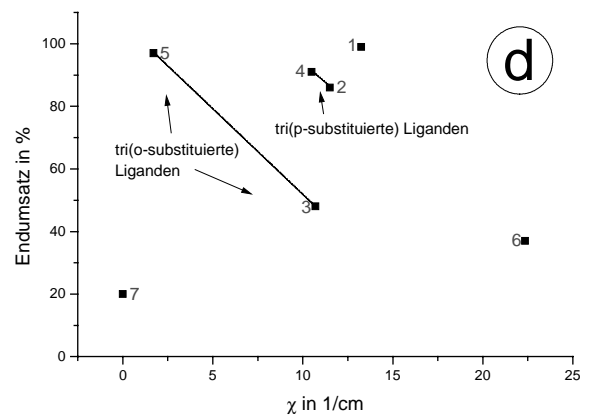
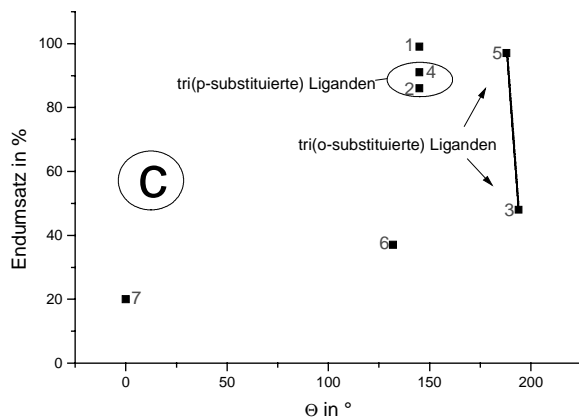
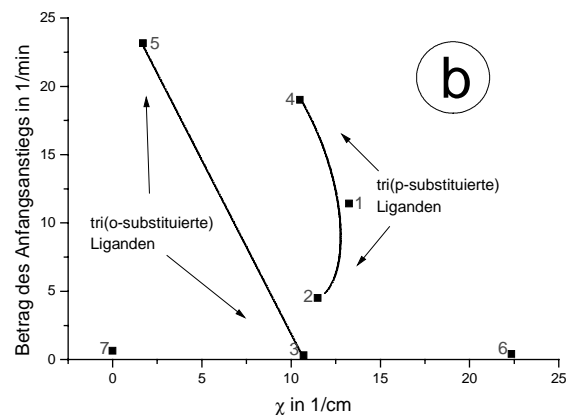
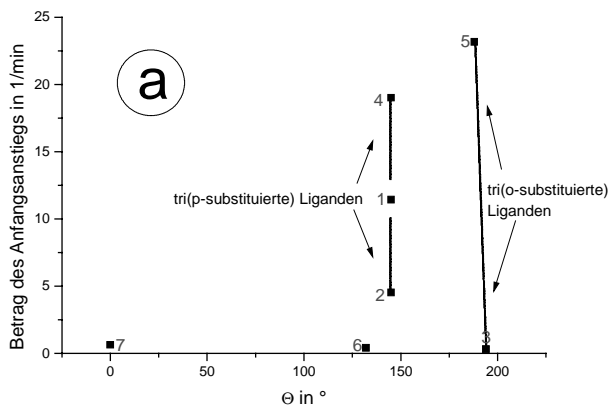
Im Diagramm e wird ersichtlich, daß für die „aktiveren“ Liganden (1-2-3-5-7) der hohe Endumsatz bei einer stärkeren Differenzierung bezüglich der Anfangsgeschwindigkeit erreicht wird, weil die Umsetzungsgeschwindigkeit jeweils dafür ausreicht, bevor die Inaktivierung des Katalysatorsystems eingetreten ist. Für die ausgeprägteren Akzeptorliganden, d. h. Tri(2-cyanoethyl)-phosphan und die Säureester des Phosphors verschiedener Oxidationsstufen (im Diagramm: 8-9-10-11), finden wir erwartungsgemäß geringe oder gar keine Umsätze bei kleinen Anfangsgeschwindigkeiten. Hierbei ist der Metall-Ligand-Komplex unter Umständen so stabil, daß Austauschreaktionen von Liganden und Substratmolekülen, was ja für die Katalyse unabdingbar ist, unterbunden werden.

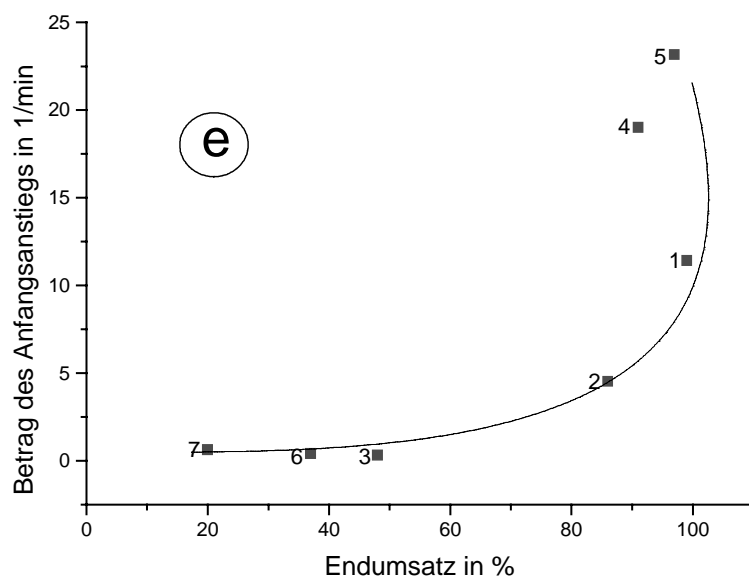
4.2.4 4-Methyl-, 2-Methyl-, 4-Methoxy- und 2-Methoxy-phenylacetylen mit einer Variation der Liganden

Für die Monomere 4-Methyl- und 2-Methyl-phenylacetylen ist das Katalysatorsystem mit 7 Liganden variiert worden.

Tabelle 13: Variation der Liganden für 4-Methyl-phenylacetylen

Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Triphenylphosphan	99	-11,4	-6,7
Tris(o-tolyl)-phosphan	48	-0,3	-0,7
Tris(p-tolyl)-phosphan	86	-4,5	-4,4
Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	97	-23,2	-6,0
Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan	91	-19,0	-7,4
Tris(2-cyanoethyl)-phosphan	37	-0,4	-1,6
kein Ligand	20	-0,6	-0,6





Legende: 1 = Triphenylphosphan; 2 = Tri(p-tolyl)-phosphan; 3 = Tri(o-tolyl)-phosphan ; 4 = Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan; 5 = Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan; 6 = Tri(2-cyanoethyl)-phosphan; 7 = kein Ligand;

Für 4- und 2-Methyl-phenylacetylen sind wenige P-Liganden zum Einsatz gekommen, weil diese Alkine nach eigener Synthese nur in begrenzter Menge zur Verfügung standen.

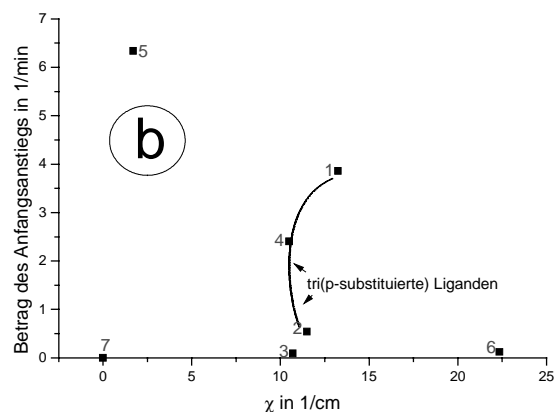
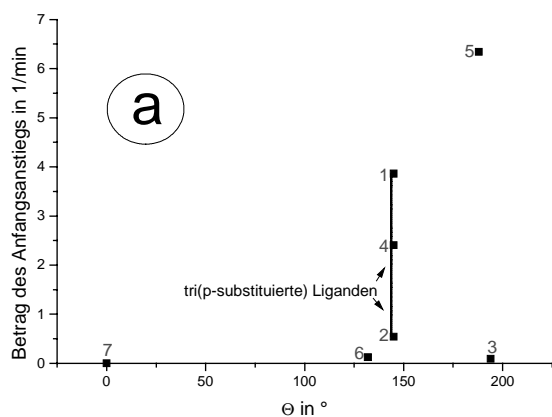
Für 4-Methyl-phenylacetylen wurde ein weitgehend analoges Verhalten zum Phenylacetylen erwartet. Dies trifft aber nur sehr eingeschränkt zu, denn die o- und p-methoxy-substituierten Phosphane ergeben aktivere Katalysatorsysteme als die des Triphenylphosphans, und das System mit Tri(o-tolyl)-phosphan fiel deutlicher ab als in der Reaktion mit Phenylacetylen. Für 4-Methyl-phenylacetylen zeigen die Abbildungen a und b, daß die hohe Aktivität mit Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (Ligand 5) elektronisch bedingt sein muß, d.h. dieser Ligand wird als guter Donor (mit niedrigem \checkmark -Wert) trotz des hohen Kegelwinkels eine aktivere Assoziationsstufe ausbilden, welche über einen sterischen Effekt die Aktivität des Systems erhöhen kann wie bereits angesprochen. Tri(2-cyanoethyl)-phosphan (Ligand 6) wird als schlechter Donor (hoher \checkmark -Wert) zu keinem aktiven Katalysatorsystem führen. Die Unterschiede von Triphenyl-, Tri(p-tolyl)- und Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan (Liganden 1, 2 und 4) bezüglich der Anfangsgeschwindigkeiten (die Endumsätze sind hoch) können natürlich weder über die Kegelwinkel (identisch) noch über die weitgehend analogen \checkmark -Werte erklärt werden; während die fallende Aktivität mit Tri(o-tolyl)-phosphan (Ligand 3, Anfangsgeschwindigkeit und Endumsatz niedrig) sterische Gründe haben

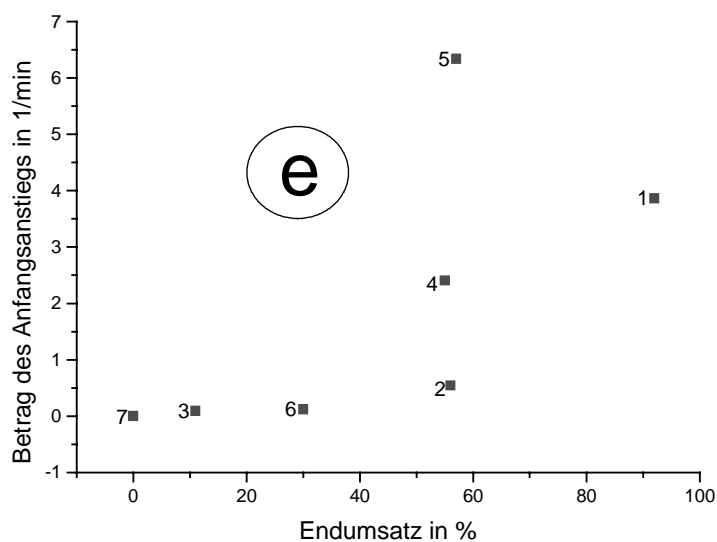
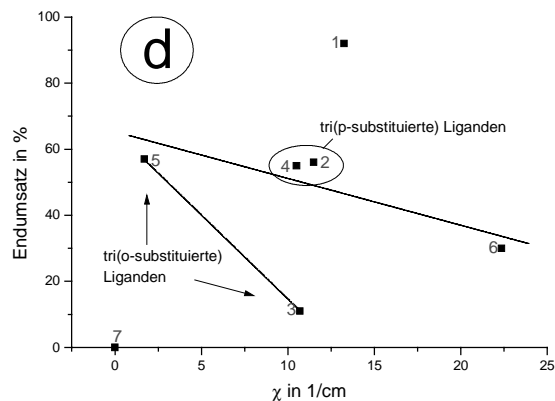
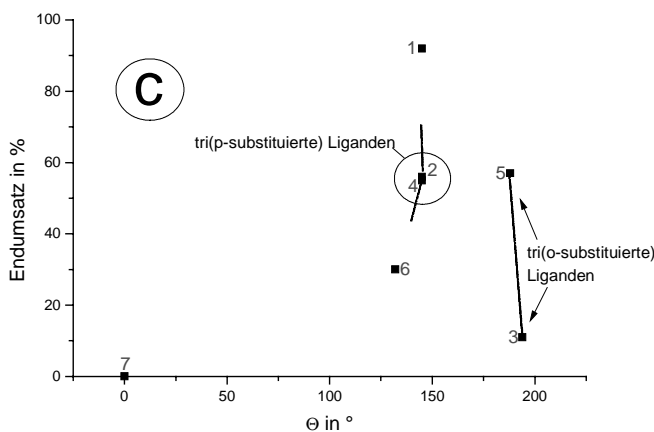
sollte. Zu den Abbildungen d und e lässt sich Analoges ausführen wie zu den Umsetzungen mit Phenylacetylen.

Die auffallendste Unterscheidung von Phenylacetylen und 4-Methyl-phenylacetylen ist deren unterschiedliches Verhalten mit den Liganden Triphenylphosphan (1), Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (5) und auch Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan (4). In Bezug auf die Anfangssteigung führt Triphenylphosphan mit Phenylacetylen zum aktivsten System, mit 4-Methyl-phenylacetylen sind es Tri(o-methoxyphenyl)- und Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan, die wahrscheinlich am Palladium eine etwas höhere Elektronendichte erzeugen. Die Endumsätze des 4-Methyl-phenylacetylen sind mit allen drei Liganden sehr ähnlich (Diagramm d).

Tabelle 14: Variation der Liganden für 2-Methyl-phenylacetylen

Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Triphenylphosphan	92	-3,9	-4,1
Tris(o-tolyl)-phosphan	11	-0,1	-0,1
Tris(p-tolyl)-phosphan	56	-0,5	-0,5
Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	57	-6,3	-2,3
Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan	55	-2,4	-1,4
Tris(2-cyanoethyl)-phosphan	30	-0,1	-0,8
kein Ligand	0	0	0





Legende: 1 = Triphenylphosphan; 2 = Tri(p-tolyl)-phosphan; 3 = Tri(o-tolyl)-phosphan; 4 = Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan; 5 = Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan; 6 = Tri(2-cyanoethyl)-phosphan; 7 = kein Ligand;

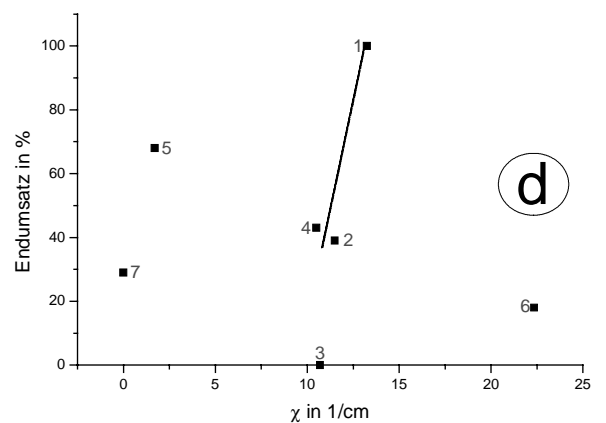
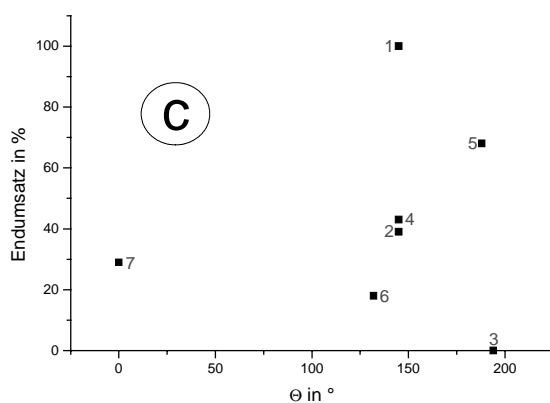
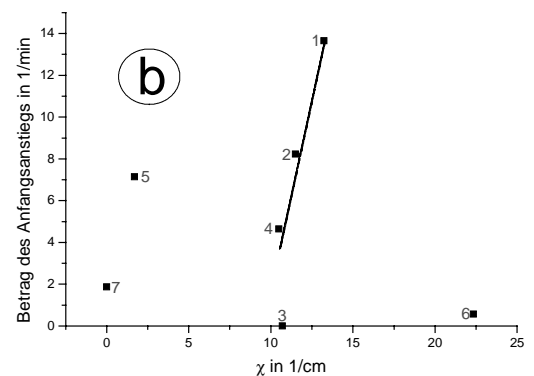
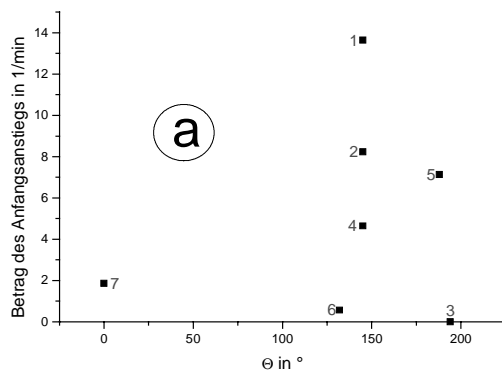
Der Vergleich mit 2-Methyl-phenylacetylen sollte zeigen, ob und in welcher Weise ein verstärkter sterischer Einfluß in die katalytisch aktiven Zwischenstufen besteht. Die Ergebnisse zeigen einen derartigen Effekt, denn sowohl die Endumsätze als auch die Anfangssteigungen der Zeit-Umsatz-Kurven sind für alle Ligandbeispiele reduziert. Dabei tritt der stärkste Abfall für den Endumsatz mit dem Liganden Tri(o-tolyl)-phosphan auf, während es mit Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan bei einer relativ hohen Anfangsgeschwindigkeit bleibt, der Endumsatz aber trotzdem von 97 % mit 4-Methyl-phenylacetylen auf 57 % mit 2-Methyl-phenylacetylen abfällt. Dieser Effekt muß auf den höheren Donorcharakter von Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan zurückzuführen

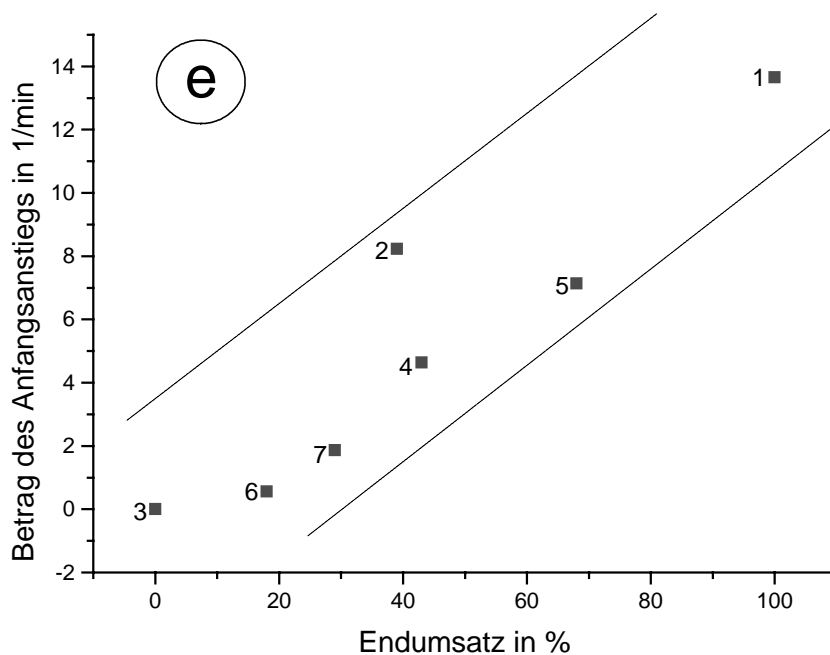
sein, denn Tri(2-cyanoethyl)-phosphan mit dem höheren Akzeptorcharakter ergibt eine besonders stark reduzierte Aktivität.

Eine Variation der Liganden wurde auch für die Monomere 4-Methoxy- und 2-Methoxy-phenylacetylen ausgeführt.

Tabelle 15: Variation der Liganden für 4-Methoxy-phenylacetylen

Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Triphenylphosphan	100	-13,6	-6,0
Tris(o-tolyl)-phosphan	0	0	0
Tris(p-tolyl)-phosphan	39	-8,2	-3,1
Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	68	-7,1	-2,3
Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan	43	-4,6	-3,2
Tris(2-cyanoethyl)-phosphan	18	-0,6	-0,6
kein Ligand	29	-1,9	-1,3



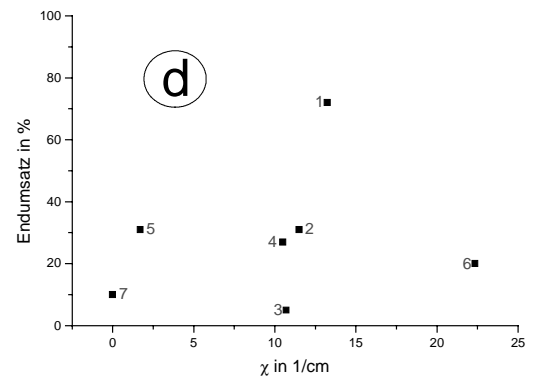
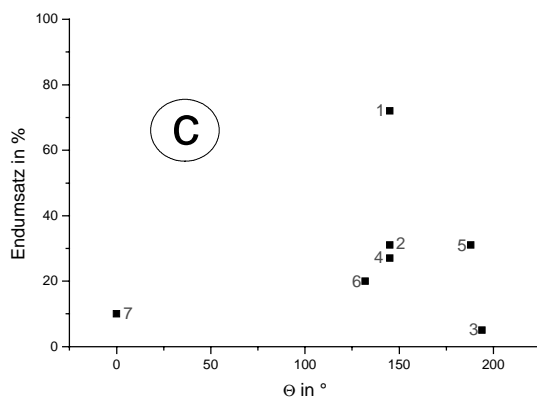
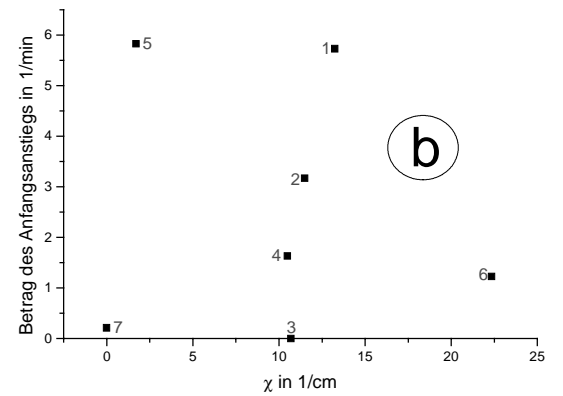
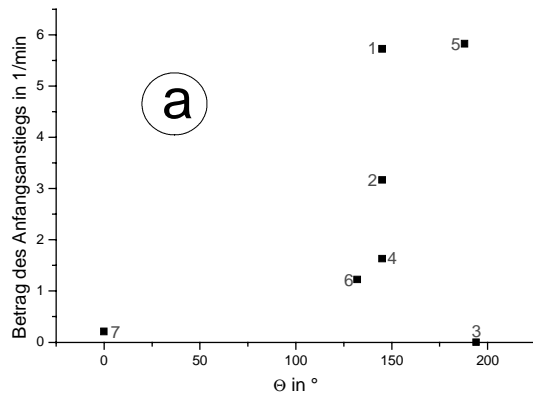


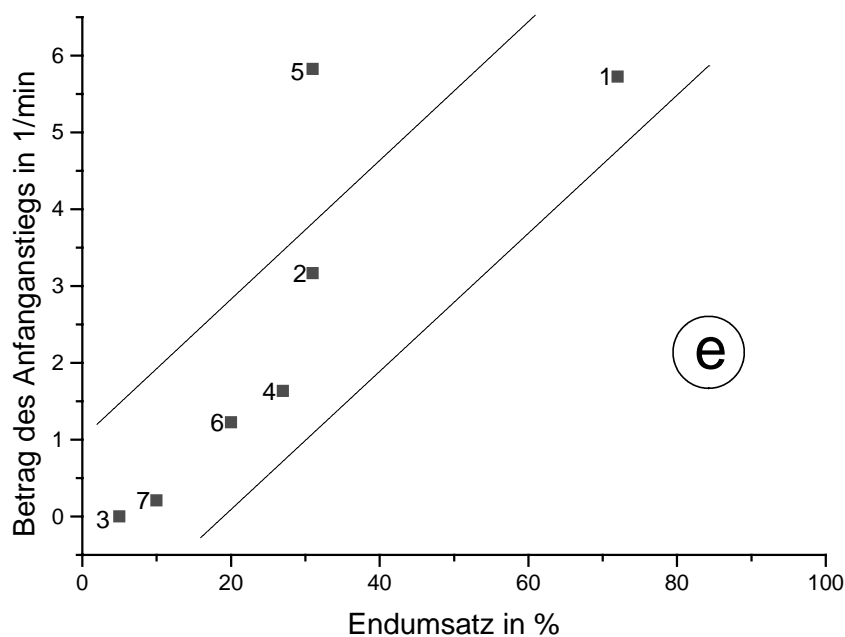
Legende: 1 = Triphenylphosphan; 2 = Tris(p-tolyl)-phosphan; 3 = Tris(o-tolyl)-phosphan ; 4 = Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan;
5 = Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; 6 = Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; 7 = kein Ligand;

Im Gegensatz zu 4-Methyl-phenylacetylen erweist sich beim 4-Methoxy-phenylacetylen Triphenylphosphan (Ligand 1) als derjenige Ligand, der sowohl in Bezug auf die Anfangsgeschwindigkeit als auch in Bezug auf den Endumsatz zum aktivsten Katalysatorsystem führt. Tri(o-methoxyphenyl)- und Tri(p-methoxyphenyl)-phosphan (Liganden 5 und 4), die bei ersterem Alkin am aktivsten sind, zeigen hier nur eine mäßige Anfangsgeschwindigkeit bei mittleren Endumsätzen. Weil hierbei außer dem Substituent am Phenylring des Alk-1-Ins keine weitere Veränderung vorliegt, muß dem elektronischen Einfluß dieser Substituenten doch eine größere Bedeutung zukommen als es die NMR-Daten (siehe Kapitel 3) vermuten lassen. Die Methoxygruppe im Monomer zieht durch ihren -I-Effekt Elektronendichte ab und scheint somit den katalytisch aktiven Komplex zu schwächen. Tri(o-tolyl)-phosphan (Ligand 3) ist auch für 4-Methoxy-phenylacetylen wohl aus sterischen Gründen inaktiv (wie bei 4-Methyl-phenylacetylen bereits vermutet).

Tabelle 16: Variation der Liganden für 2-Methoxy-phenylacetylen

Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min^{-1}	Anfangssteigung nach 60 min in min^{-1}
Triphenylphosphan	72	-5,7	-2,8
Tris(o-tolyl)-phosphan	5	0	0
Tris(p-tolyl)-phosphan	31	-3,2	-2,0
Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	31	-5,8	-1,4
Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan	27	-1,6	-0,8
Tris(2-cyanoethyl)-phosphan	20	-1,2	-1,2
kein Ligand	10	-0,2	-0,2





Legende: 1 = Triphenylphosphan; 2 = Tris(p-tolyl)-phosphan; 3 = Tris(o-tolyl)-phosphan ; 4 = Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan;
5 = Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; 6 = Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; 7 = kein Ligand;

Für 2-Methoxy-phenylacetylen nimmt Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan (Ligand 5) wie bei 2- und 4-Methyl-phenylacetylen eine Sonderstellung ein: er hat zusammen mit Triphenylphosphan die größte Anfangsgeschwindigkeit, aber einen geringeren Endumsatz (31 %). Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan ist also auch hier gegenüber Tri(o-tolyl)-phosphan (Ligand 3) elektronisch begünstigt. Tri(o-tolyl)-phosphan (Ligand 3) zeigt bei 2-Methoxy-phenylacetylen gleichfalls keine Aktivität. Schließlich scheint auch hier der σ -Akzeptor-Charakter des Tri(2-cyanoethyl)-phosphans wie bei den vorangehenden Monomeren die Ausbildung des katalytisch aktiven Komplexes erheblich zu schwächen.

