

# **Cobalt-, Eisen- und Rutheniumkomplexe neuartiger *N,N,N*-tridentater Liganden und deren Anwendungen in der Homogenen Katalyse**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation  
(D 386)

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Dirk Zabel**  
aus Meerane

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Werner R. Thiel  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.07.2007

Kaiserslautern 2007

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 12.07.2007 als  
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Chemie der Technischen Universität Chemnitz und am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel in der Zeit von Januar 2004 bis Dezember 2006 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel danke ich für die gute Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas sowie für das ich mich gesetzte Vertrauen.

## **Meinen Eltern**

## Abkürzungsverzeichnis

(L-N <sub>3</sub> )	<i>N,N,N</i> -tridentater Ligand
3-CN-Bz	3-Cyanobenzyl
3-NO <sub>2</sub> -Bz	3-Nitrobenzyl
18C6	[18]Krone-6
Äqu.	Äquivalente
Abb.	Abbildung
<i>tert</i> -AmOH	<i>tert</i> -Amylalkohol
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
COD	Cyclooctadien
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß (enantiomeric excess)
ESI	Elektrosprayionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtO <sup>-</sup>	Ethanolat
GC	Gaschromatographie
h	Stunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IR	Infrarot
i-PP	isotaktisches Polypropylen
L <sup>Et</sup>	2,6-Di(6-ethylpyrimidin-4-yl)pyridin
L <sup><i>t</i>-Bu</sup>	2,6-Di(6- <i>tert</i> -butylpyrimidin-4-yl)pyridin
LLDPE	niederdichtes Polyethylen (linear low density polyethylene)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
<i>M<sub>n</sub></i>	Zahlenmittel der Molmasse
<i>M<sub>w</sub></i>	Massenmittel der Molmasse
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation

MAO	Methylaluminiumoxid
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
$m/z$	Masse/Ladungs-Verhältnis
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
<i>n</i> -Oct	<i>n</i> -Octyl
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl
pybox	2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridin
PyCloP	Chlortripyrrolidinphosphoniumhexafluorophosphat
<i>Q</i>	Polymolekularitätsindex
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
pydic	2,6-Pyridindicarboxylat
<i>s</i> -PP	syndiotaktisches Polypropylen
terpy	2,2':6'2''-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
thiodic	2,5-Thiophendicarboxylat
TOF	Flugzeit (time of flight)

### *IR-Spektroskopie*

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
m	mittel
s	stark
w	wenig

### *NMR-Spektroskopie*

$\delta$	chemische Verschiebung in ppm
br. s	breites Singulett
d	Duplett
Hz	Hertz

$^nJ$	Kopplungskonstante über n Bindungen in Hz
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
quint.	Quintett
sept.	Septett
sext.	Sextett
t	Triplett

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Komplexe <i>N,N,N</i> -tridentater Liganden in der Homogenen Katalyse – ein Überblick .....	1
1.1.1 Synthesen dieser dreizähligen Liganden .....	2
1.1.2 Komplexe <i>N,N,N</i> -tridentater Liganden als Polymerisationskatalysatoren .....	6
1.1.3 Rutheniumkatalysierte Epoxidationen .....	11
1.1.4 Rutheniumkatalysierte Oxidation von Phenolderivaten .....	17
1.1.5 Lineare Codimerisierung von 2-Norbornen mit Acrylverbindungen .....	18
1.1.6 Wasserstofftransferreaktion .....	20
<b>2 Zielsetzung und Motivation</b> .....	<b>23</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>26</b>
3.1 Synthese von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen .....	26
3.2 Synthese von 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen .....	31
3.3 Funktionalisierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine .....	35
3.3.1 Bromierung .....	35
3.3.2 Nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen .....	36
3.3.3 Nucleophile Substitution .....	38
3.3.4 Reaktionen an substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen .....	47
3.3.4.1 Reduktion von Nitrogruppen .....	47
3.3.4.2 Verseifung von Cyanogruppen .....	48
3.3.4.3 Verseifung von Esterfunktionen .....	49
3.4 Synthese von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen mit substraterkennenden Gruppen .....	51
3.4.1 Molekulare Erkennung und Enzymmimetika .....	51
3.4.2 Einleitung und Zielsetzung .....	58
3.4.3 Substraterkennende 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit Thioharnstoffgruppen .....	59
3.4.3.1 Synthesepanung .....	59
3.4.3.2 Synthese des Liganden .....	61
3.4.3.3 Spektroskopische Charakterisierung des thioharnstoffhaltigen Liganden .....	62
3.4.4 Substraterkennende 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit Amidgruppen .....	66
3.4.4.1 Zielstrukturen und Synthesepanung .....	66
3.4.4.2 Ligandsynthese .....	67



## Inhaltsverzeichnis

---

3.4.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung .....	68
3.4.4.2.2 Erkennungsexperimente .....	69
3.4.4.3 Ligandensynthese .....	72
3.4.4.4 Synthese weiterer Liganden mit Amidgruppen.....	73
3.5 Komplexierung von Lewis-Säuren mittels polyetherhaltiger 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine .....	74
3.5.1 Beeinflussung chemischer Reaktionen mittels koordinierter Lewis-Säuren und Lewis-Basen .....	74
3.5.2 Einleitung und Zielsetzung.....	81
3.5.3 Polyetherverbrückte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine .....	82
3.5.3.1 Syntheseplanung.....	82
3.5.3.2 Synthese der Liganden .....	83
3.5.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der polyetherverbrückten Liganden.....	84
3.6 Synthese der Komplexe.....	87
3.6.1 Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe.....	87
3.6.1.1 Synthese der Dichloro-eisen(II)- und Dichlorocobalt(II)komplexe .....	87
3.6.1.2 Synthese homoleptischer Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe .....	93
3.6.1.2.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	93
3.6.1.2.2 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Co}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	96
3.6.2 Rutheniumkomplexe .....	99
3.6.2.1 Synthese der Trichlororuthenium(III)komplexe .....	99
3.6.2.2 Rutheniumkomplexe mit dem 2,6-Pyridindicarboxylatliganden .....	101
3.6.2.3 Rutheniumkomplexe mit dem 2,5-Thiophendicarboxylatliganden.....	107
3.6.2.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$ .....	107
3.6.2.5 Synthese von $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	110
3.7 Katalyseexperimente .....	113
3.7.1 Olefinpolymerisation.....	113
3.7.2 Epoxidation von Olefinen .....	117
3.7.3 Oxidation von Hydrochinonen .....	118
3.7.4 Hydrovinylierungen .....	119

## **Inhaltsverzeichnis**

---

<b>4 Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
4.1 Ligandensynthese .....	121
4.2 Komplexe und Katalyseexperimente .....	125
4.3 Ausblick .....	129
<b>5 Experimenteller Teil .....</b>	<b>131</b>
5.1 Verwendete Gerätschaften .....	131
5.2 Synthesevorschriften .....	132
5.2.1 Synthesen des Kapitels 3.1 .....	132
5.2.2 Synthesen des Kapitels 3.2.....	137
5.2.3 Synthesen des Kapitels 3.3.....	140
5.2.4 Synthesen des Kapitels 3.4.....	158
5.2.5 Synthesen des Kapitels 3.5.....	161
5.2.6 Synthesen des Kapitels 3.6.1 .....	163
5.2.7 Synthesen des Kapitels 3.6.2.....	172
5.3 Katalysevorschriften.....	178
<b>6 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>179</b>
<b>7 Anhang .....</b>	<b>185</b>

## 1 Einleitung

### 1.1 Komplexe *N,N,N*-tridentater Liganden in der Homogenen Katalyse – ein Überblick

Die homogene Katalyse ist ein unentbehrliches Werkzeug zur Synthese von Grundchemikalien, sowohl im Großmaßstab (z. B. Kunststoffe) als auch im Kleinmaßstab (z. B. Pharmaka). Die Synthese komplizierter organischer Moleküle wäre ohne geeignete katalytische Verfahren sehr aufwändig oder gar unmöglich. Beispiele für homogen katalysierte großtechnische Verfahren sind die Herstellung von Polymeren auf Olefinbasis mittels Metallocenen, die palladiumkatalysierte Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd mit dem Wacker-Verfahren oder die nickelkatalysierte Hydrocyanierung von Butadien.<sup>[1]</sup> Einen hohen Nutzwert in der Synthesechemie von Feinchemikalien besitzen C–X-Bindungsknüpfungsreaktionen (X = C, N, O) wie die Heck-<sup>[2a]</sup> oder die Suzuki-Reaktion<sup>[2b]</sup>. Die Entwicklung von Katalysatoren für die asymmetrische Synthese ist ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet. Hierzu gilt es bewährte katalytisch aktive Komplexe mit Stereoinformationen in der Ligandensphäre zu versehen, um eine asymmetrisch katalysierte Reaktion zu erreichen.

Bei der Entwicklung neuartiger homogener Katalysatoren ist neben der Variation des Metalls die Modifizierung des Liganden von besonderer Bedeutung, um die sterischen und elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum abstimmen zu können. Durch geeignete Modifizierung der Liganden ist es möglich, bewährte Katalysatorsysteme unter neuen Bedingungen, z. B. als Phasentransfer-Katalysator oder in heterogenisierter Form einzusetzen. Die Entwicklung neuartiger Komplexe auf der Basis *N,N,N*-tridentater Liganden und deren Etablierung in homogenkatalytischen Verfahren soll im Folgenden gezeigt werden.

Ein Austausch der 2-Pyridinylreste des 2,2':6',2''-Terpyridins **I** gegen andere *N*-Donorzentren, wie z. B. Imino-, Oxazolanyl-, Oxazinyl- und Imidazolanyl- sowie 1-Pyrazolylgruppen, ergibt die bekannten und gut charakterisierten *N,N,N*-tridentaten Liganden 2,6-Di(imino)pyridin<sup>[3]</sup> **II**, 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridin<sup>[4]</sup> (Pybox) **III**, 2,6-Di(oxazinyl)pyridin<sup>[4]</sup> **IV**, 2,6-Di(imidazolanyl)pyridin<sup>[5]</sup> **V** und 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridin<sup>[6]</sup> **VI** (Abb. 1).

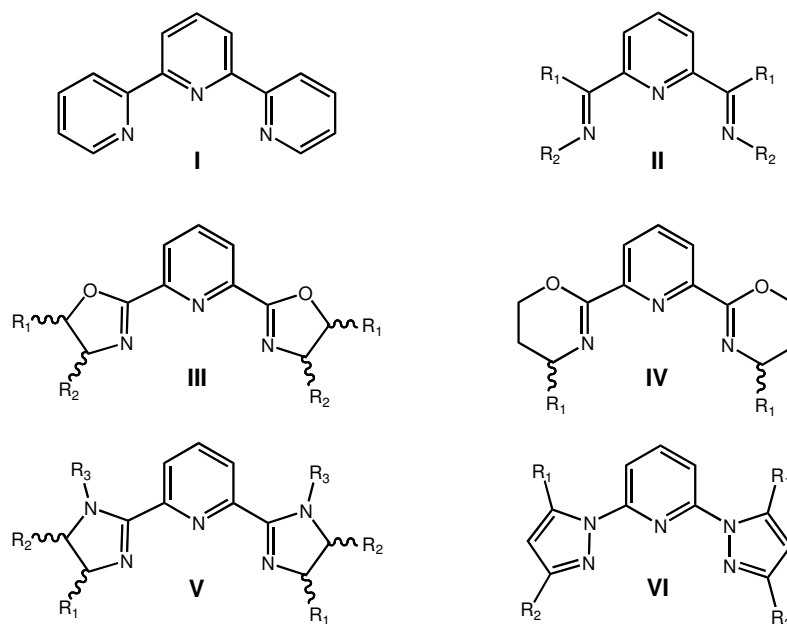


Abb. 1. Mit Terpyridin verwandte  $N,N,N$ -tridentate Liganden.

### 1.1.1 Synthesen dieser dreizähligen Liganden

2,6-Di(imino)pyridinliganden **II** sind durch säurekatalysierte Kondensation von substituierten Aminen mit 2,6-Diacetylpyridinen erhältlich (Abb. 2).

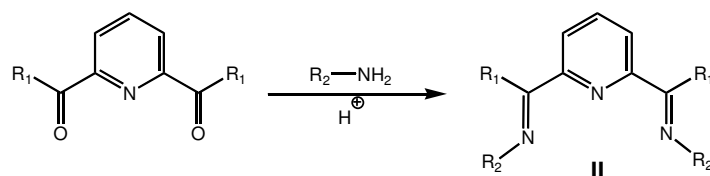


Abb. 2. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von 2,6-Diiminopyridinliganden.

Der Einsatz verschieden substituierter Amine ermöglicht die einfache Synthese einer Vielzahl von 2,6-Diiminopyridinliganden im Baukastenprinzip. In der Literatur sind eine Vielzahl von Liganden beschrieben, die neben Aryl- und Alkylsubstituenten auch gemischt substituierte Varianten enthalten.<sup>[3]</sup>

Für die Synthese chiraler substituierter 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridinliganden sind vier verschiedene Syntheserouten etabliert (Abb. 3).<sup>[4]</sup> Die Oxazolheterocyclen werden durch Ringschlussreaktionen zwischen substituierten Aminoethanolen, welche die Reste  $R_1$  und  $R_2$  in der entsprechenden Konfiguration tragen, und Derivaten der 2,6-Pyridindicarbonsäure aufgebaut.

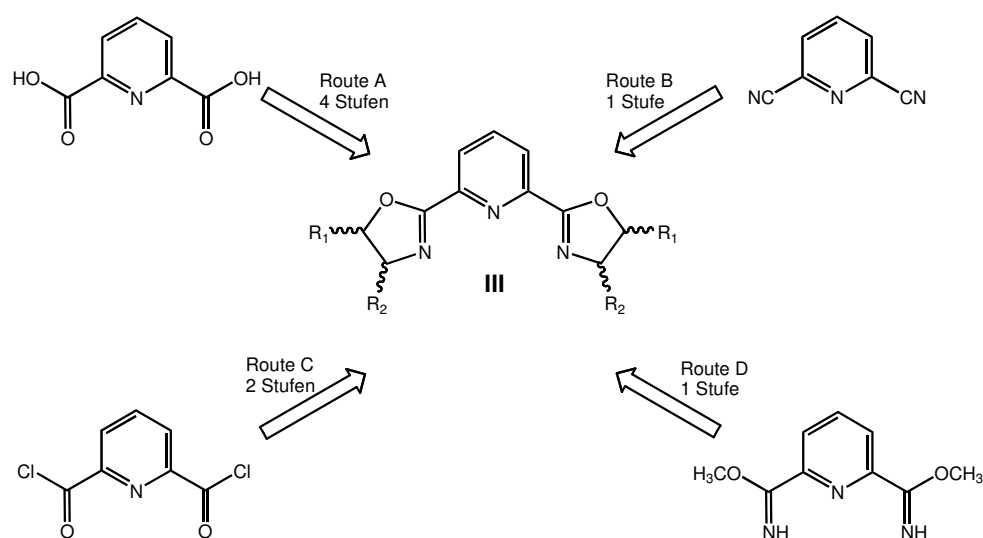


Abb. 3. Mögliche Syntheserouten für das Ligandensystem **III**.<sup>[4]</sup>

Die Ausbeute ist abhängig von der Syntheseroute und dem Substitutionsmuster des eingesetzten Aminoethanols. Die 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridinliganden sind jedoch in Ausbeuten von mindestens 50 % isolierbar.

Zur Darstellung des Ligandensystems **IV** findet Dimethylpyridin-2,6-dicarboximidat Verwendung. Zum Aufbau der Heterocyclen wird eine Ringschlussreaktion mit substituierten 3-Aminopropanolen genutzt (Abb. 4).<sup>[4]</sup> Die Ausbeuten an **IV** betragen bei diesen Cyclisierungen ebenfalls mindestens 50 %.

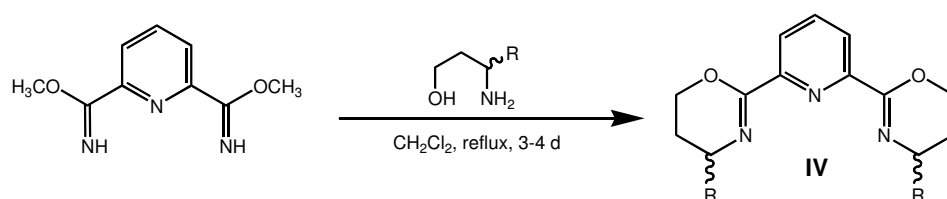


Abb. 4. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung des Liganden 2,6-Di(oxazinyl)pyridin **IV**.<sup>[4]</sup>

Die Darstellung des Ligandensystems 2,6-Di(imidazolinyl)pyridin **V** geht ebenfalls von Dimethylpyridin-2,6-dicarboximidat aus.<sup>[5]</sup> Das Imidazolin-Ringsystem wird durch eine Ringschlussreaktion mit chiralen 1,2-Diaminen aufgebaut (Abb. 5). Eine weitere Funktionalisierung der N–H-Gruppe des 2,6-Di(imidazolinyl)pyridins ist unter Erhalt des Ligandensystems **V** möglich.

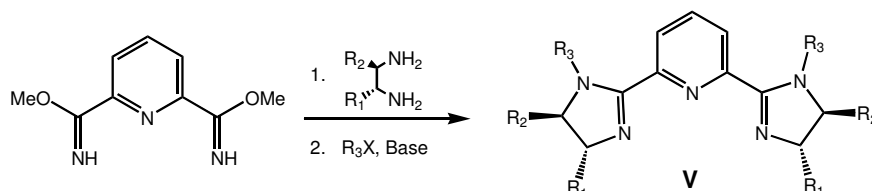


Abb. 5. Allgemeines Syntheschema für 2,6-Di(imidazolinyl)pyridine.<sup>[5]</sup>

2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridinliganden **VI** sind durch Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin oder 2,6-Dichlorpyridin mit Kaliumpyrazoliden in Diethylglycoldimethylether (diglyme) bei einer Temperatur von 110 bis 130 °C und einer Reaktionsdauer von 3 – 5 Tagen zugänglich (Abb. 6).<sup>[6]</sup>

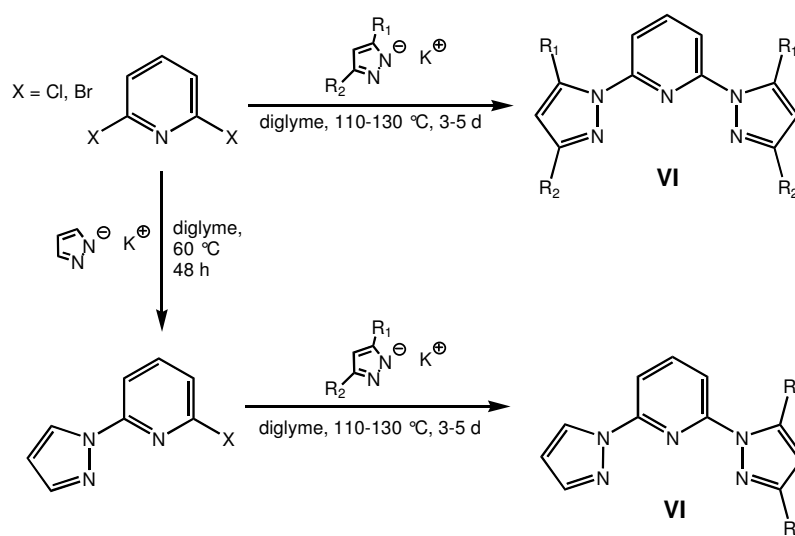


Abb. 6. Synthese des Ligandensystems **VI** durch nucleophile aromatische Substitution.<sup>[6]</sup>

Diese Synthese ist für die Kupplung monosubstituierter Pyrazole, die wenig sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen, geeignet. Für die Synthese von Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in Position  $R_2$  sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich, wie z. B. die Verwendung von 2,6-Dibrompyridin und längere Reaktionszeiten.<sup>[6]</sup> Die Umsetzung von 2,6-Dibrompyridin mit äquimolaren Mengen an

Kaliumpyrazolid führt zum monosubstituierten Produkt in einer Ausbeute von 79 %, welches zugleich Edukt für die Synthese unsymmetrischer 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridine ist.

*Sun et al.* synthetisierten 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridine durch eine Kupplung von 2,6-Dibrompyridin mit den Kaliumsalzen substituierter Pyrazole mit Hilfe des Katalysatorsystems  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  unter Einsatz der Basen Kalium- oder Natrium-*tert*-butanolat (Abb. 7).<sup>[6]</sup>

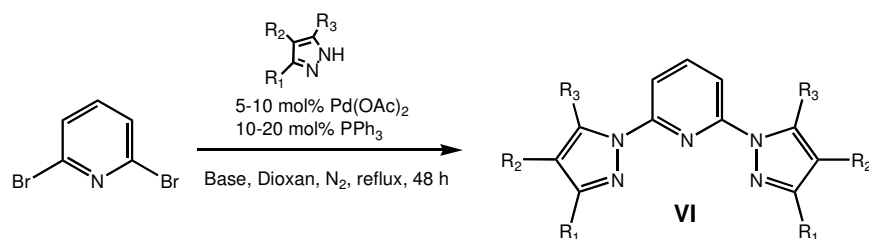


Abb. 7. Synthese von VI mittels palladiumkatalysierter Kupplungsreaktion.<sup>[6]</sup>

Die palladiumkatalysierte Kupplung ist für die Synthese des 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridinliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  nicht geeignet. Sind die Reste  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Phenyl- oder *tert*-Butylgruppen, so sind lediglich die monosubstituierten Produkte erhältlich.

### 1.1.2 Komplexe *N,N,N*-tridentater Liganden als Polymerisationskatalysatoren

Die auf dem Liganden 2,6-Di(imino)pyridin **II** basierenden Dichloro-eisen- und Dichlorocobaltkomplexe (Abb. 8) wurden erstmals von *Gibson*<sup>[7]</sup>, *Small und Brookhart*<sup>[7]</sup> durch Komplexierung mit den wasserfreien Metallchloriden synthetisiert.

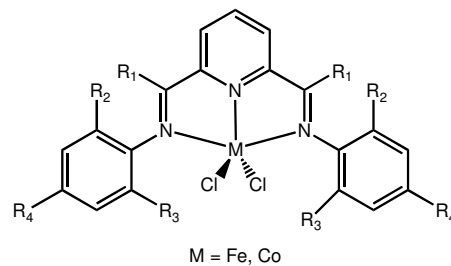


Abb. 8. Eisen- und Cobaltkomplexe des Liganden 2,6-Di(imino)pyridin.<sup>[7]</sup>

Sie besitzen, nach Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO), katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation und unterschieden sich strukturell fundamental von den bis dato bekannten Metallocenen (Abb. 9).

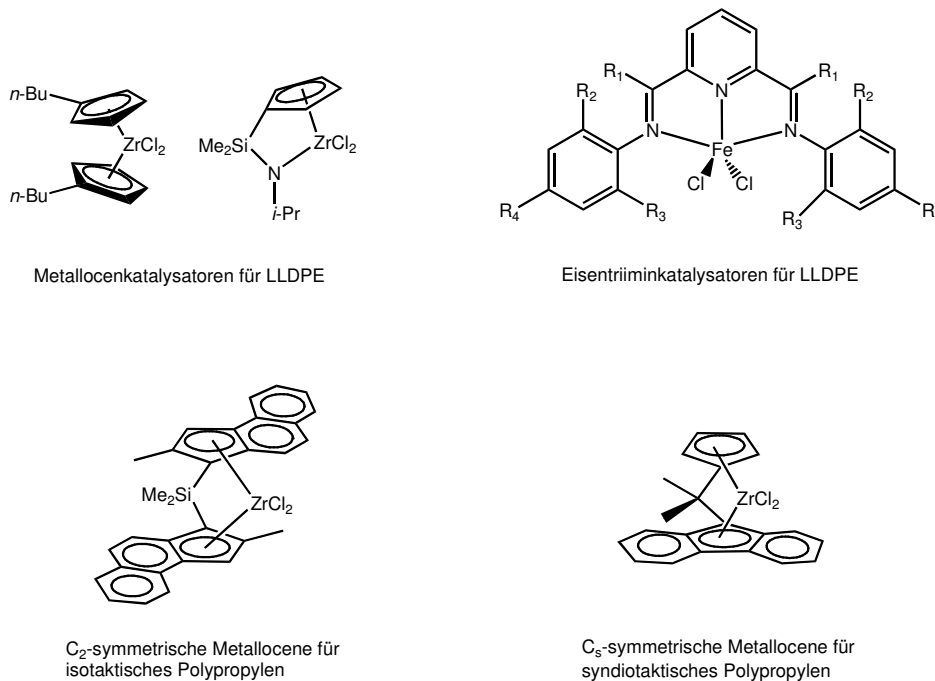


Abb. 9. Ausgewählte Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.<sup>[1]</sup>



Metallocenkatalysatoren werden für die Synthese von LLDPE (linear low density polyethylene) eingesetzt.<sup>[1]</sup> Hierbei handelt es sich um niederdichtes Polyethylen ( $0.925 - 0.94 \text{ g/cm}^3$ ), in das Comonomere wie 1-Octen regelmäßig eingebaut werden können. Außerdem ermöglicht dieser Typ von Polymerisationskatalysatoren die stereoselektive Polymerisation von Propen zu isotaktischem (i-PP) bzw. syndiotaktischen (s-PP) Polypropylen (Abb. 10).

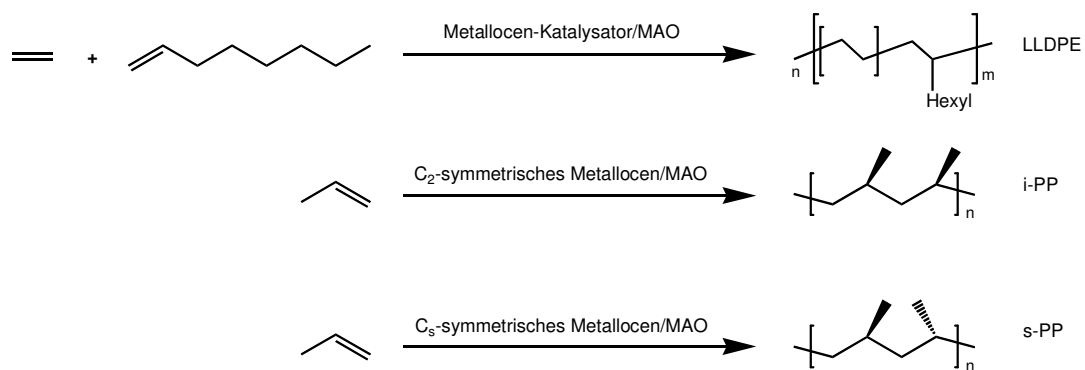


Abb. 10. Metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation.<sup>[1]</sup>

Die Triimineisenkomplexe zeigten bei der Ethylenpolymerisation teilweise eine höhere Aktivität, als sie bei Metallocenen beobachtet wurde. Das Metallzentrum beeinflusst die Katalysatoraktivität stark: Im Allgemeinen zeigen die Eisenkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Cobaltkomplexen die höhere katalytische Aktivität.<sup>[8]</sup>

Das zur Aktivierung der Triiminkomplexe notwendige Methylaluminoxan (MAO) wirkt als Methylierungsreagenz, als *Lewis*-saurer Carbanionenakzeptor und ergibt das Gegenion zum generierten Metallkation. Die mechanistische Vorstellung zur Aktivierung der Triiminkomplexe durch MAO orientiert sich stark an jener zur Aktivierung der Metallocene. Die Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt durch eine Ligandaustauschreaktion zwischen dem Dichlorometallkomplex und Methylaluminoxan (Abb. 11). Die im ersten Schritt erzeugte dialkylierte Zwischenstufe überträgt eine Methylgruppe auf MAO, wodurch die eigentliche katalytisch aktive Spezies, eine kationische Alkylverbindung, gebildet wird. Das während der Aktivierung erzeugte  $\text{Me-MAO}^-$  stellt ein Anion geringer Ladungsdichte dar und bildet nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand unter schwacher Wechselwirkung ein Kontaktionenpaar mit dem Kation aus.<sup>[9]</sup>

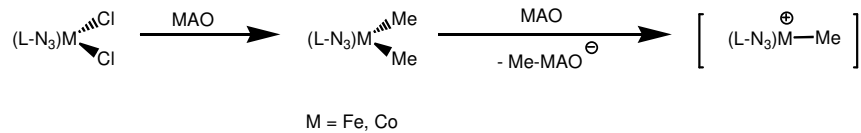


Abb. 11. Aktivierung der Triiminokomplexe mittels MAO, (L-N<sub>3</sub>): N,N,N-tridentater Iminligand.

Der Aufbau der Polymerkette am Polymerisationskatalysator wird analog zum *ArImann-Cossee*-Mechanismus durch abwechselnde Olefinkoordination an das Metallzentrum und anschließende Insertion des Olefins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung beschrieben. Neben Kettenaufbaureaktionen finden während der Polymerisation auch Kettenabbruchreaktionen statt. Der Grad der Polymerisation ist stark von der Konkurrenz dieser Reaktionen abhängig. Der Kettenabbruch kann einerseits durch eine Kettenübertragung auf Aluminiumzentren erfolgen, andererseits sind β-Wasserstofftransferreaktionen, sowohl zum Metallzentrum als auch zum koordinierten Monomer, zu diskutieren (Abb. 12).<sup>[9]</sup>

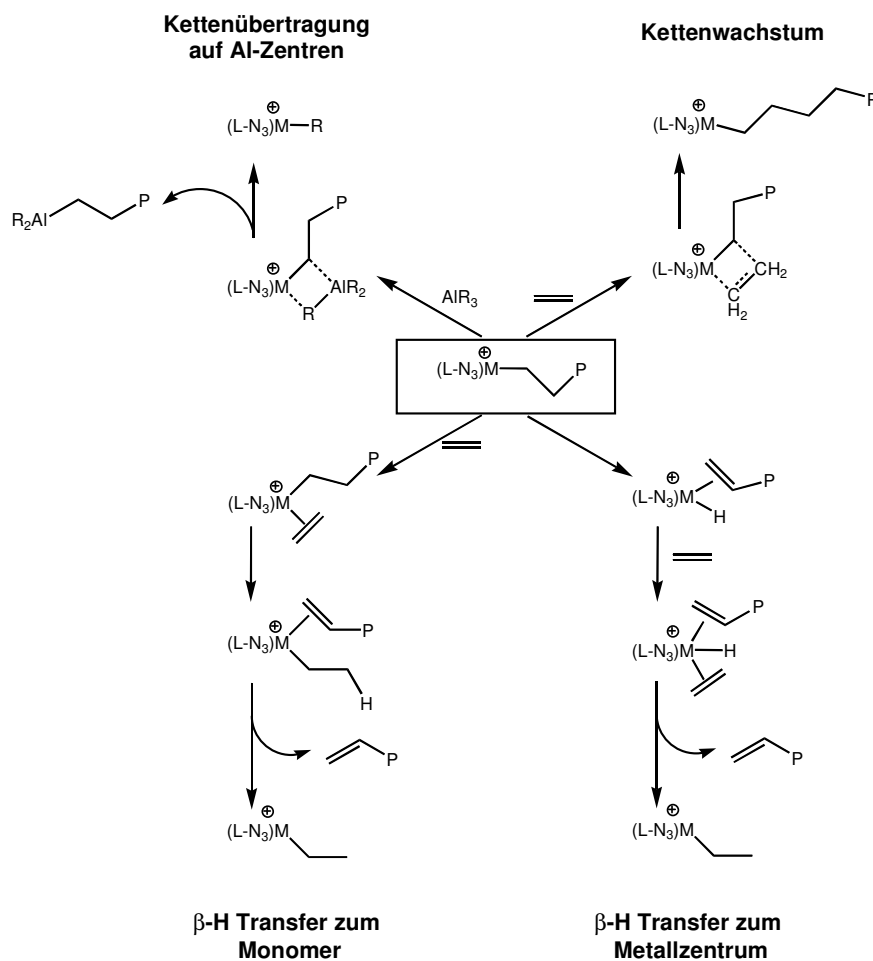


Abb. 12. Mögliche Kettenwachstums- und Transferreaktionen bei der Olefinpolymerisation; P = Polymerkette.<sup>[8]</sup>

Die Produkte dieser Abbruchreaktionen sind ebenfalls aktive Spezies, die ihrerseits zum Aufbau einer neuen Polymerkette fähig sind. Das Ausmaß der Kettenwachstums- und Transferreaktionen ist von den sterischen Verhältnissen am Polymerisationskatalysator abhängig. Die Wahl geeigneter Substituenten am Imin-Stickstoffatom lässt eine Steuerung dieses Verhältnisses zu, womit die Synthese langkettiger Polymere oder kurzkettiger 1-Alkene ermöglicht wird.

Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung von Polymeren sind das Massenmittel ( $M_w$ ) und das Zahlenmittel ( $M_n$ ) der Molmasse eines Polymers sowie der Polymolekularitätsindex  $Q$ . Dieser definiert sich als der Quotient ( $Q = M_w / M_n$ ) der vorherig genannten Molmassen. Bei einem molekulareinheitlichen Polymer besitzt  $Q$  den Wert 1. Je größer  $Q$  wird, umso breiter wird die Molekulargewichtsverteilung des Polymers.<sup>[10]</sup>

Die katalytische Aktivität der Triiminokomplexe wird am Ergebnis des folgenden Polymerisationsexperimentes anschaulich. Bei der Ethenpolymerisation unter Verwendung des Eisenkomplexes basierend auf **II** ( $R_1 = \text{Methyl}$  und  $R_{2/3} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$ ) konnte ein Polyethylen mit einer Molmasse von 71000 g/mol erhalten werden. Die Polymerisation wurde bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C im Lösungsmittel Toluol durchgeführt.<sup>[7a]</sup>

Die klassischen Triiminokomplexe wurden seit ihrer ersten Beschreibung in der Literatur und ihrer Etablierung in der Polymerchemie zahlreichen systematischen Modifizierungen hinsichtlich der Liganden und des Metallzentrums unterzogen, deren Ergebnis eine Vielzahl neuer katalytisch aktiver Komplexe sind (Abb. 13).<sup>[11]</sup> Diese Komplexe basieren zum einen auf Bis(imino)pyridinliganden mit neuen Substitutionsmustern, zum anderen auf neuartigen Liganden mit  $N,N,N$ -tridentater Koordinationsumgebung. Eine katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation konnte auch bei Komplexen  $N,N,N$ -tridentater Liganden mit den Metallen der Gruppe 6 nachgewiesen werden, die ebenfalls als Katalysatoren für die Olefinoligomerisierung und Olefinpolymerisation einsetzbar sind.

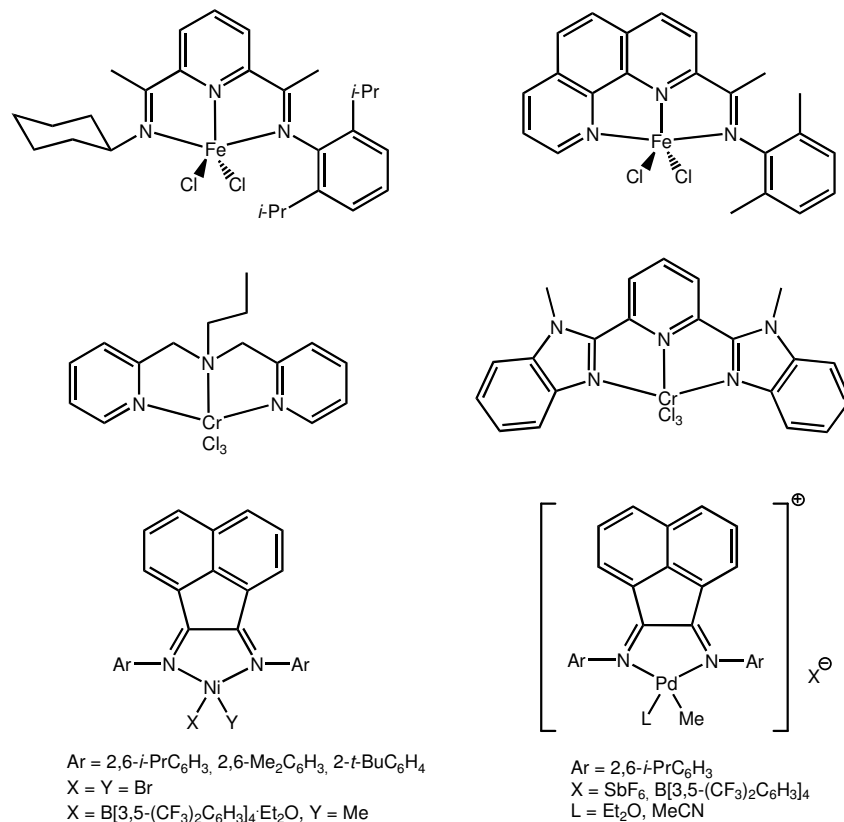


Abb. 13. Weitere Nicht-Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, basierend auf Iminliganden.<sup>[11]</sup>

Die von *Brookhart et al.* entwickelten Nickel(II)- und Palladium(II)-Systeme, die auf quadratischplanaren, kationischen Alkylverbindungen basieren, werden durch sperrige Diiminliganden stabilisiert und zeigen zum Teil sehr gute katalytische Aktivitäten.

### 1.1.3 Rutheniumkatalysierte Epoxidationen

Die rutheniumkatalysierte Epoxidation von *trans*-Stilben unter Verwendung der Ruthenium-2,6-Pyridindicarboxylatkomplexe des Terpyridins sowie des phenyl- und isopropyl-substituierten Pybox-Liganden **III** (s. Abb. 1) mit Bisacetoxyiodobenzol ( $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ) als Epoxidationsmittel wurde im Jahre 1997 durch *Nishiyama et al.* publiziert (Abb. 14).<sup>[12]</sup>

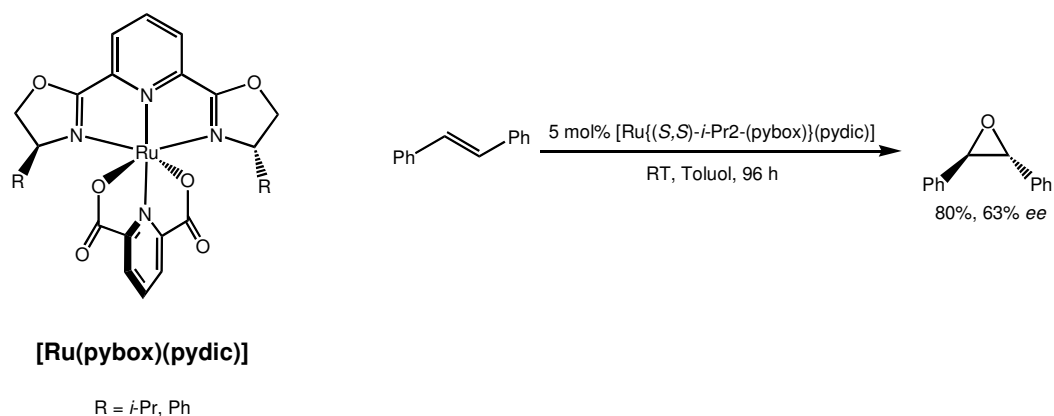


Abb. 14. Epoxidation von *trans*-Stilben mit  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  nach *Nishiyama*.

*Nishiyama* gelang mit pybox-basierenden Verbindungen die asymmetrische Epoxidation von *trans*-Stilben mit einem Enantiomerenüberschuss von 63 %. *Beller et al.* optimierten die asymmetrische rutheniumkatalysierte Olefinepoxidation durch den Einsatz neuartiger Katalysatoren und die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Epoxidationsreagens.<sup>[4, 5, 13]</sup>

Mögliche Ansatzpunkte für die Modifizierung des Katalysators bestehen in der Variation der Substituenten R und der heterocyclischen Substituenten. Außerdem wurden die 4-Positionen der Pyridinliganden mit verschiedenen elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen (Abb. 15) versehen, um den Einfluss der variierenden Elektronendichte am Rutheniumzentrum auf die Epoxidationsreaktion zu untersuchen und ggf. Rückschlüsse auf die katalytisch aktive Spezies und den Reaktionsmechanismus ziehen zu können.<sup>[4]</sup>

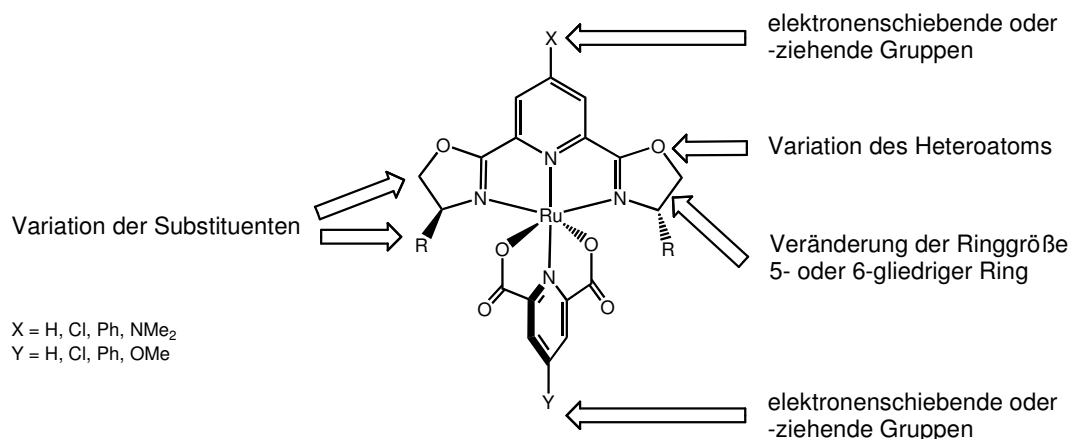


Abb. 15. Möglichkeiten zur Modifizierung des Epoxidationskatalysators.<sup>[4]</sup>

Das Ergebnis dieser Modifizierungen war die Entwicklung und Synthese zahlreicher neuer Epoxidationskatalysatoren (Abb. 16) mit Liganden auf der Basis der Grundsysteme **III**, **IV** und **V** (siehe Abb. 1).

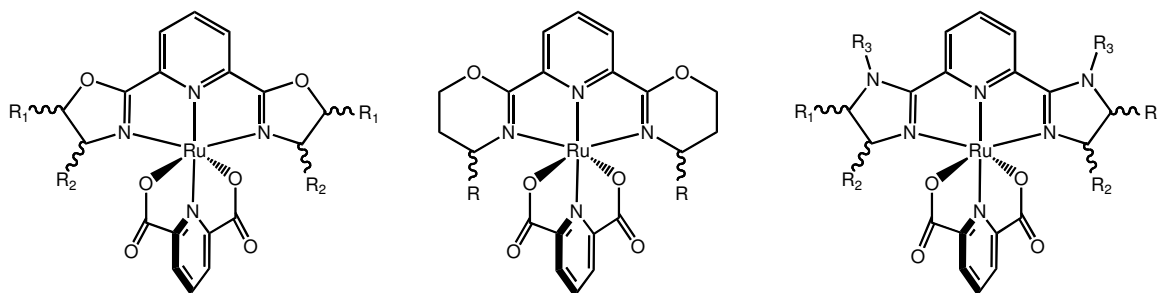


Abb. 16. Epoxidationskatalysatoren nach *Beller et al.*<sup>[4,5]</sup>

Die Rutheniumkomplexe sind in einer Einstufensynthese des entsprechenden Liganden mit Di- $\mu$ -chlorobis[*p*-cumen]chlororuthenium(II)] und der substituierten 2,6-Pyridindicarbonsäure unter alkalischen Bedingungen mit Ausbeuten zwischen 60 und 90 % zugänglich (Abb. 17).<sup>[4,5]</sup>

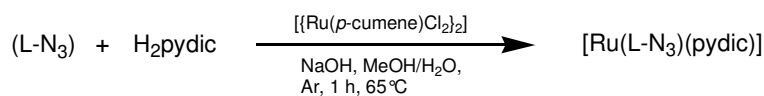


Abb. 17. Synthese der Komplexe [Ru(L-N<sub>3</sub>)(pydic)]; (L-N<sub>3</sub>): Ligandensystem **III**, **IV** oder **V**.<sup>[4,5]</sup>

Die Möglichkeit, Olefine mit Wasserstoffperoxid und den oben beschriebenen Ruthenium-komplexen bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten und hohen Enantiomerenüberschüssen asymmetrisch epoxidieren zu können (Abb. 18), ist ein Novum in der Synthesechemie.

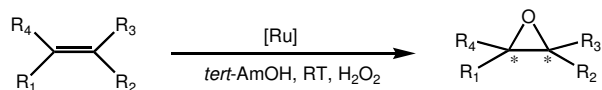


Abb. 18. Asymmetrische rutheniumkatalysierte Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid.

Bekannte Katalysatorsysteme<sup>[14]</sup> für die asymmetrische Epoxidation auf der Basis von Mangan und Ruthenium ergeben das Epoxid des Styrols im Vergleich zu den von *Beller et al.* entwickelten Katalysatoren (Abb. 19, rechts unten) in geringeren Ausbeuten und geringem Enantiomerenüberschuss (Abb. 19). Dieses Ergebnis ist mit der zum Teil geringen Stabilität der Komplexe und Liganden in Gegenwart von Wasser und Wasserstoffperoxid zu erklären.<sup>[4]</sup>

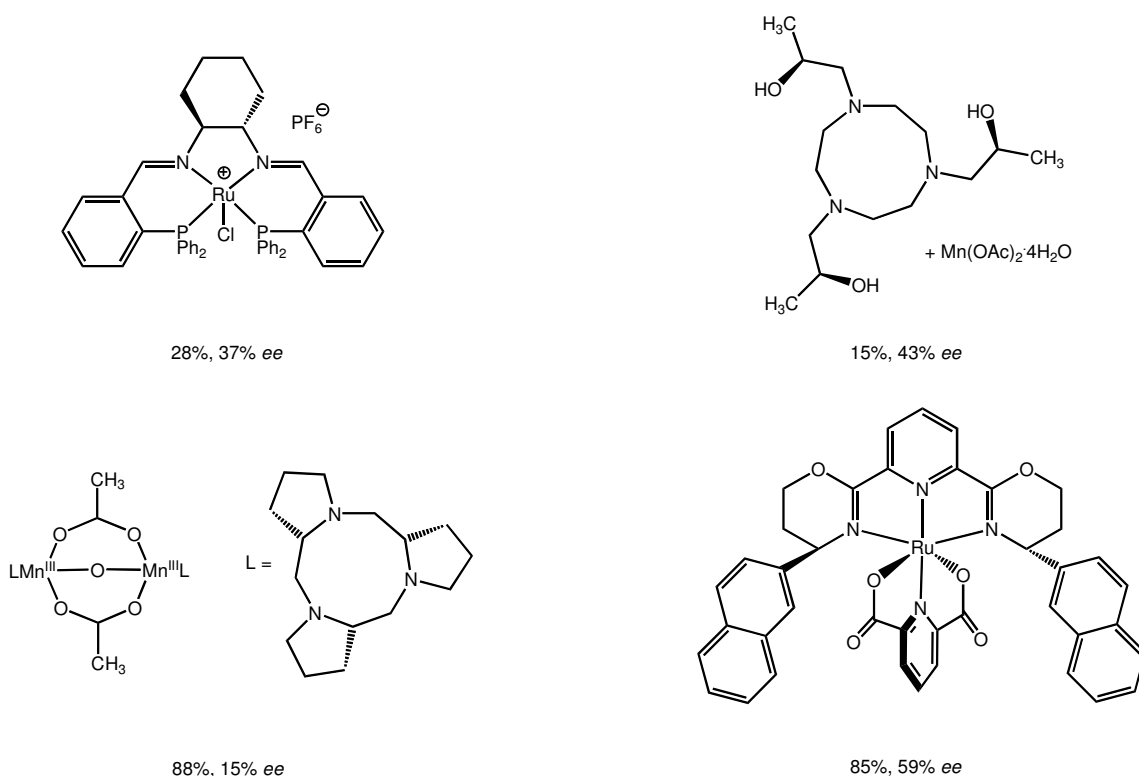


Abb. 19. Beispiele für Katalysatoren zur asymmetrischen Epoxidation von Styrol.<sup>[4,14]</sup>

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid birgt folgende Vorteile in sich: Wasserstoffperoxid ist im Gegensatz zu den bisher in homogenen Oxidationsreaktionen verwendeten Oxidationsmitteln allgemein und kostengünstig verfügbar sowie umweltverträglich, da Wasser das einzig entstehende Nebenprodukt ist. Auch ist der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten erheblich kleiner.

Die Optimierung der Katalyse am Beispiel der Epoxidierung von *trans*-Stilben unter Verwendung des Katalysators [Ru{(S,S)-Ph<sub>2</sub>-(pybox)}(pydic)] ergab *tert*-Amylalkohol (2-Methyl-2-butanol) als das Lösungsmittel der Wahl, da Ausbeute und Selektivität der Epoxidierung bei einem Enantiomerenüberschuss von 67 % an (S,S)-(-)-*trans*-Stilbenoxid 100 % betragen. In anderen Lösemitteln wie Toluol, Isopropanol oder Dioxan verlief die Epoxidation unvollständig, mit geringerer Selektivität und geringerem Enantiomerenüberschuss.

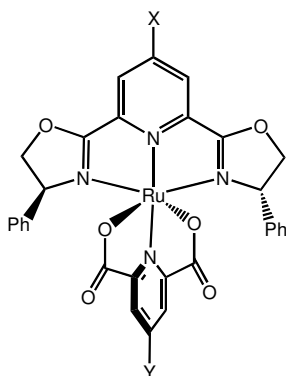
Einen weiteren Einfluss auf die Ergebnisse der Olefinepoxidierung hat der Dicarboxylatligand. Rutheniumkomplexe basierend auf 2,6-Pyridindicarboxylat (pydic) zeigten bei der Epoxidierung von *trans*-Stilben mit Bisacetoxiodobenzol nach einer Reaktionszeit von 2 – 3 Stunden eine Umsetzung von 100 % und eine gaschromatographische Ausbeute an (1S,2S)-*trans*-Stilbenoxid von 67 % mit einem Enantiomerenüberschuss von 60 %. Die Verwendung anderer Liganden, wie z. B. 2,5-Thiophendicarboxylat oder 1,3-Benzoldicarboxylat ergaben erst nach Reaktionszeiten von 21 bzw. 19 Stunden Umsetzungen von 98 %, jedoch betrug die gaschromatographische Ausbeute in diesen Fällen lediglich 13 %.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnisse der Epoxidation von Styrol und *trans*-Stilben mit einem pybox-haltigem Rutheniumkomplex zeigen, dass der Einfluss der Gruppen X und Y auf die Epoxidausbeuten minimal ist. Der Einfluss der Gruppen X am pybox-Liganden auf den Enantiomerenüberschuss ist nicht eindeutig. Die Chlorogruppe bewirkt im Falle des *trans*-Stilbens eine Erhöhung des *ee*-Wertes, während der Enantiomerüberschuss des Styroloxids abnimmt. Die Phenyl- und Dimethylaminogruppe zeigen den gleichen Trend.

Die Wahl der Substituenten in C-4- und C-5-Position hat einen großen Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators, da sterisch anspruchsvolle Gruppen die Reaktivität herabsetzen. Außerdem besitzen diese Substituenten in C-4- und C-5-Position einen erheblichen Einfluss auf den Enantiomerenüberschuss. Liganden mit arylsubstituierten C-4-Positionen ergeben einen höheren *ee*-Wert als Alkylsubstituenten. Dieser Effekt ist auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Arylsubstraten und den Liganden zurückzuführen und erklärt die Eignung dieser Katalysatoren zur Epoxidation von Styrolderivaten.



Tabelle 1. Einfluss der Substituenten X und Y auf die Epoxidationsausbeute und den Enantiomerenüberschuss; „+“ bedeutet: (*R*)-(+)-Styroxid ist das Hauptenantiomer, „-“ bedeutet: (*S,S*)-(-)-trans-Stilbenoxid ist das Hauptenantiomer.



Substituent		Styroxid		Stilbenoxid	
X	Y	Ausbeute [%]	ee [%]	Ausbeute [%]	ee [%]
H	H	70	+31	100	-67
H	OH	77	+27	100	-45
H	Cl	65	+43	93	-66
H	Br	65	+44	97	-66
H	OMe	62	+24	95	-52
H	Ph	65	+36	97	-65
Cl	H	61	+23	93	-71
NMe <sub>2</sub>	H	74	+26	99	-34
Ph	H	64	+33	97	-69
1-Np	H	-	-	98	-63

Untersuchungen zum Mechanismus der Epoxidationsreaktion beschränken sich z. Z. auf die Berechnung thermodynamisch stabiler, aktiver Spezies, da die Isolierung der aktiven Katalysatorspezies bisher nicht gelang. Für die Sauerstofftransferreaktion wurden drei relativ stabile, aktive Spezies **B–D** ermittelt (Abb. 20), welche sich aus dem Katalysator und Wasserstoffperoxid bilden können. Der in der Reaktion eingesetzte Rutheniumkomplex **A** ist somit nur ein Präkatalysator.<sup>[4b]</sup>

Spezies **B** und **D** enthalten einen oxidierten pydic- bzw. pybox-Liganden in Form eines Peroxocarboxylates bzw. eines *N*-Oxides, während sich Spezies **C** durch eine Oxidation des Metallzentrums unter Ausbildung einer Ru=O-Doppelbindung auszeichnet. Die relativen Energien<sup>1</sup> der errechneten Spezies sind in Abb. 20 wiedergegeben. Struktur **D** ist mit einer relativen Energie von ca. -20 kcal mol<sup>-1</sup> das stabilste Oxidationsprodukt, die Strukturen **B** und **C** besitzen gleiche relative Energien.

<sup>1</sup> B3LYP/LANL2DZ-Strukturen

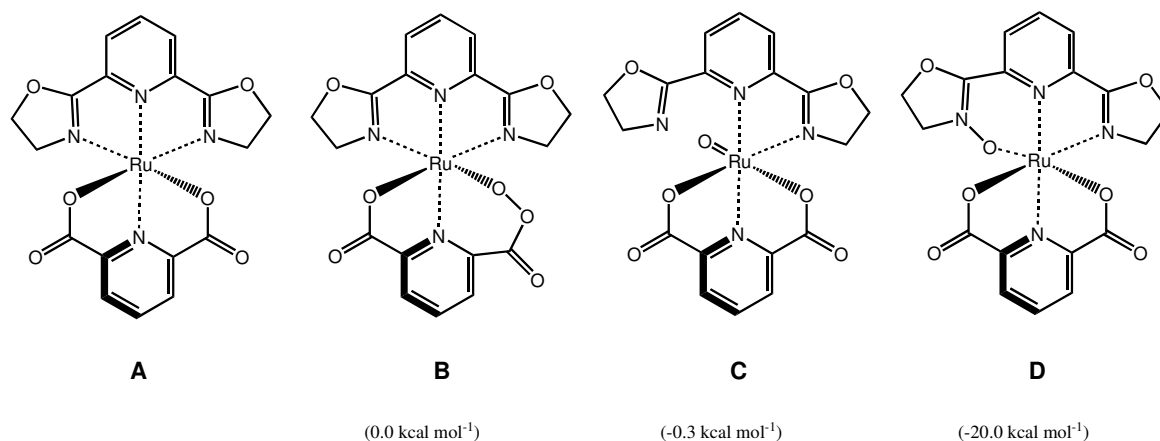


Abb. 20. Mögliche katalytisch aktive Spezies für die Sauerstofftransferreaktion bei der Olefinepoxidierung.<sup>[4b]</sup>

Ein favorisierter Reaktionsmechanismus für die Epoxidationsreaktion geht von einer Oxidation des Präkatalysators **A** durch Wasserstoffperoxid zur Ru(III)-Spezies **D** aus, welche anschließend zu **C** isomerisiert, indem eine N–C-Bindung gebrochen und die Ru=O-Bindung gebildet wird. Struktur **C** besitzt eine gestörte oktaedrische Konformation. Der unkoordinierte Oxazolinring ist frei drehbar und ermöglicht eine Sauerstoffübertragung auf das Olefin durch Wechselwirkung zwischen dem Olefin und der Ru=O-Gruppe. Gestützt wird dieser Reaktionsmechanismus durch den Nachweis des Komplexes [Ru(*S,S*-Ph<sub>2</sub>-pybox)(pydic)(O)] in den Reaktionslösungen mittels ESI-Massenspektroskopie.<sup>[4b]</sup>

### 1.1.4 Rutheniumkatalysierte Oxidation von Phenolderivaten

*Iwasa et al.* berichteten über die einfache Darstellung von Chinonen ausgehend von den Derivaten **A** oder **B** des 1,2- bzw. 1,4-Dihydroxybenzols (Abb. 21) und des Methoxybenzols (Abb. 22) durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid.<sup>[15]</sup> Diese Oxidation kann durch die für die Epoxidation von Olefinen geeigneten Rutheniumkomplexe des Typs [Ru(pybox-dh)(pydic)] katalysiert werden.

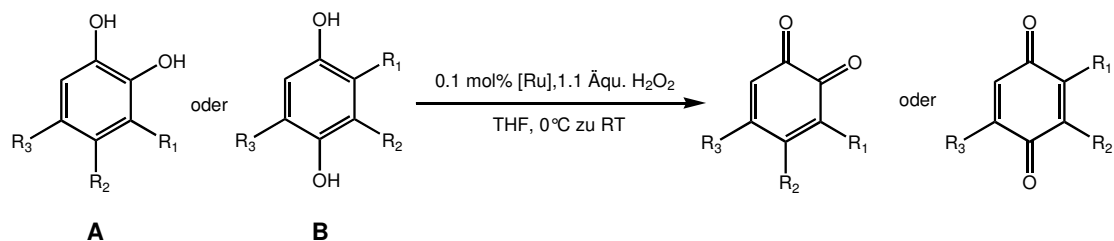


Abb. 21. Darstellung von Chinonen durch Oxidation von Hydrochinonen mit Wasserstoffperoxid.

Geeignetes Lösungsmittel für die Oxidation der Hydrochinone ist Tetrahydrofuran, aber auch andere Lösungsmittel wie 1,4-Dioxan, Dichlormethan oder Methanol sind verwendbar, jedoch erfolgt die Oxidation dann in geringeren Ausbeuten. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die erzielten Ausbeuten bei der Oxidation substituierter 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzole bei einer zugesetzten Katalysatormenge von 0.1 mol%.

Tabelle 2. Ausbeuten der rutheniumkatalysierten Oxidation substituierter Hydrochinone.

Substrat	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
<b>A</b>	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu	1.1	97
	Ph	H	H	2	98
	Me	Me	Me	0.7	92
	<i>t</i> -Bu	H	H	2	92
	Me	Me	H	1.2	82
<b>B</b>	H	<i>t</i> -Bu	H	0.9	86
	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu	1.1	95

Die Oxidation der Methoxybenzole (Abb. 22) ergibt selektiv die entsprechenden *para*-Benzochinone. Bessere Ausbeuten (97 %) werden in diesem Fall im Lösungsmittelgemisch

Methanol/Wasser (1 : 1) erreicht. Die Ausbeuten im Lösungsmittel THF sind im Gegensatz dazu kleiner (33 %).

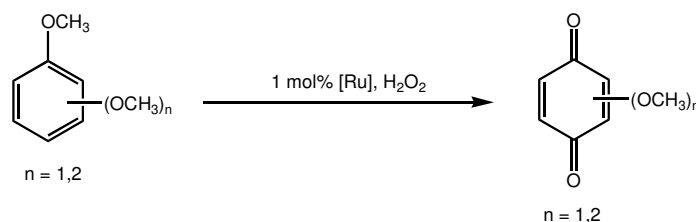


Abb. 22. Darstellung von *para*-Chinone durch Oxidation der Methoxybenzole.

Diese einfache und milde Synthesemethode kann zur Synthese biologisch aktiver Chinone herangezogen werden.

### 1.1.5 Lineare Codimerisierung von 2-Norbornen mit Acrylverbindungen

Mitsuno *et al.* zeigten die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems  $\text{RuCl}_3(\text{terpy})/\text{Zn}$  ( $\text{terpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) in der linearen Codimerisierung von 2-Norbornen mit Acrylverbindungen (Hydrovinylierung).<sup>[16]</sup> Die Codimerisierung von Methylacrylat und Norbornen lieferte das entsprechende Additionsprodukt in Ausbeuten von 87 % (GC), wobei das *trans*- und *cis*-Produkt bei einem Verhältnis von 40 : 1 vorlagen (Abb. 23).

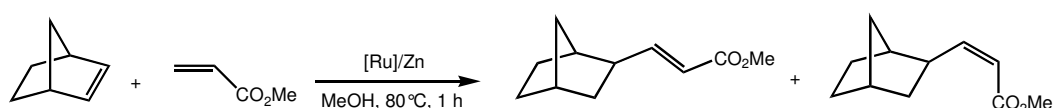


Abb. 23. Lineare Codimerisierung von 2-Norbornen mit Methylacrylat.

Diese Reaktion kann auf eine Vielzahl von Alkylacrylaten und Acrylsäurederivate wie *N,N*-Dimethylacrylsäureamid angewandt werden und liefert die entsprechenden Reaktionsprodukte in Ausbeuten zwischen 60 und 90 %. Als Lösungsmittel dienen niedere Alkohole.

Die katalytisch aktive, niedervalente Rutheniumspezies wird in einer der Codimerisierung vorgeschalteten Reduktion aus dem Trichlororutheniumkomplex und Zink gebildet. In der Literatur werden für die Codimerisierung die beiden Reaktionsmechanismen **A** und **B** wie folgt beschrieben.

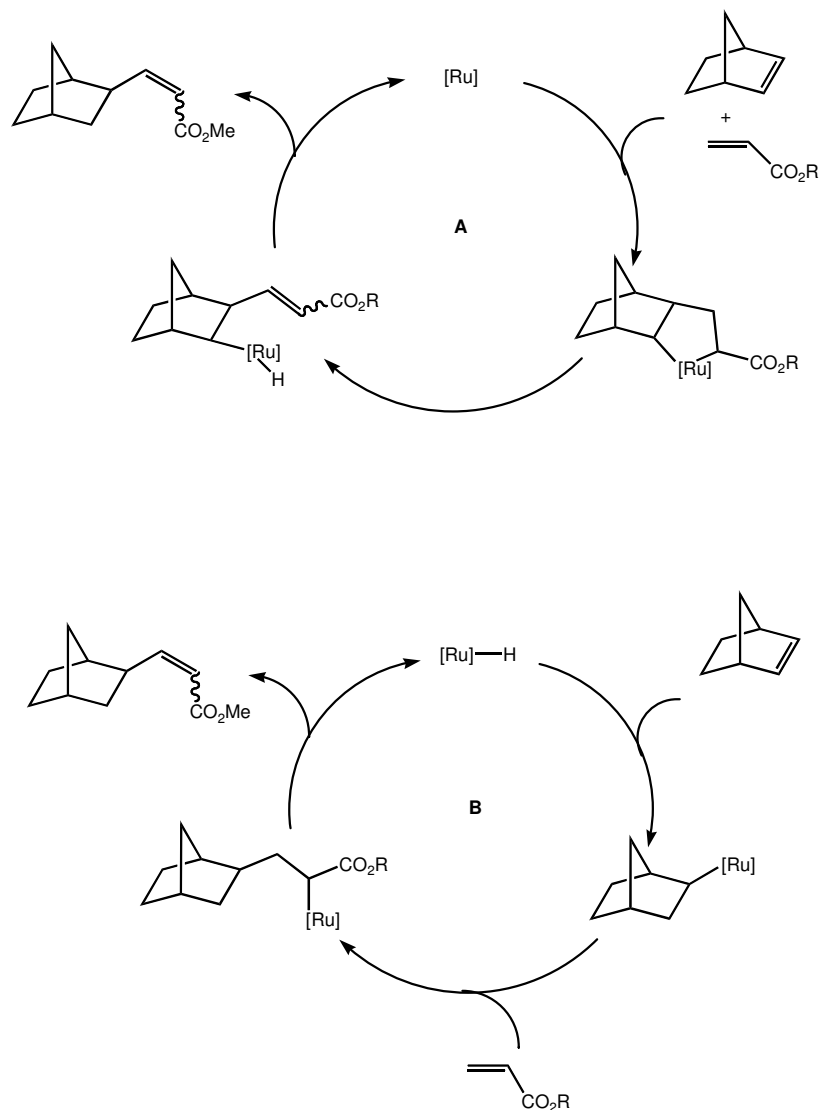


Abb. 24. Mögliche Mechanismen für die Hydrovinylierung.<sup>[16]</sup>

Im ersten Schritt des Mechanismus **A** bildet sich durch eine Koordination von Norbornen und Acrylat an die aktive Rutheniumspezies eine Ruthenacyclopentan-Zwischenstufe. Durch β-Wasserstoffeliminierung lagert sich diese Zwischenstufe zu einer Ru–H-Spezies um, aus der durch eine reduktive Eliminierung das Reaktionsprodukt unter Regenerierung der katalytisch aktiven Ru-Spezies freigesetzt wird.

Der Mechanismus **B** geht von einer *in situ* gebildeten Ruthenium-Hydrid-Spezies aus. Norbornen insertiert anschließend in die Ru–H-Bindung unter Bildung eines Norbornylderivates. Unter Insertion der Acrylkomponente in die Ru–C-Bindung wird schließlich das Produkt vorgebildet und durch eine β-Wasserstoffeliminierung freigesetzt. Die zeitgleich regenerierte Spezies [Ru]–H steht somit für eine erneute Reaktion bereit.

### 1.1.6 Wasserstofftransferreaktion

Die Wasserstofftransferreaktion (Abb. 25) stellt eine kostengünstige Methode zur Synthese von Alkoholen aus aromatischen Ketonen und 2-Propanol dar.

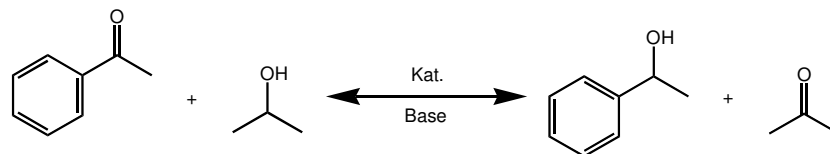


Abb. 25. Wasserstofftransferreaktion am Beispiel des Acetophenons und 2-Propanol.

Diese Synthese bietet die Vorteile, dass sie ohne Wasserstoff und ohne teure Bor- oder Aluminiumhydride auskommt. Ein Überschuss des Alkohols ist zwingend erforderlich zum Erreichen guter Ausbeuten, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.<sup>[17]</sup>

Für diese Reaktion sind unzählige Katalysatoren, vor allem Komplexe des Iridiums, Rhodiums und Rutheniums mit zweizähligen Liganden wie chiralen Bipyridinen, Diphosphinen und substituierten Bisoxazolinen, bekannt.<sup>[18]</sup>

*Noyori* berichtete 1996 über einen katalytisch aktiven Rutheniumkomplex (Abb. 26), der eine enantioselektive Wasserstoffübertragung ermöglichte.<sup>[19a]</sup> *Noyoris* Katalysator enthält einen chiralen Diaminliganden. Die reaktive Spezies ist ein Amidkomplex und wird mittels einer Base aus dem Aminkomplex erzeugt.

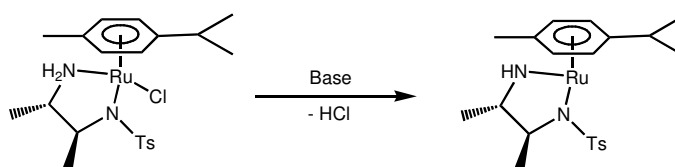


Abb. 26. Wasserstofftransferkatalysator nach *Noyori*.

Der nachfolgend abgebildete Mechanismus<sup>[19b]</sup> (Abb. 27) beschreibt den asymmetrischen Wasserstofftransfer zwischen 2-Propanol und Acetophenon. Der erste Schritt des Mechanismus ist die Bildung einer Hydridorutheniumspezies. 2-Propanol koordiniert hierbei an die aktive Spezies und überträgt je ein Wasserstoffatom auf das Zentralmetall und den Amidliganden.

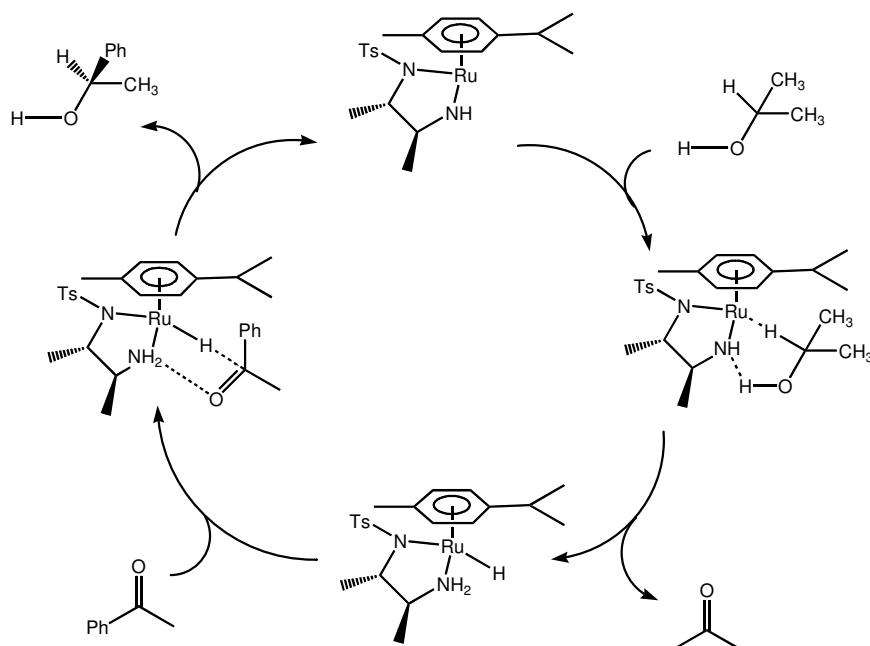


Abb. 27. Mechanismus der asymmetrischen Wasserstofftransferreaktion.<sup>[17,19b]</sup>

Der Alkohol wird hierbei zum Keton reduziert. Das zu reduzierende prochirale Acetophenon koordiniert anschließend derart an die Rutheniumhydridspezies, dass das Sauerstoffatom der Ketofunktion der Aminogruppe gegenüberliegt und das Carbonylkohlenstoffatom zum Hydrid zeigt. Mit dieser Koordination ist die Stereochemie des Produktes festgelegt und nach Transfer von zwei Wasserstoffatomen auf die Ketofunktion bilden sich der chirale Benzylalkohol und der katalytisch aktive Amidkomplex zurück.

*Deng et al.* berichten über die katalytische Aktivität eines Dichlorophosphan-Rutheniumkomplexes auf Basis des tetramethylierten Liganden **VI** (siehe Abb. 1).<sup>[20]</sup> Dieser Komplex ist aus dem entsprechenden Trichlororutheniumkomplex und Triphenylphosphan zugänglich.

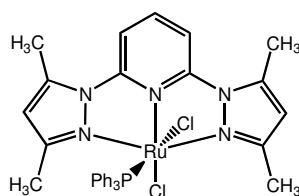
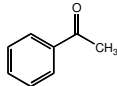
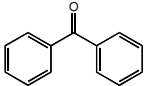





Abb. 28. Wasserstofftransferkatalysator mit dem Ligandensystem **VI** nach *Deng et al.*<sup>[20]</sup>

*Deng et al.* konnten mit Hilfe dieses Katalysators zahlreiche Ketone in guten Ausbeuten (Tabelle 3) zum entsprechenden Alkohol reduzieren. Dabei brachten sie das Keton und 2-

Propanol in Gegenwart der Base Kaliumisopropanolat und 0.2 mol% des Katalysators zur Reaktion.

Tabelle 3. Ausbeuten der Wasserstofftransferreaktion mit dem Katalysator nach *Deng et al.*<sup>[20]</sup>

Keton	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
	1/12	96
	3	89
	28	37
	1/12	98
	3	89

Dabei konnten neben Arylketonen auch rein aliphatische Ketone reduziert werden. *Deng et al.* postuliert eine aus dem Katalysator *in situ* erzeugte Hydrid-Verbindung als katalytisch aktive Spezies.



## 2 Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit war die Synthese verschiedenartig substituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine **A** und 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine **B** (Abb. 29), welche ein zum 2,2':6'2''-Terpyridin isostrukturelles dreizähniges Ligandensystem darstellen, sowie deren Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden.

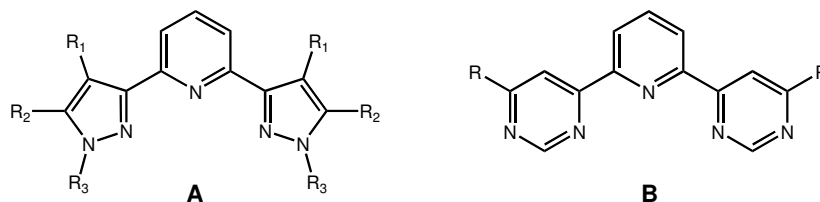


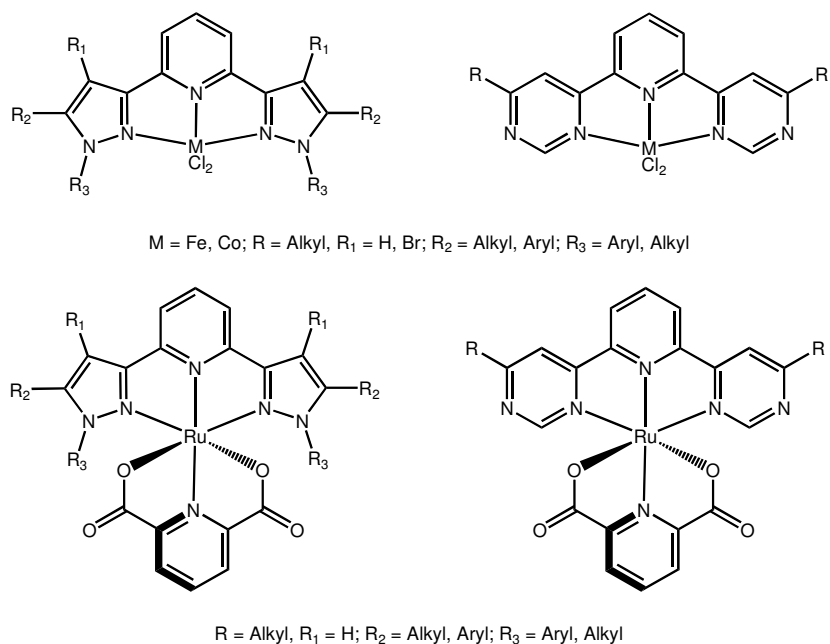
Abb. 29. Die Ligandensysteme 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin und 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridin.

Liganden auf Basis der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine können in wenigen Stufen und in hohen Ausbeuten synthetisiert werden.<sup>[21]</sup> Die Substituenten R des Liganden **A** sind leicht variierbar, womit wichtige Eigenschaften der Liganden, z. B. die Löslichkeit, gezielt beeinflusst werden können. In der Literatur sind bisher wenige substituierte 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine beschrieben worden, so dass eine weitere Zielstellung der Arbeit die Synthese dieser Liganden darstellt.

Eisen- und Cobaltkomplexe dieser *N,N,N*-tridentaten Liganden (Abb. 30) stellen potentielle Postmetallocen-Polymerisationskatalysatoren dar. Sie sollten auf ihre katalytische Aktivität in der Olefinpolymerisation getestet werden. Dabei ist der Einfluss des Substituenten in *N*-1-Position der Pyrazolringe auf die Polymerisation von Ethen von besonderer Bedeutung.

Die Darstellung von Rutheniumkomplexen, die in verschiedenen homogen katalysierten Reaktionen Verwendung finden sollten, war eine weitere Zielsetzung der Arbeit. Einen Schwerpunkt bildeten die Epoxidation von Olefinen und die Oxidation von Hydrochinonen mit Wasserstoffperoxid. Als Katalysatoren sollten Ruthenium-Pyridindicarboxylat-Komplexe auf Basis der dreizähnigen Liganden **A** und **B** (Abb. 30) fungieren.

Weiterhin sollten analoge, zu den literaturbekannten Rutheniumkomplexen isostrukturelle Verbindungen auf Basis der Liganden **A** und **B** synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität in der Hydrovinylierungsreaktion untersucht werden.

Abb. 30. Zielstrukturen für Komplexe mit den Liganden **A** und **B**.

Die Synthese von substraterkennenden Molekülen auf Grundlage der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden kann dabei durch eine geeignete Funktionalisierung an Position N-1 der Pyrazolssysteme erfolgen. Substraterkennende Motive, wie Thioharnstoff- (**C**) bzw. Amidgruppen (**D**), sollten deshalb in geeigneter Position und Abstand zur *N,N,N*-tridentaten Koordinationsumgebung der Liganden eingeführt werden (Abb. 31).

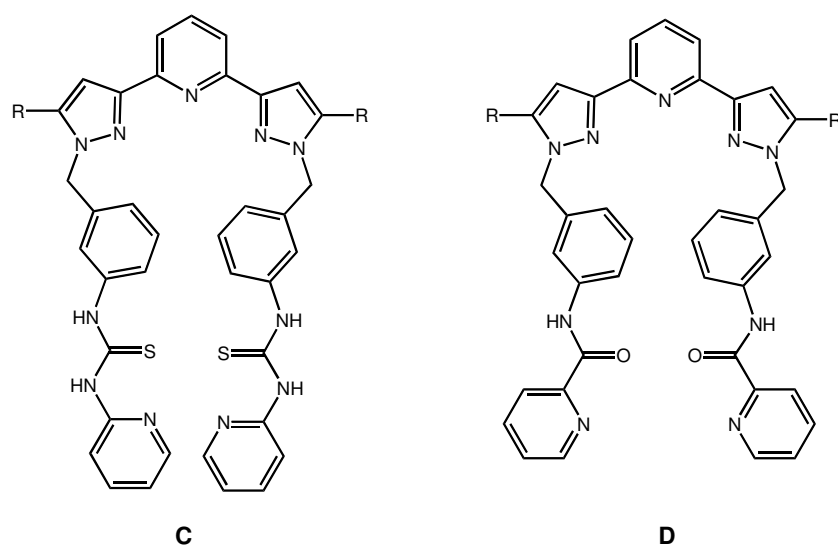


Abb. 31. Potentiell substraterkennende Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden.

Diese funktionalisierten Liganden sollten auf ihre Fähigkeit hin untersucht werden, geeignete Substrate zu erkennen, um diese durch Wasserstoffbrückenbindungen in Form von Wirt-Gast-Komplexen binden zu können. Ein mögliches Beispiel für einen solchen Wirt-Gast-Komplex ist die Bindung eines substituierten Formamids an die Thioharnstoffgruppen des Ligandens (Abb. 32).

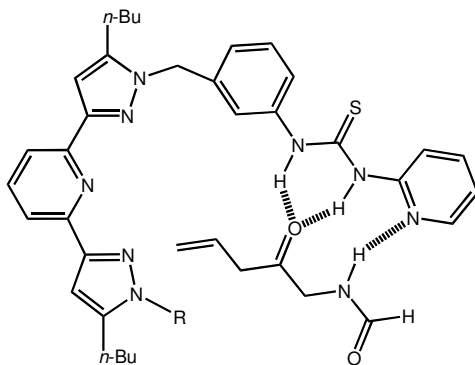


Abb. 32. Wirt-Gast-Komplex aus einem substituierten Formamid und dem substraterkennenden Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden; R = 2-Pyridylthioharnstoff-Substituent.

Eine gezielte Erkennung und Bindung von Substraten an das Ligandensystem wäre Voraussetzung für eine substratspezifische Katalyse mit Komplexen basierend auf dem Liganden 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Synthese von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen

Zur Synthese der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine **2**, welche als Reste R Alkyl- oder Arylgruppen tragen, ist der in Abb. 33 dargestellte zweistufige Syntheseweg ausgehend von Pyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester geeignet.<sup>[21]</sup>

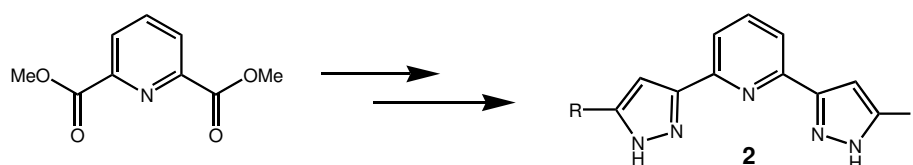


Abb. 33. Darstellung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine ausgehend von Pyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester.