Für beide untersuchten Methoxy-phenylacetylene gibt es im Vergleich zu den Methyl-phenylacetylenen eine Korrelation von Anfangsgeschwindigkeit und Endumsatz (siehe Diagramme e für 4- und 2-Methoxy-phenylacetylen).

4.2.5 Einsatz von deuterierten Monomeren

Unter Beibehaltung der beschriebenen Bedingungen wurden deuterierte und nicht deuterierte Alkine miteinander verglichen.

Tabelle 17: Vergleich deuterierter und nicht deuterierter Alkine

Monomer/Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung nach 15 min in min ⁻¹	Anfangssteigung nach 60 min in min ⁻¹
Phenylacetylen/ Triphenylphosphan	100	-50,7	-19,7
Phenylacetylen-d ₁ / Triphenylphosphan	53	-0,3	-1,1
Hex-1-in/ Triphenylphosphan	98	-0,3	-0,3
Hex-1-in-d ₁ / Triphenylphosphan	74	-0,7	-0,8
2-Methyl-phenylacetylen/ Triphenylphosphan	92	-3,9	-4,1
2-Methyl-phenylacetylen-d ₁ / Triphenylphosphan	19	-0,2	-0,2
Phenylacetylen/ Tris(p-tolyl)-phosphan	99	-18,3	-11,2
Phenylacetylen-d ₁ / Tris(p-tolyl)-phosphan	97	-2,6	-3,0

Für diese Vergleiche mit $\equiv\text{C-H}$ - und $\equiv\text{C-D}$ -Gruppen traten bei den Versuchen mit Triphenylphosphan als Ligand und drei verschiedenen Alkinen deutliche Umsatzeinbußen auf. Bei den Arylacetylenen verlangsamte sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang. Das stützt einen Reaktionsmechanismus, bei dem eine $\equiv\text{C-H}$ - bzw. $\equiv\text{C-D}$ -Bindungslösung geschwindigkeits(mit)bestimmend auftritt. Das sind z.B. in den Abbildungen V und VI die oxidative Addition und der Einschub des Monomeren in eine Pd-H-Bindung. Für das Hex-1-in ist dagegen die Anfangsgeschwindigkeit des deuterierten Substrats nicht langsamer, was auf Verschiebungen des kinetischen Gewichts einzelner Zwischenstufen deutet.

4.2.6 Mischdimerisierungen

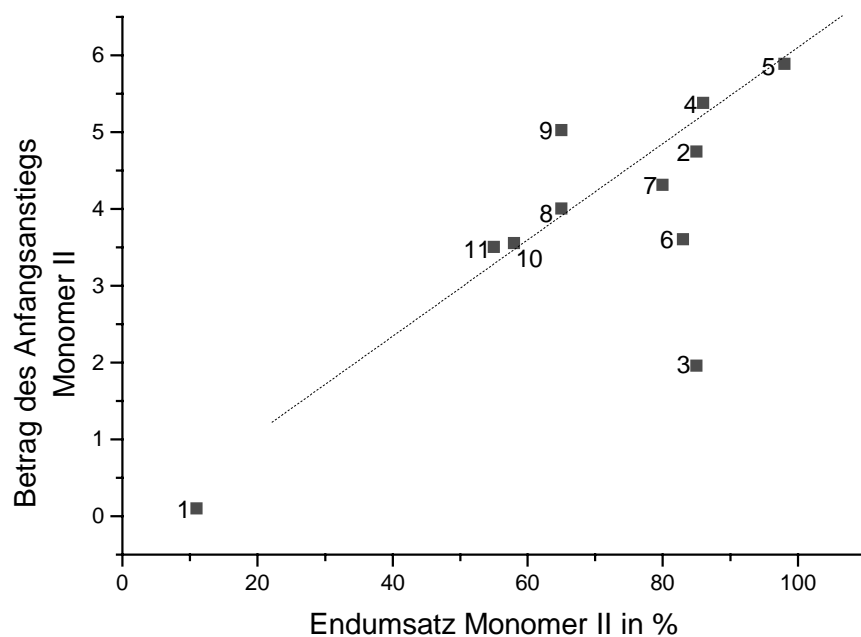
Ergänzend zu den Homodimerisierungen wurden auch kinetische Aspekte von Mischdimerisierungen eines end- und eines innenständigen Alkins untersucht. Mechanistische Untersuchungen zu letzteren siehe z.B. [112].

Die Reaktionsansätze sind in Kap. 3.2.2 beschrieben. Bei diesen Umsetzungen können zwei miteinander konkurrierende Reaktionen auftreten: die Homodimerisierung des endständigen Monomeren und die Mischdimerisierung aus je einem der Monomeren.

In der folgenden Übersicht sind die Alk-1-ine (= Monomer I) variiert worden; als innenständiges Alkin wurde ausschließlich Butinsäureethylester (= Monomer II) verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind dieselben wie bei den entsprechenden Homodimerisierungen (siehe Kap. 4.2.2). Als kinetische Größe, die allen Reaktionen gemeinsam ist, kann die Anfangssteigung des Verbrauchs an Monomer II in herangezogen werden. Weiterhin werden die Endumsätze beider Monomere berücksichtigt.

Tabelle 18: Mischdimerisierungen

Monomer I	Endumsatz Monomer I in %	Endumsatz Monomer II in %	Anfangssteigung des Monomer II nach 15 min in min ⁻¹	Anfangssteigung des Monomer II nach 60 min in min ⁻¹
keines	--	11	-0,1	-0,1
Phenylacetylen	100	85	-4,8	-1,9
Phenylacetylen-d ₁	100	85	-2,0	-1,7
4-Methyl- phenylacetylen	100	86	-5,4	-2,4
2-Methyl- phenylacetylen	100	98	-2,5	-5,9
4-Methoxy- phenylacetylen	100	83	-3,6	-1,9
2-Methoxy- phenylacetylen	100	80	-4,3	-1,7
4-Fluor- phenylacetylen	100	65	-4,0	-1,4
2-Fluor- phenylacetylen	95	65	-5,0	-1,7
4-Chlor- phenylacetylen	100	58	-3,6	-1,2
2-Chlor- phenylacetylen	58	55	-3,5	-1,2



Legende: Die Nummern sind den Monomeren I zugeordnet: 1 = kein Monomer I; 2 = Phenylacetylen; 3 = Phenylacetylen-d₁; 4 = 4-Methyl-phenylacetylen; 5 = 2-Methyl-phenylacetylen; 6 = 4-Methoxy-phenylacetylen; 7 = 2-Methoxy-phenylacetylen; 8 = 4-Fluor-phenylacetylen; 9 = 2-Fluor-phenylacetylen; 10 = 4-Chlor-phenylacetylen; 11 = 2-Chlor-phenylacetylen

Die Messungen bestätigen, daß die Mischdimerisierung die Hauptreaktion vor der Homodimerisierung des Alk-1-ins ist ^[112]. Es zeigt sich auch, daß die Reaktionen meist vollständig bis zum Verbrauch des verwendeten Alk-1-ins im Gegensatz zu einigen Homodimerisierungen ablaufen (z. B. setzt sich 4-Fluor-phenylacetylen allein nur zu 63 % um, mit dem Monomer II aber zu 100 %). Somit dürften sich bei den Mischdimerisierungen stabilerere Katalysatorzwischenkomplexe als bei den entsprechenden Homodimerisierungen ausbilden. Für das deuterierte Phenylacetylen läuft die Mischdimerisierung langsamer ab. Somit muß auch für die Mischdimerisierung eine $\equiv\text{C-H/D}$ -Bindungslösung geschwindigkeitsbestimmend sein.

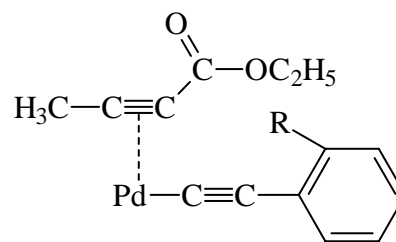
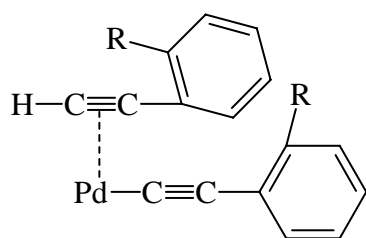
Tabelle 19: Anfangssteigungen des Alk-1-ins bei den Mischdimerisierungen

Monomer I	Endumsatz Monomer I in %	Endumsatz Monomer II in %	Anfangssteigung des Monomer I nach 15 min in min ⁻¹	Anfangssteigung des Monomer I nach 60 min in min ⁻¹
Phenylacetylen	100	85	-10,6	-3,7
Phenylacetylen-d ₁	100	85	-4,8	-3,5
4-Methyl- phenylacetylen	100	86	-12,1	-4,9
2-Methyl- phenylacetylen	100	98	-11,9	-4,9
4-Methoxy- phenylacetylen	100	83	-7,7	-3,7
2-Methoxy- phenylacetylen	100	80	-9,0	-3,2
4-Fluor- phenylacetylen	100	65	-7,8	-2,4
2-Fluor- phenylacetylen	95	65	-9,1	-2,0
4-Chlor- phenylacetylen	100	58	-6,4	-1,8
2-Chlor- phenylacetylen	58	55	-6,9	-1,8

Tabelle 20: Vergleich Homo- mit Mischdimerisierungen
(A = Homodimerisierung; B = Mischdimerisierung)

Monomer I	Endumsatz Monomer I in % (A)	Endumsatz Monomer I in % (B)	Anfangssteigung des Monomer I nach 15 min in min ⁻¹ (A)	Anfangssteigung des Monomer I nach 15 min in min ⁻¹ (B)	Vergleich Anfangsgeschwindigkeit A \checkmark B
Phenylacetylen	100	100	-50,7	-10,6	$v_A > v_B$
Phenylacetylen-d ₁	53	100	-0,3	-4,8	$v_A < v_B$
4-Methyl- phenylacetylen	99	100	-11,4	-12,1	$v_A \checkmark v_B$
2-Methyl- phenylacetylen	92	100	-3,9	-11,9	$v_{A0} < v_B$
4-Methoxy- phenylacetylen	100	100	-13,6	-7,7	$v_A > v_B$
2-Methoxy- phenylacetylen	72	100	-5,7	-9,0	$v_A < v_B$
4-Fluor- phenylacetylen	63	100	-7,9	-7,8	$v_A \checkmark v_B$
2-Fluor- phenylacetylen	68	95	-5,3	-9,1	$v_A < v_B$
4-Chlor- phenylacetylen	88	100	-7,5	-6,4	$v_A > v_B$
2-Chlor- phenylacetylen	38	58	-6,3	-6,9	$v_A \checkmark v_B$

Die Werte der Tabellen 19 und 20 zeigen, daß sich die p-substituierten Phenylacetylene und Phenylacetylen selbst bei der Homodimerisierung schneller als oder ungefähr gleich schnell wie bei der Mischdimerisierung umsetzen. Phenylacetylen, p-Methyl- und p-Methoxy-phenylacetylen ergeben sowohl für die Homo- als auch für die Mischdimerisierung vollständige Endumsätze. Das innenständige Alkin scheint aufgrund der sterisch stärker abgeschirmten Dreifachbindung eine schwächere \check{c} -Bindung mit dem Metallzentrum einzugehen, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Mischdimerisierung herabgesetzt wird. Dennoch handelt es sich um stabile Übergangskomplexe, weil sich bei beiden Reaktionen die Ausgangsstoffe vollständig umsetzen. Für die o-substituierten Phenylacetylene ist die Mischdimerisierung stets schneller als die Homodimerisierung. Dieser Effekt belegt einen inhibierenden sterischen Einfluß des in 2-Stellung substituierten Phenylrings bei der Homodimerisierung zum 2,4-Dimeren, sehr wahrscheinlich im Schritt der CC-Knüpfung.



geringere sterische Hinderung

Die sterische Wechselwirkung bei der analogen CC-Knüpfung mit dem Butinsäureester fällt geringer aus, so daß sowohl die Anfangsgeschwindigkeiten als auch die Endumsätze für die Mischdimerisierungen höher liegen. Die unterschiedlichen Anfangsanstiege der o-substituierten Phenylacetylene zeigen aber, daß es sich nicht um einen rein sterischen Effekt handeln kann (abfallende Reihe der Anfangsgeschwindigkeiten für die Alkinsubstituenten: 2-Methyl-phenyl- > 2-Fluor-phenyl \check{c} 2-Methoxy-phenyl- > 2-Chlor-phenyl-).

4.3 Kinetische Messungen bei Raumtemperatur

4.3.1 Homodimerisierungen mit Variation der Monomeren

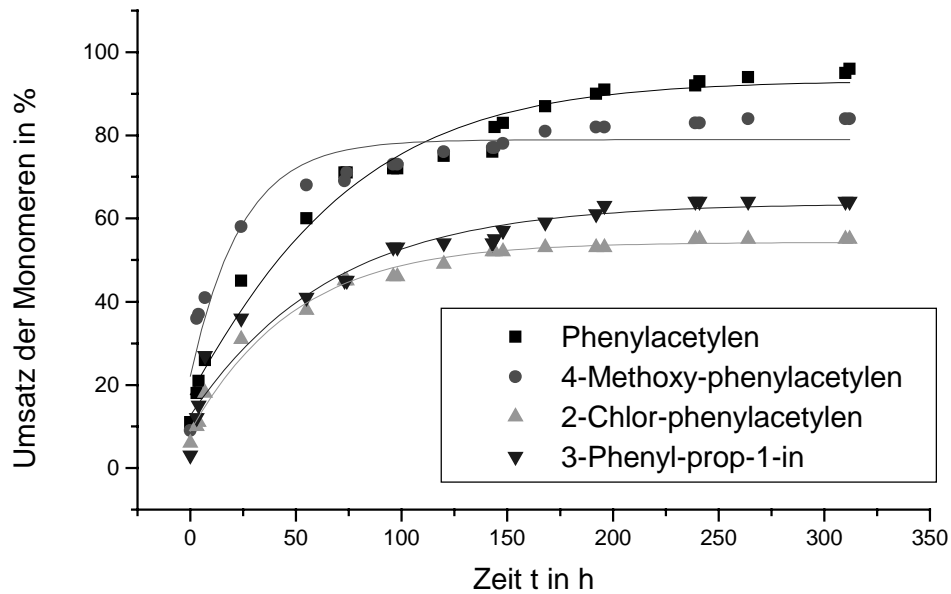
Reaktionen bei Raumtemperatur sollten zeigen, inwieweit eine stark herabgesetzte Umsetzungsgeschwindigkeit die Produktpalette verschiebt. Eine gewisse Reaktivität wird dem Katalysatorsystem auch bei Raumtemperatur zugeschrieben, da bei Zugabe des Katalysators eine Verfärbung ^[59] und mitunter auch eine leichte Erwärmung auftritt.

Bei der Ermittlung der Meßwerte ergab sich das Problem, daß wegen der langen Meßperiode (mehrere Tage) keine einheitlichen Entnahmezeiten (vgl. 15 min bei den Umsetzungen bei 60 °C) möglich waren. Durch die sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten war auch eine Festlegung auf einen Zeitpunkt für eine Anfangssteigung nicht gut möglich (z.B hat eine Reaktion schon nach 24 h ihren Endumsatz zu 100 % erreicht, eine andere erst nach 12 Tagen ihren Endumsatz zu 55 %). Als Zeitpunkt des Endumsatzes wurde derjenige notiert, bei dem zwischen zwei Messungen, die 24 h auseinanderliegen, keine signifikante Konzentrationsänderung des Monomers mehr feststellbar bzw. kein Monomer mehr vorhanden war. Die Beträge der Anfangsanstiege bewegen sich bis auf eine Ausnahme zwischen 0 und 1 min⁻¹.

Die Messungen erfolgten mit gleichen Verhältnissen der Ausgangsstoffe (siehe Punkt 4.2.1) mit Triphenylphosphan als Ligand (letztes Beispiel: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan als Ligand); Darstellung in Tabelle 21.

Tabelle 21: Homodimerisierungen bei Raumtemperatur

Monomer	Endumsatz in %	Anfangssteigungen (nach 180 min) in min ⁻¹
Phenylacetylen	96 (nach 312 h)	-0,25
4-Methoxy-phenylacetylen	84 (nach 264 h)	-0,97
2-Chlor-phenylacetylen	55 (nach 310 h)	-0,16
3-Phenyl-prop-1-in	64 (nach 264 h)	-0,43 (nach 240 min)
Phenylacetylen/ Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan	100 (nach 23 h)	-2,79



Darüber hinaus wurde Phenylacetylen auch mit Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan als Ligand im Katalatorsystem umgesetzt. Damit ergab sich ein 100 %-iger Umsatz (wie mit Triphenylphosphan bei 60 °C) und eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit (Abb XXII). Die analogen Reaktionen bei 60 °C ergeben ein umgekehrtes Bild (siehe Punkt 4.2.3): Triphenylphosphan zeigt hier sowohl nach 15 min als auch nach 60 min den größeren Anfangsanstieg. Beide Liganden ergeben im Vergleich zu den anderen Liganden sehr hohe Anfangssteigungen.

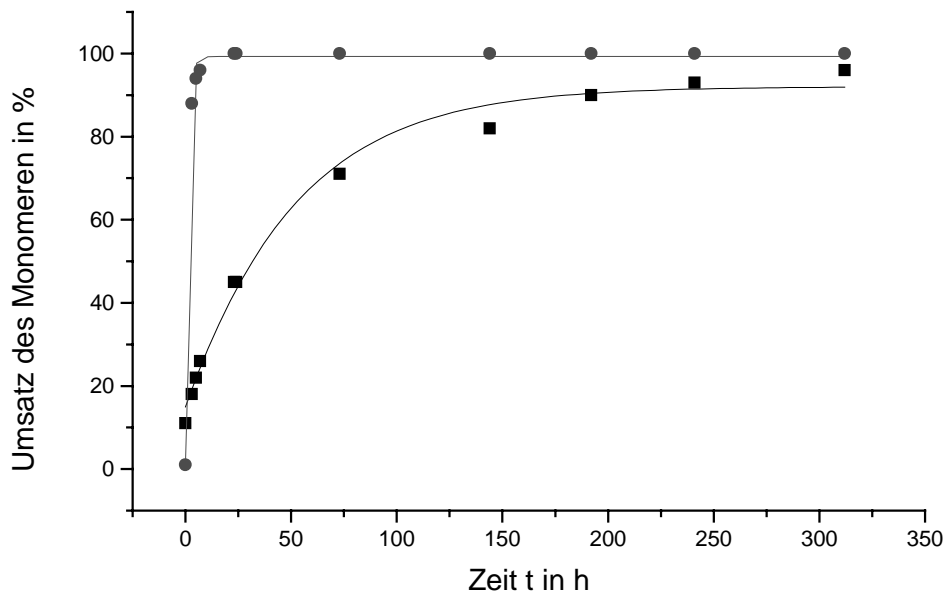
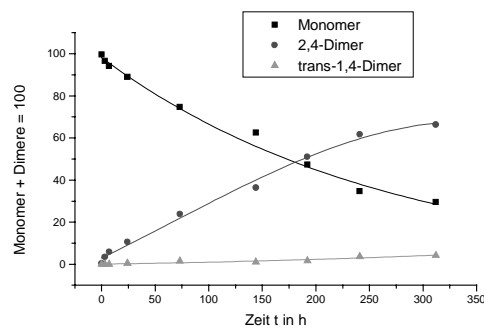


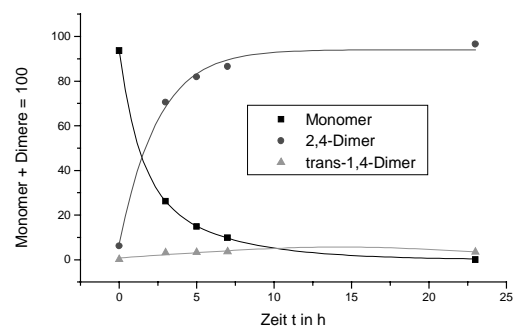
Abbildung XXII: Vergleichende Homodimerisierung von Phenylacetylen mit Tris(o-methoxyphenyl)- [■] und Triphenylphosphan [●] als Liganden bei Raumtemperatur

Es zeigt sich somit, daß Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan als Ligand bei Raumtemperatur viel aktiver ist als Triphenylphosphan. Nach 23 h war das Monomer vollständig umgesetzt mit einer ca. 11mal höheren Anfangsgeschwindigkeit.

Bezüglich der Reaktionsprodukte ergaben sich analoge Verteilungen wie bei den Umsetzungen bis 60 °C, z.B.:



Phenylacetylen/Triphenylphosphan bei Raumtemperatur



Phenylacetylen/Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan bei Raumtemperatur

Um einen Faktor für die RGT-Regel zu finden, können hier die Reaktionszeiten bei 75 % Umsatz sowohl für 60 °C als auch für Raumtemperatur (č 20 °C) verglichen werden (Tabelle 22).

Tabelle 22: Vergleich der Reaktionszeiten bei 75 % Umsatz des Phenylacetylen

Eduktsystem	Reaktionszeit für 75 % Umsatz bei 60 °C	Reaktionszeit für 75 % Umsatz bei RT	Vervielfachung von RT nach 60 °C	Vervielfachung je 10 K
Pd(CH ₃ COO) ₂ /Phenylacetylen/ Triphenylphosphan	60 min	ca. 2160 min (ca 90 h)	36-fach	9-fach
Pd(CH ₃ COO) ₂ /Phenylacetylen/ Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan	15 min	ca. 120 min	8-fach	2-fach

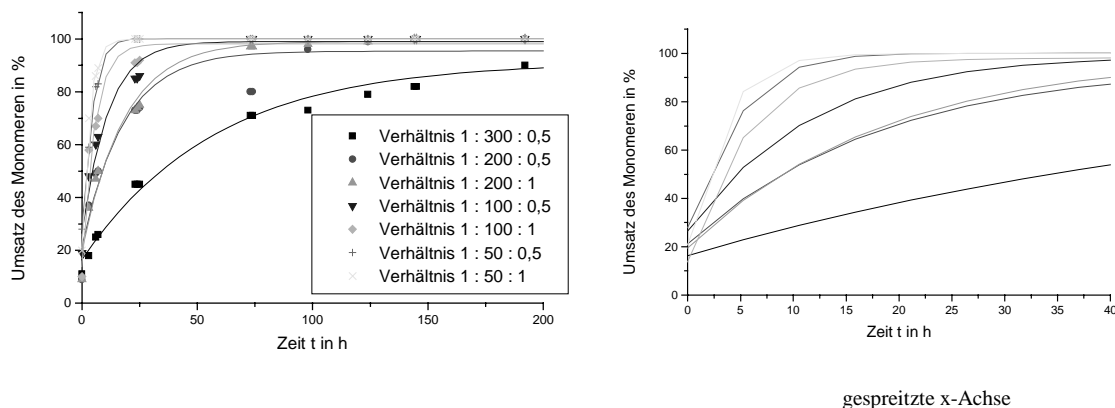
In Tabelle 22 wird deutlich, daß für das System Pd(CH₃COO)₂/Phenylacetylen/Tri(o-methoxyphenyl)-phosphan eine der RGT-Regel entsprechende Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit je 10 K auftritt, d. h. es handelt sich hier nur um einen reinen Temperatureffekt. Die stärkere Vervielfachung beim anderen Eduktsystem weist auf zusätzliche Effekte der Katalysatoraktivierung bei höherer Temperatur hin.

4.3.2 Homodimerisierungen mit Variation des Monomer-Katalysator-Verhältnisses

Erwartungsgemäß sollte die Reaktionsgeschwindigkeit steigen, wenn bezogen auf das Monomer mehr Katalysator zur Verfügung steht. Dies wurde mit einer Meßreihen bei Raumtemperatur untersucht (Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan).

Tabelle 23: Variation des Verhältnisses Edukt zu Palladium

Monomer : Katalysator : Ligand	Endumsatz in %	Anfangssteigung (nach 180 min) in min ⁻¹
300 : 1 : 0,5	96 (nach 312 h)	-0,25
200 : 1 : 0,5	100 (nach 145 h)	-1,02
200 : 1 : 1	100 (nach 144 h)	-0,96
100 : 1 : 0,5	100 (nach 73 h)	-1,19
100 : 1 : 1	100 (nach 74 h)	-1,70
50 : 1 : 0,5	100 (nach 24 h)	-1,12
50 : 1 : 1	100 (nach 24 h)	-1,78



Die Produktverteilung veränderte sich im Vergleich zu den vorhergehenden Messungen (Punkt 4.3.1) nicht. Die Endumsätze bleiben auch bei hohem Substratüberschuß hoch. Die Anfangsgeschwindigkeit geht aber für die Ansätze mit Palladium : Ligand = 1 : 0,5 ab > 200 Monomer/Palladium stark zurück und bleibt zwischen 50 bis 200 Monomer/Palladium relativ konstant. Bei Erhöhung des Phosphananteils auf ein Verhältnis von 1 : 1 wird ein aktiveres Katalysatorsystem gebildet, denn die Anfangsgeschwindigkeiten steigen etwa um das 1,5-Fache für 50 und 100 Monomer/Palladium, aber nicht mehr für 200 Monomer/Palladium. Diese Ergebnisse führen zu der Interpretation, daß eine Abnahme der Anfangsgeschwindigkeit bei höherem Monomerüberschuß einsetzt, was einerseits auf eine zu geringe Menge an katalytisch aktivem Komplex im Ansatz und andererseits auf Einflüsse durch Verunreinigungen der Edukte (vgl. auch die im Punkt 4.1 beschriebene Ermittlung der Mindestmenge an $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) zurückzuführen ist.

4.3.3 Mischdimerisierungen

Mischdimerisierungen sind ebenfalls bei Raumtemperatur ausgeführt worden.

Tabelle 24: Mischdimerisierungen mit Butinsäureethylester (Monomer II) bei Raumtemperatur

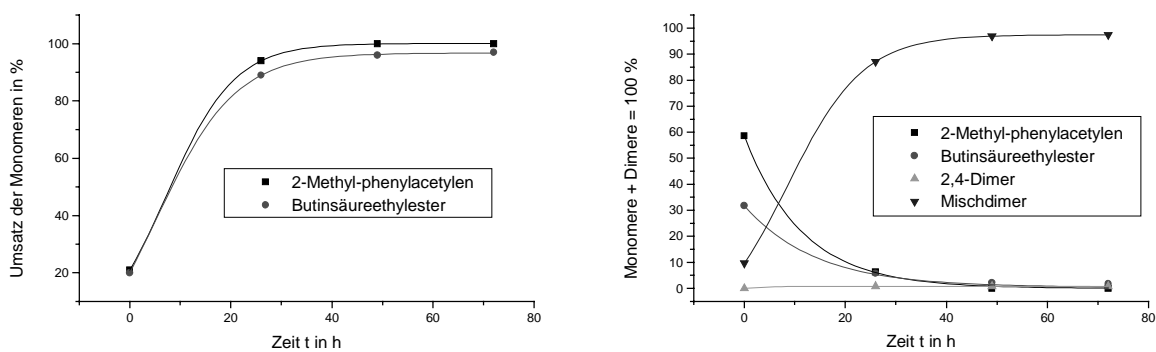
Monomer I	Endumsatz Monomer I in %	Endumsatz Monomer II in %	Anfangssteigung des Monomer II in min^{-1} (erster Meßpunkt nach Start der Reaktion)
2-Methyl-phenylacetylen	100 (nach < 49 h)	97	-0,097 (nach 26 h)
2-Fluor-phenylacetylen	96 (nach 24 h)	61	-0,074 (nach 24 h)
4-Chlor-phenylacetylen	100 (nach 30 h)	53	-0,044 (nach 30 h)
2-Chlor-phenylacetylen	58 (nach 24 h)	54	-0,053 (nach 24 h)

Die Übersicht zeigt, daß der Butinsäureethylester vom 2-Methyl-phenylacetylen fast vollständig verbraucht wird; die anderen drei substituierten Phenylacetylene setzen ihn nur etwa zur Hälfte um. Diese Abstufung findet sich auch bei den Reaktionen bei 60 °C, deshalb dürfte sich der Reaktionsablauf nicht verändert haben.

Die Anfangssteigungen des Monomeren II liegen alle in einem Bereich, der knapp um den Faktor 2 streut.