Zunächst reagiert Pyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester zu substituierten 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridinen **1**. Durch anschließende Ringschlussreaktion mit Hydrazinhydrat sind die 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine **2** in guten Ausbeuten zugänglich.

Für die Synthese von 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridinen (**1a-e**) wird Pyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester in einer Claisen-Kondensation mit Methylalkylketonen bzw. Methylarylketonen umgesetzt. Diese Ketone werden durch die Base Natriummethanolat nur an der Methylgruppe deprotoniert, so dass sich keine regioisomeren Tetraketone **1** bilden (Abb. 34).

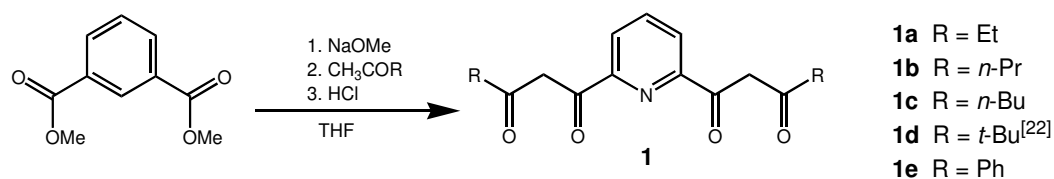


Abb. 34. Syntheschema zur Darstellung der Tetraketone **1**.

Das optimale Lösungsmittel für diese Reaktion ist Tetrahydrofuran. Für die Reaktionsdurchführung ist wichtig, dass zu einer Suspension der Base Natriummethanolat und des Diesters das Keton, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, getropft und die Reaktionsmischung anschließend vier Stunden zum Sieden erhitzt wird. Es bilden sich die

Dinatriumsalze der Tetraketone **1**. Die freien Tetraketone **1** können nach dem Ansäuern des Reaktionsansatzes isoliert werden.

Die Struktur der Tetraketone ermöglicht es dem Molekül durch Keto-Enol-Tautomerie eine Vielzahl von Tautomeren auszubilden.<sup>[21, 22]</sup> Wie <sup>1</sup>H-NMR-Experimente zeigen, liegen in der Lösung sowohl das Diketon- als auch die Enol-Tautomere vor. Zu beobachten sind in den NMR-Spektren Signalsätze sowohl für das Diketon- als auch für die Enol-Keton-Tautomere. Protonen der Hydroxyfunktion der Enolform weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine für 1,3-Diketone charakteristische chemische Verschiebung zu tiefem Feld im Bereich zwischen 15 und 16 ppm auf. Die IR-Spektren der Tetraketone zeigen charakteristische und intensive Absorptionen im Bereich von 1600 cm<sup>-1</sup> für die Carbonylfunktionen und bei 3100 cm<sup>-1</sup> schwache Banden für Hydroxyfunktionen.

Beim Umkristallisieren aus Ethanol konnten von Verbindung **1d**<sup>[22]</sup> Kristalle erhalten werden, die zur Untersuchung mittels Röntgenbeugung geeignet waren. Das Tetraketon **1d** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Abb. 35). Die Elementarzelle des untersuchten Kristalls ist durch folgende Zelldimensionen charakterisiert: a = 15.698(3) Å, b = 6.2374(6) Å, c = 19.935(3) Å, α = 90°, β = 100.235(19)°, γ = 90°. Die Substituenten am Pyridin des Ketons **1d** scheren auf Grund sterischer Wechselwirkungen mit Torsionswinkeln von 6.6° bzw. -8.0° aus der von dem Pyridinring aufgespannten Ebene heraus. Die Struktur weist eine Konformation auf, in welcher die in der Enolform vorliegenden 1,3-Diketonfunktionen nach außen zeigen. Die vinylischen Wasserstoffatome der 1,3-Diketonfunktionen haben einen Abstand von 2.5 Å zum Stickstoffatom des Pyridinringes und bilden nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Packung im Festkörper ist von einer Anordnung der Moleküle auf zwei schief zueinander liegenden Ebenen gekennzeichnet. Auf den Ebenen sind die Moleküle von **1d** jeweils alternierend entgegengesetzt und zueinander verschoben angeordnet.

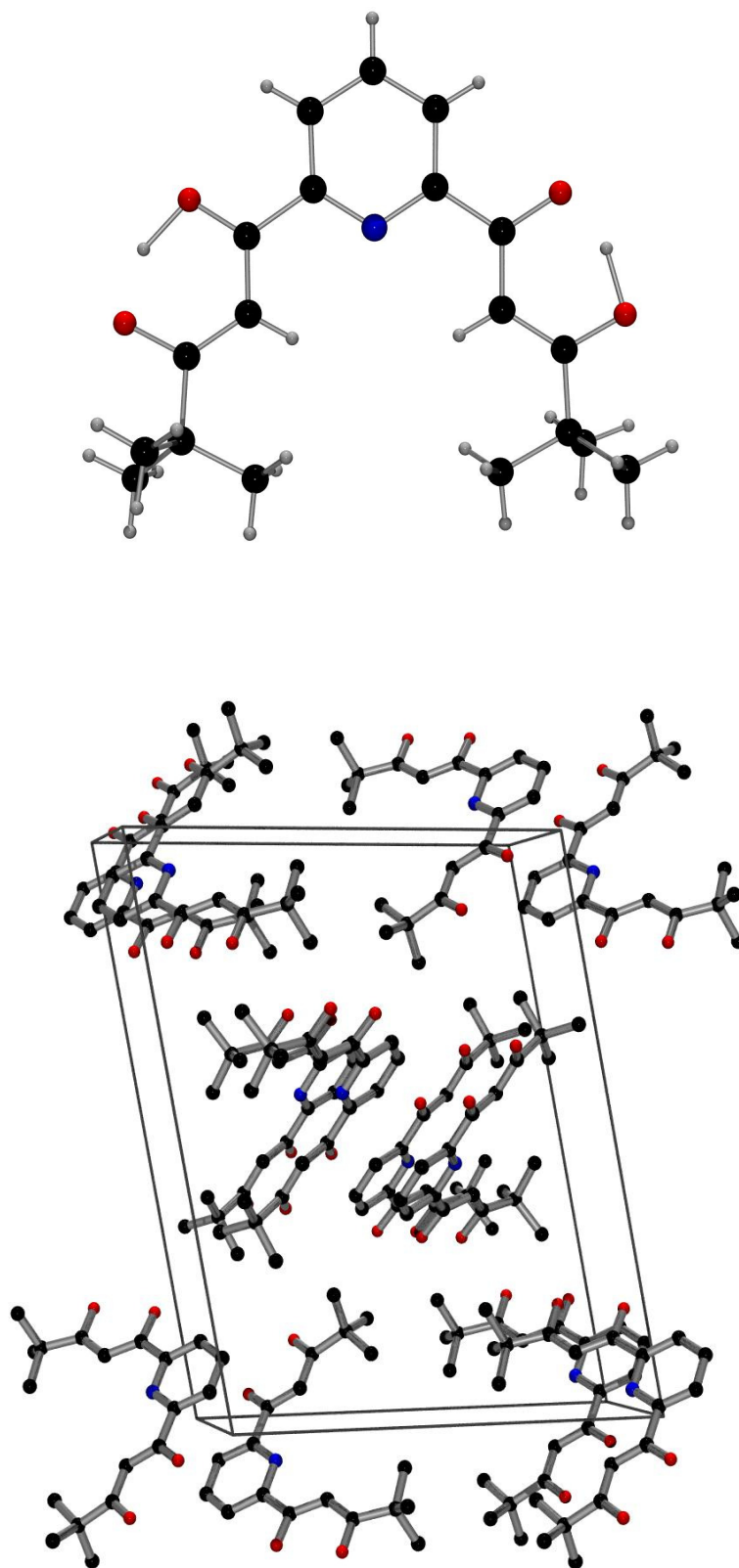


Abb. 35. oben: Molekülstruktur von **1d** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Vom Tetraketon **1e** konnten Kristalle durch Umkristallisieren aus Benzol erhalten werden, die für eine Bestimmung der Röntgenstruktur geeignet waren. Die Verbindung **1e** kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Abb. 36). Die Elementarzelle des untersuchten Kristalls besitzt die folgenden Abmessungen:  $a = 7.1685(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.4883(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.4048(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.205(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Der Pyridinring und die wiederum in der Enolform vorliegenden 1,3-Diketoneinheiten von **1e** bilden ein ausgedehntes konjugiertes Doppelbindungssystem und liegen in einer Ebene. Die Phenylsubstituenten sind gleichsinnig aus dieser Ebene herausgedreht. Die Torsionswinkel für diese Drehung betragen  $13.4^\circ$  bzw.  $14.6^\circ$ . Die Konformation entspricht der von Verbindung **1d**, die 1,3-Diketonfunktionen zeigen nach außen. Die vinyllischen Wasserstoffatome der 1,3-Diketon-Funktionen haben beide den gleichen Abstand ( $2.4 \text{ \AA}$ ) zum Stickstoffatom des Pyridinringes und bilden wiederum nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen zu diesem Stickstoffatom aus.

Die Verbindung **1e** bildet im Festkörper eine Stapelstruktur, in der die Moleküle alternierend entgegengesetzt übereinander liegen, so dass die 1,3-Diketonfunktionen wechselseitig versetzt übereinander zu liegen kommen. In einer Elementzelle befinden sich vier dieser Stapel jeweils gedreht um  $90^\circ$  auf den vier Seiten der Elementarzelle. Gegenüberliegende Stapel besitzen die gleiche Orientierung, die Tetraketon-Moleküle dieser Stapel liegen jeweils auf einer Ebene.

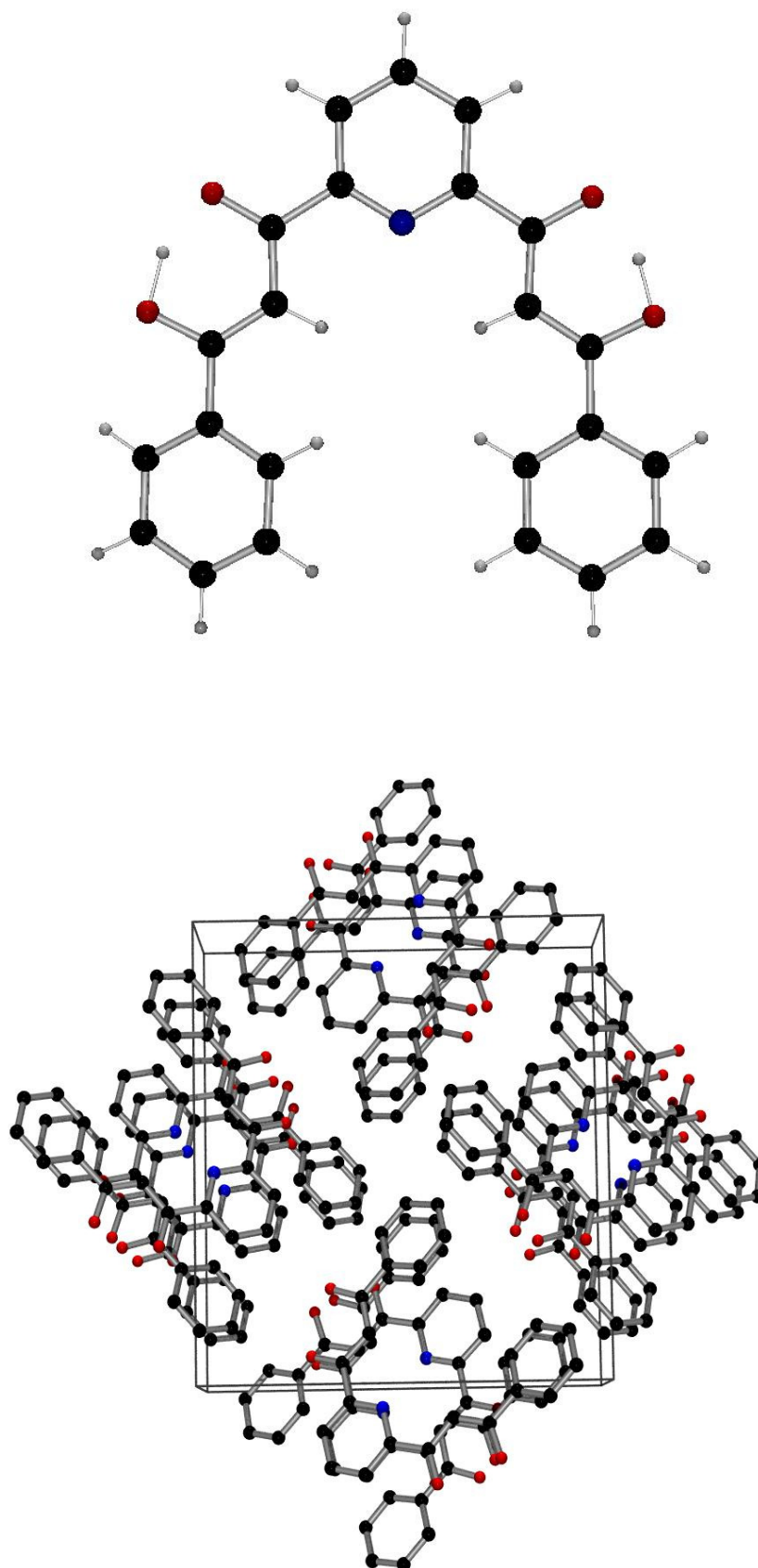


Abb. 36. oben: Molekülstruktur von **1e** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.



Der Aufbau der Pyrazolringe der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine (**2a-e**) erfolgt durch eine Kondensationsreaktion zwischen den 1,3-Diketonen (**1a-e**) und Hydrazin (Abb. 37).<sup>[23]</sup> Die einfache Variation des Restes R am 1,3-Diketon ermöglicht die Synthese einer Vielzahl an 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen.

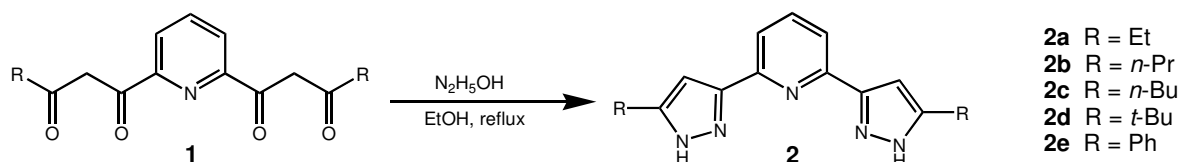


Abb. 37. Syntheschema für die Darstellung der substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Da die Löslichkeit des unsubstituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridins in den meisten organischen Lösungsmitteln gering ist, sollten langkettige Alkyl- oder Arylgruppen die Löslichkeit der Liganden und der davon abgeleiteten Komplexverbindungen erhöhen.<sup>[21]</sup>

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist neben dem AB<sub>2</sub>-System des substituierten Pyridinsystems die charakteristische Absorption des Protons in 4-Position des Pyrazols im Bereich von 6.5 ppm zu beobachten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum tritt das Kohlenstoffatom C-4 des Pyrazolsystems bei charakteristischen chemischen Verschiebungen von etwa 101 ppm in Resonanz.

### 3.2 Synthese von 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen

Aus 1,3-Diketonen können in einer analogen Synthese funktionalisierte Pyrimidine dargestellt werden. Pyrimidine sind durch Ringschlussreaktionen mit NCN-Synthesebausteinen wie Formamid oder substituierten Amidinen zugänglich (Abb. 38).<sup>[24a]</sup>

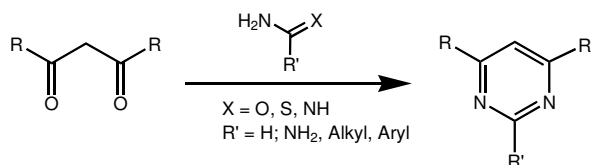


Abb. 38. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung substituierter Pyrimidine.

Diese Route wurde auf die substituierten 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridine **1** übertragen, mit dem Ziel, 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine mit bisher nicht beschriebenen Substitutionsmustern als planare *N,N,N*-tridentate Liganden zu synthetisieren (Abb. 39).

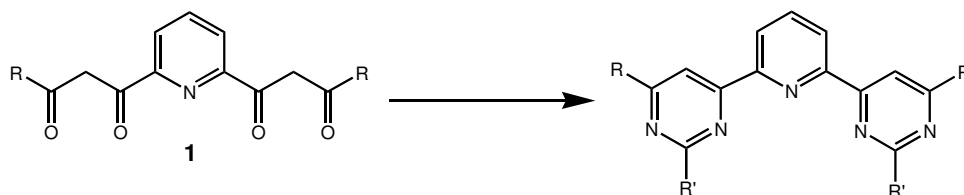


Abb. 39. Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung substituierter 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine aus **1**.

Die in der Literatur beschriebenen Kondensationsreaktionen zwischen Formamid und 1,3-Diketonen [24b, 24c] konnten auf die 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridine **1** übertragen werden (Abb. 40). Die 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine **3** konnten in geringen Ausbeuten aus den Vorstufen **1** durch eine Ringschlussreaktion mit Formamid bei 200 °C erhalten werden. Im Gegensatz zur Synthese einfacher Pyrimidine ist der Zusatz von Ammoniumcarbonat und wasserfreiem Natriumsulfat zur Steigerung der Ausbeute notwendig.

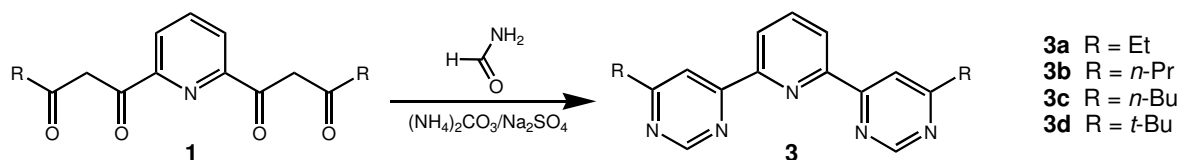


Abb. 40. Syntheschema zur Darstellung substituierter 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine.

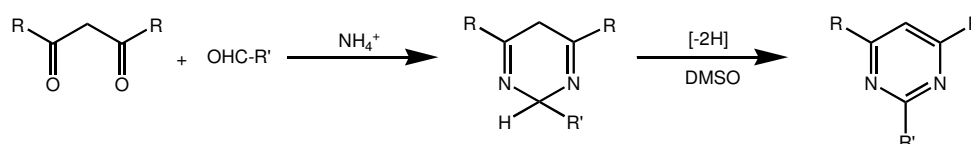
Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wurde das Reaktionsgemisch nach Hydrolyse des überschüssigen Formamids mit verdünnter Natronlauge und Extraktion mit Chloroform einer säulenchromatographischen Reinigung auf Aluminiumoxid unterzogen.

Die Struktur aller 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine (**3a-d**) konnten mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie GC-MS-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Protonen in 2-Position der Pyrimidinringe treten typischerweise im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 9.2 ppm in Resonanz. Im ESI-Massenspektrum sind neben dem Molpeak auch Peaks, welche den Fragmentierungsprodukten zugeordnet werden können, die durch einen stufenweisen Abbau der Alkylketten im Massenspektrometer entstehen, zu beobachten. Die wichtigsten Fragmentierungsprodukte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Massenspektroskopische Fragmente der Verbindungen **3** (m/z (%)).

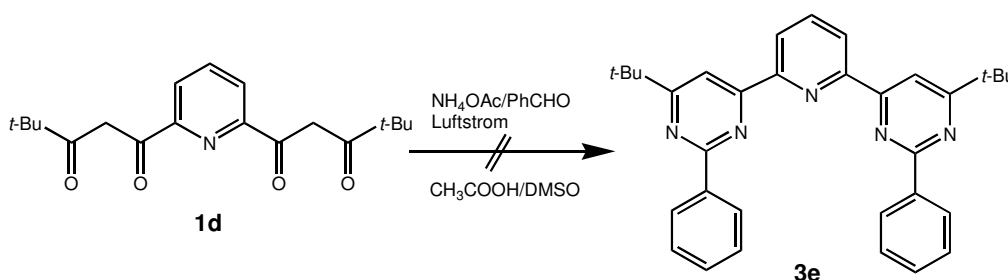
Fragment	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
$[M + H]^+$	292 (31)	320 (76)	348 (12)	348 (78)
$[M + H - CH_3]^+$	-	305 (34)	333 (24)	333 (100)
$[M + H - 2CH_3]^+$	-	-	318 (6)	318 (7)

Die von *Weis et al.*<sup>[25]</sup> beschriebene Einstufensynthese (Abb. 41) zur Darstellung substituierter Pyrimidine aus 1,3-Diketonen und substituierten Benzaldehyden in Gegenwart von Ammoniumsalzen in Eisessig sollte zur Synthese von phenylsubstituierten 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen herangezogen werden (Abb. 42).

Abb. 41. Einstufensynthese zur Darstellung substituierter Pyrimidine nach *Weis et al.*<sup>[25]</sup>

Aus 1,3-Diketonen und dem substituierten Benzaldehyd bildet sich als Zwischenstufe in Gegenwart von Ammoniumionen zunächst das Dihydropyrimidin mit dem gewünschten Substitutionsmuster, welches unter oxidativen Bedingungen leicht zum Pyrimidin oxidiert werden kann.<sup>[25]</sup>

Die Anwendbarkeit dieser Pyrimidinsynthese wurde mittels einer Umsetzung des Tetraketons **1d** mit Benzaldehyd überprüft (Abb. 42). Das gewünschte Produkt **3e** konnte nicht isoliert und eine Umsetzung der Edukte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

Abb. 42. Übertragung der Pyrimidinsynthese nach *Weis et al.* auf das Tetraketone **1d**.

Andere Zugangswege zu Pyrimidinen stellen die Umsetzungen von 1,3-Diketonen mit Amidinen dar.<sup>[24a]</sup> Die Übertragung dieser Synthese auf das Tetraketone **1d** zur Synthese der Zielverbindung **3e** (Abb. 43) war ebenso nicht möglich. **1d** wurde mit

Benzamidiniumhydrochlorid in Gegenwart der Base Kaliumcarbonat in Wasser als auch mit Benzamidin in Ethanol mit Natriumethanolat als Base zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen konnte mittels NMR-Spektroskopie keine Umsetzung beobachtet werden und eine Isolation von **3e** aus dem Rohprodukt der Reaktion mittels Kristallisation oder säulenchromatographischer Trennung war nicht möglich.

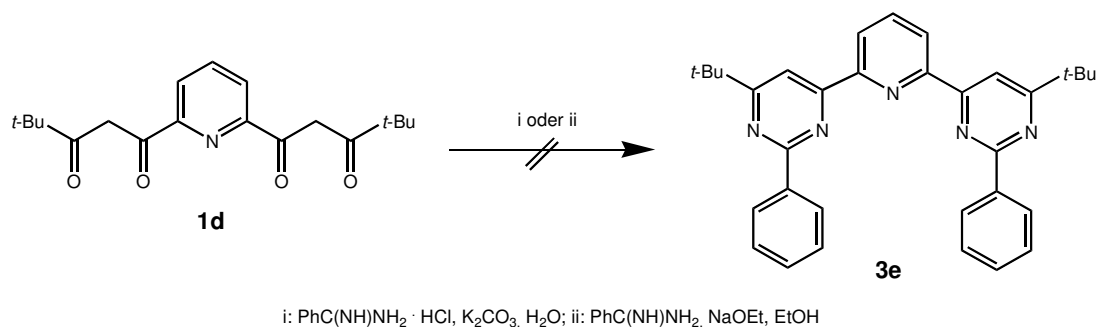


Abb. 43. Versuch zur Synthese von **3e** über Benzamidinderivate.

Die Übertragung der Synthese von Pyrimidinen aus 1,3-Diketonen und *N*-Hydroxy-2-methylbenzamidin auf **1d** zur Synthese der Verbindung **3f** war ebenfalls nicht möglich (Abb. 44). Eine Umsetzung der Edukte konnte bei einer Reaktion in der Schmelze bei 160 – 170 °C in Gegenwart katalytischer Mengen *para*-Toluolsulfonsäure nicht beobachtet werden. Die Anwendung weiterer literaturbekannter Bedingungen<sup>[26]</sup> wie die Reaktion in 2-Propanol in Anwesenheit eines Äquivalentes Trifluoressigsäure führte ebenso nicht zum Produkt **3f** (Abb. 44).

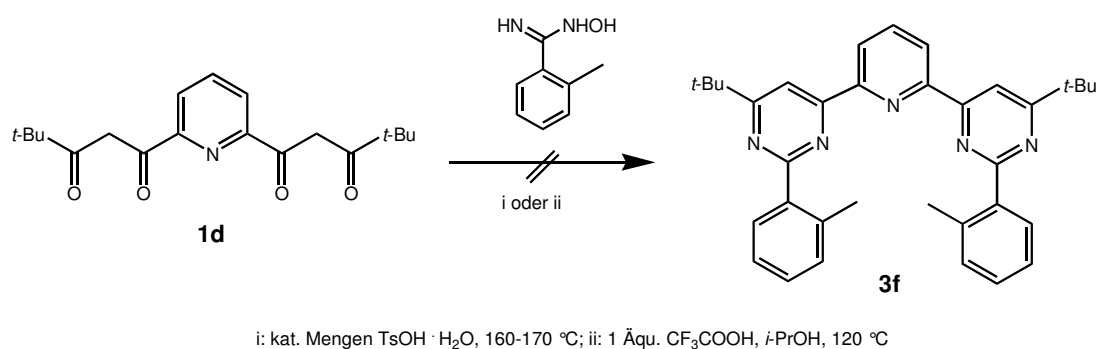


Abb. 44. Versuch zur Synthese substituierter 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine aus *N*-Hydroxy-2-methylbenzamidin.

### 3.3 Funktionalisierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine

Neben der Derivatisierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit Alkyl- und Arylfunktionen in 5-Position der Pyrazolssysteme, bieten die Pyrazolringe in den Positionen N-1 und C-4 weitere Möglichkeiten zur Funktionalisierung des Liganden.

#### 3.3.1 Bromierung

Die Synthese der bromierten Verbindungen **4** ist durch eine direkte Umsetzung der Verbindungen **2** mit Brom in Essigsäure möglich (Abb. 45).<sup>[27]</sup> Die Bromierung verläuft dabei quantitativ und die Produkte können sehr sauber als farblose Feststoffe erhalten werden, da sie im Gegensatz zu den Edukten in Eisessig schlecht löslich sind.

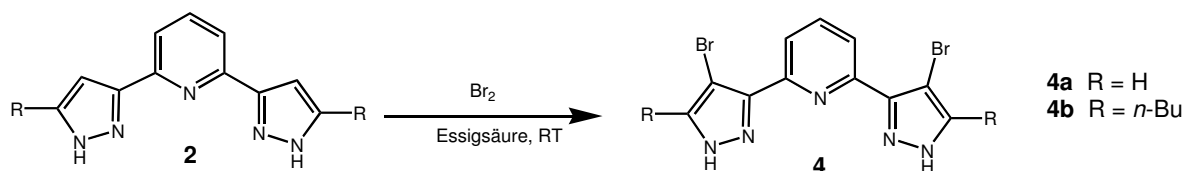


Abb. 45. Synthese bromierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Die IR-Spektren der Verbindungen **4a** und **4b** zeigen Absorptionen für die NH-Funktionen bei 3254 bzw. 3235  $\text{cm}^{-1}$ . Die erfolgreiche Substitution des Wasserstoffatoms in den 4-Positionen der Pyrazolringe kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie leicht über das fehlende Protonensignal nachgewiesen werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **4a** konnte nur von **4b** ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe zeigen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung eine Hochfeldverschiebung und besitzen eine chemische Verschiebung von 91.82 ppm.

### 3.3.2 Nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[21]</sup> wurde das substituierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)-pyridin **2c** mit 1-Fluoro-4-nitrobenzol und 1-Fluoro-2-nitrobenzol in Gegenwart der Base Kaliumcarbonat bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C unter Verwendung des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid umgesetzt (Abb. 46). Die Reaktionsprodukte **5a** und **5b** konnten nach Reinigung durch Säulenchromatographie als orangefarbene Feststoffe in guten Ausbeuten (ca. 60 %) erhalten werden.

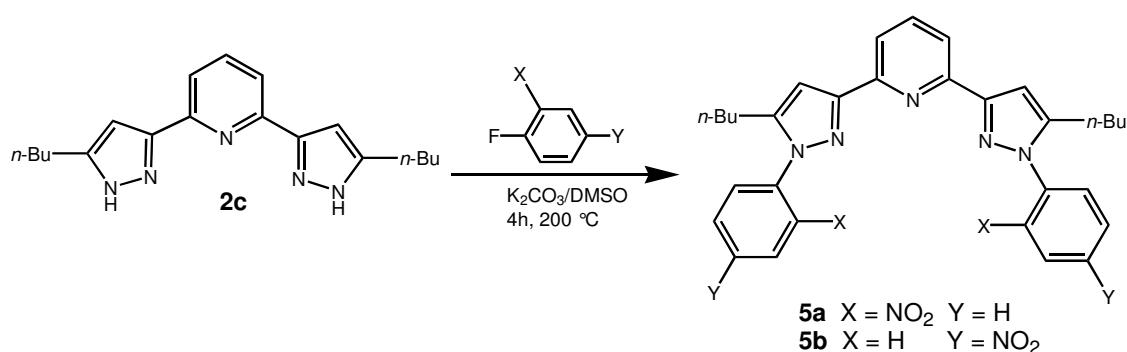


Abb. 46. Syntheschema zur Darstellung der Verbindungen **5a** und **5b**.

Von Verbindung **5a** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **5a** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (Abb. 47). Die Einheitszelle besitzt die folgenden Dimensionen  $a = 9.5267(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.8174(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0455(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.179(10)^\circ$ ,  $\beta = 97.332(10)^\circ$ ,  $\gamma = 98.290(10)^\circ$ . Der Pyridinring und die Pyrazolringe liegen in einer Ebene und sind so angeordnet, dass das Molekül eine gestreckte Konformation einnimmt. Die nachfolgend genannten Faktoren können die Konformation von **5a** im Festkörper stabilisieren. Die Abstände zwischen dem Stickstoffatom des Pyridinringes und den Pyrazolwasserstoffatomen betragen etwa  $2.8 \text{ \AA}$  und damit kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen diesen Atomen. Weiterhin sind die einzelnen Dipolmomente der Heterocyclen in der in Abb. 47 dargestellten Konformation entgegengesetzt ausgerichtet. Die *n*-Butylgruppen der Verbindung weisen eine Fehlordnung auf. Die 2-Nitrophenylgruppen sind mit Torsionswinkeln von  $61^\circ$  bzw.  $69^\circ$  entgegengesetzt aus der Ebene, welche vom Pyridinring und den Pyrazolringen aufgespannt wird, herausgedreht.

Die Verbindung **5a** zeigt im IR-Spektrum charakteristische Banden für die C–H-Valenzschwingungen der Alkylgruppen im Bereich von  $2960 \text{ cm}^{-1}$  und für die Nitrogruppe bei  $1535$  und  $1358 \text{ cm}^{-1}$ . Die NMR-Spektroskopie zeigt die charakteristischen Resonanzen

des Pyrazolprotons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 7.23 ppm und die des Pyrazolkohlenstoffatoms C-4 bei 105.1 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

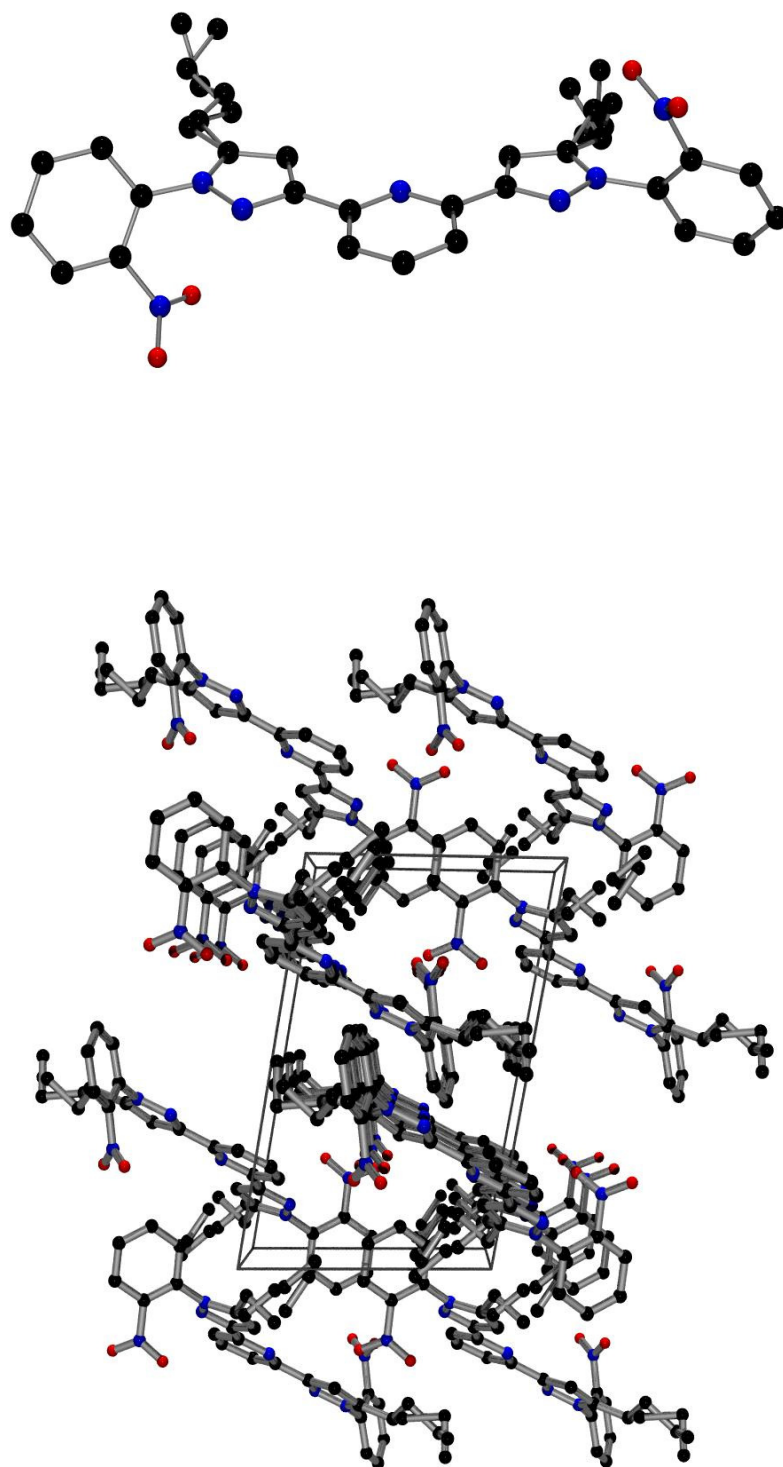


Abb. 47. oben: Molekülstruktur von **5a** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Die Nitroverbindung **5b** zeigt für die Nitrogruppe im IR-Spektrum Banden bei 1520 und 1339  $\text{cm}^{-1}$  und im Bereich von 2950  $\text{cm}^{-1}$  Absorptionen für die C–H-Streckschwingungen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen die Protonen der Pyrazolringe bei 7.21 ppm und das AA'XX'-System der 4-Nitrophenylgruppen bei 7.77 ppm bzw. 8.38 ppm eine Resonanz. Die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 106.8 ppm in Resonanz.

Das 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin **2d** konnte vermutlich aus sterischen Gründen unter den gleichen Bedingungen nicht mit 2-Fluornitrobenzol bzw. 4-Fluornitrobenzol zu den entsprechenden *N*-substituierten Derivaten **5c** und **5d** umgesetzt werden (Abb. 48).

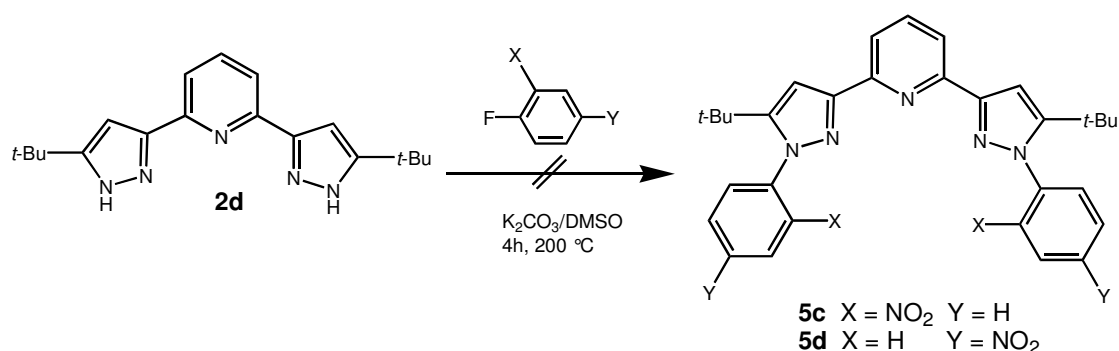


Abb. 48. Versuch der Synthese von **5c** und **5d**.

### 3.3.3 Nucleophile Substitution

Durch Einwirkung einer Base auf Pyrazolheterocyclen kann *in situ* das entsprechende Pyrazolid generiert werden, welches in einer nucleophilen Substitution als Nucleophil fungieren kann.<sup>[28]</sup> Diese Reaktion, angewandt auf **2** (Abb. 49), ermöglicht den Zugang zu einer Vielzahl an substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen, da als Substrate sowohl Alkylhalogenide als auch Carbonsäurehalogenide verwendet werden können.

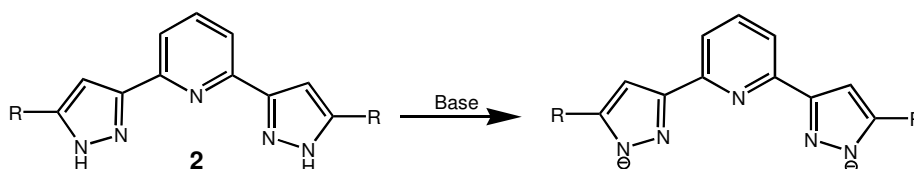


Abb. 49. Deprotonierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Die Funktionalisierung der Pyrazolheterocyclen mit Alkylgruppen in N-1-Position führt zu einer besseren Löslichkeit der Liganden in organischen, speziell in unpolaren



Lösungsmitteln. Die Deprotonierung der Pyrazolringe erfolgte gewöhnlich mit der Base Natriumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran. Die Lösungen der Dipyrazolide sind durch eine hellgelbe Farbe gekennzeichnet und können mit dem Substrat direkt zur Reaktion gebracht werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom entstandenen Natriumhalogenid abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend können die Substitutionsprodukte problemlos durch säulenchromatographische Reinigung isoliert werden.

Die Substitution erfolgt selektiv nur an den Stickstoffatomen N-1 der Pyrazolringe unter Bildung des *out,out*-Isomers.<sup>[23b]</sup> Im Gegensatz zu nucleophilen Substitutionen an 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridinen, wo eine Alkylierung beider Stickstoffatome erfolgen kann, werden die *in,out*- und *in,in*-Isomere nicht gebildet, was mit einer Komplexierung des 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden durch ein Natriumion erklärt werden kann (Abb. 50). Die das Natriumion komplexierenden Stickstoffatome sind sterisch abgeschirmt, somit geschützt und können somit nicht als Nucleophil in der Substitutionsreaktion fungieren.

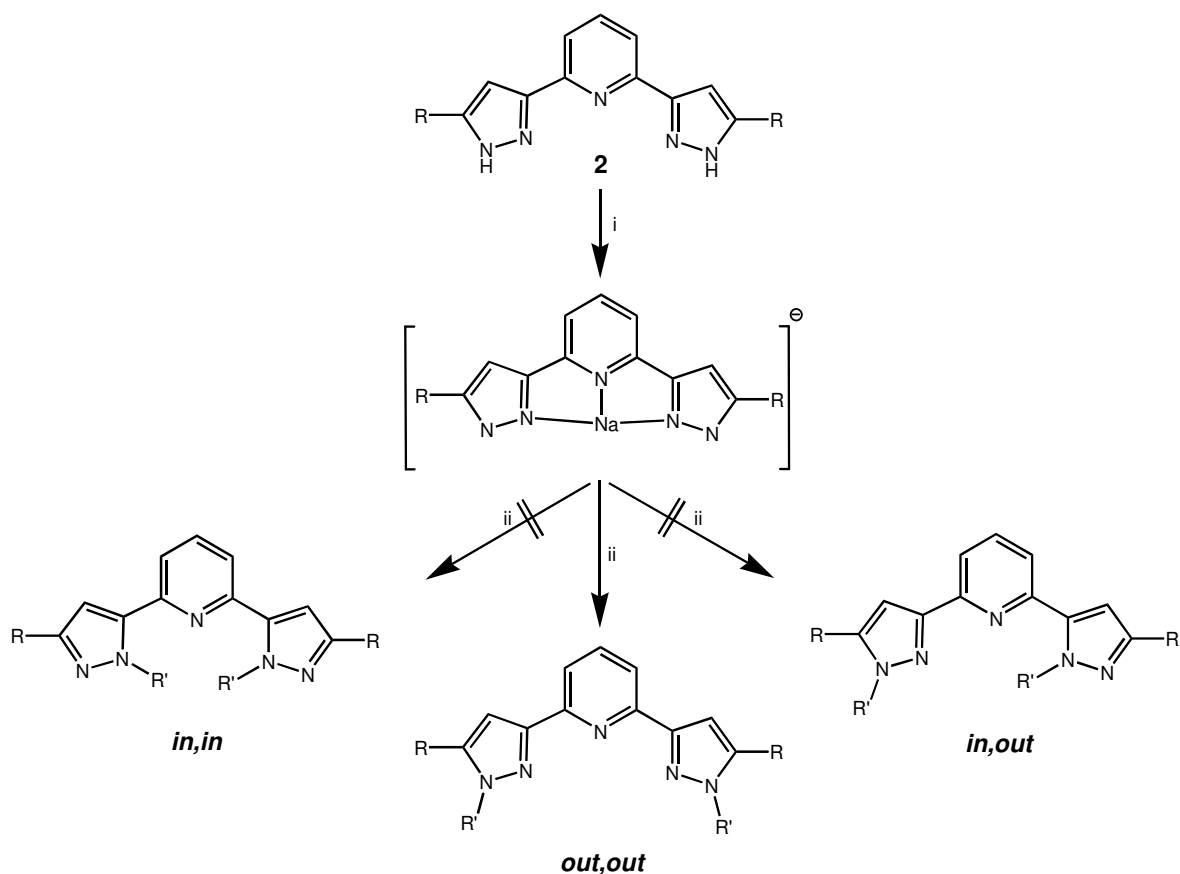


Abb. 50. Selektivität der nucleophilen Substitution bei 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen.

Das 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin **2c** konnte mit verschiedenen Alkylhalogeniden zu den entsprechend alkylierten Verbindungen **6** umgesetzt werden (Abb. 51). Dabei ist es auch möglich, Substituenten einzuführen, welche funktionelle Gruppen tragen und Edukte für Folgereaktionen darstellen (siehe 3.3.3). Tabelle 5 gibt einen Überblick über die dargestellten Alkylierungsprodukte von **2c**.

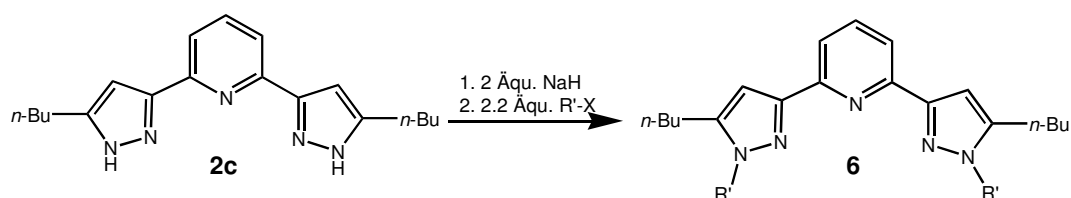


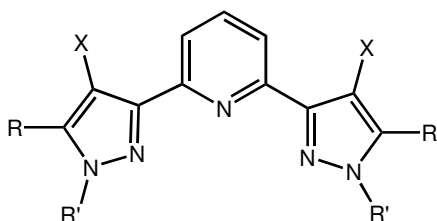
Abb. 51. N-Alkylierung von **2c**.

Tabelle 5. Übersicht über die Alkylierungsprodukte von **2c**.

Verbindung	R'	Verbindung	R'
<b>6a</b>	Allyl	<b>6f</b>	Bz
<b>6b</b>	Et	<b>6g</b>	CH <sub>2</sub> COOMe
<b>6c</b>	<i>n</i> -Bu	<b>6h</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOEt
<b>6d</b>	Me	<b>6i</b>	3-CN-Bz
<b>6e</b>	<i>n</i> -Oct	<b>6j</b>	3-NO <sub>2</sub> -Bz

Die substituierten Verbindungen **2d** und **2e** sowie die bromierte Verbindung **4b** und 2,6-Di(5-octylpyrazol-3-yl)pyridin<sup>[21]</sup> wurde in einer analogen Reaktion zu *N*-substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen umgesetzt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Weitere *N*-alkylierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.



Verbindung	R	X	R'
<b>7a</b>	<i>t</i> -Bu	H	Me
<b>7b</b>	<i>t</i> -Bu	H	Allyl
<b>8</b>	<i>n</i> -Bu	Br	Bz
<b>9a</b>	Ph	H	Me
<b>9b</b>	Ph	H	Allyl
<b>10</b>	<i>n</i> -Oct	H	<i>n</i> -Oct

Die Methylierung der Pyrazolringe in den Verbindungen **2c-e** ist durch Umsetzung des entsprechenden Dipyrazolids, welches leicht durch Deprotonierung der Edukte mit Natriumhydrid zugänglich ist, mit Methyljodid möglich. Die Methylierungsprodukte sind durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Ethylacetat leicht aus dem Rohprodukt der Reaktion zu isolieren und zu reinigen.

Die Methylgruppen der Verbindungen **6d** und **7a** treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 3.87 bzw. 4.04 ppm in Resonanz. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen betragen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum 36.41 ppm für die Verbindung **6d** bzw. 39.87 ppm für **7a**. Bei chemischen Verschiebungen von 6.84 ppm und 6.84 ppm treten die Protonen der Pyrazolringe der Verbindungen **6d** und **7a** in Resonanz. Die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe zeigen eine chemische Verschiebung von 103.02 ppm (**7a**) bzw. 103.28 ppm (**6d**).

Von dem Methylierungsprodukt **9a** konnten farblose Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abb. 52). Die Verbindung kristallisiert als Prismen in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pbcn. Die Elementarzelle besitzt folgende Zelldimensionen:  $a = 6.645(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.168(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.124(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Die Pyrazolringe und der Pyridinring sind wiederum entgegengesetzt ausgerichtet. Als stabilisierende Faktoren für die Festkörperkonformation können wie bereits beschrieben Wasserstoffbrückenbindungen und die entgegengesetzte Ausrichtung der einzelnen Heterocyclendipolmomente wirken. Die Phenylsubstituenten sind aus der durch den

Pyridinring und den Pyrazolringen aufgespannten Ebene gleichsinnig herausgedreht. Der Betrag des Torsionswinkels ist  $59^\circ$ .

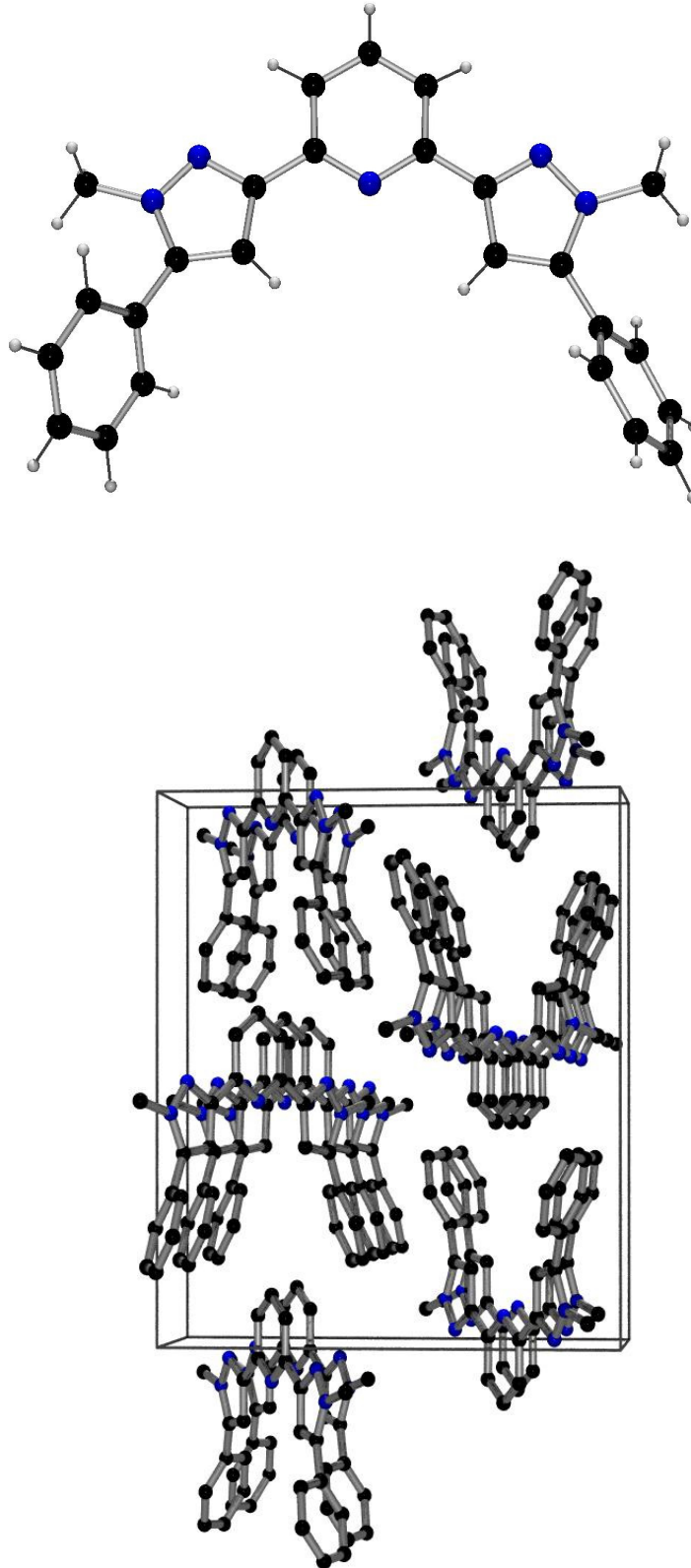
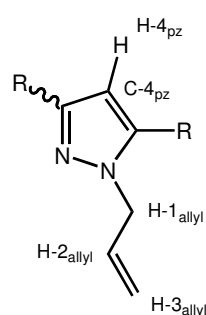


Abb. 52. oben: Molekülstruktur von **9a** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Die Methylgruppe in N–1-Position der Pyrazolringe tritt im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 3.98 ppm bzw. 37.9 ppm in Resonanz. Die chemische Verschiebung für das Pyrazolproton beträgt 7.13 ppm und für den Pyrazolkohlenstoff C–4 105.3 ppm. Die Einführung der Allylgruppe in N–1-Position der Pyrazolringe durch Umsetzungen mit Allylbromid liefert die Verbindungen **6a**, **7b** und **9b** als farblose Feststoffe. Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Eine Isolierung der Produkte erfolgte durch Säulenchromatographie.

Tabelle 7. Ausgewählte chemische Verschiebungen der Verbindungen **6a**, **7b** und **9b**.



Verbindung	Chemische Verschiebung in ppm				
	H-4 <sub>pz</sub>	C-4 <sub>pz</sub>	H-1 <sub>allyl</sub>	H-2 <sub>allyl</sub>	H-3 <sub>allyl</sub>
<b>6a</b>	6.83	103.5	4.73	5.98	4.98 ( <i>trans</i> ) 5.16 ( <i>cis</i> )
<b>7b</b>	6.83	103.9	4.94	6.10	5.04 ( <i>trans</i> ) 5.34 ( <i>cis</i> )
<b>9b</b>	7.13	105.7	4.83	6.07	5.05 ( <i>trans</i> ) 5.22 ( <i>cis</i> )

Als weiteres Substrat zur Funktionalisierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine über nucleophile Substitution dienen substituierte Benzylhalogenide (Abb. 53). Die Umsetzungen zwischen den substituierten Benzylhalogeniden und den deprotonierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen verlaufen rasch, schon nach kurzer Zeit ist das Ausfallen des Natriumhalogenids aus der Reaktionsmischung zu beobachten. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Reaktionsansatz stets unter Rückfluss erhitzt. Die Isolation der Produkte erfolgte durch Säulenchromatographie.

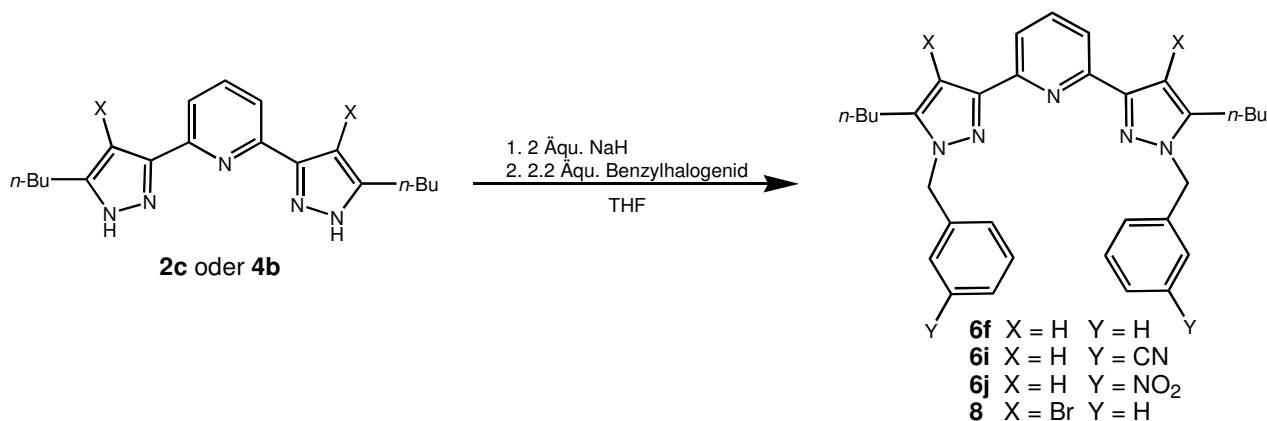


Abb. 53. Syntheschema zur Darstellung benzylsubstituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Die Verbindungen **6f** und **8** wurden durch Substitutionsreaktion zwischen Benzylbromid und dem entsprechenden Dipyrazolid dargestellt. **6f** konnte mittels Säulenchromatographie als farbloses, langsam kristallisierendes Öl aus dem Rohprodukt der Reaktion isoliert werden. Die chemischen Verschiebungen der Pyrazol- und Benzylprotonen betragen 6.94 ppm bzw. 5.41 ppm, jene des benzylichen Kohlenstoffatoms und des Kohlenstoffatoms C-4 des Pyrazolrings werden bei 53.23 bzw. 103.85 ppm beobachtet.

Die bromierte Verbindung **8** wurde analog zur Verbindung **6d** dargestellt und als farbloses Öl aus dem Rohprodukt durch Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid unter Verwendung des Laufmittels *n*-Hexan/Ethylacetat (4 : 1, v/v) isoliert. Das Kohlenstoffatom C-4 der Pyrazolssysteme ist durch eine chemische Verschiebung von 93.34 ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gekennzeichnet. Die benzylichen Protonen und die benzylichen Kohlenstoffatome des Substituenten treten bei chemischen Verschiebungen von 5.43 bzw. 54.60 ppm in Resonanz.

Die Edukte für die Synthese von **6i** sind 3-Cyanobenzylbromid, das aus 3-Cyanotoluol mittels radikalischer Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid hergestellt wurde, und 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin **2c**. Die Substitutionsreaktion erfolgte schon bei Raumtemperatur. Der Reaktionsansatz wurde deshalb 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend weitere vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit dem Laufmittel *n*-Hexan/Ethylacetat (1 : 4, v/v) über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff isoliert. Die Analyse der Verbindung **6i** mittels Kernmagnetresonanzspektroskopie zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die chemischen Verschiebungen von 6.93 ppm für die Protonen an den Pyrazolringen und 5.39 ppm für die benzylichen Protonen des Substituenten. Das benzyliche Kohlenstoffatom des Substituenten tritt bei 52.36 ppm in Resonanz. Die Cyanofunktion der Verbindung **6i** zeigt sich durch eine intensive Bande bei 2228 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum.

Die Verbindung **6j** wurde aus 3-Nitrobenzylchlorid und dem 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin (**2c**) synthetisiert. Nach Zugabe dieses Benzylchlorides zum Reaktionsansatz färbte sich die Lösung dunkelbraun und Natriumchlorid fiel nach kurzem Erhitzen aus der Reaktionsmischung aus. Die Isolierung des Produktes aus dem Rohprodukt erfolgte über Säulenchromatographie. Zunächst wurde überschüssiges 3-Nitrobenzylchlorid aus dem Rohprodukt mit Dichlormethan eluiert und anschließend das Produkt mit dem Laufmittel Ethylacetat isoliert. Das reine Produkt ist als hellgelber Feststoff nach Entfernen des Lösungsmittels isolierbar. Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **6j** zeigt die Resonanzen der benzylichen Protonen bei 5.46 ppm und die der Protonen am Pyrazolring bei 6.96 ppm. Im

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten die benzyllischen Kohlenstoffatome bei 52.36 ppm und die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe bei 104.46 ppm in Resonanz. Im IR-Spektrum der Verbindung **6j** sind bei 1531 und 1349  $\text{cm}^{-1}$  die intensiven charakteristischen Banden für die Nitrogruppe zu beobachten.

Die Verbindungen **6g** und **6h** (Abb. 54) tragen Substituenten mit Esterfunktionen. Zur Synthese wurde das entsprechende Dipyrazolid mit den Substraten Bromessigsäuremethylester bzw. 6-Bromhexansäureethylester zur Reaktion gebracht.

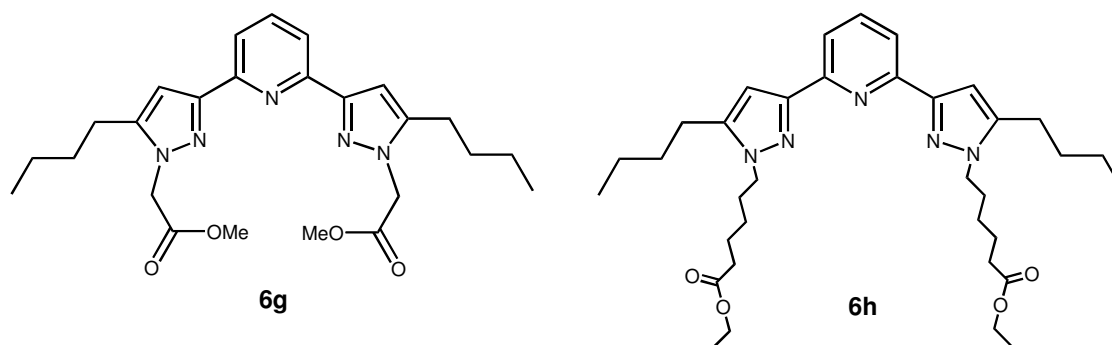


Abb. 54. Esterfunktionalisierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

**6g** konnte in einer Ausbeute von 73 % aus dem Rohprodukt der Reaktion durch Säulenchromatographie über Kieselgel und unter Verwendung des Laufmittels Ethylacetat als farbloses, langsam zu einem wachsartigen Feststoff kristallisierendes Öl abgetrennt werden, nachdem überschüssiger Bromessigsäuremethylester im Vakuum entfernt worden war. **6g** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen für die Protonen der Pyrazolringe bei 6.83 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für das Kohlenstoffatom C-4 der Pyrazolssysteme Verschiebungen bei 103.83 ppm. Die Methylengruppe des eingeführten Substituenten ist anhand der chemischen Verschiebungen von 4.90 bzw. 50.80 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR- bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Die an der Esterfunktion gebundene Methylgruppe zeigt charakteristische chemische Verschiebungen von 3.72 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bzw. 52.59 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Carbonylfunktionen der Esterfunktionen sind im IR-Spektrum durch ihre intensiven Banden bei 1742  $\text{cm}^{-1}$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch eine chemische Verschiebung von 168.37 ppm charakterisiert.

Die Substitutionsreaktion zur Einführung des langkettigen esterfunktionalisierten Substituenten in Verbindung **6h** lieferte das Substitutionsprodukt in Ausbeuten von 77 % als hellgelbes Öl. Die Isolierung und Reinigung des Produktes erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Tetrahydrofuran. Die chemische

Verschiebung der Pyrazolprotonen beträgt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 6.78 ppm. Das Kohlenstoffatom C-4 der Pyrazolringe ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch eine chemische Verschiebung von 103.33 ppm gekennzeichnet. Die zum Teil überlagerten Signale der Methylengruppen der Substituenten konnten mittels  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektroskopie teilweise zugeordnet werden.

Die 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinstammverbindungen **2c** und 2,6-Di(5-octylpyrazol-3-yl)pyridin<sup>[21]</sup> konnten mittels nucleophiler Substitutionsreaktion mit diversen Alkylhalogeniden in 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine umgewandelt werden, die z. T. lange Alkylgruppen tragen. Diese Alkylgruppen führen zu einer Erhöhung der Löslichkeit der Liganden in organischen, vor allen unpolaren Lösungsmitteln.

Die ethylsubstituierte Verbindung **6b** wurde in einer Ausbeute von 43 % als hellgelber Feststoff aus dem Rohprodukt der Reaktion durch Säulenchromatographie isoliert. Ihre säulenchromatographische Reinigung wurde über Kieselgel mit dem Laufmittel Diethylether durchgeführt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Ethylgruppe bei 1.45 ppm bzw. 4.15 ppm. Die Protonen der Pyrazolringe treten bei 6.79 ppm in Resonanz. Die Einführung der Ethylgruppe wird auch durch das IR-Spektrum belegt, welches die Valenzschwingungen der Alkylgruppen als eine der stärksten Banden im Bereich von  $2930\text{ cm}^{-1}$  zeigt.

Verbindung **6c** wurde als braunes, langsam kristallisierendes Öl durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Ethylacetat in einer Ausbeute von 64 % aus dem Rohprodukt isoliert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist je einen Signalsatz für die Butylgruppen vorhanden, wobei die Methyleneinheiten der Butylgruppen an den Pyrazol-ringen eine charakteristische Verschiebung zu tieferem Feld von 4.06 ppm aufweisen. Die Protonen der Pyrazolringe treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 6.77 ppm in Resonanz, die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 102.77 ppm.

Die Einführung der *n*-Octylgruppe in Verbindung **6e** erfolgte durch eine Umsetzung der entsprechenden Stammverbindung mit *n*-Octyliodid. Zur Isolierung des Produktes war eine doppelte säulenchromatographische Reinigung zur Entfernung von überschüssigem *n*-Octyliodid notwendig. Diese Reinigungen wurden über Kieselgel mit den Laufmitteln Tetrahydrofuran und Chloroform vorgenommen. Nach Säulenchromatographie wurde die Zielverbindung **6e** in einer Ausbeute von 16 % erhalten. Die Methylengruppen der *n*-Octylgruppen, welche direkt an den Stickstoffatomen der Pyrazolringe gebunden sind, zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 4.03 ppm. Die Protonen der Pyrazolringe besitzen die chemische Verschiebung von 6.77 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, während die Pyrazolkohlenstoffatome C-4 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 103.01 ppm in



Resonanz treten. Verbindung **10** wurde analog zu **6e** synthetisiert und aus dem Rohprodukt mit einer Ausbeute von 36 % als braunes Öl isoliert. Die an den Stickstoffatomen der Pyrazolgruppen gebundenen Methylengruppen sind durch ihre chemische Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4.03 ppm charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Pyrazolringe betragen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 6.77 ppm und die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolsysteme treten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 103.05 ppm in Resonanz.

### 3.3.4 Reaktionen an substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen

#### 3.3.4.1 Reduktion von Nitrogruppen

Die Nitrofunktionen der Verbindung **6j** konnten unter Verwendung der vom *Blum und Sasson*<sup>[29]</sup> und *Ehrenkauf*<sup>[30]</sup> beschriebenen Methode mit wasserfreiem Ammoniumformiat als Reduktionsmittel und Palladium, geträgert auf Aktivkohle, unter milden Bedingungen einfach und in guten Ausbeuten zum Amin reduziert werden (Abb. 55). Das Produkt konnte nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie über Kieselgel und dem Laufmittel Aceton als hellgelber Feststoff in Ausbeuten von 80 % erhalten werden.

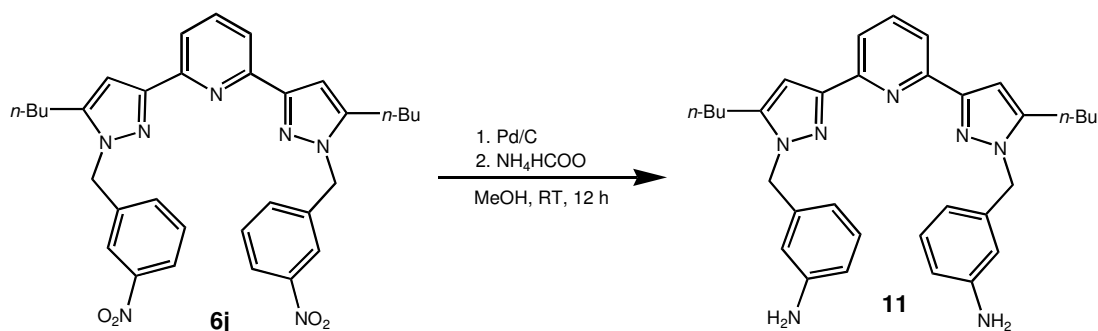


Abb. 55. Reduktion der Nitroverbindung **6j**.

Die Zielverbindung **11** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 6.36 ppm für die Protonen der Pyrazolsysteme, während die benzylichen Protonen des Substituenten eine Resonanz bei 5.29 ppm aufweisen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolsysteme bei chemischen Verschiebungen von 104.04 ppm in Resonanz, die benzylichen Kohlenstoffatome des 3-Aminobenzylsubstituenten erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 53.03 ppm. Die Anwesenheit der Aminofunktionen

kann im IR-Spektrum durch intensive Banden bei 3336 und 3215  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, weiterhin fehlen die typischen IR-Absorptionen der Nitrogruppe des Eduktes.

### 3.3.4.2 Verseifung von Cyanogruppen

Die Verseifung der Nitrilgruppe wurde in Triethylenglykol bei 280°C durchgeführt und lieferte die Carbonsäure **12** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 95 % (Abb. 56). Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wurde eine Reaktionsdauer von 48 Stunden gewählt.

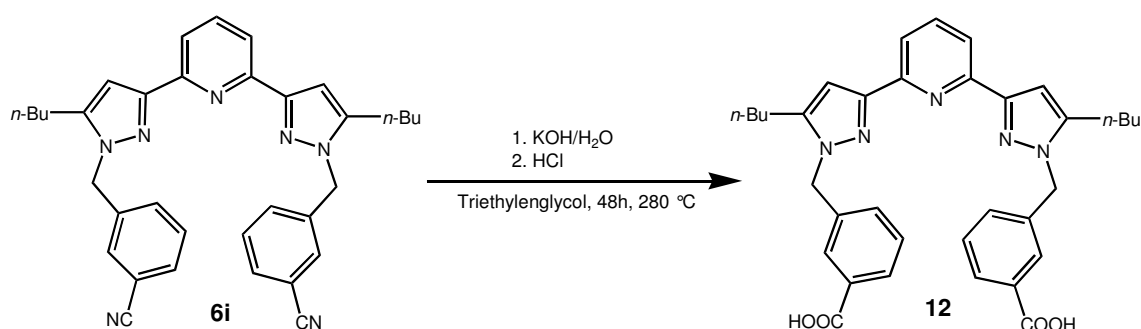


Abb. 56. Verseifung der Nitrilverbindung **6i**.

Die Verbindung **12** ist durch die folgenden spektroskopischen Daten charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum betragen die chemischen Verschiebungen der Protonen der Pyrazolringe 6.85 ppm, jene der benzylicischen Protonen 5.50 ppm. Die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolsysteme zeigen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von 103.47 ppm und die benzylicischen Kohlenstoffatome von 51.82 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum besitzen die Carbonylkohlenstoffatome chemische Verschiebungen von 166.83 ppm. Der Erfolg der Verseifung wird sowohl durch die fehlende Bande der Cyanofunktion im IR-Spektrum als auch durch eine zusätzliche, neue intensive Bande bei 1705  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Carbonylfunktionen der Carboxygruppe zugeordnet werden kann, belegt.

### 3.3.4.3 Verseifung von Esterfunktionen

Die Verseifung der Esterfunktion in Verbindung **6g** konnte durch die Behandlung des Eduktes mit siedender Natronlauge erreicht werden (Abb. 57).

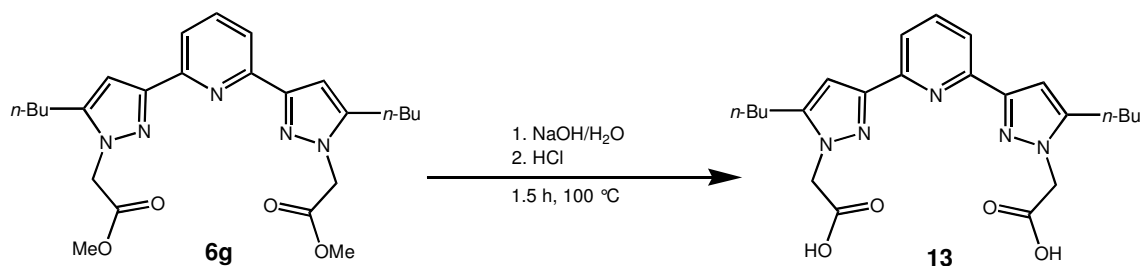


Abb. 57. Synthese der Carbonsäure **13** durch Verseifung des Esters **6g**.

Die Carbonsäure **13** konnte nach Ansäuern des Reaktionsansatzes als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 27 % isoliert werden. Das Produkt ist im Gegensatz zum Edukt in CDCl<sub>3</sub> schlecht löslich. Der Erfolg der Verseifung kann durch das fehlende Signal der Methylgruppe der Esterfunktion im <sup>1</sup>H-NMR- sowie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum belegt werden. Die chemischen Verschiebungen der Methylengruppe des in N-1-Position der Pyrazolringe gebundenen Substituenten weisen im Vergleich zu **6g** eine Tieffeldverschiebung sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf. Die chemischen Verschiebungen betragen 4.99 bzw. 50.86 ppm. Die Protonen der Pyrazolringe zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 6.79 ppm, die Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolsysteme weisen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eine Verschiebung von 103.54 ppm auf. Weiterhin ist die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu tieferem Feld (169.41 ppm) verschoben. Als intensive Banden der Carbonylfunktionen werden im IR-Spektrum Absorptionen bei 1720 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

Die Übertragung dieser Reaktionsbedingung auf die Verseifung von **6h** (Abb. 58) war nur bedingt möglich. So konnte auch bei der Wahl längerer Reaktionszeiten (4h) nur eine unvollständige Verseifung des Diesters **6h** erzielt werden. Die Wahl drastischerer Reaktionsbedingungen, wie die Verseifung in Triethylglykol bei Temperaturen von 140 °C, führte ebenfalls zu unvollständiger Reaktion. Des Weiteren war eine Abtrennung des Reaktionsprodukts **14** durch Kristallisation und Extraktion nicht zu erreichen.

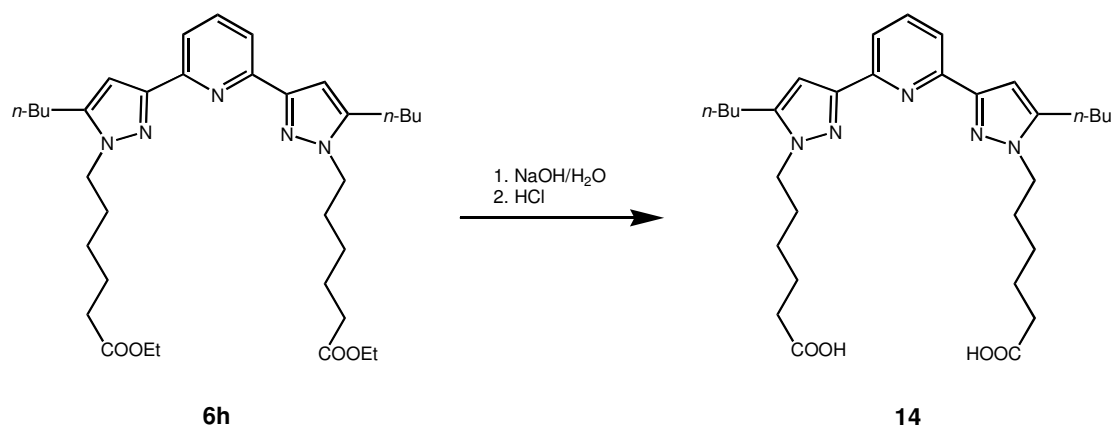


Abb. 58. Verseifung des Esters **6h**.

Die Verseifung des Esters konnte anhand <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Bildung der Carbonsäure **14** konnte durch die charakteristischen Resonanzen der Carboxylwasserstoffatome im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 9.6 ppm in Form eines breiten Singuletts nachgewiesen werden.

### 3.4 Synthese von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen mit substraterkennenden Gruppen

#### 3.4.1 Molekulare Erkennung und Enzymmimetika

Enzyme sind für den Stoffwechsel eines jeden Lebewesens unentbehrlich. Als Biokatalysatoren setzen sie die Aktivierungsenergie von Stoffwechselreaktionen herab und beschleunigen und steuern so die Reaktionsgeschwindigkeiten in Stoffwechselprozessen. Die große Vielfalt der in einer Zelle ablaufenden Stoffwechselreaktionen erfordert reaktions- und substratspezifische Enzyme. Je nach katalysiertem Reaktionstyp werden 6 Enzymgruppen<sup>[31]</sup> unterschieden:

- Oxidoreduktasen (Übertragung von Wasserstoff und Elektronen),
- Transferasen (Katalyse von Gruppenübertragungen),
- Hydrolasen (hydrolytische Spaltung chemischer Bindungen),
- Lyasen (Eliminierungen),
- Isomerasen (Katalyse intermolekularer Umlagerungen),
- Ligasen (Kondensation zweier Moleküle unter Verbrauch von ATP).

Enzyme können sich aus verschiedenen funktionellen Einheiten zusammensetzen.<sup>[31]</sup> So können Enzyme reine Proteine sein, es besteht aber auch die Möglichkeit, dass neben dem Proteinbaustein eine niedermolekulare, z. T. Metallionen enthaltende Einheit fest am Proteinanteil gebunden (prosthetische Gruppe) bzw. reversibel dissoziierbar ist (Coenzym). Die Spezifität wird durch die wohldefinierte dreidimensionale Struktur des Enzyms mit Bindungsstellen (aktives Zentrum) für die umzusetzenden Substanzen (Substrate) erreicht. Die selektive Bindung des Substrates an ein Enzym unter Ausbildung eines Enzym-Substrat-Komplexes wird durch das bildliche Modell des Schlüssel-Schloss-Prinzips beschrieben.

Die gezielte Modellierung und Konstruktion von Enzymmimetika ist ein Forschungsgebiet in der Bio(an)organischen Chemie. Damit verbunden ist das Ziel, das Anwendungsgebiet katalytischer Verfahren zu erweitern und Wechselwirkungsprinzipien in Enzymen sowie biologischen Transportmechanismen besser zu verstehen zu können. Eine Vielzahl von organischen Molekülen, welche eine Wechselwirkung mit organischen Substraten ermöglichen, sind literaturbekannt und Forschungsgebiet der Wirt-Gast-Chemie.

Mögliche Funktionsweisen<sup>[32a]</sup> katalytisch aktiver Wirt-Gast-Komplexe sind in Abb. 59 zusammengefasst. Die Aktivierung eines reaktionsträgen Substrates kann durch Komplexierung an ein geeignetes Wirtmolekül erfolgen (A). Die Anbindung von Reaktanden an einen Wirt ermöglicht z. T. andere Reaktionen, als sie für die freien Substrate typisch sind (B).<sup>[32b]</sup> Die Ursache für die Beeinflussung chemischer Reaktionen auf diesem Weg ist mit der Stabilisierung ungünstiger Zwischenstufen und Übergangszustände zu begründen. Die Reaktivität einer an einem Wirt angebrachten funktionellen Gruppe zu beeinflussen, ist ebenso durch die Koordination eines Gastes möglich (C). Diese Selbstaktivierung der funktionellen Gruppe des Gastmoleküls kann auf die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der zu aktivierenden Funktionalität zurückgeführt werden (s. 3.5.1).

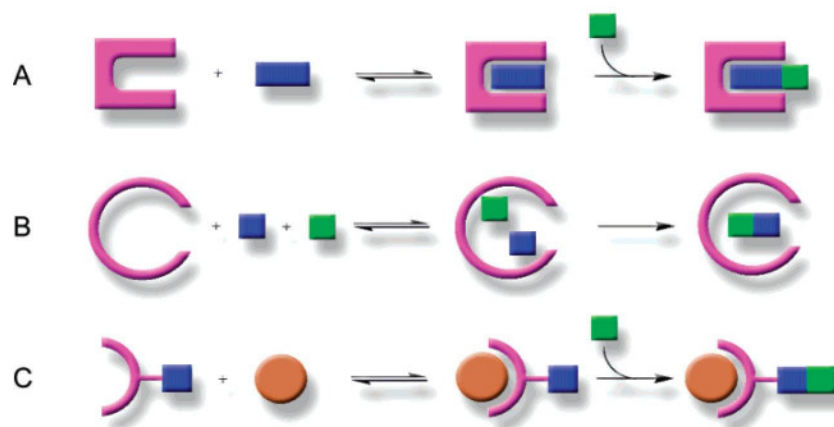


Abb. 59. Funktionsprinzipien katalytisch aktiver Wirt-Gast-Komplexe.<sup>[32]</sup>

Ein wichtiges Konstruktionsprinzip für Wirtssysteme ist der Aufbau konkaver Moleküle, die Taschen und Nischen mit konvergierenden, d. h. aufeinander zugerichteten funktionellen Gruppen enthalten und somit geeignete kleine organische Moleküle komplexieren, d. h. erkennen können. Die Bindung konvexer organischer Moleküle beruht auf der Nutzung zwischenmolekularer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen.

Zur Komplexierung kleiner biologischer Substrate, z. B. Aminosäuren, heterocyclischer Amine und Diketopiperazine, sind z. B. die in Abb. 60 dargestellten Dicarbonsäurederivate befähigt.<sup>[33]</sup>

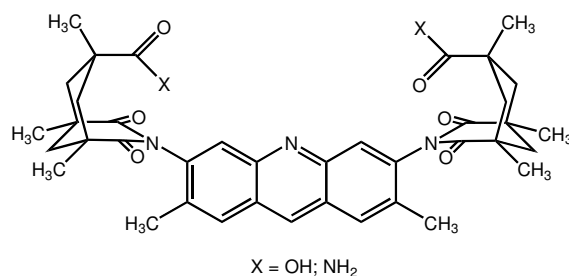


Abb. 60. Nischenverbindung mit einem Acridin-Rückgrat.

Im Falle des Komplexes bestehend aus Dicarbonsäure und Pyrazin kann die Bindung des Diamines über eine Hochfeldverschiebung der Protonensignale H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub> (Abb. 61 – links) nachgewiesen werden.<sup>[33c, 33d]</sup> Das Diketopiperazin *cyclo*-Gly-Leu bindet über vier Wasserstoffbrückenbindungen in die Nische des Dicarbonsäurediamids (Abb. 61 – rechts).

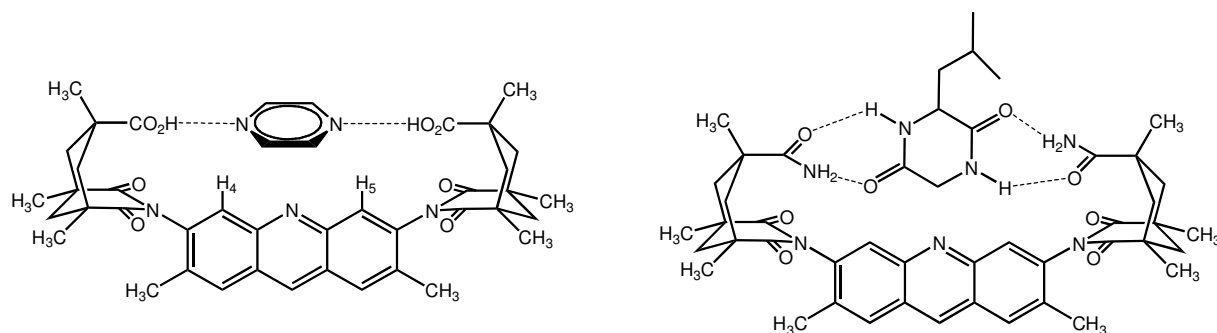


Abb. 61. Komplexierung von Pyrazin (links) und *cyclo*-Gly-Leu (rechts) in ein nischenförmiges Wirtmolekül.<sup>[33c, 33d]</sup>

Derartige Nischenmoleküle können auch katalytische Eigenschaften besitzen.<sup>[33a, 33b, 33e]</sup> So dissoziiert 2,5-Dihydroxydioxan unter Zugabe von weniger als 0.5 mol% der Dicarbonsäure innerhalb weniger Minuten zum Monomeren 2-Hydroxyacetaldehyd. Die Halbwertszeit dieser Reaktion in CDCl<sub>3</sub> ohne Katalysator beträgt etwa drei Tage. Während der Dissoziation wird der in Abb. 62 gezeigte Komplex durchlaufen. Eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie in diesem Komplex wird durch die Ausbildung einer zwitterionischen Struktur durch intermolekulare Protonenübertragung erklärt. Die dabei entstehenden und nebeneinander existierenden, sauren und basischen Zentren katalysieren die Dissoziationsreaktion.

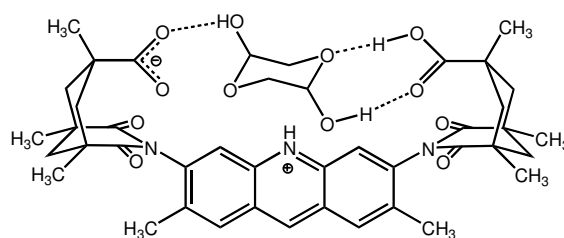


Abb. 62. Beschleunigung der Dissoziation von 2,5-Dihydroxydioxan durch Komplexierung in der Nischenverbindung.

Durch gezielte Syntheseplanung können Makrozyklen erhalten werden, die ein Bindungsmotiv für bestimmte Substanzklassen enthalten. Der in Abb. 63 gezeigte Makrozyklus enthält als substratbindendes Motiv zwei sich gegenüberstehende 2-Aminopyridin-Fragmente sowie ein auf dem Naphthylsystem basierendes Rückgrat zur Stabilisierung des Hohlräumens. Dieses Molekül ist zur Komplexierung von Dicarbonsäuren, z. B. 2,2-Diethylmalonsäure geeignet.<sup>[34]</sup>

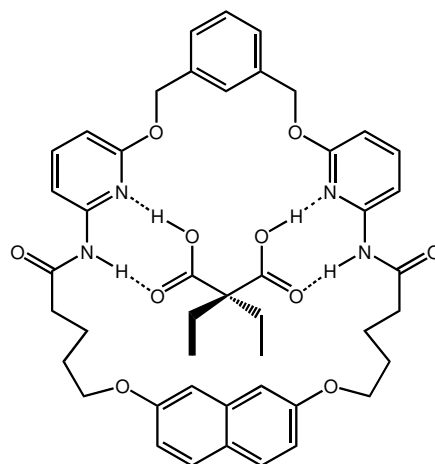


Abb. 63. Makrocyclische Nischenverbindung mit koordinierter Dimethylmalonsäure.<sup>[34]</sup>

Eine wohldefinierte Nischenverbindung liefert die Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit 2-Amino-6-methylpyridin (Abb. 64).<sup>[34]</sup> Das Diamid, welches auf diesem Weg in einer Ausbeute von 75 % zugänglich ist, zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, Dicarbonsäuren zu komplexieren. Berechnungen zeigten, dass der Abstand der Amidgruppen etwa 6.0 Å und die Distanz der Pyridin-Stickstoffatome circa 10.7 Å beträgt und deshalb Pentan- und Hexandicarbonsäuren am besten komplexiert werden sollten. Diese Vermutung konnte experimentell bestätigt werden. Die gewünschte 1 : 1-Stöchiometrie konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch eine Tieffeldverschiebung der NH-Resonanzen um 2.6 ppm nachgewiesen werden. Die Positionen der Methylenprotonen der Dicarbonsäure innerhalb



dieser Nische wurden durch NOE-Experimente abgesichert. Die Festkörperstruktur konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden und stimmt mit der vorgeschlagenen Struktur in Lösung überein. Die Dicarbonsäure bindet über vier Wasserstoffbrückenbindungen an das Diamid, wobei für die Bindung Amid-N–O eine Länge von 2.9 Å und für die Bindung Pyridin-N–O eine Länge von 2.7 Å ermittelt werden konnte.

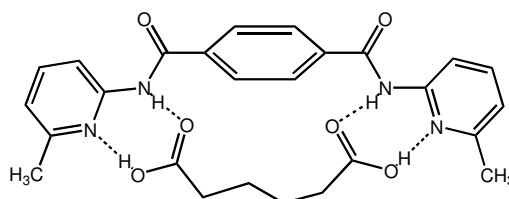


Abb. 64. Komplexierung von Hexandicarbonsäure in einer Nischenverbindung.<sup>[34]</sup>

Sind die geometrischen Parameter eines Wirt-Gast-Komplexes optimal abgestimmt, ist die Anwendung solcher Komplexe in der organischen Templatsynthese möglich.<sup>[35]</sup> Das in Abb. 65 dargestellte Biphenylsystem enthält als substraterkennende Gruppen zwei Amino-oxypyridyl-Gruppen. Jede dieser Gruppen ermöglicht die Erkennung und Bindung substituierter 1,8-Naphthyridine (Abb. 64 - oben). Die in 7-Position der Naphthyridine angebondenen Amino- bzw. Brommethylgruppen sind durch die Bindung an das Templatmotiv in räumlicher Nähe, wodurch die Aminogruppe nucleophil die Brommethylgruppe angreifen kann und unter Dehalobromierung das substituierte Bis[2-[1,8-naphthyridinyl]methyl]amin als Kopplungsprodukt gebildet werden kann (Abb. 65 – unten). Das Kopplungsprodukt konnte nach Dissoziation vom Templatmotiv isoliert und mittels <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrometrie charakterisiert werden.<sup>[35]</sup>

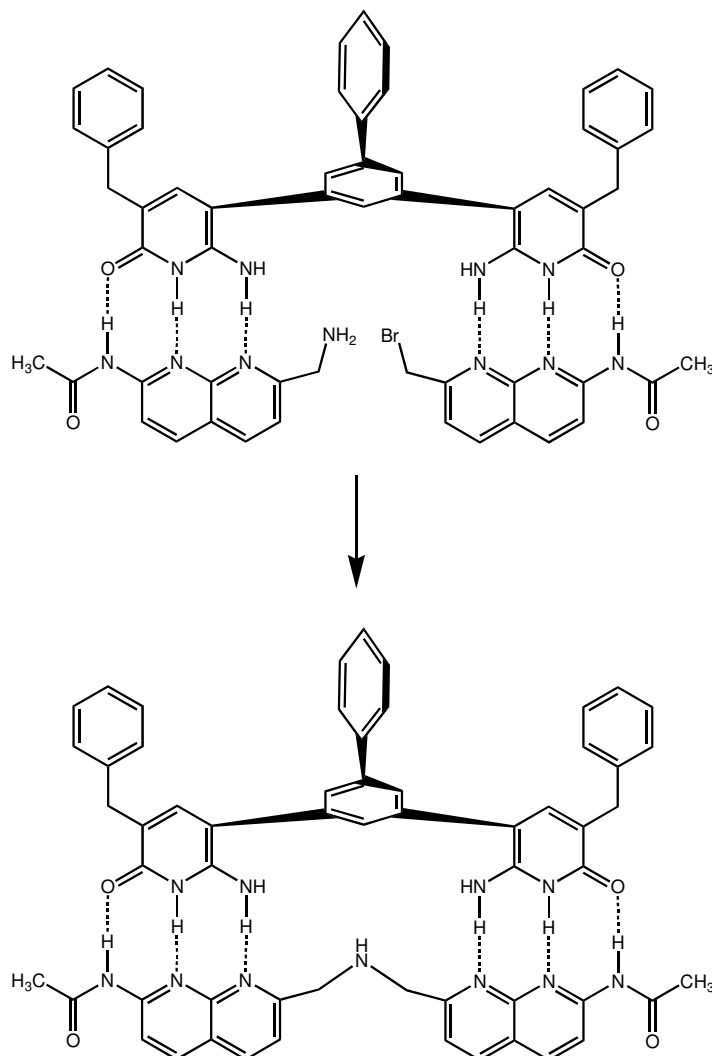


Abb. 65. Templatsynthese: Kupplung zweier Naphthyridinderivate.<sup>[35]</sup>

*Mazik et al.* untersuchten die Erkennung von Kohlenhydraten durch künstliche, acyclische Rezeptoren mit Pyridinamid- (**A**) und Pyrimidinamidmotiven (**B**) (Abb. 66).<sup>[36]</sup> Die Struktur des Rezeptors lässt eine Wechselwirkung mit dem Gastmolekül über Wasserstoffbrückenbindungen zu. Außerdem wird eine Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Bindungen zur Bildung einer Stapelstruktur ermöglicht. Die Untersuchungen des Erkennungsvermögens der Gastmoleküle wurden im aprotischen Lösungsmittel Chloroform unter Verwendung der octylsubstituierten Glucopyranoside **C** und **D** (Abb. 66) durchgeführt. Die Komplexierung der Rezeptoren **A** und **B** konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht und belegt werden. Amidprotonensignale des Rezeptors werden zu tiefem Feld ( $\Delta\delta = 0.7$  ppm), Arensignale des Wirtmoleküls zu hohem Feld verschoben.

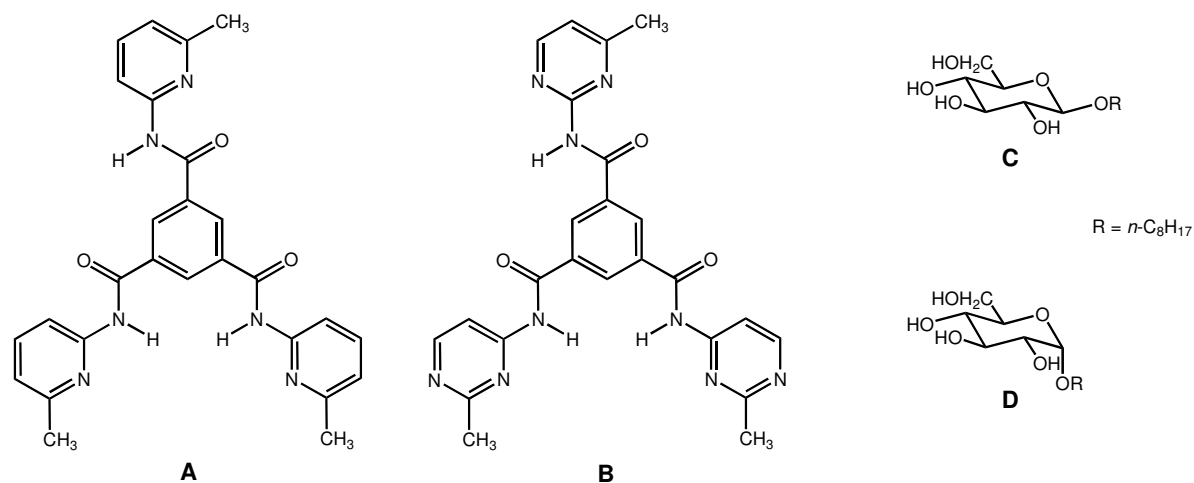


Abb. 66. Rezeptoren mit Pyridinamid- bzw. Pyrimidinamidmotiven zur Erkennung von Kohlenhydraten.<sup>[36]</sup>

Die spektroskopischen Daten belegen die Bindung der Gastmoleküle sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen, als auch über eine Stapelwechselwirkung zwischen den Aromaten des Rezeptors und den Glucopyranosidringen an den Rezeptor. Das Wirtmolekül **A** besitzt gegenüber dem  $\alpha$ -Glucopyranosid **D** eine geringere Affinität als zum  $\beta$ -Anomer **C**. Der pyrimidinhaltige Rezeptor **B** bindet die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere fester als **A** und im Gegensatz zu **A** werden beide Pyranosidanomere gleich stark komplexiert. Weitere Bindungsexperimente zeigten, dass die Anwesenheit der Pyridin-Stickstoffatome im Rezeptor **A** von hoher Bedeutung ist, da ein zu **A** isostrukturelles, sich von *para*-Toluidin ableitendes Molekül einen schlechten Rezeptor für Kohlenhydrate darstellt.

Diese Resultate zeigen, dass die Komplexierung der Glucosederivate durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Amidgruppen und den Heteroatomen der Pyridin- bzw. Pyrimidinringen des Rezeptors und den OH-Gruppen des Gastmoleküles hervorgerufen wird. Die Lage der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Methylprotonen der Rezeptoren und der Octylprotonen der untersuchten Glucopyranoside blieben fast unverändert. Somit ist anzunehmen, dass diese funktionellen Gruppen nicht zur Stabilisierung der Komplexe beitragen.

Fazit: Die Darstellung von Enzymmimetika sollte durch die Einbindung substraterkennender Molekülmotive in bekannte homogene metallhaltige Katalysatorsysteme möglich sein.

### 3.4.2 Einleitung und Zielsetzung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese substituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine, welche Substituenten in N-1-Position der Pyrazole tragen, die eine Substraterkennung ermöglichen sollten. Als substraterkennende Gruppen wurden Thioharnstoff- sowie Carbonsäureamidgruppen gewählt, die über eine Benzylgruppe, welche die Funktion eines Linkers übernimmt, in geeigneten Abständen zur *N,N,N*-tridentaten Koordinationsumgebung des Liganden positioniert werden. Die sich von diesen Liganden ableitenden Komplexverbindungen sollten in der Lage sein, in einer katalytischen Reaktion bevorzugt mit einem Substrat zu reagieren, welches durch die substraterkennenden Gruppen gebunden wurde und dessen zu ändernde funktionelle Gruppe sich in räumlicher Nähe zum katalytisch aktiven Metallzentrum befindet. Abb. 67 zeigt als Beispiel einen mittels Kraftfeldrechnung (MM2) berechneten Ligand-Substrat-Komplex, wie er für katalytische Hydrierungen eingesetzt werden könnte. Dieser enthält als substraterkennenden Liganden ein 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin, welches als substraterkennende Gruppe zwei nischenförmig angeordnete Thioharnstofffunktionen trägt. Das Substrat, in diesem Fall ein mit einer 2-Oxopent-4-en-Gruppe derivatisiertes Formamid, ist konvergent zur Thioharnstoffgruppe und bindet an eine dieser Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen an den Liganden. Das Molekül ist dabei so ausgerichtet, dass sich die Doppelbindung des Substrates in der Nähe der *N,N,N*-tridentaten Koordinationsumgebung des Liganden befindet. Bindet der Ligand ein die Hydrierung katalysierendes aktives Metallfragment, sollte die Doppelbindung des koordinierten Substrates bevorzugt hydriert werden. Nach der Hydrierung könnte das umgesetzte koordinierte Substrat gegen ein neues Substratmolekül ausgetauscht werden und ebenso an der Doppelbindung hydriert werden.

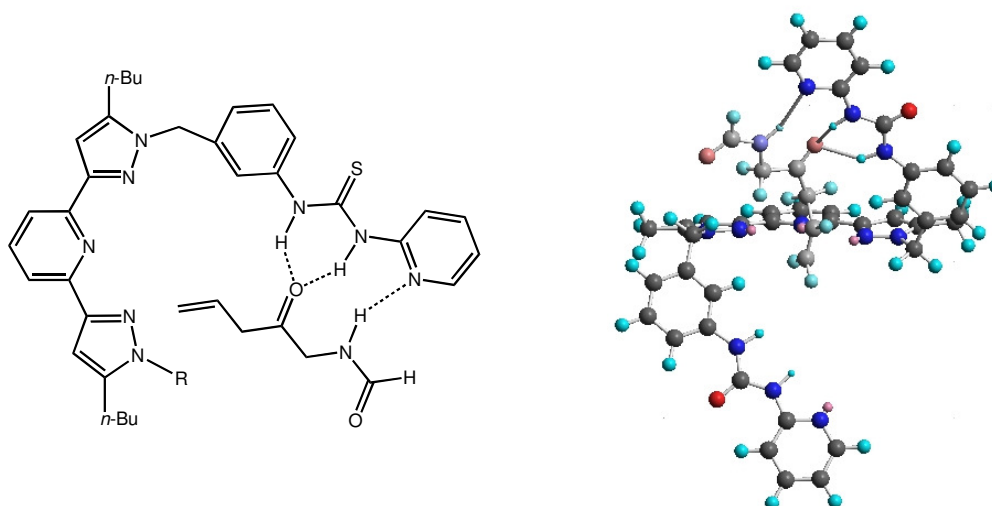


Abb. 67. links: Strukturformel des Ligand-Substrat-Komplexes (nur eine substraterkennende Gruppe abgebildet), rechts: Vorderansicht des Ligand-Substrat-Komplexes, mittels MM2 berechnet.

Da die Bindung des Substrates an den Liganden über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, müssen katalytische Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden, da Wasserstoffbrückenbindungen gerichtet wirken und eine geringe Bindungsenergie im Bereich von 20 – 30 kJ/mol besitzen. In protischen bzw. aprotischen Lösungsmitteln könnte die Erkennung des Substrates durch den Liganden aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Substrat bzw. dem Liganden mit diesen Lösungsmittel vermindert oder verhindert werden.

### 3.4.3 Substraterkennende 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit Thioharnstoffgruppen

#### 3.4.3.1 Syntheseplanung

In der organischen Chemie stellt die Addition von Aminen an Isothiocyanate eine gebräuchliche Methode zur Synthese von Thioharnstoffen dar.<sup>[37]</sup> Diese Methode wurde mit dem Amin **11**, welches leicht in guten Ausbeuten erhalten werden kann, für die Synthese des Liganden **16** herangezogen (Abb. 68).

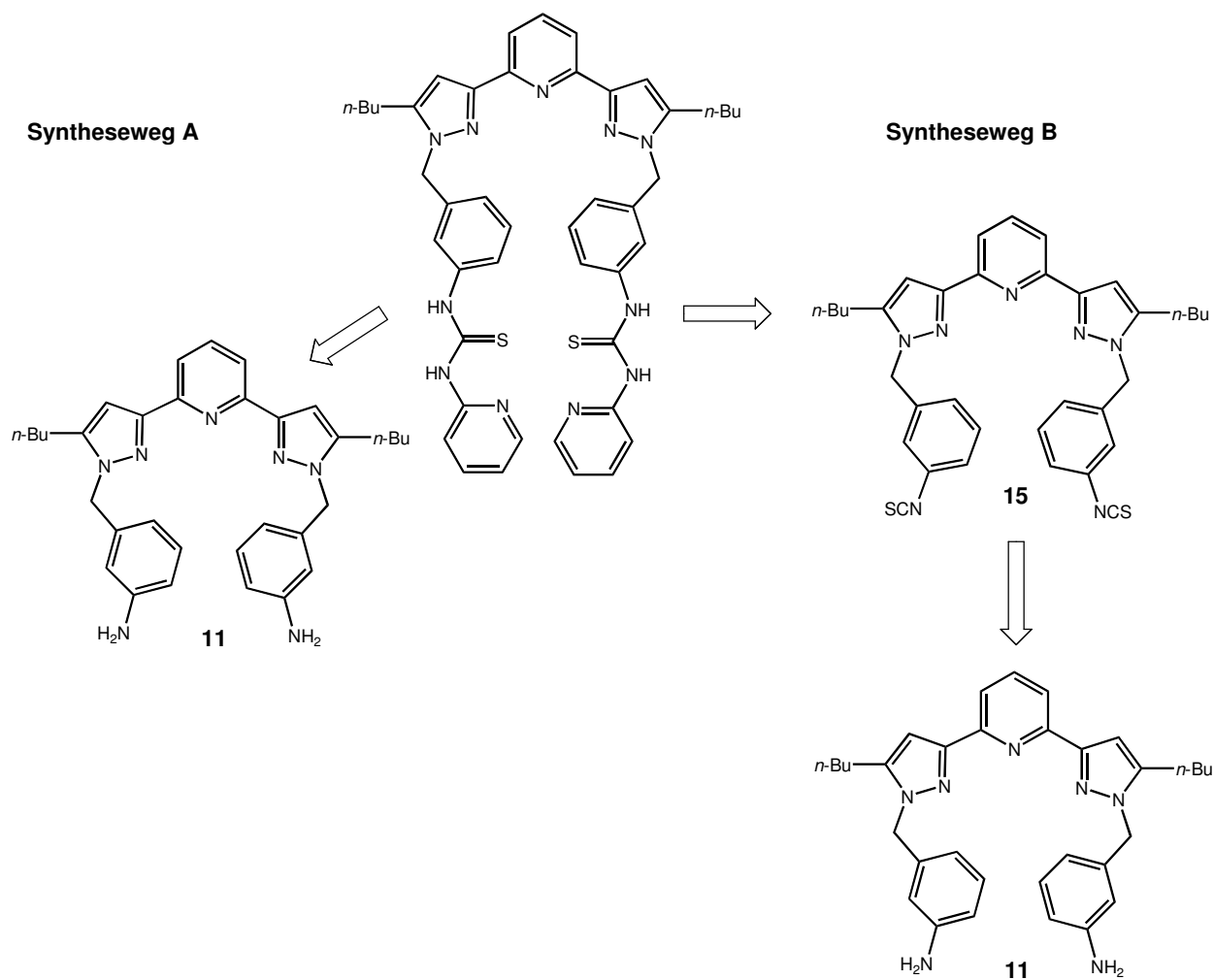


Abb. 68. Übersicht zur Synthesepanung des Liganden **16**.

Die Retrosynthese der Thioharnstoffeinheit ergibt ausgehend von **11** zwei verschiedene Synthesewege zur Darstellung des Liganden. Der Weg **A** besteht aus einer Einstufensynthese, der Addition von 2-Pyridylisothiocyanat an das Amin **11**. Dieser Weg erscheint jedoch wenig erfolgversprechend zu sein, da 2-Pyridylisothiocyanat leicht zur Dimerisierung unter Ausbildung unreaktiver Produkte neigt.<sup>[38]</sup>

Eine Synthese der Zielverbindung erfolgt nach Syntheseweg **B** in einer Zweistufensynthese, wobei die erste Stufe die Synthese des Isothiocyanates **15** aus **11** darstellt. Die Synthese der Isothiocyanate aus Aminen ist in der organischen Chemie wohl bekannt und durch die Umsetzung eines primären Amins mit Thiophosgen unter Eliminierung von 2 Äquivalenten Chlorwasserstoff möglich.<sup>[39]</sup> Das so erhaltene Isothiocyanat **15** sollte durch Addition von 2-Pyridylamin in den Liganden **16** überführbar sein.

## 3.4.3.2 Synthese des Liganden

Die weiteren Arbeiten zur Synthese des Liganden **16** konzentrierten sich auf den Syntheseweg **B** (Abb. 69), da die Edukte Thiophosgen und 2-Aminopyridin leicht verfügbar sind.

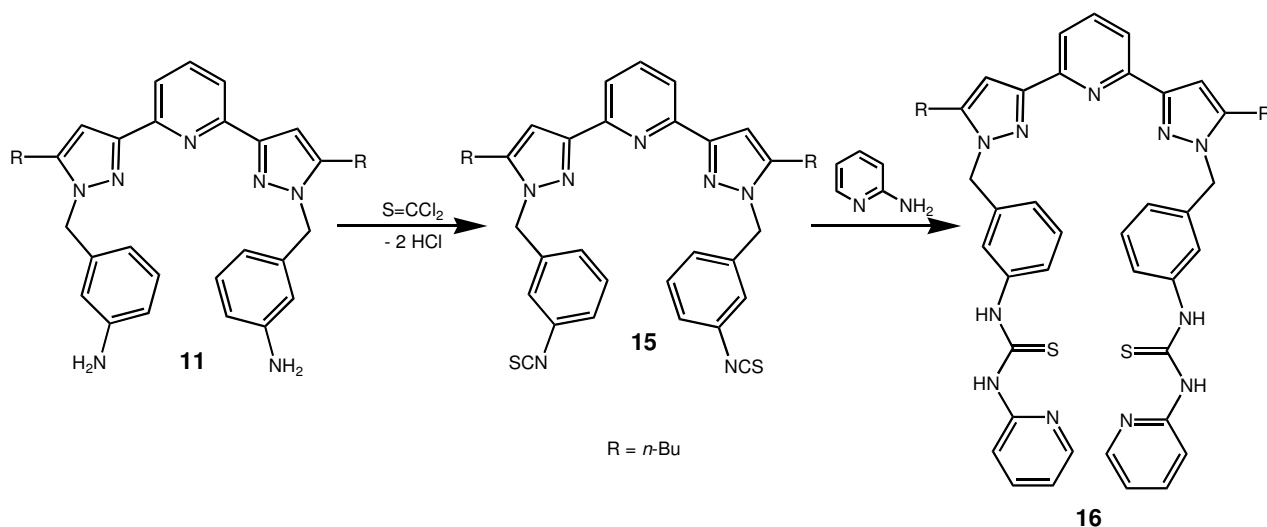


Abb. 69. Syntheschema zur Darstellung des Liganden **16** nach dem Syntheseweg **B**.

Die Umsetzung des Amins mit Thiophosgen unter Verwendung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran und in Gegenwart der Base Kaliumcarbonat war nicht quantitativ, da im IR-Spektrum des Rohproduktes weiterhin die Banden der Aminofunktionen festzustellen waren. Als Lösungsmittel für die Darstellung des Isothiocyanates wurde deshalb wasserfreies Dichlormethan gewählt und die Reaktionsmischung nach Zugabe des Thiophosgens zur Lösung des Amins 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Umsetzung war unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ. Im IR-Spektrum des Rohproduktes waren keine dem Amin **11** zuzuordnende Absorptionsbanden enthalten. Dagegen war eine für Isothiocyanatgruppen charakteristische, intensive Bande bei  $2111\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Das erhaltene Isothiocyanat wurde aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit direkt mit 2-Aminopyridin zur Reaktion gebracht. Hierzu wurde Verbindung **15** in wenig Tetrahydrofuran gelöst und 2-Aminopyridin, gelöst in wenig THF, zugetropft. Die Bildung des Produktes konnte durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Durch Steigerung des Lösungsmittelanteils sowie Erhöhung der Reaktionsdauer konnte eine Umsetzung erreicht und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch belegt werden.

Allerdings war es nicht möglich, das Reaktionsprodukt aus dem Rohprodukt der Reaktion durch Kristallisation oder Säulenchromatographie zu isolieren und zu reinigen. Die Komplexität des  $^1H$ -NMR-Spektrums des Thioharnstoff-Rohproduktes lässt die Schlussfolgerung zu, dass bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit und die Qualität des

eingesetzten rohen Isothiocyanats eine Bildung von Dimeren oder Oligomeren durch Reaktion eines nicht vollständig thiophosgenierten Amins mit einem Isothiocyanat erfolgt war.

### 3.4.3.3 Spektroskopische Charakterisierung des thioharnstoffhaltigen Liganden

Die erfolgreiche Darstellung des Liganden **16** kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durch die Resonanzen der N–H-Gruppen der Thioharnstoffeinheit bewiesen werden. Abb. 70 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes mit den für Thioharnstoffe charakteristischen Verschiebungen von 10.88 ppm und 13.85 ppm mit jeweils gleicher Integralhöhe. Diese Signale konnten sicher den Thioharnstoffgruppen zugeordnet werden, da sie keine Kopplungen aufwiesen, was mittels  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie belegt werden konnte. Die Signale im Bereich von 5.3 bis 5.6 ppm sind den Benzylgruppen des Produktes und der unter 3.4.3.2 beschriebenen Nebenprodukte zuzuordnen.

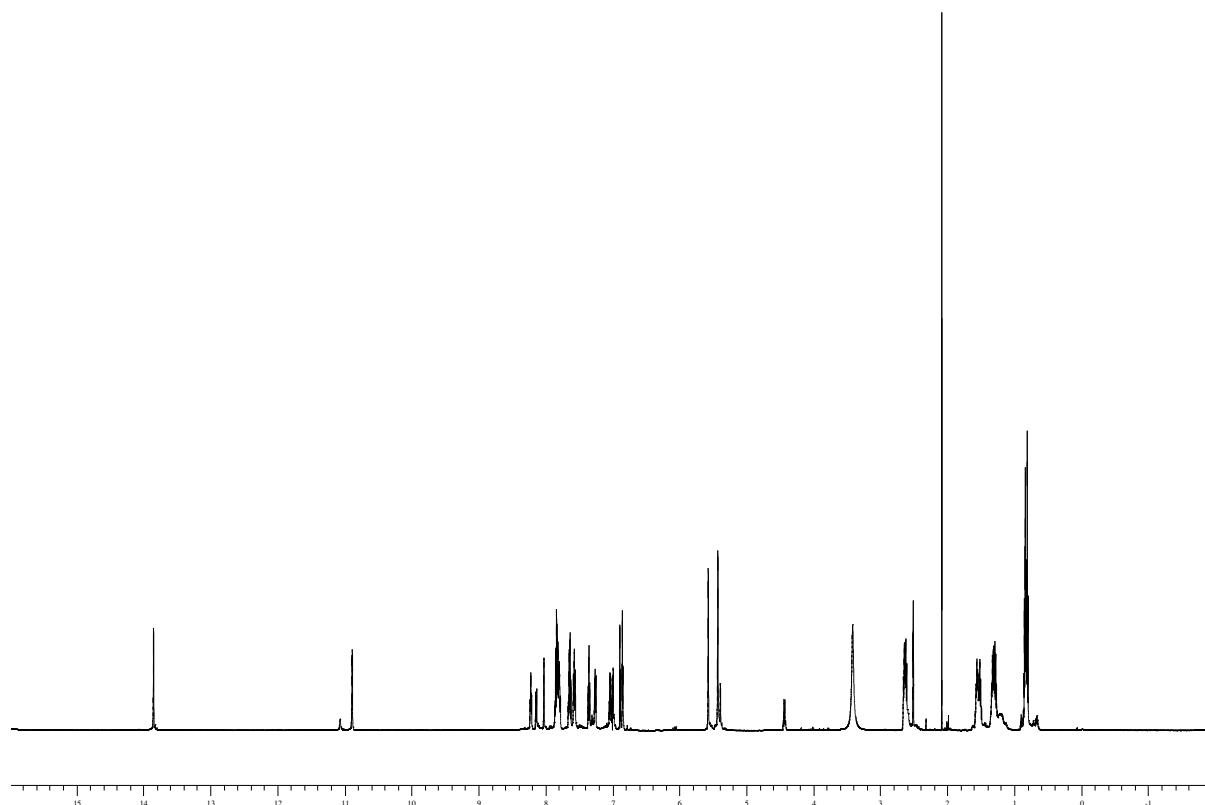


Abb. 70.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Liganden **16** in  $\text{D}_6$ -DMSO bei RT.



2-Pyridylthioharnstoffe könnten wie 2-Pyridylharnstoffe<sup>[40]</sup> zur Ausbildung von *cis*- und *trans*-Isomeren befähigt sein (Abb. 71). Durch das Vorhandensein dieser Isomere im Produkt ließen sich die Signalverbreiterung der Signale der Butylgruppen und evtl. ebenso die Signale im Bereich von 5.3 bis 5.6 ppm erklären. Zum Nachweis dieser Isomerie wurden temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Experimente durchgeführt, um die in den Thioharnstoffmotiven ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zu brechen.

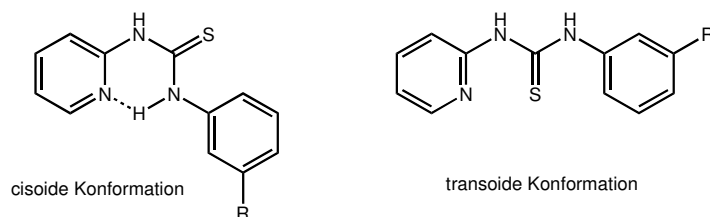


Abb. 71. Cis/trans-Isomerie bei 2-Pyridylthioharnstoffen; R = Stammverbindung 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin des Liganden **16**.

Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Liganden **16** sind in Abb. 72 gezeigt. Sie umfassen den Temperaturbereich von 298 – 373 K. Die Protonen der Thioharnstoffeinheit geben bei 298 K ein Singulett bei 10.87 ppm sowie Signale bei 11.05 ppm und 13.84 ppm.

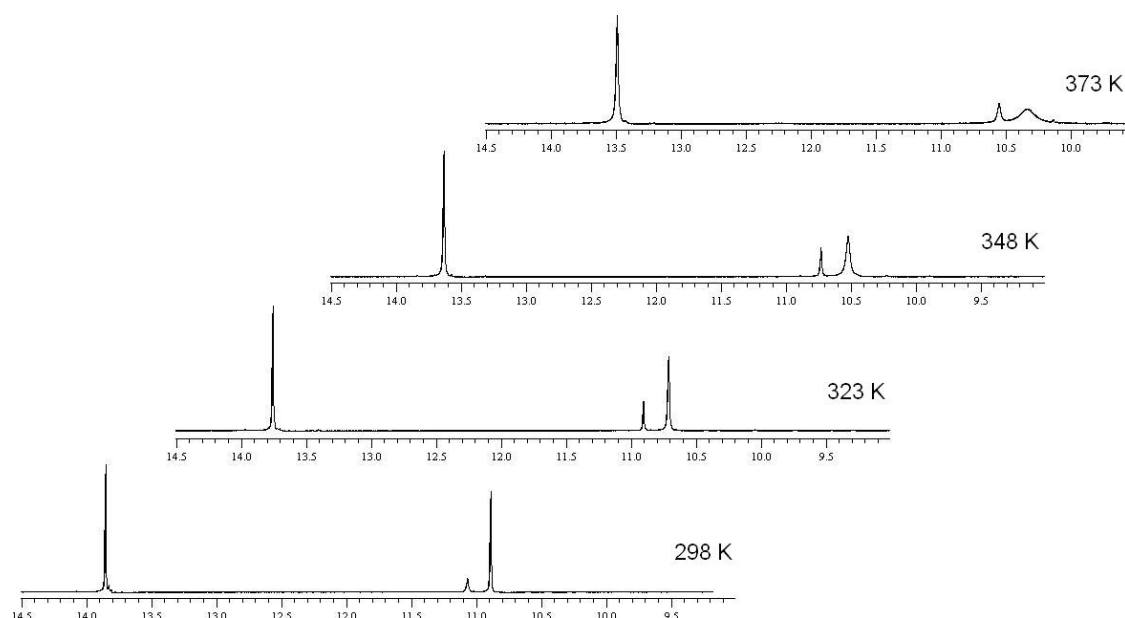


Abb. 72. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Liganden **16** in D<sub>6</sub>-DMSO.

Eine schrittweise Erhöhung der Temperatur 373 K bewirkt eine Änderung der chemischen Verschiebungen dieser beiden Signalsätze auf 10.33 ppm, 10.54 ppm und 13.48 ppm.

Außerdem gleichen sich die Signale im Bereich von 10.5 ppm in ihrer Signalhöhe an und zeigen ebenso wie das Singulett bei 13.48 ppm eine Signalverbreiterung. Diese Beobachtung lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Thioharnstoffeinheiten des Liganden in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Konformationen unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken bilden.

Zum Vergleich der Ergebnisse und zur Untersuchung dieser Konformationsisomerie wurde als Modellverbindung (2,6-Dimethylpyrimidin-1-yl)thioharnstoff<sup>[41]</sup> herangezogen und ebenfalls mittels temperaturabhängiger <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 74). Bei 323 K liegt das Molekül in der cisoiden Konformation (Abb. 73) vor, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasserstoffatom der NH<sub>2</sub>-Gruppe und einem Stickstoffatom des Pyrimidinrings stabilisiert wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für jedes Proton der Thioharnstoffgruppe ein Signal. Das am weitesten zu tiefem Feld verschobene Signal bei 10.29 ppm ist dem Wasserstoffatom der NH<sub>2</sub>-Gruppe zuzuordnen, welches die Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom des Heterocyclus aufbaut. Eine Temperaturerhöhung auf 348 K bewirkt eine Hochfeldverschiebung und Verbreiterung aller drei Signale. Nach Überschreitung der Koaleszenztemperatur ergibt sich bei einer Temperatur von 398 K ein breites Signal für alle Wasserstoffatome des Thioharnstoffmotivs.

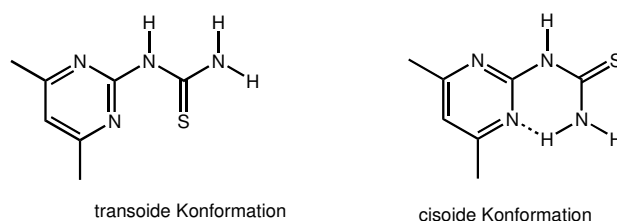


Abb. 73. Konformationsisomere des (2,6-Dimethylpyrimidin-1-yl)thioharnstoffs.

Da bei dieser Temperatur die stabilisierend wirkende Wasserstoffbrückenbindung gebrochen und alle Rotationsbarrieren überwunden werden, wird die Thioharnstoffgruppe frei drehbar.

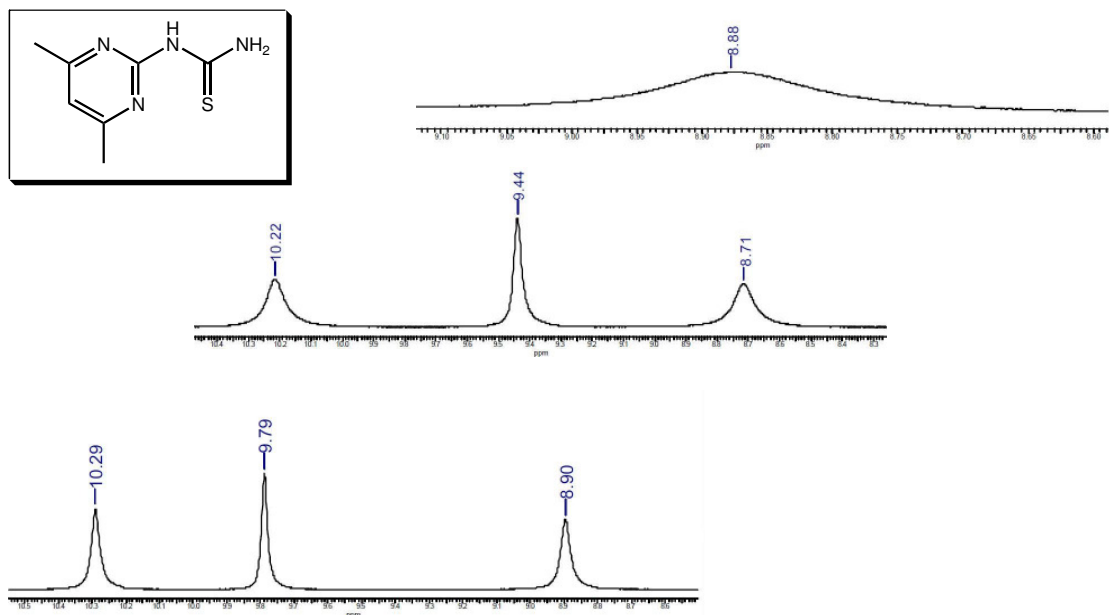


Abb. 74. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des (2,6-Dimethylpyrimidin-1-yl)thioharnstoffs; unten 323 K, mittig 348 K, oben 398 K.

Die Untersuchung von **16** mittels Infrarotspektroskopie ergibt das in Abb. 75 gezeigte Spektrum. Dieses Spektrum belegt die Umsetzung des eingesetzten Isothiocyanates **15** mit 2-Aminopyridin, da die für die Isothiocyanatgruppe von **15** charakteristische Absorption bei  $2111\text{ cm}^{-1}$  nicht zu beobachten ist. Das Spektrum des Produktes zeigt starke Banden im Bereich von  $2900 - 3300\text{ cm}^{-1}$ , welche den *n*-Butylgruppen und den N–H-Funktionen des Thioharnstoffs zugeordnet werden können. Die intensiven Banden bei  $1602\text{ cm}^{-1}$  und  $1518\text{ cm}^{-1}$  zeigt die Gruppierung –CSNH–. Weiterhin enthält das Spektrum die für C=S-Funktionen charakteristische Bande bei  $1112\text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich der genannten Absorptionsbanden mit denen des IR-Spektrums des *N,N'*-Dimethylthioharnstoffs zeigt die Ähnlichkeiten in der Lage dieser Banden. Die Absorption der C=S-Gruppe befindet sich hier bei  $1037\text{ cm}^{-1}$  jene der –CSNH–Gruppierung bei  $1503\text{ cm}^{-1}$  und  $1562\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[42]</sup>

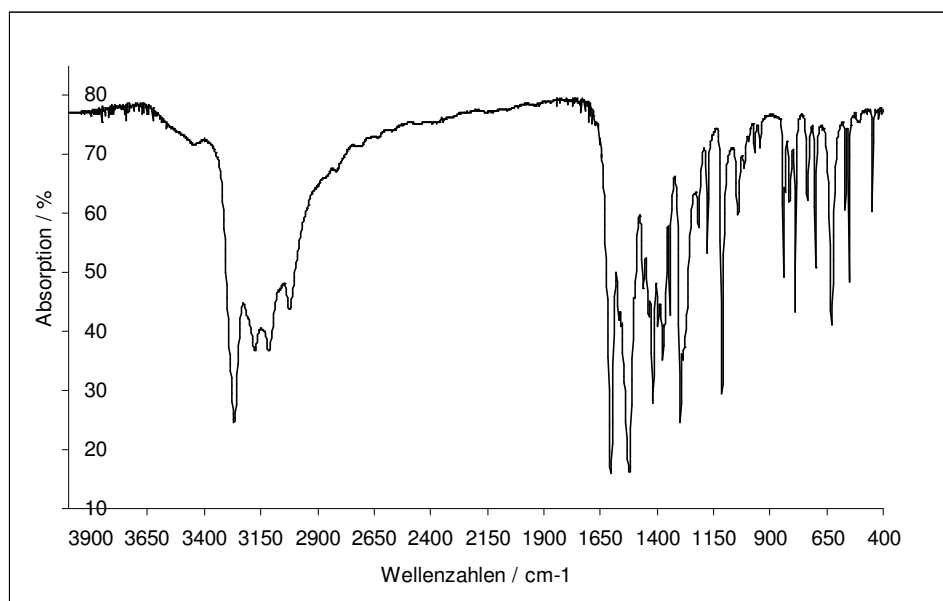


Abb. 75. IR-Spektrum des thioharnstoffhaltigen Liganden **16**.

### 3.4.4 Substraterkennende 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit Amidgruppen

Carbonsäureamide besitzen ebenso wie Harnstoffderivate die Fähigkeit zur Komplexierung geeigneter Substrate über Wasserstoffbrückenbindungen als Wirt-Gast-Komplexe. Da die oben beschriebenen Thioharnstoffderivate nicht oder nur unter Schwierigkeiten aus den Rohprodukten zu isolieren waren, sollen 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine mit geeigneten Amidsubstituenten als substraterkennende Liganden synthetisiert werden. Die strukturelle Verwandtschaft der Carbonsäureamide mit den Harnstoffderivaten könnte eine Substraterkennung über diese funktionelle Gruppe ebenso ermöglichen.

#### 3.4.4.1 Zielstrukturen und Syntheseplanung

Zielstrukturen sind zum einen Amide mit der Zielstruktur **A** (Abb. 76 – oben). Diese können durch die in der organischen Chemie etablierten Amidsynthesen<sup>[43]</sup> aus **11** und entsprechenden Carbonsäurechloriden dargestellt werden. Für die Synthese der „inversen“ Carbonsäureamide mit der Zielstruktur **B** (Abb. 76 – unten) wird von der Carbonsäure **12** ausgegangen, die mit geeigneten Aminen zu den entsprechenden Amiden mit der Zielstruktur **B** umgesetzt wird. **12** ist, wie in Abschnitt 3.3.3.2 beschrieben, durch Verseifung des entsprechenden Dinitrils **6i** in guten Ausbeuten zugänglich.

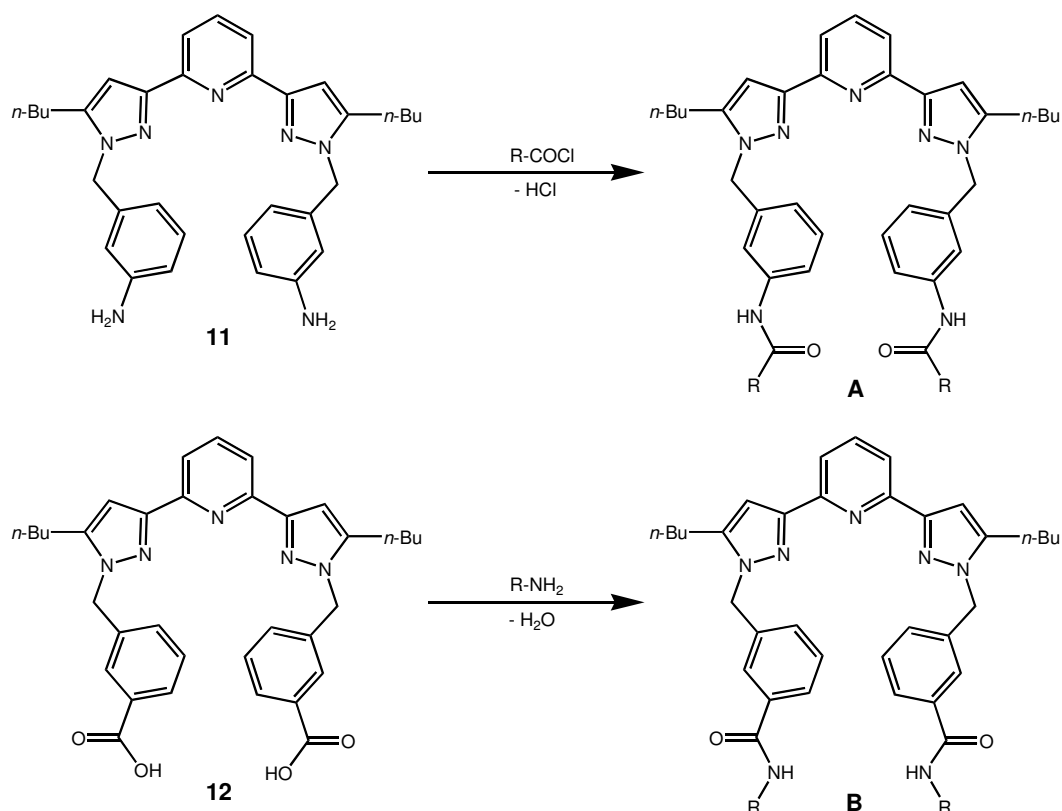


Abb. 76. Zielstrukturen von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen mit Amidsubstituenten.

### 3.4.4.2 Ligandsynthese

Die Darstellung dieser Carbonsäureamide des Typs **A** erfolgte ausgehend vom Amin **11**. Hierzu wurde **11** in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und das entsprechende Säurechlorid langsam zur Reaktionslösung getropft. Als Katalysator wurde 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingesetzt (Abb. 77). Versuche zur Darstellung dieser Liganden ohne diesen Katalysator lieferten die Verbindungen **17** und **18** nur in geringen Ausbeuten. Der Katalysator bildet mit dem entsprechenden Säurechlorid intermediär ein Acyliumion, welches eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zum Säurechlorid besitzt.

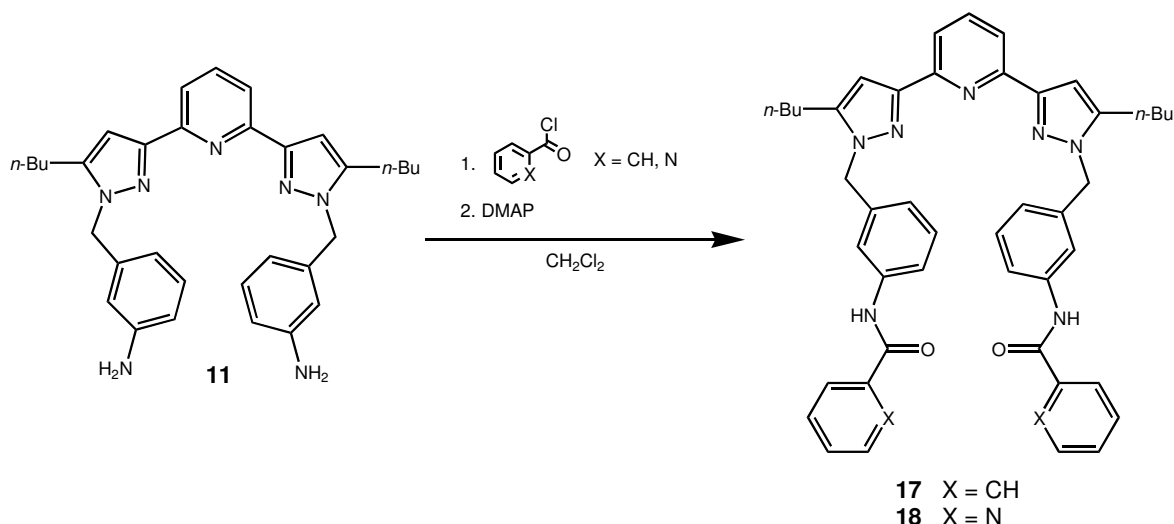


Abb. 77. Synthese der Amidderivate **17** und **18**.

Die Reaktionsmischung wurde bis zum Abklingen der Chlorwasserstoffentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsprodukte konnten mittels Säulenchromatographie (neutrales Aluminiumoxid; Laufmittel Aceton) aus den Rohprodukten der Reaktion isoliert werden, bei Ausbeuten von 32 % (**17**) bzw. 30 % (**18**). Alternativ kann die Darstellung des Liganden **18** in einer Mikrowellensynthese durchgeführt werden. Eine Bestrahlung bei 200 Watt über einen Zeitraum von drei mal zwei Minuten liefert **18** ebenfalls in Ausbeuten von 32 % nach analoger Aufarbeitung des Reaktionsansatzes.

### 3.4.4.2.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **17** und **18** sind in Abb. 78 dargestellt und zeigen die Resonanzen der Amidgruppen bei 10.29 ppm (**17**) bzw. 10.64 ppm (**18**). Die Wasserstoffatome in 4-Position der Pyrazolringe treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Singulets bei chemischen Verschiebungen von 6.84 ppm (**17**) und 6.82 ppm (**18**) in Resonanz. Die benzylständigen Wasserstoffatome der Liganden **17** und **18** zeigen chemischen Verschiebungen von 5.41 bzw. 5.42 ppm. Carbonylkohlenstoffatome der Amidgruppen zeigen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine charakteristische Signallage bei 165.6 ppm (**17**) und 162.53 ppm (**18**). Die Kohlenstoffatome in 4-Position der Pyrazolringe und die benzylichen Kohlenstoffatome zeigen für Verbindung **17** chemische Verschiebungen von 103.25 ppm und 52.53 ppm, während die entsprechenden Signale für **18** bei Werten von 103.21 ppm bzw. 52.43 ppm auftreten.

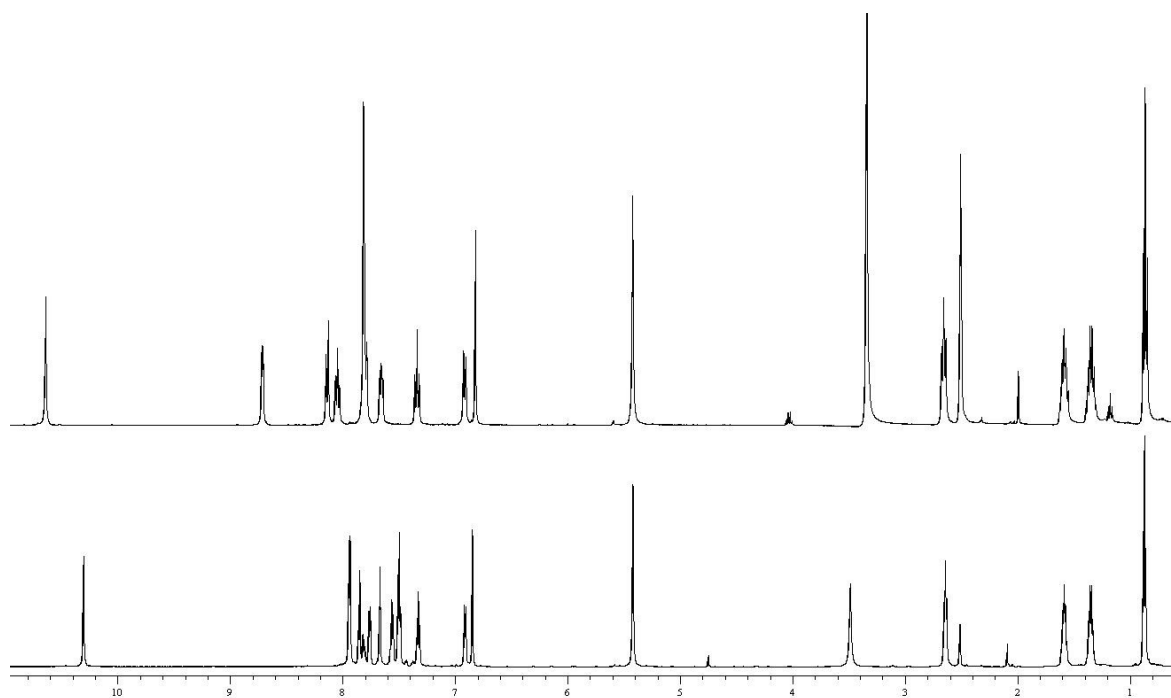


Abb. 78.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **17** (unten) und **18** (oben) in  $\text{D}_6$ -DMSO bei RT.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **17** und **18** ergab für die Lage der Carbonylvalenzschwingungen Werte von  $1674\text{ cm}^{-1}$  (**17**) bzw.  $1684\text{ cm}^{-1}$  (**18**).

#### 3.4.4.2 Erkennungsexperimente

Die Fähigkeit von **18** mit anderen organischen Molekülen unter Ausbildung von Wirt-Gast-Komplexen wechselwirken zu können, wurde anhand von  $\beta$ -Glucopyranosid (Abb. 79) analog zu den von *Mazik et al.*<sup>[36]</sup> durchgeführten Versuchen getestet. Hierzu wurde zu einer Lösung von **18** in  $\text{CDCl}_3$  (ca. 7 mM) eine zunehmende Menge von  $\beta$ -Glucopyranosid gegeben, wobei Verhältnisse Ligand :  $\beta$ -Glucopyranosid (n/n) von 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3 und 1 : 4 vorgegeben wurden. Nach jeder Zugabe wurde die Probe mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Ausschnitte der erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in den folgenden Abbildungen (Abb. 79 und 80) dargestellt.

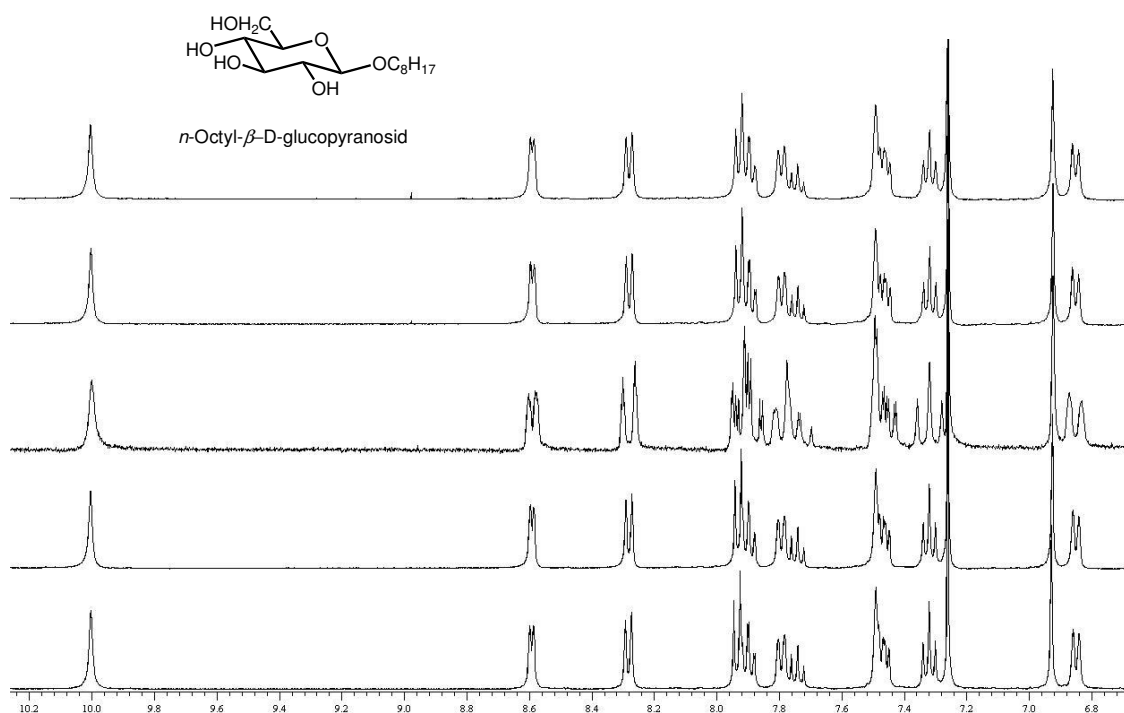


Abb. 79.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bei RT im Bereich von 6.8 bis 10.2 ppm; Verhältnis **18** : Pyranosid (v. u. n. o.) 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 3 (16 h später), 1 : 4.

Nach Zugabe von einem Äquivalent des Pyranosids ist im Bereich der aromatischen Protonen des Liganden keine Veränderungen festzustellen. Abb. 80 zeigt die Signale des Pyranosids. Eine Erhöhung des Verhältnisses **18** : Pyranosid auf 1 : 3 hat eine Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen zur Folge, während bei 4.05, 4.49 und 4.75 ppm neue Signale in Form breiter Signale zu beobachten sind. Die gleiche Probe wurde 16 Stunden später erneut mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Diese Messung zeigt, dass die zuvor beobachtete Aufspaltung der Signale im Bereich von 7.4 bis 8.0 ppm nicht mehr vorhanden ist, die neu detektierten, breiten Signale aber schärfer und um ca. 0.1 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Weiterhin spaltet das dem Pyranosid zuzuordnende Multiplett bei 3.38 ppm zu zwei Signalen auf. Eine weitere Zugabe von  $\beta$ -Glucopyranosid bis zum einem Verhältnis von 1 : 4 bewirkt eine weitere Tieffeldverschiebung der neu entstandenen Signale um etwa 0.2 ppm und die Aufspaltung der Signale im Bereich von 3.3 ppm hat sich weiter vergrößert, so dass nun 2 Signalsätze zu beobachten sind.



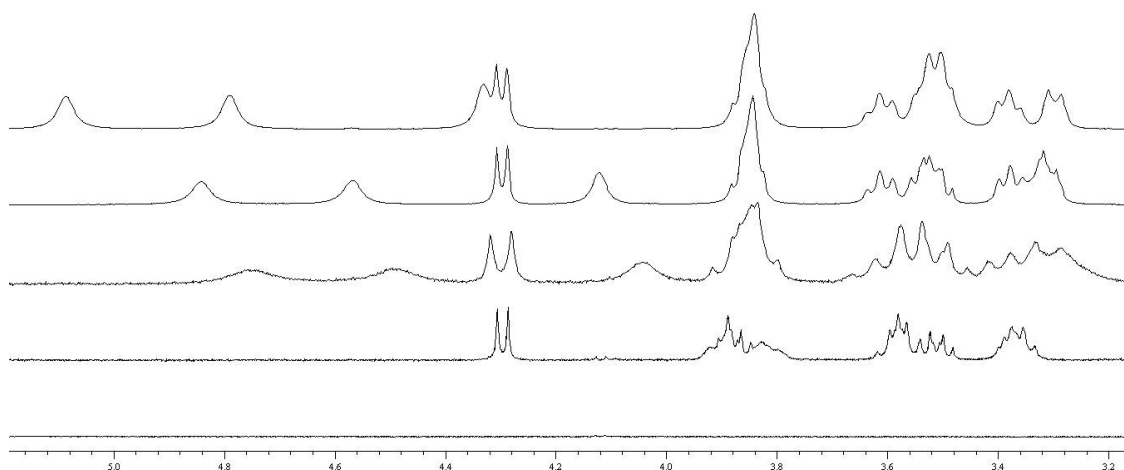


Abb. 80.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bei RT im Bereich von 3.2 bis 5.5 ppm; Verhältnis **18** : Pyranosid (v. u. n. o.) 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 3 (16 h später), 1 : 4.

Diese Beobachtungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass eine konzentrationsabhängige Wechselwirkung zwischen den  $\beta$ -Glucopyranosid und dem amidhaltigen Liganden stattfindet. Jedoch sind die Amidgruppen in diese Wechselwirkung nicht mit eingebunden, da die chemische Verschiebung ihres Signals nahezu konstant bleibt. Über die Art der Wechselwirkung und die Gestalt eines molekularen Aggregates aus Ligand und  $\beta$ -Glucopyranosid geben die  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente keinen klaren Aufschluss. Die beobachteten Signalaufspaltungen und neu erzeugten Signale sprechen jedoch für eine Wechselwirkung.

### 3.4.4.3 Ligandensynthese

Bei der Synthese der Zielstruktur **B** (Abb. 76) entsprechenden Carbonsäureamide wurde zunächst versucht, das sich von der Carbonsäure **12** ableitende Carbonsäurechlorid mit Anilin zum Amid **19** umzusetzen. Das entsprechende Säurechlorid wurde aus **12** und Oxalylchlorid synthetisiert (Abb. 81).

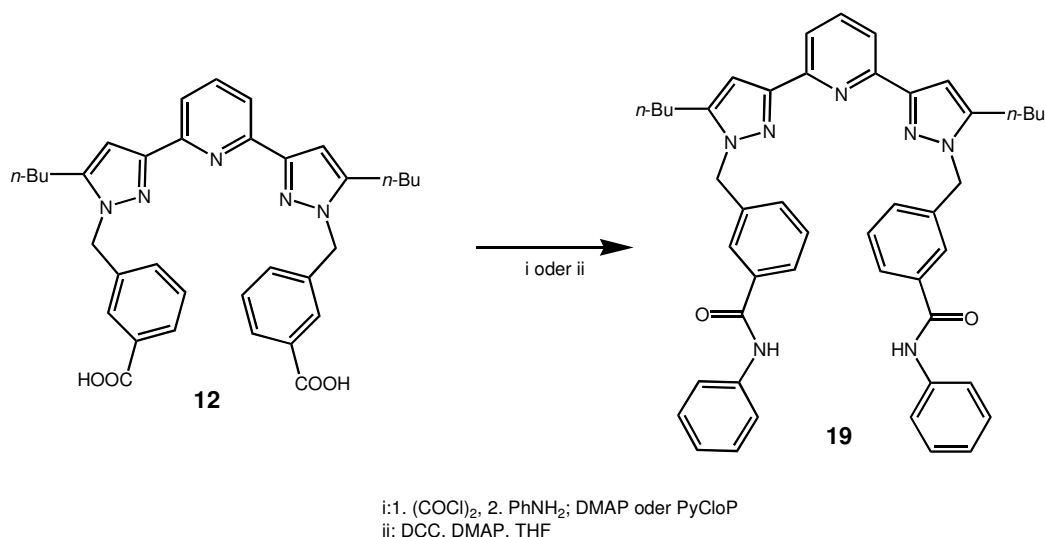


Abb. 81. Synthese des Carbonsäureamids **19**.

Diese Synthese lieferte stets unvollständige Umsetzungen. Bemühungen, die reaktiven Zwischenstufen mit DMAP zu aktivieren bzw. durch Einsatz des Kopplungsreagenzes Chlor-tri-pyrrolidinphosphoniumhexafluorophosphat (PyCloP) eine vollständige Umsetzung herbeizuführen, scheiterten ebenso.

Die Amidbildung konnte schließlich durch Verwendung der Reagenzien Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und DMAP im Lösungsmittel THF erreicht werden. Bemühungen, **19** durch Säulenchromatographie aus dem Rohprodukt der Reaktion mittels Säulenchromatographie zu isolieren, scheiterten bisher, da eine vollständige Abtrennung des Produktes von DMAP und anderen unbekanntem Verunreinigungen nicht gelang. Eine Umsetzung von **12** mit Anilin unter Bildung des in Abb. 81 dargestellten Produktes **19** konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch die Resonanz der Amidprotonen bei typischen chemischen Verschiebungen von 10.8 ppm nachgewiesen werden.

## 3.4.4.4 Synthese weiterer Liganden mit Amidgruppen

Zur Untersuchung des Einflusses der Flexibilität der substraterkennenden Gruppen auf die Erkennung geeigneter Substrate sollten die in Abb. 82 gezeigten Verbindungen **20** und **21** synthetisiert werden. In diesen Zielverbindungen sind die substraterkennenden 2-Pyridylamidgruppen über eine C<sub>5</sub>-Kette mit dem N,N,N-tridentaten Liganden verknüpft. Dieser Linker sollte sich im Gegensatz zu den bisher genutzten Benzyllinker durch eine höhere Flexibilität auszeichnen. Die Synthese dieser Liganden erfolgte ausgehend von dem Esterderivat **6h** (Abb. 82).

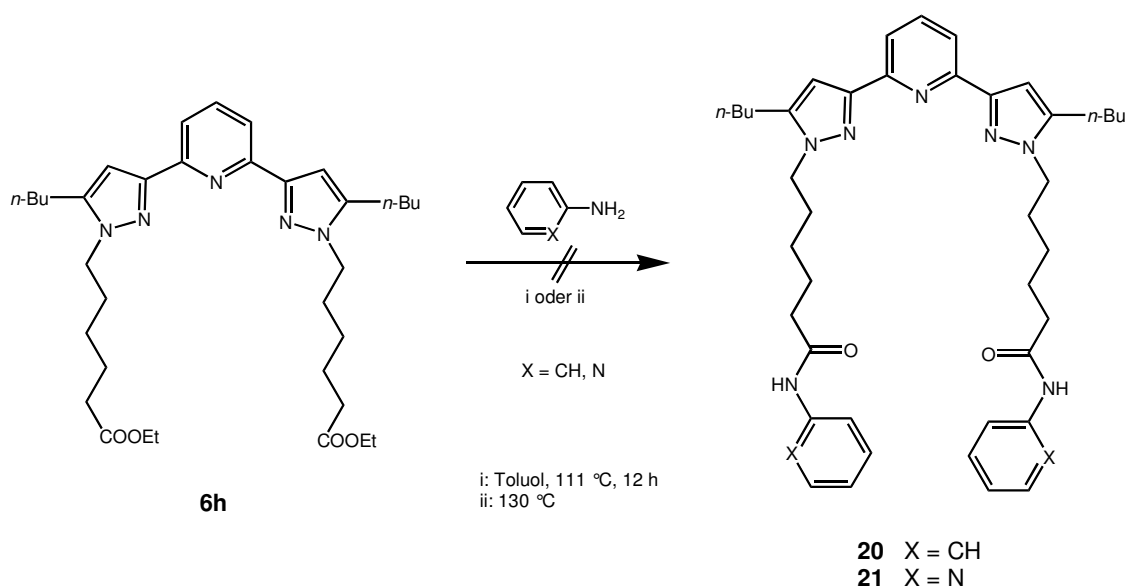


Abb. 82. Schema der Synthese der amidsubstituierten Liganden **20** und **21**.

Die Umsetzung des Esters mit Anilin bzw. 2-Aminopyridin konnte jedoch nicht erreicht werden. Sowohl bei der Umsetzung der Edukte in siedendem Toluol, als auch bei der Wahl drastischerer Reaktionsbedingungen wie der Reaktion in Schmelze bei 130 °C konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

### 3.5 Komplexierung von Lewis-Säuren mittels polyetherhaltiger 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine

#### 3.5.1 Beeinflussung chemischer Reaktionen mittels koordinierter Lewis-Säuren und Lewis-Basen

*Mandolini et al.* berichten über die Entwicklung des zweikernigen Bariumkomplexes (Abb. 83) mit einem aza[18]krone-6-haltigen Liganden und dessen katalytischer Aktivität bei Ester- und Amidspaltungen.<sup>[44a]</sup>

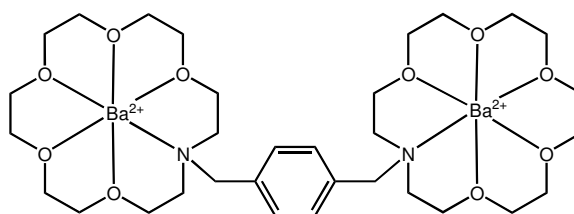


Abb. 83. Zweikerniger Bariumkomplex auf der Basis aza[18]krone-6-haltiger Liganden mit katalytischer Aktivität in der Ethanolyse von Carbonsäureestern und -amiden.

Die Entwicklung dieses abiotischen Katalysators beruht auf der Beobachtung *Mandolinis et al.*, dass sowohl Trifluoracetanilid<sup>[44b]</sup> als auch Phenylacetat<sup>[44c]</sup> von  $[(18C6)Ba(OEt)]^+$  (18C6: [18]Krone-6) wesentlich schneller gespalten wird als durch die freie Base Ethanolat. Der Einfluss von  $[(18C6)Ba(OEt)]^+$  auf diese Reaktionen wird durch Gegenionenaustauschexperimente verdeutlicht. Bei Zugabe zunehmender Mengen an Acetationen zur Reaktionslösung wird das koordinierte Ethanolat gegen Acetat ausgetauscht und letztendlich die verringerte Reaktivität des freien Ethanolates erreicht.

Die koordinierten Bariumzentren dienen zum einen zur Bindung der Substrate und zum anderen zur Bindung und Aktivierung des Ethanolations. Geeignete Substrate sind die in Abb. 84 gezeigten Benzoatderivate **A** und **B**, die über ihre *para*-ständige Carboxylatfunktion an die Metallzentren binden können. Eine Ethanolyse der Substrate **C** und **D** wird dagegen durch diesen Katalysator nicht beeinflusst.

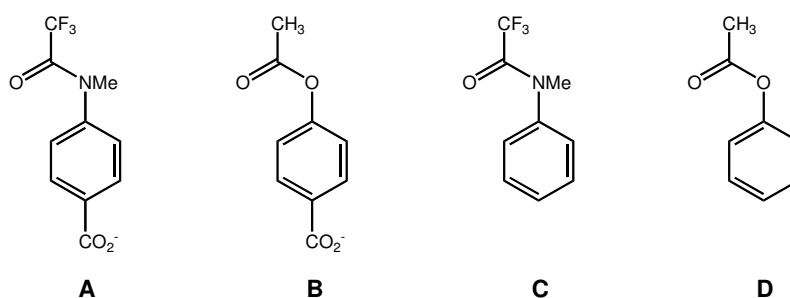


Abb. 84. In der Ethanolyse getestete Substrate.

Aufgrund dieser Ergebnisse beschrieben *Mandolini et al.* die Abläufe am Katalysatorsystem als Zwei-Zentren-Katalyse, die ihre Ursachen in der elektronischen Aktivierung der umzuwandelnden Amid- bzw. Estergruppe durch Koordination der carboxylathaltigen Substrate an ein Bariumzentrum sowie der räumlichen Nähe der miteinander reagierenden Komponenten hat. Das Computermodell des Katalysators (Abb. 85), bestehend aus dem zweikernigen Bariumkomplex, dem Nucleophil Ethanolat und dem gebundenen Substrat **A**, zeigt die für die Ethanolyse günstige Orientierung der gebundenen Reaktionspartner.<sup>[44a]</sup>

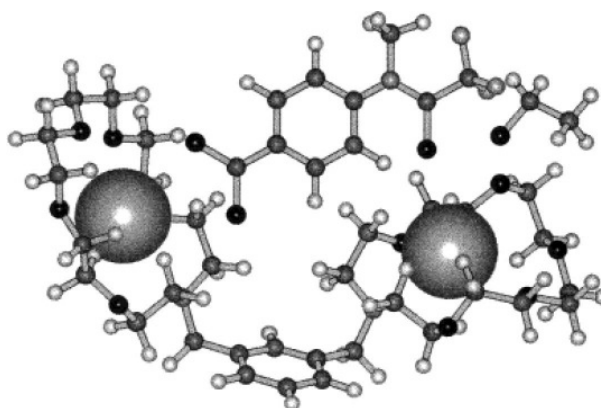


Abb. 85. Computermodell des katalytisch aktiven Katalysator-Substrat-Komplexes.<sup>[44a]</sup>

Die Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Ethanolyse in Abhängigkeit der Substratkonzentration ergab weitere Belege für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft bei zunehmender Menge an Substrat ein Maximum, um bei zu stark erhöhter Substratkonzentration schließlich wieder abzusinken. Diese Beobachtung ist durch die Absättigung des Katalysatorsystems mit Ethanolat bei geringen Substratkonzentrationen bzw. Substrat bei hohen Substratkonzentrationen zu erklären (Abb. 86).

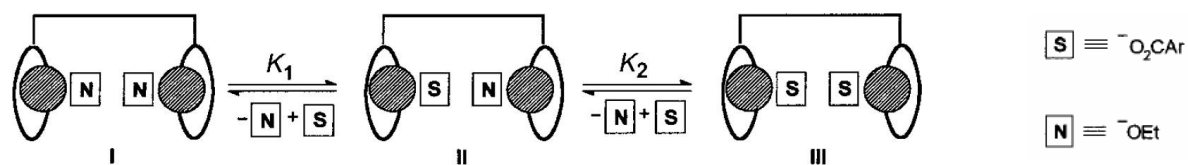


Abb. 86. Konzentrationsabhängige Bildung produktiver und unproduktiver Katalysator-Substrat-Komplexe.<sup>[44a]</sup>

Die Absättigung des Katalysatorsystems mit Ethanolat bzw. Substrat hat die Bildung der unproduktiven Addukte **I** und **III** zur Folge. Der 1 : 1-Komplex **II** ist die produktivste Spezies und besitzt die maximale Anfangsgeschwindigkeit bei der Ester- bzw. Amidspaltung.

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität des strukturverwandten, einkernigen Bariumkomplexes (Abb. 87) belegt den Mechanismus der Zwei-Zentren-Katalyse.

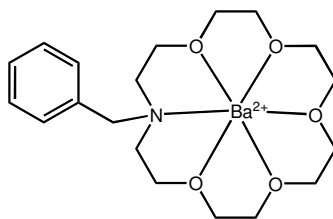


Abb. 87. Einkerniger, ebenfalls katalytisch aktiver Bariumkomplex.

Der zweikernige Bariumkomplex zeigt in der Spaltung der Substrate **A** und **B** im Gegensatz zu dem strukturverwandten, einkernigen Komplex eine höhere katalytische Aktivität. Die katalytischen Aktivitäten des einkernigen, als auch des zweikernigen Komplexes sind bei der Spaltung der Substrate **C** und **D** jedoch gleich groß.

*Tsuda et al.* untersuchten den Einfluss einer Wirt-Gast-Erkennung auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und oligoethersubstituierten 1,4-Chinonen (Abb. 88).<sup>[32, 45]</sup> Als Gäste ( $M^{m+}$ ) fungierten Alkali- und Erdalkalimetallkationen sowie das Scandium(III)ion, die in Form der Perchlorate bzw. Triflate ( $Sc^{3+}$ ) eingesetzt wurden.

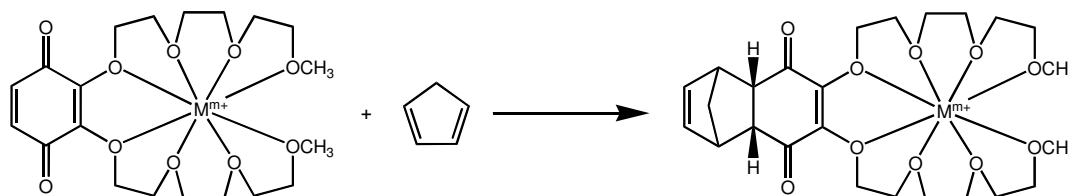


Abb. 88. Diels-Alder-Reaktion zwischen einem oligoethersubstituierten Chinon und Cyclopentadien.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen neben ein- (**A**) und zweifach (**B**) substituierten, offenkettigen Chinonen ebenso Kronetherderivate mit verschiedenen Ringgrößen (**C**) (Abb. 89).

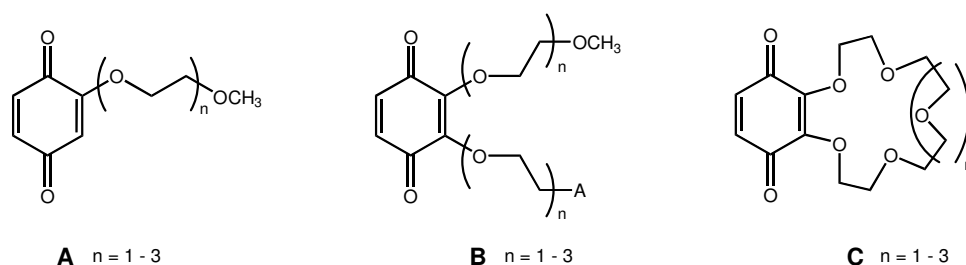


Abb. 89. Chinone mit Oligoethersubstituenten.

Am Beispiel der Komplexierung von  $Ba^{2+}$  konnte mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie die Generierung der 1 : 1-Komplexe für die Ligandensysteme **A** und **C** nachgewiesen werden. Der Ligand **B** ist in Abhängigkeit der  $Ba^{2+}$ -Konzentration in der Lage sowohl, 1 : 1- als auch 1 : 2-Komplexe zu bilden (Abb. 90). Die Carbonylsauerstoffatome der Liganden **A** und **B** fungieren bei der Komplexierung ebenso als Donoren wie die Polyethereinheiten.