Es zeigt sich am Vergleich des 4- und 2-Chlor-phenylacetylen kein sterischer Effekt auf die Anfangsgeschwindigkeit und den Endumsatz des innenständigen Alkins.

Bezüglich der Reaktionsprodukte zeigt sich auch in dieser Versuchsreihe, daß das Mischdimer (siehe Punkt 1.2) Hauptprodukt der Umsetzung ist; als Nebenprodukt entsteht nur das 2,4-Homodimer. Diese Konstellation findet sich gleichfalls bei höherer Temperatur ^[112]. Der Sachverhalt ist am Beispiel des 2-Methyl-phenylacetylen als Reaktionspartner für Butinsäureethylester bei Raumtemperatur dargestellt. Bei den anderen drei Monomeren bestehen ähnliche Zusammenhänge.



Die Meßergebnisse zeigen, daß bei der Reaktion von 2-Methyl-phenylacetylen mit Butinsäureethylester die Mischdimerisierung die anderen möglichen Nebenreaktionen (vgl Punkt 4.2.9) unterdrückt, denn beide Monomere setzen sich fast gleich schnell um unter Bildung des Mischdimeren und nur sehr wenig 2,4-Dimeren. 2-Fluor- und 4-Chlor-phenylacetylen verbrauchen nur 61 % bzw. 53 % des Monomeren II bei eigenem vollständigen Umsatz. Somit konkurriert hier eine Homooligomerisierung viel stärker mit der Mischdimerisierung. Da das entsprechende Homodimere nicht entsteht, ist eine gaschromatografisch nicht erfaßbare höhere Homooligomerisierung wahrscheinlich. Schließlich wird für 2-Chlor-phenylacetylen und Butinsäureethylester sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C festgestellt, daß beide Monomere sich bis zur Hälfte miteinander unter Bildung einer entsprechenden Menge Mischdimer und wenig 2,4-Dimer umsetzen und dann ein Abbruch der Reaktion eintritt. Dies spricht für die Bildung eines Stopkomplexes bzw. die Zerstörung des katalytisch aktiven Systems. Auch für 2-Chlor-phenylacetylen allein wird bei vergleichsweise guter Anfangssteigung nur 38 % Endumsatz erzielt (vgl. Punkt 4.2.2).

Abschließend werden die ausgeführten Mischdimerisierungen bei Raumtemperatur in einem Diagramm miteinander verglichen. Dazu dient die Auftragung des Umsatzes an Butinsäureethylester, weil das ein gemeinsamer Parameter aller Reaktionen zu Mischdimeren ist. Aus diesen Meßdaten stammen auch die in der Tabelle 24 aufgeführten Anfangsanstiege.

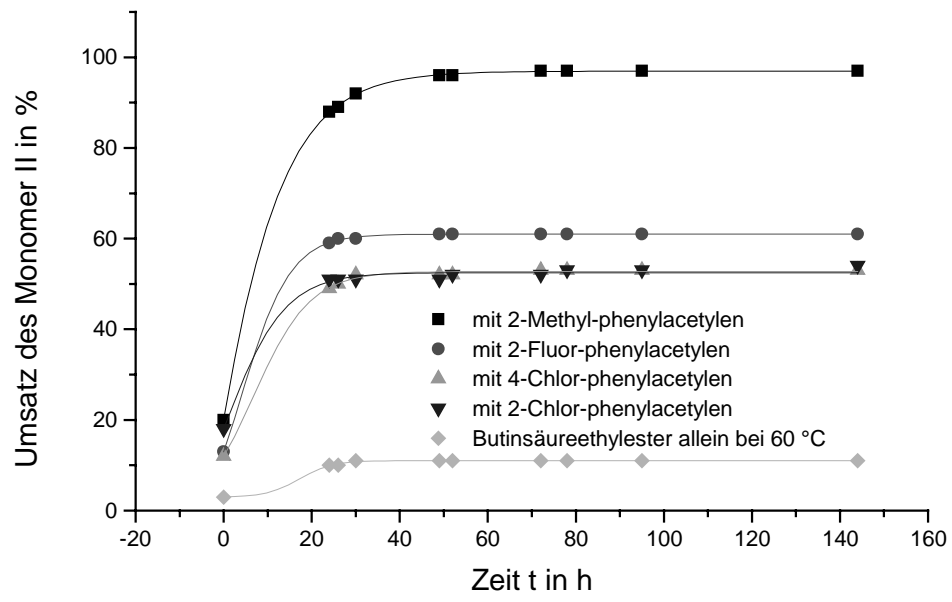


Abbildung XXIII: Mischdimerisierungen bei Raumtemperatur

4.4 Zusammenfassung

Es wurden katalytische Dimerisierungen von substituierten Phenylacetylenen und Mischdimerisierungen mit Butinsäureethylester untersucht. Dabei diente Palladium(II)-acetat als Ausgangskomplex, und ein Zusatz von Phosphanen führte zu aktiven Katalysatorsystemen. Für die untersuchten katalytischen Reaktionen zeigte sich, daß je Volumeneinheit Reaktionsansatz eine Mindestmenge an Ausgangskomplex notwendig ist, um seine Aktivität nicht durch geringe Verunreinigungen im Lösungsmittel oder den Ausgangsstoffen zu unterdrücken. Wir bestimmten für unsere Reaktion $11,1 \cdot 10^{-3}$ mmol Palladium(II)-acetat (das sind 2,5 mg des Salzes) in 10 ml Lösung als eine untere Grenze.

Bei der Erstellung der Ligand-Konzentrations-Steuerungskarten für die Reaktion von Alk-1-inen mit Palladium(II)-acetat und Phosphanen als Liganden werden die Angaben der Literatur bestätigt ^{[4], [58], [59]}. Messungen bei Raumtemperatur zeigen, daß sich der Ablauf der Reaktion nur verlangsamt, aber keine Veränderung der Produktzusammensetzung auftritt. Somit bleibt der Reaktionsablauf unverändert, und es ist keine kinetische Kontrolle der Reaktion durch Temperaturveränderungen möglich.

Die palladiumkatalysierten Umsetzungen von Alk-1-inen mit Phosphanen als Liganden laufen nach komplexen Reaktionsmechanismen ab, denn es ergibt sich keine einfache Reaktionsordnung. Nur für die Abreaktion von Phenylacetylen mit Triphenylphosphan als Ligand findet sich eine Reaktion erster Ordnung. Zu dieser konnten dann die Arrhenius- und Eyring-Parameter angegeben werden. Im Gegensatz dazu zeigen Phenylacetylen und am Benzolring substituierte Phenylacetylene bei einer Dimerisierung mit Rhodium(I)-verbindungen und Triphenylphosphan als Ligand eine Reaktion zweiter Ordnung ^[3]. Bezüglich der Bildung des 2,4-Dimeren als Hauptprodukt konnte keine Reaktionsordnung ermittelt werden, weil es sich als nicht sehr beständig erweist und es sich teilweise weiter umsetzt.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes mit 4-Methoxy-phenylacetylen als Monomer konnte dessen 2,4-Dimeres isoliert und die Struktur durch eine Röntgen-

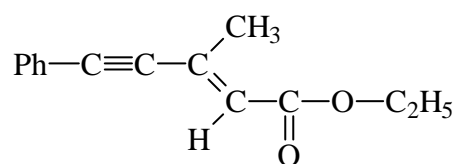
strukturanalyse ermittelt werden. Dieses Produkt zeigt bei der gaschromatografischen Auswertung eine ungewöhnlich hohe Retentionszeit.

Als besonders aktive katalytische Systeme bei 60 °C erweist sich Palladium(II)-acetat

- (a) für Phenylacetylen mit den Liganden Triphenylphosphan, Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan, Tris(p-tolyl)-phosphan, Tris(p-chlorphenyl)-phosphan
- (b) mit dem Liganden Triphenylphosphan für 4-Methyl-phenylacetylen, 4-Methoxy-phenylacetylen, 2-Methyl-phenylacetylen (langsame Reaktion, jedoch vollständiger Umsatz), Hex-1-in (sehr langsame Reaktion, jedoch vollständiger Umsatz), 3-Phenylprop-1-in (mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei vollständigem Umsatz)
- (c) und weiterhin: 4-Methyl-phenylacetylen mit Tris(o-methoxyphenyl)- und Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan

Ein Vergleich mit an der Dreifachbindung deuterierten Alk-1-inen zeigt eine deutlich verlangsamte Reaktion der deuterierten Derivate. Auch die Umsätze sind erniedrigt, mit Ausnahme von Phenylacetylen-d₁ und Tris(p-tolyl)-phosphan als Ligand. Mit diesem System führt eine langsamere Reaktion zu einem hohen Umsatz.

Die Untersuchungen zur Mischdimerisierung von Alk-1-inen mit Butinsäureethylester ergeben, daß das Mischdimer Hauptprodukt ist:



Die Homodimerisierung des Alk-1-ins ist Nebenreaktion, die des innenständigen Alkins unbedeutend. Die Alk-1-ine setzen sich mit Butinsäureethylester vollständig oder nahezu vollständig um, eine Ausnahme ist das 2-Chlor-phenylacetylen. Deuteriertes Phenylacetylen reagiert auch bei der Mischdimerisierung langsamer als die undeuterierte Substanz. Somit muß die $\equiv\text{CH}$ - bzw. $\equiv\text{CD}$ -Bindungsspaltung während des Reaktionsablaufs die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen oder zumindest mitbestimmen.

Bei Raumtemperatur erweist sich die Kombination Phenylacetylen/Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan als aktiver als die Kombination Phenylacetylen/

Triphenylphosphan. Alle übrigen untersuchten Systeme sind weniger aktiv als diese beiden, so daß die Abstufungen bei Raumtemperatur deutlicher werden als bei den Reaktionen bei erhöhter Temperatur. Wenn mehr Katalysator zur Verfügung steht, dann laufen die Reaktionen erwartungsgemäß etwas schneller ab. Jedoch ergeben sich bei Verhältnissen von Monomer : Katalysator $\approx 200 : 1$ keine signifikanten Unterschiede mehr bei den Anfangsgeschwindigkeiten. Mischdimerisierungen bei Raumtemperatur zeigen außer der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit keine Unterschiede zu den Umsetzungen bei 60 °C.

5 Anhang

5.1 Charakterisierung des Reaktionsprodukts der Umsetzung von 4-Methoxy-phenylacetylen zum 2,4-Dimer 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-but-1-en-3-in:

(a) Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten:

Summenformel	$C_{18}H_{16}O_2$
Molekulargewicht	$264,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Schmelzpunkt	$75-77 \text{ }^\circ\text{C}$
Kristallgröße	$0,096 \times 0,192 \times 0,512 \text{ mm}^3$ farbloser Block
Absorption	$\mu = 0,62 \text{ mm}^{-1}$
Raumgruppe	C c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 30,9117(35) \text{ \AA}$; $b = 7,4278(3) \text{ \AA}$
(berechnet aus 25	$\beta = 95,951(5)^\circ$; $c = 6,3422(6) \text{ \AA}$
Reflexen mit	$V = 1448,4(2) \text{ \AA}^3$; $z = 4$; $F(000) = 560$
$20^\circ < \Theta < 29^\circ$)	
Temperatur	293 K
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1,212 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Datensammlung:

Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	Cu-K α Graphitmonochromator
Scan-Typ	$\omega/2\Theta$
Scan-Breite	$0,8 + 0,15*\tan(\Theta)$ und 25 % links und rechts zur Untergrundbestimmung

Meßbereich	$1,5^\circ \leq \Theta \leq 74,0^\circ$
	$-38 \leq h \leq 3$ $0 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 0$

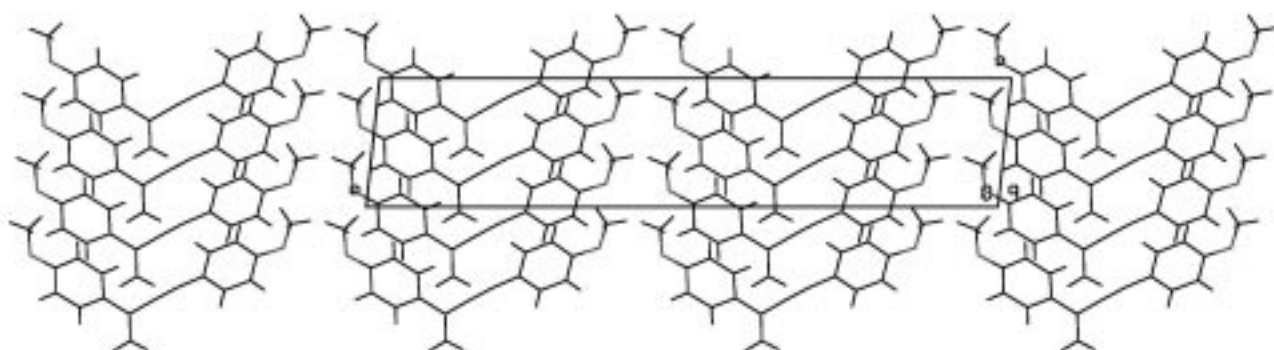
Reflexionszahl

gemessen	3454
unabhängige	1606 ($R_{\text{int}} = 0,0165$)
beobachtete	1396 ($ F /\sigma(F) > 4,0$)

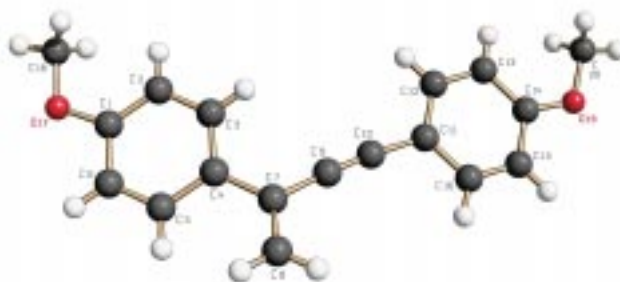
Datenkorrektur, Strukturlösung und –verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, während der Datensammlung auftretende
-------------	--

	Intensitätsschwankung von ca 5 % anhand der Kontrollreflexe mit einem kubischen Spline angeglichen
Lösung	Programm SIR-97 (direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) 193 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,1255*P)^2 + 0,04*P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2*F_C^2)/3$
	Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend isotrop verfeinert. Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0,1634 (R1 = 0,0574 für beobachtete Reflexe, 0,645 für alle Reflexe)
Fitgüte	S = 1,063
maximale Änderung der Parameter	0,000 * e.s.d.
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	0,16; 0,45 eÅ ⁻³
Schicht im Kristallgitter:	



Bindungslängen und –winkel, Torsionswinkel:



betreffende Atome	Bindungslängen in Å	betreffende Atome	Bindungswinkel in °
C(1)-O(17)	1,369	O(17)-C(1)-C(2)	125,1
C(1)-C(2)	1,377	O(17)-C(1)-C(6)	114,9
C(1)-C(6)	1,404	C(2)-C(1)-C(6)	120,1
C(2)-C(3)	1,394	C(1)-C(2)-C(3)	119,0
C(3)-C(4)	1,388	C(4)-C(3)-C(2)	122,1
C(4)-C(5)	1,399	C(3)-C(4)-C(5)	117,5
C(4)-C(7)	1,485	C(3)-C(4)-C(7)	121,8
C(5)-C(6)	1,372	C(5)-C(4)-C(7)	120,7
C(7)-C(8)	1,339	C(6)-C(5)-C(4)	121,5
C(7)-C(9)	1,442	C(5)-C(6)-C(1)	119,8
C(9)-C(10)	1,178	C(8)-C(7)-C(9)	118,5
C(10)-C(11)	1,452	C(8)-C(7)-C(4)	123,3
C(11)-C(12)	1,373	C(9)-C(7)-C(4)	118,1
C(11)-C(16)	1,393	C(10)-C(9)-C(7)	177,1
C(12)-C(13)	1,400	C(9)-C(10)-C(11)	174,9
C(13)-C(14)	1,397	C(12)-C(11)-C(16)	118,9
C(14)-O(19)	1,359	C(12)-C(11)-C(10)	122,7
C(14)-C(15)	1,401	C(16)-C(11)-C(10)	118,3
C(15)-C(16)	1,370	C(11)-C(12)-C(13)	122,0
O(17)-C(18)	1,425	C(14)-C(13)-C(12)	118,2
O(19)-C(20)	1,425	O(19)-C(14)-C(13)	124,5
		O(19)-C(14)-C(15)	115,7
		C(13)-C(14)-C(15)	119,8
		C(16)-C(15)-C(14)	120,4
		C(15)-C(16)-C(11)	120,7
		C(1)-O(17)-C(18)	117,2
		C(14)-O(19)-C(20)	117,9

betreffende Atome	Torsionswinkel in °	betreffende Atome	Torsionswinkel in °
O(17)-C(1)-C(2)-C(3)	-178,6	C(7)-C(9)-C(10)-C(11)	-31
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,9	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-170
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0,2	C(9)-C(10)-C(11)-C(16)	8
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,0	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0,1
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	179,2	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	178,2
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0,5	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0,2
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179,7	C(12)-C(13)-C(14)-O(19)	179,3
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1,2	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0,2
O(17)-C(1)-C(6)-C(5)	178,2	O(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-179,3
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1,4	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,1
C(3)-C(4)-C(7)-C(8)	157,5	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0,0
C(5)-C(4)-C(7)-C(8)	-23,3	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0,0
C(3)-C(4)-C(7)-C(9)	-26,0	C(10)-C(11)-C(16)-C(15)	-178,2
C(5)-C(4)-C(7)-C(9)	153,1	C(2)-C(1)-O(17)-C(18)	-0,6
C(8)-C(7)-C(9)-C(10)	45	C(6)-C(1)-O(17)-C(18)	179,9
C(4)-C(7)-C(9)-C(10)	-131	C(13)-C(14)-O(19)-C(20)	3,5
		C(15)-C(14)-O(19)-C(20)	-177,3

(b) NMR- und MS-Daten

NMR-Daten: ^1H -NMR (Interpretationsmuster nach erster Ordnung), 200 MHz: 3,81 ppm (6 H, s, OCH_3), 5,61 ppm, 5,82 ppm (2 H, 2 s, $=\text{CH}_2$), 6,89 ppm und 6,86 ppm (4 H, 2 d, $J = 5,9$, arom. H), 7,64 ppm und 7,45 ppm (4 H, 2 d, $J = 8,8$ Hz, arom.H); ^{13}C -NMR, 200 MHz (siehe Numerierung in der Zeichnung der Röntgenstruktur): 56,32 ppm [C(18), C(20)], 87,54 ppm [C(9)], 90,57 ppm [C(10)], 113,73 ppm [C(13), C(15)], 114,01 ppm [C(2), C(6)], 115,32 ppm [C(11)], 118,08 ppm [C(8)], 127,37 [C(3), C(4), C(5)], 130,11 ppm [C(12), C(16)], 133,11 ppm [C(7)], 159,78 ppm [C(1), C(14)]

MS-Daten: M/z 263,9 (Molekülpeak); 248,8; 220,9; 206,0; 188,9; 177,9; 152,0; 131,9

5.2 Erfassung der Meßwerte

5.2.1 Steuerungskarten

Die nach den in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschriebenen Prozeduren erhaltenen Meßwerte wurden tabelliert.

- Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Triphenylphosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x)]. (Der unter der Tabelle stehende „Vergleichswert“ stammt aus einer mit dem Reaktionsansatz gleichzeitig angesetzten Lösung, welche nur das Lösungsmittel, Monomer und Durol enthielt.)

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	607,6	2,4	5,1	43 %	98,8	0,4	0,8
0,5	33,6	121,5	18,4	97 %	19,4	70,0	10,6
1	29,9	111,9	13,7	97 %	19,2	72,0	8,8
3	232,6	147,7	14,8	78 %	58,9	37,4	3,7
6	893,4	52,5	3,2	16 %	94,1	5,5	0,4
8	958,7	26,0	1,2	9 %	97,2	2,6	0,2
10	961,7	29,1	3,0	9 %	96,8	2,9	0,3
11	949,5	31,4	1,4	10 %	96,7	3,2	0,1
12	985,5	16,3	1,0	7 %	98,3	1,6	0,1
13	986,3	22,9	1,3	7 %	97,6	2,3	0,1
17	1024,7	8,4	0,7	3 %	99,1	0,8	0,1
20	1046,5	8,8	0,7	1 %	99,1	0,8	0,1
30	1100,6	7,3	0,5	0 %	99,3	0,7	< 0,1
40	1167,5	7,3	0,5	0 %	99,3	0,6	< 0,1
80	1221,9	3,3	0	0 %	99,7	0,3	0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1066,0

- Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Tris(p-tolyl)phosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator: Ligand = 300 : 1 : x).

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	898,9	2,8	5,4	40 %	99,1	0,3	0,6
0,5	0,0	151,9	11,6	100 %	0,0	92,9	7,1
1	0,0	176,6	12,8	100 %	0,0	93,2	6,8
3	1005,5	82,3	3,6	33 %	92,1	7,5	0,4
6	1235,4	57,9	2,1	17 %	95,4	4,5	0,1
8	1202,2	51,2	1,8	19 %	95,8	4,1	0,1
10	1289,4	16,5	0,7	14 %	98,7	1,3	0,0
11	1376,6	6,4	0,0	8 %	99,5	0,5	0,0
12	1370,8	16,3	0,0	8 %	98,8	1,2	0,0
13	1354,2	31,2	0,0	9 %	97,7	2,3	0,0
17	1326,6	19,9	0,0	11 %	98,6	1,4	0,0
20	1301,1	21,5	0,9	13 %	98,3	1,6	0,1
30	1367,2	10,3	0,0	8 %	99,3	0,7	0,0
40	1390,5	19,9	0,0	7 %	98,6	1,4	0,0
61,7	1429,7	9,6	0,0	4 %	99,3	0,7	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1492,8

- Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Tris(p-chlorphenyl)-phosphan als Ligand bei 80 °C (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x).

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer [†]	% 2,4-Dimer [†]	%-1,4-Dimer [†]
0	754,6	2,9	5,3	49 %	98,9	0,4	0,7
0,5	0,0	155,4	8,0	100 %	0,0	95,1	4,9
1	0,0	146,5	7,2	100 %	0,0	95,3	4,7
3	0,0	181,6	8,9	100 %	0,0	95,3	4,7
6	472,3	187,1	7,9	68 %	70,8	28,0	1,2
8	907,1	138,8	5,0	38 %	86,3	13,2	0,5
10	1130,9	103,3	3,2	23 %	91,4	8,3	0,3
11	1132,0	116,9	3,8	23 %	90,4	9,3	0,3
12	1219,5	92,2	3,1	17 %	92,8	7,0	0,2
13	1333,0	33,5	1,2	9 %	97,5	2,4	0,1
17	1325,9	56,9	1,7	10 %	95,8	4,1	0,1
20	1372,5	47,3	1,5	6 %	96,6	3,3	0,1
30	1365,8	26,4	0,0	7 %	98,1	1,9	0,0
40	1350,9	17,4	0,0	8 %	98,7	1,3	0,0
80	1408,1	6,1	0,0	4 %	99,6	0,4	0,0

[†] bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1467,1

- Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Triphenylphosphan als Ligand bei Raumtemperatur (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x).

(a) Steuerungskarte nach 24 h Reaktionszeit

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer [†]	% 2,4-Dimer [†]	%-1,4-Dimer [†]
0	618,8	1,2	0,0	20 %	99,8	0,1	0,0
0,5	198,2	80,5	4,3	74 %	70,0	28,4	1,6
1	161,5	75,8	3,9	79 %	67,0	31,4	1,6
2	334,3	41,6	4,5	57 %	87,9	10,9	1,2
5	608,1	1,7	0,9	21 %	99,6	0,3	0,1
8	754,6	2,0	2,1	2 %	99,4	0,3	0,3
10	677,0	1,5	1,7	12 %	99,5	0,2	0,3
20	556,9	2,0	2,8	28 %	99,1	0,4	0,5

[†] bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 770,1

(b) Steuerungskarte nach 192 h Reaktionszeit

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer [†]	% 2,4-Dimer [†]	%-1,4-Dimer [†]
0	608,3	1,1	1,7	17 %	99,5	0,2	0,3
0,5	0,0	80,1	4,3	100 %	0,0	94,9	5,1
1	0,0	78,5	4,7	100 %	0,0	94,4	5,6
2	3,5	80,4	4,3	100 %	4,0	91,2	4,8
5	713,4	1,7	1,8	3 %	99,5	0,2	0,3
8	724,6	0,9	0,0	1 %	99,9	0,1	0,0
10	746,8	1,3	1,6	0 %	99,6	0,2	0,2
20	746,2	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0

[†] bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 733,2

- Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan als Ligand bei Raumtemperatur nach 24 h Reaktionszeit (Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : x)

Ligand x	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	%-1,4-Dimer ¹
0	614,4	2,4	2,8	14 %	99,2	0,4	0,4
0,5	0,0	91,1	5,9	100 %	0,0	93,9	6,1
1	0,0	69,7	6,3	100 %	0,0	91,7	8,3
2	0,0	76,9	5,7	100 %	0,0	93,1	6,9
5	0,0	83,0	8,6	100 %	0,0	90,6	9,4
8	1,0	95,1	6,0	100 %	1,0	93,1	5,9
10	0,0	98,4	8,2	100 %	0,0	92,3	7,7
20	0,0	103,3	4,3	100 %	0,0	96,0	4,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 718,4

5.2.2 Kinetische Messungen

5.2.2.1 Homodimerisierungen

Die kinetischen Messungen sind alle nach gleichem Muster ausgeführt worden. Sie basieren auf dem Verhältnis Monomer : Pd(CH₃COO)₂ : Ligand = 300 : 1 : 0,5 bei 60 °C bzw. Raumtemperatur (siehe Punkt 4.2.1). Einzelne Abweichungen davon sind angegeben.