Die Komplexierung der Kationen bewirkt eine Verringerung der Elektronendichte an den Chinonsystemen, und somit eine Erhöhung der Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion durch Absenkung der LUMO-Energie. Eine Wechselwirkung mit dem HOMO des Cyclopentadiens wird damit erleichtert und eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

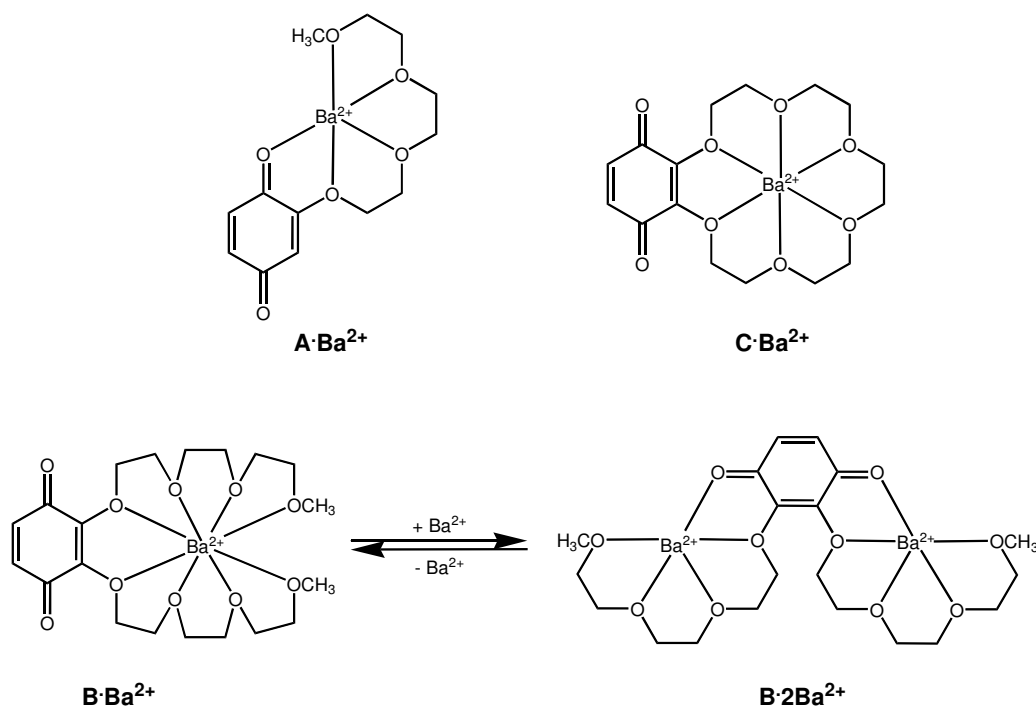


Abb. 90. Bariumkomplexe der Ligandensysteme **A** ( $n = 3$ ), **B** ( $n = 3$ ) und **C** ( $n = 2$ ).

Den größten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt die Wertigkeit des koordinierten Kations. Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten ( $k_c$ ) bzw. der unkatalysierten ( $k_f$ ) Diels-Alder-Reaktion beträgt für einwertige Alkalimetallionen 1.2 bis 23, während Erdalkalimetallionen ( $k_c/k_f = 11 - 1160$ ) bzw. Scandium(III)ionen ( $k_c/k_f = 1700 - 192000$ ) die größte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Neben dem erheblichen Einfluss der Kationen beobachteten *Tsuda et al.* eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kettenlänge der Polyethersubstituenten. Generell zeigen die acyclischen Oligoether nach der Komplexierung eine größere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als die entsprechenden Kronetherverbindungen. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_c/k_f$  beträgt für die Scandiumkomplexe der Kronenether **C** 100 – 2020. Die acyclischen Liganden **A** und **B** mit den kurzkettingen Ethersubstituenten ( $n = 1$ ) zeigen nach der Komplexierung keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die 1 : 2-Komplexe der Chinone **B** mit den langkettigen Substituenten ( $n = 3$ ) geben mit Cyclopentadien die schnellsten Umsetzungen.



Die von *Reek et al.* synthetisierten Komplexe mit harnstoffhaltigen Phosphanliganden sind zur Komplexierung und Erkennung von Chloridionen befähigt (Abb. 91).<sup>[46]</sup> Zur Synthese dieser Komplexe brachten sie (COD)PdMeCl (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit 2 Äquivalenten des Phosphanliganden zur Reaktion und konnten das Produkt in einer Ausbeute von ca. 90 % isolieren.

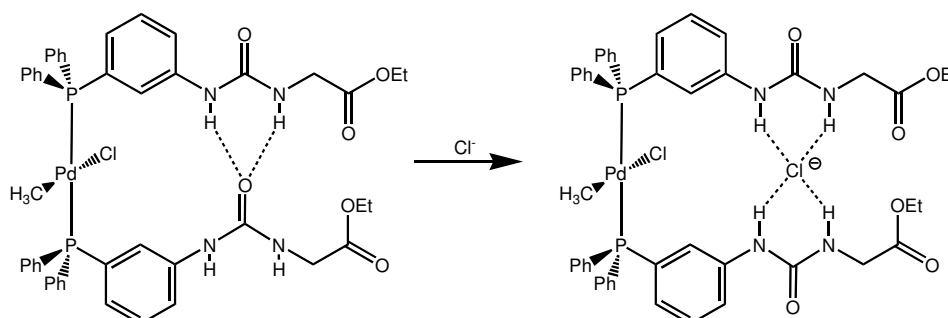


Abb. 91. Komplexe harnstoffhaltiger Phosphanliganden mit der Fähigkeit zur Koordination von Chloridionen.<sup>[46]</sup>

Die Koordination des Anions kann durch eine Tieffeldverschiebung der N–H-Resonanzen des Harnstoffmotivs im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Harnstoffeinheit ist nicht befähigt, das Chlorid von dem Metallzentrum unter Ausbildung einer zwitterionischen Spezies zu lösen. Diese Reaktion kann jedoch durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes des Phosphanliganden zum Komplex erzwungen werden (Abb. 92).

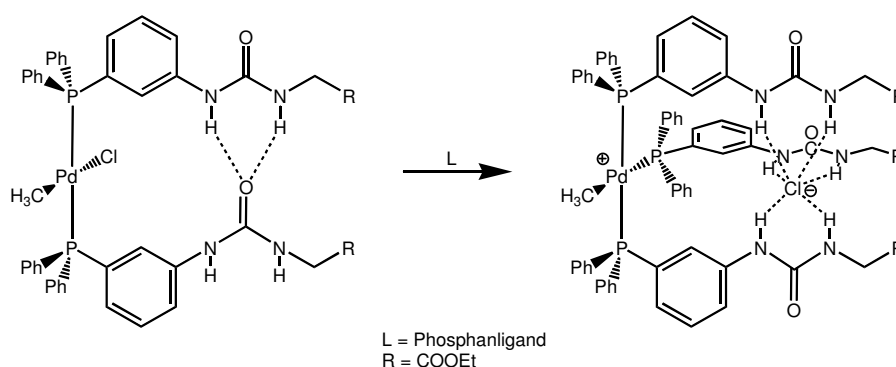


Abb. 92. Erzwungener Ligandenaustausch am Palladiumzentrum.

Eine Ligandensubstitution unter Bildung eines zwitterionischen Carbonylkomplexes erfolgt dagegen leicht in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Abb. 93). Die Bildung dieses Carbonylkomplexes konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. So beträgt die chemische Verschiebung des Carbonylliganden im <sup>13</sup>C-

NMR-Spektrum 179.6 ppm und die Resonanzen jener dem Arylsystem nahen N–H-Funktionen sind mit 10.20 ppm zu tieferem Feld verschoben und zeigen die Komplexierung eines Chloridions durch die Harnstoffmotive an.

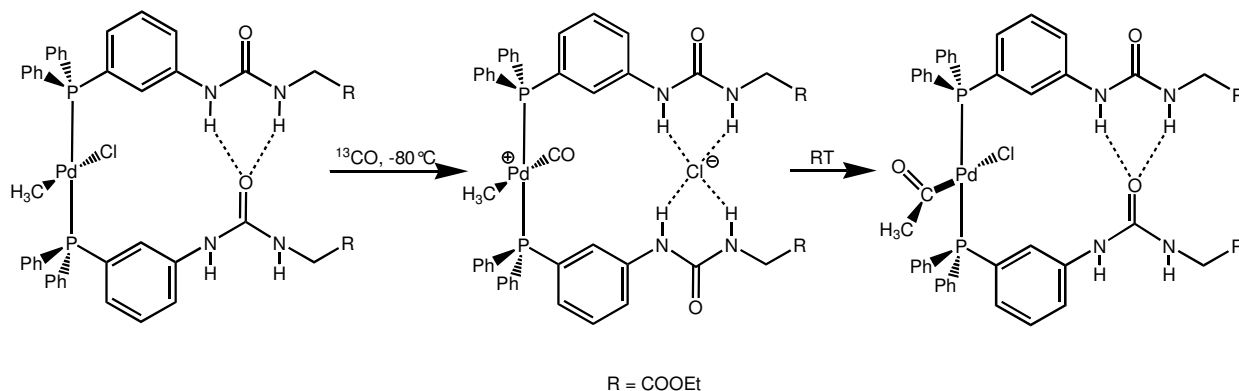


Abb. 93. Synthese und Umwandlung eines zwitterionischen Carbonylkomplexes.

Durch Erwärmung der Lösung dieses Carbonylkomplexes auf Raumtemperatur wird eine neutrale Acylspezies generiert, in der das vorher durch die Harnstoffgruppen komplexierte Chloridion nun wieder an das Palladiumzentrum bindet. Diese Isomerisierung des Komplexes kann durch NMR-Experimente belegt werden. Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms der Acetylgruppe beträgt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum 233.5 ppm. Die an das Palladiummetall koordinierten Phosphanliganden zeigen Resonanzen bei 21.0 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Außerdem zeigen die chemischen Verschiebungen der NH-Resonanzen die Werte der nicht komplexierenden Harnstoffmotive, was die Dekomplexierung des Chloridions belegt.

Der Carbonylkomplex konnte unter den beschriebenen Bedingungen nicht aus dem Eduktkomplex mit zuvor durch Chloridionen abgesättigten Harnstoffgruppen dargestellt werden. Ebenso war der Versuch, den analogen Carbonylkomplex aus dem isostrukturellen Edukt  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdMeCl}$  zu synthetisieren, nicht erfolgreich. Diese Experimente zeigen die zwingende Notwendigkeit der unbeladenen Harnstoffmotive in der Nähe des Palladiumzentrums zur Generierung eines kationischen Palladiumzentrums mit einer freien Koordinationstelle für Kohlenstoffmonoxid.

### 3.5.2 Einleitung und Zielsetzung

Polyetherverbrückte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine sind Liganden, die zur Komplexierung von zwei Metallzentren befähigt sein sollten. Diese Eigenschaft könnte zur Synthese des in Abb. 94 dargestellten Komplextyps genutzt werden.

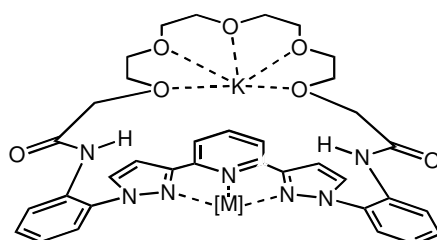


Abb. 94. Rutheniumkomplex mit einem polyetherverbrückten Liganden.

Durch die *N,N,N*-tridentate Koordinationsumgebung der abgebildeten Zielstruktur wird eine weiche *Lewis*-Säure [M], beispielsweise ein  $RuL_2$ -Fragment, koordiniert. Die Polyetherbrücke soll zur Anbindung von *Lewis*-Säuren, z. B. Kaliumionen genutzt werden. Dieser Komplex ließe sich auf seine katalytische Aktivität in durch weiche *Lewis*-Säuren katalysierten Reaktionen, wie z. B. Diels-Alder-Reaktionen, testen. Die koordinierte *Lewis*-Säure besitzt die Aufgabe, mit den an die weiche *Lewis*-Säure koordinierten Liganden L zu interagieren, die Übergangsmetall-Ligand-Bindungen zu brechen, um eine freie Koordinationstelle zu schaffen, und eine Aktivierung des an die *N,N,N*-tridentate Koordinationsumgebung gebundenen Metalls zu erreichen (Abb. 95).

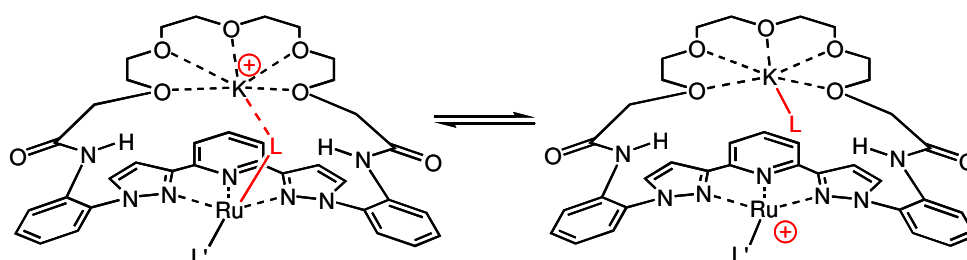


Abb. 95. Aktivierung des Katalysatorsystems durch die koordinierte *Lewis*-Säure.

### 3.5.3 Polyetherverbrückte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine

#### 3.5.3.1 Syntheseplanung

Die Zielstruktur der polyetherverbrückten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine ist in Abb. 96 gezeigt. Zur Synthese dieser Verbindungen wird 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin, das mit zwei 2-Aminophenylsubstituenten versehen ist, mit geeigneten Polyetherderivaten, z. B. polyetherhaltige Dicarbonsäuren, umgesetzt.

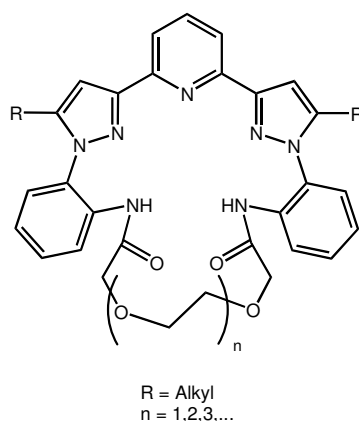


Abb. 96. Zielstruktur für polyetherverbrückte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Für die Implementierung polyetherhaltiger Motive soll die Umsetzung der aminofunktionalisierten Stammverbindungen **22** und **23** mit den Carbonsäurechloriden der entsprechenden polyetherhaltigen Dicarbonsäuren in Anwesenheit einer Base wie Triethylamin genutzt werden (Abb. 97). Dabei muss, zum Erreichen einer intramolekularen Kondensationsreaktion, das Verdünnungsprinzip angewandt werden. Mit steigender Konzentration der Edukte in der Reaktionslösung wird die intermolekulare Kondensationsreaktion wahrscheinlicher und somit die Bildung oligomerer und polymerer Nebenprodukte dominant.

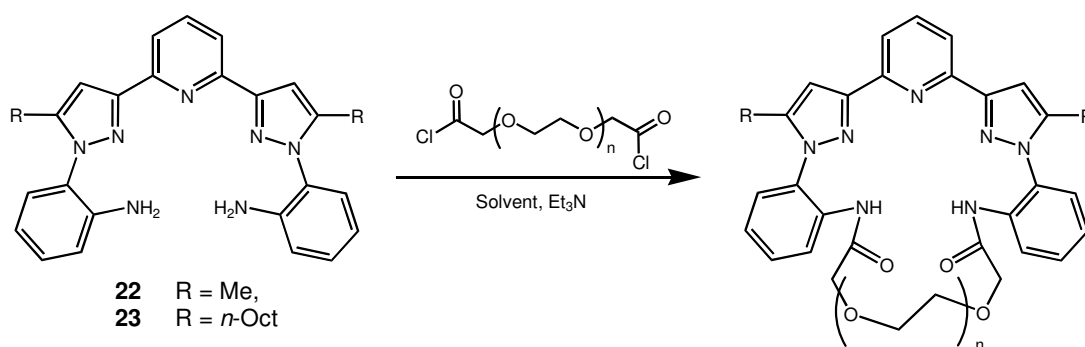


Abb. 97. Syntheschema zur Darstellung polyetherverbrückter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

### 3.5.3.2 Synthese der Liganden

#### Umsetzung der Diamine **22** und **23** mit 3,6-Dioxaoctandisäuredichlorid

Die Umsetzung der Diamine **22** bzw. **23** mit 3,6-Dioxaoctandisäuredichlorid<sup>[47a]</sup> wurde in wasserfreiem Toluol durchgeführt (Abb. 98). Zum Erreichen der notwendigen Verdünnungsbedingungen wurde Toluol vorgelegt und die Edukte, gelöst in Toluol, mittels zweier Tropftrichter langsam und gleichzeitig in das vorgelegte Toluol eingetroppt.

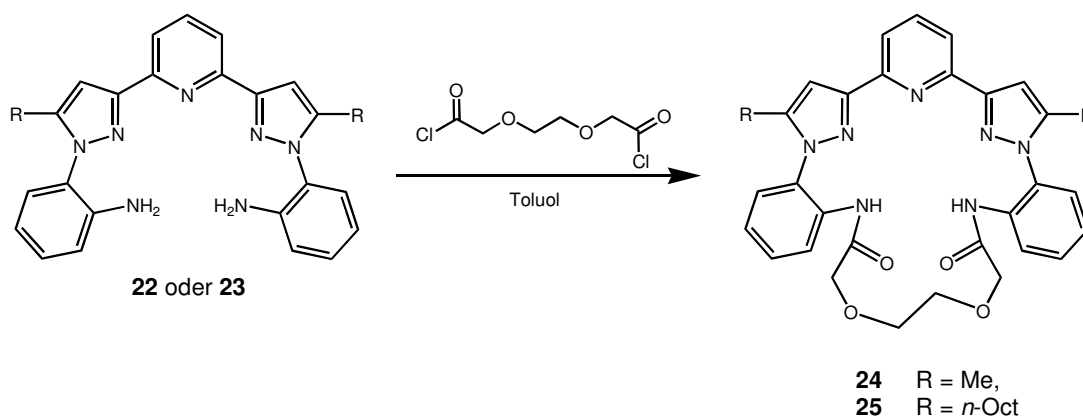
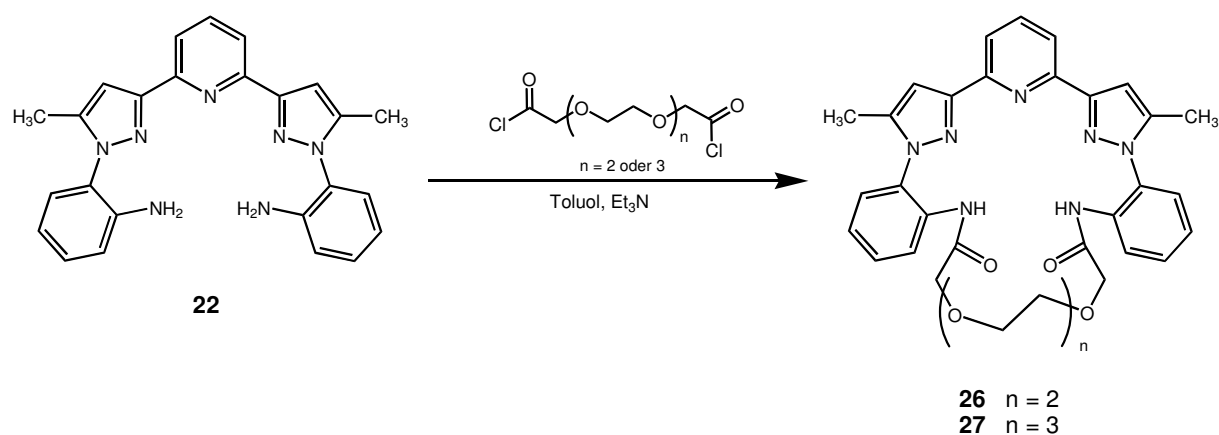


Abb. 98. Syntheschema zur Darstellung von **24** und **25**.

Das Produkt **24** konnte nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten am Vakuum und durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Aceton als farbloser Feststoff aus dem Rohprodukt isoliert werden. Im Falle von **25** konnte durch diese Methoden keine vollständige Aufreinigung erzielt werden, jedoch ist die Struktur von **25** durch Massenspektroskopie und der zu Verbindung **24** ähnlichen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nachweisbar. Für die Cyclisierung spricht besonders die der Amidgruppen zuzuordnende Absorption bei einer chemischen Verschiebung von 9.11 ppm.

#### Umsetzung von **22** mit längerkettigen Carbonsäurederivaten

Längerkettige, oligoetherhaltige Carbonsäuredichloride<sup>[47b]</sup> konnten unter analogen Bedingungen mit dem Diamin **22** ebenfalls zu den Amiden **26** und **27** umgesetzt werden (Abb. 99). Diese Zielverbindungen wurden jedoch nicht rein erhalten, da die eingesetzten Dicarbonsäuredichloride eine höhere Tendenz zur Bildung intermolekularer oligomerer Kondensationsprodukte zeigten. Eine Abtrennung dieser Oligomeren von den makrocyclischen Reaktionsprodukten mittels Säulenchromatographie war nicht erfolgreich.

Abb. 99. Syntheschema zur Darstellung von **26** und **27**.

### 3.5.3.3 Spektroskopische Charakterisierung der polyetherverbrückten Liganden

Die erfolgreiche Synthese von **24** und **25** konnte durch ESI-TOF-Massenspektroskopie sowie NMR- und IR-Spektroskopie eindeutig belegt werden. So zeigen die ESI-TOF-Massenspektren bei einem  $m/e$ -Verhältnis von 564.1953 bzw. 760.4287 die Kationen  $[\text{M} + \text{H}]^+$  der Verbindungen **24** bzw. **25**. Die Anwesenheit der charakteristischen funktionellen Gruppen in den Produkten konnte durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die nachfolgende Tabelle 8 zeigt eine Zuordnung wichtiger Absorptionsbanden.

Tabelle 8. IR-Spektroskopie der Verbindungen **24** und **25**.

Absorptionsbande [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung
<b>24</b>	<b>25</b>	
3340	3340	N–H
1690	1700, 1685	C=O
1096, 1019	1090, 1019	C–O

Die Charakterisierung der verbrückten Verbindungen erfolgte zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen sind in Tabelle 9 angegeben und zugeordnet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **24** ist in Abb. 100 exemplarisch gezeigt.

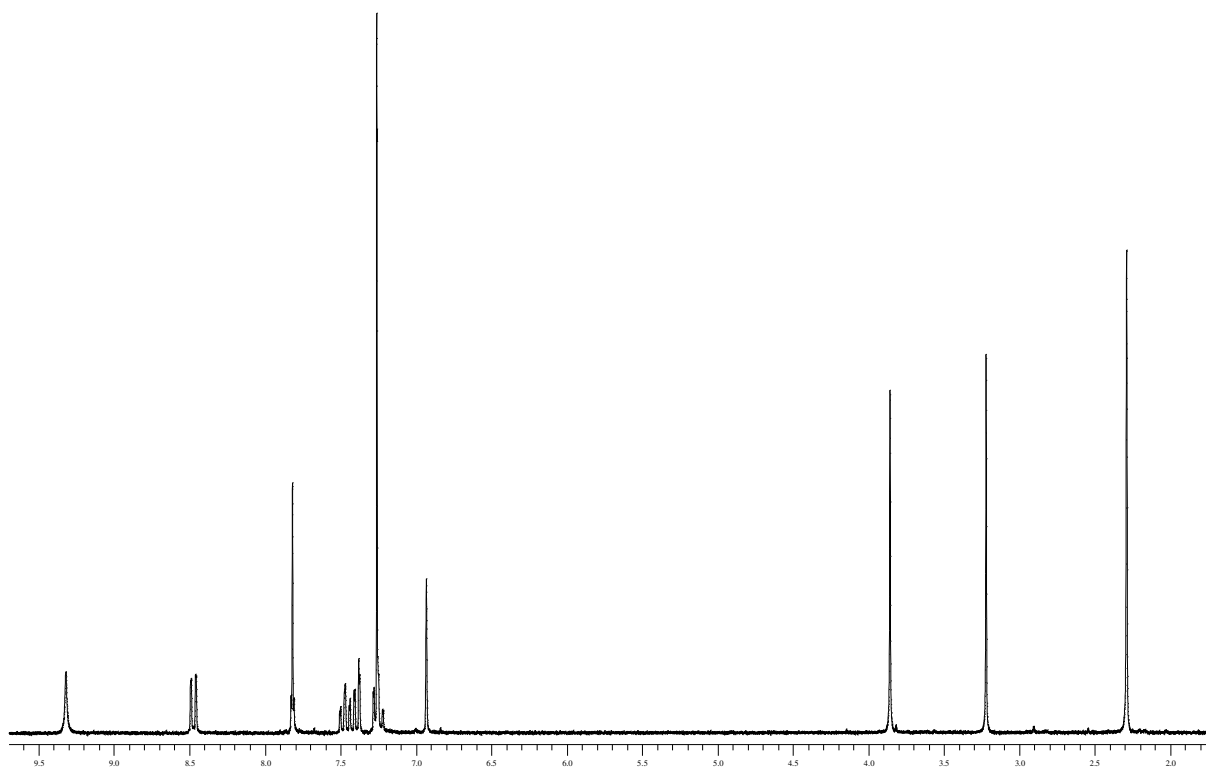


Abb. 100.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

Tabelle 9.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **24** und **25** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

<b>24</b>		<b>25</b>	
Chem. Verschiebung, Multiplizität	Zuordnung	Chem. Verschiebung, Multiplizität	Zuordnung
2.29 (s)	Me	0.87 (m), 1.24 (m), 1.63 (m), 2.55 (m)	<i>n</i> -Oct
3.22 (s)	O- <u>CH</u> <sub>2</sub>	3.28 (s)	O- <u>CH</u> <sub>2</sub>
3.85 (s)	C(O)- <u>CH</u> <sub>2</sub> -O	3.85 (s)	C(O)- <u>CH</u> <sub>2</sub> -O
6.93 (s)	H <sub>4Pz</sub>	6.95 (s)	H <sub>4Pz</sub>
7.22–7.28 (m)	H <sub>Ph</sub>	7.22–7.28 (m)	H <sub>Ph</sub>
7.37–7.51 (m)	H <sub>Ph</sub>	7.39–7.51 (m)	H <sub>Ph</sub>
7.82 (m)	H <sub>Py</sub>	7.82 (m)	H <sub>Py</sub>
8.47 (d)	H <sub>Ph</sub>	8.48 (d)	H <sub>Ph</sub>
9.32 (s)	N- <u>H</u>	9.12 (s)	N- <u>H</u>

Die Verbindung **24** zeigt für charakteristische Kohlenstoffzentren die folgenden chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Die Methylgruppe hat eine chemische Verschiebung von 12.13 ppm während die primären Kohlenstoffatome der Polyetherbrücke eine

Verschiebungen von 68.94 und 70.98 ppm zeigen. Die Carbonylkohlenstoffatome der Verbrückung treten bei einer chemischen Verschiebung von 167.83 ppm in Resonanz, die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-4 der Pyrazolringe beträgt 105.92 ppm.



### 3.6 Synthese der Komplexe

#### 3.6.1 Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe

##### 3.6.1.1 Synthese der Dichloroeisen(II)- und Dichlorocobalt(II)komplexe

Die Synthese der Dichlorokomplexe des Eisens und Cobalts mit substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen und 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen als *N,N,N*-tridentaten Liganden ( $L-N_3$ ) erfolgte durch Umsetzung der zum Sieden erhitzten, methanolischen Ligandlösung mit einem Äquivalent des entsprechenden wasserfreien Metallchlorides unter Stickstoffatmosphäre (Abb. 101). Die Komplexe fallen nach Einengen der Reaktionslösung aus und können abfiltriert werden.

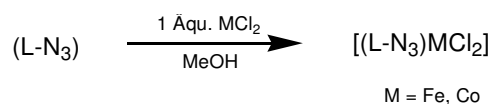


Abb. 101. Allgemeines Syntheseschema zur Darstellung der Dichlorokomplexe.

Die Umsetzung des 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridins **3d** mit Cobalt(II)- oder Eisen(II)chlorid erfolgte mit dem Ziel, die in Abb. 102 gezeigten Komplexe darzustellen.

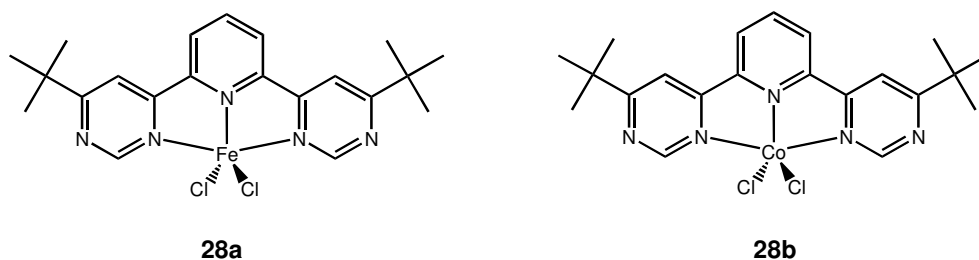


Abb. 102. Dichlorokomplexe **28a** und **28b**.

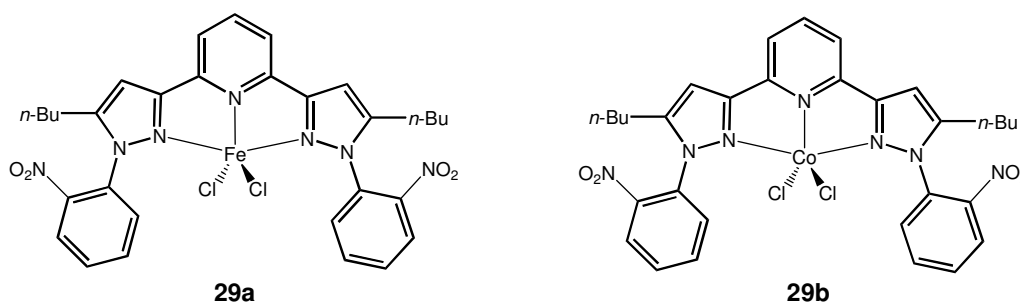
Die Komplexe konnten als dunkelblaue (**28a**) bzw. grüne (**28b**) Feststoffe isoliert werden. Die IR-Spektren zeigen neben den Valenzschwingungen der Alkylsubstituenten bei  $2961 \text{ cm}^{-1}$  eine intensive, dem Liganden zuzuordnende Bande bei  $1596 \text{ cm}^{-1}$ .

MALDI-MS-Spektren von **28a** und **28b** zeigen die in Tabelle 10 gezeigten Fragmente. Die nicht zugeordneten Peaks stammen von bisher nicht identifizierten Produkten, die evtl. durch Clusterbildung unter oxidativen Bedingungen entstanden sind.

Tabelle 10. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **28a** und **28b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>28a</b>	649.31	70	?
	634.29	15	?
	473.25	100	[M] <sup>+</sup>
	438.29	90	[M – Cl] <sup>+</sup>
<b>28b</b>	781.09	44	?
	768.33	34	?
	652.28	74	?
	441.27	100	[M – Cl] <sup>+</sup>

Die vom Liganden **5a** abgeleiteten Dichloro-eisen- und Dichlorocobaltkomplexe **29a** und **29b** sind in Abb. 103 dargestellt.

Abb. 103. Dichlorokomplexe **29a** und **29b**.

Der Eisenkomplex wird als gelbbrauner und der Cobaltkomplex als grüner Feststoff erhalten. Die IR-Spektren der Komplexe **29a** und **29b** zeigen jeweils intensive Banden bei 1531 und 1342 cm<sup>-1</sup>, welche die Anwesenheit der Nitrofunktion belegen. In Tabelle 11 sind die im MALDI-MS-Spektrum der Komplexe **29a** und **29b** gebildeten Fragmente zusammengefasst.

Tabelle 11. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **29a** und **29b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>29a</b>	690.99	100	[M] <sup>+</sup>
	656.05	90	[M – Cl] <sup>+</sup>
	566.22	16	[M – Fe – 2Cl] <sup>+</sup>
<b>29b</b>	658.81	100	[M – Cl] <sup>+</sup>
	563.89	10	[M – Co – 2Cl] <sup>+</sup>

Die auf dem Liganden **5b** basierenden Komplexe **30a** und **30b** (Abb. 104) werden als gelbbraune (**30a**) bzw. grüne (**30b**) Feststoffe aus dem Reaktionsansatz isoliert und zeigen im IR-Spektrum intensive Banden bei 1528 bzw. 1526  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 1344  $\text{cm}^{-1}$ , welche den Nitrofunktionen zuzuordnen sind.

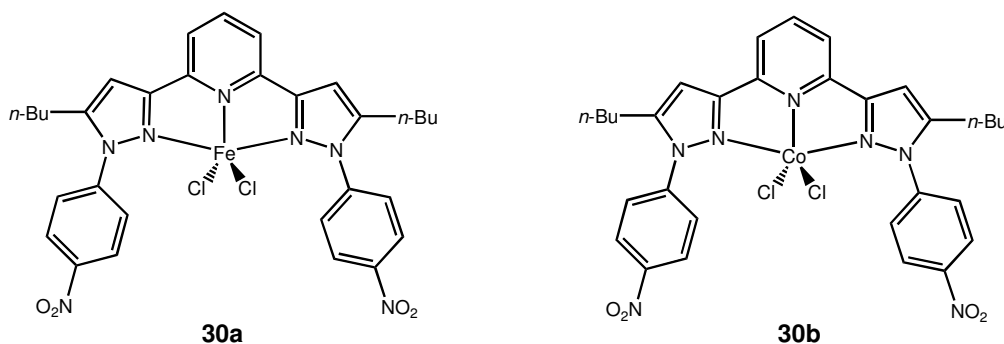


Abb. 104. Dichlorokomplexe **30a** und **30b**.

Die im MALDI-Massenspektrum gebildeten Fragmente sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **30a** und **30b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>30a</b>	656.31	100	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$
	642.43	25	$[\text{M} - \text{Cl} - \text{CH}_3]^+$
	629.32	25	$[\text{M} - \text{Cl} - 2\text{CH}_3]^+$
	566.43	29	$[\text{M} - \text{Fe} - 2\text{Cl}]^+$
	535.33	38	$[\text{M} - \text{Fe} - 2\text{Cl} - 2\text{CH}_3]^+$
<b>30b</b>	659.44	100	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$
	643.43	34	$[\text{M} - \text{Cl} - \text{CH}_3]^+$
	630.43	44	$[\text{M} - \text{Cl} - 2\text{CH}_3]^+$
	566.53	14	$[\text{M} - \text{Co} - 2\text{Cl}]^+$

Die Komplexe **31a** und **31b** (Abb. 105) enthalten den benzylsubstituierten Liganden **6f**. Sie wurden im Falle von **31a** als gelbbrauner Feststoff bzw. im Falle von **31b** als grüner Feststoff isoliert.

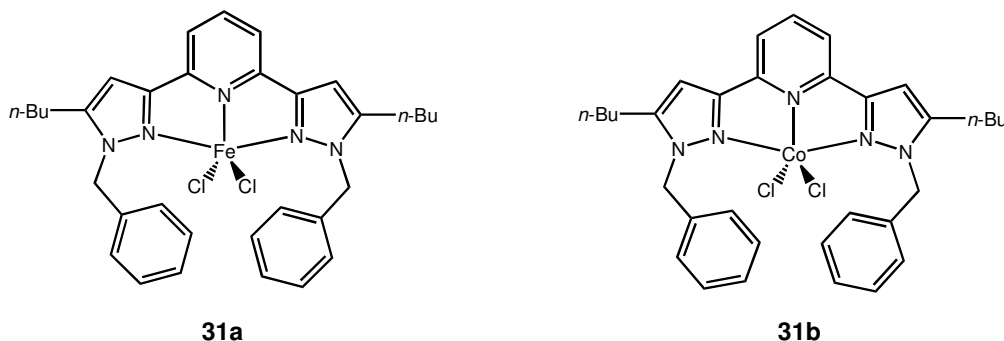


Abb. 105. Dichlorokomplexe **31a** und **31b**.

Die IR-Spektren dieser Komplexe zeigen neben den C–H-Absorptionsbanden im Bereich von 2960 bis 2758  $\text{cm}^{-1}$  zwei intensive Banden bei 814 bzw. 707  $\text{cm}^{-1}$  für die C–H-Bindungen des disubstituierten Pyridins bzw. des Benzylsubstituenten. Die MALDI-Massenspektren der Komplexe **31a** und **31b** zeigten die in Tabelle 13 angegebenen Fragmente und können den  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ -Spezies zugeordnet werden.

Tabelle 13. Massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **31a** und **31b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>31a</b>	594.11	100	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$
<b>31b</b>	597.29	100	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$

Mit dem 3-cyanobenzylsubstituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden **6i** lassen sich die Komplexe **32a** bzw. **32b** (Abb. 106) als orangefarbene bzw. grüne Feststoffe erhalten.

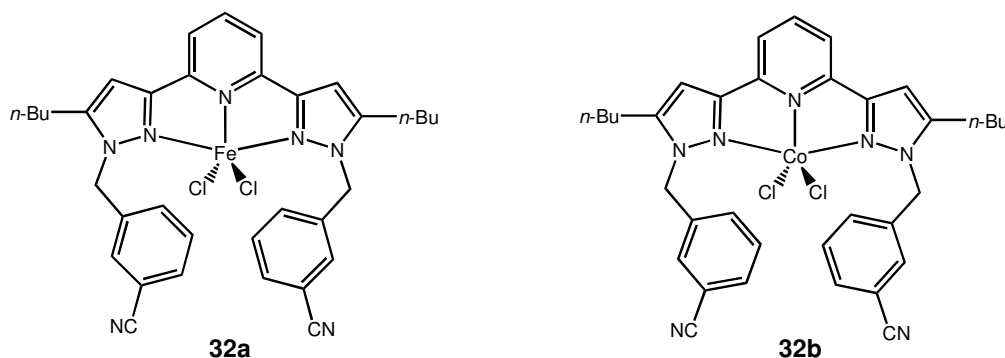


Abb. 106. Dichlorokomplexe **32a** und **32b**.

Die IR-Spektren der Komplexe **32a** und **32b** zeigen die charakteristische und intensive Bande der Cyanofunktion bei  $2232\text{ cm}^{-1}$ . Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Analyse der Komplexe sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **32a** und **32b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>32a</b>	679.21	43	$[M]^+$
	644.37	100	$[M - Cl]^+$
	554.41	25	$[M - Fe - 2Cl]^+$
<b>32b</b>	647.30	100	$[M - Cl]^+$

Mittels Komplexierung der wasserfreien Metallhalogenide des Eisens und Cobalts mit dem bromsubstituierten Liganden **8** sind die Komplexe **33a** und **33b** zugänglich (Abb. 107).

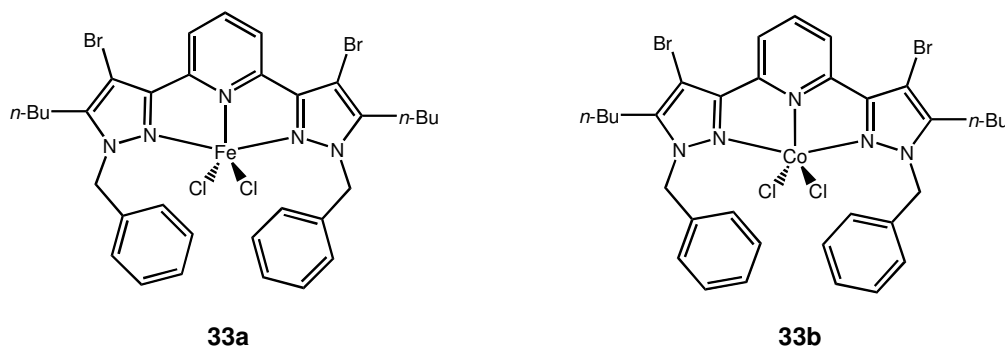


Abb. 107. Dichlorokomplexe **33a** und **33b**.

Der Eisenkomplex wird als ein orangegelber Feststoff isoliert, während der Cobaltkomplex als grüner Feststoff erhalten wird. Die intensive Bande der C–Br-Bindung ist bei  $722\text{ cm}^{-1}$  in den IR-Spektren der jeweiligen Komplexe zu beobachten. Die Komplexe bilden bei der Analyse mittels MALDI-Massenspektroskopie die in der nachfolgenden Tabelle 15 angegebenen Fragmente.

Tabelle 15. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **33a** und **33b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>33a</b>	786.88	32	$[M]^+$
	751.93	100	$[M - Cl]^+$
	709.01	18	$[M - Br]^+$
	674.07	35	$[M - Br - Cl]^+$
	660.09	15	$[M - Fe - 2Cl]^+$
<b>33b</b>	754.72	100	$[M - Cl]^+$
	676.87	36	$[M - Br - Cl]^+$

Die Komplexe **34a** und **34b** (Abb. 108) sind in einer analogen Komplexierungsreaktion aus den Metallchloriden und dem alkylierten Liganden **6c** zugänglich und können ebenso als orangefarbener (**34a**) bzw. grüner (**34b**) Feststoff isoliert werden.

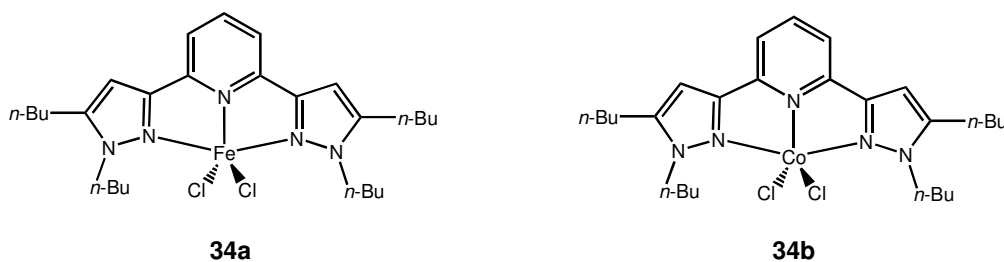


Abb. 108. Dichlorokomplexe **34a** und **34b**.

Die charakteristischen IR-Banden der Komplexe **34a** und **34b** erscheinen bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  und  $819\text{ cm}^{-1}$  und repräsentieren die Absorptionsbanden der C–H-Bindungen der Alkylgruppen und des 2,6-disubstituierten Pyridinringes. Das Fragmentierungsmuster von **34a** und **34b** im MALDI-Massenspektrum ist in Tabelle 16 zusammengefasst.

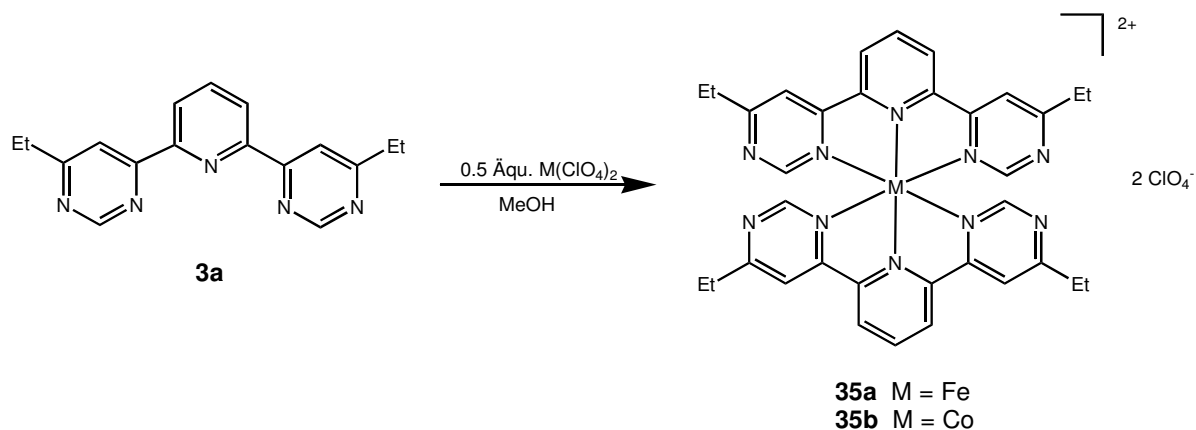
Tabelle 16. Ausgewählte massenspektroskopische Fragmente der Komplexe **34a** und **34b**.

Komplex	Fragment (m/z)	Intensität (%)	Fragment-zuordnung
<b>34a</b>	561.17	23	$[M]^+$
	526.25	100	$[M - Cl]^+$
<b>34b</b>	529.19	100	$[M - Cl]^+$

### 3.6.1.2 Synthese homoleptischer Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe

#### 3.6.1.2.1 Synthese von $[Fe(L^{Et})_2](ClO_4)_2$ und $[Co(L^{Et})_2](ClO_4)_2$

Die Komplexe  $[Fe(L^{Et})_2](ClO_4)_2$  und  $[Co(L^{Et})_2](ClO_4)_2$  sind aus dem Liganden **3a** ( $L^{Et}$ ) und den entsprechenden Metallperchloraten darstellbar. Die Edukte werden dabei im Verhältnis 2 : 1 unter Schutzgasatmosphäre in sauerstofffreiem Methanol vier Stunden unter Rückfluss erhitzt (Abb. 109).

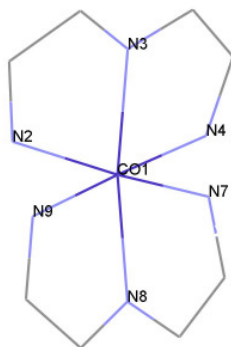
Abb. 109. Syntheschema zur Darstellung der Eisen(II)- und Cobalt(II)komplexe **35a** und **35b**.

Die Kristallisation des Eisen(II)komplexes in Form violetter Kristalle erfolgte durch langsame Diffusion von Diethylether in die aufkonzentrierte Reaktionslösung. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die erhaltenen Kristalle waren für die Bestimmung der Kristallstruktur jedoch ungeeignet. Im bandenarmen IR-Spektrum von **35a** dominieren zwei intensive Banden bei  $1606 \text{ cm}^{-1}$ , die eine dem 2,6-Di(pyrimidin-4-

yl)pyridinliganden zuzuordnende Absorption darstellt, sowie eine breite Bande bei  $1096\text{ cm}^{-1}$ , welche auf das Perchloratanion hindeutet.

Der Cobalt(II)komplex konnte als rotbrauner kristalliner Feststoff durch die Diffusion von Diethylether in eine Lösung von Acetonitril erhalten werden. Durch eine Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle abgesichert werden. Im IR-Spektrum des Komplexes **35b** lassen sich bei  $2975\text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingungen der Ethylgruppen beobachten. Eine intensive Bande bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  kann dem Liganden zugeordnet werden, während die Schwingungen der Perchloratanionen bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  als breite und intensive Bande erscheinen. Die Qualität der erhaltenen Kristalle ließ die Bestimmung einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 110) zu, wobei die Substanz in einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert. Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 14.5855(8)\text{ \AA}$ ,  $b = 15.5859(10)\text{ \AA}$ ,  $c = 16.3554(10)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.227(5)^\circ$  und  $\gamma = 90^\circ$ . In Tabelle 17 sind die Bindungsabstände des Zentralmetalls zu den koordinierenden Stickstoffatomen wiedergegeben. In nebenstehender Abbildung ist die oktaedrisch-verzerrte Koordinationsumgebung des Cobalt(II)ions vereinfacht dargestellt.

Tabelle 17. Bindungsabstände und -winkel des Zentralmetalls im Komplex  $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ .



Bindung	( $\text{\AA}$ )	Bindung	( $\text{\AA}$ )
Co – N3	2.0576(15)	Co – N8	2.0604(15)
Co – N2	2.1634(16)	Co – N7	2.1902(16)
Co – N4	2.1734(17)	Co – N9	2.1392(16)
Winkel	( $^\circ$ )	Winkel	( $^\circ$ )
N2 – Co1 – N3	75.40(6)	N7 – Co1 – N8	75.87(6)
N3 – Co1 – N4	75.29(6)	N8 – Co1 – N9	76.41(6)
N2 – Co1 – N4	147.07(6)	N7 – Co1 – N9	152.28(6)

Die Winkel  $\text{N2} - \text{Co1} - \text{N4}$  und  $\text{N7} - \text{Co1} - \text{N9}$  weichen mit  $147.07(6)^\circ$  bzw.  $152.28(6)^\circ$  weit von der ideal-oktaedrischen Koordinationsumgebung ab. Die Festkörperstruktur des Komplexes kennzeichnet eine Asymmetrie, welche durch die unregelmäßig angeordneten Ethylgruppen sowie der Verzerrung eines Liganden hervorgerufen wird. Drei der vier Ethylgruppen ragen gleichsinnig aus den Ligandenebenen heraus, während eine der Ethylgruppen in der entsprechenden Ligandenebene liegt. Außerdem sind die Heterocyclen



des einen Liganden in einer Ebene angeordnet, während die Heterocyklen des anderen Liganden leicht gebogen an das Metallzentrum koordinieren.

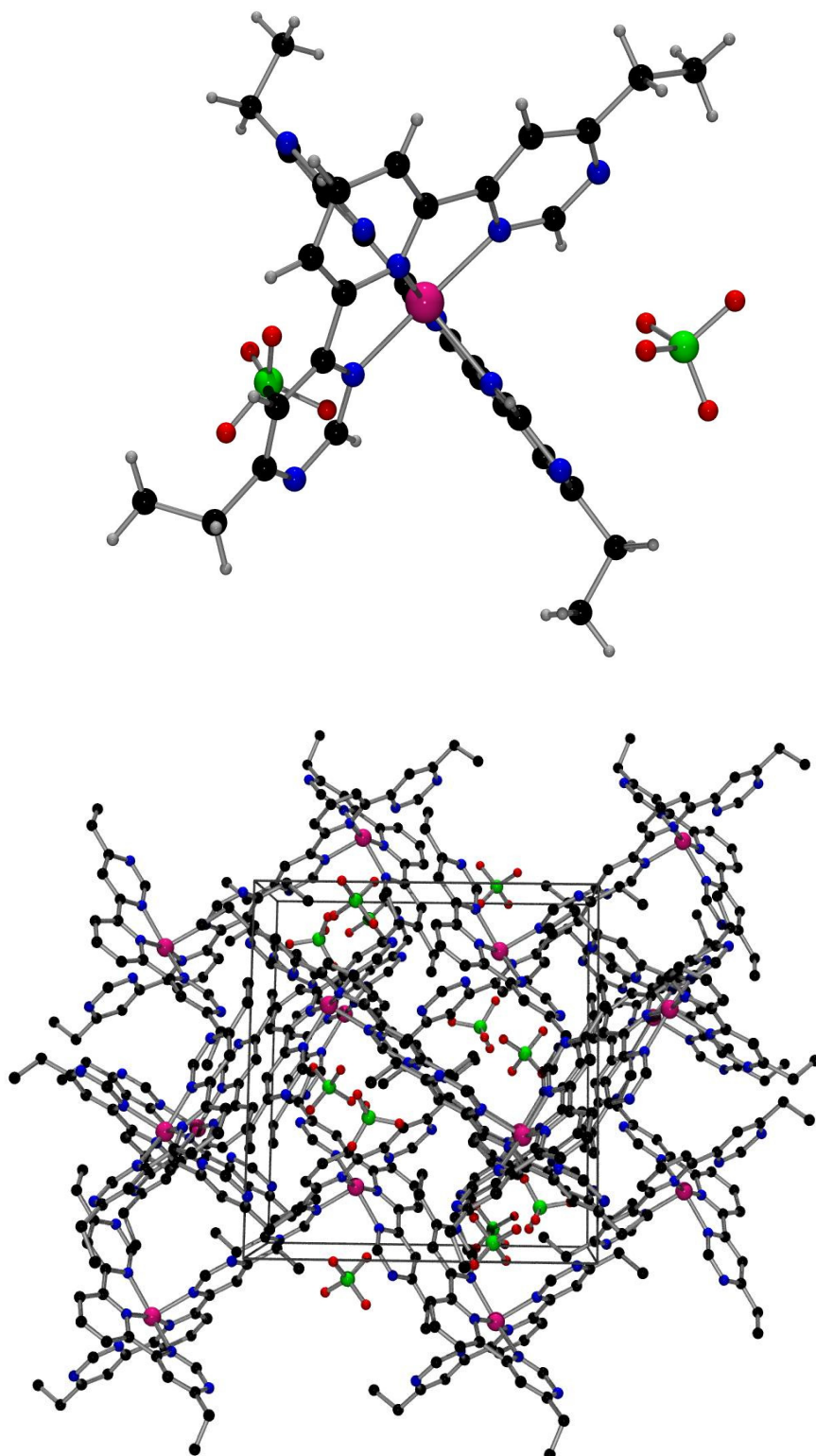


Abb. 110. oben: Molekülstruktur von **35b** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

3.6.1.2.2 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L}^{t\text{-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Co}(\text{L}^{t\text{-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

Die Komplexe **36a** und **36b** wurden analog zu den in 3.6.1.2.1 vorgestellten Komplexen unter Verwendung des Liganden **3d** ( $\text{L}^{t\text{-Bu}}$ ) synthetisiert, jedoch wurde statt Methanol entgastes Acetonitril als Lösungsmittel für die Synthese gewählt (Abb. 111).

Der Eisenkomplex wurde durch eine Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung als dunkelviolette Kristalle isoliert.

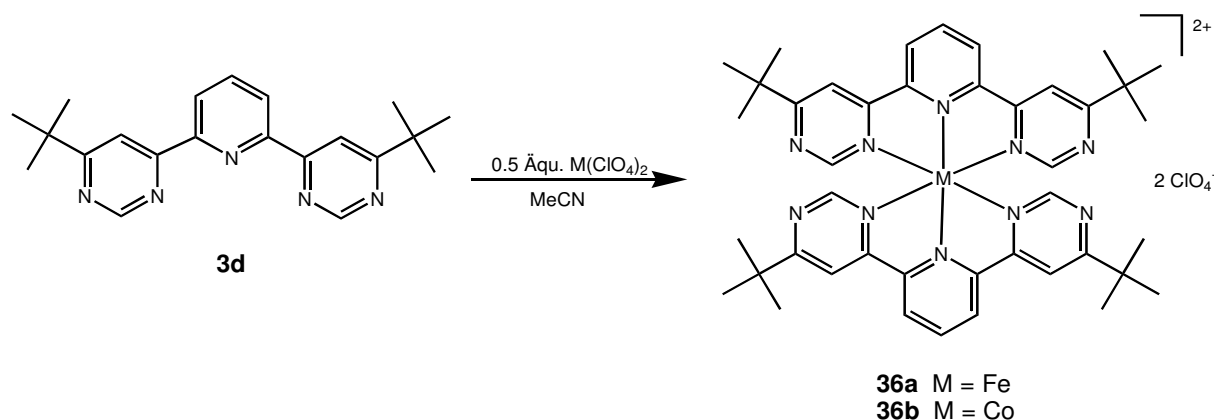


Abb. 111. Syntheschema zur Darstellung der Eisen- und Cobaltkomplexe **36a** und **36b**.

Die erhaltenen Kristalle waren für die Bestimmung einer Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignet. Die Molekül- und Festkörperstruktur des Komplexes ist nachfolgend (Abb. 112) dargestellt. Der Komplex kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , dessen Elementarzelle folgende Abmessungen besitzt:  $a = 14.5705(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.6176(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.2994(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.665(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Die Bindungsabstände und -winkel des Eisens zu den koordinierenden Stickstoffatomen sind in Tabelle 18 wiedergegeben. Eine Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsumgebung des zentralen Eisenions ist im Vergleich zum Cobaltkomplex **35b** mit dem ethylsubstituierten Liganden kleiner, was in den fast identischen Bindungswinkeln  $\text{N7} - \text{Fe1} - \text{N9}$  mit  $161.91(8)^\circ$  und  $\text{N2} - \text{Fe1} - \text{N4}$  mit  $161.51(8)^\circ$  zum Ausdruck kommt. Die Heterocyclen der einzelnen Liganden liegen in einer Ebene. Beide Liganden stehen nahezu orthogonal zueinander. In die Festkörperstruktur der Verbindung wird ein Molekül Diethylether pro Formeleinheit eingelagert. Die elementaranalytischen Daten belegen die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelte Zusammensetzung.

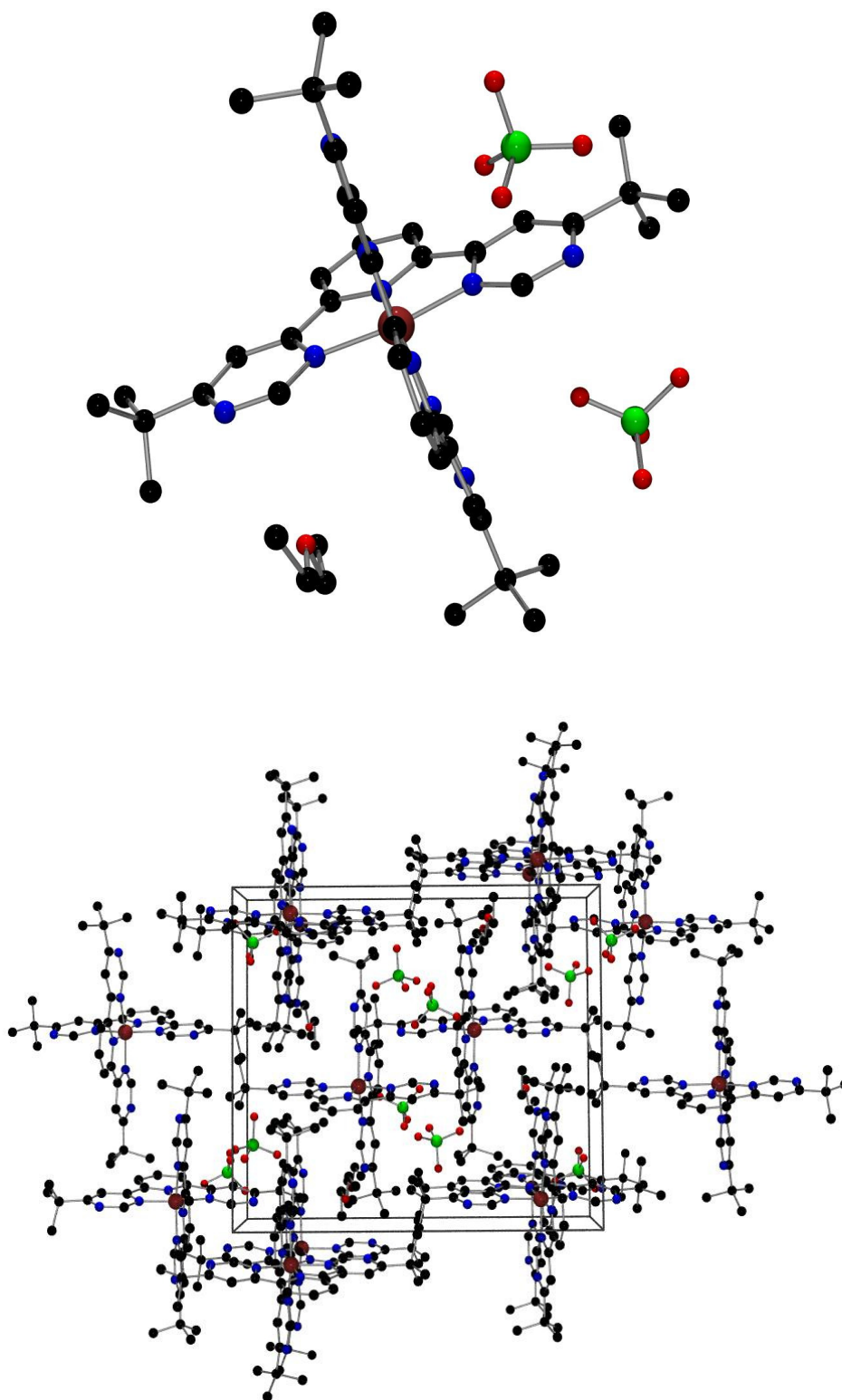
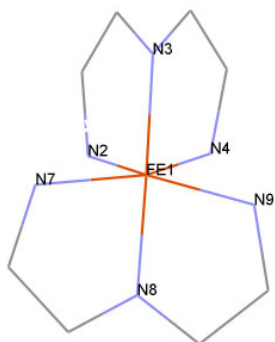


Abb. 112. oben: Molekülstruktur von **36a** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Tabelle 18. Bindungsabstände des Eisens im Komplex **36a**.

<b>Bindung</b>	<b>(Å)</b>	<b>Bindung</b>	<b>(Å)</b>
Fe – N3	1.8823(19)	Fe – N8	1.8729(19)
Fe – N2	1.975(2)	Fe – N7	1.972(2)
Fe – N4	1.979(2)	Fe – N9	1.959(2)
<b>Winkel</b>	<b>(°)</b>	<b>Winkel</b>	<b>(°)</b>
N2 – Fe1 – N3	81.29(8)	N7 – Fe1 – N8	81.02(8)
N3 – Fe1 – N4	80.32(8)	N8 – Fe1 – N9	80.89(8)
N2 – Fe1 – N4	161.51(8)	N7 – Fe1 – N9	161.91(8)

Der Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\text{L}^{t\text{-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$  wurde durch Kristallisation in Form orangebrauner Kristalle isoliert, die aber für die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse ungeeignet waren. Das IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L}^{t\text{-Bu}})_2](\text{ClO}_4)_2$  zeigt die Valenzschwingungsbanden der Alkylgruppen bei  $2964\text{ cm}^{-1}$  und eine breite intensive Bande der Perchloratanionen bei  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Eine charakteristische und intensive Bande bei  $1599\text{ cm}^{-1}$  kann dem Liganden zugeordnet werden.

### 3.6.2 Rutheniumkomplexe

#### 3.6.2.1 Synthese der Trichlororuthenium(III)komplexe

Die Synthese der Rutheniumkomplexe des Typs  $[\text{Ru}(\text{L-N}_3)\text{Cl}_3]$  erfolgte analog zur Synthese des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ <sup>[48]</sup> durch die Umsetzung des tridentaten Liganden (L-N<sub>3</sub>), gelöst in Ethanol, mit einem Äquivalent wasserhaltigen Ruthenium(III)chlorid (Abb. 113). Zur Darstellung der Trichlorokomplexe war es notwendig, die Reaktionsmischung sechs Stunden zum Sieden zu erhitzen, die in Ethanol schlecht löslichen Produkte abzufiltrieren und im Vakuum zu trocknen.

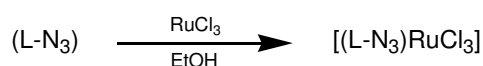


Abb. 113. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der Trichlororuthenium(III)komplexe.

Durch Komplexierung von Ruthenium(III)chlorid mit den substituierten 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden **3a** und **3d** konnten unter den oben beschriebenen Synthesebedingungen die in Abb. 114 dargestellten Komplexe als dunkelbraune (**37a**) bzw. dunkelrote (**37b**) Feststoffe erhalten werden.

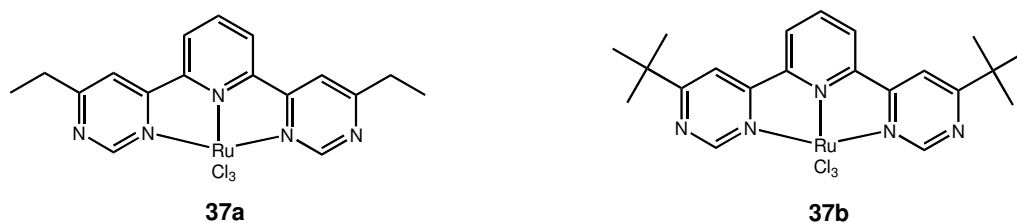


Abb. 114. Trichlororuthenium(III)komplexe mit substituierten 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden.

Die IR-Spektren benannter Trichlororutheniumkomplexe zeigen wenig charakteristische Banden. Neben den Valenzschwingungen der Alkylgruppen im typischen Bereich von 2971  $\text{cm}^{-1}$  ist die intensivste Bande des IR-Spektrums bei 1604  $\text{cm}^{-1}$  (**37a**) bzw. 1597  $\text{cm}^{-1}$  (**37b**) dem 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden zuzuordnen.

Die in Abb. 115 gezeigten Trichlororuthenium(III)komplexe mit substituierten 2,6-Di-(pyrazol-3-yl)pyridinliganden konnten analog zu den oben beschriebenen Trichlororutheniumkomplexen synthetisiert und als dunkelgrüne Feststoffe isoliert werden.

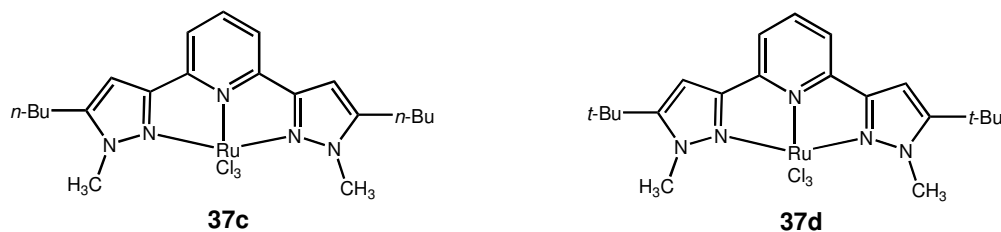


Abb. 115. Trichlororutheniumkomplexe basierend auf substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden.

Die IR-Spektren von **37c** und **37d** zeigen Banden des komplexierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden, wobei die Valenzschwingungsbanden der Alkylgruppen im Bereich zwischen  $2954$  bis  $2858\text{ cm}^{-1}$  und die den 2,6-disubstituierten Pyridinsystem zuzuordnenden Valenzschwingungen bei  $818$  bzw.  $807\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch sind.

### 3.6.2.2 Rutheniumkomplexe mit dem 2,6-Pyridindicarboxylatliganden

Die Synthese der Rutheniumkomplexe **38**, welche 2,6-Pyridindicarboxylat (pydic) als zweiten Liganden tragen, erfolgte analog einer Literaturvorschrift<sup>[49]</sup> durch Umsetzung des entsprechenden Trichlororutheniumkomplexes **37** mit einem Äquivalent des Natriumsalzes der 2,6-Pyridindicarbonsäure in Wasser (Abb. 116). Hierzu wurde die Reaktionsmischung vier Stunden zum Sieden erhitzt und das in Wasser unlösliche Rohprodukt abfiltriert. Die Reinigung der Dicarboxylatkomplexe erfolgte durch Säulenchromatographie.

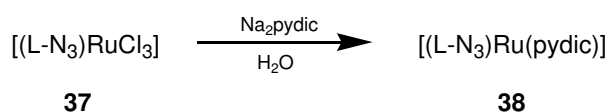


Abb. 116. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der Pyridindicarboxylatkomplexe.

Der Komplex **38a** (Abb. 117) konnte als dunkelblauer Feststoff aus dem Rohprodukt der Komplexbildungsreaktion durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol (1 : 10) isoliert werden.

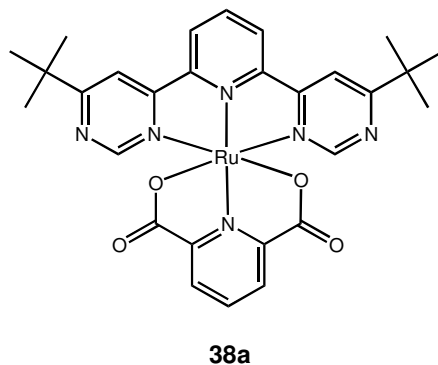


Abb. 117. Rutheniumkomplex **38a**.

Das IR-Spektrum des Komplexes **38a** zeigt die Komplexbildung des Dicarboxylatliganden, da im Bereich zwischen  $1663\text{ cm}^{-1}$  und  $1588\text{ cm}^{-1}$  intensive Banden zu beobachten sind. Diese Banden lassen sich sowohl dem Dicarboxylatliganden, als auch dem substituierten 2,6-Di-(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden zuordnen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal der *tert*-Butylgruppen bei 1.40 ppm. Die aromatischen Protonen des Komplexes lassen sich nicht sicher zuordnen, da sie als breite Singulets bzw. Multipletts in Erscheinung treten. Das Integralverhältnis zwischen aromatischen und nichtaromatischen Protonen entspricht im Verhältnis 10 : 18 dem Theoriewert. Der Komplex wurde zur Absicherung der Struktur

mittels MALDI-MS-Spektroskopie untersucht. Im MALDI-Massenspektrum von **38a** lässt sich bei einem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z$  von 615.6 ein Peak mit einer passenden Isotopenverteilung beobachten. Dieser Peak entspricht dem Molpeak des Komplexes.

Die Verbindung **38b** (Abb. 118) ist ein brauner Feststoff, der durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan/Methanol (1 : 10)) aus dem Rohprodukt der Komplexierungsreaktion in einer Ausbeute von 69 % isoliert wurde.

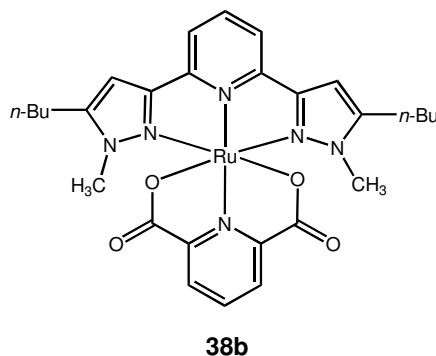
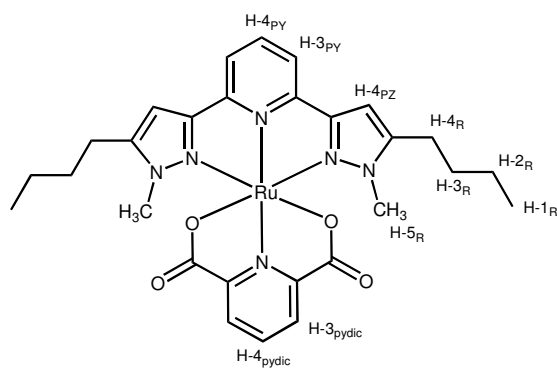


Abb. 118. Rutheniumkomplex **38b**.

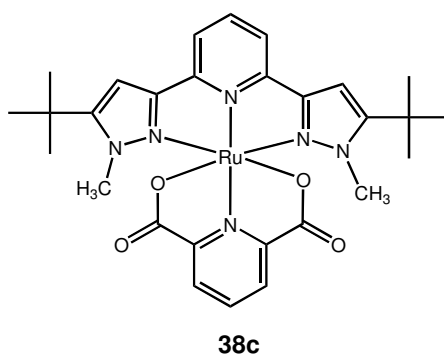
Das IR-Spektrum von **38b** weist bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  die intensivste Bande des Spektrums auf. Diese rührt von den Valenzschwingungen der Carboxyfunktionen des koordinierten Carboxylatliganden her. Die chemischen Verschiebungen des Komplexes im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind in nachfolgender Tabelle angegeben und zugeordnet. Eine massenspektroskopische Analyse des Komplexes mittels MALDI-MS-Spektroskopie zeigt den Molpeak des Produktes bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 618.6.



Tabelle 19.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Komplexes **38b** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.


$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , RT)		
Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Multiplizität, Integral	Zuordnung
0.92	t, 6 H	H-1 <sub>R</sub>
1.37	sext., 4 H	H-2 <sub>R</sub>
1.55	quint., 4 H	H-3 <sub>R</sub>
2.56	t, 4 H	H-4 <sub>R</sub>
3.03	s, 6 H	H-5 <sub>R</sub>
6.67	s, 2 H	H-4 <sub>pz</sub>
7.71	m, 3 H	H-3,4 <sub>pydic</sub>
8.06	t, 1 H	H-4 <sub>py</sub>
8.41	d, 2 H	H-3 <sub>py</sub>

**38c** (Abb. 119) konnte in Analogie zu den vorherigen Komplexen ebenfalls als brauner Feststoff aus dem Rohprodukt der Komplexierungsreaktion durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol (1 : 10) isoliert werden.

Abb. 119. Der Rutheniumkomplexes **38c**.

Die Komplexierung des Dicarboxylatliganden lässt sich mittels IR-Spektroskopie belegen. Bei Wellenzahlen von  $1645\text{ cm}^{-1}$  und  $1631\text{ cm}^{-1}$  sind die Valenzschwingungsbanden der Carboxylatfunktionen dieses Liganden als intensivste Banden zu beobachten. Durch Diffusion von Diethylether in die methanolische Lösung lieferte der Komplex Kristalle, die sich zu einer Analyse der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung eigneten. Der Rutheniumkomplex liegt als monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  vor (Abb. 120).

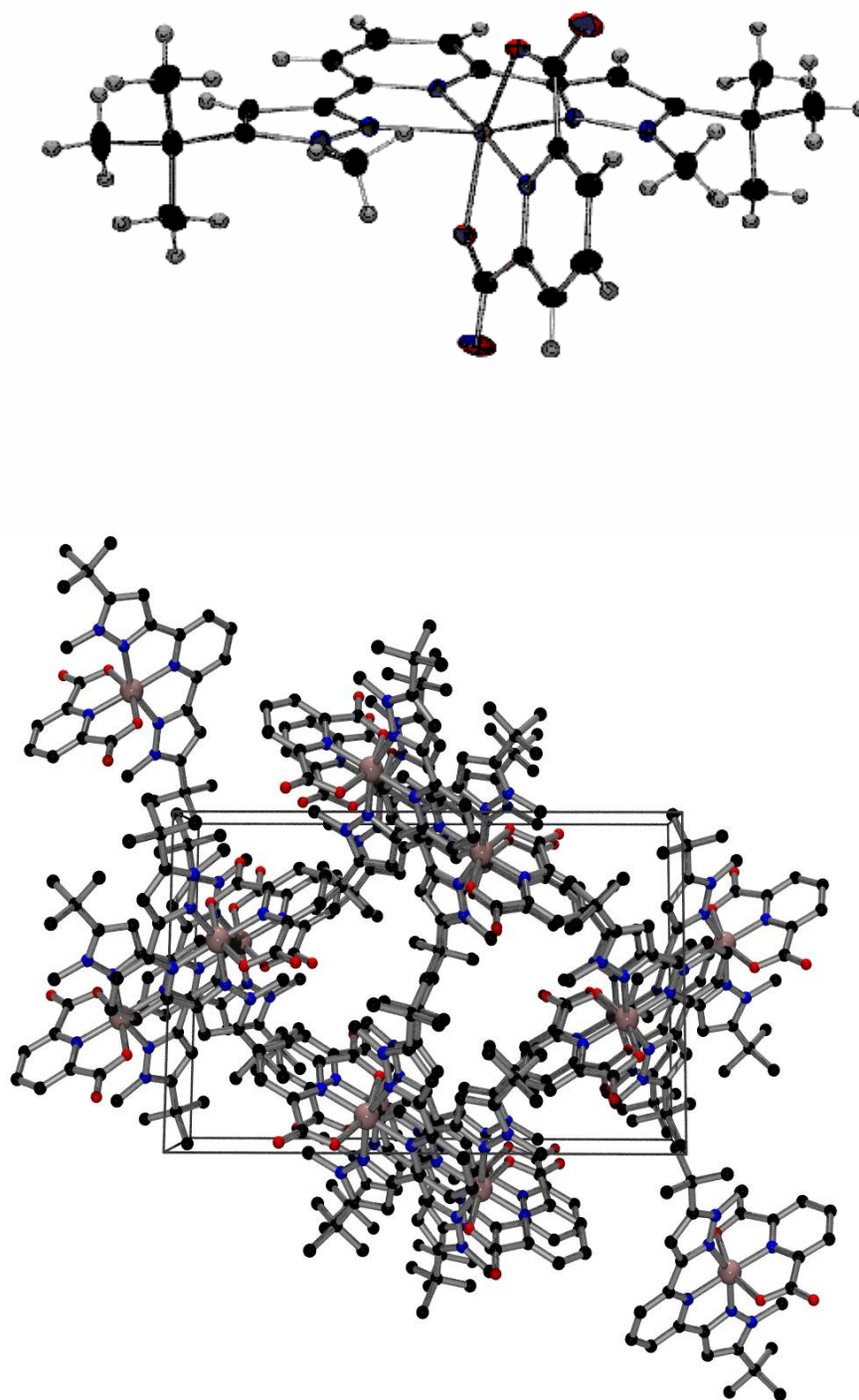
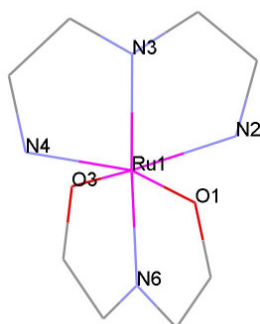


Abb. 120. oben: Molekülstruktur von **38c** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Die Elementarzelle besitzt die Kantenlängen  $a = 10.5744 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.9252 \text{ \AA}$  und  $c = 12.8865 \text{ \AA}$  und die Winkel der Elementarzelle betragen  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 105.311^\circ$  und  $\gamma = 90^\circ$ . Hierbei sind die Pyrazolringe des 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden leicht gleichsinnig aus der Ebene des Pyridinringes herausgedreht. Der Dicarboxylatligand ist planar und fast orthogonal

zum 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden positioniert. Die oktaedrische Koordinationsumgebung des Rutheniums ist verzerrt, da die Winkel  $N2 - Ru1 - N4$  und  $O1 - Ru1 - O3$  die Werte von  $155.03^\circ$  bzw.  $157.23^\circ$  annehmen. Tabelle 20 gibt die Bindungsabstände und -winkel des Zentralmetalls zu den koordinierenden Atomen wieder.

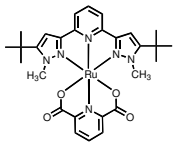
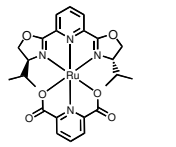
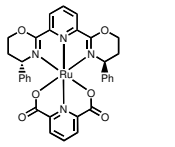
Tabelle 20. Bindungsabstände des Rutheniums im Komplex **38c**.



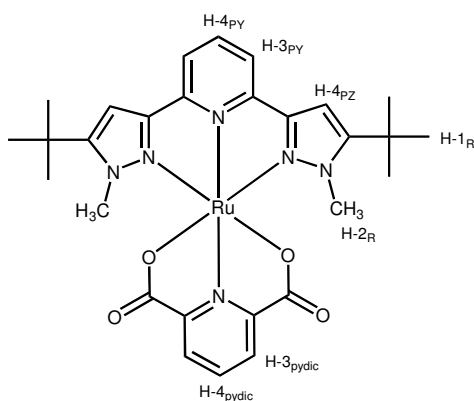
Bindung	(Å)	Bindung	(Å)
Ru1 – N3	1.9931(14)	Ru1 – N6	1.9614(14)
Ru1 – N2	2.0550(14)	Ru1 – O1	2.0971(14)
Ru1 – N4	2.0788(14)	Ru1 – O3	2.1169(12)
Winkel	(°)	Winkel	(°)
N2 – Ru1 – N3	77.67(6)	O1 – Ru1 – N6	78.93(5)
N3 – Ru1 – N4	77.37(6)	N6 – Ru1 – O3	78.33(5)
N2 – Ru1 – N4	155.03(6)	O1 – Ru1 – O3	157.23(5)

In Tabelle 21 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von isostrukturellen Rutheniumkomplexen<sup>[4a]</sup> mit 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridin- und 2,6-Di(oxazinyl)pyridinliganden den entsprechenden Daten von **38c** gegenübergestellt. Ein Vergleich der Röntgenstruktur von **38c** zu jenen der isostrukturellen Komplexe mit 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridin- und 2,6-Di(oxazinyl)pyridinliganden zeigt, dass die Bindungsabstände und -winkel zwischen dem Zentralmetall und den koordinierenden Stickstoff- und Sauerstoffatomen annähernd gleich sind. Alle gezeigten Komplexe besitzen eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung. Die Bindungsabstände zwischen dem Metall und den Pyridin-Stickstoffatomen sind etwas verkürzt gegenüber den Bindungen zwischen dem Ruthenium und den übrigen Stickstoff- bzw. Carboxylat-Sauerstoffatomen. Diese Gemeinsamkeiten in den Strukturen sind mit den ähnlichen Dimensionen der tridentaten Koordinationsumgebung der Liganden zu begründen.

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von Dicarboxylatkomplexen des Rutheniums.

			
Ru1 – N2/N4	2.0550(14)/2.0788(14)	2.081(3)/2.087(3)	2.065(3)/2.087(3)
Ru1 – N3	1.9931(14)	1.965(3)	1.940(3)
Ru1 – N6	1.9614(14)	1.976(3)	1.976(3)
Ru1 – O1/O2	2.0971(14)/2.1169(12)	2.090(2)/2.118(2)	2.107(2)/2.083(2)
N2 – N4	4.036	4.073	4.071
N2 – Ru1 – N3	77.67(6)	78.08(12)	78.68(11)
N3 – Ru1 – N6	176.00(6)	177.24(12)	176.01(11)
O1 – Ru1 – O2	157.23(5)	156.47(9)	157.04(8)

Die Heterocyclen der Liganden von **38c** besitzen ein unterschiedliches Donorvermögen. Die Bindungslänge zwischen dem Rutheniumzentrum und dem Pyridin-Stickstoffatom des Pyridindicarboxylats (1.9614 Å) ist kürzer als die Bindung zum Di(pyrazol-3-yl)pyridin (1.9931 Å), womit das im Vergleich erhöhte Donorvermögen des Pyridins vom Pyridindicarboxylat zum Ausdruck kommt. Das Donorvermögen des Pyridinrings im Di(pyrazol-3-yl)pyridinliganden ist höher als das der Pyrazolringe, da dessen Bindung zum Metallzentrum etwa 0.1 Å kürzer ist. Die Analyse von **38c** mittels Kernmagnetresonanzspektroskopie ergab die in Tabelle 22 angegebenen chemischen Verschiebungen der Komplexprotonen.