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ °C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1737,9	10,1	0,0	6 %	99,4	0,6	0,0
15	977,8	95,7	4,4	47 %	90,7	8,9	0,4
30	744,0	108,1	5,4	60 %	86,8	12,6	0,6
45	607,4	125,0	6,0	67 %	82,3	16,9	0,8
60	447,8	147,9	12,9	76 %	73,6	24,3	2,1
75	350,6	152,9	8,2	81 %	68,5	29,9	1,6
90	277,2	163,6	7,1	85 %	61,9	36,5	1,6
105	191,5	154,9	6,7	90 %	54,2	43,9	1,9
120	149,0	166,4	9,6	92 %	45,8	51,2	3,0
135	96,3	161,5	10,1	95 %	35,9	60,3	3,8
150	67,5	158,6	8,2	96 %	28,8	67,7	3,5
165	49,9	173,9	7,3	97 %	21,6	75,2	3,2
180	34,0	169,8	9,2	98 %	16,0	79,7	4,3
210	13,6	155,5	9,2	99 %	7,6	87,2	5,2
240	4,2	179,3	8,0	100 %	2,2	93,6	4,2
270	1,6	162,3	8,3	100 %	0,9	94,3	4,8
300	0,0	152,3	6,7	100 %	0,0	95,8	4,2
360	0,0	169,4	7,2	100 %	0,0	95,9	4,1
420	0,0	152,1	5,8	100 %	0,0	96,3	3,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1843,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ °C}$
(Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 1)

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1531,3	20,7	2,0	4 %	98,5	1,3	0,2
15	718,4	135,8	6,7	55 %	83,4	15,8	0,8
30	455,8	161,2	8,1	72 %	72,9	25,8	1,3
45	306,9	186,0	7,8	81 %	61,3	37,1	1,6
60	175,0	175,2	7,7	89 %	48,9	49,0	2,1
75	108,4	171,1	10,4	93 %	37,4	59,0	3,6
90	56,3	161,7	8,6	96 %	24,8	71,4	3,8
105	25,8	157,2	8,5	98 %	13,5	82,1	4,4
120	8,1	163,8	9,7	99 %	4,5	90,2	5,3
135	2,0	157,6	8,6	100 %	1,2	93,7	5,1
165	0,0	170,1	10,4	100 %	0,0	94,2	5,8

180	0,0	183,6	7,9	100 %	0,0	95,9	4,1
210	0,0	163,1	8,7	100 %	0,0	94,9	5,1
240	0,0	172,7	6,3	100 %	0,0	96,5	3,5
270	0,0	177,5	13,9	100 %	0,0	92,7	7,3
300	0,0	155,4	6,9	100 %	0,0	95,7	4,3
360	0,0	147,5	8,3	100 %	0,0	94,7	5,3
420	0,0	153,2	7,4	100 %	0,0	95,4	4,6

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1600,8

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1206,6	53,4	2,2	25 %	95,6	4,2	0,2
15	418,5	144,4	9,5	74 %	73,1	25,2	1,7
30	205,0	149,2	8,2	87 %	56,6	41,2	2,2
45	83,6	166,7	8,6	95 %	32,3	64,4	3,3
60	31,0	149,8	9,7	98 %	16,3	78,6	5,1
75	7,3	176,6	7,8	99 %	3,8	92,1	4,1
90	1,4	173,2	8,6	100 %	0,8	94,5	4,7
105	0,0	147,9	9,8	100 %	0,0	93,8	6,2
120	0,0	149,6	8,1	100 %	0,0	94,9	5,1
135	0,0	142,0	8,9	100 %	0,0	94,1	5,9
150	0,0	149,8	10,7	100 %	0,0	93,3	6,7
165	0,0	146,2	9,1	100 %	0,0	94,1	5,9
180	0,0	148,1	7,7	100 %	0,0	95,1	4,9
210	0,0	149,5	12,0	100 %	0,0	92,6	7,4
240	0,0	141,2	7,9	100 %	0,0	94,7	5,3
270	0,0	128,9	8,1	100 %	0,0	94,1	5,9
300	0,0	134,2	10,2	100 %	0,0	92,9	7,1
360	0,0	132,1	8,1	100 %	0,0	94,2	5,8
420	0,0	124,1	8,8	100 %	0,0	93,4	6,6

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1600,8

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

(Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 1)

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1590,2	19,6	0,0	1 %	98,8	1,2	0,0
15	229,3	186,3	8,7	86 %	54,0	43,9	2,1
30	25,6	178,8	8,6	98 %	12,0	83,9	4,1
45	0,0	158,5	7,7	100 %	0,0	95,4	4,6
60	0,0	167,9	7,2	100 %	0,0	95,9	4,1
75	0,0	168,0	9,6	100 %	0,0	94,6	5,4
90	0,0	162,2	7,5	100 %	0,0	95,6	4,4
105	0,0	156,5	8,3	100 %	0,0	95,0	5,0
120	0,0	159,4	9,5	100 %	0,0	94,4	5,6
135	0,0	149,5	9,2	100 %	0,0	94,2	5,8
150	0,0	165,1	9,5	100 %	0,0	94,6	5,4
165	0,7	158,6	8,5	100 %	0,4	94,5	5,1
180	0,0	162,9	9,6	100 %	0,0	94,4	5,6
210	0,0	162,5	8,0	100 %	0,0	95,3	4,7
240	0,0	150,9	6,7	100 %	0,0	95,7	4,3
270	0,0	137,4	7,0	100 %	0,0	95,2	4,8
300	0,0	136,7	8,3	100 %	0,0	94,3	5,7
360	0,0	135,5	9,1	100 %	0,0	93,7	6,3
420	0,0	125,9	9,4	100 %	0,0	93,1	6,9

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1600,8

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1266,4	24,8	1,6	8 %	98,0	1,9	0,1
15	991,3	68,0	3,8	28 %	93,2	6,4	0,4
30	798,9	101,7	6,5	42 %	88,1	11,2	0,7
45	679,1	101,6	7,1	51 %	86,2	12,9	0,9
60	578,2	113,1	8,2	58 %	82,7	16,2	1,1
75	503,2	129,6	9,6	64 %	78,3	20,2	1,5
90	420,4	133,9	10,7	70 %	74,4	23,7	1,9
105	370,0	122,0	10,1	73 %	73,7	24,3	2,0
120	352,9	115,7	8,3	74 %	74,0	24,3	1,7
135	298,8	114,6	8,5	78 %	70,8	27,2	2,0

150	266,4	135,3	8,5	81 %	64,9	33,0	2,1
165	219,1	126,8	8,9	84 %	61,8	35,7	2,5
180	177,4	137,4	10,0	87 %	54,6	42,3	3,1
210	150,1	138,7	9,9	89 %	50,3	46,4	3,3
240	113,3	129,0	9,0	92 %	45,1	51,3	3,6
270	82,2	144,9	9,1	94 %	34,8	61,3	3,9
300	67,9	159,4	10,3	95 %	28,6	67,1	4,3
360	32,9	139,6	7,8	98 %	18,2	77,4	4,4
420	15,2	153,7	10,9	99 %	8,3	85,7	6,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1383,9

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(p-chlorphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1077,4	67,1	2,1	15 %	94,0	5,9	0,1
15	813,6	101,7	3,6	36 %	88,5	11,1	0,4
30	707,8	131,2	5,5	44 %	83,8	15,5	0,7
45	577,3	136,5	6,0	54 %	80,2	19,0	0,8
60	487,8	146,0	6,6	62 %	76,2	22,8	1,0
75	404,8	145,6	7,0	68 %	72,6	26,1	1,3
90	366,3	156,3	7,5	71 %	69,1	29,5	1,4
105	329,1	153,2	6,1	74 %	67,4	31,4	1,2
120	287,5	151,8	6,3	77 %	64,5	34,1	1,4
135	235,6	141,4	6,3	81 %	61,5	36,9	1,6
150	218,5	166,0	5,2	83 %	56,1	42,6	1,3
165	186,2	159,4	6,4	85 %	52,9	45,3	1,8
180	145,9	160,8	7,3	88 %	46,5	51,2	2,3
210	122,5	133,6	5,7	90 %	46,8	51,0	2,2
240	97,4	124,5	5,3	92 %	42,9	54,8	2,3
270	76,4	164,3	6,7	94 %	30,9	66,4	2,7
300	66,7	155,9	5,5	95 %	29,2	68,3	2,5
360	39,2	135,0	5,3	97 %	21,8	75,2	3,0
420	26,0	149,7	5,8	98 %	14,3	82,5	3,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1267,4

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(o-tolyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	496,4	60,9	1,4	25 %	88,8	10,9	0,3
15	350,2	77,6	3,4	47 %	81,2	18,0	0,8
30	308,1	82,2	5,2	53 %	77,9	20,8	1,3
45	301,0	84,3	5,5	54 %	77,0	21,6	1,4
60	283,5	87,4	5,1	57 %	75,4	23,2	1,4
75	250,1	69,0	5,4	62 %	77,1	21,3	1,6
90	231,4	83,3	6,1	65 %	72,1	26,0	1,9
105	200,8	65,1	5,4	70 %	74,0	24,0	2,0
125	190,5	60,2	4,6	71 %	74,6	33,6	1,8
135	193,8	56,7	5,9	71 %	25,6	22,1	2,3
150	171,3	51,4	4,7	74 %	75,3	22,6	2,1
165	166,1	47,8	5,8	75 %	75,6	21,8	2,6
180	159,5	44,0	5,2	76 %	76,4	21,1	2,5
210	137,3	45,9	5,2	79 %	72,9	24,4	2,7
240	125,2	37,4	4,2	81 %	75,1	22,4	2,5
270	118,3	42,7	6,0	82 %	70,8	25,6	3,6
300	103,7	43,9	5,9	84 %	67,6	28,6	3,8
360	90,8	37,6	5,0	86 %	68,1	28,2	3,7
420	74,4	40,6	6,4	89 %	61,3	33,4	5,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 660,8

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	512,8	5,5	0,9	7 %	98,8	1,1	0,1
15	415,9	18,7	2,1	25 %	95,2	4,3	0,5
30	459,4	19,0	1,8	17 %	95,7	4,0	0,3
45	433,2	20,7	1,7	21 %	95,1	4,5	0,4
60	457,3	25,8	1,9	17 %	94,3	5,3	0,4
75	423,4	20,9	1,3	23 %	95,0	4,7	0,3
90	410,8	25,9	2,1	25 %	93,6	5,9	0,5
105	425,1	28,7	2,0	23 %	93,3	6,3	0,4

120	398,4	32,1	2,5	28 %	92,0	7,4	0,6
135	359,5	32,9	3,1	35 %	90,9	8,3	0,8
150	352,2	33,6	3,3	36 %	90,5	8,6	0,9
165	350,1	35,8	3,0	36 %	90,0	9,2	0,8
180	321,9	30,7	3,0	42 %	90,5	8,6	0,9
210	304,0	34,9	2,7	45 %	89,0	10,2	0,8
240	296,0	40,6	3,4	46 %	87,1	11,9	1,0
270	281,7	37,8	2,7	49 %	87,4	11,7	0,9
300	258,3	36,3	3,2	53 %	86,7	12,2	1,1
360	236,0	34,6	2,9	57 %	86,3	12,7	1,0
420	204,2	36,6	3,5	63 %	83,6	15,0	1,4

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 550,9

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan;

$\vartheta = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	596,5	31,2	0,9	8 %	94,9	5,0	0,1
15	154,1	139,6	9,6	76 %	50,8	46,0	3,2
30	83,7	123,5	9,3	87 %	38,7	57,0	4,3
45	55,8	80,3	8,8	91 %	38,5	55,4	6,1
60	31,2	93,2	9,8	95 %	23,2	69,4	7,4
75	22,9	77,3	8,8	96 %	21,0	70,9	8,1
90	14,9	51,9	8,2	98 %	19,9	69,2	10,9
105	9,8	66,2	12,9	98 %	11,0	74,5	14,5
120	7,7	39,6	11,9	99 %	13,0	66,9	20,1
135	4,8	44,0	14,7	99 %	7,6	69,3	23,1
150	3,4	56,0	10,6	99 %	4,9	80,0	15,1
165	2,0	31,4	11,8	100 %	4,4	69,5	26,1
180	0,0	54,1	11,6	100 %	0,0	82,3	17,7
210	0,0	42,4	11,3	100 %	0,0	79,0	21,0
240	0,0	43,9	9,7	100 %	0,0	81,9	18,1
270	0,0	43,5	7,4	100 %	0,0	85,5	14,5
300	0,0	32,5	8,5	100 %	0,0	79,3	20,7
360	0,0	54,8	12,0	100 %	0,0	82,0	18,0
420	0,0	39,9	6,6	100 %	0,0	85,8	14,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 647,4

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; $\vartheta = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	830,5	3,4	0,0	0 %	99,6	0,4	0,0
15	767,5	1,2	0,0	0 %	99,8	0,2	0,0
30	725,6	1,7	0,0	4 %	99,8	0,2	0,0
45	739,1	0,0	0,0	2 %	100,0	0,0	0,0
60	749,4	0,0	0,0	1 %	100,0	0,0	0,0
75	737,3	0,0	0,0	3 %	100,0	0,0	0,0
90	734,9	0,0	0,0	3 %	100,0	0,0	0,0
105	709,8	0,0	0,0	6 %	100,0	0,0	0,0
120	707,2	0,0	0,0	7 %	100,0	0,0	0,0
135	713,3	0,0	0,0	6 %	100,0	0,0	0,0
150	720,1	0,0	0,0	5 %	100,0	0,0	0,0
165	698,1	1,4	0,0	8 %	99,8	0,2	0,0
180	663,7	1,9	0,0	12 %	99,7	0,3	0,0
210	665,3	1,7	0,0	12 %	99,7	0,3	0,0
240	674,0	0,0	0,0	11 %	100,0	0,0	0,0
300	696,3	1,7	1,2	8 %	99,6	0,2	0,2
360	664,8	1,5	0,0	12 %	99,8	0,2	0,0
420	648,9	1,6	0,0	14 %	99,8	0,2	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 756,6

- Monomer: Phenylacetylen; kein Ligand; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	423,7	0,3	0,4	4 %	99,8	0,1	0,1
30	407,0	0,3	0,4	7 %	99,8	0,1	0,1
90	391,1	0,5	0,7	11 %	99,7	0,1	0,2
120	375,6	1,0	1,4	15 %	99,4	0,2	0,4
240	383,6	0,6	1,0	13 %	99,6	0,2	0,2
420	385,4	0,6	1,0	12 %	99,6	0,2	0,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 439,4

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Diphenyl-phosphinsäure-ethylester;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	784,3	2,0	0,0	8 %	99,7	0,3	0,0
15	745,3	5,6	0,0	13 %	99,3	0,7	0,0
30	648,1	8,2	0,0	24 %	98,8	1,2	0,0
45	651,6	8,2	1,4	24 %	98,5	1,3	0,2
60	631,6	7,9	1,5	26 %	98,5	1,2	0,3
75	665,2	7,5	0,0	22 %	98,9	1,1	0,0
90	656,7	6,8	0,0	23 %	99,0	1,0	0,0
105	613,4	7,8	1,4	28 %	98,5	1,3	0,2
120	693,3	6,9	0,0	19 %	99,0	1,0	0,0
135	674,7	6,0	0,0	21 %	99,1	0,9	0,0
150	644,9	6,3	0,0	24 %	99,0	1,0	0,0
180	613,6	8,4	1,7	28 %	98,4	1,3	0,3
210	659,8	5,9	0,0	23 %	99,1	0,9	0,0
270	631,6	5,6	0,0	26 %	99,1	0,9	0,0
300	604,2	6,3	1,6	29 %	98,7	1,0	0,3
370	577,5	5,6	1,5	32 %	98,8	1,0	0,2
420	516,6	5,0	1,6	39 %	98,7	1,0	0,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 853,1

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Phenyl-phosphorigsäure-diethylester;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	723,4	1,8	0,0	7 %	99,8	0,2	0,0
15	643,1	4,7	0,0	18 %	99,3	0,7	0,0
30	670,6	4,5	0,0	14 %	99,3	0,7	0,0
45	635,7	3,7	0,0	19 %	99,4	0,6	0,0
60	629,3	4,3	0,0	19 %	99,3	0,7	0,0
75	644,1	5,1	0,0	18 %	99,2	0,8	0,0
90	616,8	5,2	0,0	21 %	99,2	0,8	0,0
105	602,4	6,0	0,0	23 %	99,0	1,0	0,0
120	626,1	5,4	0,0	20 %	99,1	0,9	0,0
135	615,0	4,1	0,0	21 %	99,3	0,7	0,0
150	591,7	4,5	0,0	24 %	99,2	0,8	0,0
165	600,1	4,0	0,0	23 %	99,3	0,7	0,0
180	603,8	4,1	0,0	23 %	99,3	0,7	0,0
210	578,1	4,3	0,0	26 %	99,3	0,7	0,0
240	547,8	4,5	1,3	30 %	99,0	0,8	0,2
270	588,6	4,4	1,9	25 %	98,9	0,7	0,4
300	559,7	4,2	0,0	28 %	99,3	0,7	0,0
360	543,8	3,9	0,0	30 %	99,3	0,7	0,0
420	542,6	3,1	1,2	31 %	99,2	0,6	0,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 781,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triethylphosphit; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
30	325,1	7,4	1,4	9 %	97,4	2,2	0,4
105	341,3	5,6	1,5	4 %	98,0	1,6	0,4
120	342,8	5,8	1,1	4 %	98,0	1,7	0,3
135	337,9	5,8	1,1	5 %	98,0	1,7	0,3
360	302,8	4,3	1,4	15 %	98,2	1,4	0,4
420	307,0	5,8	2,7	14 %	97,3	1,8	0,9

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 355,7

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	369,3	25,6	1,1	0 %	93,3	6,5	0,2
15	314,4	75,6	4,8	12 %	79,6	19,1	1,3
30	285,5	78,9	4,3	20 %	77,4	21,4	1,2
120	256,4	40,8	4,0	29 %	85,1	13,5	1,4
150	248,2	60,2	1,9	31 %	80,0	19,4	0,6
180	228,7	53,3	4,1	36 %	79,9	18,6	1,5
300	226,0	39,5	1,6	37 %	84,6	14,8	0,6
420	216,9	44,0	4,4	40 %	81,8	16,6	1,6

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 358,8

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris[p-(N,N-dimethylamino)-phenyl]-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	621,7	1,0	0,0	3 %	99,8	0,2	0,0
30	581,1	2,4	0,7	9 %	99,5	0,4	0,1
45	601,2	3,0	0,8	6 %	99,4	0,5	0,1
105	582,3	5,6	1,3	9 %	98,8	1,0	0,2
135	545,6	5,6	1,2	15 %	98,8	1,0	0,2
150	549,4	5,3	2,0	14 %	98,7	1,0	0,3
240	476,2	7,3	1,9	26 %	98,1	1,5	0,4
270	430,4	7,0	1,7	33 %	98,0	1,6	0,4
360	422,4	8,6	2,8	34 %	97,4	2,0	0,6
420	400,0	8,3	2,9	38 %	97,3	2,0	0,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 641,1

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	662,2	12,3	0,0	24 %	98,2	1,8	0,0
15	490,9	28,2	1,5	43 %	94,3	5,4	0,3
30	376,9	36,4	2,1	57 %	90,7	8,8	0,5
45	310,6	33,5	2,0	64 %	89,7	9,7	0,6
60	247,5	39,5	2,6	72 %	85,5	13,6	0,9
75	226,7	42,6	2,8	74 %	83,3	15,7	1,0
90	199,6	32,6	2,2	77 %	85,2	13,9	0,9
105	165,7	32,2	2,1	81 %	82,8	16,1	1,1
120	138,3	29,3	2,2	85 %	81,4	17,3	1,3
135	117,1	29,6	2,1	87 %	78,7	19,9	1,4
150	98,6	45,2	2,6	89 %	67,3	30,9	1,8
165	83,3	38,2	3,0	90 %	66,9	30,7	2,4
180	68,2	41,9	2,4	92 %	60,6	37,2	2,2
210	53,5	37,2	2,5	94 %	57,4	39,9	2,7
240	36,4	39,0	2,1	96 %	47,0	50,3	2,7
270	30,8	38,4	2,6	96 %	42,9	53,5	3,6
300	23,9	27,6	1,9	97 %	44,8	51,7	3,5
360	13,1	42,1	2,4	98 %	22,7	73,1	4,2
420	7,9	39,5	2,5	99 %	15,8	79,2	5,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 869,6

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	601,3	12,7	0,5	11 %	97,9	2,1	0,0
15	533,5	24,2	1,2	21 %	95,5	4,3	0,2
30	475,9	25,2	1,4	30 %	94,7	5,0	0,3
45	447,0	29,5	1,4	34 %	93,5	6,2	0,3
60	312,6	33,7	0,5	54 %	90,1	9,7	0,2
75	290,8	35,7	2,8	57 %	88,3	10,8	0,9
90	344,8	47,1	2,6	49 %	87,4	11,9	0,7
105	322,7	46,1	2,5	52 %	86,9	12,4	0,7
120	276,2	48,9	--	59 %	85,0	15,0	--
135	263,2	47,0	2,7	61 %	84,1	15,0	0,9
150	246,7	41,3	--	64 %	85,7	14,3	--
165	240,4	35,3	--	65 %	87,2	12,8	--
180	202,3	43,4	--	70 %	82,3	17,7	--
220	152,1	46,4	--	78 %	76,6	23,4	--
240	147,2	56,8	2,1	78 %	71,4	27,6	1,0
270	119,0	57,5	2,1	82 %	66,6	32,2	1,2
300	121,3	56,0	2,7	82 %	67,4	31,1	1,5
360	93,3	61,1	3,4	86 %	59,1	38,7	2,2
420	92,1	52,9	--	86 %	63,5	36,5	--

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 677,9

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	408,9	50,4	1,2	23 %	88,8	10,9	0,3
15	423,5	50,4	1,7	20 %	89,0	10,6	0,4
30	399,5	52,8	1,7	24 %	88,0	11,6	0,4
45	397,8	57,7	1,6	25 %	87,0	12,6	0,4
60	361,0	62,0	1,5	32 %	85,0	14,6	0,4
75	331,2	62,0	3,2	37 %	83,6	15,6	0,8
90	326,8	57,9	2,8	38 %	84,3	14,9	0,8
105	337,9	57,1	2,8	36 %	84,9	14,4	0,7
120	354,4	67,0	2,1	33 %	83,7	15,8	0,5
135	340,3	71,5	3,5	36 %	81,9	17,2	0,9
150	330,2	58,6	2,5	37 %	84,4	15,0	0,6
165	331,7	50,1	1,7	37 %	86,5	13,1	0,4
180	332,2	51,4	1,7	37 %	86,2	13,3	0,5
210	324,2	43,0	1,5	39 %	87,9	11,7	0,4
240	310,2	45,8	1,7	41 %	86,7	12,8	0,5
270	305,1	53,4	2,2	42 %	84,6	14,8	0,6
300	272,0	50,8	2,2	48 %	83,7	15,6	0,7
360	276,4	50,0	1,9	48 %	84,2	15,2	0,6
420	270,9	50,8	2,2	48 %	83,6	15,7	0,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 528,1

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	809,0	4,1	0,0	17 %	99,5	0,5	0,0
15	613,8	21,7	0,0	37 %	96,6	3,4	0,0
30	502,6	25,6	0,0	48 %	95,2	4,8	0,0
45	448,9	27,6	0,0	54 %	94,2	5,8	0,0
60	427,4	22,9	0,0	56 %	94,9	5,1	0,0
75	352,0	35,3	0,0	64 %	90,9	9,1	0,0
90	307,1	31,9	0,0	69 %	90,6	9,4	0,0
135	220,3	41,4	1,7	77 %	83,6	15,7	0,7
165	200,6	35,0	1,0	79 %	84,8	14,8	0,4
190	173,6	42,8	1,1	82 %	79,8	19,7	0,5
210	184,3	35,2	1,4	81 %	83,4	15,9	0,7
240	154,3	40,3	1,7	84 %	78,6	20,5	0,9

270	124,9	36,0	1,9	87 %	76,7	22,1	1,2
300	134,1	26,5	1,5	86 %	82,7	16,3	1,0
360	105,5	24,8	1,6	89 %	80,0	18,8	1,2
420	90,8	28,2	1,5	91 %	75,4	23,4	1,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 975,0

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	535,9	61,2	0,0	35 %	89,8	10,2	0,0
15	188,5	237,4	7,5	77 %	43,5	54,8	1,7
30	187,2	186,7	6,0	77 %	49,3	49,1	1,6
45	127,3	233,5	8,5	85 %	34,5	63,2	2,3
60	118,7	191,6	6,4	86 %	37,5	60,5	2,0
75	107,3	210,8	5,3	87 %	33,2	65,2	1,6
90	84,3	237,1	5,8	90 %	25,8	72,5	1,7
105	67,4	215,5	7,5	92 %	23,2	74,2	2,6
135	58,9	189,3	6,1	93 %	23,2	74,4	2,4
150	49,2	229,9	8,5	94 %	17,1	79,9	3,0
165	57,7	89,4	2,8	93 %	38,5	59,6	1,9
180	53,7	95,0	2,0	94 %	35,6	63,0	1,4
210	39,3	141,2	4,9	95 %	21,2	76,2	2,6
270	36,8	176,9	3,0	96 %	17,0	81,6	1,4
300	33,6	214,8	7,0	96 %	13,2	84,1	2,7
360	27,4	161,2	3,5	97 %	14,3	83,9	1,8
420	23,6	171,2	6,0	97 %	11,8	85,3	2,9

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 829,3

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	866,6	0,0	0,0	5 %	100,0	0,0	0,0
15	860,5	0,0	0,0	6 %	100,0	0,0	0,0
30	831,5	0,0	0,0	9 %	100,0	0,0	0,0
60	777,6	2,3	0,0	15 %	99,7	0,3	0,0
75	674,1	0,0	0,0	26 %	100,0	0,0	0,0
105	671,8	0,0	0,0	26 %	100,0	0,0	0,0
135	650,2	0,0	0,0	29 %	100,0	0,0	0,0
150	668,6	0,0	0,0	27 %	100,0	0,0	0,0
165	602,9	2,3	0,0	34 %	99,6	0,4	0,0
180	625,2	2,2	0,0	32 %	99,6	0,4	0,0
240	653,9	0,0	0,0	28 %	100,0	0,0	0,0
270	639,0	0,0	0,0	30 %	100,0	0,0	0,0
300	656,0	0,0	0,0	28 %	100,0	0,0	0,0
360	624,4	0,0	0,0	32 %	100,0	0,0	0,0
420	579,7	0,0	0,0	37 %	100,0	0,0	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 913,2

- Monomer: 4-Methyl-phenylacetylen; kein Ligand; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	798,2	0,0	0,0	13 %	100,0	0,0	0,0
30	779,2	0,0	0,0	15 %	100,0	0,0	0,0
90	768,7	0,0	0,0	16 %	100,0	0,0	0,0
180	757,6	0,0	0,0	17 %	100,0	0,0	0,0
420	730,6	0,0	0,0	20 %	100,0	0,0	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 915,6

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	761,5	31,2	0,9	5 %	96,0	3,9	0,1
15	703,6	55,2	1,0	12 %	92,6	7,3	0,1
30	633,4	78,1	1,0	21 %	88,9	11,0	0,1
45	573,6	100,8	1,5	28 %	84,9	14,9	0,2
60	517,4	122,5	1,6	35 %	80,7	19,1	0,2
75	457,0	136,1	1,7	43 %	76,8	22,9	0,3
90	414,8	145,2	1,9	48 %	73,8	25,8	0,4
105	356,1	173,4	2,6	55 %	66,9	32,6	0,5
120	327,8	182,0	2,3	59 %	64,0	35,5	0,5
135	281,3	230,3	2,6	65 %	54,7	44,8	0,5
150	282,9	203,7	2,6	65 %	57,8	41,6	0,6
165	240,1	236,5	2,9	70 %	50,1	49,3	0,6
180	219,9	252,4	2,5	73 %	46,3	53,2	0,5
210	193,5	226,6	2,5	76 %	45,8	53,6	0,6
255	143,2	262,2	3,9	82 %	28,1	71,1	0,8
270	132,1	277,8	3,6	83 %	31,9	67,2	0,9
310	106,2	281,8	3,2	87 %	27,1	72,0	0,9
360	87,9	365,4	4,3	89 %	19,2	79,9	0,9
420	66,2	342,2	3,5	92 %	16,1	83,1	0,8

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 799,9

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	493,9	7,6	1,0	21 %	98,3	1,5	0,2
60	528,2	78,2	1,1	15 %	86,9	12,9	0,2
75	493,5	85,8	2,0	21 %	84,9	14,8	0,3
90	495,0	103,8	2,5	20 %	82,3	17,3	0,4
105	481,8	106,9	2,2	23 %	81,5	18,1	0,4
120	451,1	140,1	2,7	27 %	76,0	23,6	0,4
135	420,6	138,6	3,3	32 %	74,8	24,6	0,6
150	419,4	130,0	2,6	33 %	76,0	23,6	0,4
165	400,8	158,4	3,0	36 %	71,3	28,2	0,5
180	392,2	143,5	2,3	37 %	72,9	26,7	0,4
210	359,3	175,7	3,2	42 %	66,8	32,6	0,6
240	343,2	191,4	3,6	45 %	63,8	35,6	0,6
270	315,7	185,0	3,5	49 %	62,6	36,7	0,7
300	310,2	196,1	3,9	50 %	60,8	38,4	0,8
360	293,8	212,5	4,4	53 %	57,5	41,6	0,9
420	273,9	222,8	3,7	56 %	54,7	44,5	0,8

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 621,7

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	584,1	28,7	1,0	1 %	95,2	4,7	0,1
15	638,2	30,0	0,7	0 %	95,4	4,5	0,1
45	585,9	32,3	0,6	0 %	94,7	5,2	0,1
60	578,7	33,2	0,6	2 %	94,5	5,4	0,1
75	593,4	41,5	0,7	0 %	93,4	6,5	0,1
105	552,5	33,3	0,5	6 %	94,2	5,7	0,1
120	561,2	40,7	0,7	5 %	93,1	6,8	0,1
135	541,7	49,7	0,9	8 %	91,5	8,4	0,1
180	537,4	48,3	0,6	9 %	91,7	8,2	0,1
210	541,8	45,4	0,5	8 %	92,2	7,7	0,1
270	542,8	50,8	0,5	8 %	91,4	8,5	0,1
300	544,3	60,0	0,6	8 %	90,0	9,9	0,1
420	523,8	55,3	0,5	11 %	90,4	9,5	0,1