Tabelle 22. <sup>1</sup>H-NMR-Daten des Komplexes **38c** in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , RT)		
Chem. Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität, Integral	Zuordnung
1.29	t, 18 H	H-1 <sub>R</sub>
3.20	s, 6 H	H-2 <sub>R</sub>
6.67	s, 2 H	H-4 <sub>pz</sub>
7.73	m, 3 H	H-3,4 <sub>pydic</sub>
8.06	t, 1 H	H-4 <sub>py</sub>
8.42	d, 2 H	H-3 <sub>py</sub>

### 3.6.2.3 Rutheniumkomplexe mit dem 2,5-Thiophendicarboxylatliganden

Der Versuch, diese Synthesemethode für Rutheniumkomplexe mit Pyridindicarboxylatliganden auf die Synthese von Komplexen mit dem Liganden 2,5-Thiophendicarboxylat (thiodic) zu übertragen, war nicht erfolgreich. Die Trichlororutheniumkomplexe **37c** und **37d** führten unter analogen Bedingungen nicht zu den gewünschten Dicarboxylatkomplexen (Abb. 121).

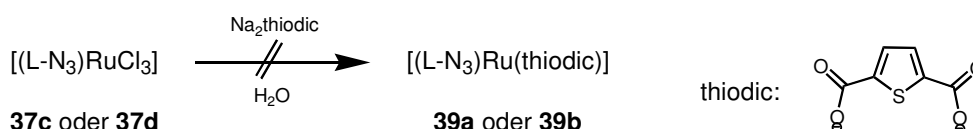


Abb. 121. Syntheseveruche für Rutheniumkomplexe mit dem 2,5-Thiophendicarboxylat-Liganden.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte waren in den gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie und die Separierung möglicher Reaktionsprodukte durch Umkristallisieren bzw. Säulenchromatographie waren deshalb nicht möglich. Die Elementarzusammensetzung der isolierten Reaktionsprodukte wich stark von den Theoriewerten ab, sodass sich die Annahme ergibt, dass die Zielverbindung nicht dargestellt werden konnte.

### 3.6.2.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$

Die Komplexierung des Liganden **3d** mit  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ <sup>[50b]</sup> erfolgte mit der Absicht, den Komplex  $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$  **40a** zu synthetisieren. Der isostrukturelle Komplex mit dem dreizähligen Liganden 2,2';6'2''-Terpyridin ist in der Literatur beschrieben und charakterisiert.<sup>[50a]</sup> Die Komplexsynthese erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen an **3d** und  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  in siedendem wasserfreiem Methanol für 6 Stunden (Abb. 122).

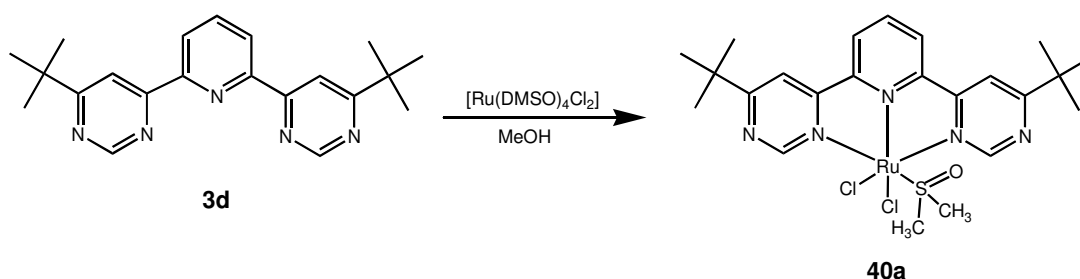


Abb. 122. Synthese des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$ .

Das Rohprodukt der Komplexbildungsreaktion konnte mittels Säulenchromatographie über Kieselgel in zwei Fraktionen aufgetrennt werden. Zunächst lässt sich mit Ethylacetat ein blau gefärbtes Produkt und anschließend mit Aceton eine dunkelrote Fraktion eluieren. Die Analyse der erhaltenen Fraktionen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab die in Tabelle 23 angegebenen chemischen Verschiebungen.

Tabelle 23.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der erhaltenen Fraktionen in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur.

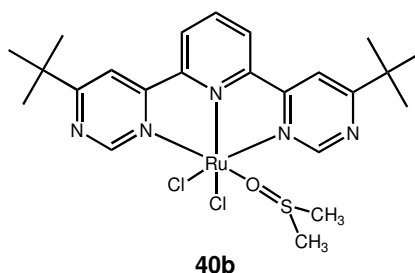
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , RT)					
Blaue Fraktion 40a			Dunkelrote Fraktion 40b		
Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Multiplizität, Integral	Zuordnung	Chem. Verschiebung $\delta$ (ppm)	Multiplizität, Integral	Zuordnung
1.44	s, 18 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.47	s, 18 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
3.77	s, 6 H	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	2.89	s, 6 H	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
8.01	br. s, 3 H	$\text{H}_{\text{aromat}}$	7.95	br. s, 3 H	$\text{H}_{\text{aromat}}$
8.38	br. s, 2 H	$\text{H}_{\text{aromat}}$	8.22	br. s, 2 H	$\text{H}_{\text{aromat}}$
9.79	s, 2 H	$\text{H-5}_{\text{pyr}}$	9.78	s, 2 H	$\text{H-5}_{\text{pyr}}$

Durch Vergleich der chemischen Verschiebung des Dimethylsulfoxids der erhaltenen Fraktionen mit den in Tabelle 24 zusammengefassten Werten zeigt, dass die blaue Fraktion die in Abb. 122 dargestellte Zielverbindung **40a** ist. Eine Aussage über die Stereoisomerie des Produktkomplexes kann durch Vergleich der chemischen Verschiebungen des Dimethylsulfoxides nicht getroffen werden, da sich die Werte der Verschiebungen der *cis*- und *trans*-Form des Komplexes  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$  nur geringfügig unterscheiden. *Ziessel et al.* erhielten bei der Synthese von  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$  eine Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere im Verhältnis 5 : 1.<sup>[50]</sup> Es liegt deshalb nahe, dass das Zielprodukt als *cis*-Isomer vorliegt. Diese Annahme konnte bisher nicht bestätigt werden, da bis dato keine Einkristalle der Verbindung **40a** erhalten werden konnten.

Tabelle 24.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des freien und koordinierten Dimethylsulfoxides. <sup>[50,51]</sup>

$^1\text{H-NMR}$ (RT) in ppm			
DMSO		<i>trans</i> -[Ru(terpy)(DMSO)Cl <sub>2</sub> ]	<i>cis</i> -[Ru(terpy)(DMSO)Cl <sub>2</sub> ]
2.62 (CDCl <sub>3</sub> )	2.54 (D <sub>6</sub> -DMSO)	3.58 (D <sub>6</sub> -DMSO)	3.59 (D <sub>6</sub> -DMSO)

Das Produkt der dunkelroten Fraktion zeigt für das Dimethylsulfoxid eine chemische Verschiebung von 2.89 ppm, die sich signifikant von den Werten des freien DMSO unterscheidet (Tabelle 24), so dass anzunehmen ist, dass dieses Produkt ein Bindungsisomeres von **40a** darstellt, indem der Ligand DMSO nicht über das Schwefelatom an das Rutheniumzentrum koordiniert, sondern das Sauerstoffatom das koordinierende Atom darstellt. Die Struktur dieses Produktes **40b** wird durch die in Abb. 123 gezeigte Formel beschrieben.

Abb. 123. Vermutete Struktur des Produktes **40b**.

Eine Bestätigung der angenommenen Struktur war bisher nicht möglich, da noch keine für die Röntgenstruktur tauglichen Kristalle gewonnen werden konnten.

### 3.6.2.5 Synthese von $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2](\text{PF}_6)_2$

Der homoleptische Komplex  $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2](\text{PF}_6)_2$  **41** konnte ausgehend von **37b** durch Umsetzung mit **3d** und Kaliumhexafluorophosphat dargestellt werden (Abb. 124).

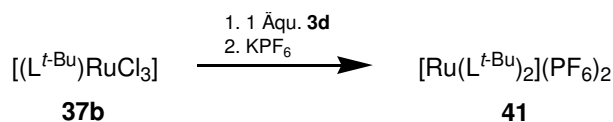


Abb. 124. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von **41**.

Der Trichlororutheniumkomplex **37b** wird zunächst mit **3d** in Ethylenglycol in einer Mikrowellenreaktion umgesetzt.<sup>[52]</sup> Es wurde dreimal 3 Minuten mit einer Leistung von 360 W bestrahlt. In diesem Reaktionsschritt erfolgt die Reduktion des Rutheniums sowie eine Koordination des neuen Liganden unter Ausbildung der Spezies  $[\text{Ru}(\text{L}^{\text{t-Bu}})_2]^{2+}$ . Die in Ethylenglycol schwer löslichen Edukte bilden nach der Reduktion eine dunkelrot gefärbte Lösung. Aus dieser Lösung wird durch Zugabe wässriger Kaliumhexafluorophosphatlösung die Zielverbindung ausgefällt.

Im IR-Spektrum von **41** sind zwei Banden bei 1597 und 842  $\text{cm}^{-1}$  dominant, die dem Liganden **3d** und dem Hexafluorophosphatanion zugeordnet werden können. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung des Komplexes in Methanol konnten dunkelrote Kristalle gewonnen werden, die eine Bestimmung der Kristallstruktur (Abb. 125) zuließen. **41** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Abmessungen der Elementarzelle sind die Folgenden:  $a = 15.9558(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.5260(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.6438(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 96.444(2)^\circ$  und  $\gamma = 90^\circ$ . In der Kristallstruktur sind pro Formeleinheit je ein Molekül Wasser und Diethylether enthalten. Ein Hexafluorophosphatanion sowie das Diethylethermolekül sind fehlgeordnet. Die Liganden des Komplexes koordinieren orthogonal stehend an das Metallzentrum unter Ausbildung einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die Bindungsabstände und -winkel des Zentralmetalls zu den koordinierenden Stickstoffatomen sind in Tabelle 25 angegeben.



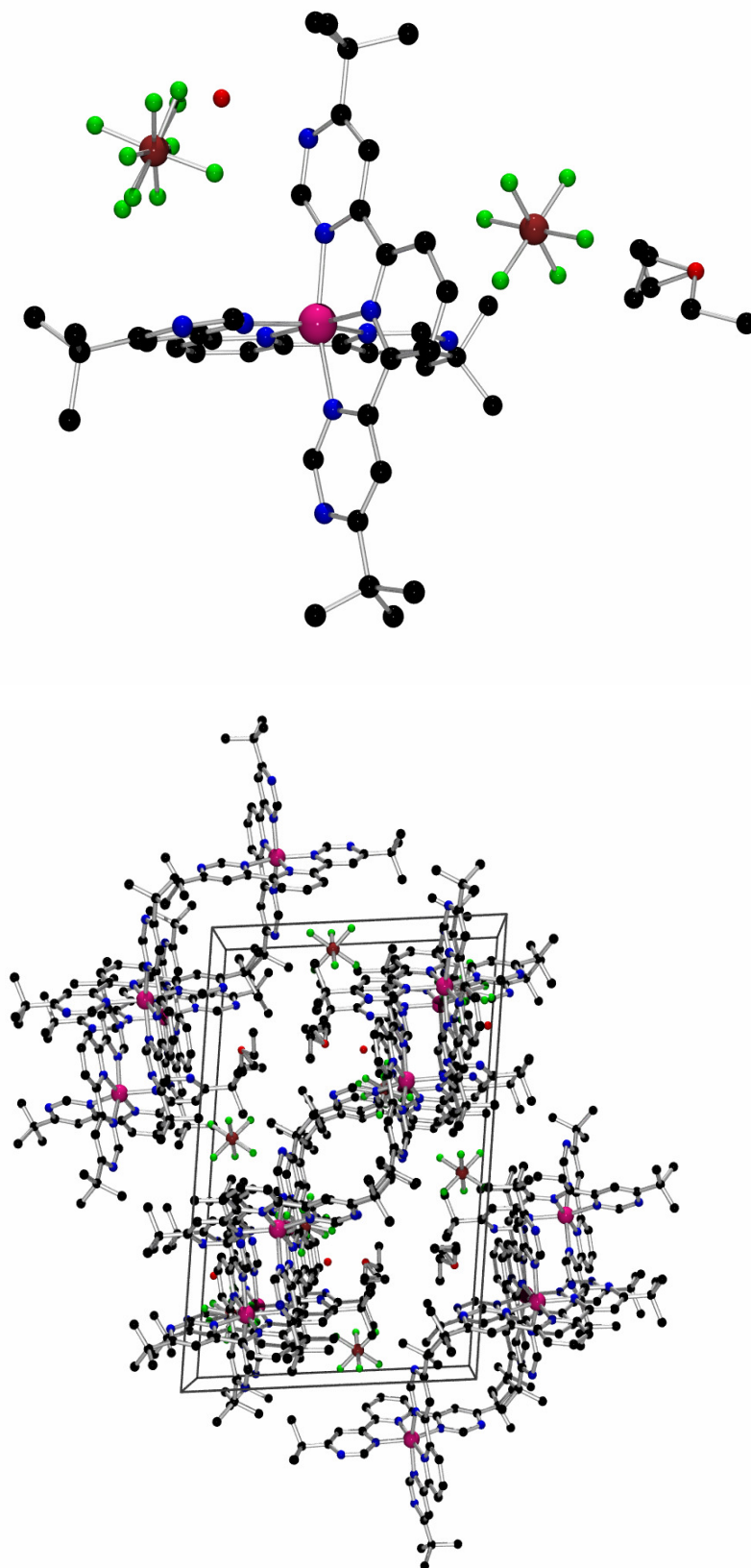
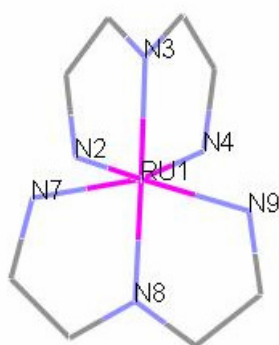


Abb. 125. oben: Molekülstruktur von **41** im Festkörper; unten: Packung der Moleküle im Kristall.

Tabelle 25. Bindungsabstände und -winkel des Zentralmetalls im Komplex **41**.

Bindung	(Å)	Bindung	(Å)
Ru1 – N2	2.072(2)	Ru1 – N7	2.073(2)
Ru1 – N3	1.978(2)	Ru1 – N8	1.986(2)
Ru1 – N4	2.073(2)	Ru1 – N9	2.085(2)
Winkel	(°)	Winkel	(°)
N2 – Ru1 – N3	79.49(9)	N7 – Ru1 – N8	78.50(10)
N3 – Ru1 – N4	77.99(9)	N8 – Ru1 – N9	78.67(10)
N2 – Ru1 – N4	157.34(9)	N7 – Ru1 – N9	157.16(10)

Die Bindungsabstände zwischen dem Zentralmetall und den Pyridin-Stickstoffatomen sind ca. 0.1 Å kleiner als die Bindungsabstände zu den Pyrimidin-Stickstoffatomen. Durch einen Vergleich der Bindungsabstände dieses Komplexes mit jenen des Cobalt- bzw. Eisenkomplexes **35b** bzw. **36a** (Tabelle 26), kann festgestellt werden, dass die entsprechenden Bindungsabstände des Cobaltkomplexes **35b** ca. 0.1 Å größer sind als die von **41**. Dagegen sind die entsprechenden Bindungsabstände des Eisenkomplexes ca. 0.1 Å kleiner. In den Komplexen **35b** und **36a** korrelieren die Bindungsabstände des Zentralmetalls zu den koordinierenden Stickstoffatomen des 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden mit der Lewisäurestärke der Zentralmetalle.

Tabelle 26. Gegenüberstellung der Bindungsabstände (Å) des Zentralmetalls zu den Donoratomen in den homoleptischen Komplexen **35b**, **36a** und **41**.

Komplex	Donoratom					
	N2	N3	N4	N7	N8	N9
<b>35b</b>	2.1634(16)	2.0576(15)	2.1734(17)	2.1902(16)	2.0604(15)	2.1392(16)
<b>36a</b>	1.975(2)	1.8823(19)	1.979(2)	1.972(2)	1.8729(19)	1.959(2)
<b>41</b>	2.072(2)	1.978(2)	2.073(2)	2.073(2)	1.986(2)	2.085(2)
[Ru(terpy) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	2.06	1.967	2.072	2.068	1.994	2.074

Ein Vergleich der Bindungsparameter von **41** mit denen des isostrukturellen terpy-Komplexes [Ru(terpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub><sup>[53]</sup> zeigt gleiche Bindungsabstände für die Bindungen zwischen dem Ruthenium und den koordinierenden Stickstoffatomen.

### 3.7 Katalyseexperimente

#### 3.7.1 Olefinpolymerisation

Die unter 3.6.1 beschriebenen Dichloro-eisen- und Dichlorocobaltkomplexe mit substituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin- bzw. 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation getestet. Diese Untersuchungen zeigten, dass das Substitutionsmuster der Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators besitzt. Polymerisationsversuche unter Verwendung der Komplexe **30a** und **30b** (Abb. 126) als Polymerisationskatalysatoren ergaben nach Zugabe von Methylaluminoxan (MAO) aktive Katalysatorspezies, welche zur Polymerisation von Ethylen befähigt waren.

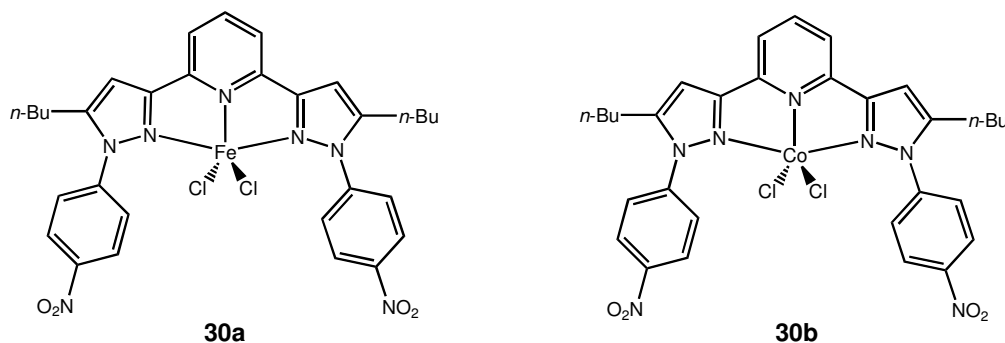


Abb. 126. Komplexe mit katalytischer Aktivität in der Ethenpolymerisation.

Die Komplexe wurden mit Methylaluminoxan in Toluol aktiviert, wobei großer Überschuss von MAO eingesetzt wurde. Die bei den Polymerisationsversuchen gewählten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Anschließend wurde die Lösung des aktivierten Katalysators zu einer in einem Autoklaven bei einem Druck von 1 bzw. 10 bar bereiteten und auf 333 K temperierten Lösung von Ethylen in Toluol gegeben. Die Komplexe besitzen bei einem Ethylen-Druck von 1 bar eine geringe katalytische Aktivität. Nur im Falle des Eisenkomplexes konnten geringe Mengen an Polyethylen (0.1 g) isoliert werden. Bei einem Ethylen-Druck von 10 bar hingegen startete die Polymerisation nach einer kurzen Initiationszeit als exothermer Prozess, so dass das Autoklavensystem nur durch Kühlung auf einer Temperatur von 333 K gehalten werden konnte. Nach Beendigung der Reaktion wurden überschüssiges Ethen und Toluol entfernt und das erhaltene Polymer (**30a**: 12.7 g, **30b**: 16.6 g) charakterisiert.

Tabelle 27. Reaktionsbedingungen der Katalyseversuche.

Katalysator	Katalysatormenge (mg)	Al/M	Ethylen- druck (atm)	Polyethylen- ausbeute (g)	Aktivität (kg PE/mmol/h)
<b>30a</b>	13.7	500	1	0.1	0.02
	10	1000	10	12.7	0.44
<b>30b</b>	19	500	1	0	0
	10	1000	10	16.6	0.58

Die erhaltenen Polyethylenmengen lassen eine Bestimmung der Katalysatoraktivität (Tabelle 27) zu. Der Eisenkomplex **30a** besitzt im Vergleich zum Cobaltkomplex **30b** bei einem Ethylen-  
druck von 10 bar eine geringere katalytische Aktivität.

Schwerpunkte bei der Charakterisierung der erhaltenen Polymere waren die Bestimmung des Schmelzpunktes des Polymers sowie die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie. Die Verteilung der Molmasse der bei der Polymerisation gewonnenen Polymere ist in den in Abb. 127 gezeigten Chromatogrammen abgebildet. Die Eigenschaften der erhaltenen Polyethene sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

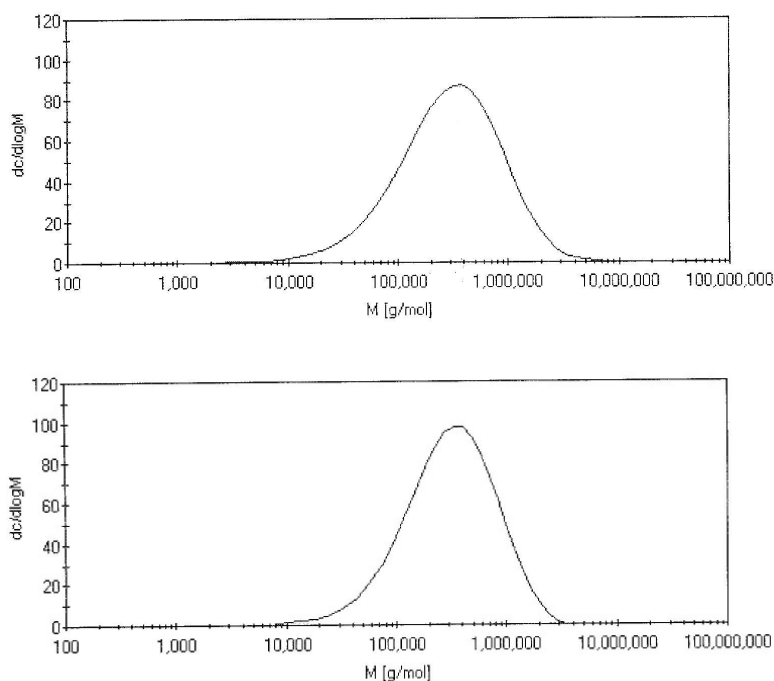


Abb. 127. Verteilung der Molmasse des erhaltenen Polyethylens bei Verwendung des Katalysators **30a** (oben) und **30b** (unten).

Die Polymerisation unter Verwendung des Eisenkomplexes **30a** liefert im Vergleich zum Cobaltkomplex **30b** das Polymer mit der breiteren Molmassenverteilung und dem höheren Polymolekularitätsindex. Die Molmassenverteilung im Falle von **30a** umfasst den Bereich von 2000 bis 7000000 g/mol, wobei das Maximum der Verteilung einer Molmasse von etwa 400000 g/mol zugeordnet werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Polyethylens beträgt 134 °C und ist damit ein Grad Celsius geringer als der Schmelzpunkt des unter Nutzung des Cobaltkomplexes gewonnenen Polymers. Das in der cobaltkatalysierten Polymerisation gewonnene Polyethylen besitzt eine Molmassenverteilung von 4000 bis 3500000 g/mol mit einer häufigsten Molmasse von circa 350000 g/mol. Die Polymerisation mit dem eisenhaltigen Katalysator lieferte vergleichend mit der cobaltkatalysierten Polymerisation das Polymer mit den höheren Molmassen.

Tabelle 28. Eigenschaften der erhaltenen Polyethylene.

	Katalysator <b>30a</b>	Katalysator <b>30b</b>
Schmelzpunkt (°C)	134	135
Massenmittel der Molgewichtsverteilung $M_w$ (g/mol)	524177	485026
Zahlenmittel der Molgewichtsverteilung $M_n$ (g/mol)	155089	194428
Polymolekularitätsindex $Q$	3.38	2.49

Die breitere Molmassenverteilung ist auf eine stärkere Beteiligung von Kettenabbruchreaktionen (s. 1.1.2) während des Polymerisationsprozesses zurückzuführen. Eine Aussage über die Einbindung der Produkte der Abbruchreaktionen in den Aufbau neuer Polymerketten ist nicht ohne weiteres möglich. Eine breitere Molmassenverteilung kann ihre Ursachen sowohl in einem erhöhten Anteil an Kettenabbruchreaktionen haben, als auch in der Erzeugung von Polymeren unter Nutzung oligomerer Zwischenstufen.

Die zu Beginn des Kapitels erwähnte Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Substitutionsmuster des Liganden wird deutlich durch die katalytische Inaktivität der in Abb. 128 dargestellten Komplexe. Eisen- und Cobaltkomplexe mit benzyl- und butylsubstituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen und substituierten 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine sind katalytisch inaktiv, genauso wie die Komplexe mit dem 2-Nitrophenylsubstituenten. Letztgenannte Komplexe sollten aufgrund ihrer Struktur ähnliche katalytische Aktivitäten wie **30a** und **30b** aufweisen, da die elektronischen Eigenschaften dieser beiden nitrophenylhaltigen Liganden ähnlich sind. Neben elektronischen Argumenten sind ebenso

die sterischen Verhältnisse der Liganden und der von ihnen abgeleiteten Komplexe zu erörtern.

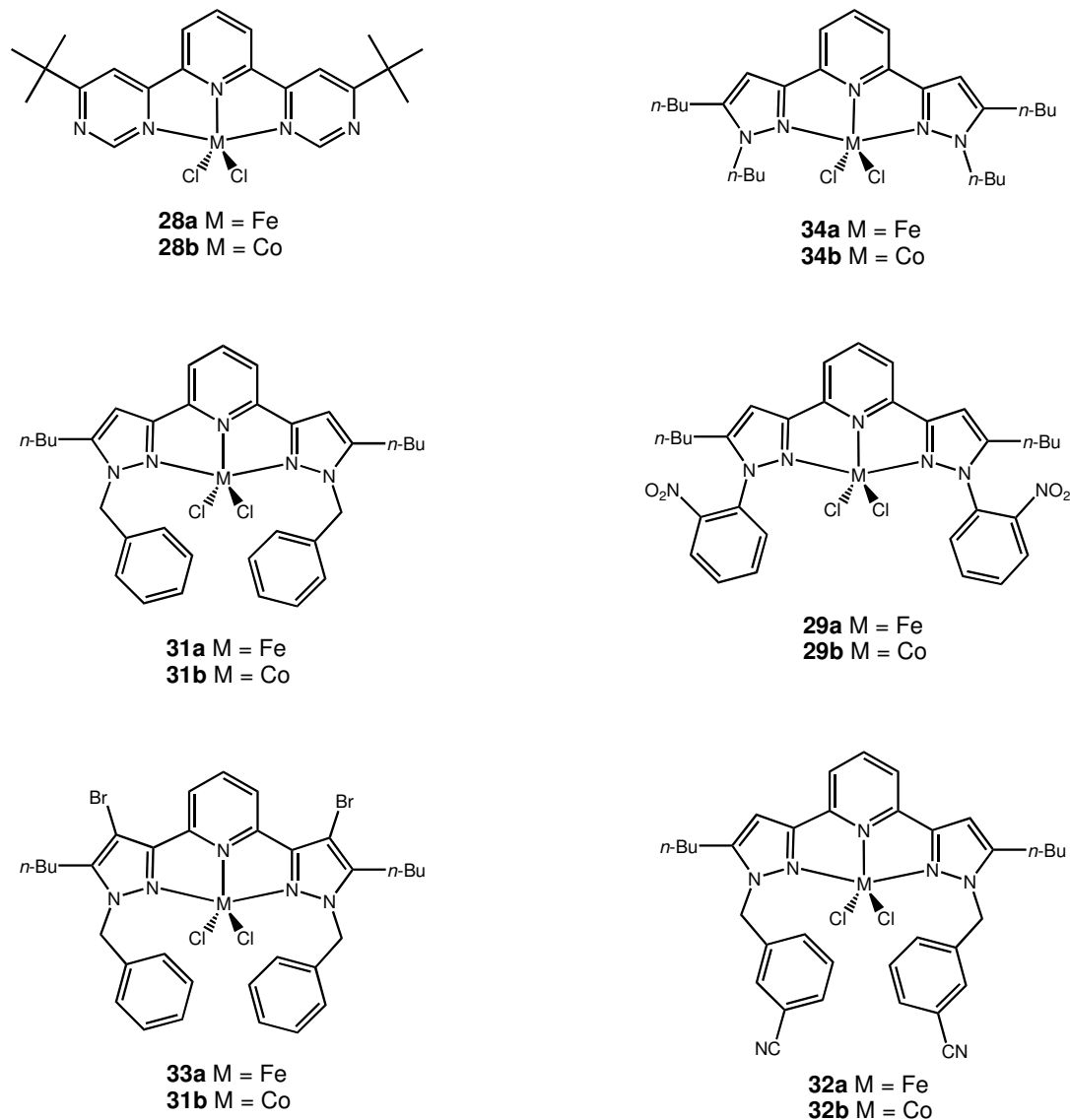


Abb. 128. Komplexe ohne katalytische Aktivität in der Ethenpolymerisation.

Die Komplexe **30a** und **30b** enthalten Liganden mit einer 4-Nitrophenylgruppe in 1-Position der Pyrazolringe des Liganden. Dieser Substituent schirmt das Metallzentrum der Komplexe ab und ist wegen seines aromatischen Charakters von einer gewissen Starrheit. Eine Rotation um die N–C-Bindung bewirkt nur eine geringe Veränderung der sterischen Hinderung, da die Nitrogruppe an die 4-Position des Phenylrings gebunden ist. Die Metallzentren der Komplexe mit dem 2-nitrophenylsubstituierten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin können dagegen bei Drehung um die N–C-Bindung eine starke sterische Abschirmung erfahren.

Die anderen gezeigten Komplexe enthalten substituierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine, deren Substituenten über ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom an die Pyrazolringe der Liganden gebunden sind und durch ihre Flexibilität eine stetig variierende sterische Abschirmung des Metallzentrums zeigen. Dieses wechselnde Abschirmung könnte zur Ursache haben, dass Ethenmoleküle schlechter an das Metallzentrum koordinieren können und Kettenwachstumsreaktionen, in dem die wachsende Polymerkette eine alternierende Positionsänderung am Metallzentrum erfährt, gestört werden. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass in der Reaktionslösung der Ethenpolymerisation mit **29a** mittels GC-MS-Spektroskopie Dimere bzw. Oligomere des Ethens nachgewiesen werden konnten, d. h. eine Startreaktion findet statt, jedoch verhindern kontraproduktive Abbruchreaktionen die Polymerisation.

### 3.7.2 Epoxidation von Olefinen

Die in Abschnitt 3.6.2.2 beschriebenen Rutheniumkomplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Epoxidation von Olefinen mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung getestet (Abb. 129).

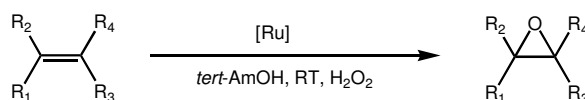








Abb. 129. Rutheniumkatalysierte Olefinepoxidation.

Die Bedingungen der Katalyseexperimente (Lösungsmittel, Durchführung des Experimentes) sind, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, an die von *Beller et al.*<sup>[4, 5, 13]</sup> angelehnt. Als Substrate für Epoxidationsversuche wurden sowohl verschiedene Styrolerivate, als auch aliphatische, cyclische Olefine eingesetzt. Die Katalyseexperimente wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt: Der Katalysator wurde in einem Kolben zunächst in  $tert$ -Amylalkohol ( $tert$ -AmOH) gelöst und anschließend das Olefin sowie  $n$ -Dodecan (interner Standard) zugesetzt. Die Wasserstoffperoxidlösung in  $tert$ -AmOH wurde anschließend über einen Zeitraum von 8 Stunden zur Reaktionsmischung getropft. Der Reaktionsansatz rührte über Nacht. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wurde anschließend mit Natriumsulfitlösung zerstört und der Reaktionsansatz mit Dichlormethan extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete organischen Phase wurde mittels GC-MS-Spektroskopie zur Bestimmung der

Ausbeute vermessen. Die für verschiedene Olefine erhaltenen Epoxidausbeuten sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29. Epoxidausbeuten (%) nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden.

[Ru]	Olefin					
						
<b>38a</b>	0	0	> 99	> 99	> 99	> 99
<b>38b</b>	0	0	> 99	> 99	> 99	> 99
<b>38c</b>	0	0	> 99	> 99	> 99	> 99

Die Komplexe **38a** – **38c** besitzen die Fähigkeit, Styrolerivate mit Wasserstoffperoxid quantitativ zu den entsprechenden Epoxiden umzusetzen. Für die cyclischen Olefine Cyclohexen und Norbornen konnte keine Epoxidbildung nachgewiesen werden. Dieses entspricht der Aktivität der von *Beller et al.* beschriebenen Rutheniumkomplexe.

### 3.7.3 Oxidation von Hydrochinonen

Die katalytische Aktivität der Komplexe **38a** – **38c** in der Oxidation von Hydrochinonen mittels Wasserstoffperoxid wurde an Hydrochinonen mit verschiedenen Substitutionsmustern getestet (Abb. 130).

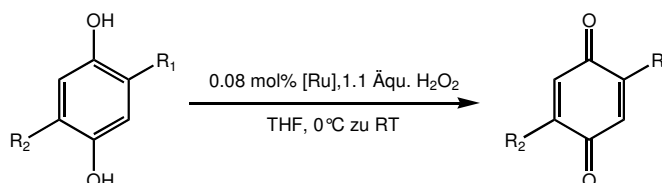


Abb. 130. Rutheniumkatalysierte Oxidation von Hydrochinonen unter Verwendung von **38a** – **38c**.

Analog zu *Iwasa et al.* wurde die Oxidationsreaktion im Lösungsmittel THF durchgeführt. Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung (35 %) wurde zu der auf 0°C gekühlten Lösung des Hydrochinons und des Katalysators (0.08 mol%) gegeben und die Reaktionsmischung anschließend 2 h bei RT gerührt. Zur Isolierung der Oxidationsprodukte wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Rohprodukte der Reaktionen durch



Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Aceton) gereinigt. Die Identifizierung der erhaltenen Chinone erfolgte durch GC-MS- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die isolierten Ausbeuten der Oxidationsprodukte sind in Tabelle 30 angegeben.

Tabelle 30. Ausbeuten der rutheniumkatalysierten Oxidation von Hydrochinonen mittels Wasserstoffperoxid.

[Ru]	Isolierte Ausbeute (%)		
	$\text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_1 = t\text{-Bu}; \text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = t\text{-Bu}$
<b>38a</b>	99	99	95
<b>38b</b>	99	95	89
<b>38c</b>	99	93	76

Die Komplexe **38a** – **38c** sind zur Oxidation von alkylsubstituierten Hydrochinonen mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung geeignet. Ihre katalytische Aktivität ist mit den von *Isawa et al.*<sup>[15]</sup> eingesetzten auf dem Pybox-Liganden basierenden Rutheniumkomplex vergleichbar, da die isolierte Ausbeute an den entsprechenden Chinonen in der gleichen Größenordnung im Bereich von circa 80 bis 99 % (s. 1.1.4) liegt. Die Oxidation des mit sterisch anspruchsvollen Gruppen versehenen Di-*tert*-butylhydrochinons erfolgte im Vergleich zu den monoalkylierten Verbindungen in etwas geringerer Ausbeute. *Isawa et al.* konnte eine derartige Tendenz nicht beobachten, da hier die Ausbeuten der Oxidationsprodukte des *tert*-Butylhydrochinons bzw. Di-*tert*-butylhydrochinons mit 92 und 97 % nur einen minimalen Unterschied aufweisen. Die Ursache für die geringe Ausbeute des Di-*tert*-butylchinons bei Verwendung des Komplexes **38c** als Oxidationskatalysator könnte in der sterischen Hinderung zwischen Substrat und Komplex begründet sein, die in diesem Fall, aufgrund der sowohl am Substrat, als auch am Katalysator vorhandenen *tert*-Butylgruppen, besonders groß ist. Die *n*-Butylgruppe des Komplexes **38b** scheint eine geringere sterische Hinderung auszuüben. Infolgedessen ist die Aktivität des Katalysators etwas erhöht und somit die Ausbeute des Di-*tert*-butylchinons größer.

### 3.7.4 Hydrovinylierungen

Die Trichlororutheniumkomplexe **37a**, **37c** und **37d** wurden auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Addition von Acrylsäuremethylester an Norbornen (Hydrovinylierung) getestet. Dazu wurden Norbornen, Acrylsäuremethylester, Zink und der entsprechende

Trichlorokomplex in den in Tabelle 31 beschriebenen Mengen in trockenem Methanol gelöst und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Additionsprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: *n*-Hexan / Ethylacetat 50 : 1, v/v) aus dem Rohprodukt der Reaktion isoliert. Der gewonnene Ester wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte nur das Isomer *trans*-2-Norbornylacrylsäuremethylester (Abb. 131) nachgewiesen werden. Außerdem erfolgt die Addition an das Norbornen unter Ausbildung des *exo*-Produktes.

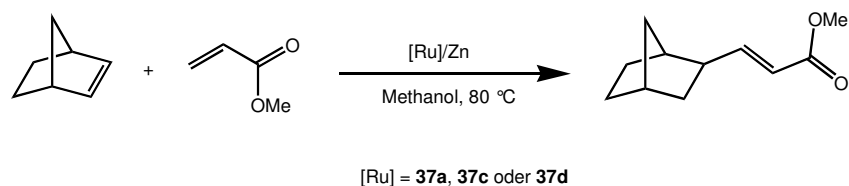


Abb. 131. Rutheniumkatalysierte Hydrovinylierung.

Tabelle 31. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der durchgeführten Katalyseexperimente

[Ru]	n <sub>Norbornen</sub> (mmol)	n <sub>Methylacrylat</sub> (mmol)	n <sub>[Ru]</sub> (mmol)	n <sub>Zn</sub> (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)
37a	21.2	4.2	0.16	1.22	1	10.6
37a	21.2	4.2	0.19	1.22	1	14.6
37a	21.2	4.2	0.16	1.22	3	20.3
37c	21.2	4.2	0.16	1.22	1	9.4
37d	21.2	4.2	0.16	1.22	1	8.7

Eine Gegenüberstellung der erhaltenen Ausbeuten an Norbornylacrylsäuremethylester mit jenen von *Mitsudo et al.* bei Verwendung des Komplexes [Ru(terpy)Cl<sub>3</sub>] erzielten Ausbeute (87 %)<sup>[16]</sup> zeigt, dass die Trichlororutheniumkomplexe eine geringere katalytische Aktivität besitzen als der isostrukturelle, auf Terpyridin basierende Rutheniumkomplex. Im Falle von 37a bewirkt eine Steigerung des Katalysatoranteils bei gleicher Reaktionszeit eine Steigerung der Ausbeute um 4 %. Eine Verdreifachung der Reaktionszeit führt zu einer Verdopplung der Ausbeute. Die drei in der Katalyse getesteten Komplexe ergeben mit ca. 10 % vergleichbare Ausbeuten des Additionsproduktes.

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Ligandensynthese

Der von *Anett Schubert*<sup>[21]</sup> entwickelte Weg zur Darstellung substituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine **2** konnte zur Synthese weiterer alkyl- und arylfunktionalisierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine angewendet werden (Abb. 132). Aus 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester ließen sich 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridine **1** durch Umsetzung mit unsymmetrischen Methylalkyl- bzw. Methylarylketonen erhalten, wobei mittels Claisen-Kondensation selektiv die Regioisomere **1** gebildet werden. Die Verbindungen **1** stellten weiterhin geeignete Edukte zur Synthese von 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen **3** dar (Abb. 132), welche durch ihre Alkylsubstituenten am Pyrimidinring ein Substitutionsmuster aufweisen, zu dem in der Literatur so gut wie keine weiteren Verbindungen beschrieben sind.

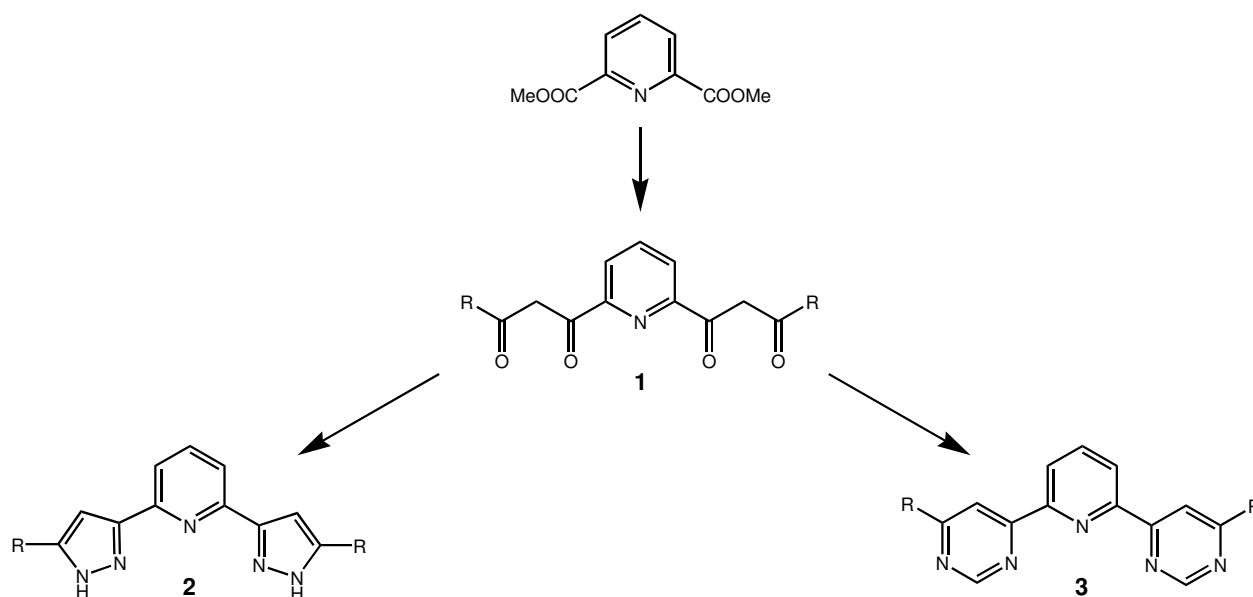


Abb. 132. Synthese von 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen **2** und 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinen **3** ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester.

Die in der Arbeit beschriebenen 2,6-Di(pyrazolyl)pyridine **2** können in zwei Grenzstrukturen, die Pyrazol-3-yl- oder Pyrazol-5-ylsubstituenten enthalten, vorliegen. Die *N*-Alkylierung der durch Deprotonierung mit Natriumhydrid zu erzeugenden Pyrazolide mit Alkylhalogeniden liefert jedoch ausschließlich die Substitutionsprodukte des 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridins (Abb. 133). Die isomeren *in,in*- und *in,out*-Substitutionsprodukte werden nicht gebildet.

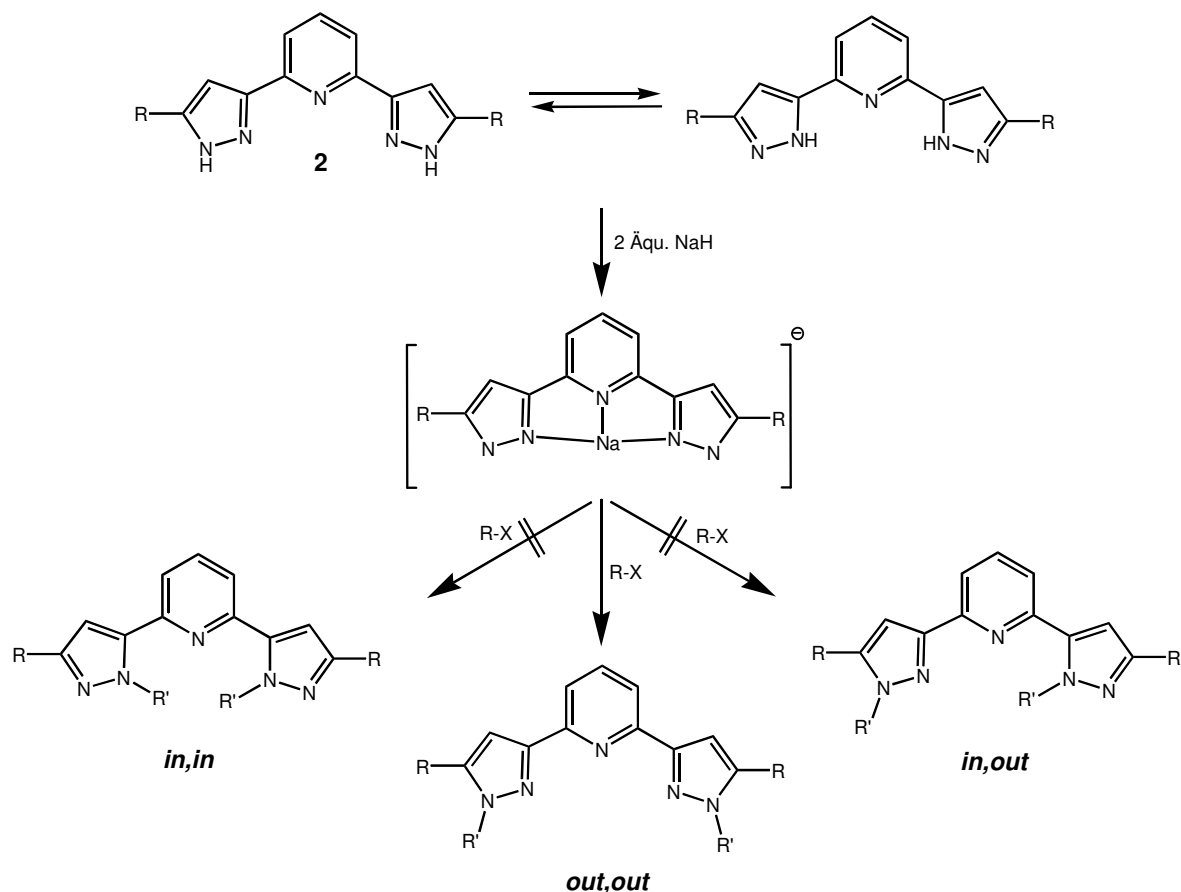


Abb. 133. Regioselektive *N*-Funktionalisierung der 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Die Selektivität der Substitutionsreaktion kann mit der Komplexbildung eines Natriumions durch die als *N,N,N*-tridentate Liganden fungierenden 2,6-Di(pyrazolyl)pyridine erklärt werden.<sup>[23b]</sup> Eine Komplexbildung des Natriumions durch die „inneren“ Stickstoffatome der Pyrazolringe bewirkt eine sterische Abschirmung sowie eine Absenkung der Nucleophilie dieser Stickstoffatome.

Eine einfache Anbindung von Substituenten an die Pyrazolringe des Liganden eröffnete die Möglichkeit, die Eigenschaften des Liganden zu beeinflussen und weitere funktionelle Gruppen in der Peripherie dieses Liganden anzubringen (Abb. 134). 2,6-Di(pyrazolyl)pyridin zeichnet sich durch eine geringe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln aus. Durch eine Einführung von Alkylsubstituenten in die 1- und 5-Positionen der Pyrazolsysteme konnte die Löslichkeit der Liganden in organischen Lösungsmitteln deutlich gesteigert und damit die Synthese von Komplexverbindungen auf der Basis dieser *N,N,N*-tridentaten Liganden vereinfacht werden. Die 3-Nitro- bzw. 3-Cyanobenzyl-derivate des Ligandens **2c** konnten in einfachen einstufigen Synthesen zu den entsprechenden Amino- bzw. Carbonsäureverbindungen umgewandelt werden.

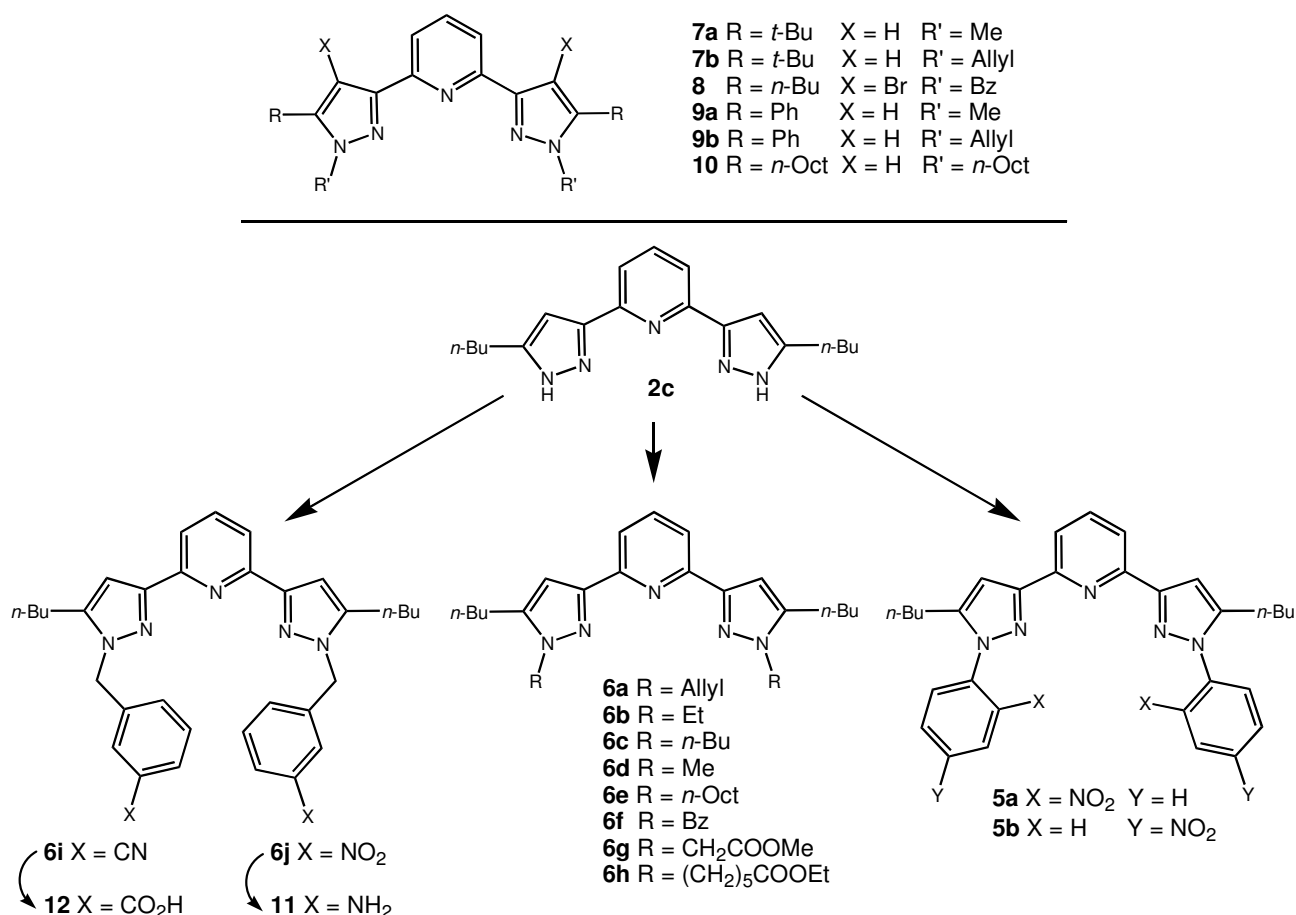


Abb. 134. Synthetisierte substituierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine.

Funktionelle Gruppen in der Peripherie des Liganden wurden zur Synthese von Nischen- und Taschenverbindungen mit einem 2,6-Di(pyrazolyl)pyridin-Rückgrad, die zur Erkennung organischer Substrate bzw. zur Komplexbildung von *Lewis*-Säuren geeignet sein sollten, genutzt (Abb. 135). Über derartig aufgebaute *N,N,N*-tridentate Liganden sollte die Synthese von katalytisch aktiven Komplexen als Enzymmimetika bzw. die Beeinflussung katalytischer Prozesse durch *Lewis*-Säuren möglich sein.

Die Darstellung des thioharnstoffhaltigen 2,6-Di(pyrazolyl)pyridins **16** erfolgte ausgehend von **11** in einer zweistufigen Synthese. Das Amin **11** wurde zunächst durch eine intermolekulare Kondensationsreaktion mit Thiophosgen in das Isothiocyanat **15** umgewandelt, aus dem anschließend durch Addition von 2-Aminopyridin die Verbindung **16** zugänglich war. Eine vollständige Reinigung dieses Liganden von Nebenprodukten war im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gelungen. Die Fähigkeit des 2-Pyridylthioharnstoffsubstituenten von **16**, verschiedene Konformationen auszubilden, konnte mittels temperaturabhängiger <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie an Hand von Signalverbreiterungen

und Änderungen der chemischen Verschiebung der Thioharnstoffprotonen nachgewiesen werden.

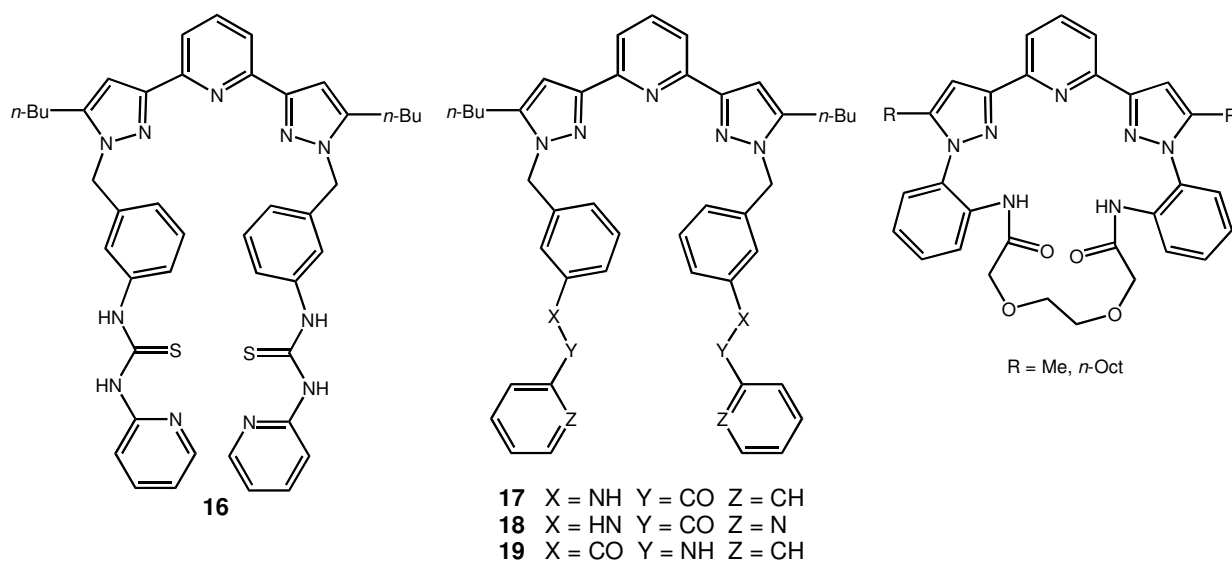


Abb. 135. Nischen- und Taschenverbindungen mit einem 2,6-Di(pyrazolyl)pyridin-Rückgrad.

Ausgehend von **11** konnten durch Kondensationsreaktionen mit Benzoylchlorid und 2-Pyridincarbonsäurechlorid die Amide **17** und **18** synthetisiert werden. Zum Erreichen einer akzeptablen Ausbeute war die Verwendung des Kupplungsreagenzes DMAP notwendig. Die Carbonsäure **12**, welche in guten Ausbeuten aus **6i** erhalten werden kann, ist eine geeignetes Edukt zur Darstellung des Amides **19**, welches, verglichen zu **17** und **18** eine inverse Amidfunktion enthält. Eine Aktivierung des sich von **12** ableitenden Säurechlorids mit den Reagenzien DMAP und PyCloP war nicht erfolgreich. Durch den gemeinsamen Einsatz von DMAP und DCC konnte **12** aktiviert und die Synthese von **19** ermöglicht werden.

Die intramolekulare Kondensationsreaktion zwischen den Diaminen **22** und **23** mit 3,6-Dioxa-octandisäuredichlorid<sup>[47a]</sup> stellte einen Zugang zu den makrocyclischen polyether-verbrückten 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridinen **24** und **25** dar. Für den Erfolg der Synthese ist die strikte Einhaltung von Verdünnungsbedingungen unverzichtbar. Versuche, länger-kettige Dicarbonsäuredichloride zu isostrukturellen Makrocyclen umzusetzen, waren nicht erfolgreich. Das entstandene verbrückte Produkt konnten von Nebenprodukten, v. a. Oligomere und nichtverbrückte Moleküle, durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt werden.

## 4.2 Komplexe und Katalyseexperimente

Ausgehend von den dreizähligen Liganden **3d**, **5a**, **5b**, **6c**, **6f**, **6i** und **8** konnten die nachfolgend abgebildeten Dichlorokomplexe des Eisens und Cobalts (Abb. 136) durch Umsetzung der Liganden mit den entsprechenden wasserfreien Metallchloriden in absolutem Methanol erhalten werden.

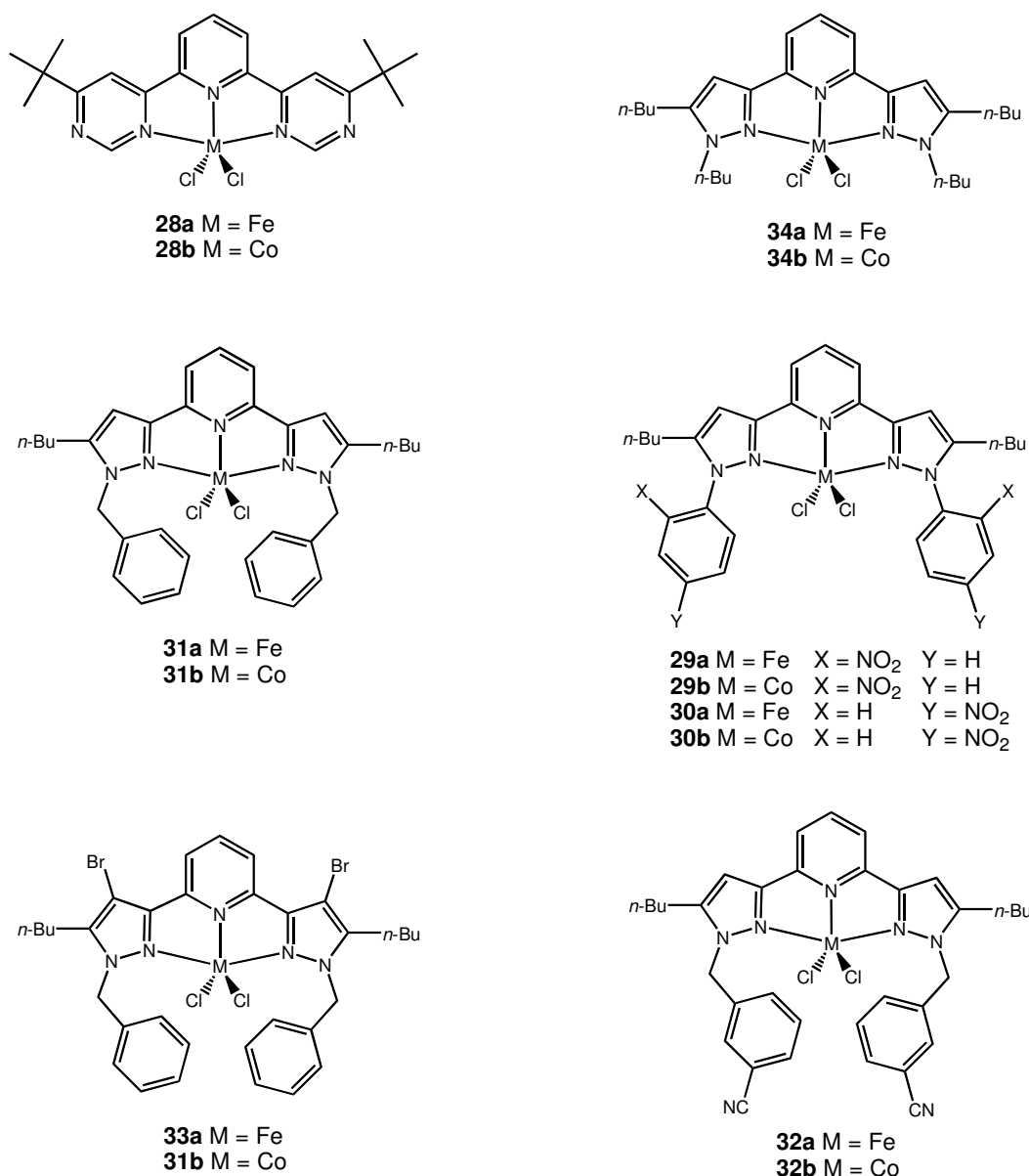


Abb. 136. In der Ethenpolymerisation getestete Dichloro-eisen- und Dichlorocobaltkomplexe.

Die Tauglichkeit dieser Komplexe als Polymerisationskatalysatoren wurde anhand der Polymerisation von Ethen getestet. Hierbei konnte den Komplexen **30a** und **30b** eine katalytische Aktivität nachgewiesen werden. Polymerisationsexperimente lieferten im Falle

von **30a** ein Polyethylen mit den Kenngrößen  $M_w = 524177$  g/mol und  $M_n = 155089$  g/mol, während diese Eigenschaften bei Verwendung des Komplexes **30b** die folgenden Werte annahmen:  $M_w = 485026$  g/mol und  $M_n = 194428$  g/mol. Weiterhin zeigten die durchgeführten Polymerisationsexperimente eine große Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Komplexe vom Substitutionsmuster des Liganden. Die Komplexe des Liganden **3d** und aller 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine, bei denen die Substituenten der Pyrazolringe über ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden sind, waren als Polymerisationskatalysatoren nicht geeignet. Die zu **30a** und **30b** isomeren Komplexe **29a** und **29b** sind ebenso polymerisationsinaktiv, jedoch konnte die durch diese Komplexe katalysierte Di- bzw. Oligomerisierung von Ethen nachgewiesen werden.

Homoleptische Eisen- und Cobaltkomplexe (Abb. 137) mit den 2,6-Bis(pyrimidin-4-yl)pyridinen **3a** (**35a** und **35b**) und **3d** (**36a** und **36b**) des Typs  $[(L-N_3)_2M](ClO_4)_2$  sind aus den entsprechenden Metallperchloraten und 2 Äquivalenten des Liganden darstellbar. Die Untersuchung der Kristallstruktur der Komplexe **35b** und **36a** zeigt, dass die Liganden nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet an das jeweilige Metallzentrum koordinieren. Weiterhin sind die oktaedrischen Koordinationsumgebungen verzerrt, wobei die Verzerrung der Koordinationsumgebung beim Eisenkomplex **36a** kleiner ist als beim Cobaltkomplex **35b**.

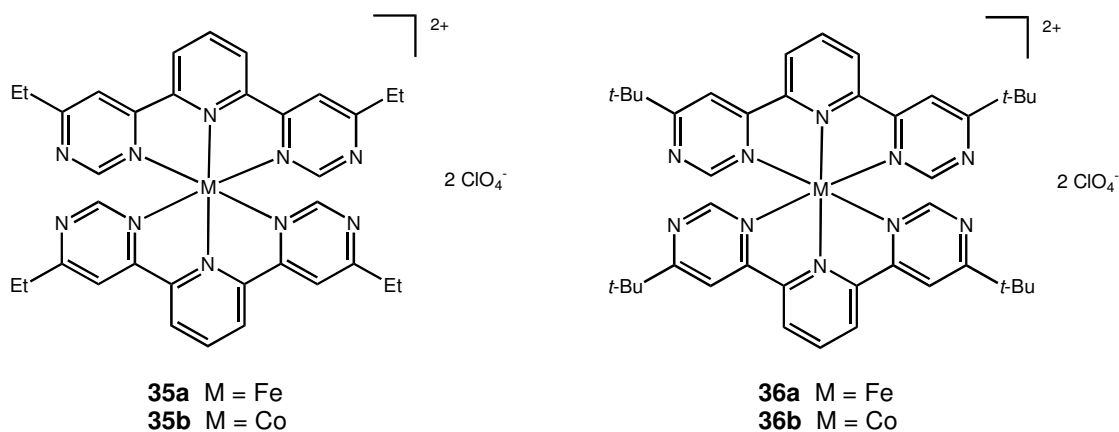
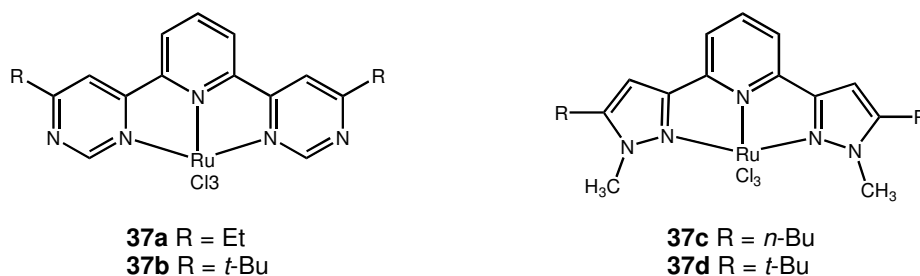


Abb. 137. Homoleptische Eisen- und Cobaltkomplexe mit den Liganden  $L^{Et}$  und  $L^{t-Bu}$ .

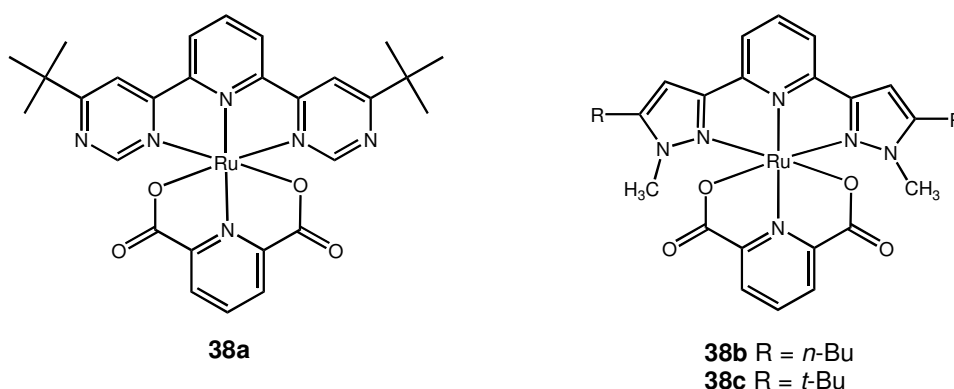
Die Trichlororutheniumkomplexe des Typs  $[(L-N_3)RuCl_3]$  **37a** – **37d** (Abb. 138), welche die substituierten 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden **3a** und **3d** bzw. die 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine **6d** und **7a** enthalten, konnten durch Komplexierung von wasserhaltigem Ruthenium(III)chlorid mit dem entsprechenden Liganden in Ethanol gewonnen werden.



Abb. 138. Trichlororutheniumkomplexe **37a** – **37d**.

Diese Komplexe stellen wertvolle Zwischenstufen zur Synthese hetero- und homoleptischer Ruthenium(II)komplexe dar. Die Komplexe **37a**, **37c** und **37d** wurden auf ihre Verwendbarkeit als Hydrovinylierungskatalysatoren getestet. Im Zusammenwirken mit elementarem Zink ergeben diese Verbindungen ein Katalysatorsystem für die Addition von Methylacrylat an Norbornen. Das Additionsprodukt, 2-Norbornylacrylsäuremethylester, wird hierbei im Gegensatz zu dem unter 1.1.5 beschriebenen Katalysatorsystem nur als *trans*-Produkt ausgebildet. Die erhaltenen Ausbeuten betragen etwa ein Viertel der mit dem Komplex [Ru(terpy)Cl<sub>3</sub>] erzielten und in der Literatur<sup>[16]</sup> beschriebenen Ausbeute.

Die heteroleptischen Rutheniumkomplexe **38a** – **38c** (Abb. 139) konnten durch Komplexierung der Trichlororutheniumkomplexen **37b** – **37d** mit 2,6-Pyridindicarboxylat erhalten und leicht durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Neben der Charakterisierung dieser Komplexe mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte von **38c** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Bindungswinkel und -abstände des Rutheniums zu den koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoffatomen in gleichen Größenbereichen liegen, wie sie für die isostrukturellen Komplexe mit 2,6-Di(oxazol-2-yl)pyridin- und 2,6-Di(oxazinyl)pyridinliganden beobachtet wurden.

Abb. 139. 2,6-Pyridindicarboxylatkomplexe **38a** – **38c**.

Diese zu in der Literatur bekannten Verbindungen isostrukturellen Komplexe sind ebenso befähigt, Olefine, insbesondere Styrolerivate, mit Wasserstoffperoxid zu epoxidieren. Die Epoxidbildung erfolgt bei den getesteten Styrolen quantitativ, während die aliphatischen Olefine Cyclohexen und Norbornen nicht umgesetzt werden. Die rutheniumkatalysierte Oxidation substituierter 1,4-Dihydrochinone zu den entsprechenden Chinonderivaten in wässriger Wasserstoffperoxidlösung ist mit diesen Verbindungen ebenso in hohen Ausbeuten möglich.

Der Ligand **3d** konnte mit  $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$  zur Verbindung **40a** umgesetzt werden (Abb. 140), welche anhand der chemischen Verschiebung des koordinierten Dimethylsulfoxids identifiziert werden konnte.

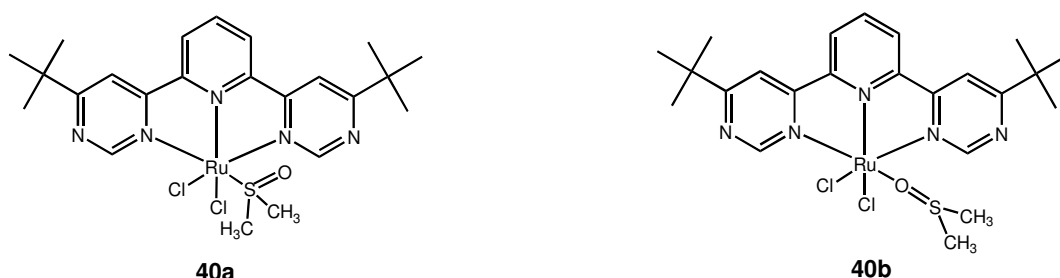


Abb. 140. Isomere Rutheniumkomplexe **40a** und **40b**.

Aus dem Rohprodukt dieser Reaktion konnte durch Säulenchromatographie Verbindung **40b** isoliert werden, welche für das Dimethylsulfoxid eine chemische Verschiebung aufweist, die weder dem freien, noch dem über ein Schwefelatom koordinierten Dimethylsulfoxid zugeordnet werden kann. Die Integralverhältnisse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums deuten auf eine zu **40a** isomere Komplexverbindung hin, für welche die in Abb. 140 gezeigt Struktur vorgeschlagen wird.

Der Trichlororutheniumkomplex **37b** konnte in einer Mikrowellenreaktion reduziert und mit einem Äquivalent **3d** zum homoleptischen Komplex **41** (Abb. 141) umgesetzt werden. Die Gewinnung von Einkristallen ließ eine Charakterisierung dieser Verbindung mittels Röntgenstrukturanalyse zu.

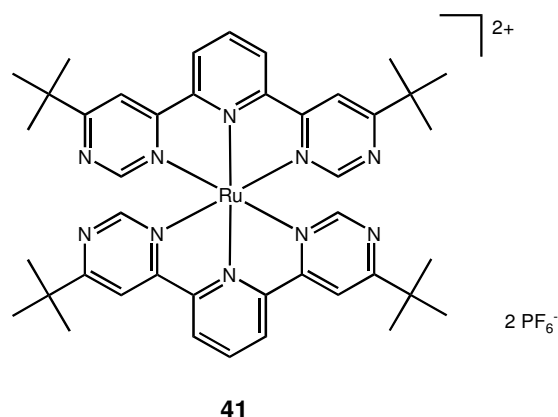


Abb. 141. Homoleptischer Rutheniumkomplex mit 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridinliganden.

### 4.3 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass substituierte 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine und 2,4-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine zu anderen *N,N,N*-tridentaten Liganden mindestens gleichwertig sind. 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine besitzen die Vorteile der einfachen Synthese in guten Ausbeuten sowie der leichten Modifizierbarkeit. Die katalytische Aktivität von Komplexen mit diesen dreizähligen Liganden ist größtenteils vergleichbar mit der Aktivität von in der Literatur beschriebenen, isostrukturellen Komplexen.

Aufgrund dieser Argumente lohnt die weitere Forschung an dieser Verbindungsklasse. Zukünftige Arbeiten zu diesem Thema könnten die Immobilisierung des Liganden und dessen Komplexen auf Trägermaterialien wie Kieselgel zum Inhalt haben. Für die Anbindung zur Immobilisierung geeigneter funktioneller Gruppen stehen prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung: Die Positionen 1, 4 und 5 der Pyrazolringe (Abb. 142). Die Synthese symmetrisch gebauter Liganden ist von geringerem synthetischem Aufwand, so dass eine Anbindung an das Trägermaterial über zwei Linker möglich wäre.

Ein weiteres interessantes Arbeitsgebiet ist die Darstellung wasserlöslicher Liganden durch Einführung von Sulfonatgruppen. Auf der Basis solcher wasserlöslichen Verbindungen wäre z. B. die Synthese wasserlöslicher, die Epoxidation von Styrolderivaten katalysierender Rutheniumkomplexe möglich (Abb. 143). Wasserlösliche Katalysatoren erlauben den Verzicht auf umweltgefährdende Lösungsmittel und stellen unter dem Stichwort „green chemistry“ ein aktuelles Forschungsgebiet für Chemiker dar.

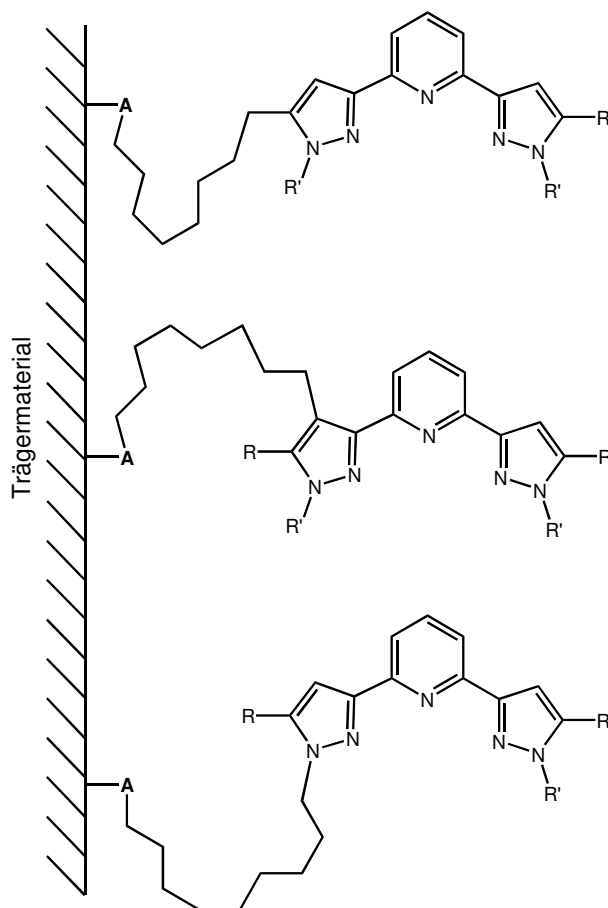


Abb. 142. Möglichkeiten zur Anbindung des Liganden an ein Trägermaterial über eine geeignete Ankergruppe (A) und einem Linker.

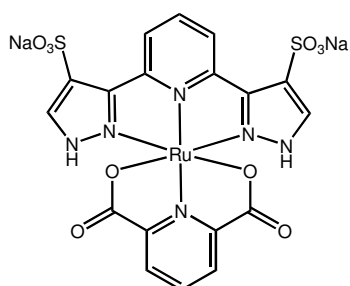


Abb. 143. Potentiell wasserlöslicher Rutheniumkomplex für Epoxidationsreaktionen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Gerätschaften

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem FT-NMR-Gerät AMX 400. Die angegebenen chemischen Verschiebungen wurden auf das Lösungsmittelsignal<sup>[51]</sup> referenziert (CDCl<sub>3</sub>: 7.26 ppm (<sup>1</sup>H), 77.16 ppm (<sup>13</sup>C); CD<sub>3</sub>OD: 3.31 ppm (<sup>1</sup>H), 49.00 ppm (<sup>13</sup>C); (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO: 2.5 ppm (<sup>1</sup>H), 39.52 ppm (<sup>13</sup>C)) und werden nach der δ-Skala in ppm angegeben. Die Signalzuordnung in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde zum Teil durch DEPT 135-Experimente abgesichert. Hierzu werden quartäre Kohlenstoffatome mit „/“, Kohlenstoffatome mit gerader Anzahl an Wasserstoffatomen mit „+“ und Kohlenstoffatome mit ungerader Anzahl an Wasserstoffatomen mit „-“ gekennzeichnet.

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer des Types 16 PC der Firma Perkin-Elmer als KBr-Pressling aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementanalysator des Typs CHN-Analyzer 240 des Herstellers Perkin-Elmer durchgeführt.

Die Substanzcharakterisierung in den Katalyseexperimenten erfolgte mit einem GC-MS-Gerät der Firma Varian vom Typ 3900/2100T.

Die Erstellung der Röntgenstrukturanalysen erfolgte unter Nutzung eines Stoe-IPDS-Röntgendiffraktometers beziehungsweise eines Diffraktometers des Types Geminus Ultra der Firma Oxford Diffraction. Genauere Angaben zu den Röntgenstrukturen befinden sich im Anhang.

Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte für Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, Diethylether und Pentan mit einer Lösungsmitteltrocknungsmaschine des Types SPS der Firma MBRAUN. Methanol und Ethanol wurden durch Refluxieren über Magnesium absolutiert. Die Trocknung von Dimethylsulfoxid erfolgte durch Destillieren über Calciumhydrid und Aufbewahrung über Molsieb.

## 5.2 Synthesevorschriften

### 5.2.1 Synthesen des Kapitels 3.1

#### *1,3-dioxoalkylsubstituierte Pyridine*

Die Darstellung 1,3-dioxoalkylsubstituierter Pyridine erfolgt analog einer Literaturvorschrift<sup>[21]</sup> mit einer modifizierten Aufarbeitung. Analog zur Literaturvorschrift wurden 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester und das entsprechende Keton unter Einwirkung von 2 Äquivalenten Natriumethanolat im Verhältnis 1 : 2 in wasserfreiem THF umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und die Natriumsalze der Tetraketone in Wasser suspendiert und die Suspension mit Salzsäure angesäuert. Das Produkt wurde anschließend mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Produkt war rein genug für weitere Umsetzungen.

Anmerkung: In den NMR-Spektren der 1,3-dioxoalkylsubstituierten Pyridine sind die Keto-Enol-Tautomere zu beobachten. Es wird nur das Haupttautomer, das Diketoenol-Isomer, beschrieben. In den Strukturbildern ist sowohl die Diketon- als auch das Ketonenolstruktur wiedergegeben.

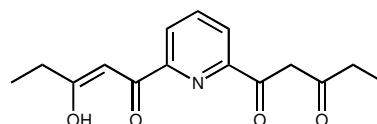
#### **2,6-Bis(1,3-dioxopentyl)pyridin (1a)**

Ansatzgröße: Keton: (2-Butanon) 7.38 g (0.1 mol), NaOMe: 5.54 g (0.1 mol), 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester: 10.00 g (0.05 mol), THF: 500 mL.

Ausbeute: 53 % (7.3 g).