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 588,7

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	644,0	6,3	0,9	4 %	98,9	1,0	0,1
15	607,9	31,4	1,4	9 %	94,9	4,9	0,2
30	619,0	46,0	1,6	8 %	92,9	6,9	0,2
45	577,3	50,1	1,6	14 %	91,8	8,0	0,2
60	556,7	70,4	1,8	17 %	88,5	11,2	0,3
75	527,4	88,9	2,4	21 %	85,2	14,4	0,4
90	530,9	100,5	2,6	21 %	83,7	15,9	0,4
105	505,2	93,6	2,2	25 %	84,1	15,6	0,3
120	505,9	119,8	3,3	25 %	80,4	19,0	0,6
135	470,5	136,1	3,4	30 %	77,1	22,3	0,6
150	428,0	146,2	4,5	36 %	74,0	25,3	0,7
180	435,6	129,1	3,4	35 %	76,7	22,7	0,6
210	406,2	139,8	3,5	39 %	73,9	25,4	0,7
240	394,9	151,8	3,2	41 %	71,8	27,6	0,6
270	369,1	176,4	4,8	45 %	67,1	32,1	0,8
300	352,4	191,4	5,0	47 %	64,2	34,9	0,9
370	314,2	212,7	4,6	53 %	59,1	40,0	0,9
420	298,7	215,7	5,6	55 %	57,4	41,5	1,1

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 670,7

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	531,2	92,4	1,8	23 %	84,9	14,8	0,3
15	436,1	176,1	1,6	37 %	71,0	28,7	0,3
30	411,5	190,0	1,8	40 %	68,2	31,5	0,3
45	390,4	227,2	2,1	43 %	63,0	36,7	0,3
60	379,6	270,6	3,1	45 %	58,1	41,4	0,5
75	355,2	219,3	1,8	48 %	61,6	38,1	0,3
90	359,3	233,6	2,2	48 %	60,4	39,3	0,3
105	345,0	245,2	1,6	50 %	58,3	41,4	0,3
120	345,8	219,5	1,5	50 %	61,0	38,7	0,3
135	339,2	244,0	2,0	51 %	58,0	41,7	0,3
150	338,8	223,4	1,9	51 %	60,1	39,6	0,3
165	321,4	265,0	2,0	54 %	54,6	45,0	0,4
180	314,0	256,3	1,8	54 %	54,9	44,8	0,3
240	303,5	249,8	2,3	56 %	54,6	45,0	0,4
270	306,3	256,9	2,5	56 %	54,1	45,4	0,5
300	303,6	256,7	1,5	56 %	54,0	45,7	0,3
360	293,7	245,7	2,0	57 %	54,2	45,4	0,4
420	293,1	284,2	3,0	57 %	50,5	49,0	0,5

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 689,5

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	659,7	3,5	0,8	4 %	99,4	0,5	0,1
15	657,9	4,6	0,7	4 %	99,2	0,7	0,1
30	636,3	4,8	0,8	7 %	99,2	0,7	0,1
45	640,0	4,5	1,0	6 %	99,1	0,7	0,2
60	613,2	4,3	0,8	10 %	99,2	0,7	0,1
75	629,6	4,3	0,9	8 %	99,2	0,7	0,1
90	587,7	6,0	1,1	14 %	98,8	1,0	0,2
105	587,0	6,1	1,4	14 %	98,7	1,0	0,3
120	594,1	5,0	1,2	13 %	99,0	0,8	0,2
135	554,8	5,8	1,1	19 %	98,8	1,0	0,2
180	522,6	4,1	0,9	24 %	99,1	0,8	0,1
210	495,1	5,1	1,0	28 %	98,8	1,0	0,2
240	506,5	4,4	0,7	26 %	99,0	0,9	0,1
300	518,0	3,2	0,6	24 %	99,3	0,6	0,1
360	500,0	6,7	0,9	27 %	98,5	1,3	0,2
420	480,7	4,4	0,9	30 %	98,9	0,9	0,2

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 684,1

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen; kein Ligand; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
60	731,0	1,3	0,0	10 %	99,8	0,2	0,0
90	695,5	1,5	2,7	14 %	99,4	0,2	0,4
120	727,0	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
180	689,6	0,8	0,0	15 %	99,9	0,1	0,0
285	696,9	1,1	1,4	14 %	99,6	0,2	0,2
420	675,0	1,1	2,4	17 %	99,5	0,2	0,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 808,7

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	522,2	1,7	12 %	99,7	0,3
15	320,4	6,8	46 %	97,9	2,1
30	234,0	kein Meßwert	61 %	--	--
45	176,0	12,8	70 %	93,2	6,8
60	144,7	9,3	76 %	94,0	6,0
75	97,9	11,7	84 %	89,3	10,7
90	77,8	13,6	87 %	85,1	14,9
105	62,9	13,8	89 %	82,0	18,0
120	53,3	15,7	91 %	77,2	22,8
135	36,7	14,6	94 %	71,5	28,5
150	30,0	11,1	95 %	73,0	27,0
165	21,8	13,4	96 %	61,9	38,1
180	15,0	15,4	97 %	49,3	50,7
210	9,9	15,8	98 %	38,5	61,5
240	5,4	14,1	99 %	27,7	72,3
270	3,9	13,4	99 %	22,5	77,5
300	2,4	15,1	100 %	13,7	86,3
360	0,9	13,5	100 %	6,2	93,8
420	0,3	14,5	100 %	2,0	97,8

¹ bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 596,6

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan;
 $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	640,9	2,1	4 %	99,7	0,3
15	517,5	4,9	23 %	99,1	0,9
30	455,5	7,5	32 %	98,4	1,6
45	425,6	8,6	36 %	98,0	2,0
60	454,9	8,5	32 %	98,2	1,8
75	428,7	9,2	36 %	97,9	2,1
90	438,4	8,3	34 %	98,1	1,9
105	453,2	8,8	32 %	98,1	1,9
120	432,9	8,1	35 %	98,2	1,8
135	415,5	7,8	38 %	98,2	1,8
150	409,2	8,0	39 %	98,1	1,9
165	409,0	8,9	39 %	97,9	2,1
180	401,0	8,7	40 %	97,9	2,1
210	396,4	8,0	41 %	98,0	2,0
240	461,8	10,8	31 %	97,7	2,3
270	430,0	8,4	36 %	98,1	1,9
300	419,4	13,8	37 %	96,8	3,2
360	402,8	9,9	40 %	97,6	2,4
420	406,7	9,8	39 %	97,6	2,4

¹ bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 667,8

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	522,3	17,1	0 %	96,8	3,2
60	586,1	16,6	0 %	97,2	2,8
105	609,1	19,6	0 %	96,9	3,1
120	587,2	21,9	0 %	96,4	3,6
180	532,6	31,1	0 %	94,5	5,5
270	532,9	22,3	0 %	96,0	4,0
360	575,3	26,8	0 %	95,5	4,5
420	613,6	31,9	0 %	95,1	4,9

¹bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 522,3

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	648,3	2,0	4 %	99,7	0,3
15	578,7	4,8	15 %	99,2	0,8
30	511,4	7,2	25 %	98,6	1,4
45	472,5	7,6	30 %	98,4	1,6
60	464,8	7,1	31 %	98,5	1,5
75	472,9	8,0	30 %	98,3	1,7
90	444,4	5,1	34 %	98,9	1,1
105	464,0	6,9	32 %	98,5	1,5
120	461,0	12,4	32 %	97,4	2,6
135	462,1	7,0	32 %	98,5	1,5
150	427,1	7,4	37 %	98,3	1,7
165	431,8	7,4	36 %	98,3	1,7
180	427,2	8,2	37 %	98,1	1,9
210	425,8	5,8	37 %	98,7	1,3
255	397,3	6,2	41 %	98,5	1,5
270	411,3	5,7	39 %	98,6	1,4
300	402,5	6,2	41 %	98,5	1,5
360	396,2	4,7	42 %	98,8	1,2
420	384,8	5,7	43 %	98,5	1,5

¹bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 678,4

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	402,3	11,3	36 %	97,3	2,7
15	295,3	10,4	53 %	96,6	3,4
30	269,4	10,0	57 %	96,4	3,6
45	261,4	12,1	58 %	95,6	4,4
60	250,0	10,0	60 %	96,2	3,8
75	236,0	8,7	62 %	96,4	3,6
90	233,2	7,6	63 %	96,8	3,2
105	229,6	7,3	64 %	96,9	3,1
120	220,9	7,0	65 %	96,9	3,1
135	228,6	10,2	64 %	95,7	4,3
150	213,0	7,5	66 %	96,6	3,4
165	218,2	8,2	65 %	96,4	3,6
180	206,6	8,3	67 %	96,1	3,9
210	217,5	12,2	65 %	94,7	5,3
270	207,5	8,9	67 %	95,9	4,1
300	200,5	7,4	68 %	96,4	3,6
360	201,5	10,8	68 %	94,9	5,1
420	199,8	8,4	68 %	96,0	4,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 629,3

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(2-cyanoethyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	584,5	0,0	7 %	100,0	0,0
15	592,9	0,6	6 %	99,9	0,1
45	547,3	0,6	13 %	99,9	0,1
60	550,9	0,4	12 %	99,9	0,1
75	532,4	0,5	15 %	99,9	0,1
90	538,9	0,6	14 %	99,9	0,1
105	547,2	0,6	13 %	99,9	0,1
120	546,9	0,5	13 %	99,9	0,1
180	521,9	0,8	17 %	99,8	0,2
210	518,4	0,5	17 %	99,9	0,1
270	530,9	0,7	15 %	99,9	0,1
360	512,0	0,5	18 %	99,9	0,1
420	513,5	0,5	18 %	99,9	0,1

¹ bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 627,5

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; kein Ligand; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	546,5	0,0	17 %	100,0	0,0
30	490,6	0,5	25 %	99,9	0,1
60	466,6	0,6	29 %	99,9	0,1
90	481,7	0,4	27 %	99,9	0,1
120	466,9	0,4	29 %	99,9	0,1
180	479,1	0,3	27 %	99,9	0,1
420	468,1	0,3	29 %	99,9	0,1

¹ bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 656,7

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Dimer 3 ² zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹	% Dimer 3 ^{1,2}
0	525,2	0,4	3,8	0,9	11 %	99,0	0,1	0,7	0,2
15	439,3	1,6	9,6	2,4	26 %	97,0	0,4	2,1	0,5
30	396,5	2,3	10,9	2,7	33 %	96,1	0,6	2,6	0,7
45	353,0	3,5	16,1	4,1	40 %	93,7	0,9	4,3	1,1
60	356,5	4,4	16,9	4,1	40 %	93,3	1,2	4,4	1,1
75	335,9	5,9	25,8	5,8	43 %	90,0	1,6	6,9	1,5
90	307,6	6,1	23,1	5,6	48 %	89,8	1,8	6,7	1,7
105	278,4	7,1	23,2	5,3	53 %	88,7	2,3	7,4	1,6
120	270,2	7,0	19,8	4,9	54 %	89,5	2,3	6,6	1,6
135	273,3	9,2	29,0	7,4	54 %	85,7	2,9	9,1	2,3
150	254,8	9,4	26,0	6,3	57 %	85,9	3,2	8,8	2,1
165	257,4	13,2	34,3	8,8	56 %	82,1	4,2	10,9	2,8
180	250,8	9,8	28,3	6,1	58 %	85,0	3,3	9,6	2,1
210	228,7	11,6	27,7	6,3	61 %	83,4	4,2	10,1	2,3
240	213,1	10,9	28,9	6,0	64 %	82,3	4,2	11,2	2,3
270	196,2	13,8	31,6	6,8	67 %	79,0	5,6	12,7	2,7
300	198,6	16,0	34,1	7,2	66 %	77,6	6,3	13,3	2,8
360	188,3	14,8	29,9	6,2	68 %	78,7	6,2	12,5	2,6
420	166,5	17,5	32,2	6,9	72 %	74,6	7,8	14,4	3,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 590,5

² Dimer 3: ein Dien (bzgl der RT zwischen den beiden anderen)

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	562,9	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
15	515,4	2,4	0,0	8 %	99,5	0,5	0,0
30	480,3	3,9	3,8	14 %	98,4	0,8	0,8

45	437,7	2,5	1,6	22 %	99,1	0,6	0,3
60	448,5	5,8	4,1	20 %	97,8	1,3	0,9
75	455,8	5,9	3,8	19 %	97,9	1,3	0,8
90	432,2	5,0	3,2	23 %	98,1	1,1	0,8
105	451,1	4,7	3,1	19 %	98,3	1,0	0,7
120	461,8	7,5	4,6	18 %	97,4	1,6	1,0
135	423,7	4,6	3,7	24 %	98,1	1,1	0,8
150	412,3	4,7	2,4	26 %	98,3	1,1	0,6
165	486,2	6,7	4,7	13 %	97,7	1,3	1,0
180	424,1	6,3	3,7	24 %	97,7	1,5	0,8
210	471,5	7,6	4,3	16 %	97,5	1,6	0,9
240	420,7	5,0	2,9	25 %	98,2	1,2	0,6
300	414,3	9,0	4,7	26 %	96,8	2,1	1,1
360	380,0	4,4	2,3	32 %	98,3	1,1	0,6
420	386,4	4,9	1,9	31 %	98,3	1,2	0,5

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 560,0

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-tolyl)-phosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	442,8	0,0	5,0	0 %	98,9	0,0	1,1
15	447,3	0,0	4,8	0 %	98,9	0,0	1,1
30	552,6	0,0	6,6	0 %	98,8	0,0	1,2
45	450,3	0,0	4,3	0 %	99,1	0,0	0,9
60	447,2	0,0	5,4	0 %	98,8	0,0	1,2
75	470,1	0,0	6,3	0 %	98,7	0,0	1,3
105	444,6	0,0	12,2	0 %	97,3	0,0	2,7
120	456,6	0,0	6,8	0 %	98,5	0,0	1,5
135	442,9	0,0	4,5	0 %	99,0	0,0	1,0
150	454,9	0,0	8,1	0 %	98,2	0,0	1,8
165	450,4	0,0	4,3	0 %	99,1	0,0	0,9
180	437,0	0,0	5,7	1 %	98,7	0,0	1,3
210	440,9	0,0	5,2	0 %	98,8	0,0	1,2
240	438,8	0,0	7,2	1 %	98,4	0,0	1,6
270	511,4	0,0	12,4	0 %	97,6	0,0	2,4
300	470,8	0,0	8,2	0 %	98,3	0,0	1,7
360	432,7	0,0	4,7	2 %	98,9	0,0	1,1
420	422,2	0,0	5,2	5 %	98,8	0,0	1,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 442,8

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(p-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	506,2	0,0	0,0	7 %	100,0	0,0	0,0
15	481,7	2,5	3,1	11 %	98,9	0,5	0,6
30	446,0	2,3	2,8	18 %	98,9	0,5	0,6
45	448,6	3,6	2,6	18 %	98,6	0,8	0,6
60	464,2	5,2	3,1	15 %	98,2	1,1	0,7
75	430,0	6,8	4,7	21 %	97,4	1,5	1,1
90	424,7	5,3	3,5	22 %	98,0	1,2	0,8
105	427,4	6,6	4,0	21 %	97,6	1,5	0,9
120	410,1	5,8	3,3	25 %	97,8	1,4	0,8
150	408,7	6,0	3,8	25 %	97,7	1,4	0,9
165	402,2	4,9	3,0	26 %	98,1	1,2	0,7
180	386,2	3,7	2,0	29 %	98,5	0,9	0,6
240	409,2	5,3	2,7	25 %	98,1	1,3	0,6
300	405,1	4,9	2,6	26 %	98,2	1,2	0,6
360	389,8	5,9	3,4	28 %	97,7	1,5	0,8
420	399,0	10,3	5,9	27 %	96,1	2,5	1,4

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 543,8

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	536,6	0,0	3,8	1 %	99,3	0,0	0,7
15	449,2	1,7	16,1	17 %	96,2	0,4	3,4
30	428,0	2,7	21,7	21 %	94,6	0,6	4,8
45	421,5	2,5	17,3	22 %	95,5	0,6	3,9
75	434,5	3,9	27,0	20 %	93,4	0,8	5,8
90	415,8	2,7	18,7	23 %	95,1	0,6	4,3
105	434,5	4,4	28,5	20 %	93,0	0,9	6,1
120	432,4	3,4	20,0	20 %	94,9	0,7	4,4
135	402,9	2,8	17,6	26 %	95,2	0,7	4,1
150	400,1	3,3	20,3	26 %	94,4	0,8	4,8
240	395,0	3,0	19,2	27 %	94,7	0,7	4,6
270	396,2	3,6	21,6	27 %	94,0	0,9	5,1
300	387,0	2,3	13,2	29 %	96,1	0,6	3,3
420	371,7	4,2	23,6	31 %	93,0	1,1	5,9

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 541,5

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Tris(2-cyanoethyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	578,2	0,0	0,0	7 %	100,0	0,0	0,0
30	540,2	0,0	0,0	13 %	100,0	0,0	0,0
45	540,5	0,0	0,0	13 %	100,0	0,0	0,0
90	521,9	0,7	0,0	16 %	99,9	0,1	0,0
105	509,4	0,0	0,0	18 %	100,0	0,0	0,0
120	507,3	0,0	0,0	18 %	100,0	0,0	0,0
165	498,4	0,0	0,0	20 %	100,0	0,0	0,0
180	505,8	0,0	0,0	19 %	100,0	0,0	0,0
240	495,6	0,8	0,0	20 %	99,8	0,2	0,0
270	511,3	1,2	0,0	18 %	99,8	0,2	0,0
300	506,3	0,0	0,0	19 %	100,0	0,0	0,0
420	495,1	0,0	0,0	20 %	100,0	0,0	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 622,4

- Monomer: 2-Methoxy-phenylacetylen; kein Ligand; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	tr.-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	574,3	0,0	0,0	6 %	100,0	0,0	0,0
30	568,0	0,0	0,0	7 %	100,0	0,0	0,0
180	556,9	0,0	0,0	9 %	100,0	0,0	0,0
240	549,0	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
420	548,5	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 611,7

- Monomer: 4-Fluor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	535,2	6,6	0,0	10 %	98,8	1,2	0,0
15	416,1	24,4	1,2	30 %	94,2	5,5	0,3
30	390,4	28,0	1,1	34 %	93,1	6,7	0,2
45	381,4	28,8	1,4	35 %	92,7	7,0	0,3
60	379,8	27,4	0,9	36 %	93,1	6,7	0,2
75	348,9	30,1	1,0	41 %	91,8	7,9	0,3
90	332,0	31,6	0,9	44 %	91,1	8,7	0,2
105	339,9	30,4	1,0	43 %	91,5	8,2	0,3
120	303,0	35,1	0,7	49 %	89,4	10,4	0,2
135	294,7	35,9	0,8	50 %	88,9	10,8	0,3
150	296,3	35,5	1,1	50 %	89,0	10,7	0,3
165	331,4	37,3	1,2	44 %	89,6	10,1	0,3
180	275,5	38,8	1,5	53 %	87,2	12,3	0,5

210	254,5	51,8	1,5	57 %	82,7	16,8	0,5
240	257,3	36,4	1,9	57 %	87,0	12,3	0,7
270	241,8	40,4	1,9	59 %	85,1	14,2	0,7
300	256,5	42,3	1,0	57 %	85,6	14,1	0,3
360	223,3	38,6	1,2	62 %	84,9	14,7	0,4
420	218,0	39,7	1,5	63 %	84,1	15,3	0,6

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 591,8

- Monomer: 2-Fluor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	514,9	3,6	0,6	9 %	99,2	0,7	0,1
15	435,7	14,1	1,4	23 %	96,6	3,1	0,3
30	369,0	18,9	1,6	35 %	94,7	4,9	0,4
45	305,2	20,6	1,8	46 %	93,2	6,3	0,5
60	302,8	25,2	2,1	46 %	91,7	7,6	0,7
75	301,3	25,4	2,0	47 %	91,7	7,7	0,6
90	277,6	29,1	2,4	51 %	89,8	9,4	0,8
105	279,2	26,7	2,0	50 %	90,7	8,7	0,6
120	250,2	28,8	2,3	56 %	88,9	10,2	0,9
135	238,5	28,7	2,4	58 %	88,5	10,6	0,9
150	226,2	32,3	2,7	60 %	86,6	12,4	1,0
165	218,5	27,2	2,1	61 %	88,2	11,0	0,8
180	224,7	30,6	2,4	60 %	87,2	11,9	0,9
210	220,4	26,9	2,0	61 %	88,4	10,8	0,8
240	208,5	27,0	2,2	63 %	87,7	11,4	0,9
270	210,0	31,2	2,5	63 %	86,2	12,8	1,0
300	193,5	26,9	2,3	66 %	86,9	12,1	1,0
360	194,9	30,5	2,6	65 %	85,5	13,4	1,1
420	177,8	28,9	2,6	68 %	84,9	13,8	1,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 563,7

- Monomer: 4-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	401,1	1,8	32 %	99,5	0,5
15	288,7	8,1	51 %	97,3	2,7
30	250,9	9,2	57 %	96,5	3,5
45	254,3	7,3	57 %	97,2	2,8
60	235,7	9,0	60 %	96,3	3,7
75	222,1	8,0	62 %	96,5	3,5
90	202,2	9,0	66 %	95,7	4,3
105	200,2	8,8	66 %	95,8	4,2
120	179,9	10,2	69 %	94,6	5,4
135	177,2	7,2	70 %	96,1	3,9
150	173,9	8,4	70 %	95,4	4,6
165	172,3	8,3	71 %	95,4	4,6
180	147,5	8,9	75 %	94,3	5,7
210	137,9	8,8	77 %	94,0	6,0
240	117,9	10,1	80 %	92,1	7,9
270	111,6	8,3	81 %	93,1	6,9
300	102,8	9,3	82 %	91,7	8,3
360	80,5	10,0	86 %	89,0	11,0
420	69,6	7,3	88 %	90,5	9,5

¹ bezogen auf: Monomer + Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 587,0

- Monomer: 2-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	mittl. Dim. zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% tr. 1,4-Dimer ¹	% mittl. Dimere ¹
0	853,6	0,0	3,5	0,8	0 %	99,5	0,0	0,4	0,1
15	751,3	0,0	28,5	1,3	11 %	96,2	0,0	3,6	0,2
30	742,3	1,0	42,6	1,6	12 %	94,3	0,1	5,4	0,2
45	666,4	1,3	44,8	1,7	21 %	93,3	0,2	6,3	0,2
60	658,9	1,7	57,9	1,9	22 %	91,5	0,2	8,0	0,3
75	600,6	1,7	49,2	1,7	29 %	91,9	0,3	7,5	0,3
90	609,0	1,8	52,3	1,7	28 %	91,6	0,3	7,9	0,2
105	600,4	2,2	62,9	2,0	29 %	89,9	0,3	9,4	0,4
120	595,2	1,8	49,2	1,6	30 %	91,9	0,3	7,6	0,2
135	562,7	2,5	61,5	2,0	34 %	89,5	0,4	9,8	0,3
150	568,0	2,3	56,4	1,8	33 %	90,4	0,4	9,0	0,2
165	536,8	2,8	62,9	2,2	37 %	88,8	0,5	10,4	0,3
180	588,9	2,9	63,9	2,1	31 %	89,5	0,4	9,7	0,4

210	551,6	2,8	58,1	1,9	35 %	89,8	0,5	9,5	0,2
240	548,0	2,8	53,7	1,7	35 %	90,4	0,5	8,9	0,2
270	576,7	3,3	60,3	2,0	32 %	89,8	0,5	9,4	0,3
300	530,4	2,9	48,9	1,7	37 %	90,8	0,5	8,4	0,3
360	518,6	3,0	47,6	1,7	39 %	90,8	0,5	8,3	0,4
420	528,8	3,3	50,9	1,7	38 %	90,4	0,6	8,7	0,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 847,5

- Monomer: Cyclohexyl-acetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	568,5	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
15	540,2	1,3	1,0	2 %	99,6	0,2	0,2
30	472,6	1,8	1,4	14 %	99,3	0,4	0,3
45	459,1	2,7	2,3	17 %	98,9	0,6	0,5
60	485,7	2,3	1,7	12 %	99,2	0,5	0,3
75	483,7	2,7	2,1	12 %	99,0	0,6	0,4
90	472,2	3,4	2,5	14 %	98,8	0,7	0,5
105	480,5	2,9	2,2	13 %	98,9	0,6	0,5
120	474,2	3,3	2,3	14 %	98,8	0,7	0,5
135	467,1	3,1	2,2	15 %	98,9	0,7	0,4
150	465,9	3,3	2,5	15 %	98,8	0,7	0,5
165	459,7	3,3	2,4	16 %	98,8	0,7	0,5
180	465,5	3,3	2,4	15 %	98,8	0,7	0,5
210	479,2	3,1	2,0	13 %	98,9	0,6	0,5
240	455,7	3,4	2,2	17 %	98,8	0,7	0,5
270	456,7	3,5	2,5	17 %	98,7	0,8	0,5
300	465,4	3,9	2,9	15 %	98,6	0,8	0,6
360	445,6	4,5	2,9	19 %	98,4	1,0	0,6
420	422,7	4,8	3,3	23 %	98,1	1,1	0,8

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 550,2

- Monomer: Hex-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	Dimer 1 zu Durol	Dimer 2 zu Durol	Dimer 3 zu Durol	Summe Trimere zu Durol	davon Trimer 1 zu Durol	Summe Dimere zu Durol	Summe Tetramere zu Durol	Umsatz Monomer
0	243,3	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	4 %
15	257,2	26,0	0,5	0,5	2,1	1,1	27,0	0,0	0 %
30	223,9	68,7	2,5	1,6	6,7	2,7	72,8	0,0	11 %
45	255,3	80,5	3,1	1,9	7,5	3,0	85,5	0,0	0 %
60	223,5	108,1	4,8	2,8	8,5	2,8	115,7	0,0	12 %
75	216,5	131,7	6,3	3,6	10,1	3,3	141,6	0,0	14 %
90	192,5	154,2	8,0	4,3	10,8	3,6	166,5	0,3	24 %
105	179,9	172,5	9,5	4,8	11,6	3,8	186,8	0,4	29 %
120	156,6	191,1	11,2	5,5	12,9	4,3	207,8	0,5	38 %
135	125,2	207,2	13,1	6,5	14,1	4,4	226,8	0,5	50 %
150	110,3	220,9	13,8	6,4	12,3	4,1	241,1	0,4	56 %
165	96,6	229,3	14,9	6,9	14,0	5,2	251,1	0,4	62 %
180	81,7	237,2	16,2	7,4	14,1	4,4	260,8	0,5	68 %
210	45,7	250,8	18,4	8,0	16,8	4,6	277,2	0,8	82 %
240	34,3	258,0	19,9	8,6	16,1	4,4	286,5	0,6	86 %
270	22,8	262,9	19,7	7,9	15,6	4,5	290,5	0,7	91 %
300	17,1	265,2	20,2	7,9	12,9	4,1	293,3	0,5	93 %
360	8,6	269,0	21,6	8,1	16,7	4,7	298,7	0,7	97 %
420	5,1	266,9	21,2	8,0	14,9	4,1	296,1	0,6	98 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 252,7

- Monomer: 3-Cyclohexyl-prop-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	Dimeren-summe zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% Dimeren-summe ¹
0	562,1	0,6	2 %	99,9	0,1
15	613,4	1,7	0 %	99,7	0,3
30	558,5	2,3	2 %	99,6	0,4
45	633,0	2,5	0 %	99,6	0,4
60	600,7	2,6	0 %	99,6	0,4
75	551,3	1,8	4 %	99,7	0,3
90	603,6	1,9	0 %	99,7	0,3
105	582,4	2,4	0 %	99,6	0,4
120	500,9	2,7	12 %	99,5	0,5
135	486,1	3,7	15 %	99,2	0,8
150	500,5	3,6	13 %	99,3	0,7
165	541,8	2,5	5 %	99,5	0,5
180	499,1	2,4	13 %	99,5	0,5

210	477,0	3,0	17 %	99,4	0,6
240	520,6	1,5	9 %	99,7	0,3
270	539,4	3,5	6 %	99,4	0,6
300	534,9	2,8	7 %	99,5	0,5
360	483,0	4,7	16 %	99,0	1,0
420	517,5	4,9	10 %	99,1	0,9

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 572,3

- Monomer: 3-Phenyl-prop-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	613,1	14,1	1,9	17 %	97,5	2,2	0,3
15	484,7	136,0	16,0	34 %	76,1	21,4	2,5
30	364,1	191,4	23,5	50 %	62,9	33,1	4,0
45	303,3	196,6	25,7	59 %	57,7	37,4	4,9
75	168,5	248,6	39,1	77 %	36,9	54,5	8,6
90	132,2	267,9	41,0	82 %	30,0	60,7	9,3
105	97,5	268,4	45,9	87 %	23,7	65,2	11,1
120	59,0	287,2	49,7	92 %	14,9	72,5	12,6
135	41,7	288,3	52,2	94 %	10,9	75,4	13,7
150	28,8	323,9	58,3	96 %	7,0	78,8	14,2
165	19,8	218,9	62,1	97 %	4,9	79,6	15,5
180	12,5	292,8	53,8	98 %	3,5	81,5	15,0
240	2,3	300,1	56,4	100 %	0,6	83,6	15,8
270	1,2	279,4	51,6	100 %	0,4	84,1	15,5
300	0,5	312,9	43,7	100 %	0,1	87,6	12,3
360	0,0	264,4	50,2	100 %	0,0	84,0	16,0
420	0,0	247,8	45,9	100 %	0,0	84,3	15,7

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 735,0

² bezogen auf: Dimere = 100 %

- Monomer: 4-Phenyl-but-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	restliche Dimere zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% restliche Dimere
0	751,8	3,6	1,6	16 %	99,3	0,5	0,2
15	732,8	17,2	1,1	18 %	97,6	2,3	0,1
30	642,4	29,9	2,0	28 %	95,3	4,4	0,3
45	658,7	37,8	3,1	26 %	94,2	5,4	0,4
60	673,8	43,9	1,6	25 %	93,7	6,1	0,2
75	630,4	46,8	2,6	29 %	92,7	6,9	0,4
90	539,8	60,3	4,5	40 %	89,3	10,0	0,7
105	569,4	65,5	4,4	36 %	89,1	10,2	0,7
120	568,2	61,8	3,7	36 %	89,7	9,8	0,5
135	511,4	74,4	5,2	43 %	86,5	12,6	0,9
150	548,9	89,4	6,2	39 %	85,2	13,9	0,9
165	531,7	71,6	4,0	41 %	87,6	11,8	0,6
180	492,6	77,7	4,5	45 %	85,7	13,5	0,8
210	469,1	81,5	4,9	48 %	84,4	14,7	0,9
240	450,3	101,1	6,0	50 %	80,8	18,1	1,1
270	421,9	95,5	6,0	53 %	80,6	18,2	1,2
300	398,2	99,5	6,4	55 %	79,0	19,7	1,3
360	365,0	113,0	7,3	59 %	75,2	23,3	1,5
420	321,3	111,3	8,9	64 %	72,8	25,2	2,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 893,8

- Monomer: 5-Phenyl-pent-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1921,8	0,0	8,8	0 %	99,5	0,0	0,5
15	1720,5	9,0	80,1	10 %	95,1	0,5	4,4
30	1526,0	16,1	161,5	20 %	89,6	0,9	9,5
45	1419,6	10,7	132,5	25 %	90,8	0,7	8,5
60	1394,7	17,7	251,0	27 %	83,8	1,1	15,1
75	1177,8	18,7	241,9	38 %	81,9	1,3	16,8
90	1107,4	0,0	212,2	42 %	83,9	0,0	16,1
105	1000,5	23,9	354,9	47 %	72,5	1,7	25,8
120	981,5	31,3	464,8	48 %	66,4	2,1	31,5
135	939,4	33,3	513,9	51 %	63,2	2,2	34,6
150	851,9	24,9	401,5	55 %	66,6	1,9	31,5
165	807,2	28,5	388,3	58 %	65,9	2,3	31,8
180	725,1	35,2	553,0	62 %	55,2	2,7	42,1

240	650,6	0,0	391,3	66 %	62,4	0,0	37,6
270	613,5	36,9	610,2	68 %	48,7	2,9	48,4
300	569,5	40,8	685,1	70 %	44,0	3,1	52,9
360	562,6	32,1	549,3	70 %	49,2	2,8	48,0
420	520,1	34,7	612,0	73 %	44,6	3,0	52,4

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1903,5

- Monomer: 2-Ethynyl-pyridin; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	474,2	0,1	0,8	2 %	99,8	0,0	0,2
15	492,9	0,3	1,7	0 %	99,6	0,1	0,3
30	488,8	0,4	1,8	0 %	99,6	0,1	0,3
45	485,8	0,4	1,9	0 %	99,5	0,1	0,4
60	539,1	0,6	1,8	0 %	99,6	0,1	0,3
75	462,8	0,4	1,6	4 %	99,6	0,1	0,3
90	474,4	0,5	1,5	2 %	99,6	0,1	0,3
105	489,1	0,6	1,4	0 %	99,6	0,1	0,3
120	458,2	0,4	0,9	5 %	99,7	0,1	0,2
135	458,7	0,5	1,3	5 %	99,6	0,1	0,3
150	462,4	0,4	0,6	4 %	99,8	0,1	0,1
165	462,2	0,4	1,2	4 %	99,7	0,1	0,2
180	462,7	0,4	0,9	4 %	99,7	0,1	0,2
210	468,0	0,3	0,9	3 %	99,7	0,1	0,2
250	458,0	0,4	0,9	5 %	99,7	0,1	0,2
270	471,0	0,2	0,9	2 %	99,8	0,0	0,2
300	454,6	0,3	1,1	6 %	99,7	0,1	0,2
360	449,7	0,2	1,0	7 %	99,7	0,1	0,2
420	465,6	0,3	1,0	3 %	99,7	0,1	0,2

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 481,8

- Monomer: 3,3-Diphenyl-prop-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	988,0	0,0	0,0	16 %	100,0	0,0	0,0
15	983,5	0,0	0,0	16 %	100,0	0,0	0,0
30	941,4	0,0	0,0	20 %	100,0	0,0	0,0
60	1054,8	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
90	868,8	0,0	0,0	26 %	100,0	0,0	0,0
105	964,1	0,0	0,0	18 %	100,0	0,0	0,0
175	908,3	0,0	0,0	22 %	100,0	0,0	0,0
255	901,4	0,0	0,0	23 %	100,0	0,0	0,0
305	858,0	0,0	0,0	27 %	100,0	0,0	0,0
360	878,2	0,0	0,0	25 %	100,0	0,0	0,0
420	673,3	0,0	0,0	43 %	100,0	0,0	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1171,1

- Monomer: 3,3,3-Triphenyl-prop-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1093,5	0,0	0,0	17 %	100,0	0,0	0,0
15	1029,9	0,0	0,0	22 %	100,0	0,0	0,0
30	1100,7	0,0	0,0	17 %	100,0	0,0	0,0
45	1097,1	0,0	0,0	17 %	100,0	0,0	0,0
75	1100,7	0,0	0,0	17 %	100,0	0,0	0,0
105	1166,1	0,0	0,0	12 %	100,0	0,0	0,0
120	1212,9	0,0	0,0	8 %	100,0	0,0	0,0
135	1371,6	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
210	985,2	0,0	0,0	26 %	100,0	0,0	0,0
240	1089,0	0,0	0,0	18 %	100,0	0,0	0,0
300	983,4	0,0	0,0	26 %	100,0	0,0	0,0
360	894,6	0,0	0,0	32 %	100,0	0,0	0,0
420	1041,6	0,0	0,0	21 %	100,0	0,0	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1325,1
Das Zahlenmaterial läßt eher die Aussage zu, daß sich weniger als 21 % des Monomers umgesetzt hat. Wenn der erste Meßwert gleich 0 % Umsatz gesetzt wird, dann ergibt sich ein Endumsatz von 5 %. Dies wurde der Auswertung (siehe Punkt 4.2.2) zugrunde gelegt.

Auf 1093,5 normierte Tabelle:

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	1093,5	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
15	1029,9	0,0	0,0	6 %	100,0	0,0	0,0
30	1100,7	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
45	1097,1	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
75	1100,7	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
105	1166,1	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
120	1212,9	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
135	1371,6	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
210	985,2	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
240	1089,0	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
300	983,4	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
360	894,6	0,0	0,0	18 %	100,0	0,0	0,0
420	1041,6	0,0	0,0	5 %	100,0	0,0	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 1093,5

- Monomer: Butinsäureethylester; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	506,6	0,0	0,0	3 %	100,0	0,0	0,0
15	518,6	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
30	519,4	0,0	0,0	0 %	100,0	0,0	0,0
45	502,1	0,0	0,0	3 %	100,0	0,0	0,0
60	485,6	0,0	0,0	7 %	100,0	0,0	0,0
75	456,6	0,0	0,0	12 %	100,0	0,0	0,0
90	452,3	0,0	0,0	13 %	100,0	0,0	0,0
105	470,0	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
120	467,4	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
135	465,3	0,0	0,0	11 %	100,0	0,0	0,0
150	468,7	0,0	0,0	10 %	100,0	0,0	0,0
180	475,2	0,0	0,0	9 %	100,0	0,0	0,0
210	460,1	0,0	0,0	12 %	100,0	0,0	0,0
240	492,1	0,0	0,0	5 %	100,0	0,0	0,0
270	475,1	0,0	0,0	9 %	100,0	0,0	0,0
300	471,7	0,0	0,0	9 %	100,0	0,0	0,0
360	460,6	0,0	0,0	11 %	100,0	0,0	0,0
420	461,0	0,0	0,0	11 %	100,0	0,0	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 520,3

dient als Vergleich für die Mischdimerisierungen

- Monomer: Phenylacetylen-d₁; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	680,2	7,6	0,0	11 %	98,9	1,1	0,0
15	676,3	18,0	0,0	11 %	97,4	2,6	0,0
30	646,5	16,3	0,0	15 %	97,5	2,5	0,0
45	602,4	22,6	0,0	21 %	96,4	3,6	0,0
60	554,0	25,4	2,3	27 %	95,2	4,4	0,4
75	565,0	26,9	0,0	26 %	95,5	4,5	0,0
90	520,7	25,5	2,2	32 %	94,9	4,6	0,5
105	511,5	25,4	2,1	33 %	94,9	4,7	0,4
120	498,4	32,8	3,1	35 %	93,3	6,1	0,6
135	496,2	35,9	3,5	35 %	92,6	6,7	0,7
150	545,2	26,8	0,0	29 %	95,3	4,7	0,0
165	454,2	38,7	3,7	41 %	91,5	7,8	0,7
180	482,8	32,3	3,0	37 %	93,2	6,2	0,6
210	426,7	35,1	3,4	44 %	91,7	7,5	0,8
240	432,4	26,4	2,7	43 %	93,7	5,7	0,6
270	419,0	23,5	2,2	45 %	94,2	5,3	0,5
300	387,6	24,1	2,4	49 %	93,6	5,8	0,6
360	367,4	28,3	2,8	52 %	92,2	7,1	0,7
420	358,0	26,8	3,0	53 %	92,3	6,9	0,8

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 763,7

- Monomer: Phenylacetylen-d₁; Ligand: Tris(p-tolyl)-phosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	572,1	13,7	1,5	23 %	97,4	2,3	0,3
15	532,9	22,6	1,3	28 %	95,7	4,1	0,2
30	464,9	31,5	2,6	37 %	93,2	6,3	0,5
45	416,4	37,1	3,1	44 %	91,2	8,1	0,7
60	407,7	28,3	2,2	45 %	93,0	6,5	0,5
75	357,1	39,0	3,3	52 %	89,4	9,8	0,8
90	330,6	40,2	3,4	55 %	88,3	10,7	1,0
105	288,4	40,8	3,6	61 %	86,8	12,3	0,9
120	250,1	45,8	4,6	66 %	83,2	15,2	1,5
150	212,8	43,4	4,4	71 %	81,7	16,6	1,7
165	190,7	46,1	4,4	74 %	79,1	19,1	1,8
180	184,4	41,8	3,5	75 %	80,3	18,2	1,5
210	129,8	53,8	5,4	83 %	68,7	28,5	2,8
240	120,7	47,1	5,1	84 %	69,8	27,2	3,0
270	94,6	53,1	5,7	87 %	61,7	34,6	3,7
300	67,2	51,1	5,4	91 %	54,3	41,3	4,4
360	42,6	63,2	7,0	94 %	37,8	56,0	6,2
420	21,7	55,8	5,5	97 %	26,1	67,2	6,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 742,6

- Monomer: 2-Methyl-phenylacetylen-d₁; Ligand: Triphenylphosphan;
 $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	831,8	7,2	0,0	2 %	99,1	0,9	0,0
15	770,7	6,7	0,0	9 %	99,1	0,9	0,0
30	839,3	8,0	0,0	1 %	99,1	0,9	0,0
45	769,2	9,2	0,0	9 %	98,8	1,2	0,0
60	820,2	9,5	0,0	3 %	98,9	1,1	0,0
75	797,7	12,6	0,0	6 %	98,4	1,6	0,0
90	746,1	13,6	0,0	12 %	98,2	1,8	0,0
105	792,1	11,3	0,0	6 %	98,6	1,4	0,0
120	781,1	12,3	0,0	8 %	98,4	1,6	0,0
135	741,8	17,1	0,6	12 %	97,7	2,2	0,1
150	726,6	15,8	0,0	14 %	97,9	2,1	0,0
165	704,2	14,1	0,0	17 %	98,0	2,0	0,0
180	749,0	16,7	0,0	11 %	97,8	2,2	0,0
210	708,1	14,3	0,0	16 %	98,0	2,0	0,0
240	709,1	18,9	0,0	16 %	97,4	2,6	0,0
270	711,4	15,7	0,0	16 %	97,8	2,2	0,0
300	699,6	19,4	0,0	17 %	97,3	2,7	0,0
360	693,3	19,7	0,0	18 %	97,2	2,8	0,0
420	683,7	17,8	0,0	19 %	97,5	2,5	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 845,3

- Monomer: Hex-1-in-d₁; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer zu Durol	Dimer 1 zu Durol	Dimer 2 zu Durol	Dimer 3 zu Durol	Summe Trimere zu Durol	davon Trimer 1 zu Durol	Summe Dimere zu Durol	Summe Tetramere zu Durol	Umsatz Monomer
0	283,9	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	8 %
15	273,7	16,0	0,4	0,5	1,1	0,8	16,9	0,0	11 %
30	306,9	34,5	1,1	0,7	2,7	1,6	36,3	0,0	1 %
45	260,4	51,8	2,0	1,5	3,1	1,8	55,3	0,0	16 %
60	229,5	66,1	2,8	1,9	6,4	3,0	70,8	0,0	26 %
75	207,6	81,6	3,8	2,5	8,6	3,5	87,9	0,0	33 %
90	222,6	92,7	4,4	2,9	8,5	3,9	100,0	0,0	28 %
105	207,0	103,8	5,1	3,2	8,7	4,2	112,1	0,0	33 %
120	223,6	111,5	5,7	3,5	10,2	4,5	120,7	0,0	28 %
135	185,2	122,3	6,4	3,6	10,2	4,9	132,3	0,0	40 %
150	170,2	129,0	7,1	4,1	10,7	5,1	140,2	0,0	45 %
165	194,9	131,4	7,0	4,0	10,1	4,8	142,4	0,0	37 %
180	162,7	144,8	8,5	4,8	15,5	6,2	158,1	0,5	47 %
210	160,0	152,2	8,7	4,5	9,5	4,7	165,4	0,0	48 %
240	139,2	162,9	9,9	5,0	10,8	5,1	177,8	0,0	55 %
270	139,1	169,5	10,4	5,1	10,2	5,1	185,0	0,0	55 %
300	121,1	180,6	11,7	5,6	11,5	5,7	197,9	0,0	61 %
360	93,1	191,2	13,3	6,3	14,5	6,2	210,8	0,5	70 %
420	81,6	205,6	15,1	7,0	17,9	6,9	227,7	0,8	74 %

Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 309,1

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	603,6	2,5	0,0	11 %	99,6	0,4	0,0
3	557,9	19,7	0,0	18 %	96,6	3,4	0,0
7	499,6	31,4	0,0	26 %	94,1	5,9	0,0
24	371,8	44,2	1,7	45 %	89,0	10,6	0,4
73	194,2	61,9	3,7	71 %	74,7	23,8	1,5
144	125,1	72,9	2,1	82 %	62,5	36,4	1,1
192	69,9	75,5	2,4	90 %	47,3	51,1	1,6
241	46,0	81,8	4,7	93 %	34,7	61,7	3,6
312	29,9	67,2	4,2	96 %	29,5	66,3	4,2

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 678,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 200 : 1 : 0,5

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	594,6	6,4	2,7	9 %	98,5	1,1	0,4
3	411,7	51,4	3,9	37 %	88,2	11,0	0,8
6	332,2	63,2	4,3	49 %	83,1	15,8	1,1
23	180,1	81,6	4,9	73 %	67,6	30,6	1,8
98	26,0	80,8	6,8	96 %	22,9	71,1	6,0
124	7,7	98,3	7,6	99 %	6,8	86,5	6,7
145	2,1	87,1	6,8	100 %	2,2	90,7	7,1

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 656,1

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 200 : 1 : 1

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	578,2	10,3	3,3	9 %	97,7	1,7	0,6
3	406,1	58,5	3,1	36 %	86,8	12,5	0,7
7	321,1	69,2	3,3	50 %	81,6	17,6	0,8
25	160,1	73,3	3,4	75 %	67,6	31,0	1,4
73	19,6	85,0	3,7	97 %	18,1	78,5	3,4
144	0,0	85,2	5,2	100 %	0,0	94,2	5,8

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 637,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 100 : 1 : 0,5

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	517,1	15,4	4,9	19 %	96,2	2,9	0,9
3	303,0	68,0	4,4	48 %	80,7	18,1	1,2
7	236,3	63,5	4,8	63 %	77,6	20,8	1,6
25	90,3	83,2	4,9	86 %	50,6	46,6	2,8
73	2,0	68,5	6,7	100 %	2,6	88,7	8,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 637,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 100 : 1 : 1

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	572,1	15,7	2,9	10 %	96,9	2,6	0,5
3	266,8	70,8	4,4	58 %	78,0	20,7	1,3
7	191,9	72,8	4,0	70 %	71,4	27,1	1,5
25	49,8	93,1	4,8	92 %	33,7	63,0	3,3
74	0,0	72,4	4,8	100 %	0,0	93,8	6,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 637,3

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 50 : 1 : 0,5

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	465,5	17,3	4,0	28 %	95,6	3,6	0,8
3	264,5	52,6	2,5	59 %	82,8	16,4	0,8
7	112,6	63,3	2,8	83 %	62,9	35,5	1,6
24	1,6	86,3	4,3	100 %	1,7	93,6	4,7

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 650,0

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur;
Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 50 : 1 : 1

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	517,9	19,6	2,8	20 %	95,9	3,6	0,5
3	198,2	74,7	3,2	70 %	71,8	27,1	1,1
7	72,1	92,3	4,1	89 %	42,8	54,8	2,4
24	1,3	90,9	5,0	100 %	1,3	93,5	5,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 650,0

- Monomer: Phenylacetylen; Ligand: Tris(o-methoxyphenyl)-phosphan;
Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	574,2	37,8	1,7	1 %	93,6	6,2	0,2
3	72,0	194,2	8,7	88 %	26,2	70,6	3,2
5	33,0	181,2	7,3	94 %	14,9	81,8	3,3
7	20,5	179,0	7,5	96 %	9,9	86,5	3,6
23	0,0	164,0	5,9	100 %	0,0	96,5	3,5

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 582,9

- Monomer: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;
Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹
0	595,8	0,0	9 %	100,0	0,0
3	420,6	7,7	36 %	98,2	1,8
7	390,3	9,3	41 %	97,7	2,3
24	278,4	12,1	58 %	95,8	4,2

55	222,4	10,1	66 %	95,7	4,3
96	175,7	15,0	73 %	92,1	7,9
120	155,2	11,5	76 %	93,1	6,9
168	123,7	9,3	81 %	93,0	7,0
264	108,6	19,0	84 %	85,1	14,9

¹bezogen auf: Monomer + 2,4-Dimer = 100 % Vergleichswert Monomer : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 658,2

- Monomer: 2-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;
Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	mittl. Dim. zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% tr. 1,4-Dimer ¹	% mittl. Dimere ¹
0	710,9	0,0	2,7	0,0	6 %	99,6	0,0	0,4	0,0
3	682,4	0,0	8,1	2,3	10 %	98,5	0,0	1,2	0,3
7	620,7	0,0	18,3	5,2	18 %	96,4	0,0	2,8	0,8
24	525,1	0,0	31,1	8,2	31 %	93,0	0,0	5,5	1,5
74	419,0	4,9	51,4	11,5	45 %	86,1	1,0	10,6	2,3
143	364,2	2,3	57,0	12,3	52 %	83,6	0,5	13,1	2,8
192	352,2	3,4	65,1	15,3	53 %	80,8	0,8	14,9	3,5
239	336,7	4,0	65,5	16,6	55 %	79,6	0,9	15,5	4,0
310	340,8	4,0	56,4	11,5	55 %	82,6	1,0	13,7	2,7

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 757,4

- Monomer: 3-Phenyl-prop-1-in; Ligand: Triphenylphosphan; Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	tr.-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer	% Monomer ¹	% 2,4-Dimer ¹	% 1,4-Dimer ¹
0	807,5	2,5	1,8	3 %	99,5	0,3	0,2
4	703,7	15,5	1,7	15 %	97,6	2,2	0,2
7	602,1	31,5	3,8	27 %	94,5	4,9	0,6
24	528,5	64,1	2,8	36 %	88,8	10,8	0,4
98	392,8	110,0	4,3	53 %	77,5	21,7	0,8
148	353,7	122,7	5,0	57 %	73,5	35,5	1,0
196	310,5	175,9	11,5	63 %	62,4	35,3	2,3
264	298,2	149,3	6,4	64 %	65,7	32,9	1,4

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer : Durol bei 0 % Umsatz: 830,3

5.2.2.2 Mischdimerisierungen

Auch die kinetischen Messungen der Mischdimerisierungen sind wie im vorstehenden Punkt beschrieben ausgeführt worden. Sie basieren auf dem Verhältnis Monomere : Pd(CH₃COO)₂ : Ligand = 300 : 1 : 0,5 bei 60 °C bzw. Raumtemperatur (siehe Punkte 4.2.1 und 4.2.6). Die 300 Molanteile der beiden Monomeren setzen sich jeweils zur Hälfte aus beiden bei einer Meßreihe verwendeten Monomeren zusammen, so daß gilt: Monomer I : Butinsäureethylester (Monomer II) : Katalysator : Ligand = 150 : 150 : 1 : 0,5.

- Monomer I: Phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60$ °C

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	240,3	167,6	1,5	72,9	3,7	40 %	25 %	49,4	34,5	0,3	15,0	0,8
15	81,8	96,4	4,0	163,9	7,1	80 %	57 %	23,2	27,3	1,1	46,4	2,0
30	20,9	60,4	3,7	235,4	8,4	95 %	73 %	6,4	18,4	1,1	71,6	2,5
45	5,9	51,3	4,6	251,5	8,7	99 %	77 %	1,8	15,9	1,4	78,1	2,8
60	0,5	45,4	5,6	251,2	9,0	100 %	80 %	0,2	14,6	1,8	80,6	2,8
75	0,0	44,2	5,1	262,5	9,7	100 %	80 %	0,0	13,7	1,6	81,6	3,1

90	0,0	42,8	5,2	238,0	8,3	100 %	81 %	0,0	14,5	1,8	80,9	2,8
105	0,0	42,1	5,7	268,9	9,5	100 %	81 %	0,0	12,9	1,7	82,4	3,0
120	0,0	40,1	5,2	260,1	10,6	100 %	82 %	0,0	12,7	1,6	82,3	3,4
135	0,0	40,4	4,7	234,3	7,3	100 %	82 %	0,0	14,1	1,6	81,7	2,6
150	0,0	39,1	5,5	258,3	7,8	100 %	83 %	0,0	12,6	1,8	83,1	2,5
165	0,0	41,5	4,9	251,5	8,9	100 %	81 %	0,0	13,5	1,6	82,0	2,9
180	0,0	40,4	5,3	272,4	8,3	100 %	82 %	0,0	12,4	1,6	83,5	2,5
210	0,0	40,4	4,8	236,7	7,7	100 %	82 %	0,0	14,0	1,8	81,7	2,5
240	0,0	37,4	4,9	257,2	7,1	100 %	83 %	0,0	12,2	1,6	83,9	2,3
270	0,0	37,4	5,0	256,1	6,6	100 %	83 %	0,0	12,3	1,6	83,9	2,2
300	0,0	37,5	5,5	273,7	6,7	100 %	83 %	0,0	11,6	1,7	84,6	2,1
360	0,0	33,5	5,4	262,6	7,4	100 %	85 %	0,0	10,8	1,7	85,0	2,5
420	0,0	34,5	4,6	257,7	5,9	100 %	85 %	0,0	11,4	1,5	85,1	2,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 401,9

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 223,8

- Monomer I: 4-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ \text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	313,1	188,2	1,2	55,3	0,0	23 %	11 %	56,1	33,7	0,2	10,0	0,0
15	131,8	107,5	4,7	186,5	9,7	68 %	49 %	29,9	24,4	1,1	42,4	2,2
30	56,5	68,0	6,1	252,8	13,2	86 %	68 %	14,2	17,2	1,5	63,8	3,3
45	19,3	50,5	10,7	284,1	14,6	95 %	76 %	5,1	13,3	2,8	74,9	3,9
60	3,8	40,4	16,4	384,1	17,3	99 %	81 %	0,8	8,7	3,5	83,1	3,7
75	0,0	37,9	14,2	299,4	11,8	100 %	82 %	0,0	10,4	3,9	82,4	3,3
90	0,0	35,4	13,6	284,2	11,6	100 %	83 %	0,0	10,3	3,9	82,4	3,4
105	0,0	32,7	15,5	332,7	12,8	100 %	84 %	0,0	8,3	3,9	84,5	3,3
120	0,0	32,5	13,6	290,6	11,3	100 %	85 %	0,0	9,3	3,9	83,5	3,3
135	0,0	32,3	15,3	323,1	11,7	100 %	85 %	0,0	8,4	4,0	84,5	3,1
150	0,0	32,8	13,6	308,3	10,5	100 %	84 %	0,0	9,0	3,7	84,4	2,9
165	0,0	32,8	11,9	263,6	8,5	100 %	84 %	0,0	10,4	3,8	83,2	2,6
180	0,0	30,4	14,0	318,5	9,6	100 %	86 %	0,0	8,2	3,8	85,5	2,5
210	0,0	32,5	12,7	276,9	9,1	100 %	85 %	0,0	9,8	3,8	83,6	2,8
240	0,0	29,9	17,6	379,5	13,7	100 %	86 %	0,0	6,8	4,0	86,1	3,1
270	0,0	30,3	15,3	337,7	10,3	100 %	86 %	0,0	7,7	3,9	85,8	2,6
300	0,0	29,9	16,7	370,6	12,4	100 %	86 %	0,0	7,0	3,9	86,3	2,8
360	0,0	29,4	13,8	304,9	9,6	100 %	86 %	0,0	8,2	3,9	85,2	2,7
420	0,0	29,6	11,6	261,2	6,9	100 %	86 %	0,0	9,6	3,8	84,4	2,2