Hellgelber Feststoff. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3082 w, 2982 m, 2938 m, 1710 m, 1696 m, 1602 s, 1565 s, 1462 s, 1415 s, 1339 m, 1286 m, 1235 m, 1176 m, 1143 m, 1096 m, 1080 m, 1057

m, 993m, 913 m, 814 s, 786 m, 612 w. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.21 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 (q, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.85 (s, 2 H, =CH), 7.95 (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 8.13 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 15.65 (br. s, 2 H, =C–OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.50 (–,  $\text{CH}_3$ ), 32.68 (+,  $\text{CH}_2$ ), 96.14 (–, =CH), 124.12 (–, C-3,5), 138.10 (–, C-4), 151.87 (/, C-2,6), 180.09 (/, =C–OH), 199.01 (/,



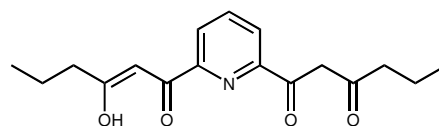
C=O). – EA (%): C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (275.30): ber.: C 65.44, H 6.22, N 5.09; gef.: C 65.58, H 6.11, N 5.18.

### 2,6-Bis(1,3-dioxohexyl)pyridin (1b)

Ansatzgröße: Keton: (2-Pentanon) 8.61 g (0.1 mol), NaOMe: 5.54 g (0.1 mol), 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester: 10.00 g (0.05 mmol), THF: 500 mL.

Ausbeute: 57 % (8.69 g).

Hellgelber Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3102 w, 2963 m, 2932 m, 2874 m, 1712 s, 1575 s, 1444 m, 1409 m, 1322 m, 1230 m, 1150 m, 1097 m, 1080 m, 1055 m, 944 m, 943 m, 804 m, 778 m, 748 m, 610 m. – <sup>1</sup>H-NMR



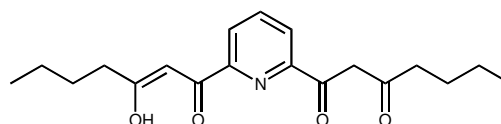
(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.04 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (sext., 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.52 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 2 H, =CH), 7.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H-4), 8.18 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H-3,5), 15.80 (br. s, 2 H, =C–OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.98 (CH<sub>3</sub>), 19.18 (CH<sub>2</sub>), 41.43 (CH<sub>2</sub>), 96.83 (=CH), 124.30 (C-3,5), 138.2 (C-4), 152.09 (C-2,6), 180.85 (=C–OH), 197.84 (C=O). – EA (%): C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N (303.36): ber.: C 67.31, H 6.98, N 4.62; gef.: C 65.27, H 6.45, N 5.01.

### 2,6-Bis(1,3-dioxoheptyl)pyridin (1c)

Ansatzgröße: Keton: (2-Hexanon) 15.38 g (0.15 mol), NaOMe: 8.29 g (0.15 mol), 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester: 14.63 g (0.075 mol), THF: 500 mL.

Ausbeute: 72 % (17.86 g).

Hellgelber Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3103 w, 2957 s, 2931 s, 2871 m, 1711 s, 1696 s, 1608 s, 1574 s, 1444 m, 1408 m, 1320 m, 1238 m, 1149 m, 1080 m, 994 m, 942 m, 809 m, 748 m, 612 m. – <sup>1</sup>H-



NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (sext., 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (quint., 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.53 (t, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 2 H, =CH), 7.97 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 15.77 (br. s, 2 H, =C–OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.93 (–, CH<sub>3</sub>), 22.55 (+, CH<sub>2</sub>),

27.89 (+, CH<sub>2</sub>), 39.30 (+, CH<sub>2</sub>), 96.80 (–, =CH), 124.31 (–, C-3,5), 138.22 (–, C-4), 152.16 (/ , C-2,6), 180.82 (/ , =C–OH), 198.12 (/ , C=O). – **EA** (%): C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N (331.37): ber.: C 68.86, H 7.60, N 4.23; gef.: C 69.04, H 7.36, N 4.31.

### 2,6-Bis(1,3-dioxo-4,4-dimethylpentyl)pyridin (1d)

Diese Verbindung ist literaturbekannt<sup>[22]</sup>, wurde jedoch nicht nach dieser allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

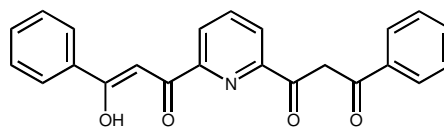
Keton: *tert*-Butylmethylketon (Pinacolon). **RSA** siehe Anhang.

### 2,6-Bis(1,3-dioxo-3-phenylpropyl)pyridin (1e)

Ansatzgröße: Keton: (Methylphenylketon (Acetophenon)) 6.15 g (0.05 mol), NaOMe: 2.77 g (0.05 mol), 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester: 5.00 g (0.026 mol), THF: 250 mL.

Ausbeute: 77 % (7.53 g).

Gelber Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2361 w, 1609 s, 1560s, 1489 m, 1299 m, 1260 m, 1229 m, 1160 w, 1091 w, 1071 m, 1024 w, 996 w, 926 w, 805 m, 773 s, 702 m, 684 m, 619 m, 481 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53 (m, 4 H), 7.61 (m, 2 H), 7.71 (s, 2 H, =CH), 8.07 (m, 5 H), 8.29 (d, 2 H), 16.28 (br. s, 2 H, =C–OH). – **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =



93.87(–, =CH), 124.51 (–, C-3,5), 127.51 (–, C-pPh), 128.90 (–, C-oPh), 132.91 (–, C-mPh), 135.44 (/ , C-yPh), 138.44 (–, C-4), 152.25 (/ , C-2,6), 183.65 (/ , =C–OH), 185.67 (/ , C=O). – **EA** (%): C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N (371.37): ber.: C 74.38, H 4.61, N 3.77; gef.: C 74.41, H 4.60, N 3.76. – **RSA** siehe Anhang.



**Substituierte Dipyrazolypyridine**

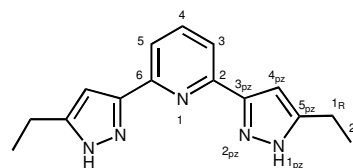
Die Darstellung von substituierten 2,6-Dipyrazolypyridinen aus den 1,3-dioxoalkyl-substituierten Pyridinen erfolgte analog einer Literaturvorschrift<sup>[21]</sup> mittels einer Kondensationsreaktion zwischen den Tetraketonen **1** und Hydrazinhydrat in siedendem Ethanol. Die Reaktionsmischung wurde 6 Stunden zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazinhydrat am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt der Reaktion wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

**2,6-Di(5-ethylpyrazol-3-yl)pyridin (2a)**

Ansatzgröße: **1a**: 4.13 g (0.015 mol), Hydrazinhydrat: 3.0 mL, Ethanol: 100 mL

Ausbeute: 76 % (3.05 g).

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3274$  s, 2965 m, 2925 m, 1661 m, 1581 m, 1562 m, 1477 m, 1376 m, 1314 m, 1211 w, 1147 m, 1085 w, 1045 w, 1009 m, 974 w, 956 w, 804 m, 776 m, 732 w, 644 m, 593 w, 469 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 1.26$



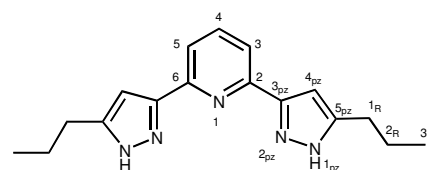
(t, 6 H, H-2<sub>R</sub>), 2.68 (q, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 6.75 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.73 (m, 3 H, H-3,4,5), 12.49 (br. s, 2 H, NH). – **EA** (%):  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5$  (267.33): ber.: C 67.39, H 6.41, N 26.20; gef.: C 61.21, H 7.19, N 25.03.

**2,6-Di(5-propylpyrazol-3-yl)pyridin (2b)**

Ansatzgröße: **1b**: 4.55 g (0.015 mmol), Hydrazinhydrat: 3.0 mL, Ethanol: 100 mL

Ausbeute: 72 % (3.19 g).

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3195$  s, 2958 s, 2871 s, 1599 m, 1563 s, 1475 s, 1376 m, 1300 m, 1202 m, 1152 m, 1091 m, 1040 w, 1002 m, 965 m, 811 s, 733 m, 648 m, 529 w, 455 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t, 6



H, H-3<sub>R</sub>), 1.59 (sext., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.51 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 6.31 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.27 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-3,5), 7.48 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, H-4), 11.60 (br. s, 2 H, NH). – **<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$

13.98 (C-3<sub>R</sub>), 22.73 (C-2<sub>R</sub>), 29.58 (C-3<sub>R</sub>), 101.64 (C-4<sub>pz</sub>), 118.13 (C-3,5), 137.16 (C-4), 145.10 (C-3<sub>pz</sub>), 148.86 (C-2,6), 152.08 (C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> (295.39): ber.: C 69.13, H 7.17, N 23.71; gef.: C 67.62, H 7.40, N 23.53.

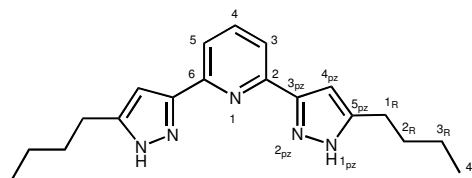
### 2,6-Di(5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (2c)

Ansatzgröße: **1c**: 5.00 g (0.015 mol), Hydrazinhydrat: 3.0 mL, Ethanol: 100 mL

Ausbeute: 78 % (3.8 g).

Farbloser Feststoff. – Smp. 193 °C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3184 s, 3131 s, 3106 s, 2927 s, 2858 s, 1654 m, 1599 m, 1575 s, 1505 m, 1463 s, 1398 m, 1338 m, 1297 m, 1248 m, 1169 m, 1152 m, 1094 m, 1031 m,



1010 m, 963 w, 811 s, 792 s, 769 s, 727 w, 646 w. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.39 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.67 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.70 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 6.54 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 7.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 9.8 (br. s, 2 H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.92 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.54 (+, C-3<sub>R</sub>), 27.28 (+, C-4<sub>R</sub>), 31.67 (+, C-1<sub>R</sub>), 101.58 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.08 (–, C-3,5), 137.15 (–, C-4), 144.83 (/, C-3<sub>pz</sub>), 148.79 (/, C-2,6), 152.35 (/, C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub> (323.43): ber.: C 70.56, H 7.79, N 21.65; gef.: C 70.21, H 7.57, N 21.67.

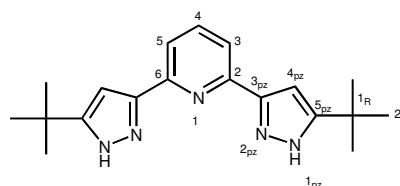
### 2,6-Di(5-tert-butylpyrazol-3-yl)pyridin (2d)

Ansatzgröße: **1d**: 3.64 g (11 mmol), Hydrazinhydrat: 8 mL, Ethanol: 100 mL

Ausbeute: 45 % (1.6 g).

Farbloser Feststoff. – Smp. 227–229 °C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 3218 s (NH), 2960 s, 2866 m, 1635 m, 1598 m, 1566 m, 1488 m, 1463 m, 1363 m, 1292 m, 1241 m, 1205 w, 1182 w, 1156 w, 1139 w, 1080 w, 995 m, 981 m, 963 w, 804 m, 769



m, 737 m, 716 w, 653 m. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.37 (s, 18 H, H-2<sub>R</sub>), 6.62 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 7.71 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 9.93 (bs, 2 H, NH). – <sup>13</sup>C-

**NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.54 (C-2<sub>R</sub>), 31.89 (C-1<sub>R</sub>), 99.89 (C-4<sub>pz</sub>), 118.60 (C-3,5), 137.47 (C-4), 146.12 (C-3<sub>pz</sub>), 149.76 (C-2,6), 159.81 (C-5<sub>pz</sub>). – **EA** (%): C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub> (323.42): ber.: C 70.56, H 7.79, N 21.66; gef.: C 69.24, H 7.69, N 22.36.

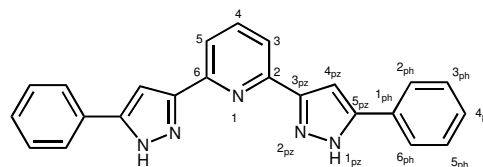
### 2,6-Di(5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**2e**)

Abweichend von der allgemeinen Synthesevorschrift wurde das Edukt auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in Ethanol in einem Gemisch aus Ethanol/Benzol gelöst.

Ansatzgröße: **1e**: 4.00 g (11 mmol), Hydrazinhydrat: 8 mL, Ethanol/Benzol (3 : 1, v/v): 200 mL

Ausbeute: 80 % (3.2 g).

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3191 s, 3142 s, 3062 s, 3023 s, 2916 m, 1603 m, 1562 s, 1469 s, 1452 s, 1312 w, 1293 w, 1276 w, 1218 w, 1179 w, 1155 w, 1073 m, 1051 m, 993 w, 971 m, 955 m, 802



s, 763 s, 691 s, 649 m, 506 m. – **<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 7.36 (t, 2 H), 7.48 (t, 4 H), 7.55 (br. s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.85-7.94 (m, 6 H), 8.01 (t, 1 H, H-4), 13,6 (br. s, 2 H, NH). – **<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 100.88 (C-4<sub>pz</sub>), 118.07, 125.04 (C-2<sub>ph,6ph</sub> oder C-3<sub>ph,5ph</sub>), 127.59, 128.59 (C-2<sub>ph,6ph</sub> oder C-3<sub>ph,5ph</sub>), 138.10. Anmerkung: Ein vollständiger Signalsatz konnte wegen der schlechten Löslichkeit von **2e** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. – **EA** (%): C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub> (363.42): ber.: C 76.01, H 4.71, N 19.27; gef.: C 74.25, H 4.91, N 19.41

### 5.2.2 Synthesen des Kapitels 3.2

Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine:

1,3-dioxoalkylsubstituierte Pyridine wurden mit Formamid, Ammoniumcarbonat und wasserfreiem Natriumsulfat für 12 Stunden bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Mischung zur Hydrolyse des überschüssigen Formamids in verdünnte Natronlauge eingegossen. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether extrahiert. Nach Abtrennung und Trocknung der organischen Extrakte mit Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel entfernt. Die Isolation und

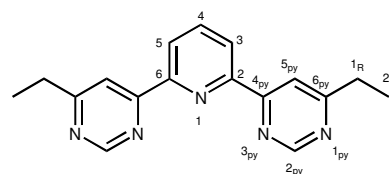
Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte mit Hilfe der Flash-Chromatographie auf Aluminiumoxid mit einem Laufmittel Hexan/Ethylacetat (4 : 1, v/v).

### 2,6-Di(6-ethylpyrimidin-4-yl)pyridin (**3a**)

Ansatzgröße: Tetraketon: (**1a**) 5.4 g; (19.6 mmol), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 7 g (49.3 mmol), Ammoniumcarbonat: 6 g (62.4 mmol), Formamid: 16 g (355 mmol).

Ausbeute: 4.6 % (255 mg).

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2970 m, 2934 m, 2876 m, 1602 m, 1577 s, 1531 s, 1452 m, 1427 m, 1411 m, 1365 m, 1259 m, 1145 w, 1075 m, 986 m, 892 m, 839 m, 827 m, 795 w, 757 w, 737 w, 669 m, 633 m, 456 w. – **<sup>1</sup>H-NMR**



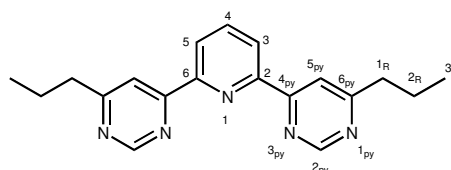
(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.41 (t, 6 H, H-2<sub>R</sub>), 2.95 (q, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 8.01 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 8.35 (d, <sup>5</sup>J = 1 Hz, 2 H, H-5<sub>py</sub>), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 9.20 (d, <sup>5</sup>J = 1 Hz, 2 H, H-2<sub>py</sub>). – **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.92 (–, C-2<sub>R</sub>), 31.34 (+, C-1<sub>R</sub>), 115.69 (–, C-5<sub>py</sub>), 123.40 (–, C-3,5), 138.45 (–, C-4), 154.06 (/, C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 158.61 (–, C-2<sub>py</sub>), 162.28 (/C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 173.14 (/C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>). – **ESI-MS** *m/z* (%): 291 (100) [M]<sup>+</sup>, 292 (30) [M + H]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub> (291.36): ber.: C 70.08, H 5.88, N 24.04 ; gef.: C 70.34, H 6.12, N 22.80.

### 2,6-Di(6-propylpyrimidin-4-yl)pyridin (**3b**)

Ansatzgröße: Tetraketon: (**1b**) 5.5 g; (18.2 mmol), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 7 g (49.3 mmol), Ammoniumcarbonat: 6 g (62.4 mmol), Formamid: 16 g (335 mmol).

Ausbeute: 5.3 % (308 mg).

Gelbes, langsam kristallisierendes Öl. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3054 w, 3017 w, 2961 s, 2931 s, 2872 s, 1599 s, 1577 s, 1531 s, 1454 m, 1372 m, 1340 w, 1256 m, 1148 w, 1081 m, 1043 w, 992 m, 905 m, 827 s, 775 m, 743 m,



671 m, 633 m, 468 m. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.02 (t, 6 H, H-3<sub>R</sub>), 1.87 (sext., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.87 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 7.99 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 8.29 (d, <sup>5</sup>J = 1 Hz, 2 H, H-5<sub>py</sub>), 8.55 (d, <sup>3</sup>J

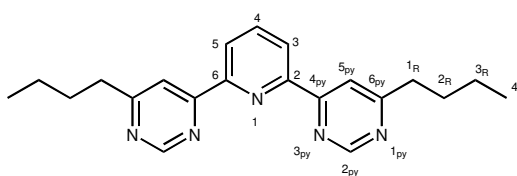
= 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 9.18 (d,  $^5J = 1$  Hz, 2 H, H-2<sub>py</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.92$  (–, C-3<sub>R</sub>), 22.19 (+, C-2<sub>R</sub>), 40.25 (+, C-1<sub>R</sub>), 116.34 (–, C-5<sub>py</sub>), 123.44 (–, C-3,5), 138.42 (–, C-4), 154.20 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 158.68 (–, C-2<sub>py</sub>), 162.26 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 172.02 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>). – **ESI-MS**  $m/z$  (%): 320 (76)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 305 (34)  $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ . – **EA** (%):  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5$  (319.41): ber.: C 71.45, H 6.63, N 21.93 ; gef.: C 71.94, H 6.69, N 20.90.

### 2,6-Di(6-butylpyrimidin-4-yl)pyridin (3c)

Ansatzgröße: Tetraketon: (**1c**) 4.2 g; (12.7 mmol),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 6 g (42.2 mmol), Ammoniumcarbonat: 5 g (52.0 mmol), Formamid: 16 g (335 mmol).

Ausbeute: 11 % (489 mg).

Gelbes Öl. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3052$  w, 3017 w, 2957 s, 2929 s, 2871 m, 1600 s, 1775 s, 1530 s, 1454 m, 1373 m, 1259 m, 1148 w, 1102 w, 1079 m, 992 m, 934 w, 898 w, 828 s, 769 m, 743



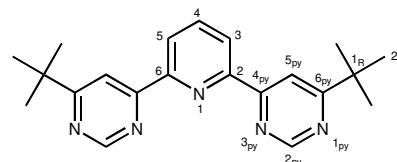
m, 671 m, 634 m, 474 w. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95$  (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.42 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.79 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.88 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 7.98 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, H-4), 8.29 (d,  $^5J = 1$  Hz, 2 H, H-5<sub>py</sub>), 8.54 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-3,5), 9.16 (d,  $^5J = 1$  Hz, 2 H, H-2<sub>py</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.94$  (–, C-4<sub>R</sub>), 22.54 (+, C-3<sub>R</sub>), 31.01 (+, C-2<sub>R</sub>), 37.98 (+, C-1<sub>R</sub>), 116.24 (–, C-5<sub>py</sub>), 123.39 (–, C-3,5), 138.39 (–, C-4), 154.14 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 158.65 (–, C-2<sub>py</sub>), 162.23 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>), 172.23 (/ , C-2,6 oder C-4<sub>py</sub> oder C-6<sub>py</sub>). – **ESI-MS**  $m/z$  (%): 348 (12)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 333 (24)  $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ , 318 (6)  $[\text{M} + \text{H} - 2\text{CH}_3]^+$ . – **EA** (%):  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5$  (347.44): ber.: C 72.59, H 7.25, N 20.16; gef.: C 72.03, H 7.44, N 20.08.

### 2,6-Di(6-tert-butylpyrimidin-4-yl)pyridin (3d)

Ansatzgröße: Tetraketon: (**1d**) 5.1 g; (15.4 mmol),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 6.5 g (45.8 mmol), Ammoniumcarbonat: 5 g (52.0 mmol), Formamid: 10 g (222 mmol).

Ausbeute: 22 % (1.17 g).

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2961$  s, 2864 m, 1599 m, 1576 s, 1528 s, 1478 w, 1447 w, 1392 w, 1355 m, 1314 w, 1254 m, 1078 w, 992 w, 899 m, 863 m, 822 m, 786 m, 741 m, 667 m, 634 m, 545 w, 475 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**



( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 18 H, H- $2_R$ ), 8.05 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1 H, H-4), 8.59 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-3,5), 8.61 (d,  $^5J = 1.0$  Hz, 2 H, H- $5_{py}$ ), 9.26 (d,  $^5J = 1.0$  Hz, 2 H, H- $2_{py}$ ). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.49$  (–, C- $2_R$ ), 37.89 (/, C- $1_R$ ), 112.68 (–, C- $5_{py}$ ), 123.11 (–, C-3,5), 138.54 (–, C-4), 154.11 (/, C-2,6 oder C- $4_{py}$  oder C- $6_{py}$ ), 158.36 (–, C- $2_{py}$ ), 162.52 (/, C-2,6 oder C- $4_{py}$  oder C- $6_{py}$ ), 179.04 (/, C-2,6 oder C- $4_{py}$  oder C- $6_{py}$ ). – **ESI-MS**  $m/z$  (%): 348 (78)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 333 (100)  $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ , 318 (7)  $[\text{M} + \text{H} - 2\text{CH}_3]^+$ . – **EA** (%):  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5$  (347.44): ber.: C 72.59, H 7.25, N 20.16; gef.: C 72.39, H 7.51, N 18.67.

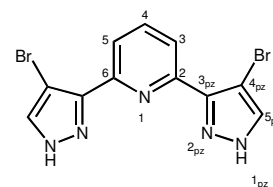
### 5.2.3 Synthesen des Kapitels 3.3

Die Darstellung der bromsubstituierten Verbindungen **4a** und **4b** erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[27b]</sup>.

#### 2,6-Di(4-brompyrazol-3-yl)pyridin (**4a**)

2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridin<sup>[54]</sup> (0.5 g, 2.4 mmol) wurde in Essigsäure (50 %) gelöst und Brom (750 mg, 4.7 mmol, 0.24 mL), gelöst in wenig Eisessig (5mL), hinzugegeben. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten gerührt und überschüssiges Brom mit Natriumthiosulfatlösung reduziert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. **4a** ist ein farbloser Feststoff, die Ausbeute beträgt 90 % (0.8 g).

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3254$  s, 3099 m, 1749 m, 1653 m, 1635 m, 1594 m, 1572 m, 1557 m, 1473 m, 1437 m, 1317 m, 1290 m, 1217 m, 1158 w, 1106 m, 1050 m, 982 w, 942 s, 887 w, 852 m, 810 m, 762 m, 737 m, 669 m, 650 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta =$

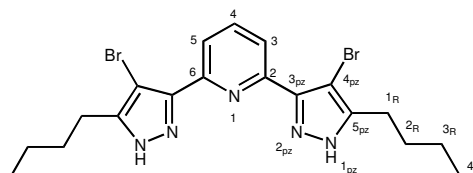


7.28 (s, 2 H, H- $5_{pz}$ ), 8.12 (br. s, 3 H, H-3,4,5), 13.85 (br. s, 2 H, H- $1_{pz}$ ). – **EA** (%):  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_2$  (369.00): ber.: C 35.80, H 1.91, N 18.98; gef.: C 35.92, H 1.93, N 18.46.

**2,6-Di(4-brom-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (4b)**

**2c** (2.4 g, 7.4 mmol) wurde in Essigsäure (100 %) gelöst und Brom (2.42 g, 15.2 mmol, 0.78 mL), gelöst in wenig Eisessig (10 mL), hinzugegeben. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten gerührt und überschüssiges Brom mit Natriumthiosulfatlösung reduziert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 87 % (3.1 g).

Farbloser Feststoff. – **Smp.** 227 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3035 m, 2955 s, 2929 s, 2870 m, 2859 m, 1596 m, 1573 s, 1473 s, 1438 m, 1378 m, 1299 m, 1189 w, 1159 m, 1089 w, 1042 m, 1014 w, 966 m, 811 m, 736 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_6$ -DMSO):  $\delta$  = 0.92 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.36 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.63 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.62 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 7.78 – 8.2 (br. m, 3 H, H-3,4,5), 13.60 (br. s, 2 H, NH). –  **$^{13}\text{C-NMR}$** : ( $\text{D}_6$ -DMSO):  $\delta$  = 13.72 (C-4<sub>R</sub>), 21.79 (C-3<sub>R</sub>), 25.87 (C-2<sub>R</sub>), 30.31 (C-1<sub>R</sub>), 91.82 (C-4<sub>pz</sub>), 118.63 (C-3,5), 137.12 (C-4), 139.03 (C-3<sub>pz</sub>), 146.32 (C-2,6), 151.89 (C-5<sub>pz</sub>). – **EA (%)**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Br}_2$  (481.21): ber.: C 47.42, H 4.82, N 14.55; gef.: C 47.55, H 4.85, N 14.48.

**Synthese substituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine über eine aromatische nucleophile Substitution mit 2-Nitro- bzw. 4-Nitrofluorbenzol**

Allgemeine Synthesevorschrift:

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[21]</sup>.

2,6-Di(5-butylpyrazol-3-yl)pyridin **2c**, wasserfreies Kaliumcarbonat und Nitrofluorbenzol wurden in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (150 mL) für 4 Stunden auf 170 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung auf Eis gegeben. Mit konzentrierter Salzsäure wurde ein pH-Wert von 3 eingestellt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit viel destilliertem Wasser gewaschen am Vakuum bei 50 °C getrocknet. Das dunkelgelbe Rohprodukt wurde wie folgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt: Zunächst wurde überschüssiges Nitrofluorbenzol mit *n*-Pentan eluiert und das Produkt anschließend mit Diethylether/Aceton im Gradienten heruntergespült.

**2,6-Di[1-(2-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (5a)**

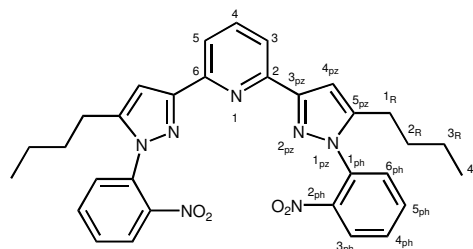
Ansatzgröße: **2c**: 4.0 g (12.4 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 10.0 g (70 mmol), 2-Nitrofluorbenzol: 4.23 g (30.0 mmol, 3.2 mL).

Ausbeute: 61 % (4.3 g).

Dunkelbrauner Feststoff. – **Smp.** 164–165 °C. – **IR**

(KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2962 m, 2933 m, 2860 m, 1608 m, 1587 m, 1572 m, 1535 s (NO<sub>2</sub>), 1494 s, 1456 m, 1398 w, 1376 s, 1358 s (NO<sub>2</sub>), 1301 m, 1253 m, 1196 w, 1152 m, 1138 m, 1102 w, 1039 w, 1019 w, 957 m, 852

m, 814 m, 780 m, 750 m, 703 m, 645 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.39 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.68 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.59 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 7.23 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.59 (dd,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2 H), 7.64 (dt,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2 H), 7.75 (m, 3 H), 7.92 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5), 8.06 (dd,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2 H). – **<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.79 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.35 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.70 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.66 (+, C-1<sub>R</sub>), 105.13 (–, C-4<sub>pz</sub>), 119.51 (–), 125.39 (–), 129.78 (–), 129.83 (–), 133.33 (–), 133.39 (/), 137.40 (–), 146.68 (/), 146.81 (/), 151.31 (/, C-2,6), 153.32 (/, C-5<sub>pz</sub>). – **EA (%)**: C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (565.60): ber.: C 65.83, H 5.52, N 17.34; gef.: C 65.73, H 5.65, N 17.33. – **RSA** siehe Anhang.

**2,6-Di[1-(4-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (5b)**

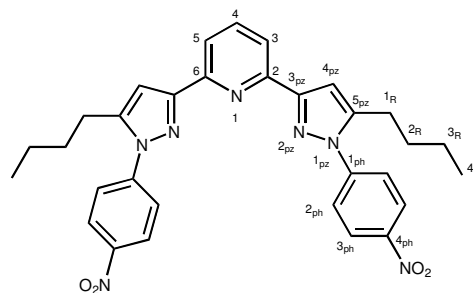
Ansatzgröße: **2c**: 4.0 g (12.4 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 10.0 g (70 mmol), 4-Nitrofluorbenzol: 4.23 g (30.0 mmol, 3.2 mL).

Ausbeute: 65 % (4.6 g).

Gelber Feststoff. – **Smp.** 214–215 °C. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):

$\tilde{\nu}$  = 2954 m, 2932 m, 2871 m, 1596 s, 1574 m, 1520 s (NO<sub>2</sub>), 1497 s, 1452 m, 1378 m, 1339 s (NO<sub>2</sub>), 1259 m, 1198 m, 1153 m, 1131 m, 1109 m, 1082 m, 1025 m, 1008 m, 955 w, 853 m, 802 m, 788 m, 750 m, 730 w, 689 w, 644 w, 534 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =

0.93 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.42 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.74 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.81 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 7.21





(s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.77 (m, 4 H, AA'XX', H-2<sub>ph</sub>,6<sub>ph</sub>), 7.85 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, H-4), 8.05 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H-3,5), 8.38 (m, 4 H, AA'XX', H-3<sub>ph</sub>,5<sub>ph</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.85$  (–, C-4<sub>R</sub>), 22.51 (+, C-3<sub>R</sub>), 26.79 (+, C-2<sub>R</sub>), 31.07 (+, C-1<sub>R</sub>), 106.82 (–, C-4<sub>pz</sub>), 119.87 (–, C-3,5), 124.87 (–, C-2<sub>ph</sub>), 125.10 (–, C-3<sub>ph</sub>), 137.86 (–, C-4), 145.18 (/ , C-1<sub>ph</sub> oder C-4<sub>ph</sub>), 146.12 (/ , C-1<sub>ph</sub> oder C-4<sub>ph</sub>), 146.61 (/ , C-3<sub>pz</sub>), 151.19 (/ , C-2,6), 152.88 (/ , C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (565.60): ber.: C 65.83, H 5.52, N 17.34; gef.: C 65.55, H 5.30, N 16.98.

### *Synthese substituierter 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine über eine nucleophile Substitution*

Allgemeine Synthesevorschrift:

Die Synthese erfolgte in einer unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) betriebenen Apparatur, bestehend aus einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil und Schutzgaseinleitung. Zunächst wurden 2 Äqu. Natriumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend wurde im Schutzgasgegenstrom 1 Äqu. des Dipyrazolylpyridin als Feststoff zur Suspension gegeben. Die Deprotonierung des Eduktes war an der Wasserstoffentwicklung sowie der Bildung einer gelben Lösung des Dipyrazolids zu erkennen. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurden ca. 2.2 Äquivalente des entsprechenden Alkylhalogenids im Schutzgasgegenstrom direkt zur Reaktionslösung gegeben und 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde vom evtl. ausgefallenen Natriumhalogenid abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung des erhaltenen Rohprodukts wird bei den Verbindungen konkret beschrieben.

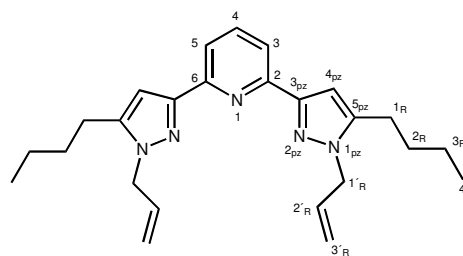
#### **2,6-Di(1-allyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6a)**

Ansatzgröße: **2c**: 1.5 g (4.6 mmol), NaH: 0.22 g (9.2 mmol), Allylbromid: 5.7 g (47.1 mmol, 4.0 mL), THF: 100 mL.

Ausbeute: 30 % (551 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Überschüssiges Allylbromid wurde am Vakuum entfernt. Das gelbe ölige Rohprodukt wurde zur Reinigung einer Säulenchromatographie (neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Hexan/Ethylacetat (4 : 1, v/v) unterworfen. Das Produkt ist als ein farbloses Öl, welches nach kurzer Zeit beginnt auszukristallisieren, zugänglich.

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2954 s, 2928 s, 2868 m, 1593 m, 1571 s, 1544 m, 1501 s, 1467 m, 1427 m, 1400 s, 1378 m, 1341 m, 1305 m, 1252 m, 1193 m, 1153 m, 1080 m, 991 m, 960 w, 933 m, 832 m, 807 s, 789 s, 742 m, 706 m, 654 w, 592 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**



( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.93 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.43 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.69 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.56 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 4.73 (d,  $J$  = 4.9 Hz, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 4.98 (d,  $^3J$  = 17.1 Hz, 2 H, *trans*-H-3'<sub>R</sub>), 5.16 (d,  $^3J$  = 10.4 Hz, 2 H, *cis*-H-3'<sub>R</sub>), 5.98 (m, 2 H, H-2'<sub>R</sub>), 6.83 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.67 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, H-4), 7.83 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.84 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.45 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.29 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.68 (+, C-1<sub>R</sub>), 51.99 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.56 (–, C-4<sub>pz</sub>), 116.89 (+, C-3'<sub>R</sub>), 118.31 (–, C-3,5), 133.46 (–, C-2'<sub>R</sub>), 136.83 (–, C-4), 144.68 (/, C-3<sub>pz</sub>), 151.11 (/, C-2,6), 152.12 (/, C-5<sub>pz</sub>). – **EA** (%):  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_5$  (403.55): ber.: C 74.40, H 8.24, N 17.35; gef.: C 72.80, H 8.21, N 16.45.

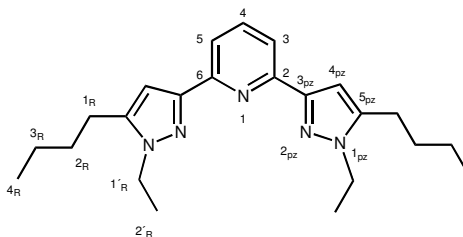
### 2,6-Di(1-ethyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6b)

Ansatzgröße: **2c**: 500 mg (1.5 mmol), NaH: 70 mg (3.1 mmol), Ethylbromid: 670 mg (6.2 mmol, 2 mL), THF: 100 mL.

Ausbeute: 43 % (250 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Die Isolierung von **6b** aus dem Rohprodukt der Reaktion erfolgte durch Säulenchromatographie über Kieselgel unter Nutzung des Laufmittels Diethylether.

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2978 m, 2950 s, 2930 s, 2897 m, 2868 m, 1593 m, 1571 m, 1544 m, 1501 s, 1466 s, 1401 m, 1379 s, 1348 m, 1316 m, 1256 m, 1231 m, 1193 s, 1158 m, 1079 m, 990 w, 959 m, 828 m, 804 s, 783 s, 747 w, 730 w, 654 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**



( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.98 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.45 (m, 10 H, H-3<sub>R</sub>, 2'<sub>R</sub>), 1.71 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.63 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 4.15 (q, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.79 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.68 (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 7.83 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.97 (–, C-4<sub>R</sub>), 15.85 (–, C-2'<sub>R</sub>),

22.56 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.40 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.88 (+, C-1<sub>R</sub>), 44.14 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.29 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.17 (–, C-3,5), 136.91 (–, C-4), 143.83 (/, C-3<sub>pz</sub>), 150.91 (/, C-2,6), 152.29 (/, C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub> (379.55): ber.: C 72.78, H 8.76, N 18.45; gef.: C 71.78, H 8.99, N 17.92.

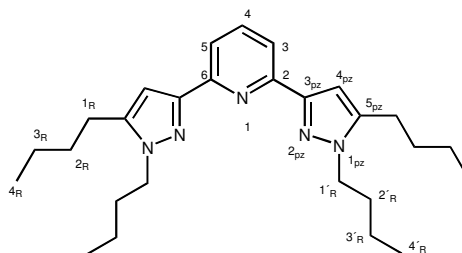
### 2,6-Di(1-butyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6c)

Ansatzgröße: **2c**: 5 g (15 mmol), NaH: 0.75 g (31 mmol), *n*-Butylbromid: 5.48 g (40 mmol, 4.3 mL), THF: 150 mL.

Ausbeute: 64 % (4.2 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Laufmittel: Ethylacetat) gereinigt. Das Produkt ist ein hellbraunes Öl, welches nach Entfernung aller Lösungsmittelsuren kristallisiert.

Hellbrauner Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2957 s, 2931 s, 2871 s, 1594 m, 1573 m, 1545 m, 1503 m, 1464 m, 1402 m, 1381 m, 1346 m, 1315 m, 1283 m, 1254 m, 1194 m, 1151 w, 1078 m, 991 w, 960 m, 800 m, 743 m, 649 w. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.94 (m, 12 H, H-



4<sub>R</sub>,4'<sub>R</sub>), 1.37 (sext., 4 H, H-3'<sub>R</sub>), 1.45 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.72 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 1.84 (quint., 4 H, H-2'<sub>R</sub>), 2.61 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 4.06 (t, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.77 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.67 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.49 (C-4<sub>R</sub> oder C-4'<sub>R</sub>), 13.59 (C-4<sub>R</sub> oder C-4'<sub>R</sub>), 19.75 (C-3'<sub>R</sub>), 22.19 (C-3<sub>R</sub>), 25.11 (C-1<sub>R</sub>), 30.55 (C-2<sub>R</sub>), 32.35 (C-2'<sub>R</sub>), 48.75 (C-1'<sub>R</sub>), 102.77 (C-4<sub>pz</sub>), 117.80 (C-3,5), 136.51 (C-4), 143.78 (C-3<sub>pz</sub>), 150.45 (C-2,6), 151.96 (C-5<sub>pz</sub>). Die Zuordnung der Protonensignale bzw. Kohlenstoffsignale erfolgte mittels <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H- bzw. <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-COSY-NMR-Spektroskopie. – EA (%): C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub> (435.66): ber.: C 74.44, H 9.49, N 16.08; gef.: C 73.17, H 9.79, N 14.51.

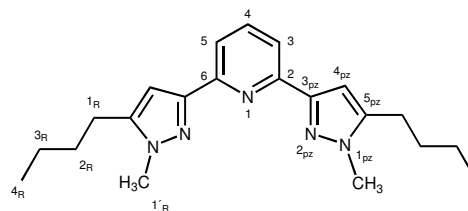
**2,6-Di(1-methyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6d)**

Ansatzgröße: **2c**: 500 mg (1.5 mmol), NaH: 75 mg (3.1 mmol), MeI: 596 mg (4.2 mmol, 0.26 mL), THF: 50 mL.

Ausbeute: 94 % (500 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Überschüssiges Iodmethan wurde zunächst am Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt wurde die Zielverbindung mittels Säulenchromatographie (Silicagel, Laufmittel: Ethylacetat) isoliert. **6d** wurde nach dem Entfernen des Ethylacetats als hellgelber Feststoff erhalten.

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2925 s, 2854 s, 1592 m, 1572 m, 1542 w, 1500 m, 1463 m, 1400 m, 1378 m, 1292 m, 1260 w, 1216 w, 1194 m, 1155 w, 1091 w, 1042 w, 989 w, 959 m, 899 w, 826 m, 808 m, 788 m, 743 w, 722 w, 661 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**



( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.97 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.45 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.70 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.64 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 3.87 (s, 6 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.84 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.86 (m, 3 H, H-3,4,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.86 (C-4<sub>R</sub>), 22.47 (C-3<sub>R</sub>), 25.58 (C-2<sub>R</sub>), 30.75 (C-1<sub>R</sub>), 36.41 (C-1'<sub>R</sub>), 103.40 (C-4<sub>pz</sub>), 118.41 (C-3,5), 137.55 (C-4), 144.96 (C-3<sub>pz</sub>), 150.31 (C-2,6), 151.95 (C-5<sub>pz</sub>). – **EA** (%):  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_5$  (351.49): ber.: C 71.76, H 8.32, N 19.92; gef.: C 70.52, H 8.18, N 18.58.

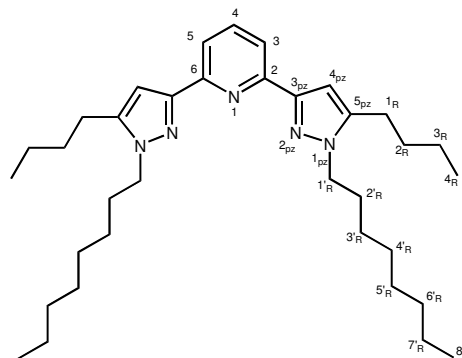
**2,6-Di(1-octyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6e)**

Ansatzgröße: **2c**: 3 g (9.2 mmol), NaH: 0.42 g (18.5 mmol), *n*-OctI: 4.44 g (18.5 mmol, 3.34 mL), THF: 100 mL.

Ausbeute: 16 % (800 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Zur Entfernung von überschüssigem *n*-Octyliodid und zur Isolierung der Verbindung aus dem Rohprodukt war eine doppelte säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit den Laufmitteln THF und Chloroform (Entfernung von überschüssigem Octyliodid) notwendig.

Braunes Öl. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2955 \text{ s}, 2950 \text{ s}, 2870 \text{ s}, 2856 \text{ s}, 1594 \text{ m}, 1573 \text{ s}, 1545 \text{ m}, 1503 \text{ s}, 1464 \text{ s}, 1402 \text{ m}, 1379 \text{ w}, 1315 \text{ w}, 1253 \text{ w}, 1193 \text{ m}, 1150 \text{ w}, 1079 \text{ w}, 991 \text{ w}, 959 \text{ m}, 799 \text{ m}, 743 \text{ w}, 723 \text{ w}, 649 \text{ w}$ . –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85 \text{ (t, 6 H, H-4}_R \text{ oder H-8}'_R)$ ,  $0.95 \text{ (t, 6 H, H-4}_R \text{ oder H-8}'_R)$ ,  $1.24 \text{ (br. m)}$  und  $1.30 \text{ (br. m)}$  zus.  $16 \text{ H}$ ,  $1.42 \text{ (m, 4 H)}$ ,  $1.69 \text{ (quint., 4 H)}$ ,  $1.83 \text{ (quint., 4 H)}$ ,  $2.59 \text{ (t, 4 H, H-1}_R)$ ,  $4.03 \text{ (t, 4 H, H-1}'_R)$ ,  $6.77 \text{ (s, 2 H, H-4}_{pz})$ ,  $7.67 \text{ (t, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 1 H, H-4)}$ ,  $7.81 \text{ (d, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 2 H, H-3,5)}$ . –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.81 \text{ (-, C-4}_R \text{ oder C-8}'_R)$ ,  $14.02 \text{ (-, C-4}_R \text{ oder C-8}'_R)$ ,  $22.44 \text{ (+)}$ ,  $22.61 \text{ (+)}$ ,  $25.37 \text{ (+)}$ ,  $26.75 \text{ (+)}$ ,  $29.14 \text{ (+)}$ ,  $29.21 \text{ (+)}$ ,  $30.49 \text{ (+)}$ ,  $30.86 \text{ (+)}$ ,  $31.77 \text{ (+)}$ ,  $49.22 \text{ (+, C-1}'_R)$ ,  $103.01 \text{ (-, C-4}_{pz})$ ,  $118.02 \text{ (-, C-3,5)}$ ,  $136.65 \text{ (-, C-4)}$ ,  $143.95 \text{ (/ , C-3}_{pz})$ ,  $150.75 \text{ (/ , C-2,6)}$ ,  $152.28 \text{ (/ , C-5}_{pz})$ . – **EA (%)**:  $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{N}_5$  (547.84): ber.: C 76.73, H 10.49, N 12.78; gef.: C 75.80, H 10.39, N 11.97.



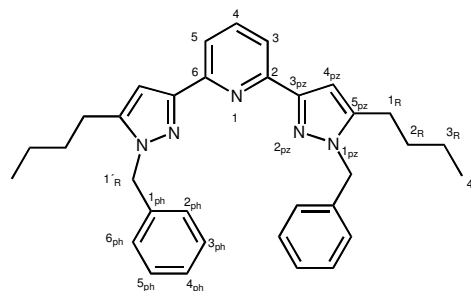
## 2,6-Di(1-benzyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6f)

Ansatzgröße: **2c**: 5.0 g (15.5 mmol), NaH: 770 mg (32 mmol), BzBr: 5.3 g (31 mmol, 3.7 mL), THF: 150 mL.

Ausbeute: 41 % (3.2 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Zunächst wurde überschüssiges Benzylbromid bei  $100^\circ\text{C}$  am Vakuum entfernt. Die Reinigung des erhaltenen Rohproduktes war durch Säulenchromatographie möglich. Als Trägermaterial wurde neutrales Aluminiumoxid eingesetzt und das Lösungsmittelgemisch *n*-Hexan/Ethylacetat (1 : 1, v/v) als Laufmittel verwendet.

Farbloses Öl. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3064 \text{ w}, 3031 \text{ w}, 2955 \text{ s}, 2928 \text{ s}, 2855 \text{ m}, 1594 \text{ w}, 1573 \text{ m}, 1546 \text{ w}, 1498 \text{ m}, 1455 \text{ m}, 1402 \text{ m}, 1380 \text{ m}, 1355 \text{ m}, 1316 \text{ m}, 1254 \text{ m}, 1192 \text{ m}, 1151 \text{ w}, 1078 \text{ w}, 1030 \text{ w}, 1003 \text{ w}, 991 \text{ w}, 959 \text{ w}, 803 \text{ m}, 726 \text{ m}, 695 \text{ m}, 580 \text{ w}, 456 \text{ w}$ . –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91 \text{ (t, 6 H, H-4}_R)$ ,  $1.38 \text{ (sext., 4 H, H-3}_R)$ ,  $1.64 \text{ (quint., 4 H, H-2}_R)$ ,  $2.56 \text{ (t, 4 H, H-1}_R)$ ,  $5.41 \text{ (s, 4 H, H-1}'_R)$ ,  $6.94 \text{ (s, 2 H, H-4}_{pz})$ ,



7.13 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 4 H, H-2<sub>ph</sub>,6<sub>ph</sub>), 7.31 (m, 6 H, H-3<sub>ph</sub>,4<sub>ph</sub>,5<sub>ph</sub>), 7.76 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, H-4), 7.94 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, H-3,5). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.79$  (–, C-4<sub>R</sub>), 22.33 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.36 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.45 (+, C-1<sub>R</sub>), 53.23 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.85 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.39 (–, C-3,5), 126.56 (–, C-2<sub>ph</sub>,6<sub>ph</sub> oder C-3<sub>ph</sub>,5<sub>ph</sub>), 127.49 (–, C-4<sub>ph</sub>), 128.66 (–, C-2<sub>ph</sub>,6<sub>ph</sub> oder C-3<sub>ph</sub>,5<sub>ph</sub>), 129.80 (–, C-4), 137.26 (*l*, C-1<sub>ph</sub>), 144.88 (*l*, C-3<sub>pz</sub>), 151.12 (*l*, C-2,6), 152.12 (*l*, C-5<sub>pz</sub>). – **EA** (%): C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub> (503.66): ber.: C 78.69, H 7.40, N 13.91; gef.: C 78.58, H 7.20, N 13.02.

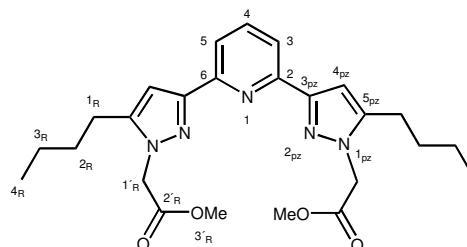
### 2,6-Di(1-methoxycarbonylmethyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6g)

Ansatzgröße: **2c**: 2.0 mg (1.5 mmol), NaH: 0.29 g (3.0 mmol), Methylbromacetat: 2.1 g (13.7 mmol, 1.2 mL), THF: 100 mL.

Ausbeute: 73 % (2.1 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Das Rohprodukt wurde bei 100 °C am Vakuum vom überschüssigen Methylbromacetat befreit und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Ethylacetat) gereinigt.

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2956$  m, 2929 m, 2861 m, 1742 s (C=O), 1594 m, 1574 m, 1574 m, 1547 m, 1502 m, 1463 m, 1434 m, 1406 m, 1384 m, 1307 m, 1226 s, 1179 m, 1083 m, 997 m, 959 w, 789 m, 735 w, 685 w, 628 w, 587 w. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$



$= 0.93$  (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>),  $\delta = 1.40$  (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.69 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.55 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 3.72 (s, 6 H, H-3'<sub>R</sub>), 4.90 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.83 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.68 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1 H, H-4), 7.82 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H, H-3,5). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.85$  (–, C-4<sub>R</sub>), 22.39 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.29 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.33 (+, C-1<sub>R</sub>), 50.80 (+, C-1'<sub>R</sub>), 52.59 (–, C-3'<sub>R</sub>), 103.83 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.60 (–, C-3,5), 136.83 (–, C-4), 145.49 (*l*, C-3<sub>pz</sub>), 151.77 (*l*, C-2,6), 168.37 (*l*, C-2'<sub>R</sub>). – **EA** (%): C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (467.54): ber.: C 64.22, H 7.11, N 14.98; gef.: C 63.17, H 6.99, N 15.13.

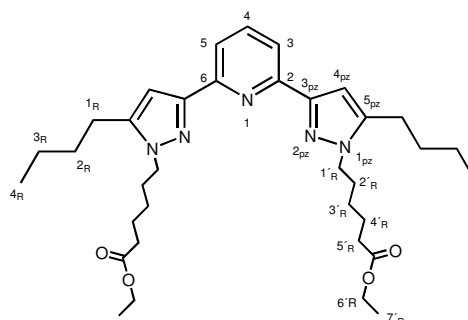
**2,6-Di(1-ethoxycarbonylpentyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (6h)**

Ansatzgröße: **2c**: 5.0 g (15.4 mmol), NaH: 0.74 g (31 mmol), 6-Bromhexansäureethylester: 7.81 g (35 mmol), THF: 200 mL.

Ausbeute: 77 % (7.2 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Das Rohprodukt der Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel und Verwendung des Laufmittels THF gereinigt.

Hellgelbes Öl. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2955 s, 2934 s, 2869 m, 2864 m, 1733 s (C=O), 1594 m, 1573 m, 1544 w, 1503 m, 1464 m, 1375 m, 1250 m, 1192 s, 1162 m, 1119 m, 1095 m, 1033 m, 960 w, 803 m, 737 m, 702 w, 648 w. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.22 (t, 6 H, H-7'<sub>R</sub>), 1.41 (m, 10 H), 1.68 (m, 10 H), 1.88 (quint., 4 H), 2.28 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub> oder H-5'<sub>R</sub>), 2.60



(t, 4 H, H-1<sub>R</sub> oder H-5'<sub>R</sub>), 4.08 (m, 8 H, H-1'<sub>R</sub> und H-6'<sub>R</sub>), 6.78 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.69 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.92 (–, C-4<sub>R</sub> oder C-7'<sub>R</sub>), 14.33 (–, C-4<sub>R</sub> oder C-7'<sub>R</sub>), 22.54 (+), 24.71 (+), 25.48 (+), 26.39 (+), 30.22 (+), 30.94 (+), 34.26 (+), 49.04 (+, C-1'<sub>R</sub>), 60.29 (+, C-6'<sub>R</sub>), 103.33 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.30 (–, C-3,5), 136.97 (–, C-4), 144.21 (/ , C-3<sub>pz</sub>), 150.71 (/ , C-2,6), 152.16 (/ , C-5<sub>pz</sub>), 173.52 (/ , C=O). – EA (%): C<sub>35</sub>H<sub>53</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (611.51): ber.: C 68.74, H 8.74, N 11.45; gef.: C 68.83, H 8.80, N 10.41.

**2,6-Di[1-(3-cyanobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (6i)**

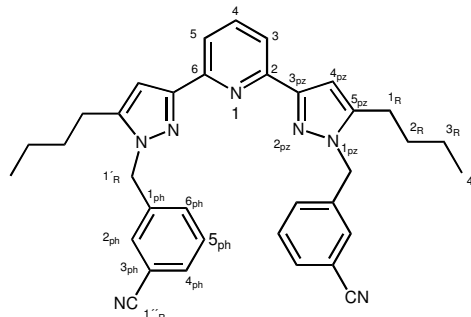
Ansatzgröße: **2c**: 5.0 g (15.4 mmol), NaH: 0.74 g (31 mmol), 3-CN-BzBr: 6.08 g (31 mmol), THF: 200 mL.

Ausbeute: 60 % (5.1 g).

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift wurde **2c** mit Natriumhydrid deprotoniert und das generierte Dipyrazolid mit 3-Cyanobenzylbromid (3-CN-BzBr) versetzt. Kurz nach der Zugabe dieses Eduktes begann bereits Natriumbromid aus der Reaktionslösung auszufallen. Deshalb wurde der Reaktionsansatz 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur

Vervollständigung der Reaktion vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1 : 4, v/v) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff isoliert.

Farbloser Feststoff. – **Smp.** 145–146 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3378 w, 3064 w, 2956 s, 2930 s, 2868 m, 2228 s ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1594 m, 1572 s, 1546 m, 1502 m, 1462 s, 1434 m, 1400 m, 1382 m, 1312 m, 1256 m, 1198 m, 1148 m, 1069 w, 1082 w, 990 w, 958 w, 808 s, 794 s, 744 w, 684 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t, 6 H,



H-4<sub>R</sub>), 1.36 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.63 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.52 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.39 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.93 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.32 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-6<sub>ph</sub>), 7.39 (m, 4 H, H-2<sub>ph</sub>, 5<sub>ph</sub>), 7.55 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, H-4<sub>ph</sub>), 7.74 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1 H, H-4), 7.88 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.80 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.41 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.49 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.68 (+, C-1<sub>R</sub>), 52.36 (+, C-1'<sub>R</sub>), 104.50 (–, C-4<sub>pz</sub>), 113.14 (/), 118.50 (/), 118.86 (–, C-3,5), 129.71 (–), 130.27 (–), 131.19 (–), 137.24 (–, C-4), 139.04 (/), 145.04 (/), 145.04 (/), 151.67 (/), 151.67 (/), 151.89 (/), 151.89 (/). – **EA** (%):  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_7$  (553.72): ber.: C 75.91, H 6.37, N 17.71; gef.: C 75.94, H 6.33, N 17.73.

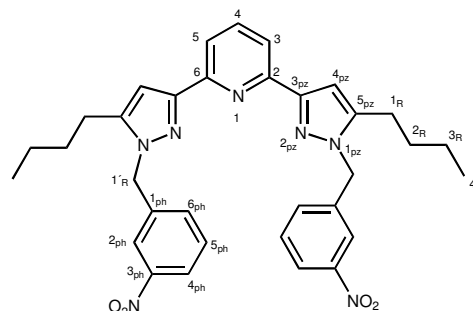
### 2,6-Di[1-(3-nitrobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (6j)

Ansatzgröße: **2c**: 5.0 g (15.4 mmol), NaH: 720 mg (30 mmol), 3-CN-BzBr: 5.5 g (32 mmol), THF: 150 mL.  
Ausbeute: 56 % (5.1 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Das gelbe Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel wie folgt gereinigt: Nach Auftragen des Rohproduktes auf die mit Kieselgel befüllte Chromatographiesäule wurde das überschüssige Edukt 3-Nitrobenzylchlorid mittels Dichlormethan von der Säule eluiert bis zur Farblosigkeit des Dichlormethans. Das Produkt konnte anschließend mit Ethylacetat isoliert werden. Nach Entfernen des Eluenten wurde **6j** als gelbbrauner Feststoff erhalten.



Gelbbrauner Feststoff. – **Smp.** 133–134 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3088 w, 2956 m, 2930 m, 2866 m, 1572 m, 1531 vs ( $\text{NO}_2$ ), 1502 m, 1461 m, 1349 vs ( $\text{NO}_2$ ), 1313 m, 1254m, 1197 m, 1151 w, 1093 m, 992 w, 658 w, 919 w, 881 w, 808 s, 729 s, 672 w, 587 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.37 (sext., 4 H, H-



3<sub>R</sub>), 1.65 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2,56 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.46 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.96 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.39 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, H-6<sub>ph</sub>), 7.48 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, H-5<sub>ph</sub>), 7.75 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.89 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5), 8.04 (s, 2 H, H-2<sub>ph</sub>), 8.12 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, H-4<sub>ph</sub>). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.81 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.41 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.50 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.69 (+, C-1<sub>R</sub>), 52.36 (+, C-1'<sub>R</sub>), 104.46 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.82 (–), 121.78 (–), 122.81 (–), 129.92 (–), 132.87 (–), 137.19 (–), 139.53 (/), 145.07 (/), 148.69 (/), 151.78 (/), 151.91 (/). – **EA** (%):  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_7$  (593.65): ber.: C 66.76, H 5.94, N 16.52; gef.: C 66.89, H 5.84, N 16.46.

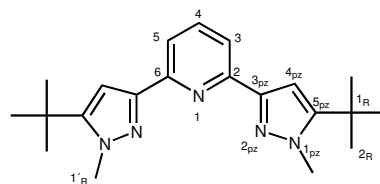
## 2,6-Di(1-methyl-5-tert-butylpyrazol-3-yl)pyridin (7a)

Ansatzgröße: **2d**: 1.02 g (3.2 mmol), NaH: 150 mg (6.5 mmol), MeI: 1.85 g (13 mmol, 0.81 mL), THF: 50 mL.

Ausbeute: 45 % (0.5 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Das feste Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Ethylacetat) unterzogen. Nach säulenchromatographischer Reinigung war das Produkt in einer Ausbeute von 0.5 g (1.42 mmol, 45 %) als hellgelber Feststoff zugänglich.

Hellgelber Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2964 s, 2871 m, 1599 m, 1575 m, 1490 m, 1466 m, 1425 m, 1365 m, 1288 w, 1248 m, 1230 m, 1218 m, 1157 m, 1096 w, 1003 w, 795 m, 730 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.43 (s, 18 H, H-2<sub>R</sub>), 4.04 (s,



6 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.02 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.70 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H, H-4), 7.80 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.81 (C-2<sub>R</sub>), 31.48 (C-1<sub>R</sub>), 39.87 (C-1'<sub>R</sub>), 103.02 (C-4<sub>pz</sub>),

118.37 (C-3,5), 137.31 (C-4), 149.61 (C-3<sub>pz</sub>), 152.13 (C-2,6), 152.78 (C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub> (351.49): ber.: C 71.76, H 8.32, N 19.92; gef.: C 70.48, H 8.25, N 20.16.

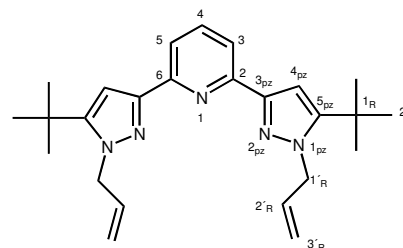
### 2,6-Di(1-allyl-5-*tert*-butylpyrazol-3-yl)pyridin (7b)

Ansatzgröße: **2d**: 0.5 g (1.5 mmol), NaH: 75 mg (3.1 mmol), Allylbromid: 0.71 g (5.9 mmol, 1 mL), THF: 50 mL.

Ausbeute: 39 % (238 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Verbindung **7b** wurde aus dem Rohprodukt nach Entfernung des überschüssigen Allylbromids am Vakuum durch Extraktion mit siedendem *n*-Hexan als farbloser Feststoff isoliert.

Farbloser Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3086 w, 3032 w, 2974 s, 2925 m, 2872 m, 1645 w, 1594 m, 1570 s, 15.36 m, 1496 s, 1454 m, 1420 m, 1400 m, 1365 m, 1349 m, 1331 w, 1306 m, 1283 m, 1252 s, 1213 s, 1183 m, 1147 m, 1126 w, 1073 m, 1028 w, 994 s, 960 m, 930 s, 918 m, 806 s, 793 s,



741 m, 704 w, 687 w, 656 m, 546 w. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.43 (s, 18 H, H-2<sub>R</sub>), 4.94 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 5.04 (d, <sup>3</sup>J = 17.2 Hz, 2 H, *trans*-H-3'<sub>R</sub>), 5.34 (d, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, 2 H, *cis*-H-3'<sub>R</sub>), 6.10 (m, 2 H, H-2'<sub>R</sub>), 6.83 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.70 (t, <sup>3</sup>J = Hz, 1 H, H-4), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = Hz, 2 H, H-3,5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.70 (–, C-2<sub>R</sub>), 31.85 (/, C-1<sub>R</sub>), 54.05 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.95 (–, C-4<sub>pz</sub>), 117.25 (+, C-3'<sub>R</sub>), 118.80 (–, C-3,5), 134.73 (–, C-2'<sub>R</sub>), 137.15 (–, C-4), 150.86 (/, C-3<sub>pz</sub>), 152.54 (/, C-2,6), 153.16 (/, C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub> (403.55): ber.: C 74.40, H 8.24, N 17.36; gef.: C 73.82, H 8.19, N 17.03.

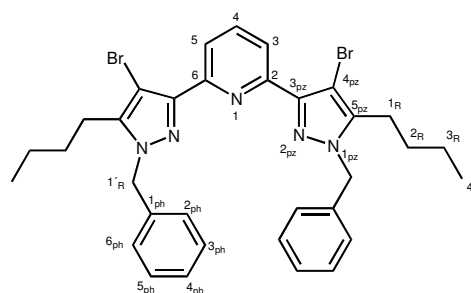
### 2,6-Di(1-benzyl-4-brom-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (8)

Ansatzgröße: **4b**: 2.23 g (4.6 mmol), NaH: 222 mg (9.3 mmol), BzBr: 1.88 g (11 mmol, 1.32 mL), THF: 150 mL.

Ausbeute: 75 % (2.3 g).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Zur Isolierung von **8** wurde überschüssiges Benzylbromid zunächst bei 100 °C am Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand durch Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid mit dem Laufmittel *n*-Hexan/Ethylacetat (4 : 1, v/v) gereinigt. Nach Entfernen des Eluenten wurde das Produkt als ein farbloses Öl erhalten.

Farbloses Öl. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3087 w, 3063 w, 3031 m, 2955 s, 2928 s, 2871 m, 2859 m, 1589 m, 1574 s, 1531 w, 1496 m, 1455 s, 1403 m, 1355 m, 1317 m, 1255 m, 1225 m, 1187 m, 1155 w, 1127 w, 1105 w, 1078 w, 1028 m, 996 m, 853 w, 821 m, 722 s, 695 s, 605 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.40 (m, 8 H, H-3<sub>R</sub>, 2<sub>R</sub>), 2.65 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.43 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 7.20 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 4 H, H-2<sub>ph</sub>, 6<sub>ph</sub>), 7.31 (m, 6 H, H-3<sub>ph</sub>, 4<sub>ph</sub>, 5<sub>ph</sub>), 7.82 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.95 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.68 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.41 (+, C-3<sub>R</sub>), 24.64 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.19 (+, C-1<sub>R</sub>), 54.60 (+, C-1'<sub>R</sub>), 93.34 (/ , C-4<sub>pz</sub>), 121.50 (–, C-3,5), 126.96 (–, C-2<sub>ph</sub>, 6<sub>ph</sub> oder C-3<sub>ph</sub>, 5<sub>ph</sub>), 127.82(–, C-4<sub>ph</sub>), 128.73 (–, C-2<sub>ph</sub>, 6<sub>ph</sub> oder C-3<sub>ph</sub>, 5<sub>ph</sub>), 136.49 (–, C-4), 136.69 (/ , C-1<sub>ph</sub>), 143.02 (/ , C-3<sub>pz</sub>), 147.36 (/ , C-2,6), 151.49 (/ , C-5<sub>pz</sub>). – **EA** (%):  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Br}_2$  (661.44): ber.: C 59.92, H 5.33, N 10.59; gef.: C 61.38, H 5.39, N 10.73.

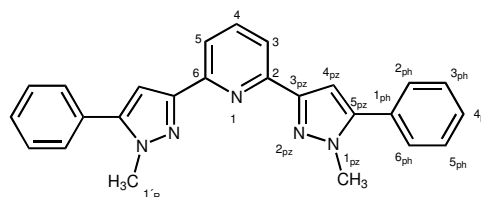


## 2,6-Di(1-methyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**9a**)

Ansatzgröße: **2e**: 1.00 g (2.75 mmol), NaH: 134 mg (5.6 mmol), MeI: 0.85 g (6.0 mmol, 0.37 mL), THF: 40 mL.

Ausbeute: 61 % (655 mg).

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060 m, 3037 m, 2995 m, 2938 m, 1734 w, 1593 s, 1571 s, 1477 s, 1398 s, 1364 m, 1336 m, 1293 m, 1250 m, 1191 s, 1077 m, 1009 m, 990 m, 957 m, 796 s, 761 s,



704 s, 670 m, 649 m, 581 m, 498 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.98 (s, 6 H, H-1'<sub>R</sub>), 7.13 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.4-7.5 (m, 10 H, H-2<sub>ph</sub>-5<sub>ph</sub>), 7.79 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.92 (d,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 37.93 (C-1'<sub>R</sub>), 105.29 (C-4<sub>pz</sub>), 118.50 (C-3,5), 128.61

(C-4<sub>ph</sub>), 128.79 (C-2<sub>ph,6ph</sub> oder C-3<sub>ph,5ph</sub>), 128.87 (C-2<sub>ph,6ph</sub> oder C-3<sub>ph,5ph</sub>), 130.76 (C-1<sub>ph</sub>), 137.28 (C-4), 145.16 (C-3<sub>pz</sub>), 151.02 (C-2,6), 151.85 (C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> (391.48): ber.: C 76.70, H 5.41, N 17.89; gef.: C 74.64, H 5.56, N 17.15. – RSA siehe Anhang.

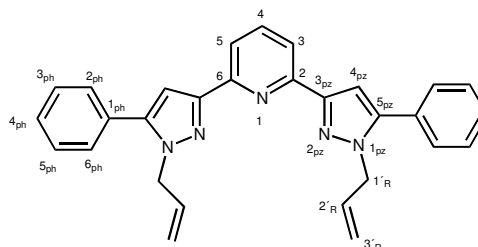
### 2,6-Di(1-allyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin (9b)

Ansatzgröße: **2e**: 500 mg (0.8 mmol), NaH: 40 mg (1.7 mmol), Allylbromid: 210 mg (3.3 mmol, 0.15 mL), THF: 20 mL.

Ausbeute: 55 % (194 mg).

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift wurde **2e** mit Natriumhydrid deprotoniert und das generierte Dipyrazolid mit Allylbromid versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach etwa einer Stunde Reaktionszeit Natriumbromid beginn auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Natriumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel und überschüssiges Allylbromid am Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Säulenchromatographie über Kieselgel und dem Laufmittel Ethylacetat/*n*-Hexan (1 : 4, v/v).

Farbloser Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3065 w, 2924 w, 2361 w, 1593 m, 1569 s, 1549 m, 1478 s, 1455 s, 1401 s, 1373 m, 1342 m, 1306 s, 1254 m, 1198 s, 1156 m, 1070 w, 991 s, 957 w, 941 m, 927 s, 798 s, 758 s, 694 s 601 w, 552 w. – <sup>1</sup>H-NMR



(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.83 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 5.05 (d, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, 2 H, *trans*-H-3'<sub>R</sub>), 5.22 (d, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, 2 H, *cis*-H-3'<sub>R</sub>), 6.07 (m, 2 H, H-2'<sub>R</sub>), 7.13 (s, 1 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.39 – 7.51 (m, 5 H, H-Ph), 7.77 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.97 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, H-3,5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.7 (+, C-1'<sub>R</sub>), 105.74 (–, C-4<sub>pz</sub>), 117.67 (+, C-3'<sub>R</sub>), 118.99 (–, C-2'<sub>R</sub>), 129.0 (–, C-2<sub>ph,6ph</sub> oder 3<sub>ph,5ph</sub>), 129.23 (–, C-2<sub>ph,6ph</sub> oder 3<sub>ph,5ph</sub>), 131.2 (/ , C-1<sub>ph</sub>), 134.2 (–, C-2'<sub>R</sub>), 137.3 (–, C-4), 145.5 (/ , C-3<sub>pz</sub>), 152.08 (/ , C-2,6), 152.28 (/ , C-5<sub>pz</sub>). – EA (%): C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub> (443.53): ber.: C 78.53, H 5.68, N 15.79; gef.: C 77.86, H 5.86, N 15.27.

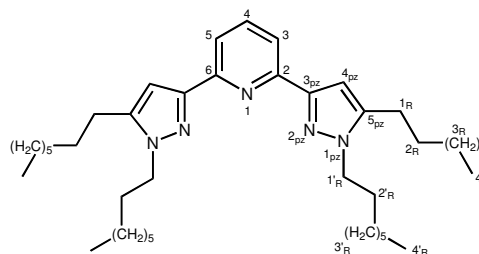
**2,6-Di(1-octyl-5-octylpyrazol-3-yl)pyridin (10)**

Ansatzgröße: 2,6-Di(5-octylpyrazol-3-yl)pyridin<sup>[21]</sup>: 1.66 g (3.7 mmol), NaH: 175 mg (7.3 mmol), *n*-OctI: 1.92 g (8 mmol, 1.44 mL), THF: 75 mL.

Ausbeute: 36 % (882 mg).

Darstellung nach allgemeiner Synthesevorschrift. Zur Entfernung von überschüssigem *n*-Octyliodid und Isolierung der Verbindung **10** aus dem Rohprodukt war eine doppelte säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit den Laufmitteln THF und Chloroform (Entfernung von überschüssigem Octyliodid) notwendig.

Braunes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (m, 12 H, H-4<sub>R</sub> und H-4'<sub>R</sub>), 1.30 (m, 40 H, H-3<sub>R</sub> und H-3'<sub>R</sub>), 1.70 (quint., 4 H, H-2'<sub>R</sub> oder H-2'<sub>R</sub>), 1.83 (quint., 4 H, H-2'<sub>R</sub> oder H-2'<sub>R</sub>), 2.58 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 4.03 (t, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.77 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.66 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H-



4), 7.81 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.01 (–), 22.61 (+), 22.65 (+), 25.72 (+), 26.78 (+), 28.79 (+), 29.16 (+), 29.19 (+), 29.39 (+), 30.49 (+), 31.80 (+), 31.87 (+), 49.24 (+), 103.05 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.05 (–, C-3,5), 136.68 (–, C-4), 144.02 (/ , C-3<sub>pz</sub>), 150.70 (/ , C-2,6), 152.26 (/ , C-5<sub>pz</sub>).

**2,6-Di[1-(3-aminobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (11)**

Unter Schutzgas wurde fein gepulvertes 2,6-Di[1-(3-nitrobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin **6j** (3.0g, 5 mmol) in trockenem Methanol (170 mL) suspendiert und wasserfreies Ammoniumformiat (2.0 g, 230 mmol) sowie Palladium geträgert auf Aktivkohle (0.3 g) hinzugegeben. Danach wurde 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, nachdem die Reaktion mit Hilfe eines auf 40 °C temperierten Wasserbades gestartet wurde. Nach Ende der Reaktion wurde unlösliches, nicht umgesetztes Edukt sowie der Katalysator durch Filtration durch Celite abfiltriert und zur Isolation des Rohproduktes das Methanol am Vakuum bis zur vollständigen Trockene entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan aufgenommen und durch mehrmaliges waschen mit destilliertem Wasser vom überschüssigen Ammoniumformiat befreit. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde

das Dichlormethan abgezogen und der gelbe Feststoff nochmals durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Aceton gereinigt. Das Produkt war in einer Ausbeute von 80 % zugänglich.

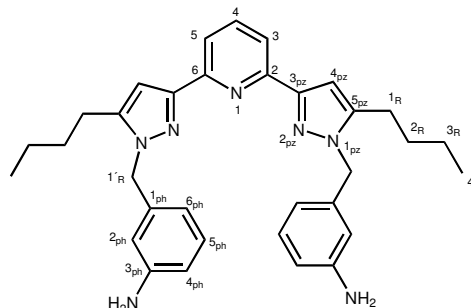
Hellgelber Feststoff. – **Smp.** 74 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\tilde{\nu}$  = 3336 m, 3215 m, 3038 w, 2929 s, 2862 s, 1607 s, 1572 s, 1530 m, 1496 s, 1461 s, 1530 m, 1496 m, 1462 s, 1402 m, 1378 m, 1347 s, 1311 s, 1194 m, 1161 m, 1084 m, 992 w, 959 w, 868 w, 800 s, 690 m, 438 w. –

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.36 (sext.,

4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.63 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.54 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.29 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.36 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 6.53 (m, 4 H, H-4<sub>ph</sub>, 6<sub>ph</sub>), 6.69 (s, 2 H, H-2<sub>ph</sub>), 7.07 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H, H-5<sub>ph</sub>), 7.72 (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 7.90 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, H-3,5) –

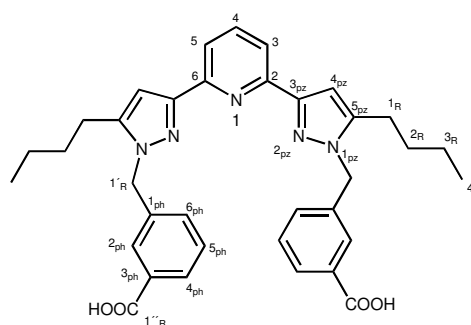
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 13.13 (–, C-4<sub>R</sub>), 22.38 (+, C-3<sub>R</sub>), 25.21 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.57 (+, C-1<sub>R</sub>), 53.03 (+, C-1'<sub>R</sub>), 104.04 (–, C-4<sub>pz</sub>), 113.39 (–), 114.78 (–), 116.28 (–), 118.77 (–), 129.44 (–), 137.49 (–), 138.40 (/), 145.94 (/), 148.1 (/), 150.85 (/), 152.19 (/). – **EA** (%):  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_7$  (533.68): ber.: C 74.26, H 7.37, N 18.37; gef.: C 73.73, H 7.41, N 17.81.



## 2,6-Di[1-(3-carboxybenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin (12)

Ein Äqu. **6i** und 8 Äqu. Natriumhydroxid wurden in Triethylenglycol suspendiert. Zur Suspension wurden 5 vol% destilliertes Wasser gegeben und anschließend für 48 h auf 280 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wurde dieser mit Wasser verdünnt und **12** durch ansäuern mit 4M Salzsäurelösung ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel destilliertem Wasser gewaschen und am Vakuum getrocknet. **12** wurde in einer Ausbeute von 95 % als farbloser Feststoff isoliert.

Farbloser Feststoff. – **Smp.** 168–170 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3275 w, 3225 w, 3126 w, 3073 w, 2958 s, 2932 s, 2869 s, 2363 m, 1705 s (C=O), 1623 s, 1520 m, 1460 m, 1382 m, 1278 s, 1254 s, 1194 s, 1115 m, 1083 m, 994 w, 960 w, 811 m, 743 m, 652 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta$  = 0.83 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.30 (sext., 4 H,

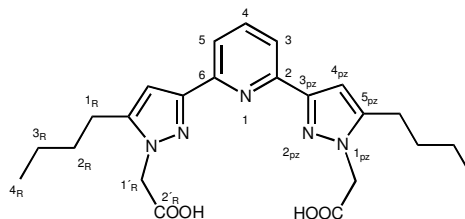


H-3<sub>R</sub>), 1.53 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.63 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.50 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.85 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.40 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H-6<sub>ph</sub>), 7.47 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, H-5<sub>ph</sub>), 7.73 (s, 2 H, H-2<sub>ph</sub>), 7.83 (m, 5 H, H-3,4,5,4<sub>ph</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta = 13.39$  (C-4<sub>R</sub>), 21.53 (C-3<sub>R</sub>), 24.32 (C-2<sub>R</sub>), 30.05 (C-1<sub>R</sub>), 51.82 (C-1'<sub>R</sub>), 103.47 (C-4<sub>pz</sub>), 117.92, 127.43, 128.19, 128.74, 130.99, 131.05, 137.79, 137.92, 144.82 (C-3<sub>pz</sub>), 149.40 (C-2,6), 150.87 (C-5<sub>pz</sub>), 166.83 (C-1'<sub>R</sub>). – **EA** (%): C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (591.67): ber.: C 71.04, H 6.30, N 11.84; gef.: C 67.46, H 6.48, N 11.18.

### 2,6-Di(1-carboxymethyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin (13)

**6g** (0.51g, 1.1 mmol) und Natriumhydroxid (92 mg, 2.3 mmol) wurden in destilliertem Wasser (15 mL) 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei löste sich der Ester auf unter Bildung einer gelben, trüben Reaktionslösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nicht umgesetztes Edukt wurde mit Chloroform extrahiert und wässrige Lösung anschließend mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Produkt fiel als farbloser Feststoff aus und wurde abfiltriert. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser wurde das Produkt bei 60 °C am Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Dicarbonsäure **13** beträgt 27 % (0.13 g).

Farbloser Feststoff. – **Smp.** Zers. > 220 °C. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3536$  m, 3449 m, 3260 m, 3098 m, 3074 m, 3018 m, 2955 m, 2930 m, 2869 m, 1720 s (C=O), 1622 s, 1520 s, 1461 m, 1417m, 1404 m, 1389 m, 1356 m,



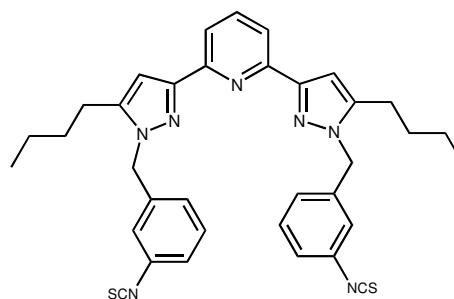
1341 m, 1325 m, 1286 m, 1263 m, 1239 m, 1181 m, 1118 w, 993 w, 927 w, 884 m, 839 m, 821 m, 809 m, 773 m, 734 w, 667 w, 634 m, 558 w, 472 w, 423 w. –  $^1\text{H-NMR}$  (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta = 0.93$  (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.41 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.65 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.62 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 4.99 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.79 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.82 (m, 3 H, H-3,4,5). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta = 13.74$  (–, C-4<sub>R</sub>), 21.85 (+, C-3<sub>R</sub>), 24.38 (+, C-2<sub>R</sub>), 29.89 (+, C-1<sub>R</sub>), 50.86 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.54 (–, C-4<sub>pz</sub>), 118.74 (–), 139.22 (–), 145.94(/), 148.28 (/), 150.12 (/), 169.41 (/), C-2'<sub>R</sub>). – **EA** (%): C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (439.49): ber. C 62.85 H 6.65 N 15.94; gef. C 56.73 H 6.25 N 14.45.

## 5.2.4 Synthesen des Kapitels 3.4

### 2,6-Di[5-butyl-1-(3-isothiocyanatobenzyl)-pyrazol-3-yl]pyridin (15)

Ein Äqu. der Aminkomponente werden in einer unter Schutzgas ( $N_2$ ) betriebenen Reaktionsapparatur, bestehend aus Zweihalskolben mit Rückflüsskühler und Ventil, in Dichlormethan gelöst. Danach wurden vier Äqu. Thiophosgen hinzugegeben und die Mischung 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wurde überschüssiges Thiophosgen sowie Dichlormethan am Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt konnte direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

**IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3382 w, 2954 s, 2927 s, 2859 m, 2111 s (NCS), 1600 s, 1571 s, 1531 s, 1500 m, 1479 s, 1463 s, 1440 s, 1429 s, 1400 m, 1376 m, 1348 s, 1313 s, 1254 m, 1193 m, 1148 w, 1084 w, 1046 w, 990 w, 958 w, 801 s, 778 s, 742 w, 728 w, 683 w.



### 2,6-Di{1-[3-(phenylcarboxamid)-benzyl]-5-butylpyrazol-3-yl}pyridin (17)

Methode A:

In einem Druckschlenkrohr wurde unter Schutzgas ( $N_2$ ) ein Äqu. des Diamins und zwei Äqu. Benzoylchlorid in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Mischung in einer Mikrowelle dreimal 2 Minuten bei 200 W bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das entstandene Produkt durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Aceton) gereinigt.

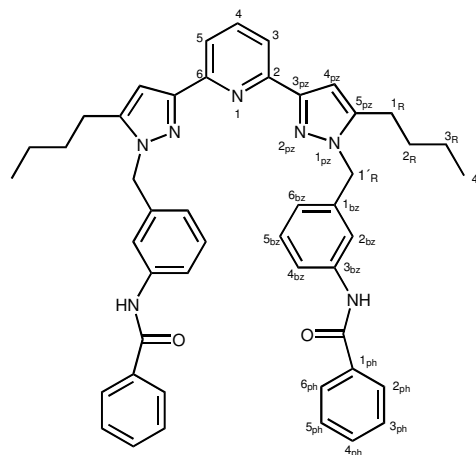
Methode B:

In einer Reaktionsapparatur zusammengesetzt aus Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflüsskühler und Ventil wurde unter Schutzgas ( $N_2$ ) ein Äqu. des Diamins und zwei Äqu. Benzoylchlorid in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Mischung 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das entstandene Produkt durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Aceton) gereinigt.



Die Ausbeute an **17** betrug bei beiden Methoden 30 %.

Farbloser Feststoff. – **Smp.** 142 – 143 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3296 \text{ w}, 3057 \text{ w}, 2958 \text{ m}, 2930 \text{ m}, 2861 \text{ w}, 1674 \text{ s (C=O)}, 1611 \text{ s}, 1546 \text{ s}, 1488 \text{ s}, 1427 \text{ m}, 1308 \text{ s}, 1260 \text{ m}, 1197 \text{ w}, 1078 \text{ w}, 960 \text{ w}, 902 \text{ w}, 800 \text{ m}, 781 \text{ s}, 693 \text{ s}, 578 \text{ w}$ . –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 0.87 \text{ (t, 6 H, H-4}_R\text{)}, 1.35 \text{ (sext., 4 H, H-3}_R\text{)}, 1.58 \text{ (quint., 4 H, H-2}_R\text{)}, 2.64 \text{ (t, 4 H, H-1}_R\text{)}, 5.41 \text{ (s, 4 H, H-1}'_R\text{)}, 6.84 \text{ (s, 2 H, H-4}_{\text{pz}}\text{)}, 6.90 \text{ (d, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2 H, H-6}_{\text{bz}}\text{)}, 7.34 \text{ (t, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2 H, H-5}_{\text{bz}}\text{)}, 7.50 \text{ (t, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 4 H, H-3}_{\text{ph}}, 5_{\text{ph}}\text{)}, 7.56 \text{ (t, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 2 H, H-4}_{\text{ph}}\text{)}, 7.67 \text{ (s, 2 H, H-2}_{\text{bz}}\text{)}, 7.76 \text{ (d, } ^3J = 7.8 \text{ Hz, 2 H, H-4}_{\text{bz}}\text{)}, 7.81 \text{ (t, } ^3J = 7.1 \text{ Hz, 1 H, H-4)}, 7.84 \text{ (d, } ^3J = 7.1 \text{ Hz, 2 H, H-3,5)}, 7.92 \text{ (d, } ^3J = 7.4 \text{ Hz, 4 H, H-2}_{\text{ph}}, 6_{\text{ph}}\text{)}, 10.29 \text{ (s, 2 H, NH)}$ . (Anmerkung: Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels  $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektroskopie.) –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 13.64 \text{ (-, C-4}_R\text{)}, 21.82 \text{ (+, C-3}_R\text{)}, 24.61 \text{ (+, C-2}_R\text{)}, 30.14 \text{ (+, C-1}_R\text{)}, 52.53 \text{ (+, C-1}'_R\text{)}, 103.25 \text{ (-, C-4}_{\text{pz}}\text{)}, 117.70 \text{ (-)}, 118.58 \text{ (-)}, 119.40 \text{ (-)}, 122.01 \text{ (-)}, 127.66 \text{ (-)}, 128.25 \text{ (-)}, 128.77 \text{ (-)}, 131.46 \text{ (-)}, 134.91 \text{ (/)}, 137.16 \text{ (-)}, 137.96 \text{ (/)}, 139.54 \text{ (/)}, 144.65 \text{ (/)}, 149.93 \text{ (/)}, 151.52 \text{ (/)}, 165.60 \text{ (/), C=O}$ .



## 2,6-Di{1-[3-(2-pyridincarboxamid)-benzyl]-5-butylpyrazol-3-yl}pyridin (**18**)

Methode A:

In einem Druckschlenkrohr wurde unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) ein Äqu. des Diamins und zwei Äqu. Picolinsäurechlorid in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Mischung in einer Mikrowelle dreimal 2 Minuten bei 200 W bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und das entstandene Produkt durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Aceton) gereinigt.

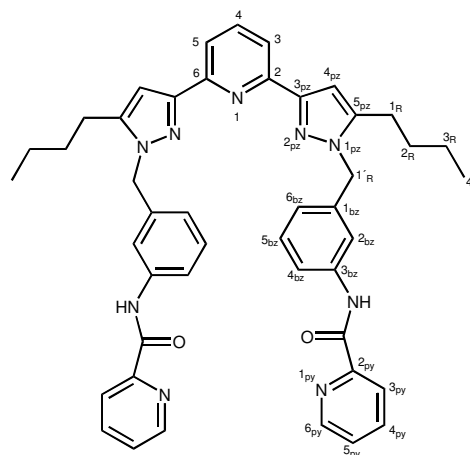
Methode B:

In einer Reaktionsapparatur zusammengesetzt aus Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Ventil wurde unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) ein Äqu. des Diamins und zwei Äqu. Picolinsäurechlorid in wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Mischung 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt

und das entstandene Produkt durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Aceton) gereinigt.

Die Ausbeute an **17** betrug bei beiden Methoden 32 %.

**Smp.** 173 – 174 °C. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3342 w, 3056 w, 2955 m, 2929 m, 2860 w, 1684 s (C=O), 1610 m, 1594 m, 1571 m, 1538 s, 1491 m, 1462 m, 1446 m, 1428 m, 1380 w, 1346 m, 1306 w, 1233 w, 1196 w, 1119 w, 1088 w, 1041 w, 999 w, 959 w, 893 w, 745 m, 784 m, 745 m, 688 m, 621 w, 582 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_6$ -DMSO):  $\delta$  = 0.86 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.35 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.58 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.65 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 5.42 (s, 4 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.82 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 6.91 (d,  $^3J$  = 7.6



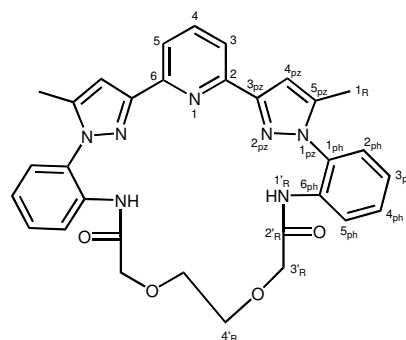
Hz, 2 H, H-6<sub>bz</sub>), 7.34 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 H, H-5<sub>bz</sub>), 7.65 (m, 2 H, H-5<sub>ph</sub>), 7.80 (m, 7 H, H-3,4,5,2<sub>ph</sub>,4<sub>ph</sub>), 8.05 (dt,  $^3J$  = 7.5,  $J$  = 1.3 Hz, H-4<sub>py</sub>), 8.14 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, H-3<sub>py</sub>), 8.72 (d,  $^3J$  = 4.3 Hz, 2 H, H-6<sub>py</sub>), 10.64 (s, 2 H, NH). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{D}_6$ -DMSO):  $\delta$  = 13.65 (–, C-4<sub>R</sub>), 21.80 (+, C-3<sub>R</sub>), 24.55 (+, C-2<sub>R</sub>), 30.17 (+, C-1<sub>R</sub>), 52.43 (+, C-1'<sub>R</sub>), 103.21 (–, C-4<sub>pz</sub>), 117.64 (–), 118.56 (–), 119.34 (–), 122.31 (–), 122.40 (–), 126.91 (–), 128.92 (–), 137.16 (–), 138.09 (–), 138.15 (/), 138.64 (/), 144.73 (/), 148.40 (–), 149.83 (/), 150.03 (/), 151.58 (/), 162.53 (/), **C=O**). – **MALDI-MS**  $m/z$ : 744.802 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>. – **EA** (%):  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_7$  (743.87): ber.: C 72.65, H 6.09, N 16.95; gef.: C 72.33, H 6.15, N 16.59.

## 5.2.5 Synthesen des Kapitels 3.5

Synthese von **24**

**22** (100 mg, 0.24 mmol), in wasserfreiem Toluol (40 mL) gelöst, und 3,6-Dioxaocctandisäuredichlorid<sup>[47a]</sup> (51 mg, 0.24 mmol), gelöst in Toluol (40 mL), wurden langsam bei RT in einen mit Toluol (20mL) befüllten Dreihalskolben unter intensiven Rühren eingetropf. Hierbei trübte sich die Reaktionslösung ein und wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit wenig Natriumcarbonatlösung gerührt, die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Toluols am Vakuum wurde der verbleibende Rückstand durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: Kieselgel, Laufmittel: Aceton) gereinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von ca. 55 % isoliert werden.

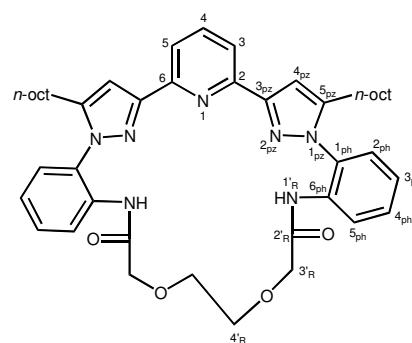
Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3342 m (NH), 3258 m, 2854 m, 1690 s (C=O), 1623 m, 1595 m, 1571 m, 1522 s, 1457 s, 1404 m, 1368 m, 1342 m, 1303 m, 1261 s, 1096 s (C–O), 1019 s (C–O), 956 w, 800 s, 758 m, 695 w. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.29 (s, 6 H, H-1<sub>R</sub>), 3.22 (s, 4 H, H-4'<sub>R</sub>), 3.86 (s, 4 H, H-3'<sub>R</sub>), 6.93 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.28 (m, von  $\text{CDCl}_3$  überlagert, ), 7.43 (m, 4 H), 7.82 (s, 3 H, H-3,4,5), 8.47 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H, H-2<sub>ph</sub>), 9.32 (s, 2 H, NH). –  **$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.13 (–, C-1<sub>R</sub>), 68.94 (+, C-4'<sub>R</sub>), 70.48 (+, C-3'<sub>R</sub>), 105.92 (–, C-4<sub>pz</sub>), 120.26 (–), 122.59 (–), 124.15 (–), 126.23 (–), 128.95 (/), 129.76 (–), 134.09 (/), 137.52 (–), 142.48 (/), 151.93 (/), 153.26 (/), 167.83 (/, C-2'<sub>R</sub>). – **ESI-TOF-MS**  $m/z$  (%): 564.1953 (32)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .



Synthese von **25**

Die Synthese von **25** ausgehend vom Diamin **23** und die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgten analog zur Synthese von **24** unter Verwendung der folgenden Eduktmengen: **23** (100 mg, 0.16 mmol) gelöst in Toluol (150 mL) und 3,6-Dioxaoctandisäuredichlorid<sup>[47a]</sup> (34.4 mg, 0.16 mmol), gelöst in Toluol (30 mL). Das Produkt konnte ebenfalls in einer Ausbeute von ca. 55 % isoliert werden.

Farbloser Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3339$  m (NH), 2925 m, 2853 m, 1700 m (C=O), 1685 m (C=O), 1596 m, 1525 m, 1459 m, 1402 m, 1261 m, 1090 s (C–O), 1019 m (C–O), 804 m. –  **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (m, H-*n*-oct), 1.26 (m, H-*n*-oct), 1.62 (m, H-*n*-oct), 2.55 (m, H-*n*-oct), 3.28 (s, 4 H, H-4'<sub>R</sub>), 3.85 (s, 4 H, H-3'<sub>R</sub>), 6.95 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.28 (m, von  $\text{CDCl}_3$  überlagert), 7.44 (m, 4 H), 7.82 (s, 3 H, H-3,4,5), 8.48 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H, H-2<sub>ph</sub>), 9.11 (s, 2 H, NH). – **ESI-TOF-MS** *m/z* (%): 760.4287 (40)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .



## 5.2.6 Synthesen des Kapitels 3.6.1

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Trichlorokomplexe:

Die Komplexierung erfolgte in einer unter Schutzgas ( $N_2$ ) betriebenen Reaktionsapparatur, bestehend aus einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil. Ein Äqu. des *N,N,N*-tridentaten Liganden ( $L-N_3$ ) wurde in wasserfreiem und entgastem Methanol gelöst und im Schutzgasgegenstrom mit einem Äqu. des wasserfreien Metallchlorids versetzt. Anschließend wurde die Lösung 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels (ca.  $\frac{3}{4}$  der Lösungsmittelmenge) am Vakuum entfernt und der ausfallende Komplex in einer Schutzgasfritte abfiltriert und am Vakuum getrocknet.

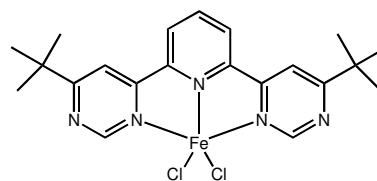
**[2,6-Di(4-*tert*-butylpyrimidin-2-yl)pyridin]dichloro-eisen (28a)**

Ansatzgröße: ( $L-N_3$ ) (**3d**): 400 mg (1.2 mmol),  $FeCl_2$ : 144 mg (1.1 mmol),  $CH_3OH$ : 40 mL.

Ausbeute: 87 % (495 mg).

Dunkelblauer Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3063$  w, 2961 m, 1596 s, 1571 m, 1524 m, 1479 w, 1453 m, 1364 w, 1289 w, 1264 w, 1173 w, 1145 w, 1022 w, 909 w, 830 w, 662 w, 485 w. – **MALDI-TOF-MS**  $m/z$  (%): 473.25 (100)  $[M]^+$ ,

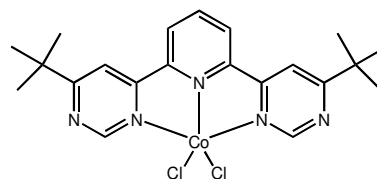
438.29 (90)  $[M - Cl]^+$ . – **EA** (%):  $C_{21}H_{25}N_5FeCl_2$  (474.22): ber.: C 53.19, H 5.31, N 14.95; gef.: C 52.19, H 5.32, N 14.12.

**[2,6-Di(4-*tert*-butylpyrimidin-2-yl)pyridin]dichloro-cobalt (28b)**

Ansatzgröße: ( $L-N_3$ ) (**3d**): 400 mg (1.2 mmol),  $CoCl_2$ : 148 mg (1.1 mmol),  $CH_3OH$ : 40 mL.

Ausbeute: 89 % (510 mg).

Hellgrüner Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3060$  w, 3029 w, 2961 m, 2865 w, 1596 s, 1572 s, 1524 s, 1477 m, 1451 m, 1362 m, 1329 w, 1290 w, 1226 w, 1174 w, 1026 w, 1009 w, 908 w, 831 w, 784 w, 751 w, 664 w, 557 w, 487 w. –



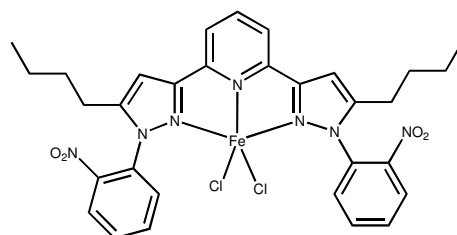
**MALDI-TOF-MS**  $m/z$  (%): 441.27 (100)  $[M]^+$ . – **EA** (%):  $C_{21}H_{25}N_5CoCl_2$  (477.30): ber.: C 52.85, H 5.28, N 14.67; gef. C 52.76, H 5.33, N 14.42.

**{2,6-Di[1-(2-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}dichloro-eisen (29a)**

Ansatzgröße: (L- $N_3$ ) (**5a**): 3.00 g (5.3 mmol),  $FeCl_2$ : 672 mg (5.3 mmol),  $CH_3OH$ : 100 mL.

Ausbeute: 72 % (2.6 g).

Hellbrauner Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3109 w, 2958 m, 2930 m, 2861 m, 1606 m, 1584 w, 1571 w, 1531 s ( $NO_2$ ), 1498 m, 1458 m, 1411 w, 1380 m, 1342 s ( $NO_2$ ), 1166 w, 1144 w, 1094 w, 1014 w, 968 w, 854 w, 824 w, 801 w, 785 w, 751 w, 696 w. – **MALDI-TOF-**



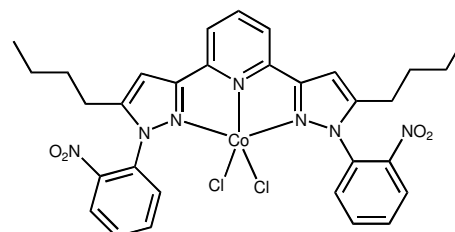
**MS**  $m/z$  (%): 690.99 (100)  $[M]^+$ , 656.05 (90)  $[M - Cl]^+$ , 566.22 (16)  $[M - Fe - 2Cl]^+$ . – **EA** (%):  $C_{31}H_{31}O_4N_7FeCl_2$  (692.34): ber.: C 53.78, H 4.51, N 14.16; gef.: C 53.53, H 4.38, N 13.81.

**{2,6-Di[1-(2-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}dichlorocobalt (29b)**

Ansatzgröße: (L- $N_3$ ) (**5a**): 4.50 g (7.9 mmol),  $CoCl_2$ : 1.02 g (7.9 mmol),  $CH_3OH$ : 150 mL.

Ausbeute: 67 % (3.7 g).

Grüner Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3071 w, 2958 m, 2930 m, 2870 w, 1606 m, 1531 s ( $NO_2$ ), 1499 m, 1460 m, 1412 w, 1375 w, 1342 m ( $NO_2$ ), 1165 w, 1096 w, 1011 w, 969 w, 853 w, 790 w, 753 w, 698 w. – **MALDI-TOF-MS**



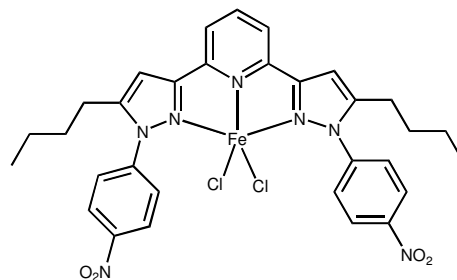
$m/z$  (%): 658.81 (100)  $[M - Cl]^+$ , 563.89 (10)  $[M - Co - 2Cl]^+$ . – **EA** (%):  $C_{31}H_{31}O_4N_7CoCl_2$  (695.47): ber.: C 53.59, H 4.50, N 14.12; gef.: C 53.68, H 4.54, N 13.93.

**{2,6-Di[1-(4-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}dichloro-eisen (30a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**5b**): 3.3 g (5.8 mmol), FeCl<sub>2</sub>: 740 mg (5.8 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 150 mL.

Ausbeute: 65 % (2.6 g).

Hellbrauner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3114 w, 3075 w, 2958 m, 2931 m, 2871 m, 1611 m, 1596 s, 1582 m, 1528 s (NO<sub>2</sub>), 1498 s, 1456 m, 1420 w, 1406 w, 1374 m, 1344 s (NO<sub>2</sub>), 1316 m, 1281 m, 1248 w, 1163 w, 1139 w, 1110 m, 1009 m, 966 w, 866 m, 855 m, 817 m, 752 m, 729 w, 694 m, 517 w. – **MALDI-TOF-MS** *m/z*



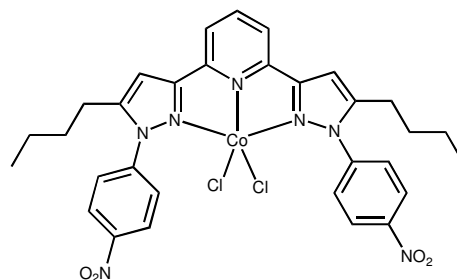
(%): 656.31 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>, 642.43 (25) [M – Cl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 629.32 (25) [M – Cl – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 566.43 (29) [M – Fe – 2Cl]<sup>+</sup>, 535.33 (38) [M – Fe – 2Cl – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub>FeCl<sub>2</sub> (692.38): ber.: C 53.78, H 4.51, N 14.16; gef.: C 53.67, H 4.59, N 14.15.

**{2,6-Di[1-(4-nitrophenyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}dichlorocobalt (30b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**5b**): 1.6 g (2.9 mmol), CoCl<sub>2</sub>: 0.37 g (2.9 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 80 mL.

Ausbeute: 76 % (1.52 g).

Grüner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3111 w, 3073 w, 2956 m, 2930 m, 2869 m, 1609 m, 1596 m, 1581 m, 1526 s (NO<sub>2</sub>), 1498 s, 1462 m, 1418 w, 1374 m, 1344 s (NO<sub>2</sub>), 1312 m, 1246 m, 1165 m, 1109 m, 1010 m, 969 w, 867 m, 854 m, 813 m, 753 m, 697 m, 516 w. –



**MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 659.44 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>, 643.43 (34) [M – Cl – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 630.43 (44) [M – Cl – 2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 566.53 (14) [M – Co – 2Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub>CoCl<sub>2</sub> (695.43): ber.: C 53.54, H 4.49, N 14.09; gef.: C 53.68, H 4.61, N 14.16.

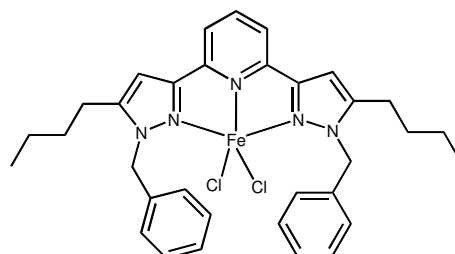
**[2,6-Di(1-benzyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-eisen (31a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6f**): 1.03 g (2.1 mmol), FeCl<sub>2</sub>: 253 mg (2.0 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 50 mL.

Ausbeute: 67 % (880 mg).

Hellbrauner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3121 w, 3062 w, 3035 w, 2953 s, 2924 s, 2855 s, 1606 m, 1568 m, 1539 w, 1497 m, 1456 m, 1435 m, 1415 m, 1380 m, 1354 m, 1325 w, 1272 w, 1231 w, 1170 w, 1094 w, 1032 w, 1017 w, 815 m, 787 w, 724 m, 707 m, 455 w. –

**MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 594.11 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>FeCl<sub>2</sub> (630.40): ber.: C 62.87, H 5.92, N 11.10; gef.: C 62.75, H 6.04, N 10.96.

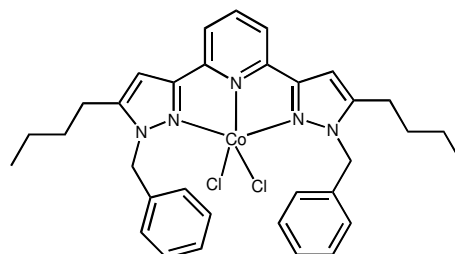
**[2,6-Di(1-benzyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-cobalt (31b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6f**): 509 mg (1.0 mmol), CoCl<sub>2</sub>: 131 mg (1.0 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 50 mL.

Ausbeute: 58 % (0.37 g).

Grüner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3121 w, 3062 w, 2955 m, 2929 m, 2858 w, 1608 m, 1570 m, 1498 m, 1465 m, 1456 m, 1435 m, 1412 w, 1383 m, 1355 m, 1261 w, 1232 m, 1095 w, 1020 w, 814 s, 788 w, 723 m, 707 s. – **MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 597.29 (100) [M –

Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>CoCl<sub>2</sub> (633.49): ber.: C 62.56, H 5.89, N 11.11; gef.: C 62.71, H 5.70, N 11.10.





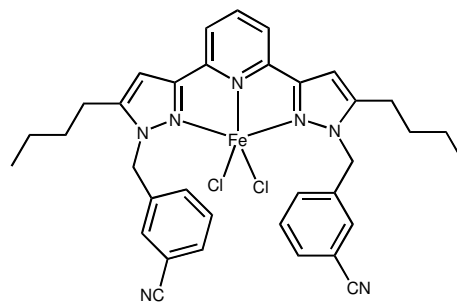
**{2,6-Di[1-(3-cyanobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}dichloro-eisen (32a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6i**): 831 mg (1.5 mmol), FeCl<sub>2</sub>: 83.7 mg (1.5 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 50 mL.

Ausbeute: 62 % (633 mg).

Orangefarbener Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3121 w, 3060 w, 2960 s, 2932 s, 2872 m, 2231 s (C≡N), 1607 s, 1571 s, 1498 s, 1467 s, 1433 s, 1414 m, 1380 s, 1349 m, 1274 m, 1232 m, 1031 w, 815 s, 791 m, 755 w, 686 m. – **MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 679.21 (43) [M]<sup>+</sup>, 644.37 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>, 544.41 (25) [M – Fe – 2Cl]<sup>+</sup>. –

**EA** (%): C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>N<sub>7</sub>FeCl<sub>2</sub> (680.46): ber.: C 61.78, H 5.18, N 14.41; gef.: C 61.67, H 5.27, N 14.48.

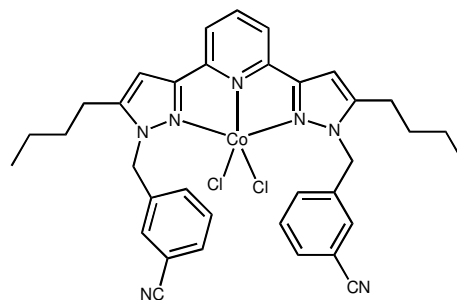
**{2,6-Di[1-(3-cyanobenzyl)-5-butylpyrazol-3-yl]pyridin}cobalt (32b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6i**): 831 g (1.5 mmol), CoCl<sub>2</sub>: 88.4 mg (1.5 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 50 mL.

Ausbeute: 66 % (679 mg).

Grüner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3121 w, 3060 w, 2960 m, 2932 m, 2872 m, 2232 s (C≡N), 1608 s, 1570 s, 1500 s, 1467 s, 1434 s, 1413 m, 1381 s, 1348 m, 1284 w, 1231 m, 1014 w, 813 s, 791 m, 756 m, 687 m. –

**MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 647.30 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>N<sub>7</sub>CoCl<sub>2</sub> (683.55): ber.: C 61.50, H 5.16, N 14.35; gef.: C 61.29, H 5.24, N 14.36.



**[2,6-Di(1-benzyl-4-brom-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-eisen (33a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**8**): 3.1 g (4.8 mmol), FeCl<sub>2</sub>: 608 mg (4.8 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 150 mL.

Ausbeute: 61 % (2.3 g).

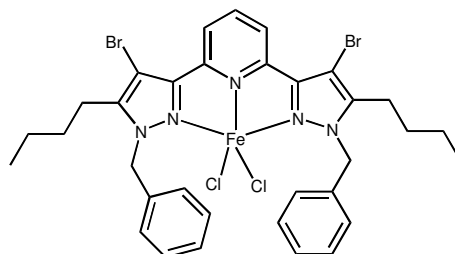
Orangefarbener Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3084

w, 2955 s, 2928 m, 2868 m, 1603 m, 1569 m, 1498 m, 1457 m, 1430 w, 1414 m, 1373 w, 1340 m, 1270 w, 1219 m, 1189 w, 1159 w, 1105 w, 1089 w, 1047 w, 1031 w, 1003 w, 861 w, 829 m, 817 w, 722 s (C–Br),

696 m. – **MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 786.88 (32) [M]<sup>+</sup>,

751.93 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>, 709.01 (18) [M – Br]<sup>+</sup>, 674.07 (35) [M – Br – Cl]<sup>+</sup>, 660.09 (15) [M – Fe – 2Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>FeCl<sub>2</sub> (788.19): ber.: C 50.28, H 4.48, N 8.89; gef.: C

50.69, H 4.43, N 8.98.

**[2,6-Di(1-benzyl-4-brom-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]cobalt (33b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**8**): 1.34 g (2.0 mmol), CoCl<sub>2</sub>: 246 mg (1.9 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 40 mL.

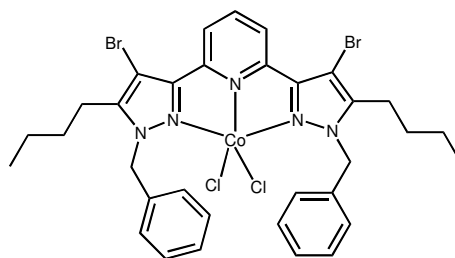
Ausbeute: 55 % (0.87 g).

Hellgrüner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3084 w,

2955 s, 2928 m, 2867 m, 1605 m, 1570 m, 1499 m, 1457 m, 1531 w, 1413 m, 1375 m, 1343 m, 1221 m, 1191 w, 1159 w, 1105 w, 1089 w, 1048 w, 1003 w, 860 w, 830 m, 817 m, 722 s (C–Br), 696 w. – **MALDI-**

**TOF-MS** *m/z* (%): 754.72 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>, 676.87 (36) [M – Br – Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%):

C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> (791.27): ber.: C 50.09, H 4.46, N 8.85; gef.: C 49.89, H 4.57, N 8.99.



**[2,6-Di(1-butyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-eisen (34a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6c**): 2.58 g (5.9 mmol), FeCl<sub>2</sub>: 0.73 g (5.8 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 150 mL.

Ausbeute: 33 % (1.1 g).

Orangegelber Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3118 w,

2956 s, 2931 s, 2871 s, 1609 m, 1571 m, 1542 w, 1497

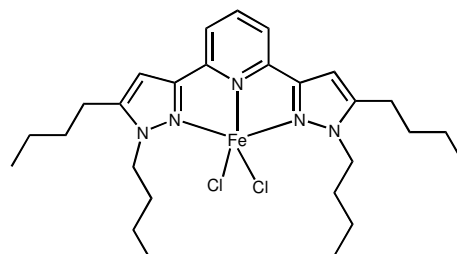
m, 1466 m, 1419 m, 1385 m, 1280 w, 1234 w, 1171 w,

1089 w, 1015 w, 970 w, 819 m, 733 w, 692 w. –

**MALDI-TOF-MS** *m/z* (%): 561.17 (23) [M]<sup>+</sup>, 526.25

(100) [M – Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>FeCl<sub>2</sub> (562.41):

ber.: C 57.66, H 7.35, N 12.45; gef.: C 57.74, H 7.31, N 12.59.

**[2,6-Di(1-butyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-cobalt (34b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>) (**6c**): 2.56 g (5.8 mmol), CoCl<sub>2</sub>: 0.75 g (5.8 mmol), CH<sub>3</sub>OH: 150 mL.

Ausbeute: 52 % (1.7 g).

Grüner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3118 w, 2956 s,

2931 s, 2871 s, 1612 m, 1572 m, 1542 w, 1499 m, 1467

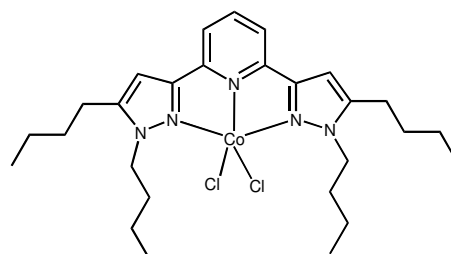
m, 1418 m, 1386 m, 1283 w, 1234 w, 1172 w, 1090 w,

1017 w, 969 w, 819 s, 732 w. – **MALDI-TOF-MS** *m/z*

(%): 529.19 (100) [M – Cl]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>CoCl<sub>2</sub>

(565.50): ber.: C 57.35, H 7.31, N 12.38; gef.: C 56.70,

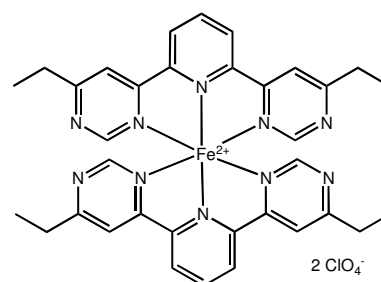
H 7.08, N 12.28.

**Bis[2,6-Di(4-ethylpyrimidin-2-yl)-pyridin]eisen(II)perchlorat (35a)**

Die Komplexierungsreaktion wurde unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in einer sich wie folgt zusammengesetzten Reaktionsapparatur durchgeführt: Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil. Eisen(II)perchlorat Hexahydrat (68.9 mg, 0.2 mmol) wurden in wasserfreiem und entgasten Methanol (5 mL) gelöst und **3a** (101 mg, 0.36 mmol), gelöst in

wasserfreiem und entgasten Methanol (10 mL), hinzu gegeben. Die Lösung färbte sich nach Zugabe des Ligandens augenblicklich dunkelviolett. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 3h zum Sieden erhitzt. Zur Kristallisation des Komplexes wurde die Lösung durch Entfernen der Hauptmenge des Lösungsmittels aufkonzentriert und Diethylether langsam in die Lösung des Komplexes eindiffundiert. Der Komplex kristallisierte in Form violettschwarzer, stäbchenförmiger Kristalle und konnte in einer Ausbeute von 47 % (71.3 mg) isoliert werden.

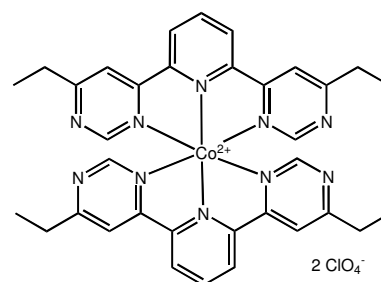
Dunkelvioletter Feststoff. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3071 w, 2976 w, 2937 w, 2876 w, 1606 s, 1558 w, 1521 w, 1454 m, 1389 w, 1288 w, 1187 w, 1096 ( $\text{ClO}_4^-$ ), 910 w, 822 w, 795 w, 756 w, 661 w, 623 m, 448 w. – EA (%):  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{FeCl}_2\text{O}_8$  (837.46): ber.: C 48.76, H 4.09, N 16.73; gef.: C 47.82, H 3.97, N 15.87.



### Bis[2,6-Di(4-ethylpyrimidin-2-yl)-pyridin]cobalt(II)perchlorat (35b)

Die Synthese von **35b** wurde analog zur Synthese von **35a** unter Verwendung von Cobalt(II)perchlorat Hexahydrat durchgeführt. Es wurden die folgenden Eduktmengen eingesetzt: **3a**: 100 mg (0.34 mmol) und  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ : 62 mg (0.17 mmol). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Methanol jedoch komplett am Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig entgastem Acetonitril gelöst. Die Isolierung von **35b** erfolgte durch langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung des Komplexes, wobei die Zielverbindung in Form braungelber, stäbchenförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 39 % (56 mg) kristallisierte.

Hellbrauner Feststoff. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3078 w, 2975 w, 2937 w, 1603 s, 1573 m, 1533 m, 1496 w, 1455 m, 1382 w, 1334 m, 1192 w, 1170 w, 1100 s ( $\text{ClO}_4^-$ ), 1026 m, 906 w, 829 w, 797 w, 665 m, 621 s, 563 w, 470 w. – EA (%)  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{CoO}_8$  (840.55): ber.: C 48.58, H 4.08, N 16.66; gef.: C 48.71, H 4.15, N 16.39. – RSA siehe Anhang.

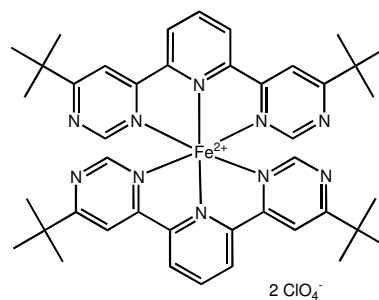


**Bis[2,6-Di(4-*tert*-butylpyrimidin-2-yl)-pyridin]eisen(II)perchlorat (36a)**

Die Komplexierungsreaktion wurde unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in einer aus Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil bestehenden Reaktionsapparatur durchgeführt.

**3d** (500 mg, 1.4 mmol) wurde in entgastem Acetonitril (50 mL) unter gelindem Erwärmen gelöst und Eisen(II)perchlorat Hexahydrat (254 mg, 0.7 mmol) zur Ligandenlösung in Schutzgasgegenstrom hinzugefügt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelviolet und es wurde für weitere 3h zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels am Vakuum entfernt und **36a** durch eine langsame Etherdiffusion zur Kristallisation gebracht. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 61 % (439 mg) isoliert werden.

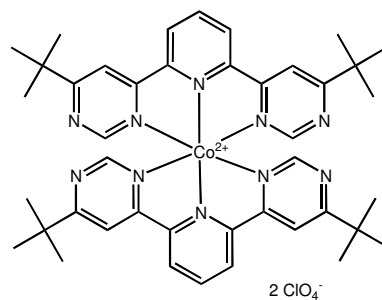
Dunkelvioletter Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3069 w, 2966 m, 2932 m, 2905 m, 2868 m, 1599 s, 1556 w, 1510 m, 1481 m, 1453 m, 1396 w, 1377 w, 1326 w, 1289 w, 1268 w, 1257 w, 1227 w, 1173 m, 1146 m, 1095 s (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 913 m, 825 m, 780 w, 758 w, 660 w, 623 m. – **EA** (%): C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>FeO<sub>8</sub>·Et<sub>2</sub>O (1023.75): ber.: C 53.97, H 5.91, N 13.68; gef.: C 50.82, H 5.67, N 12.68. – **RSA** siehe Anhang.

**Bis[2,6-Di(4-*tert*-butylpyrimidin-2-yl)-pyridin]cobalt(II)perchlorat (36b)**

Die Komplexierungsreaktion wurde unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in einer aus Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil bestehenden Reaktionsapparatur durchgeführt.

**3d** (400 mg, 1.15 mmol) wurde in entgastem Acetonitril (50 mL) unter gelindem Erwärmen gelöst und Cobalt(II)perchlorat Hexahydrat (210 mg, 0.58 mmol) zur Ligandenlösung in Schutzgasgegenstrom hinzugefügt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelrot und es wurde für weitere 3 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels am Vakuum entfernt und **36b** durch eine langsame Etherdiffusion zur Kristallisation gebracht. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 57 % (314 mg) isoliert werden.

Brauner Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3080 \text{ w}, 2964 \text{ m}, 2870 \text{ w}, 1599 \text{ s}, 1573 \text{ m}, 1525 \text{ m}, 1481 \text{ w}, 1455 \text{ m}, 1367 \text{ w}, 1332 \text{ w}, 1292 \text{ w}, 1267 \text{ w}, 1175 \text{ w}, 1146 \text{ m}, 1092 \text{ s} (\text{ClO}_4^-), 1028 \text{ m}, 1009 \text{ m}, 910 \text{ m}, 825 \text{ w}, 782 \text{ w}, 740 \text{ w}, 665 \text{ m}, 623 \text{ m}, 557 \text{ w}, 485 \text{ w}$ . – **EA** (%):  $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{CoO}_8$  (952.76): ber.: C 52.95, H 5.29, N 14.70; gef.: C 52.17, H 5.30, N 14.35.



### 5.2.7 Synthesen des Kapitels 3.6.2

#### *Trichlororutheniumkomplexe des Types [Ru(L-N<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]*

Die Synthese der Trichlororutheniumkomplexe des Types  $[\text{Ru}(\text{L-N}_3)\text{Cl}_3]$  erfolgte in Anlehnung an die Synthese des isostrukturellen Komplexes  $[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ <sup>[48]</sup>.

Allgemeine Synthesevorschrift:

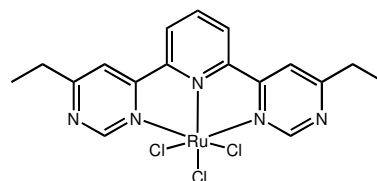
Zunächst wurde der Ligand (L-N<sub>3</sub>) unter leichtem erwärmen in Ethanol gelöst. Danach wurde Ruthenium(III)chlorid ( $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Ru-Gehalt 40.94 %) zur Ligandenlösung hinzu gegeben. und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Der Großteil des Lösungsmittels wurde am Vakuum entfernt und der ausfallende Feststoff abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### **2,6-Di(4-ethylpyrimidin-2-yl)pyridintrichlororuthenium (37a)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>): (**3a**) 260 mg (0.9 mmol),  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 220 mg, Ethanol: 40 mL.

Ausbeute: 85 % (340 mg, 0.7 mmol).

Dunkelbrauner Feststoff. – **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3056 \text{ m}, 2971 \text{ m}, 1604 \text{ s}, 1563 \text{ m}, 1519 \text{ m}, 1448 \text{ m}, 1301 \text{ w}, 1171 \text{ w}, 1061 \text{ w}, 907 \text{ w}, 826 \text{ w}, 758 \text{ w}, 661 \text{ w}$ . – **EA** (%):  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{RuCl}_3$  (498.78): ber.: C 40.94, H 3.44, N 14.04; gef.: C 40.01, H 3.82, N 12.10.



**2,6-Di(4-*tert*-butylpyrimidin-2-yl)pyridintrichlororuthenium (37b)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>): (**3d**) 475 mg (1.4 mmol), RuCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O: 338 mg, Ethanol: 70 mL.

Ausbeute: 93 % (721 mg, 1.3 mmol).

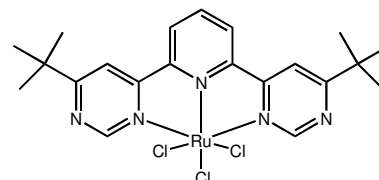
Dunkelroter Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3062 m, 2962

m, 2870 m, 1597 s, 1565 m, 1506 w, 1482 w, 1442 w, 1362

w, 1160 m, 1147 m, 1097 w, 1048 w, 909 m, 899 m, 831

m, 779 w, 755 w, 659 w, 491 w. – EA (%): C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>RuCl<sub>3</sub>

(554.89): ber.: C 45.46, H 4.54, N 12.62; gef.: C 45.16, H 4.55, N 12.08.

**2,6-Di(1-methyl-5-butylpyrazol-3-yl)pyridintrichlororuthenium (37c)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>): (**6d**) 6.26 g (17.8 mmol), RuCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O: 4.38 g, Ethanol: 100 mL.

Ausbeute: 90 % (8.95 g, 16 mmol).

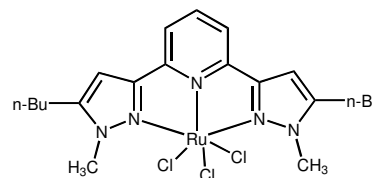
Dunkelgrüner Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3116 m, 3059

m, 3037 m, 2954 s, 2925 s, 2858 m, 1612 m, 1505 s, 1438 s,

1366 s, 1301 m, 1256 w, 1222 m, 818 s, 793 m, 682 w, 660 w,

629 w. – EA (%): C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>RuCl<sub>3</sub> (558.92): ber.: C 45.13, H

5.23, N 12.53; gef.: C 35.24, H 4.10, N 9.57.

**2,6-Di(1-methyl-5-*tert*-butylpyrazol-3-yl)pyridintrichlororuthenium (37d)**

Ansatzgröße: (L-N<sub>3</sub>): (**7a**) 73 mg (0.21 mmol), RuCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O: 51 mg, Ethanol: 50 mL.

Ausbeute: 82 % (95 mg, 0.17 mmol).

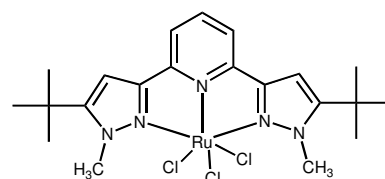
Braungrüner Feststoff. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3043 m, 2968 s,

1611 m, 1492 m, 1466 s, 1370 s, 1245 m, 1215 m, 1200 m,

1037 w, 829 w, 807 s, 727 w. – EA (%): C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>RuCl<sub>3</sub>

(558.92): ber.: C 45.13, H 5.23, N 12.53; gef.: C 43.73, H

5.13, N 11.79.



**Rutheniumkomplexe des Types [Ru(L-N<sub>3</sub>)(pydic)]**

Die Synthese der 2,6-Pyridindicarboxylatkomplexe erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[49]</sup>.

Allgemeine Synthesevorschrift:

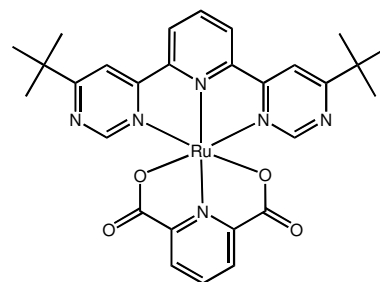
Ein Äquivalent 2,6-Pyridindicarbonsäure (pydicH<sub>2</sub>) und zwei Äquivalente Natriumcarbonat wurden in Wasser gelöst und für 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Zu dieser heißen Dicarboxylatlösung wurde ein Äquivalent des entsprechenden Trichlororutheniumkomplexes [Ru(L-N<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>] gegeben und für weitere 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel) mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (10 : 1, v/v) als Laufmittel aufgereinigt.

**[2,6-Di(6-*tert*-butylpyrimidin-4-yl)pyridin](pyridin-2,6-dicarboxylato)ruthenium(II)  
(38a)**

Ansatzgröße: (pydicH<sub>2</sub>): 30.4 mg (0.18 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 40 mg (0.36 mmol), [Ru(L-N<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]:  
(37b) 99.8 mg (0.18 mmol).

Ausbeute: 61 % (61 mg).

Dunkelvioletter Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3054 w, 2963 m, 2906 m, 2868 m, 1663 s (C=O), 1650 s, 1627 s, 1588 s, 1474 m, 1449 m, 1398 m, 1387 m, 1366 m, 1302 m, 1269 m, 1254 m, 1160 m, 1144 m, 1027 m, 1010 m, 909 m, 882 w, 813 w, 770 m, 737 m, 681 w, 670 w, 657 w. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40 (s, 18 H), 7.81 (br. s, 1 H), 8.09 (br. s, 2 H), 8.25 (m, 3 H), 8.48 (m, 4 H). – **MALDI-MS** *m/z*: 615.519 [M + H]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ru (613.64): ber.: C 54.81, H 4.60, N 13.70; gef.: C 54.18, H 4.32, N 14.10.





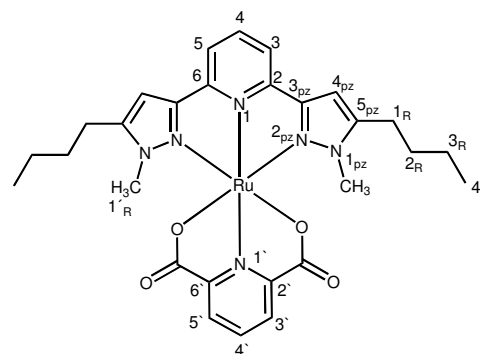
**[2,6-Di(1-methyl-5-*n*-butylpyrazol-3-yl)pyridin](pyridin-2,6-dicarboxylato)-  
ruthenium(II) (38b)**

Ansatzgröße: (pydicH<sub>2</sub>): 2.20 g (13.2 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 2.79 g (26.4 mmol), [Ru(L-N<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]:  
(37c) 7.37 g (13.2 mmol).

Ausbeute: 31 % (2.51 g).

Brauner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3125 w, 3076 w, 2934 m, 2871 m, 1631 s (C=O), 1548 m, 1507 m, 1433 m, 1394 m, 1351 m, 1322 m, 809 m, 781 m, 735 m. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (t, 6 H, H-4<sub>R</sub>), 1.34 (sext., 4 H, H-3<sub>R</sub>), 1.54 (quint., 4 H, H-2<sub>R</sub>), 2.56 (t, 4 H, H-1<sub>R</sub>), 3.04 (s, 6 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.67 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.72 (m, 3 H), 8.07 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.42 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2 H). – **MALDI-MS**

*m/z*: 618.672 [M + H]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ru (617.67): ber.: C 54.45, H 5.22, N 13.61; gef.: C 53.21, H 5.41, N 13.23.

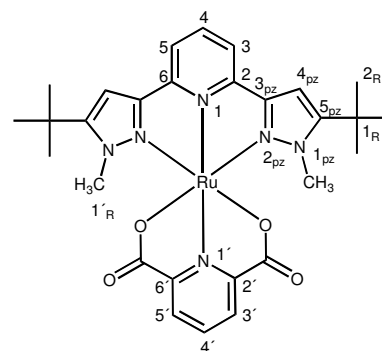


**[2,6-Di(1-methyl-5-*tert*-butylpyrazol-3-yl)pyridin](pyridin-2,6-dicarboxylato)-  
ruthenium(II) (38c)**

Ansatzgröße: (pydicH<sub>2</sub>): 0.94 g (5.6 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 1.19 g (11.2 mmol), [Ru(L-N<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>]:  
(37d) 3.13 g (5.6 mmol).

Ausbeute: 27 % (0.93 g).

Brauner Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3130 m, 2965 m, 1645 s (C=O), 1631 s (C=O), 1496 m, 1463 w, 1447 w, 1393 m, 1365 m, 1349 m, 1308 m, 1245 m, 1165 m, 1024 m, 792 m, 760 m, 736 m, 685 m. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 18 H, H-2<sub>R</sub>), 3.20 (s, 6 H, H-1'<sub>R</sub>), 6.67 (s, 2 H, H-4<sub>pz</sub>), 7.73 (m, 3 H), 8.06 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.42 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2 H). – **EA** (%): C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ru (617.67): ber.: C 54.45, H 5.22, N 13.61; gef.: C 54.31, H 5.21, N 13.46. – **RSA**: siehe Anhang.

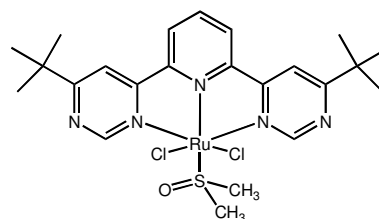


**[2,6-Di(6-*tert*-butylpyrimidin-4-yl)pyridin]dichloro(dimethylsulfoxid- $\kappa S$ )ruthenium(II) (40a) und [2,6-Di(6-*tert*-butylpyrimidin-4-yl)pyridin]dichloro(dimethylsulfoxid- $\kappa O$ )ruthenium(II) (40b)**

$L^{t-Bu}$  **3d** (500 mg, 1.44 mmol) und  $[Ru(DMSO)_4Cl_2]^{[50b]}$  (693 mg, 1.43 mmol) wurden in trockenem Methanol (50 mL) für 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich von anfangs gelb über orange nach violett. Anschließend wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels entfernt und das Produkt durch Kühlen der Reaktionslösung auf  $-40^\circ C$  als mikrokristalliner Feststoff isoliert und abfiltriert. Das erhaltene Produkt wurde am Vakuum getrocknet und zur Isolierung des Produktes einer Flash-Chromatographie (Trägermaterial Kieselgel) unterworfen. Mit Ethylacetat konnte zunächst **40a** als blaugefärbte Fraktion abgetrennt werden und anschließend wurde **40b** als dunkelrot gefärbte Fraktion mit Aceton eluiert.

**40a**

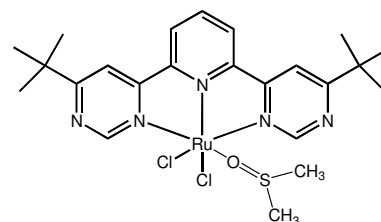
Blauer Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3026$  w, 2962 m, 2925 m, 2857 w, 1592 s, 1505 w, 1476 w, 1448 w, 1365 w, 1284 w, 1261 m, 1163 w, 1144 w, 1080 s, 1064 s, 1016 s, 910 w, 894 w, 821 m, 802 m, 756 w, 680 w, 424 m. –  **$^1H$ -NMR**



( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.44$  (s, 18 H), 3.77 (s, 6 H, DMSO- $CH_3$ ), 8.01 (br. s, 3 H), 8.38 (br. s, 2 H), 9.79 (s, 2 H). – **EA** (%):  $C_{23}H_{31}N_5OSRuCl_2$  (597.57): ber.: C 46.23, H 5.23, N 11.72; gef.: C 43.22, H 5.51, N 8.14.

**40b**

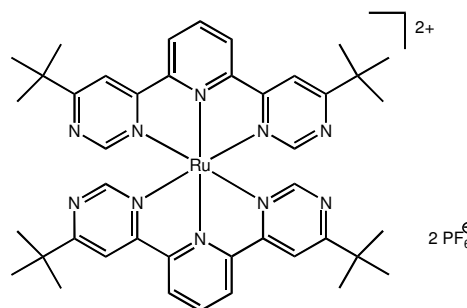
Rotvioletter Feststoff. – **IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3056$  m, 3030 m, 2964 m, 2920 m, 2908 m, 2868 m, 1715 w, 1594 s, 1506 m, 1479 m, 1443 m, 1367 m, 1278 m, 1260 m, 1171 m, 1143 m, 1117 s, 1013 s, 967 m, 910 m, 822 m, 778 m, 755 m, 675 m. –  **$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 18 H), 2.89 (s, 6 H), 7.95 (br. s, 3 H), 8.22 (br. s, 2 H), 9.78 (s, 2 H). – **EA** (%):  $C_{23}H_{31}N_5OSRuCl_2$  (597.57): ber.: C 46.23, H 5.23, N 11.72; gef.: C 43.65, H 5.07, N 10.31.



**Bis-[2,6-Di(6-*tert*-butylpyrimidin-4-yl)-pyridin]ruthenium(II)hexafluorophosphat (41)**

[Ru(L<sup>*t*-Bu</sup>)Cl<sub>3</sub>] **37b** (199 mg, 0.36 mmol) und L<sup>*t*-Bu</sup> **3d** (139 mg, 0.40 mmol) wurden in Ethylenglycol (15 mL) suspendiert und in einem Druckschlenkrohr in einer Mikrowelle bestrahlt (dreimal 3 Min., 360 W). Während der Bestrahlung bildete die Suspension der Edukte eine dunkelrote Lösung. Nach dem Abkühlen des Druckschlenkrohrs auf RT wurde die Zielverbindung durch Zugabe Kaliumhexafluorophosphat (221 mg, 1.2 mmol), gelöst in Wasser, ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Durch Kristallisation mittels Etherdiffusion in die methanolische Lösung konnte **41** in Form dunkelroter, blockförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 36 % (71 mg) isoliert werden.

Dunkelroter Feststoff. – **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2967 m, 2871 w, 1712 w, 1597 s, 1505 m, 1482 m, 1446 m, 1396 w, 1368 m, 1321 w, 1287 m, 1266 m, 1224 w, 1167 m, 1145 m, 913 m, 842 s (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 775 m, 738 m, 660 m, 557 s. – **<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 1.35 (s, 36 H, H-1<sub>R</sub>), 7.96 (d, <sup>5</sup>*J* = 0.8 Hz, 4 H, H-5'), 8.56 (t, <sup>3</sup>*J* = 8.1



Hz, 2 H, H-4), 8.64 (d, <sup>5</sup>*J* = 0.8 Hz, 4 H, H-2'), 9.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 4 H, H-3,5). – **<sup>31</sup>P-NMR** (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = -143.36 (sept., <sup>1</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 708 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). – **MALDI-MS** *m/z*: 797.225 [M – 2 PF<sub>6</sub> + H]<sup>+</sup>. – **EA** (%): C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Ru (1085.78): ber.: C 46.46, H 4.64, N 12.90; gef.: C 45.92, H 4.88, N 12.58. – **RSA** siehe Anhang.

### 5.3 Katalysevorschriften

#### Olefinepoxidation

Der Katalysator (0.025 mmol) wurde in einem 25 mL-Kolben zunächst in *tert*-Amylalkohol (9 mL) gelöst und bei RT für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Olefin (0.5 mmol) sowie *n*-Dodecan (interner Standard) zugesetzt. Die Wasserstoffperoxidlösung (30 %) (170  $\mu$ L) in *tert*-AmOH (830  $\mu$ L) wurde anschließend über einen Zeitraum von 8 Stunden zur Reaktionsmischung getropft. Der Reaktionsansatz rührte über Nacht. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wurde anschließend mit gesättigter Natriumsulfitlösung (10 mL) zerstört und der Reaktionsansatz mit Dichlormethan (zweimal 10 mL) extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete organische Phase wurde mittels GC-MS-Spektroskopie zur Bestimmung der Ausbeute vermessen.

#### Hydrovinylierung

Norbornen, Acrylsäuremethylester, Zink und der entsprechende Trichlorokomplex wurden in trockenem Methanol gelöst und in einem auf 80 °C vorgewärmten Ölbad zum Sieden erhitzt (Reaktionszeit und Ansatzgröße: siehe Tabelle 31). Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Additionsprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: *n*-Hexan / Ethylacetat 50 : 1, v/v) aus dem Rohprodukt der Reaktion isoliert.

#### Oxidation von Hydrochinonen

Das Hydrochinon (5.0 mmol) und der Katalysator (0.08 mol%) wurden in THF (20 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde die Wasserstoffperoxidlösung (35 %) (0.7 mL) auf einmal hinzugegeben und anschließend 2 h bei RT gerührt. Zur Isolierung der Oxidationsprodukte wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Rohprodukte der Reaktionen durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Aceton) gereinigt.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [2] a) R. F. Heck, H. A. Dieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133–1136. – b) R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390.
- [3] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850. – b) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740. – c) C. Bianchini, G. Mantovani, A. Meli, F. Migliacci, F. Zanobini, F. Laschi, A. Sommazzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1620–1631. – d) N. Kleigrew, W. Steffen, T. Blömker, G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, J.-C. Wasilke, G. Wu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955–13968. – e) F. Pelascini, M. Wesolek, F. Peruch, P. J. Lutz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4309–4316.
- [4] a) M. K. Tse, S. Bhor, M. Klawonn, G. Anilkumar, H. Jiao, C. Döbler, A. Spannenberg, W. Mägerlein, H. Hugl, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1855–1874. – b) M. K. Tse, S. Bhor, M. Klawonn, G. Anilkumar, H. Jiao, C. Döbler, A. Spannenberg, W. Mägerlein, H. Hugl, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1875–1888.
- [5] S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, B. Bitterlich, A. Grotevendt, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3393–3396.
- [6] a) D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4992–4994. – b) X. Sun, Z. Yu, S. Wu, W.-J. Xiao, *Organometallics* **2005**, *24*, 2959–2963.
- [7] a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050. – b) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143–7144. – c) B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2120–2130. – d) E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4995–5004. – e) G. K. B. Glentsmith, V. C. Gibson, P. B. Hitcock, B. S. Kimberley, C. W. Rees, *Chem. Commun.* **2002**, 1498–1499. – f) V. C. Gibson, K. P. Tellmann, M. J. Humphries, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2002**, 2316–2317.
- [8] a) G. P. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468. – b) P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5701–5708.
- [9] C. Elschenbroich, F. H. Hensel, H. Hopf, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**, S. 668–669.

- [10] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, **1975**, S. 233–248.
- [11] a) W.-H. Sun, X. Tang, T. Gao, B. Wu, W. Zhang, H. Ma, *Organometallics* **2004**, *23*, 5037–5047. – b) C. Bianchini, G. Giambastiani, I. R. Guerrero, A. Meli, E. Passaglia, T. Gragnoli, *Organometallics* **2004**, *23*, 6087–6089. – c) T. M. Kooistra, Q. Knijnenburg, J. M. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4855–4858. – d) Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, *Organometallics* **2003**, *22*, 4312–4321. – e) K. P. Tellmann, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 280–286. – f) W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, *Organometallics* **2006**, *25*, 666–677. – g) B. L. Small, R. Rios, E. R. Fernandez, M. J. Carney, *Organometallics* **2007**, *26*, 1744–1749. – h) M. W. Bouwkamp, E. L. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660–9661. – i) F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2007**, *26*, 988–999. – j) C. Bianchini, D. Gatteschi, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Ienco, F. Laschi, C. Mealli, A. Meli, L. Sorace, A. Toti, F. Vizza, *Organometallics* **2007**, *26*, 726–739. – k) V. C. Gibson, N. J. Long, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2006**, *25*, 1932–1939. – l) J. Cámpora, A. M. Naz, P. Palma, E. Álvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 4878–4881. – m) H.-P. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **2003**, *22*, 4893–4899. – n) M. J. Carney, N. J. Robertson, J. A. Halfen, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2004**, *23*, 6184–6190. – o) W. Zhang, W.-H. Sun, S. Zhang, J. Hou, K. Wedeking, S. Schulz, R. Fröhlich, H. Song, *Organometallics* **2006**, *25*, 1961–1969. – p) S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550–557. – q) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007. – r) P. Wasserscheid, S. Grimm, R. D. Köhn, M. Haufe, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 814–818. – s) R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4519–4521.
- [12] H. Nishiyama, T. Shimada, H. Itoh, H. Sugiyama, Y. Motoyama, *Chem. Commun.* **1997**, 1863–1864.
- [13] a) M. K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor, C. Döbler, G. Anilkumar, W. Mägerlein, H. Hugl, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 987–990. – b) M. K. Tse, C. Döbler, S. Bhor, M. Klawonn, W. Mägerlein, H. Hugl, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5255–5260. – c) M. K. Tse, S. Bhor, M. Klawonn, C. Döbler, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7479–7483.

- [14] a) C. Bolm, N. Meyer, G. Raabe, T. Weyhermüller, E. Bothe, *Chem. Commun.* **2000**, 2435–2436. – b) R. M. Stoop, S. Bachmann, M. Valentini, A. Mezzetti, *Organometallics* **2000**, *19*, 4117–4126. – c) C. Bolm, D. Kadereit, M. Valacchi, *Synlett* **1997**, 687–688. – d) S. Bhor, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, W. Mägerlein, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 263–267. – e) K. Nakata, T. Takeda, J. Mihara, T. Hamada, R. Irie, T. Katsuki, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3776–3782. – f) T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131–147. – g) R. M. Stoop, C. Bauer, P. Setz, M. Wörle, T. Y. H. Wong, A. Mezzetti, *Organometallics* **1999**, *18*, 5691–5700. – h) N. End, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **1998**, 589–590. – i) N. End, L. Macko, M. Zehnder, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 818–824.
- [15] S. Iwasa, A. Fakhruddin, H. S. Widago, H. Hishiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 517–520.
- [16] Y. Ura, H. Tsujita, K. Wada, T. Kondo, T. Mitsudo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6623–6628.
- [17] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **2004**, S. 94–100.
- [18] a) G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051. – b) Y. Jiang, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3817–3818. – c) D. Cuervo, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 425–432. – d) X. Wu, X. Li, W. Hems, F. King, J. Xiao, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1818–1821. – e) W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, P. Rigo, *Organometallics* **2005**, *24*, 1660–1669. – f) D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580–9588. – g) D. J. Morris, A. M. Hayes, M. Wills, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7035–7044. – h) P. Pelagatti, M. Carcelli, F. Calbiani, C. Cassi, L. Elviri, C. Pelizzi, U. Rizzotti, D. Rogolino, *Organometallics* **2005**, *24*, 5836–5844. – i) L. Boubekeur, S. Ulmer, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 315–317.
- [19] a) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521. – b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
- [20] H. Deng, Z. Yu, J. Dong, S. Wu, *Organometallics* **2005**, *24*, 4110–4112.
- [21] A. Schubert, *Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz*, **2003**.
- [22] R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Trummer, G. M. Sheldrick, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 559–563.
- [23] a) Übersicht zur Darstellung von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Hydrazinderivaten: K. Kirschke in *Houben-Weyl*, Vol. E 8b (Ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New

- York, **1994**, S. 420–433. – b) P. van der Valk, P. G. Potwin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1766–1770.
- [24] a) Übersicht zur Darstellung von Pyrimidinen aus C–C–C-Fragmenten, speziell aus 1,3-Diketonen und ihren Äquivalenten, und N–C–N-Fragmenten: M. G. Hoffmann, A. Nowak, M. Müller in *Houben-Weyl*, Vol. E 9b/1 (Ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New York, **1998**, S. 25–32. – b) H. Bredereck, R. Gompper, G. Morlock, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 942–952. – c) H. Bredereck, R. Gompper, H. G. v. Schuh, G. Theilig, *Angew. Chem.* **1959**, *24*, 753–774.
- [25] A. L. Weis, V. Rosenbach, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1453–1454.
- [26] a) B. Mlakar, B. Štefane, M. Kočevar, S. Polane, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4387–4396. – b) K. Tabei, E. Kawashima, T. Takada, *Heterocycles* **1982**, *19*, 2061–2066.
- [27] a) K. Kirschke in *Houben-Weyl*, Vol. E 8b (Ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New York, **1994**, S. 582–586. – b) W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696–705.
- [28] K. Kirschke in *Houben-Weyl*, Vol. E 8b (Ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New York, **1994**, S. 602–606.
- [29] H. Wiener, J. Blum, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4481–4486.
- [30] S. Ram, R. E. Ehrenkaufner, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3415–3418.
- [31] H. Borucki, W. Fischer, P. Resseguier, D. Reuß, W. Stadelmann, *Schülerduden Die Chemie*, Dudenverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, **1988**, S. 128–130.
- [32] a) A. Tsuda, C. Fukumoto, T. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5811–5822. – b) D. M. Bassani, V. Darcos, S. Mahony, J.-P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8795–8796.
- [33] a) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272. – b) J. Rebek, Jr., *Heterocycles* **1990**, *30*, 707–717. – c) J. Rebek, Jr., D. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5637–5638. – d) J. Rebek, Jr., B. Askew, N. Islam, M. Killoran, D. Nemeth, R. Wolak, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6736–6738. – e) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272. – f) J. Rebek, Jr., D. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6738–6739. – g) J. Rebek, Jr., B. Askew, P. Ballester, A. Costero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 923–927. – h) J. Wolfe, D. Nemeth, A. Costero, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 983–984.
- [34] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S.-K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7393–7394.
- [35] T. R. Kelly, G. J. Bridger, C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8024–8034.



- [36] a) M. Mazik, H. Bandmann, W. Sicking, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 562–565. – b) M. Mazik, W. Sicking, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 664–670.
- [37] a) M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schulz, H. Söll in *Houben-Weyl*, Bd. 9 (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1955**, S. 889–892. – b) U. Kraatz in *Houben-Weyl*, Vol. E 4 (Ed.: H. Hagemann), Thieme, Stuttgart, New York, **1983**, S. 485–494.
- [38] a) J. Bödeker, A. Köckritz, R. Radechia, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 212–213. – b) G. L'abbé, K. Allewaert, S. Toppert, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 1459–1462. – c) V. Nair, K. H. Kim, *J. Heterocyclic Chem.* **1976**, *13*, 873–876.
- [39] M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schulz, H. Söll in *Houben-Weyl*, Bd. 9 (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1955**, S. 875–878.
- [40] N. C. Singha, D. N. Sathyanarayana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 157–162.
- [41] D. T. Hurst, S. Atcha, K. L. Marshall, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 129–134.
- [42] K. G. R. Pachler, F. Matlok, H.-U. Gremlich, Merck FT-IR Atlas, VCH-Verlag, Weinheim, **1988**, S. 104.
- [43] F. Müller in *Houben-Weyl*, Bd. 11/2 (Ed.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1958**, S. 3–14.
- [44] a) R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, E. Kelderman, Luigi Mandolini, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 359–362. – b) R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, E. Kelderman, Luigi Mandolini, F. Spadola, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6476–6479. – c) R. Cacciapaglia, Luigi Mandolini, V. V. A. Castelli, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3089–3092.
- [45] A. Tsuda, T. Oshima, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1282–1289.
- [46] L. K. Knight, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Organometallics* **2006**, *25*, 954–960.
- [47] a) Zeynel Kilic, N. Gündüz, *Synth. React. Inorg Met.-Org. Chem.* **1986**, *16*, 457–474. – b) I. J. A. Mertens, M. Wubbenhorst, W. D. Oosterbaan, L. W. Jenneskens, J. van Turnhout, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3314–3324.
- [48] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404–1407.
- [49] S. M. Couchman, J. M. Dominguez-Vera, J. C. Jeffery, C. A. McKee, S. Nevitt, M. Pohlmann, C. M. White, M. D. Ward, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3541–3550.
- [50] a) R. Ziessel, V. Grosshenny, M. Hissler, C. Stroh, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4262–4271. – b) I. P. Evans, A. Spencer, G. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 204.
- [51] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

- [52] a) M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. v. Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 667–675; siehe auch: b) E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, S. Greulich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1444–1446. – c) A. Winter, J. Hummel, N. Risch, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4862–4871. – d) E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1615–1627. – e) E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405–1409.
- [53] M. L. Scudder, D. C. Craig, H. A. Goodwin, *Cryst. Eng. Commun.* **2005**, *7*, 642.
- [54] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *1*, 55-62.

## 7 Anhang

### 7.1 Kristallstrukturanalyse von 1d

**Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1d.**

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	
Molmasse	331.40	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 15.698(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.2374(6)$ Å	$\beta = 100.235(19)^\circ$
	$c = 19.935(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1920.9(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.146 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.080 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.42 x 0.32 x 0.09 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.08 bis 24.05°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14517	
Unabhängige Reflexe	2942 (Rint = 0.0906)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.9928 und 0.9672	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2942 / 0 / 229	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1179	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1136, wR2 = 0.1328	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0600P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.859	
Größtes Maximum und Minimum	0.160 und -0.134 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Alle Wasserstoffatome, bis auf die Wasserstoffbrückenatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

**Tabelle 2.**

**Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 1d.**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U (eq)
N(1)	3787(1)	598(4)	5606(1)	73(1)
O(1)	2457(2)	-4008(4)	3672(1)	130(1)
O(2)	3750(1)	-4061(4)	4585(1)	108(1)
O(3)	4437(1)	4510(4)	6875(1)	103(1)
O(4)	3210(2)	7029(4)	6934(1)	117(1)
C(1)	1459(2)	-1135(6)	3484(2)	101(1)
C(2)	1139(4)	712(9)	3846(3)	221(3)
C(3)	1678(4)	-202(11)	2840(2)	235(3)
C(4)	753(3)	-2738(8)	3313(3)	234(3)
C(5)	2255(2)	-2133(6)	3886(2)	90(1)
C(6)	2766(2)	-1208(4)	4439(1)	79(1)
C(7)	3514(2)	-2213(5)	4773(1)	78(1)
C(8)	4082(2)	-1224(5)	5366(1)	74(1)
C(9)	4872(2)	-2115(5)	5642(2)	86(1)
C(10)	5379(2)	-1121(6)	6177(2)	97(1)
C(11)	5094(2)	755(5)	6429(1)	90(1)
C(12)	4291(2)	1540(5)	6138(1)	75(1)
C(13)	3928(2)	3529(5)	6404(1)	81(1)
C(14)	3081(2)	4191(4)	6172(1)	79(1)
C(15)	2731(2)	5906(5)	6454(1)	83(1)
C(16)	1800(2)	6618(5)	6289(1)	84(1)
C(17)	1372(2)	6066(6)	6904(2)	133(1)
C(18)	1757(2)	9043(5)	6168(2)	122(1)
C(19)	1312(2)	5507(6)	5656(2)	123(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1d.

---

N(1)–C(12)	1.340(3)	C(7)–C(8)	1.483(4)
N(1)–C(8)	1.347(3)	C(8)–C(9)	1.382(3)
O(1)–C(5)	1.303(3)	C(9)–C(10)	1.361(4)
O(2)–C(7)	1.286(3)	C(10)–C(11)	1.378(4)
O(3)–C(13)	1.275(3)	C(11)–C(12)	1.382(4)
O(4)–C(15)	1.310(3)	C(12)–C(13)	1.501(4)
C(1)–C(4)	1.488(5)	C(13)–C(14)	1.390(4)
C(1)–C(3)	1.504(5)	C(14)–C(15)	1.368(4)
C(1)–C(2)	1.493(5)	C(15)–C(16)	1.506(4)
C(1)–C(5)	1.495(4)	C(16)–C(19)	1.522(4)
C(5)–C(6)	1.370(4)	C(16)–C(18)	1.531(4)
C(6)–C(7)	1.391(4)	C(16)–C(17)	1.538(4)
C(12)–N(1)–C(8)	117.3(2)		
C(4)–C(1)–C(3)	109.8(4)		
C(4)–C(1)–C(2)	109.2(4)		
C(3)–C(1)–C(2)	105.2(4)		
C(4)–C(1)–C(5)	111.1(3)		
C(3)–C(1)–C(5)	108.9(3)		
C(2)–C(1)–C(5)	112.5(3)		
O(1)–C(5)–C(6)	120.0(3)		
O(1)–C(5)–C(1)	115.2(3)		
C(6)–C(5)–C(1)	124.8(3)		
C(5)–C(6)–C(7)	121.3(3)		
O(2)–C(7)–C(6)	121.8(3)		
O(2)–C(7)–C(8)	116.2(3)		
C(6)–C(7)–C(8)	122.1(3)		
N(1)–C(8)–C(9)	122.6(3)		
N(1)–C(8)–C(7)	116.0(3)		
C(9)–C(8)–C(7)	121.4(3)		
C(10)–C(9)–C(8)	119.1(3)		
C(9)–C(10)–C(11)	119.4(3)		
C(10)–C(11)–C(12)	118.6(3)		
N(1)–C(12)–C(11)	122.9(3)		
N(1)–C(12)–C(13)	115.8(3)		
C(11)–C(12)–C(13)	121.3(3)		
O(3)–C(13)–C(14)	122.6(3)		
O(3)–C(13)–C(12)	115.5(3)		
C(14)–C(13)–C(12)	121.9(3)		
C(15)–C(14)–C(13)	121.8(3)		
O(4)–C(15)–C(14)	119.8(3)		
O(4)–C(15)–C(16)	114.2(3)		
C(14)–C(15)–C(16)	125.9(3)		
C(15)–C(16)–C(19)	111.9(3)		
C(15)–C(16)–C(18)	109.8(3)		
C(19)–C(16)–C(18)	108.5(3)		
C(15)–C(16)–C(17)	107.7(2)		
C(19)–C(16)–C(17)	109.4(3)		
C(18)–C(16)–C(17)	109.4(2)		

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 1d.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N(1)	72(2)	77(2)	74(1)	4(1)	23(1)	3(1)
O(1)	136(2)	115(2)	127(2)	-44(1)	-5(2)	25(2)
O(2)	109(2)	97(2)	114(2)	-23(1)	13(1)	31(1)
O(3)	97(2)	105(2)	103(1)	-21(1)	9(1)	-7(1)
O(4)	120(2)	110(2)	118(2)	-45(1)	16(1)	1(2)
C(1)	89(2)	107(3)	102(2)	-1(2)	2(2)	4(2)
C(2)	167(4)	234(6)	227(5)	-53(4)	-65(4)	110(4)
C(3)	187(5)	342(8)	176(4)	143(5)	33(4)	50(5)
C(4)	150(4)	149(5)	357(8)	60(5)	-78(5)	-45(4)
C(5)	88(2)	97(3)	85(2)	-4(2)	15(2)	8(2)
C(6)	78(2)	81(2)	80(2)	-3(2)	20(2)	10(2)
C(7)	79(2)	82(2)	78(2)	-2(2)	24(2)	12(2)
C(8)	70(2)	79(2)	76(2)	8(1)	23(2)	12(2)
C(9)	81(2)	88(2)	92(2)	5(2)	20(2)	14(2)
C(10)	81(2)	106(3)	102(2)	12(2)	14(2)	11(2)
C(11)	76(2)	103(3)	89(2)	3(2)	9(2)	-6(2)
C(12)	69(2)	85(2)	73(2)	6(2)	16(2)	-2(2)
C(13)	86(2)	84(2)	76(2)	-7(2)	21(2)	-14(2)
C(14)	82(2)	79(2)	81(2)	-7(1)	21(2)	-1(2)
C(15)	93(2)	76(2)	83(2)	-5(2)	26(2)	-5(2)
C(16)	89(2)	71(2)	97(2)	2(2)	32(2)	6(2)
C(17)	124(3)	158(4)	131(3)	40(2)	64(2)	17(2)
C(18)	130(3)	82(3)	165(3)	11(2)	53(3)	8(2)
C(19)	105(3)	121(3)	136(3)	-15(2)	7(2)	14(2)

**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 1d.**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3160(3)	-4320(6)	4030(2)	155
H(3)	4010(2)	6060(5)	7001(14)	123
H(2A)	651	1354	3558	332
H(2B)	1592	1756	3955	332
H(2C)	969	215	4258	332
H(3A)	1816	-1339	2553	352
H(3B)	2168	737	2951	352
H(3C)	1191	592	2605	352
H(4A)	250	-2057	3056	351
H(4B)	613	-3322	3726	351
H(4C)	939	-3871	3047	351
H(6)	2610	117	4594	94
H(9)	5056	-3378	5465	104
H(10)	5911	-1702	6371	116
H(11)	5436	1476	6787	108
H(14)	2744	3448	5817	95
H(17A)	1363	4538	6961	199
H(17B)	790	6606	6828	199
H(17C)	1696	6710	7308	199
H(18A)	2062	9766	6564	184
H(18B)	1163	9496	6084	184
H(18C)	2018	9387	5781	184
H(19A)	1591	5804	5276	184
H(19B)	727	6028	5561	184
H(19C)	1308	3988	5733	184

## 7.2 Kristallstrukturanalyse von 1e

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1e.

Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>		
Molmasse	371.38		
Temperatur	193(2) K		
Strahlung	MoK $\alpha$		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c		
Zelldimensionen	$a = 7.1685(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 15.4883(11)$ Å		$\beta = 91.205(6)^\circ$
	$c = 16.4048(9)$ Å		$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1820.99(19) Å <sup>3</sup>		
Formeleinheiten pro Zelle Z	4		
Berechnete Dichte	1.355 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	0.093 mm <sup>-1</sup>		
Kristallgröße	0.41 x 0.28 x 0.26 mm		
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.63 bis 26.73°		
Anzahl der gemessenen Reflexe	19322		
Unabhängige Reflexe	3765 (Rint = 0.0367)		
Absorptionskorrektur	None		
Max. und min. Transmission	0.9762 und 0.9628		
Diffraktometer	Stoe IPDS		
Strukturlösung	Direkte Methoden		
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)		
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>		
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)		
Daten / Restraints / Parameter	3765 / 0 / 321		
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0881		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0916		
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0533P)^2 + 0.0683P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
GooF (alle Daten)	1.048		
Größtes Maximum und Minimum	0.129 und -0.127 eÅ <sup>-3</sup>		

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde bzw. des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter



Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 1e.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
O(1)	4282(1)	4283(1)	-2149(1)	50(1)
O(2)	5024(1)	2804(1)	-1641(1)	48(1)
O(3)	353(1)	7218(1)	578(1)	51(1)
O(4)	9(1)	6751(1)	2022(1)	50(1)
N(1)	2409(1)	5535(1)	-553(1)	38(1)
C(1)	3023(2)	5364(1)	-1300(1)	40(1)
C(2)	2955(2)	5965(1)	-1932(1)	50(1)
C(3)	2197(2)	6768(1)	-1783(1)	55(1)
C(4)	1535(2)	6948(1)	-1019(1)	50(1)
C(5)	1686(2)	6314(1)	-418(1)	40(1)
C(6)	1055(2)	6483(1)	430(1)	41(1)
C(7)	1257(2)	5840(1)	1035(1)	39(1)
C(8)	721(1)	5999(1)	1822(1)	39(1)
C(9)	856(2)	5358(1)	2485(1)	40(1)
C(10)	-102(2)	5507(1)	3200(1)	52(1)
C(11)	-53(2)	4906(1)	3821(1)	64(1)
C(12)	971(2)	4158(1)	3749(1)	63(1)
C(13)	1946(2)	4008(1)	3047(1)	58(1)
C(14)	1882(2)	4600(1)	2415(1)	47(1)
C(15)	3753(2)	4476(1)	-1435(1)	39(1)
C(16)	3840(2)	3877(1)	-789(1)	38(1)
C(17)	4474(1)	3050(1)	-918(1)	38(1)
C(18)	4638(1)	2394(1)	-268(1)	38(1)
C(19)	3772(2)	2507(1)	479(1)	42(1)
C(20)	3993(2)	1895(1)	1090(1)	49(1)
C(21)	5052(2)	1167(1)	964(1)	54(1)
C(22)	5898(2)	1046(1)	224(1)	55(1)
C(23)	5694(2)	1653(1)	-391(1)	47(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1e.