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 406,1

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 210,8

- Monomer I: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ \text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	326,6	177,0	0,0	53,3	0,0	21 %	20 %	58,6	31,8	0,0	9,6	0,0
15	147,7	88,7	4,4	218,5	0,0	64 %	60 %	32,2	19,3	1,0	47,5	0,0
30	74,3	52,1	5,1	297,5	0,0	82 %	77 %	17,3	12,1	1,2	69,4	0,0
45	40,8	34,4	4,6	309,9	0,0	90 %	85 %	10,5	8,8	1,2	79,5	0,0
60	12,6	18,7	5,3	337,8	0,0	97 %	92 %	3,4	5,0	1,4	90,2	0,0
75	2,0	12,4	5,9	420,4	0,0	100 %	94 %	0,5	2,8	1,3	95,4	0,0
90	0,0	10,5	5,8	404,1	0,0	100 %	95 %	0,0	2,5	1,4	96,1	0,0
105	0,0	8,9	5,9	403,6	0,0	100 %	96 %	0,0	2,2	1,4	96,4	0,0
120	0,0	8,9	5,1	380,9	0,0	100 %	96 %	0,0	2,3	1,3	96,4	0,0
135	0,0	9,1	5,0	400,7	0,0	100 %	96 %	0,0	2,2	1,2	96,6	0,0
150	0,0	8,8	4,8	368,2	0,0	100 %	96 %	0,0	2,3	1,3	96,4	0,0
165	0,0	8,1	4,9	343,1	0,0	100 %	96 %	0,0	2,3	1,4	96,3	0,0
180	0,0	7,9	4,9	353,4	0,0	100 %	96 %	0,0	2,2	1,3	96,5	0,0
210	0,0	7,8	4,6	344,7	0,0	100 %	96 %	0,0	2,2	1,3	96,5	0,0
240	0,0	6,7	5,6	349,5	0,0	100 %	97 %	0,0	1,9	1,5	96,6	0,0
270	0,0	7,0	4,5	321,4	0,0	100 %	97 %	0,0	2,1	1,4	96,5	0,0
300	0,0	6,9	5,4	342,0	0,0	100 %	97 %	0,0	1,9	1,5	96,6	0,0
360	0,0	6,2	6,3	447,5	0,0	100 %	97 %	0,0	1,3	1,4	97,3	0,0
420	0,0	5,2	4,9	348,1	0,0	100 %	98 %	0,0	1,5	1,4	97,1	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 411,6

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 221,7

- Monomer I: 4-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Mesitylen	Monomer II zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Mischdimer zu Mesitylen	trans-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	243,4	167,8	0,0	52,3	0,0	28 %	15 %	52,5	36,2	0,0	11,3	0,0
15	127,5	113,7	3,7	151,5	0,0	62 %	43 %	32,2	28,7	0,9	38,2	0,0
30	67,0	83,0	4,1	150,0	0,0	80 %	58 %	22,0	27,3	1,3	49,4	0,0
45	32,9	62,2	7,1	243,6	0,0	90 %	69 %	9,5	18,0	2,1	70,4	0,0
60	16,2	52,7	5,9	189,5	0,0	95 %	73 %	6,1	19,9	2,2	71,8	0,0
75	11,2	44,2	7,7	344,5	0,0	97 %	78 %	2,7	10,8	1,9	84,6	0,0
90	7,5	42,4	5,3	231,0	0,0	98 %	79 %	2,6	14,8	1,9	80,7	0,0
105	0,5	37,6	7,2	314,3	0,0	100 %	81 %	0,1	10,5	2,0	87,4	0,0
120	0,0	38,2	6,3	270,3	0,0	100 %	81 %	0,0	12,1	2,0	85,9	0,0
135	0,0	38,1	5,7	242,8	0,0	100 %	81 %	0,0	13,3	2,0	84,7	0,0
150	0,0	36,7	6,0	255,6	0,0	100 %	81 %	0,0	12,3	2,0	85,7	0,0
165	0,0	36,3	6,4	275,8	0,0	100 %	82 %	0,0	11,4	2,0	86,6	0,0
180	0,0	36,1	6,0	263,2	0,0	100 %	82 %	0,0	11,8	2,0	86,2	0,0
210	0,0	35,3	5,6	245,4	0,0	100 %	82 %	0,0	12,3	2,0	85,7	0,0
240	0,0	35,0	5,7	251,5	0,0	100 %	82 %	0,0	12,0	2,0	86,0	0,0
270	0,0	35,7	5,5	241,1	0,0	100 %	82 %	0,0	12,6	1,9	85,5	0,0
300	0,0	34,7	6,2	274,0	0,0	100 %	82 %	0,0	11,0	2,0	87,0	0,0
360	0,0	34,0	5,3	231,9	0,0	100 %	83 %	0,0	12,5	2,0	85,5	0,0
420	0,0	33,0	5,2	226,5	0,0	100 %	83 %	0,0	12,5	2,0	85,5	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer I : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 337,1
Vergleichswert Monomer II : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 198,1

- Monomer I: 2-Methoxy-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

$\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Mesitylen	Monomer II zu Mesitylen	2,4-Dimer zu Mesitylen	Mischdimer zu Mesitylen	trans-1,4-Dimer zu Mesitylen	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	221,1	163,7	2,2	49,9	0,0	16 %	18 %	50,6	37,5	0,5	11,4	0,0
15	85,4	99,0	5,6	155,1	0,0	68 %	51 %	24,7	28,7	1,6	45,0	0,0
30	50,0	78,3	10,0	228,6	4,2	81 %	61 %	13,5	21,1	2,7	61,6	1,1
45	27,3	63,4	8,8	233,7	3,9	90 %	68 %	8,1	18,8	2,6	69,3	1,2
60	13,5	55,6	12,5	287,2	4,9	95 %	72 %	3,6	14,9	3,3	76,9	1,3
75	8,9	52,8	13,7	299,8	5,6	97 %	74 %	2,3	13,9	3,6	78,7	1,5
90	5,5	48,5	9,2	212,5	3,4	98 %	76 %	2,0	17,4	3,3	76,1	1,2
105	3,9	46,9	12,4	259,4	4,9	99 %	77 %	1,2	14,3	3,8	79,2	1,5
120	0,0	45,0	13,2	277,7	3,9	100 %	78 %	0,0	13,2	3,9	81,7	1,2
135	0,0	44,5	10,5	257,3	3,9	100 %	78 %	0,0	14,1	3,3	81,4	1,2
150	0,0	42,8	11,3	269,8	4,6	100 %	79 %	0,0	13,0	3,4	82,1	1,5
165	0,0	43,8	10,6	265,0	3,7	100 %	78 %	0,0	13,6	3,3	82,0	1,1
180	0,0	42,4	9,9	251,4	3,4	100 %	79 %	0,0	13,8	3,2	81,9	1,1
220	0,0	41,7	9,6	228,8	3,3	100 %	79 %	0,0	14,7	3,4	80,7	1,2
240	0,0	42,6	11,3	241,0	3,9	100 %	79 %	0,0	14,3	3,8	80,7	1,2
270	0,0	40,8	9,1	223,7	0,0	100 %	80 %	0,0	14,9	3,3	81,8	0,0
300	0,0	42,0	8,5	200,3	0,0	100 %	79 %	0,0	16,7	3,4	79,9	0,0
360	0,0	42,5	10,3	251,1	3,3	100 %	79 %	0,0	13,8	3,4	81,7	1,1
420	0,0	39,3	10,4	242,1	3,4	100 %	80 %	0,0	13,3	3,5	82,0	1,2

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 % Vergleichswert Monomer I : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 263,2
Vergleichswert Monomer II : Mesitylen bei 0 % Umsatz: 200,1

- Monomer I: 4-Fluor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	159,1	178,2	1,4	54,4	4,8	39 %	17 %	40,0	44,8	0,4	13,7	1,1
15	42,4	118,1	4,0	188,7	13,4	84 %	45 %	11,6	32,2	1,1	51,5	3,6
30	12,7	94,8	5,4	248,4	15,9	95 %	56 %	3,4	25,1	1,4	65,8	4,3
45	2,8	91,3	5,7	239,4	13,6	99 %	57 %	0,8	25,9	1,6	67,9	3,8
60	0,0	89,5	5,2	186,2	10,1	100 %	58 %	0,0	30,8	1,8	64,0	3,4
75	0,0	85,1	7,8	283,3	14,9	100 %	60 %	0,0	21,8	2,0	72,4	3,8
90	0,0	82,8	5,9	234,2	12,2	100 %	61 %	0,0	24,7	1,8	69,9	3,6

105	0,0	82,5	6,2	244,9	12,0	100 %	61 %	0,0	23,9	1,8	70,9	3,4
120	0,0	84,4	4,9	192,3	9,1	100 %	61 %	0,0	29,0	1,7	66,2	3,1
135	0,0	83,3	6,2	196,6	9,8	100 %	61 %	0,0	28,1	2,1	66,4	3,4
150	0,0	84,6	6,2	232,1	10,7	100 %	60 %	0,0	25,4	1,9	69,6	3,1
165	0,0	84,8	5,4	200,4	9,7	100 %	60 %	0,0	28,2	1,8	66,7	3,3
180	0,0	81,2	7,0	255,4	11,9	100 %	62 %	0,0	22,8	2,0	71,8	3,4
210	0,0	82,9	5,4	196,1	9,3	100 %	61 %	0,0	28,2	1,8	66,8	3,2
240	0,0	75,5	6,7	249,9	10,6	100 %	65 %	0,0	22,0	2,0	72,9	3,1
270	0,0	78,5	7,0	262,1	11,7	100 %	63 %	0,0	21,8	1,9	72,9	3,4
300	0,0	79,6	6,6	242,9	10,6	100 %	63 %	0,0	23,4	1,9	71,5	3,2
360	0,0	79,2	6,3	214,8	9,7	100 %	63 %	0,0	25,5	2,0	69,3	3,2
420	0,0	75,5	5,8	201,3	8,3	100 %	65 %	0,0	26,0	2,0	69,2	2,8

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 259,1
Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 214,0

- Monomer I: 2-Fluor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Misch-dimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Misch-dimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	156,9	202,2	0,0	35,2	0,0	28 %	13 %	39,8	51,3	0,0	8,9	0,0
15	20,7	126,8	5,5	155,7	0,0	91 %	46 %	6,7	41,1	1,8	50,4	0,0
30	9,8	94,9	5,7	223,0	0,0	96 %	59 %	2,9	28,5	1,7	66,9	0,0
45	9,9	92,2	5,4	193,3	0,0	95 %	60 %	3,3	30,7	1,8	64,2	0,0
60	9,6	88,6	5,6	200,7	0,0	96 %	62 %	3,2	29,1	1,8	65,9	0,0
75	9,5	89,5	5,6	200,3	0,0	96 %	62 %	3,1	29,4	1,8	65,7	0,0
90	9,9	91,5	4,9	188,3	0,0	95 %	61 %	3,4	31,1	1,7	63,8	0,0
105	10,0	90,1	5,1	181,4	0,0	95 %	61 %	3,5	31,4	1,8	63,3	0,0
120	10,3	90,5	5,9	208,6	0,0	95 %	61 %	3,3	28,7	1,9	66,1	0,0
135	9,8	86,0	5,7	222,9	0,0	95 %	63 %	3,0	26,5	1,8	68,7	0,0
150	10,0	88,2	5,4	200,2	0,0	95 %	62 %	3,3	29,0	1,8	65,9	0,0
165	10,0	89,4	5,2	194,3	0,0	95 %	62 %	3,3	29,9	1,7	65,1	0,0
180	10,0	86,2	5,2	199,1	0,0	95 %	63 %	3,3	28,7	1,7	66,3	0,0
210	9,7	85,6	5,3	199,3	0,0	95 %	63 %	3,2	28,5	1,8	66,5	0,0
240	9,9	83,7	4,9	198,3	0,0	95 %	64 %	3,3	28,2	1,7	66,8	0,0
270	10,0	84,8	4,9	187,5	0,0	95 %	64 %	3,5	29,5	1,7	65,3	0,0
300	10,2	83,8	5,1	191,3	0,0	95 %	64 %	3,5	28,9	1,8	65,8	0,0
360	9,9	81,2	5,2	202,3	0,0	95 %	65 %	3,3	27,2	1,7	67,8	0,0
420	10,0	80,9	5,0	201,2	0,0	95 %	65 %	3,4	27,2	1,7	67,7	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 218,3
Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 233,0

- Monomer I: 4-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Misch-dimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Misch-dimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	120,2	177,8	0,0	33,1	0,0	35 %	12 %	36,3	53,7	0,0	10,0	0,0
15	24,0	124,3	3,5	121,6	5,3	87 %	38 %	8,6	44,6	1,3	43,6	1,9
30	2,5	107,3	4,8	149,9	5,5	99 %	47 %	0,9	39,8	1,8	55,5	2,0
45	0,0	100,9	6,0	174,7	5,6	100 %	50 %	0,0	35,1	2,1	60,8	2,0
60	0,0	98,7	5,8	177,2	5,9	100 %	51 %	0,0	34,3	2,0	61,6	2,1
75	0,0	97,0	4,6	139,5	4,8	100 %	52 %	0,0	39,4	1,9	56,7	2,0
90	0,0	96,9	5,4	160,6	5,2	100 %	52 %	0,0	36,1	2,0	59,9	2,0
105	0,0	92,8	5,6	167,7	4,7	100 %	54 %	0,0	34,3	2,1	61,9	1,7
120	0,0	96,2	5,5	164,6	5,8	100 %	52 %	0,0	35,4	2,0	60,5	2,1
135	0,0	91,4	5,9	182,6	5,0	100 %	55 %	0,0	32,1	2,1	64,1	1,7
150	0,0	94,0	5,4	160,3	4,6	100 %	54 %	0,0	35,6	2,0	60,7	1,7
165	0,0	92,0	5,6	170,0	4,6	100 %	54 %	0,0	33,8	2,1	62,4	1,7
180	0,0	94,5	4,9	147,6	4,4	100 %	53 %	0,0	37,6	1,9	58,7	1,8
210	0,0	94,2	5,6	173,0	5,2	100 %	53 %	0,0	33,9	2,0	62,2	1,9
240	0,0	88,4	4,9	147,1	4,1	100 %	56 %	0,0	26,2	2,0	60,2	1,6
270	0,0	85,6	6,4	199,4	4,8	100 %	57 %	0,0	28,9	2,2	67,3	1,6
300	0,0	85,3	6,2	188,0	4,8	100 %	58 %	0,0	30,0	2,2	66,1	1,7
360	0,0	87,2	5,3	160,8	4,1	100 %	57 %	0,0	33,9	2,1	62,5	1,5
420	0,0	83,9	4,7	144,8	3,9	100 %	58 %	0,0	35,4	2,0	61,0	1,6

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 186,2
Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 201,2

- Monomer I: 2-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	271,1	179,1	21 %	13 %	0,0	52,9	0,0	53,9	35,6	0,0	10,5	0,0
15	168,2	125,6	51 %	39 %	4,9	125,0	3,6	39,4	29,4	1,1	29,3	0,8
30	145,9	109,6	57 %	47 %	7,6	175,5	4,3	32,9	24,7	1,7	39,6	1,1
45	145,1	104,8	58 %	49 %	7,1	161,4	3,6	34,4	24,8	1,7	38,3	0,8
60	145,5	103,2	58 %	50 %	7,0	156,9	3,7	35,0	24,8	1,7	37,7	0,8
75	143,1	101,4	58 %	51 %	6,0	166,3	3,8	34,0	24,1	1,4	39,5	1,0
90	145,9	104,5	57 %	49 %	6,4	143,4	0,0	36,5	26,1	1,6	35,8	0,0
105	145,3	102,8	58 %	50 %	6,4	140,5	3,6	36,4	25,8	1,6	35,2	1,0
120	144,0	101,9	58 %	51 %	5,8	130,7	0,0	37,7	26,6	1,5	34,2	0,0
135	144,7	100,6	58 %	51 %	5,9	132,3	0,0	37,7	26,2	1,5	34,6	0,0
150	144,9	98,4	58 %	52 %	6,4	141,4	0,0	37,0	25,2	1,6	36,2	0,0
165	141,4	94,9	59 %	54 %	7,0	193,8	4,5	32,0	21,5	1,6	43,9	1,0
180	143,5	94,2	58 %	54 %	6,1	140,2	3,3	37,1	24,3	1,6	36,2	0,8
210	145,2	94,9	58 %	54 %	5,9	163,5	3,7	35,1	23,0	1,4	39,6	0,9
240	145,1	94,8	58 %	54 %	5,9	129,8	0,0	38,6	25,2	1,6	34,6	0,0
270	144,7	95,4	58 %	54 %	6,3	143,7	0,0	37,1	24,4	1,6	36,9	0,0
300	144,3	91,6	58 %	55 %	6,5	147,7	0,0	37,0	23,5	1,7	37,8	0,0
360	141,5	89,7	59 %	56 %	7,3	169,7	3,8	34,3	21,8	1,8	41,2	0,9
420	145,2	92,5	58 %	55 %	6,3	145,0	0,0	37,3	23,8	1,6	37,3	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 342,4

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 206,1

- Monomer I: Phenylacetylen-d₁; Ligand: Triphenylphosphan; $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Reaktionszeit in min	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	239,4	165,3	1,1	73,6	3,1	39 %	27 %	49,6	34,3	0,2	15,3	0,6
15	166,7	135,9	2,0	117,4	5,8	58 %	40 %	39,0	31,8	0,5	27,4	1,3
30	101,9	104,4	3,0	172,4	7,1	74 %	54 %	26,2	26,9	0,8	44,3	1,8
45	60,0	81,1	3,5	197,7	7,5	85 %	64 %	17,2	23,2	1,0	56,5	2,1
60	31,7	68,0	4,1	211,6	7,8	92 %	70 %	9,8	21,0	1,3	65,5	2,4
75	17,1	57,8	3,9	233,7	7,7	96 %	75 %	5,3	18,1	1,2	73,0	2,4
90	4,9	48,5	4,5	265,7	9,2	99 %	79 %	1,5	14,6	1,3	79,8	2,8
105	1,3	45,2	4,8	283,5	9,3	100 %	80 %	0,4	13,1	1,4	82,4	2,7
120	0,7	48,0	3,7	210,8	6,3	100 %	79 %	0,3	17,8	1,4	78,2	2,3
135	0,0	43,5	4,3	253,1	8,3	100 %	81 %	0,0	14,1	1,4	81,9	2,7
150	0,0	43,7	4,5	263,7	7,3	100 %	81 %	0,0	13,7	1,4	82,6	2,3
165	0,0	42,6	3,2	231,6	5,9	100 %	81 %	0,0	15,0	1,1	81,8	2,1
180	0,0	44,3	4,7	274,8	8,1	100 %	80 %	0,0	13,3	1,4	82,8	2,5
210	0,0	40,5	3,6	235,5	6,8	100 %	82 %	0,0	14,1	1,3	82,2	2,4
240	0,0	41,7	4,3	255,3	6,7	100 %	82 %	0,0	13,5	1,4	82,9	2,2
270	0,0	40,1	4,6	269,6	5,8	100 %	82 %	0,0	12,5	1,4	84,2	1,9
300	0,0	39,2	3,8	221,7	5,9	100 %	83 %	0,0	14,5	1,4	81,9	2,2
360	0,0	36,1	4,6	270,6	7,2	100 %	84 %	0,0	11,3	1,4	85,0	2,3
420	0,0	33,1	3,7	249,4	5,7	100 %	85 %	0,0	11,3	1,3	85,4	2,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 394,6

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 227,1

- Monomer I: 2-Methyl-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	326,6	177,0	0,0	53,3	0,0	21 %	20 %	58,6	31,8	0,0	9,6	0,0
26	26,1	24,3	3,2	363,4	0,0	94 %	89 %	6,3	5,8	0,8	87,1	0,0
49	0,0	9,0	3,3	390,7	0,0	100 %	96 %	0,0	2,2	0,8	96,9	0,0
72	0,0	7,2	3,1	380,2	0,0	100 %	97 %	0,0	1,8	0,8	97,4	0,0

¹bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 411,6

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 221,7

- Monomer I: 2-Fluor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	156,9	202,2	0,0	35,2	0,0	28 %	13 %	39,8	51,3	0,0	8,9	0,0
24	10,6	94,4	3,9	210,3	0,0	95 %	59 %	3,3	29,6	1,2	65,9	0,0
52	9,7	90,4	3,6	205,6	0,0	96 %	61 %	3,1	29,2	1,2	66,5	0,0
95	9,7	91,3	3,4	198,6	0,0	96 %	61 %	3,2	30,2	1,1	65,5	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 233,0

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 218,2

- Monomer I: 4-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	120,2	177,8	0,0	33,1	0,0	35 %	12 %	36,3	53,7	0,0	10,0	0,0
30	0,0	97,4	3,2	168,6	3,6	100 %	52 %	0,0	35,7	1,2	61,8	1,3
78	0,0	94,9	3,5	184,6	3,8	100 %	53 %	0,0	33,1	1,2	64,4	1,3

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 186,2

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 201,2

- Monomer I: 2-Chlor-phenylacetylen; Ligand: Triphenylphosphan;

Raumtemperatur

Reaktionszeit in h	Monomer I zu Durol	Monomer II zu Durol	2,4-Dimer zu Durol	Mischdimer zu Durol	trans-1,4-Dimer zu Durol	Umsatz Monomer I	Umsatz Monomer II	% Monomer I ¹	% Monomer II ¹	% 2,4-Dimer ¹	% Mischdimer ¹	% trans-1,4-Dimer ¹
0	271,1	179,1	0,0	52,9	0,0	21 %	13 %	53,9	35,6	0,0	10,5	0,0
24	142,9	101,4	4,9	172,7	0,0	58 %	51 %	33,9	24,0	1,2	40,9	0,0
72	141,5	99,9	4,1	146,6	0,0	59 %	52 %	36,1	25,5	1,0	37,4	0,0
144	142,3	95,5	4,9	177,8	0,0	58 %	54 %	33,8	22,7	1,2	42,3	0,0

¹ bezogen auf: Monomer + Dimere = 100 %

Vergleichswert Monomer I : Durol bei 0 % Umsatz: 342,4

Vergleichswert Monomer II : Durol bei 0 % Umsatz: 206,1

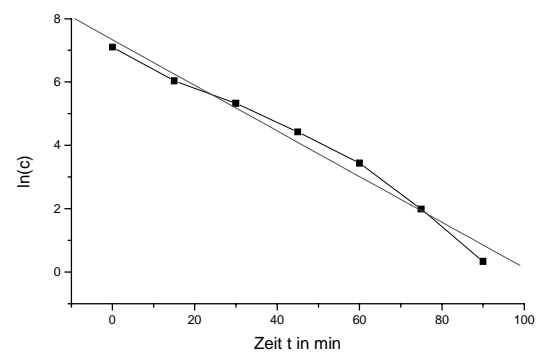
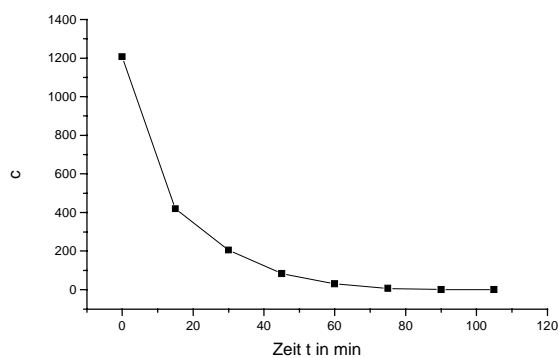
5.3 Ermittlung der Reaktionsordnung für die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Katalysatorkomplex und Triphenylphosphan

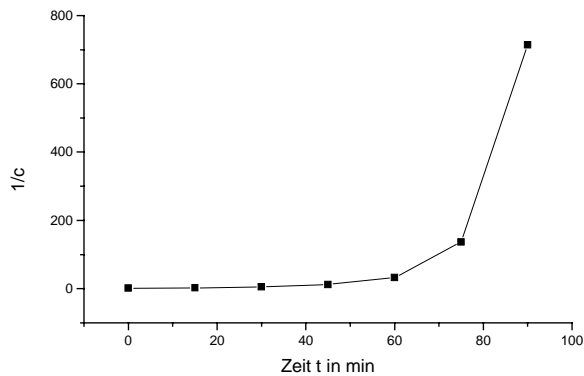
Für die Meßreihen, bei denen sich eine einheitliche Reaktionsordnung ermitteln ließ, sei hier die Vorgehensweise des Auffindens der Reaktionsordnung dargestellt. Die Auftragung der Meßwerte erfolgte wie im Kapitel 3.5 beschrieben. Als konzentrationsanaloge Größe dient die gaschromatografisch ermittelte relative Flächenzahl (d.h. Bezug der absoluten Flächenzahl zu Durol, siehe Punkt 3.3).

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 0,5 bei 80 °C

t in min	c (relative Flächenzahl)	ln c	$\frac{1}{c}$ in 10^{-3}
0	1206,8	7,096	0,829
15	418,5	6,037	2,389
30	205,0	5,323	4,878
45	83,6	4,426	11,962
60	31,0	3,434	32,258
75	7,3	1,988	136,986
90	1,4	0,336	714,286
105	0,0	$-\infty$	--

grafische Darstellungen:





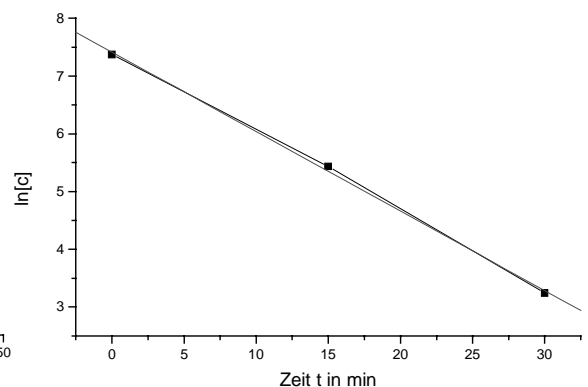
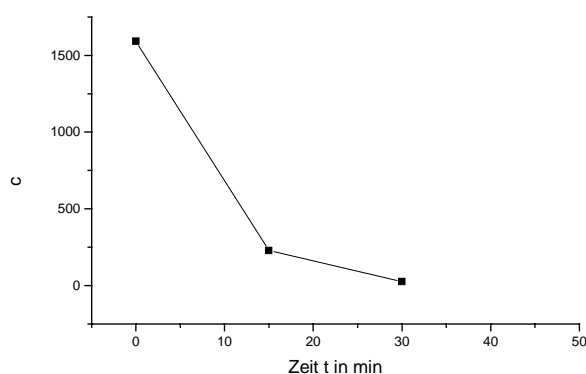
Für die Reaktion erster Ordnung ergibt die Ausgleichsrechnung einen Anstieg von $-0,072 \text{ min}^{-1}$, d.h. $k = 0,072 \text{ min}^{-1}$ (Korrelation $-0,990$).

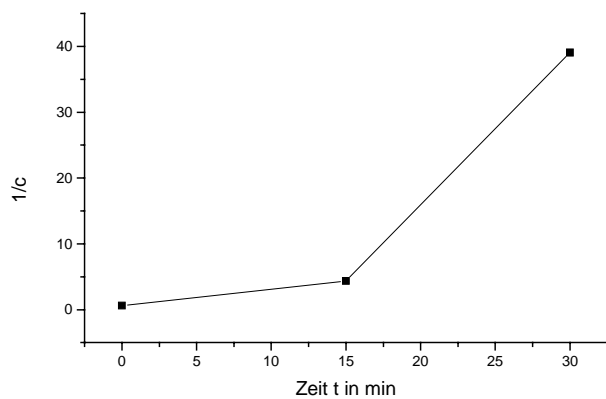
Für die Vergleiche der Meßreihen untereinander wurde die einfache Abnahme an Edukt, die gaschromatografisch verfolgt wurde, herangezogen (vgl. Punkt 4.2.2) und als Anfangsgeschwindigkeit gewertet (1. Diagramm), wovon sich ein Anfangsanstieg von $-52,55 \text{ min}^{-1}$ nach 15 min ableiten läßt.

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 1 bei 80 °C

t in min	c (relative Flächenzahl)	ln c	$\frac{1}{c}$ in 10^{-3}
0	1590,2	7,372	0,629
15	229,3	5,435	4,361
30	25,6	3,243	39,062
45	0,0	$-\infty$	--

grafische Darstellungen:





Für die Reaktion erster Ordnung ergibt die Ausgleichsrechnung einen Anstieg von $-0,138 \text{ min}^{-1}$, d.h. $k = 0,138 \text{ min}^{-1}$ (Korrelation $-0,999$).

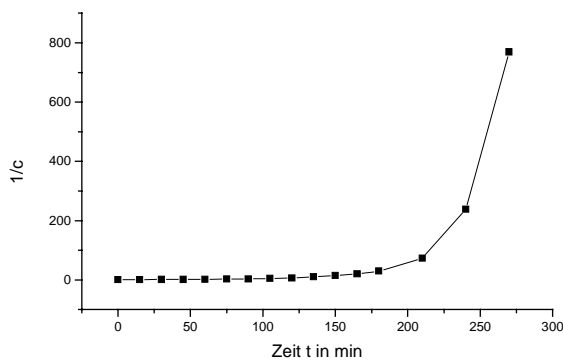
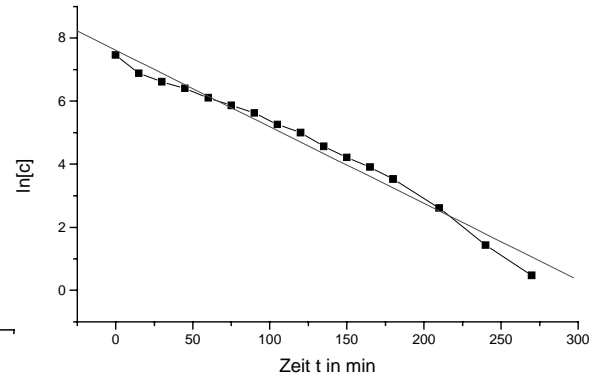
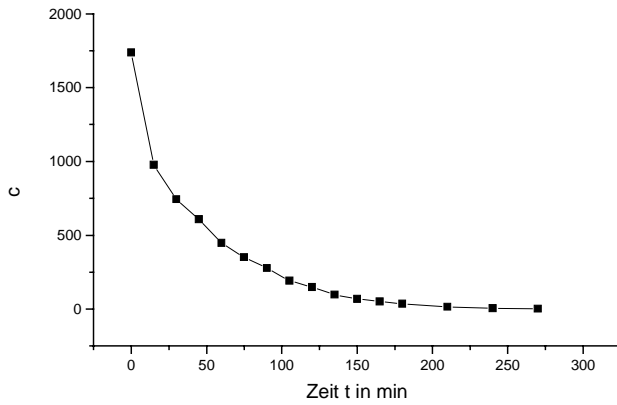
Aus dem ersten Diagramm läßt sich ein Anfangsanstieg von $-90,72 \text{ min}^{-1}$ nach 15 min ableiten.

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 0,5 bei 60 °C

t in min	c (relative Flächenzahl)	ln c	$\frac{1}{c}$ in 10^{-3}
0	1737,9	7,460	0,575
15	977,8	6,885	1,023
30	744,0	6,612	1,344
45	607,4	6,409	1,646
60	447,8	6,104	2,233
75	350,6	5,860	2,852
90	277,2	5,625	3,608
105	191,5	5,255	5,222
120	149,0	5,004	6,711
135	96,3	4,567	10,384
150	67,5	4,212	14,815
165	49,9	3,910	20,040
180	34,0	3,526	29,412
210	13,6	2,610	73,529
240	4,2	1,435	238,095

270	1,6	0,470	769,231
300	0,0	$-\infty$	--

grafische Darstellungen:



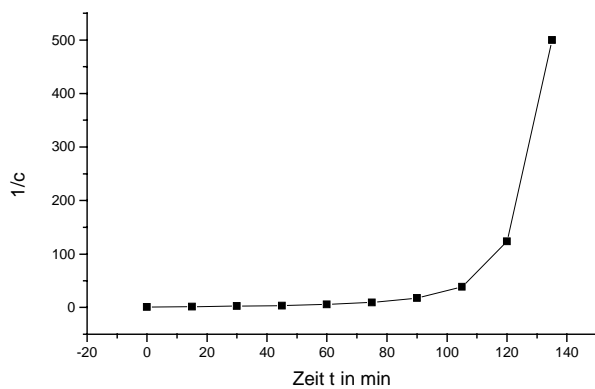
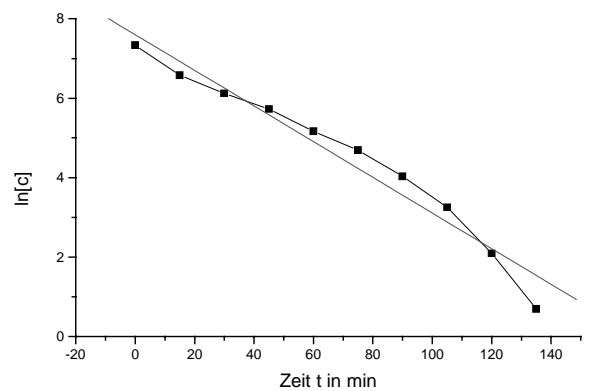
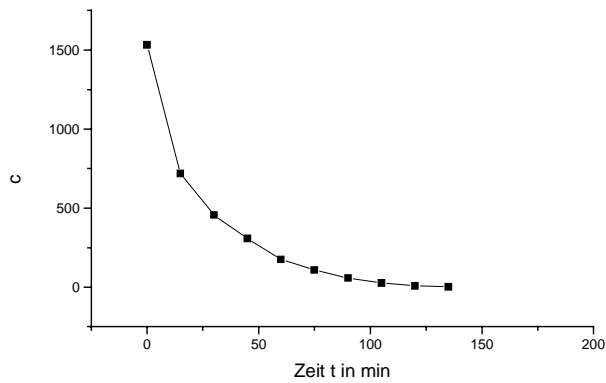
Für die Reaktion erster Ordnung ergibt die Ausgleichsrechnung einen Anstieg von $-0,024 \text{ min}^{-1}$, d.h. $k = 0,024 \text{ min}^{-1}$ (Korrelation $-0,990$).

Aus dem ersten Diagramm läßt sich ein Anfangsanstieg von $-50,67 \text{ min}^{-1}$ nach 15 min ableiten (vgl. Punkt 4.2.2 Variation der Monomere bzw. Punkt 4.2.3 Variation der Liganden bei Phenylacetylen und Punkt 4.2.8 Vergleich von undeutierten und deutierten Monomeren).

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 1 bei 60 °C

t in min	c (relative Flächenzahl)	ln c	$\frac{1}{c}$ in 10^{-3}
0	1531,3	7,334	0,653
15	718,4	6,577	1,392
30	455,8	6,122	2,194
45	306,9	5,727	3,258
60	175,0	5,165	5,714
75	108,4	4,686	9,225
90	56,3	4,031	17,762
105	25,8	3,250	38,760
120	8,1	2,092	123,457
135	2,0	0,693	500,000
165	0,0	$-\infty$	--

grafische Darstellungen:



Für die Reaktion erster Ordnung ergibt die Ausgleichsrechnung einen Anstieg von $-0,045 \text{ min}^{-1}$, d.h. $k = 0,045 \text{ min}^{-1}$ (Korrelation $-0,979$).

Aus dem ersten Diagramm läßt sich ein Anfangsanstieg von $-54,19 \text{ min}^{-1}$ nach 15 min ableiten.

Wie schon mehrfach erwähnt, soll hier noch einmal herausgestellt werden, wie die „Anfangssteigungen“ als „Vergleichsparameter“ für alle untersuchten Meßreihen ermittelt wurden.

Weil die meisten Reaktionen (siehe Kapitel 4) keiner einfachen Ordnung folgen, sind bei allen die Abnahme des Edukts (Monomer) gegen die Zeit aufgetragen und daraus der Anstieg (negative Größe) nach 15 und 60 min durch lineare Regression berechnet worden. Hier wird also die Vorgehensweise für die Bestimmung einer Anfangsgeschwindigkeit gewählt. Die auf diese Art gewonnenen Werte werden auch nur für den Vergleich der Meßreihen untereinander verwendet.

5.4 Ermittlung von energetischen Größen für die Reaktion von Phenylacetylen mit Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphan

Im Punkt 3.5 ist dargelegt, wie aus der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie nach Arrhenius und die Energiegrößen nach der Theorie des Übergangszustandes ermittelbar sind.

Für die Aktivierungsenergie nach Arrhenius liegen für die Verhältnisse Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 0,5 und 300 : 1 : 1 je zwei $\ln k-1/T$ -Wertepaare vor. Aus dieser Größe lassen sich die Energiegrößen der Theorie des Übergangszustandes berechnen.

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 0,5

$1/T$ in K^{-1}	k in min^{-1}	$\ln k$
0,003003	0,024	-3,7297
0,002833	0,072	-2,6311

daraus leiten sich E_A , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ab (siehe Punkt 3.5).

Monomer : Katalysator : Ligand	E_A in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^\ddagger in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
300 : 1 : 0,5	53,7	92,2 (T = 333 K)	50,9 (T = 333 K)	-124,0 (T = 333 K)
		94,7 (T = 353 K)	50,8 (T = 353 K)	-124,4 (T = 353 K)

- Verhältnis Monomer : Katalysator : Ligand = 300 : 1 : 1

$1/T$ in K^{-1}	k in min^{-1}	$\ln k$
0,003003	0,045	-3,1011
0,002833	0,138	-1,9805

daraus leiten sich gleichfalls E_A , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ab.

Monomer : Katalysator : Ligand	E_A in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^\ddagger in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^\ddagger in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
300 : 1 : 1	54,8	90,5 (T = 333 K)	52,0 (T = 333 K)	-115,6 (T = 333 K)
		92,8 (T = 353 K)	51,9 (T = 353 K)	-115,9 (T = 353 K)

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1
- [2] S. Yoshikawa, J. Kiji, J. Furukawa, *J. Macromol. Chem.* **1977**, 178, 1077
- [3] J. Wendt, Dissertationsschrift Universität Mainz **1988**
- [4] I. Theis, Dissertationsschrift Universität Mainz **1994**
- [5] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203
- [6] T. Straub, A. Haskel, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6364
- [7] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4931
- [8] H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 2609
- [9] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, 12, 2618
- [10] R. Beckhaus, M. Wagner, V. V. Burlakov, W. Baumann, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 129
- [11] E. S. Johnson, G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11086
- [12] V. Varga, L. Petrusová, J. Cejka, V. Hanus, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 235
- [13] J. E. Hill, G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, 12, 2911
- [14] V. Varga, L. Petrusová, J. Cejka, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 251
- [15] F. Musso, E. Solari, C. Floriano, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, 16, 4889
- [16] X. Huang, L.-S. Zhu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 767
- [17] M. Yoshida, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, 16, 4508
- [18] J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2175
- [19] J. A. K. du Plessis, J. S. Viljoen, *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1995**, 99, 71
- [20] R. Giordano, E. Sappa, G. Predieri, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 228, 139
- [21] H.-F. Klein, M. Mager, S. Isringhausen-Bley, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1992**, 11, 3174

- [22] C. S. Yi, N. Liu, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, *16*, 3910
- [23] C. Slugovc, K. Mereiter, E. Zobetz, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 5275
- [24] D. C. Liles, P. F. M. Verhoeven, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 33
- [25] C. S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 3968
- [26] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 349
- [27] H. Matsuzaka, Y. Takagi, Y. Ishii, M. Nishio, M. Hidai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2153
- [28] C. Bianchini, P. Frediani, D. Masi, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics* **1994**, *13*, 4616
- [29] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Werner, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 360
- [30] H.-J. Haupt, U. Ortmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1209
- [31] H. Katayama, K. Yamamura, Y. Miyaki, F. Ozawa, *Organometallics* **1997**, *16*, 4497
- [32] B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung, H. Peng, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209
- [33] M. P. Lamata, E. San José, *Organometallics* **1996**, *15*, 4852
- [34] S.-I. Lee, S.-C. Shim, T.-J. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *34*, 2377
- [35] H. Werner, M. Schäfer, J. Wolf, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 213
- [36] Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6662
- [37] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377
- [38] J. Wendt, U. Klinger, H. Singer, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 133
- [39] H. J. Schmitt, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 165
- [40] H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 849
- [41] M. A. Esteruelas, L. A. Oro, N. Ruiz, *Organometallics* **1994**, *13*, 1507
- [42] P. Barbaro, C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Polo, F. Zanobini, P. Frediani, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 5
- [43] J. M. O'Connor, K. Hiibner, M. Rich, P. K. Gantzel, B. S. Fong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631

- [44] C. Bianchini, K. G. Caulton, T. J. Johnson, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **1995**, *14*, 933
- [45] C.-H. Jun, Z. Lu, R. H. Crabtree, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7119
- [46] N. Balcioglu, I. Uraz, C. Bozkurt, F. Sevin, *Polyhedron* **1997**, *16*, 327
- [47] L. P. Yureva, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 48
- [48] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285
- [49] B. M. Trost, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10819
- [50] B. M. Trost, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3167
- [51] G. Cheng, L. Xiyan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 1921
- [52] B. M. Trost, U. Kazmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7933
- [53] M. A. Shaw, R. S. Ward, *Topics in Phosphorus Chemistry* **1972**, *7*, 1
- [54] D. W. Allen, J. C. Tebby, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2795
- [55] D. W. Allen, J. C. Tebby, D. H. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *28*, 2361
- [56] D. L. Trumbo, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1027
- [57] A. B. Goel, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, L77
- [58] H. Mattheus, Staatsexamensarbeit Universität Mainz **1997**
- [59] T. Bachmann, Staatsexamensarbeit Universität Mainz **1993**
- [60] H.-Ch. Haunschild, Diplomarbeit Universität Mainz **1995**
- [61] V. Wiedenhöft, W. Steinfeldt, H. Singer, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 159
- [62] B. M. Trost, Ch. Chan, G. Rührter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486
- [63] G. A. Tschuchadschjan, T. I. Abramjan, G. M. Tonjan, W. A. Matosjan, *Zh. Org. Khim.* **1974**, *10*, 1994
- [64] M. Avram, E. Avram, G. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3996
- [65] U. M. Dzhemilev, R. I. Khusnutdinov, N. A. Shchadneva, O. M. Nefedov, G. A. Tolstikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 2360
- [66] P. Paulus, Staatsexamensarbeit Universität Mainz **1996**
- [67] B. M. Trost, M. T. Sorum, Ch. Chan, A. E. Harms, G. Rührter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698
- [68] G. V. Ratovskii, O. V. Tyukalova, V. S. Tkach, F. K. Shmidt, *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, *66*, 1745
- [69] D. K. Morita, J. K. Stille, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8576
- [70] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074

- [71] W. A. Herrmann, Ch. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *103*, 133
- [72] W. A. Herrmann, Ch. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357
- [73] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, Ch. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *108*, 51
- [74] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492
- [75] B. M. Trost in *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions, Vol. 230* (Hrsgg.: W. R. Moser, D. W. Slocum), American Chemical Society, Washington DC, **1992**, S. 463-478
- [76] B. M. Trost, M. C. McIntosh, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3207
- [77] J.-A. Abad, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 119
- [78] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsgg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**, S. 269-280 und S. 374-411
- [79] V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2011
- [80] *Palladium Reagents and Catalysts* (Hrsg.: J. Tsuji), John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1995**, S. 74-79, S. 97-102 und S. 471-510
- [81] J. Tsuji, *Synthesis* **1990**, 739
- [82] M. Beller, T. H. Riermeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 29
- [83] J. Wolinski, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2208
- [84] M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4021
- [85] A. T. Dann, A. Howard, W. Davies, *J. Chem. Soc.* **1928**, 605
- [86] S. J. Cristol, A. Begoon, W. P. Norris, P. S. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4558
- [87] A. Baeyer, *Ber.* **1880**, *13*, 2254
- [88] J.-C. Masson, M. Le Quan, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1085
- [89] G. S. Lewandos, J. W. Maki, J. P. Ginnebaugh, *Organometallics* **1982**, *1*, 1700
- [90] P. Heimbach, H. Schenkluhn, K. Wisseroth, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2419
- [91] P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* **1982**, 3
- [92] P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* **1982**, 33
- [93] *Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 6: Chemische Kinetik* (Autoren- und Herausgeberkollektiv), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1973/1985**

- [94] S. G. Kusnezov, N. M. Libman, *Zh. Org. Khim.* **1965**, *1*, 1399
- [95] A. Aitken, C. E. R. Horsburgh, J. G. McCreadie, S. Seth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1994**, 1727
- [96] Th. J. Barton, B. L. Groh, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 158
- [97] K. Kodaira, K. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1625
- [98] S. Miyano, Y. Izumi, K. Fujii, Y. Ohno, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1197
- [99] B. R. Dohner, W. H. Saunders Jr., *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1026
- [100] N. A. Porter, D. J. Hogenkamp, F. F. Khouri, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2402
- [101] A. Meisters, T. Mole, *Austr. J. Chem.* **1974**, *27*, 1665
- [102] M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 480
- [103] N. M. Prizhiyalgovskaya, L. I. Konkov, D. L. Tarshits, S. V. Salmina, N. T. Segizova, N. N. Suvorov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1987**, *7*, 915
- [104] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313
- [105] T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 29
- [106] D. A. Dawson, W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 373
- [107] M. R. Wilson, D. C. Woska, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1993**, *12*, 1742
- [108] W. Hartmann, H. Singer, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 81
- [109] R. S. Drago, S. Joerg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2654
- [110] J. Carran, R. Waschbüsch, A. Marinetti, P. Savignac, *Synthesis* **1996**, 1494
- [111] Ch. Laurence, M. Queignec-Cabanetos, B. Wojtkowiak, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 135
- [112] H. Hannawi, Dissertationsschrift Universität Mainz **2000**
- [113] A. Maercker, J. Fischenich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10209
- [114] ¹³C-Spektren-Datenbank CSEARCH (übersandt durch Dr. W. Robien, Universität Wien)
- [115] H. Uno, K. Sakamoto, F. Semba, H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 210
- [116] J. G. Rodríguez, R. Martín-Villamil, F. H. Cano, I. Fonseca, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1997**, 709
- [117] R. Gareyev, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1742

- [118] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, *13*, 69
- [119] R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291
- [120] H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, *9*, 1508
- [121] M. S. Eisen, T. Straub, A. Haskel, *J. Alloys Compd.* **1998**, 271-273, 116
- [122] A. Haskel, T. Straub, A. K. Dash, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3014
- [123] A. Haskel, J. Qu. Wang, T. Straub, T. G. Neyroud, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3025
- [124] J. Qu. Wang, A. K. Dash, J. C. Berthet, M. Ephritikhine, M. S. Eisen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2407
- [125] A. van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008
- [126] J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13405
- [127] M. Horáček, I. Císarova, J. Cejka, J. Karban, L. Petrosová, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 103
- [128] E. Negishi, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 755
- [129] A. C. Williams, P. Sheffels, S. Derek, T. Livinghouse, *Organometallics* **1989**, *8*, 1566
- [130] T. Masuda, T. Mouri, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1152
- [131] G. Lachmann, J. A. K. du Plessis, C. J. du Toit, *J. Mol. Catal.* **1987**, *42*, 151
- [132] C. J. du Toit, J. A. K. du Plessis, G. Lachmann, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 67
- [133] C. García-Yebra, F. Carrero, C. López-Mardomingo, M. Fajardo, A. Rodriguez, A. Antinolo, *Organometallics* **1999**, *18*, 1287
- [134] F. Guérin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 1290
- [135] E. Boring, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1998**, *17*, 3865
- [136] E. Boring, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *Organometallics* **1997**, *16*, 3993
- [137] M. A. Curtis, M. G. Finn, R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 469
- [138] J. R. Strickler, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2814
- [139] J. Kunzler, V. Percec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 1221
- [140] M. S. Sigman, A. W. Fatland, B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5130

- [141] R. J. Baxter, G. R. Knox, P. L. Pauson, M. D. Spicer, *Organometallics* **1999**, *18*, 197
- [142] R. J. Baxter, G. R. Knox, J. H. Moir, P. L. Pauson, M. D. Spicer, *Organometallics* **1999**, *18*, 206
- [143] R. J. Baxter, G. R. Knox, P. L. Pauson, M. D. Spicer, *Organometallics* **1999**, *18*, 215
- [144] K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 153
- [145] F. Mao, D. M. Schut, D. R. Tyler, *Organometallics* **1996**, *15*, 4770
- [146] J. J. Eisch, A. A. Aradi, M. A. Lucarelli, Y. Qian, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1169
- [147] G. Giacomelli, A. M. Caporusso, L. Lardicci, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1977**, 1333
- [148] W. E. Douglas, A. S. Overend, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C62
- [149] R. Diercks, H. tom Dieck, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 180
- [150] P. Pertici, A. Verrazzani, G. Vitulli, R. Baldwin, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 37
- [151] C. Slugovc, D. Doberer, C. Gemel, R. Schmid, K. Kirchner, B. Winkler, F. Stelzer, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 221
- [152] M. Olivàn, E. Clot, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3091
- [153] G. Jia, C. P. Lau, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 37
- [154] J. P. Qü, D. Masui, Y. Ishii, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1998**, 1003
- [155] T. Rappert, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 4984
- [156] C. S. Yi, N. Liu, *Organometallics* **1998**, *17*, 3158
- [157] J. Y. Shen, C. Slugovc, P. Wiede, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *268*, 69
- [158] C. S. Yi, N. Liu, *Synlett* **1999**, 281
- [159] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311
- [160] S. K. Das, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4015
- [161] T. Tsuda, M. Shiro, *Organometallics* **1999**, *18*, 2741
- [162] J. H. Moon, E. S. Choi, S. K. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 557
- [163] C. S. Chin, G. Won, J. Song, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 961
- [164] L. Y. Huang, U. R. Aulwurm, F. W. Heinemann, H. Kisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 1951
- [165] M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265

- [166] A. Borrini, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, G. Serra, *J. Mol. Catal.* **1984**, *30*, 181
- [167] K. Kanki, Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2384
- [168] R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1988**, 1357
- [169] C. Slugovc, R. Schmid, K. Kirchner, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 109
- [170] S. Niu, S. Zarič, C. A. Bayse, D. L. Strout, M. B. Hall, *Organometallics* **1998**, *17*, 5139
- [171] C. Bianchini, K. G. Caulton, C. Chardon, M. L. Doublet, O. Eisenstein, S.A. Jackson, *Organometallics* **1994**, *13*, 2010
- [172] V. R. Kartashov, T. N. Sokolova, Y. K. Grishin, N. V. Malisova, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1574
- [173] K. S. Choi, M. K. Park, B. H. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 1257
- [174] K. S. Choi, M. K. Park, B. H. Han, *J. Chem. Res. S* **1998**, 518
- [175] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722
- [176] F. W. Hoover, O. W. Webster, C. T. Handy, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2234
- [177] C. Gemel, G. Kickelbick, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2113
- [178] A. Furlani, S. Licoccia, M. V. Russo, A. Camus, N. Marsich, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 991
- [179] F. Ozawa, T. Hikida, *Organometallics* **1996**, *15*, 4501
- [180] F. Ozawa, J. Kamite, *Organometallics* **1998**, *17*, 5630
- [181] U. Kazmaier, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1491
- [182] U. Kazmaier, *Chem. Commun.* **1997**, 2305
- [183] M. Zh. Ovakimyan, G. G. Minasyan, M. G. Indzhikyan, *Arm. Khim. Zh.* **1997**, *50*, 81
- [184] G. Ts. Gasparyan, G. G. Minasyan, A. M. Torgomyan, M. Zh. Ovakimyan, M. G. Indzhikyan, *Arm. Khim. Zh.* **1983**, *36*, 456
- [185] B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.* **1998**, 1361
- [186] B. L. Shaw, *New J. Chem.* **1998**, 77
- [187] B. L. Shaw, S. D. Perera, *Chem. Commun.* **1998**, 1863
- [188] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687

- [189] O. V. Tyukalova, G. V. Ratovskii, L. B. Belykh, F. K. Shmidt, *Zh. Obshch. Khim.* **1997**, *67*, 58; *Russ. J. Gen. Chem.* **1997**, *67*, 53
- [190] Ch. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254
- [191] A. F. Shmidt, A. Khalaika, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 803
- [192] B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1
- [193] V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 232
- [194] F. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1999**, *142*, 383
- [195] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10
- [196] K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123
- [197] M. T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449
- [198] *Catalysis by Metal Complexes. Volume 18: Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis* (Hrsgg.: R. Ugo, B. R. James; Hrsgg. Vol. 18: P. W. N. M. van Leeuwen, K. Morokuma, J. H. van Lenthe), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **1995**; darin: „Wacker Reactions“ von A. Dedieu, S. 167-195
- [199] *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsgg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, **1995**
- [200] D. D. Kragten, R. A. van Santen, J. J. Lerou, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 80
- [201] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23
- [202] J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305
- [203] Y. Yamamoto, A. Nagata, K. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5035
- [204] J. D. Eisch, J. E. Galle, A. A. Aradi, M. P. Bolesławski, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 399
- [205] W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 489
- [206] W. Ferstl, I. K. Sakodinskaya, N. Beydoun-Sutter, G. Le Borgne, M. Pfeffer, A. D. Ryabov, *Organometallics* **1997**, *16*, 411
- [207] C. Ernst, O. Walter, E. Dinjus, S. Arzberger, H. Görls, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 801

- [208] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596
- [209] A. D. Ryabov, R. van Eldik, G. Le Borgne, M. Pfeffer, *Organometallics* **1993**, *12*, 1386
- [210] J. Bartholomew, A. L. Fernandez, B. A. Lorschach, M. R. Wilson, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1996**, *15*, 295
- [211] U. Radhakrishnan, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1971
- [212] J. Vohlídal, J. Sedláček, M. Pacovská, M. Žigon, *Acta Chim. Slov.* **1999**, *46*, 15
- [213] T. Szymańska-Buzar, T. Głowiak, I. Czeluśniak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 215
- [214] A. D. Burrows, M. Green, J. C. Jeffery, J. M. Lynam, M. F. Mahon, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3228
- [215] P. Štěpnička, R. Gyepes, I. Císačová, M. Horáček, J. Kubišta, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 4869
- [216] W. E. Douglas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 57
- [217] M. Bassetti, S. Marini, F. Tortorella, V. Cadierno, J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 292
- [218] J. Junting, H. Jiling, T. Xiaochun, Q. Yanlong, *Cuihua Xuebao* **1999**, *20*, 387
- [219] T. Ohmura, S. Yorozyua, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Organometallics* **2000**, *19*, 365
- [220] J. Yang, J. G. Verkade, *Organometallics* **2000**, *19*, 893
- [221] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035
- [222] L. Weber, M. Barlmeyer, J.-M. Quasdorff, H. L. Sievers, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1999**, *18*, 2497

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Singer für die interessante Aufgabenstellung sowie für die tatkräftige Unterstützung durch Diskussionen und wertvolle Hinweise herzlich danken. Auch das gute Arbeitsklima in unserem Arbeitskreis und das kollegiale Verhältnis zwischen Prof. Singer als Vorgesetztem und seinen Assistenten bei der Erfüllung unserer Aufgabe, der Ausbildung von Lehramtskandidaten der Chemie in allgemeiner und anorganischer Chemie, soll ausdrücklich hervorgehoben werden.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. B. Schollmeyer für die Ausführung der Röntgenstrukturanalyse sowie der Arbeitsgruppe von Herrn H. Kolshorn für die Anfertigung der NMR-Spektren.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für die Ausbildung von Lehramtskandidaten der Chemie für die gute Zusammenarbeit und kollegiale Unterstützung bei der Anfertigung meiner Dissertation. Das sind im besonderen meine Laborkollegen Frau Dipl.-Chem. M. Drzyzga, Herr Dipl.-Ing. G. Rosniatowski, Herr Dr. H. Hannawi, Herr Dr. G. Radecke, Frau D. Klein; Herr Dipl.-Ing. A. Tunayar und Herr Dipl.-Chem. R. Milbradt aus der Arbeitsgruppe Dr. Böhmer; unsere Laborantinnen Frau G. Meyer und M. Genn-Flöck und nicht zuletzt Frau H. Bader und Herr A. Becker. Dieser Dank schließt auch einige Lehramtskandidaten ein, deren Staatsexamensarbeiten zu meiner Dissertation beitrugen: Herr P. Paulus, Frau T. Bachmann, Herr H. Mattheus, und weiterhin Herr J. Strauß und Herr F. Zimmermann.

Erklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.