O(1)–C(15)	1.2742 (12)	C(9)–C(10)	1.3916 (16)
O(2)–C(17)	1.3146 (12)	C(9)–C(14)	1.3920 (16)
O(3)–C(6)	1.2700 (13)	C(10)–C(11)	1.3799 (19)
O(4)–C(8)	1.3160 (13)	C(11)–C(12)	1.377 (2)
N(1)–C(5)	1.3332 (14)	C(12)–C(13)	1.379 (2)
N(1)–C(1)	1.3375 (13)	C(13)–C(14)	1.3836 (17)
C(1)–C(2)	1.3936 (14)	C(15)–C(16)	1.4085 (14)
C(1)–C(15)	1.4892 (16)	C(16)–C(17)	1.3773 (15)
C(2)–C(3)	1.3808 (19)	C(17)–C(18)	1.4753 (14)
C(3)–C(4)	1.3781 (18)	C(18)–C(23)	1.3918 (16)
C(4)–C(5)	1.3940 (15)	C(18)–C(19)	1.3965 (14)
C(5)–C(6)	1.4956 (15)	C(19)–C(20)	1.3856 (15)
C(6)–C(7)	1.4103 (15)	C(20)–C(21)	1.3766 (18)
C(7)–C(8)	1.3769 (15)	C(21)–C(22)	1.3813 (18)
C(8)–C(9)	1.4738 (15)	C(22)–C(23)	1.3843 (17)
C(5)–N(1)–C(1)	117.94 (9)		
N(1)–C(1)–C(2)	122.82 (11)		
N(1)–C(1)–C(15)	116.25 (8)		
C(2)–C(1)–C(15)	120.92 (10)		
C(3)–C(2)–C(1)	118.51 (11)		
C(4)–C(3)–C(2)	119.23 (10)		
C(3)–C(4)–C(5)	118.48 (11)		
N(1)–C(5)–C(4)	123.00 (10)		
N(1)–C(5)–C(6)	116.09 (8)		
C(4)–C(5)–C(6)	120.91 (10)		
O(3)–C(6)–C(7)	122.23 (10)		
O(3)–C(6)–C(5)	117.64 (9)		
C(7)–C(6)–C(5)	120.13 (9)		
C(8)–C(7)–C(6)	120.47 (10)		
O(4)–C(8)–C(7)	120.57 (10)		
O(4)–C(8)–C(9)	115.58 (9)		
C(7)–C(8)–C(9)	123.83 (9)		
C(10)–C(9)–C(14)	118.69 (10)		
C(10)–C(9)–C(8)	119.01 (10)		
C(14)–C(9)–C(8)	122.29 (10)		
C(11)–C(10)–C(9)	120.34 (13)		
C(12)–C(11)–C(10)	120.64 (12)		
C(11)–C(12)–C(13)	119.58 (12)		
C(12)–C(13)–C(14)	120.29 (13)		
C(13)–C(14)–C(9)	120.45 (11)		
O(1)–C(15)–C(16)	121.83 (10)		
O(1)–C(15)–C(1)	117.72 (9)		
C(16)–C(15)–C(1)	120.44 (9)		
C(17)–C(16)–C(15)	120.45 (9)		
O(2)–C(17)–C(16)	120.92 (9)		
O(2)–C(17)–C(18)	115.61 (9)		
C(16)–C(17)–C(18)	123.45 (8)		
C(23)–C(18)–C(19)	118.93 (9)		
C(23)–C(18)–C(17)	119.87 (9)		
C(19)–C(18)–C(17)	121.19 (10)		
C(20)–C(19)–C(18)	120.14 (11)		
C(21)–C(20)–C(19)	120.49 (10)		
C(20)–C(21)–C(22)	119.73 (11)		
C(21)–C(22)–C(23)	120.45 (12)		
C(22)–C(23)–C(18)	120.24 (10)		

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 1e.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	62(1)	56(1)	32(1)	2(1)	4(1)	-7(1)
O(2)	62(1)	49(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	-3(1)
O(3)	53(1)	34(1)	67(1)	3(1)	0(1)	4(1)
O(4)	53(1)	37(1)	59(1)	-8(1)	3(1)	5(1)
N(1)	35(1)	39(1)	41(1)	3(1)	-5(1)	-6(1)
C(1)	37(1)	45(1)	37(1)	5(1)	-6(1)	-10(1)
C(2)	53(1)	54(1)	41(1)	11(1)	-8(1)	-12(1)
C(3)	62(1)	50(1)	51(1)	17(1)	-14(1)	-10(1)
C(4)	48(1)	41(1)	59(1)	9(1)	-11(1)	-5(1)
C(5)	34(1)	38(1)	49(1)	5(1)	-7(1)	-7(1)
C(6)	32(1)	35(1)	55(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
C(7)	35(1)	33(1)	48(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(8)	30(1)	35(1)	52(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	32(1)	41(1)	47(1)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
C(10)	46(1)	62(1)	49(1)	-5(1)	2(1)	1(1)
C(11)	61(1)	82(1)	47(1)	2(1)	6(1)	-9(1)
C(12)	69(1)	65(1)	56(1)	15(1)	-7(1)	-18(1)
C(13)	65(1)	46(1)	64(1)	10(1)	-4(1)	-2(1)
C(14)	48(1)	41(1)	53(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(15)	36(1)	48(1)	34(1)	1(1)	-2(1)	-10(1)
C(16)	37(1)	45(1)	31(1)	1(1)	0(1)	-4(1)
C(17)	34(1)	47(1)	32(1)	-2(1)	0(1)	-8(1)
C(18)	35(1)	42(1)	36(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)
C(19)	41(1)	47(1)	39(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(20)	51(1)	55(1)	42(1)	7(1)	4(1)	-5(1)
C(21)	62(1)	51(1)	49(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)
C(22)	60(1)	46(1)	59(1)	4(1)	2(1)	6(1)
C(23)	49(1)	47(1)	44(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)

**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 1e.**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4830(3)	3405(13)	-1987(11)	98(6)
H(4)	20(3)	7117(12)	1427(12)	99(6)
H(2A)	3415(19)	5790(9)	-2473(9)	57(4)
H(3)	2100(2)	7199(10)	-2224(9)	65(4)
H(4A)	990(2)	7499(10)	-880(8)	58(4)
H(7)	1759(17)	5287(8)	882(7)	44(3)
H(10)	-830(2)	6020(10)	3244(9)	69(4)
H(11)	-800(2)	5025(10)	4311(10)	79(5)
H(12)	980(2)	3722(11)	4198(10)	77(4)
H(13)	2710(2)	3468(10)	2979(9)	72(4)
H(14)	2600(2)	4489(9)	1918(8)	55(3)
H(16)	3478(17)	4078(7)	-262(7)	43(3)
H(19)	3008(18)	3029(8)	567(7)	46(3)
H(20)	3360(2)	1997(9)	1627(9)	62(4)
H(21)	5220(2)	729(9)	1391(8)	62(4)
H(22)	6640(2)	515(11)	124(9)	71(4)
H(23)	6340(2)	1581(8)	-910(8)	54(3)

## 7.3 Kristallstrukturanalyse von 5a

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5a.

Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	565.63	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ - Rotation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 9.5267(8)$ Å	$\alpha = 105.179(10)^\circ$
	$b = 10.8174(9)$ Å	$\beta = 97.332(10)^\circ$
	$c = 15.0455(13)$ Å	$\gamma = 98.290(10)^\circ$
Zellvolumen	1458.4(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.288 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.088 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.45 x 0.38 x 0.27 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.67 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15595	
Unabhängige Reflexe	5706 (Rint = 0.0586)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9766 und 0.9614	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5706 / 24 / 457	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1399	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0700, wR2 = 0.1528	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0800P)^2 + 0.1417P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.070	
Größtes Maximum und Minimum	0.225 und -0.212 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Butylgruppen sind fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 5a.  
 $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
O(1)	4673 (2)	13404 (2)	7705 (1)	80 (1)
O(2)	2516 (2)	12311 (2)	7503 (1)	79 (1)
O(3)	-5926 (2)	18753 (2)	7477 (1)	90 (1)
O(4)	-4937 (3)	20677 (2)	7469 (1)	115 (1)
N(1)	3622 (2)	12978 (2)	7997 (1)	58 (1)
N(2)	1288 (1)	13764 (1)	8920 (1)	49 (1)
N(3)	1415 (2)	14843 (1)	8616 (1)	49 (1)
N(4)	-1583 (1)	15824 (1)	7426 (1)	46 (1)
N(5)	-3743 (2)	17625 (2)	6285 (1)	52 (1)
N(6)	-5162 (2)	17187 (2)	5901 (1)	52 (1)
N(7)	-5593 (2)	19572 (2)	7078 (1)	75 (1)
C(1A)	-2966 (15)	10166 (11)	10175 (8)	141 (4)
C(2A)	-1943 (6)	10281 (5)	9531 (4)	62 (1)
C(3A)	-1745 (5)	11025 (4)	8590 (3)	66 (1)
C(4A)	-423 (6)	12007 (5)	9201 (4)	61 (1)
C(1B)	-2822 (12)	10144 (7)	9803 (5)	106 (3)
C(2B)	-2148 (5)	9875 (4)	8959 (4)	74 (1)
C(3B)	-1531 (5)	11594 (3)	9368 (4)	74 (1)
C(4B)	-496 (6)	11678 (4)	8733 (4)	69 (1)
C(5)	-75 (2)	13076 (2)	8716 (2)	64 (1)
C(6)	-879 (2)	13748 (2)	8260 (2)	61 (1)
C(7)	80 (2)	14828 (2)	8210 (1)	48 (1)
C(8)	-214 (2)	15896 (2)	7818 (1)	50 (1)
C(9)	873 (2)	16932 (2)	7876 (2)	70 (1)
C(10)	541 (2)	17942 (2)	7544 (2)	85 (1)
C(11)	-861 (2)	17891 (2)	7153 (2)	71 (1)
C(12)	-1887 (2)	16809 (2)	7094 (1)	49 (1)
C(13)	-3388 (2)	16688 (2)	6646 (1)	46 (1)
C(14)	-4571 (2)	15682 (2)	6509 (1)	48 (1)
C(15)	-5701 (2)	16033 (2)	6031 (1)	50 (1)
C(16A)	-7267 (7)	15529 (7)	5684 (5)	40 (1)
C(17A)	-7624 (6)	14224 (6)	5818 (3)	45 (1)
C(18A)	-9346 (5)	13658 (6)	5923 (4)	56 (1)
C(19A)	-9654 (6)	12824 (7)	4912 (4)	74 (2)
C(16B)	-7233 (7)	15294 (8)	5712 (5)	75 (2)
C(17B)	-7752 (5)	14321 (5)	6202 (4)	70 (1)
C(18B)	-9240 (4)	13662 (4)	5474 (3)	63 (1)
C(19B)	-9595 (5)	12286 (4)	5453 (4)	87 (1)
C(20)	-5901 (2)	18023 (2)	5511 (1)	56 (1)
C(21)	-6042 (2)	19228 (2)	6058 (1)	63 (1)
C(22)	-6601 (3)	20117 (3)	5684 (2)	79 (1)
C(23)	-7079 (3)	19784 (3)	4731 (2)	86 (1)
C(24)	-6994 (3)	18574 (3)	4180 (1)	88 (1)
C(25)	-6409 (3)	17692 (2)	4555 (1)	74 (1)
C(26)	2542 (2)	13534 (1)	9427 (1)	44 (1)
C(27)	3721 (2)	13249 (1)	9011 (1)	43 (1)
C(28)	4990 (2)	13174 (2)	9521 (1)	53 (1)
C(29)	5073 (2)	13338 (2)	10467 (1)	60 (1)
C(30)	3901 (2)	13578 (2)	10889 (1)	63 (1)
C(31)	2653 (2)	13703 (2)	10376 (1)	56 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für 5a.

O(1)-N(1)	1.222 (2)	N(2)-C(5)	1.354 (2)
O(2)-N(1)	1.218 (2)	N(2)-N(3)	1.3566 (19)
O(3)-N(7)	1.222 (3)	N(2)-C(26)	1.423 (2)
O(4)-N(7)	1.220 (3)	N(3)-C(7)	1.335 (2)
N(1)-C(27)	1.464 (2)	N(4)-C(12)	1.342 (2)

N(4)–C(8)	1.343(2)	C(13)–C(14)	1.403(2)
N(5)–C(13)	1.333(2)	C(14)–C(15)	1.372(2)
N(5)–N(6)	1.363(2)	C(15)–C(16A)	1.488(6)
N(6)–C(15)	1.353(2)	C(15)–C(16B)	1.511(7)
N(6)–C(20)	1.419(2)	C(16A)–C(17A)	1.476(9)
N(7)–C(21)	1.470(2)	C(17A)–C(18A)	1.708(7)
C(1A)–C(2A)	1.474(9)	C(18A)–C(19A)	1.518(7)
C(2A)–C(3A)	1.820(7)	C(16B)–C(17B)	1.499(8)
C(3A)–C(4A)	1.539(6)	C(17B)–C(18B)	1.619(5)
C(4A)–C(5)	1.541(5)	C(18B)–C(19B)	1.470(6)
C(1B)–C(2B)	1.475(8)	C(20)–C(21)	1.383(3)
C(2B)–C(3B)	1.782(6)	C(20)–C(25)	1.390(2)
C(3B)–C(4B)	1.467(7)	C(21)–C(22)	1.370(3)
C(4B)–C(5)	1.516(5)	C(22)–C(23)	1.382(3)
C(5)–C(6)	1.368(3)	C(23)–C(24)	1.373(4)
C(6)–C(7)	1.401(2)	C(24)–C(25)	1.377(3)
C(7)–C(8)	1.472(2)	C(26)–C(31)	1.379(2)
C(8)–C(9)	1.389(3)	C(26)–C(27)	1.388(2)
C(9)–C(10)	1.374(3)	C(27)–C(28)	1.372(2)
C(10)–C(11)	1.377(3)	C(28)–C(29)	1.378(3)
C(11)–C(12)	1.388(3)	C(29)–C(30)	1.377(3)
C(12)–C(13)	1.472(2)	C(30)–C(31)	1.376(3)
O(2)–N(1)–O(1)	124.57(17)	N(6)–C(15)–C(16B)	126.7(3)
O(2)–N(1)–C(27)	117.74(16)	C(14)–C(15)–C(16B)	127.6(3)
O(1)–N(1)–C(27)	117.66(16)	C(16A)–C(15)–C(16B)	10.4(5)
C(5)–N(2)–N(3)	113.08(14)	C(17A)–C(16A)–C(15)	108.4(5)
C(5)–N(2)–C(26)	129.14(15)	C(16A)–C(17A)–C(18A)	119.2(5)
N(3)–N(2)–C(26)	117.73(13)	C(19A)–C(18A)–C(17A)	90.8(4)
C(7)–N(3)–N(2)	104.09(13)	C(17B)–C(16B)–C(15)	117.9(5)
C(12)–N(4)–C(8)	117.66(14)	C(16B)–C(17B)–C(18B)	96.6(4)
C(13)–N(5)–N(6)	103.79(14)	C(19B)–C(18B)–C(17B)	108.4(4)
C(15)–N(6)–N(5)	113.17(15)	C(21)–C(20)–C(25)	118.17(19)
C(15)–N(6)–C(20)	128.71(16)	C(21)–C(20)–N(6)	120.94(15)
N(5)–N(6)–C(20)	117.81(16)	C(25)–C(20)–N(6)	120.72(17)
O(4)–N(7)–O(3)	124.56(19)	C(22)–C(21)–C(20)	122.25(17)
O(4)–N(7)–C(21)	117.0(2)	C(22)–C(21)–N(7)	118.44(18)
O(3)–N(7)–C(21)	118.4(2)	C(20)–C(21)–N(7)	119.30(18)
C(1A)–C(2A)–C(3A)	137.8(7)	C(21)–C(22)–C(23)	119.0(2)
C(4A)–C(3A)–C(2A)	90.4(3)	C(24)–C(23)–C(22)	119.6(2)
C(3A)–C(4A)–C(5)	107.6(3)	C(23)–C(24)–C(25)	121.3(2)
C(1B)–C(2B)–C(3B)	81.7(4)	C(24)–C(25)–C(20)	119.7(2)
C(4B)–C(3B)–C(2B)	97.3(3)	C(31)–C(26)–C(27)	118.31(16)
C(3B)–C(4B)–C(5)	110.2(4)	C(31)–C(26)–N(2)	119.63(15)
N(2)–C(5)–C(6)	105.64(16)	C(27)–C(26)–N(2)	121.83(14)
N(2)–C(5)–C(4B)	125.3(2)	C(28)–C(27)–C(26)	121.82(15)
C(6)–C(5)–C(4B)	126.8(3)	C(28)–C(27)–N(1)	117.91(15)
N(2)–C(5)–C(4A)	117.8(2)	C(26)–C(27)–N(1)	120.25(15)
C(6)–C(5)–C(4A)	134.7(3)	C(27)–C(28)–C(29)	118.81(17)
C(4B)–C(5)–C(4A)	26.1(2)	C(30)–C(29)–C(28)	120.32(18)
C(5)–C(6)–C(7)	106.10(16)	C(31)–C(30)–C(29)	120.24(17)
N(3)–C(7)–C(6)	111.09(15)	C(30)–C(31)–C(26)	120.42(18)
N(3)–C(7)–C(8)	119.68(14)		
C(6)–C(7)–C(8)	129.18(16)		
N(4)–C(8)–C(9)	122.42(16)		
N(4)–C(8)–C(7)	116.56(14)		
C(9)–C(8)–C(7)	121.00(16)		
C(10)–C(9)–C(8)	119.22(18)		
C(9)–C(10)–C(11)	119.00(19)		
C(10)–C(11)–C(12)	118.76(18)		
N(4)–C(12)–C(11)	122.91(16)		
N(4)–C(12)–C(13)	116.47(15)		
C(11)–C(12)–C(13)	120.62(16)		
N(5)–C(13)–C(14)	111.49(14)		
N(5)–C(13)–C(12)	118.98(15)		
C(14)–C(13)–C(12)	129.51(15)		
C(15)–C(14)–C(13)	105.83(16)		
N(6)–C(15)–C(14)	105.71(15)		
N(6)–C(15)–C(16A)	116.4(3)		
C(14)–C(15)–C(16A)	137.8(4)		

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 5a.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	109(1)	74(1)	72(1)	32(1)	34(1)	30(1)
O(2)	86(1)	86(1)	53(1)	2(1)	-16(1)	31(1)
O(3)	76(1)	150(2)	51(1)	32(1)	15(1)	37(1)
O(4)	167(2)	90(1)	67(1)	-9(1)	-31(1)	64(1)
N(1)	74(1)	53(1)	51(1)	18(1)	5(1)	31(1)
N(2)	40(1)	42(1)	68(1)	24(1)	-1(1)	13(1)
N(3)	41(1)	44(1)	65(1)	24(1)	-2(1)	12(1)
N(4)	37(1)	50(1)	57(1)	24(1)	3(1)	15(1)
N(5)	45(1)	67(1)	55(1)	29(1)	7(1)	26(1)
N(6)	46(1)	71(1)	48(1)	24(1)	4(1)	29(1)
N(7)	76(1)	103(1)	49(1)	10(1)	2(1)	57(1)
C(1A)	202(9)	64(4)	163(9)	22(5)	103(8)	-6(5)
C(2A)	62(3)	47(2)	76(3)	25(2)	6(2)	3(2)
C(3A)	61(3)	49(2)	84(3)	23(2)	-3(2)	6(2)
C(4A)	48(2)	47(3)	81(3)	32(2)	-20(2)	-9(2)
C(1B)	166(8)	47(3)	106(5)	20(3)	46(5)	7(4)
C(2B)	74(3)	53(2)	96(3)	29(2)	3(3)	9(2)
C(3B)	80(3)	38(2)	108(3)	21(2)	31(2)	9(2)
C(4B)	59(2)	41(2)	103(4)	23(2)	-12(3)	12(2)
C(5)	42(1)	50(1)	106(1)	36(1)	2(1)	10(1)
C(6)	39(1)	49(1)	95(1)	29(1)	-4(1)	10(1)
C(7)	37(1)	44(1)	63(1)	20(1)	-1(1)	12(1)
C(8)	38(1)	51(1)	67(1)	27(1)	2(1)	15(1)
C(9)	38(1)	66(1)	114(2)	49(1)	-8(1)	8(1)
C(10)	45(1)	74(1)	152(2)	71(1)	-3(1)	6(1)
C(11)	49(1)	69(1)	116(2)	61(1)	5(1)	18(1)
C(12)	41(1)	57(1)	61(1)	29(1)	7(1)	19(1)
C(13)	42(1)	57(1)	46(1)	24(1)	7(1)	22(1)
C(14)	44(1)	58(1)	46(1)	20(1)	4(1)	18(1)
C(15)	47(1)	65(1)	41(1)	17(1)	3(1)	21(1)
C(16A)	32(2)	51(3)	38(2)	8(2)	0(2)	23(2)
C(17A)	40(2)	59(3)	41(2)	19(2)	2(2)	20(2)
C(18A)	44(2)	75(3)	42(2)	13(2)	1(2)	-2(2)
C(19A)	56(3)	75(4)	72(3)	-5(3)	3(3)	6(3)
C(16B)	62(3)	93(5)	67(3)	28(3)	-16(2)	23(3)
C(17B)	43(2)	84(3)	81(3)	28(3)	2(2)	2(2)
C(18B)	44(2)	77(2)	62(2)	11(2)	-4(2)	15(2)
C(19B)	60(2)	83(3)	110(3)	26(3)	-13(2)	13(2)
C(20)	55(1)	74(1)	46(1)	22(1)	2(1)	35(1)
C(21)	60(1)	87(1)	46(1)	15(1)	-1(1)	43(1)
C(22)	86(1)	88(2)	67(1)	16(1)	-5(1)	58(1)
C(23)	98(2)	99(2)	71(1)	32(1)	-10(1)	57(2)
C(24)	111(2)	110(2)	51(1)	26(1)	-9(1)	59(2)
C(25)	93(2)	88(1)	46(1)	17(1)	-2(1)	50(1)
C(26)	43(1)	35(1)	53(1)	16(1)	-3(1)	12(1)
C(27)	48(1)	36(1)	47(1)	14(1)	-2(1)	15(1)
C(28)	45(1)	48(1)	67(1)	21(1)	-2(1)	17(1)
C(29)	57(1)	53(1)	66(1)	23(1)	-22(1)	8(1)
C(30)	79(1)	56(1)	47(1)	17(1)	-8(1)	5(1)
C(31)	63(1)	51(1)	56(1)	19(1)	9(1)	15(1)



**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 5a.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A1)	-3675	10724	10113	212
H(1A2)	-2442	10441	10820	212
H(1A3)	-3461	9258	10022	212
H(2A1)	-1891	9360	9235	74
H(2A2)	-1013	10645	9963	74
H(3A1)	-1522	10432	8024	79
H(3A2)	-2567	11436	8425	79
H(4A1)	408	11564	9269	73
H(4A2)	-634	12394	9832	73
H(1B1)	-2155	10799	10316	159
H(1B2)	-3051	9339	9981	159
H(1B3)	-3710	10472	9671	159
H(2B1)	-2831	9565	8359	89
H(2B2)	-1383	9347	8974	89
H(3B1)	-2312	12084	9273	89
H(3B2)	-1061	11885	10032	89
H(4B1)	-930	11121	8095	83
H(4B2)	373	11357	8944	83
H(6)	-1884	13526	8025	73
H(9)	1836	16943	8143	84
H(10)	1268	18665	7584	102
H(11)	-1122	18583	6928	85
H(14)	-4587	14915	6706	57
H(16A)	-7834	16125	6034	48
H(16B)	-7502	15474	5013	48
H(17A)	-6980	14216	6387	55
H(17B)	-7376	13589	5284	55
H(18A)	-9400	13144	6378	67
H(18B)	-9936	14345	6051	67
H(19A)	-9734	13384	4498	112
H(19B)	-10560	12203	4799	112
H(19C)	-8867	12347	4787	112
H(16C)	-7878	15941	5772	90
H(16D)	-7348	14831	5038	90
H(17C)	-7918	14741	6838	84
H(17D)	-7097	13695	6228	84
H(18C)	-10024	14120	5675	76
H(18D)	-9126	13729	4842	76
H(19D)	-8962	11791	5099	130
H(19E)	-10600	11933	5153	130
H(19F)	-9460	12216	6094	130
H(22)	-6658	20948	6074	95
H(23)	-7465	20389	4458	103
H(24)	-7346	18342	3527	106
H(25)	-6352	16862	4163	89
H(28)	5798	13012	9228	63
H(29)	5943	13284	10830	73
H(30)	3954	13659	11537	76
H(31)	1863	13906	10677	67

## 7.4 Kristallstrukturanalyse von 9a

Table 1.

Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 9a.

Empirical formula	$C_{12.5}H_{10.5}N_{2.5}$	
Formula weight	195.73	
Crystal colour and habit	colourless prism	
Crystal size (mm)	0.28 x 0.27 x 0.25	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.5418	
crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn (no.60)	
Unit cell dimensions	$a = 6.645(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.168(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.124(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	1946.6(17)	
Z	8	
Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.336	
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.082	
$\theta$ -range (°)	2.24/23.61	
Reflections collected	4824	
Independent reflections	1423 ( $R_{int} = 0.0170$ )	
Data/restraints/parameters	1423/0/180	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0323$ , $wR_2 = 0.0899$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0350$ , $wR_2 = 0.0919$	
Goof	1.096	
Extinction coefficient	0.033(5)	
$\Delta\rho_{\max/\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.183/-0.158	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Comments:

No absorption correction has been tried because of the small value of  $\mu$  of this compound.

All hydrogen atom positions were found in the difference map calculated from the model containing all non-hydrogen atoms. The hydrogen positions were refined with individual isotropic displacement parameters.

Table 2.

Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] for 9a.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1470(2)	205(1)	7119(1)	21(1)
C(2)	1524(2)	-561(1)	7115(1)	29(1)
C(3)	0	-946(1)	7500	32(1)
C(4)	3068(2)	630(1)	6704(1)	21(1)
C(5)	3399(2)	1393(1)	6687(1)	22(1)
C(6)	5177(2)	1489(1)	6261(1)	22(1)
C(7)	6370(2)	2162(1)	6115(1)	23(1)
C(8)	5539(2)	2764(1)	5706(1)	28(1)
C(9)	6640(2)	3405(1)	5609(1)	32(1)
C(10)	8569(2)	3461(1)	5927(1)	30(1)
C(11)	9410(2)	2865(1)	6328(1)	28(1)
C(12)	8336(2)	2217(1)	6418(1)	26(1)
C(13)	7514(2)	597(1)	5533(1)	34(1)
N(1)	0	589(1)	7500	21(1)
N(2)	4520(2)	272(1)	6294(1)	26(1)
N(3)	5791(2)	804(1)	6036(1)	26(1)

Table 3.  
Bond lengths [Å] and angles [°] for 9a.

---

C(1)-N(1)	1.3483 (15)
C(1)-C(2)	1.392 (2)
C(1)-C(4)	1.4733 (19)
C(2)-C(3)	1.3789 (18)
C(2)-H(2)	0.958 (16)
C(3)-C(2)#1	1.3789 (18)
C(3)-H(3)	0.98 (2)
C(4)-N(2)	1.3386 (17)
C(4)-C(5)	1.4034 (19)
C(5)-C(6)	1.378 (2)
C(5)-H(5)	0.943 (15)
C(6)-N(3)	1.3606 (17)
C(6)-C(7)	1.4762 (18)
C(7)-C(8)	1.3911 (19)
C(7)-C(12)	1.398 (2)
C(8)-C(9)	1.385 (2)
C(8)-H(8)	0.987 (16)
C(9)-C(10)	1.384 (2)
C(9)-H(9)	0.992 (17)
C(10)-C(11)	1.380 (2)
C(10)-H(10)	0.968 (17)
C(11)-C(12)	1.384 (2)
C(11)-H(11)	1.007 (16)
C(12)-H(12)	1.003 (15)
C(13)-N(3)	1.4517 (19)
C(13)-H(13A)	0.99 (2)
C(13)-H(13B)	0.90 (2)
C(13)-H(13C)	0.98 (3)
N(1)-C(1)#1	1.3483 (16)
N(2)-N(3)	1.3482 (16)
N(1)-C(1)-C(2)	122.53 (12)
N(1)-C(1)-C(4)	117.26 (12)
C(2)-C(1)-C(4)	120.20 (12)
C(3)-C(2)-C(1)	119.08 (13)
C(3)-C(2)-H(2)	122.9 (9)
C(1)-C(2)-H(2)	118.0 (9)
C(2)-C(3)-C(2)#1	119.03 (18)
C(2)-C(3)-H(3)	120.49 (9)
C(2)#1-C(3)-H(3)	120.49 (9)
N(2)-C(4)-C(5)	110.91 (11)
N(2)-C(4)-C(1)	119.30 (12)
C(5)-C(4)-C(1)	129.74 (11)
C(6)-C(5)-C(4)	105.64 (11)
C(6)-C(5)-H(5)	126.9 (9)
C(4)-C(5)-H(5)	127.2 (9)
N(3)-C(6)-C(5)	105.91 (11)
N(3)-C(6)-C(7)	123.69 (12)
C(5)-C(6)-C(7)	130.20 (12)
C(8)-C(7)-C(12)	118.76 (12)
C(8)-C(7)-C(6)	120.88 (12)
C(12)-C(7)-C(6)	120.30 (12)
C(9)-C(8)-C(7)	120.30 (13)
C(9)-C(8)-H(8)	120.5 (8)
C(7)-C(8)-H(8)	119.2 (8)
C(10)-C(9)-C(8)	120.62 (13)
C(10)-C(9)-H(9)	118.8 (10)
C(8)-C(9)-H(9)	120.6 (10)
C(11)-C(10)-C(9)	119.42 (13)

C(11)-C(10)-H(10)	119.8(10)
C(9)-C(10)-H(10)	120.7(9)
C(10)-C(11)-C(12)	120.53(13)
C(10)-C(11)-H(11)	120.7(8)
C(12)-C(11)-H(11)	118.8(8)
C(11)-C(12)-C(7)	120.35(13)
C(11)-C(12)-H(12)	122.0(9)
C(7)-C(12)-H(12)	117.6(9)
N(3)-C(13)-H(13A)	110.6(12)
N(3)-C(13)-H(13B)	110.9(14)
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.7(17)
N(3)-C(13)-H(13C)	111.7(14)
H(13A)-C(13)-H(13C)	105.1(17)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.6(19)
C(1)-N(1)-C(1)#1	117.74(16)
C(4)-N(2)-N(3)	104.87(11)
N(2)-N(3)-C(6)	112.64(11)
N(2)-N(3)-C(13)	118.80(11)
C(6)-N(3)-C(13)	128.46(11)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x, y, -z+3/2

Table 4.

**Anisotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] for 9a.**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	20(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	28(1)	25(1)	33(1)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(3)	38(1)	19(1)	39(1)	0	8(1)	0
C(4)	20(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(5)	20(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
C(6)	23(1)	23(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	24(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(8)	26(1)	28(1)	29(1)	0(1)	-5(1)	1(1)
C(9)	34(1)	25(1)	37(1)	5(1)	-6(1)	1(1)
C(10)	31(1)	25(1)	33(1)	0(1)	1(1)	-5(1)
C(11)	23(1)	30(1)	31(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(12)	25(1)	27(1)	26(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C(13)	29(1)	35(1)	39(1)	-7(1)	13(1)	-1(1)
N(1)	19(1)	22(1)	22(1)	0	-1(1)	0
N(2)	24(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
N(3)	23(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)

Table 5.  
Hydrogen coordinates [ $\times 10^4$ ] and isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] for 9a.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2650(20)	-796(8)	6856(9)	33(4)
H(3)	0	-1485(12)	7500	32(5)
H(5)	2630(20)	1760(8)	6954(8)	26(3)
H(8)	4170(20)	2724(8)	5474(9)	32(4)
H(9)	6060(20)	3835(9)	5316(10)	41(4)
H(10)	9310(20)	3917(9)	5884(10)	40(4)
H(11)	10820(20)	2892(8)	6558(9)	34(4)
H(12)	8920(20)	1776(8)	6705(9)	33(4)
H(13A)	7080(30)	303(10)	5049(14)	66(6)
H(13B)	8410(40)	331(11)	5832(14)	75(7)
H(13C)	8190(40)	1030(14)	5297(15)	96(8)

## 7.5 Kristallstrukturanalyse von 38c

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 38c.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Ru	
Molmasse	617.67	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 10.5744(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.9252(3)$ Å	$\beta = 105.311(2)^\circ$
	$c = 12.8865(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2618.78(8) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.567 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.646 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.26 x 0.06 x 0.06 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.03 bis 30.51°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22328	
Unabhängige Reflexe	7921 (Rint = 0.0398)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.97081 und 0.88456	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	7921 / 0 / 360	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0537	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.0601	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0265P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.985	
Größtes Maximum und Minimum	0.366 und -0.545 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter



Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 38c.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Ru(1)	7410(1)	1063(1)	3854(1)	12(1)
O(1)	6218(1)	1626(1)	4596(1)	17(1)
O(2)	5229(2)	2626(1)	4498(1)	30(1)
O(3)	8547(1)	855(1)	2765(1)	18(1)
O(4)	9405(1)	1366(1)	1563(1)	28(1)
N(1)	4805(1)	699(1)	2013(1)	16(1)
N(2)	5757(1)	595(1)	2940(1)	15(1)
N(3)	7384(1)	212(1)	4661(1)	14(1)
N(4)	9082(1)	1146(1)	5131(1)	14(1)
N(5)	10050(1)	1592(1)	5555(1)	15(1)
N(6)	7334(1)	1922(1)	3099(1)	13(1)
C(1)	1941(2)	843(1)	654(2)	30(1)
C(2)	3112(2)	-98(1)	-44(2)	31(1)
C(3)	1710(2)	-336(1)	1171(2)	36(1)
C(4)	2668(2)	173(1)	915(2)	22(1)
C(5)	3844(2)	224(1)	1882(1)	17(1)
C(6)	4210(2)	-194(1)	2756(1)	19(1)
C(7)	5398(2)	41(1)	3389(1)	16(1)
C(8)	4992(2)	1243(1)	1311(2)	22(1)
C(9)	6321(2)	-195(1)	4370(1)	15(1)
C(10)	6223(2)	-764(1)	4957(2)	19(1)
C(11)	7259(2)	-922(1)	5838(2)	21(1)
C(12)	8343(2)	-509(1)	6137(2)	19(1)
C(13)	8370(2)	66(1)	5544(1)	15(1)
C(14)	9343(2)	601(1)	5779(1)	15(1)
C(15)	10483(2)	701(1)	6594(1)	17(1)
C(16)	10923(2)	1335(1)	6447(1)	15(1)
C(17)	10078(2)	2221(1)	5000(2)	21(1)
C(18)	12034(2)	1725(1)	7181(1)	18(1)
C(19)	11467(2)	2211(1)	7862(2)	30(1)
C(20)	12914(2)	1225(1)	7942(2)	27(1)
C(21)	12892(2)	2117(1)	6603(2)	28(1)
C(22)	5945(2)	2225(1)	4213(1)	19(1)
C(23)	6601(2)	2418(1)	3345(1)	15(1)
C(24)	6495(2)	3022(1)	2803(1)	20(1)
C(25)	7146(2)	3099(1)	2010(2)	22(1)
C(26)	7890(2)	2578(1)	1767(1)	19(1)
C(27)	7972(2)	1988(1)	2336(1)	15(1)
C(28)	8715(2)	1360(1)	2189(1)	17(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 38c.

Ru(1)–N(6)	1.9614 (14)	C(2)–C(4)	1.531 (3)
Ru(1)–N(3)	1.9931 (14)	C(3)–C(4)	1.529 (3)
Ru(1)–N(2)	2.0550 (14)	C(4)–C(5)	1.513 (2)
Ru(1)–N(4)	2.0788 (14)	C(5)–C(6)	1.373 (3)
Ru(1)–O(1)	2.0971 (12)	C(6)–C(7)	1.387 (2)
Ru(1)–O(3)	2.1169 (12)	C(7)–C(9)	1.457 (2)
O(1)–C(22)	1.294 (2)	C(9)–C(10)	1.381 (2)
O(2)–C(22)	1.222 (2)	C(10)–C(11)	1.389 (3)
O(3)–C(28)	1.290 (2)	C(11)–C(12)	1.381 (3)
O(4)–C(28)	1.222 (2)	C(12)–C(13)	1.381 (2)
N(1)–N(2)	1.3598 (19)	C(13)–C(14)	1.457 (2)
N(1)–C(5)	1.367 (2)	C(14)–C(15)	1.389 (2)
N(1)–C(8)	1.457 (2)	C(15)–C(16)	1.375 (2)
N(2)–C(7)	1.346 (2)	C(16)–C(18)	1.514 (2)
N(3)–C(13)	1.356 (2)	C(18)–C(20)	1.529 (3)
N(3)–C(9)	1.355 (2)	C(18)–C(19)	1.531 (3)
N(4)–C(14)	1.354 (2)	C(18)–C(21)	1.532 (3)
N(4)–N(5)	1.3573 (19)	C(22)–C(23)	1.514 (2)
N(5)–C(16)	1.370 (2)	C(23)–C(24)	1.381 (2)
N(5)–C(17)	1.447 (2)	C(24)–C(25)	1.384 (3)
N(6)–C(27)	1.337 (2)	C(25)–C(26)	1.387 (3)
N(6)–C(23)	1.343 (2)	C(26)–C(27)	1.376 (2)
C(1)–C(4)	1.533 (3)	C(27)–C(28)	1.517 (2)
N(6)–Ru(1)–N(3)	176.00 (6)	C(6)–C(5)–C(4)	128.83 (16)
N(6)–Ru(1)–N(2)	101.18 (6)	C(5)–C(6)–C(7)	106.97 (16)
N(3)–Ru(1)–N(2)	77.67 (6)	N(2)–C(7)–C(6)	109.89 (15)
N(6)–Ru(1)–N(4)	103.77 (5)	N(2)–C(7)–C(9)	115.92 (15)
N(3)–Ru(1)–N(4)	77.37 (6)	C(6)–C(7)–C(9)	134.12 (17)
N(2)–Ru(1)–N(4)	155.03 (6)	N(3)–C(9)–C(10)	121.07 (16)
N(6)–Ru(1)–O(1)	78.93 (5)	N(3)–C(9)–C(7)	111.30 (15)
N(3)–Ru(1)–O(1)	97.19 (5)	C(10)–C(9)–C(7)	127.60 (16)
N(2)–Ru(1)–O(1)	88.95 (5)	C(9)–C(10)–C(11)	118.44 (16)
N(4)–Ru(1)–O(1)	94.85 (5)	C(12)–C(11)–C(10)	120.65 (17)
N(6)–Ru(1)–O(3)	78.33 (5)	C(11)–C(12)–C(13)	118.46 (16)
N(3)–Ru(1)–O(3)	105.53 (5)	N(3)–C(13)–C(12)	121.24 (16)
N(2)–Ru(1)–O(3)	94.39 (5)	N(3)–C(13)–C(14)	111.22 (15)
N(4)–Ru(1)–O(3)	91.56 (5)	C(12)–C(13)–C(14)	127.44 (16)
O(1)–Ru(1)–O(3)	157.23 (5)	N(4)–C(14)–C(15)	110.24 (15)
C(22)–O(1)–Ru(1)	114.86 (11)	N(4)–C(14)–C(13)	116.16 (15)
C(28)–O(3)–Ru(1)	114.65 (11)	C(15)–C(14)–C(13)	133.43 (16)
N(2)–N(1)–C(5)	110.91 (14)	C(16)–C(15)–C(14)	106.59 (15)
N(2)–N(1)–C(8)	117.96 (14)	N(5)–C(16)–C(15)	106.42 (15)
C(5)–N(1)–C(8)	131.00 (15)	N(5)–C(16)–C(18)	124.83 (16)
C(7)–N(2)–N(1)	105.97 (14)	C(15)–C(16)–C(18)	128.30 (16)
C(7)–N(2)–Ru(1)	114.78 (11)	C(16)–C(18)–C(20)	107.84 (15)
N(1)–N(2)–Ru(1)	139.00 (11)	C(16)–C(18)–C(19)	109.04 (15)
C(13)–N(3)–C(9)	120.06 (15)	C(20)–C(18)–C(19)	107.95 (16)
C(13)–N(3)–Ru(1)	120.44 (11)	C(16)–C(18)–C(21)	114.82 (15)
C(9)–N(3)–Ru(1)	119.29 (11)	C(20)–C(18)–C(21)	107.81 (16)
C(14)–N(4)–N(5)	105.54 (13)	C(19)–C(18)–C(21)	109.15 (17)
C(14)–N(4)–Ru(1)	114.60 (11)	O(2)–C(22)–O(1)	125.55 (17)
N(5)–N(4)–Ru(1)	139.86 (11)	O(2)–C(22)–C(23)	119.88 (17)
N(4)–N(5)–C(16)	111.21 (14)	O(1)–C(22)–C(23)	114.56 (15)
N(4)–N(5)–C(17)	118.68 (13)	N(6)–C(23)–C(24)	119.78 (16)
C(16)–N(5)–C(17)	129.96 (15)	N(6)–C(23)–C(22)	113.18 (15)
C(27)–N(6)–C(23)	122.39 (15)	C(24)–C(23)–C(22)	127.03 (16)
C(27)–N(6)–Ru(1)	119.21 (11)	C(23)–C(24)–C(25)	118.68 (17)
C(23)–N(6)–Ru(1)	118.37 (12)	C(24)–C(25)–C(26)	120.39 (17)
C(5)–C(4)–C(3)	108.29 (16)	C(27)–C(26)–C(25)	118.62 (17)
C(5)–C(4)–C(2)	109.09 (15)	N(6)–C(27)–C(26)	120.15 (16)
C(3)–C(4)–C(2)	107.62 (18)	N(6)–C(27)–C(28)	112.90 (15)
C(5)–C(4)–C(1)	112.17 (16)	C(26)–C(27)–C(28)	126.94 (16)
C(3)–C(4)–C(1)	107.65 (17)	O(4)–C(28)–O(3)	125.77 (17)
C(2)–C(4)–C(1)	111.85 (17)	O(4)–C(28)–C(27)	119.52 (16)
N(1)–C(5)–C(6)	106.26 (15)	O(3)–C(28)–C(27)	114.71 (15)
N(1)–C(5)–C(4)	124.84 (16)		

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 38c.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru (1)	11 (1)	11 (1)	13 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
O (1)	17 (1)	19 (1)	17 (1)	2 (1)	7 (1)	0 (1)
O (2)	33 (1)	31 (1)	32 (1)	5 (1)	19 (1)	15 (1)
O (3)	16 (1)	15 (1)	21 (1)	-1 (1)	5 (1)	3 (1)
O (4)	29 (1)	27 (1)	33 (1)	2 (1)	20 (1)	5 (1)
N (1)	14 (1)	17 (1)	16 (1)	0 (1)	0 (1)	-1 (1)
N (2)	13 (1)	15 (1)	15 (1)	-1 (1)	1 (1)	0 (1)
N (3)	14 (1)	11 (1)	17 (1)	0 (1)	3 (1)	-1 (1)
N (4)	13 (1)	13 (1)	16 (1)	0 (1)	2 (1)	-3 (1)
N (5)	13 (1)	15 (1)	16 (1)	0 (1)	2 (1)	-4 (1)
N (6)	11 (1)	13 (1)	13 (1)	-1 (1)	0 (1)	-1 (1)
C (1)	16 (1)	30 (1)	38 (1)	0 (1)	0 (1)	4 (1)
C (2)	33 (1)	30 (1)	24 (1)	-7 (1)	-4 (1)	2 (1)
C (3)	21 (1)	35 (1)	43 (1)	5 (1)	-8 (1)	-12 (1)
C (4)	15 (1)	23 (1)	23 (1)	-2 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C (5)	13 (1)	17 (1)	22 (1)	-4 (1)	4 (1)	0 (1)
C (6)	17 (1)	15 (1)	23 (1)	-3 (1)	3 (1)	-3 (1)
C (7)	15 (1)	13 (1)	20 (1)	-2 (1)	5 (1)	0 (1)
C (8)	20 (1)	23 (1)	20 (1)	3 (1)	1 (1)	-2 (1)
C (9)	14 (1)	13 (1)	19 (1)	-2 (1)	4 (1)	-1 (1)
C (10)	19 (1)	14 (1)	24 (1)	0 (1)	8 (1)	-3 (1)
C (11)	24 (1)	14 (1)	26 (1)	5 (1)	8 (1)	0 (1)
C (12)	19 (1)	16 (1)	20 (1)	5 (1)	3 (1)	3 (1)
C (13)	14 (1)	14 (1)	16 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)
C (14)	14 (1)	13 (1)	17 (1)	0 (1)	4 (1)	1 (1)
C (15)	16 (1)	16 (1)	16 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
C (16)	12 (1)	17 (1)	16 (1)	-1 (1)	3 (1)	1 (1)
C (17)	20 (1)	21 (1)	21 (1)	6 (1)	1 (1)	-5 (1)
C (18)	13 (1)	20 (1)	18 (1)	-4 (1)	0 (1)	-1 (1)
C (19)	24 (1)	34 (1)	30 (1)	-16 (1)	5 (1)	0 (1)
C (20)	21 (1)	28 (1)	24 (1)	-1 (1)	-6 (1)	-1 (1)
C (21)	19 (1)	33 (1)	30 (1)	-1 (1)	3 (1)	-9 (1)
C (22)	16 (1)	22 (1)	18 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
C (23)	12 (1)	16 (1)	16 (1)	-1 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (24)	20 (1)	17 (1)	21 (1)	1 (1)	5 (1)	5 (1)
C (25)	28 (1)	16 (1)	21 (1)	5 (1)	6 (1)	4 (1)
C (26)	21 (1)	19 (1)	17 (1)	3 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (27)	12 (1)	16 (1)	15 (1)	0 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (28)	14 (1)	19 (1)	18 (1)	-2 (1)	3 (1)	2 (1)

**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 38c.**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	1655	995	1279	44
H(1B)	1175	785	38	44
H(1C)	2530	1179	477	44
H(2A)	3718	222	-234	47
H(2B)	2346	-159	-659	47
H(2C)	3556	-529	149	47
H(3A)	2139	-775	1315	54
H(3B)	936	-372	557	54
H(3C)	1442	-187	1806	54
H(6)	3738	-574	2901	22
H(8A)	4690	1665	1552	33
H(8B)	4487	1148	571	33
H(8C)	5924	1279	1338	33
H(10)	5465	-1040	4762	22
H(11)	7220	-1318	6238	25
H(12)	9054	-618	6736	22
H(15)	10881	393	7146	20
H(17A)	10751	2201	4604	32
H(17B)	10281	2588	5525	32
H(17C)	9220	2301	4495	32
H(19A)	10940	2553	7395	45
H(19B)	12184	2427	8396	45
H(19C)	10913	1962	8230	45
H(20A)	12399	987	8357	40
H(20B)	13635	1467	8434	40
H(20C)	13271	901	7522	40
H(21A)	13172	1819	6101	42
H(21B)	13664	2292	7133	42
H(21C)	12388	2492	6204	42
H(24)	5985	3378	2973	23
H(25)	7082	3511	1628	26
H(26)	8334	2628	1220	23

## 7.6 Kristallstrukturanalyse von 35b

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 35b.

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	
Molmasse	840.54	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P121/n1	
Zelldimensionen	$a = 14.5855(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5859(10)$ Å	$\beta = 103.227(5)^\circ$
	$c = 16.3554(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3619.4(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.543 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.689 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.30 x 0.18 x 0.09 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.61 bis 33.77°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	63783	
Unabhängige Reflexe	12647 (Rint = 0.0535)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9406 und 0.8200	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	12647 / 0 / 500	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1085	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.1197	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0670P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.937	
Größtes Maximum und Minimum	0.943 und -0.669 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 35b.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	1906 (1)	2154 (1)	3288 (1)	18 (1)
N (1)	2787 (1)	3952 (1)	1511 (1)	27 (1)
N (2)	2590 (1)	2814 (1)	2427 (1)	20 (1)
N (3)	3184 (1)	1546 (1)	3424 (1)	19 (1)
N (4)	2072 (1)	1423 (1)	4444 (1)	21 (1)
N (5)	1696 (1)	972 (1)	5720 (1)	30 (1)
N (6)	1124 (1)	-151 (1)	1643 (1)	29 (1)
N (7)	1202 (1)	1134 (1)	2455 (1)	22 (1)
N (8)	513 (1)	2524 (1)	2981 (1)	22 (1)
N (9)	1902 (1)	3340 (1)	3946 (1)	21 (1)
N (10)	2628 (1)	4486 (1)	4816 (1)	30 (1)
C (1)	4009 (2)	3712 (2)	53 (2)	50 (1)
C (2)	4185 (2)	4097 (2)	932 (2)	39 (1)
C (3)	3631 (2)	3630 (1)	1465 (1)	27 (1)
C (4)	3975 (1)	2877 (1)	1884 (1)	23 (1)
C (5)	2315 (1)	3530 (1)	1987 (1)	24 (1)
C (6)	3429 (1)	2484 (1)	2366 (1)	20 (1)
C (7)	3715 (1)	1698 (1)	2870 (1)	20 (1)
C (8)	4442 (1)	1153 (1)	2791 (1)	24 (1)
C (9)	4607 (1)	434 (1)	3304 (1)	25 (1)
C (10)	4087 (1)	295 (1)	3903 (1)	22 (1)
C (11)	3379 (1)	877 (1)	3950 (1)	18 (1)
C (12)	2794 (1)	850 (1)	4575 (1)	20 (1)
C (13)	2971 (1)	317 (1)	5266 (1)	24 (1)
C (14)	1565 (2)	1446 (1)	5024 (1)	27 (1)
C (15)	2409 (1)	406 (1)	5845 (1)	27 (1)
C (16)	2612 (2)	-110 (2)	6643 (2)	34 (1)
C (17)	1885 (2)	-50 (2)	7168 (2)	49 (1)
C (18)	-657 (2)	-1432 (2)	1239 (2)	45 (1)
C (19)	-330 (2)	-695 (1)	752 (2)	32 (1)
C (20)	194 (2)	-31 (1)	1344 (1)	27 (1)
C (21)	-260 (1)	677 (1)	1591 (1)	26 (1)
C (22)	1572 (1)	444 (1)	2172 (1)	26 (1)
C (23)	262 (1)	1250 (1)	2156 (1)	23 (1)
C (24)	-131 (1)	2033 (1)	2471 (1)	25 (1)
C (25)	-1075 (1)	2263 (1)	2258 (2)	31 (1)
C (26)	-1343 (1)	3016 (2)	2583 (2)	35 (1)
C (27)	-678 (1)	3537 (1)	3095 (2)	31 (1)
C (28)	261 (1)	3265 (1)	3290 (1)	24 (1)
C (29)	1058 (1)	3736 (1)	3833 (1)	23 (1)
C (30)	978 (1)	4520 (1)	4208 (1)	28 (1)
C (31)	2641 (1)	3734 (1)	4429 (1)	26 (1)
C (32)	1790 (2)	4874 (1)	4710 (1)	29 (1)
C (33)	1777 (2)	5729 (1)	5135 (2)	36 (1)
C (34)	2133 (2)	6408 (2)	4627 (2)	46 (1)
Cl (1)	222 (1)	2953 (1)	495 (1)	32 (1)
O (1)	661 (2)	3465 (1)	-46 (1)	50 (1)
O (2)	854 (1)	2296 (1)	881 (1)	37 (1)
O (3)	-623 (1)	2575 (1)	14 (2)	65 (1)
O (4)	-9 (1)	3494 (1)	1136 (1)	41 (1)
Cl (2)	1149 (1)	3423 (1)	6302 (1)	28 (1)
O (5)	336 (1)	3116 (1)	5694 (1)	50 (1)
O (6)	1225 (1)	2954 (1)	7070 (1)	51 (1)
O (7)	1024 (1)	4314 (1)	6451 (1)	43 (1)
O (8)	1974 (1)	3283 (1)	5993 (1)	42 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für 35b.

Co(1)-N(3)	2.0576 (15)	C(13)-H(13)	0.9500
Co(1)-N(8)	2.0604 (15)	C(14)-H(14)	0.9500
Co(1)-N(9)	2.1392 (16)	C(15)-C(16)	1.504 (3)
Co(1)-N(2)	2.1634 (16)	C(16)-C(17)	1.512 (3)
Co(1)-N(4)	2.1734 (17)	C(16)-H(16A)	0.9900
Co(1)-N(7)	2.1902 (16)	C(16)-H(16B)	0.9900
N(1)-C(5)	1.325 (3)	C(17)-H(17A)	0.9800
N(1)-C(3)	1.348 (3)	C(17)-H(17B)	0.9800
N(2)-C(5)	1.338 (2)	C(17)-H(17C)	0.9800
N(2)-C(6)	1.352 (2)	C(18)-C(19)	1.536 (3)
N(3)-C(11)	1.341 (2)	C(18)-H(18A)	0.9800
N(3)-C(7)	1.342 (2)	C(18)-H(18B)	0.9800
N(4)-C(14)	1.331 (3)	C(18)-H(18C)	0.9800
N(4)-C(12)	1.360 (2)	C(19)-C(20)	1.502 (3)
N(5)-C(14)	1.333 (3)	C(19)-H(19A)	0.9900
N(5)-C(15)	1.343 (3)	C(19)-H(19B)	0.9900
N(6)-C(22)	1.333 (3)	C(20)-C(21)	1.393 (3)
N(6)-C(20)	1.345 (3)	C(21)-C(23)	1.382 (3)
N(7)-C(22)	1.333 (3)	C(21)-H(21)	0.9500
N(7)-C(23)	1.359 (2)	C(22)-H(22)	0.9500
N(8)-C(28)	1.345 (3)	C(23)-C(24)	1.488 (3)
N(8)-C(24)	1.344 (3)	C(24)-C(25)	1.388 (3)
N(9)-C(31)	1.332 (2)	C(25)-C(26)	1.381 (3)
N(9)-C(29)	1.351 (2)	C(25)-H(25)	0.9500
N(10)-C(31)	1.334 (3)	C(26)-C(27)	1.389 (3)
N(10)-C(32)	1.338 (3)	C(26)-H(26)	0.9500
C(1)-C(2)	1.526 (4)	C(27)-C(28)	1.399 (3)
C(1)-H(1A)	0.9800	C(27)-H(27)	0.9500
C(1)-H(1B)	0.9800	C(28)-C(29)	1.485 (3)
C(1)-H(1C)	0.9800	C(29)-C(30)	1.384 (3)
C(2)-C(3)	1.505 (3)	C(30)-C(32)	1.392 (3)
C(2)-H(2A)	0.9900	C(30)-H(30)	0.9500
C(2)-H(2B)	0.9900	C(31)-H(31)	0.9500
C(3)-C(4)	1.393 (3)	C(32)-C(33)	1.506 (3)
C(4)-C(6)	1.385 (3)	C(33)-C(34)	1.510 (4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(33)-H(33A)	0.9900
C(5)-H(5)	0.9500	C(33)-H(33B)	0.9900
C(6)-C(7)	1.482 (3)	C(34)-H(34A)	0.9800
C(7)-C(8)	1.389 (3)	C(34)-H(34B)	0.9800
C(8)-C(9)	1.388 (3)	C(34)-H(34C)	0.9800
C(8)-H(8)	0.9500	Cl(1)-O(2)	1.4248 (16)
C(9)-C(10)	1.387 (3)	Cl(1)-O(3)	1.4289 (17)
C(9)-H(9)	0.9500	Cl(1)-O(1)	1.4442 (19)
C(10)-C(11)	1.389 (3)	Cl(1)-O(4)	1.4435 (19)
C(10)-H(10)	0.9500	Cl(2)-O(8)	1.4246 (16)
C(11)-C(12)	1.473 (3)	Cl(2)-O(7)	1.4288 (17)
C(12)-C(13)	1.380 (3)	Cl(2)-O(6)	1.4362 (19)
C(13)-C(15)	1.393 (3)	Cl(2)-O(5)	1.4446 (18)

N(3)-Co(1)-N(8)	166.83 (6)
N(3)-Co(1)-N(9)	116.76 (6)
N(8)-Co(1)-N(9)	76.41 (6)
N(3)-Co(1)-N(2)	75.40 (6)
N(8)-Co(1)-N(2)	106.55 (6)
N(9)-Co(1)-N(2)	88.36 (6)
N(3)-Co(1)-N(4)	75.29 (6)
N(8)-Co(1)-N(4)	105.43 (6)
N(9)-Co(1)-N(4)	91.64 (6)
N(2)-Co(1)-N(4)	147.07 (6)
N(3)-Co(1)-N(7)	90.96 (6)
N(8)-Co(1)-N(7)	75.87 (6)
N(9)-Co(1)-N(7)	152.28 (6)
N(2)-Co(1)-N(7)	99.24 (6)
N(4)-Co(1)-N(7)	95.92 (6)
C(5)-N(1)-C(3)	116.87 (17)
C(5)-N(2)-C(6)	116.25 (17)
C(5)-N(2)-Co(1)	128.30 (13)
C(6)-N(2)-Co(1)	115.33 (12)
C(11)-N(3)-C(7)	120.02 (16)
C(11)-N(3)-Co(1)	118.85 (12)
C(7)-N(3)-Co(1)	119.61 (12)
C(14)-N(4)-C(12)	116.29 (17)
C(14)-N(4)-Co(1)	129.55 (13)
C(12)-N(4)-Co(1)	114.15 (13)
C(14)-N(5)-C(15)	116.62 (18)
C(22)-N(6)-C(20)	116.30 (18)
C(22)-N(7)-C(23)	115.95 (17)
C(22)-N(7)-Co(1)	129.24 (13)
C(23)-N(7)-Co(1)	114.73 (13)
C(28)-N(8)-C(24)	120.75 (16)
C(28)-N(8)-Co(1)	119.16 (13)
C(24)-N(8)-Co(1)	120.09 (13)
C(31)-N(9)-C(29)	117.35 (16)
C(31)-N(9)-Co(1)	126.98 (13)
C(29)-N(9)-Co(1)	115.64 (13)
C(31)-N(10)-C(32)	116.58 (18)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.5
C(2)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
C(2)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	111.0 (2)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.4
C(1)-C(2)-H(2A)	109.4
C(3)-C(2)-H(2B)	109.4
C(1)-C(2)-H(2B)	109.4
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
N(1)-C(3)-C(4)	121.13 (19)
N(1)-C(3)-C(2)	118.09 (19)
C(4)-C(3)-C(2)	120.76 (19)
C(6)-C(4)-C(3)	117.59 (18)
C(6)-C(4)-H(4)	121.2
C(3)-C(4)-H(4)	121.2
N(1)-C(5)-N(2)	126.67 (18)
N(1)-C(5)-H(5)	116.7
N(2)-C(5)-H(5)	116.7
N(2)-C(6)-C(4)	121.46 (17)
N(2)-C(6)-C(7)	114.64 (16)
C(4)-C(6)-C(7)	123.88 (17)
N(3)-C(7)-C(8)	121.74 (17)
N(3)-C(7)-C(6)	112.96 (16)
C(8)-C(7)-C(6)	125.30 (18)
C(9)-C(8)-C(7)	117.95 (18)
C(9)-C(8)-H(8)	121.0
C(7)-C(8)-H(8)	121.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.41 (17)
C(10)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8
C(9)-C(10)-C(11)	118.11 (18)



C(9)-C(10)-H(10)	120.9
C(11)-C(10)-H(10)	120.9
N(3)-C(11)-C(10)	121.60(18)
N(3)-C(11)-C(12)	113.22(16)
C(10)-C(11)-C(12)	125.16(17)
N(4)-C(12)-C(13)	121.09(18)
N(4)-C(12)-C(11)	115.07(17)
C(13)-C(12)-C(11)	123.78(17)
C(12)-C(13)-C(15)	117.92(18)
C(12)-C(13)-H(13)	121.0
C(15)-C(13)-H(13)	121.0
N(4)-C(14)-N(5)	126.81(19)
N(4)-C(14)-H(14)	116.6
N(5)-C(14)-H(14)	116.6
N(5)-C(15)-C(13)	121.21(19)
N(5)-C(15)-C(16)	118.34(19)
C(13)-C(15)-C(16)	120.42(19)
C(15)-C(16)-C(17)	115.8(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	108.3
C(17)-C(16)-H(16A)	108.3
C(15)-C(16)-H(16B)	108.3
C(17)-C(16)-H(16B)	108.3
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.4
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(19)-C(18)-H(18A)	109.5
C(19)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(19)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	110.7(2)
C(20)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(20)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	108.1
N(6)-C(20)-C(21)	120.75(19)
N(6)-C(20)-C(19)	117.41(19)
C(21)-C(20)-C(19)	121.83(18)
C(23)-C(21)-C(20)	118.70(18)
C(23)-C(21)-H(21)	120.6
C(20)-C(21)-H(21)	120.6
N(6)-C(22)-N(7)	127.55(18)
N(6)-C(22)-H(22)	116.2
N(7)-C(22)-H(22)	116.2
N(7)-C(23)-C(21)	120.73(18)
N(7)-C(23)-C(24)	114.87(17)
C(21)-C(23)-C(24)	124.39(17)
N(8)-C(24)-C(25)	121.29(18)
N(8)-C(24)-C(23)	114.40(16)
C(25)-C(24)-C(23)	124.30(18)
C(26)-C(25)-C(24)	118.44(19)
C(26)-C(25)-H(25)	120.8
C(24)-C(25)-H(25)	120.8
C(25)-C(26)-C(27)	120.51(19)
C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(27)-C(26)-H(26)	119.7
C(26)-C(27)-C(28)	118.2(2)
C(26)-C(27)-H(27)	120.9
C(28)-C(27)-H(27)	120.9
N(8)-C(28)-C(27)	120.77(18)
N(8)-C(28)-C(29)	113.92(16)
C(27)-C(28)-C(29)	125.31(18)
N(9)-C(29)-C(30)	120.60(18)
N(9)-C(29)-C(28)	114.84(17)
C(30)-C(29)-C(28)	124.57(17)

C(29)–C(30)–C(32)	117.65 (18)
C(29)–C(30)–H(30)	121.2
C(32)–C(30)–H(30)	121.2
N(9)–C(31)–N(10)	126.03 (18)
N(9)–C(31)–H(31)	117.0
N(10)–C(31)–H(31)	117.0
N(10)–C(32)–C(30)	121.78 (19)
N(10)–C(32)–C(33)	116.61 (19)
C(30)–C(32)–C(33)	121.57 (19)
C(32)–C(33)–C(34)	108.9 (2)
C(32)–C(33)–H(33A)	109.9
C(34)–C(33)–H(33A)	109.9
C(32)–C(33)–H(33B)	109.9
C(34)–C(33)–H(33B)	109.9
H(33A)–C(33)–H(33B)	108.3
C(33)–C(34)–H(34A)	109.5
C(33)–C(34)–H(34B)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34B)	109.5
C(33)–C(34)–H(34C)	109.5
H(34A)–C(34)–H(34C)	109.5
H(34B)–C(34)–H(34C)	109.5
O(2)–Cl(1)–O(3)	109.63 (11)
O(2)–Cl(1)–O(1)	109.57 (12)
O(3)–Cl(1)–O(1)	109.77 (14)
O(2)–Cl(1)–O(4)	109.47 (11)
O(3)–Cl(1)–O(4)	109.00 (13)
O(1)–Cl(1)–O(4)	109.39 (10)
O(8)–Cl(2)–O(7)	111.10 (11)
O(8)–Cl(2)–O(6)	109.23 (11)
O(7)–Cl(2)–O(6)	109.49 (12)
O(8)–Cl(2)–O(5)	109.41 (12)
O(7)–Cl(2)–O(5)	108.88 (11)
O(6)–Cl(2)–O(5)	108.70 (13)

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 35b.**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	16(1)	15(1)	24(1)	0(1)	3(1)	2(1)
N(1)	28(1)	21(1)	31(1)	4(1)	4(1)	0(1)
N(2)	20(1)	16(1)	24(1)	0(1)	1(1)	1(1)
N(3)	17(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(4)	20(1)	17(1)	26(1)	0(1)	7(1)	2(1)
N(5)	33(1)	30(1)	30(1)	2(1)	14(1)	1(1)
N(6)	29(1)	23(1)	32(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
N(7)	21(1)	17(1)	26(1)	1(1)	1(1)	1(1)
N(8)	20(1)	17(1)	28(1)	0(1)	3(1)	2(1)
N(9)	18(1)	18(1)	27(1)	0(1)	3(1)	3(1)
N(10)	25(1)	25(1)	38(1)	-6(1)	6(1)	2(1)
C(1)	57(2)	50(2)	51(2)	22(1)	28(1)	15(1)
C(2)	36(1)	34(1)	51(2)	19(1)	15(1)	5(1)
C(3)	28(1)	24(1)	29(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	24(1)	21(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
C(5)	21(1)	19(1)	31(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(6)	22(1)	16(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(7)	19(1)	17(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(8)	24(1)	23(1)	28(1)	3(1)	10(1)	3(1)
C(9)	22(1)	22(1)	32(1)	2(1)	8(1)	7(1)
C(10)	23(1)	16(1)	27(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(11)	18(1)	15(1)	21(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(12)	18(1)	18(1)	24(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	22(1)	23(1)	26(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(14)	28(1)	24(1)	33(1)	1(1)	13(1)	5(1)
C(15)	26(1)	27(1)	27(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(16)	36(1)	38(1)	29(1)	6(1)	8(1)	-1(1)
C(17)	45(1)	63(2)	41(2)	14(1)	16(1)	-1(1)
C(18)	55(2)	34(1)	39(1)	-3(1)	-3(1)	-9(1)
C(19)	34(1)	28(1)	31(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)

C(20)	31(1)	23(1)	26(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(21)	23(1)	23(1)	31(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(22)	25(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(23)	22(1)	19(1)	28(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(24)	21(1)	22(1)	31(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(25)	21(1)	27(1)	42(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(26)	19(1)	33(1)	48(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
C(27)	21(1)	27(1)	43(1)	-2(1)	4(1)	5(1)
C(28)	20(1)	22(1)	30(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(29)	20(1)	21(1)	29(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(30)	24(1)	25(1)	36(1)	-3(1)	5(1)	5(1)
C(31)	22(1)	22(1)	33(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(32)	29(1)	24(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	3(1)
C(33)	35(1)	28(1)	43(1)	-8(1)	4(1)	3(1)
C(34)	55(2)	29(1)	47(2)	5(1)	-2(1)	5(1)
C1(1)	34(1)	19(1)	35(1)	1(1)	-6(1)	-5(1)
O(1)	87(2)	25(1)	39(1)	4(1)	16(1)	-6(1)
O(2)	39(1)	27(1)	41(1)	8(1)	-2(1)	3(1)
O(3)	51(1)	32(1)	88(2)	-7(1)	-32(1)	-8(1)
O(4)	36(1)	33(1)	54(1)	1(1)	14(1)	0(1)
C1(2)	21(1)	32(1)	32(1)	-2(1)	8(1)	5(1)
O(5)	28(1)	51(1)	66(1)	-12(1)	-1(1)	-1(1)
O(6)	51(1)	54(1)	52(1)	20(1)	24(1)	14(1)
O(7)	43(1)	30(1)	52(1)	-6(1)	4(1)	6(1)
O(8)	24(1)	61(1)	42(1)	8(1)	13(1)	14(1)

**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 35b.**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	4236	3119	88	75
H(1B)	4344	4049	-292	75
H(1C)	3332	3721	-203	75
H(2A)	4865	4063	1201	47
H(2B)	4001	4710	892	47
H(4)	4562	2642	1840	28
H(5)	1721	3760	2020	29
H(8)	4816	1269	2398	29
H(9)	5079	34	3244	30
H(10)	4210	-185	4270	27
H(13)	3460	-98	5346	29
H(14)	1056	1841	4933	33
H(16A)	3226	78	6992	41
H(16B)	2677	-720	6497	41
H(17A)	1768	555	7274	73
H(17B)	2119	-346	7704	73
H(17C)	1298	-319	6867	73
H(18A)	-111	-1685	1627	67
H(18B)	-971	-1871	844	67
H(18C)	-1099	-1210	1558	67
H(19A)	86	-925	402	38
H(19B)	-883	-427	373	38
H(21)	-915	764	1375	31
H(22)	2232	367	2371	31
H(25)	-1525	1912	1898	37
H(26)	-1988	3179	2456	41
H(27)	-856	4063	3308	37
H(30)	389	4807	4124	34
H(31)	3233	3454	4505	31
H(33A)	2183	5707	5710	43
H(33B)	1127	5868	5178	43
H(34A)	2765	6253	4566	68
H(34B)	2157	6962	4914	68
H(34C)	1707	6449	4070	68

## 7.7 Kristallstrukturanalyse von 36a

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 36a.

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>9</sub>	
Molmasse	1023.79	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 14.5705(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.6176(9)$ Å	$\beta = 95.665(4)^\circ$
	$c = 17.2994(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4920.7(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.382 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.480 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.28 x 0.15 x 0.14 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.06 bis 32.42°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43045	
Unabhängige Reflexe	15812 (R <sub>int</sub> = 0.0916)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9359 und 0.8774	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	15812 / 0 / 627	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0624, wR <sub>2</sub> = 0.1303	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1232, wR <sub>2</sub> = 0.1548	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0680P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.978	
Größtes Maximum und Minimum	0.552 und -0.777 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 36a.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe(1)	6899(1)	3366(1)	4160(1)	14(1)
C(1)	3939(2)	4369(2)	968(2)	42(1)
C(2)	4246(3)	3145(2)	716(2)	48(1)
C(3)	5315(2)	4055(2)	333(2)	48(1)
C(4)	4691(2)	3835(1)	934(2)	27(1)
C(5)	5231(2)	3723(1)	1720(2)	22(1)
C(6)	4827(2)	3796(1)	2409(2)	21(1)
C(7)	6574(2)	3406(1)	2418(2)	22(1)
C(8)	5357(2)	3667(1)	3100(1)	18(1)
C(9)	5042(2)	3732(1)	3873(2)	18(1)
C(10)	4158(2)	3871(1)	4053(2)	25(1)
C(11)	3997(2)	3902(1)	4828(2)	25(1)
C(12)	4716(2)	3808(1)	5409(2)	23(1)
C(13)	5587(2)	3677(1)	5198(2)	20(1)
C(14)	6436(2)	3554(1)	5705(1)	18(1)
C(15)	6544(2)	3607(1)	6506(2)	21(1)
C(16)	7961(2)	3268(1)	5732(2)	21(1)
C(17)	7402(2)	3452(1)	6898(2)	22(1)
C(18)	7598(2)	3453(2)	7778(2)	28(1)
C(19)	7708(3)	2704(2)	8037(2)	51(1)
C(20)	6821(3)	3778(2)	8174(2)	51(1)
C(21)	8489(2)	3838(2)	8017(2)	46(1)
C(22)	7305(2)	-183(2)	3885(3)	51(1)
C(23)	6339(2)	19(2)	4965(2)	41(1)
C(24)	5609(2)	3(2)	3607(2)	43(1)
C(25)	6468(2)	202(1)	4126(2)	24(1)
C(26)	6599(2)	971(1)	4090(2)	20(1)
C(27)	7406(2)	1289(1)	3918(2)	20(1)
C(28)	5958(2)	2011(1)	4287(2)	22(1)
C(29)	7436(2)	1997(1)	3945(1)	17(1)
C(30)	8229(2)	2420(1)	3790(1)	16(1)
C(31)	9079(2)	2204(1)	3591(2)	24(1)
C(32)	9736(2)	2693(1)	3468(2)	27(1)
C(33)	9544(2)	3384(1)	3528(2)	22(1)
C(34)	8685(2)	3569(1)	3737(1)	17(1)
C(35)	8345(2)	4262(1)	3866(1)	17(1)
C(36)	8826(2)	4855(1)	3789(1)	20(1)
C(37)	7139(2)	4870(1)	4258(2)	19(1)
C(38)	8400(2)	5468(1)	3973(1)	20(1)
C(39)	8887(2)	6153(1)	3928(2)	26(1)
C(40)	9235(4)	6243(2)	3142(3)	74(2)
C(41)	8261(2)	6728(2)	4125(3)	53(1)
C(42)	9702(3)	6133(2)	4557(3)	61(1)
N(1)	6114(2)	3517(1)	1731(1)	24(1)
N(2)	6254(1)	3472(1)	3108(1)	17(1)
N(3)	5732(1)	3625(1)	4439(1)	15(1)
N(4)	7164(1)	3380(1)	5304(1)	16(1)
N(5)	8110(1)	3280(1)	6497(1)	24(1)
N(6)	5870(1)	1345(1)	4263(1)	23(1)
N(7)	6702(1)	2372(1)	4138(1)	17(1)
N(8)	8048(1)	3093(1)	3870(1)	14(1)
N(9)	7477(1)	4263(1)	4097(1)	17(1)
N(10)	7557(2)	5467(1)	4209(1)	22(1)
Cl(1)	8214(1)	5435(1)	6541(1)	36(1)
O(1)	7975(3)	4945(2)	5972(2)	93(1)
O(2)	7558(2)	5394(2)	7109(2)	77(1)
O(3)	8177(2)	6099(1)	6198(2)	54(1)
O(4)	9110(1)	5313(1)	6927(2)	48(1)
Cl(2)	5802(1)	5524(1)	2502(1)	30(1)
O(5)	5013(2)	5326(1)	2882(2)	58(1)
O(6)	6111(2)	6171(1)	2797(1)	59(1)
O(7)	6493(2)	5013(1)	2651(1)	48(1)

O (8)	5561 (2)	5568 (1)	1680 (1)	35 (1)
C (43)	3479 (3)	2082 (2)	5396 (3)	67 (1)
C (44)	4113 (3)	2083 (2)	6130 (2)	57 (1)
C (45)	5656 (3)	1847 (2)	6604 (2)	55 (1)
C (46)	6577 (3)	1659 (2)	6357 (2)	57 (1)
O (9)	5022 (2)	1953 (1)	5945 (1)	55 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für 36a.

Fe(1)-N(8)	1.8729(19)	C(21)-H(21A)	0.9800
Fe(1)-N(3)	1.8823(19)	C(21)-H(21B)	0.9800
Fe(1)-N(9)	1.959(2)	C(21)-H(21C)	0.9800
Fe(1)-N(7)	1.972(2)	C(22)-C(25)	1.527(4)
Fe(1)-N(2)	1.975(2)	C(22)-H(22A)	0.9800
Fe(1)-N(4)	1.979(2)	C(22)-H(22B)	0.9800
C(1)-C(4)	1.521(4)	C(22)-H(22C)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9800	C(23)-C(25)	1.525(4)
C(1)-H(1B)	0.9800	C(23)-H(23A)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	C(23)-H(23B)	0.9800
C(2)-C(4)	1.532(4)	C(23)-H(23C)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(24)-C(25)	1.519(4)
C(2)-H(2B)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800	C(24)-H(24B)	0.9800
C(3)-C(4)	1.509(4)	C(24)-H(24C)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9800	C(25)-C(26)	1.522(3)
C(3)-H(3B)	0.9800	C(26)-N(6)	1.349(3)
C(3)-H(3C)	0.9800	C(26)-C(27)	1.390(3)
C(4)-C(5)	1.520(3)	C(27)-C(29)	1.390(3)
C(5)-N(1)	1.347(3)	C(27)-H(27)	0.9500
C(5)-C(6)	1.387(4)	C(28)-N(6)	1.313(3)
C(6)-C(8)	1.381(3)	C(28)-N(7)	1.342(3)
C(6)-H(6)	0.9500	C(28)-H(28)	0.9500
C(7)-N(1)	1.325(3)	C(29)-N(7)	1.366(3)
C(7)-N(2)	1.329(3)	C(29)-C(30)	1.468(3)
C(7)-H(7)	0.9500	C(30)-N(8)	1.356(3)
C(8)-N(2)	1.361(3)	C(30)-C(31)	1.385(3)
C(8)-C(9)	1.462(4)	C(31)-C(32)	1.386(4)
C(9)-N(3)	1.349(3)	C(31)-H(31)	0.9500
C(9)-C(10)	1.382(3)	C(32)-C(33)	1.390(4)
C(10)-C(11)	1.385(4)	C(32)-H(32)	0.9500
C(10)-H(10)	0.9500	C(33)-C(34)	1.385(3)
C(11)-C(12)	1.391(4)	C(33)-H(33)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(34)-N(8)	1.353(3)
C(12)-C(13)	1.378(3)	C(34)-C(35)	1.471(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(35)-N(9)	1.363(3)
C(13)-N(3)	1.355(3)	C(35)-C(36)	1.371(3)
C(13)-C(14)	1.463(3)	C(36)-C(38)	1.404(3)
C(14)-N(4)	1.367(3)	C(36)-H(36)	0.9500
C(14)-C(15)	1.384(3)	C(37)-N(10)	1.326(3)
C(15)-C(17)	1.395(4)	C(37)-N(9)	1.328(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(37)-H(37)	0.9500
C(16)-N(5)	1.321(3)	C(38)-N(10)	1.333(3)
C(16)-N(4)	1.332(3)	C(38)-C(39)	1.525(4)
C(16)-H(16)	0.9500	C(39)-C(40)	1.507(5)
C(17)-N(5)	1.342(3)	C(39)-C(41)	1.510(4)
C(17)-C(18)	1.521(4)	C(39)-C(42)	1.531(5)
C(18)-C(20)	1.519(4)	C(40)-H(40A)	0.9800
C(18)-C(21)	1.523(4)	C(40)-H(40B)	0.9800
C(18)-C(19)	1.541(4)	C(40)-H(40C)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800	C(42)-H(42B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(42)-H(42C)	0.9800

Cl(1)-O(1)	1.395(3)	C(43)-H(43C)	0.9800
Cl(1)-O(4)	1.427(2)	C(44)-O(9)	1.416(4)
Cl(1)-O(3)	1.432(2)	C(44)-H(44A)	0.9900
Cl(1)-O(2)	1.438(3)	C(44)-H(44B)	0.9900
Cl(2)-O(6)	1.423(2)	C(45)-O(9)	1.410(4)
Cl(2)-O(7)	1.427(2)	C(45)-C(46)	1.495(5)
Cl(2)-O(5)	1.432(2)	C(45)-H(45A)	0.9900
Cl(2)-O(8)	1.433(2)	C(45)-H(45B)	0.9900
C(43)-C(44)	1.495(6)	C(46)-H(46A)	0.9800
C(43)-H(43A)	0.9800	C(46)-H(46B)	0.9800
C(43)-H(43B)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
N(8)-Fe(1)-N(3)	178.74(8)	C(12)-C(11)-H(11)	119.8
N(8)-Fe(1)-N(9)	80.89(8)	C(13)-C(12)-C(11)	118.8(2)
N(3)-Fe(1)-N(9)	100.14(8)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
N(8)-Fe(1)-N(7)	81.02(8)	C(11)-C(12)-H(12)	120.6
N(3)-Fe(1)-N(7)	97.95(8)	N(3)-C(13)-C(12)	120.4(2)
N(9)-Fe(1)-N(7)	161.91(8)	N(3)-C(13)-C(14)	111.4(2)
N(8)-Fe(1)-N(2)	97.99(8)	C(12)-C(13)-C(14)	128.2(2)
N(3)-Fe(1)-N(2)	81.29(8)	N(4)-C(14)-C(15)	120.6(2)
N(9)-Fe(1)-N(2)	91.28(8)	N(4)-C(14)-C(13)	113.0(2)
N(7)-Fe(1)-N(2)	91.77(8)	C(15)-C(14)-C(13)	126.4(2)
N(8)-Fe(1)-N(4)	100.43(8)	C(14)-C(15)-C(17)	118.6(2)
N(3)-Fe(1)-N(4)	80.32(8)	C(14)-C(15)-H(15)	120.7
N(9)-Fe(1)-N(4)	90.05(8)	C(17)-C(15)-H(15)	120.7
N(7)-Fe(1)-N(4)	92.67(8)	N(5)-C(16)-N(4)	127.0(2)
N(2)-Fe(1)-N(4)	161.51(8)	N(5)-C(16)-H(16)	116.5
C(4)-C(1)-H(1A)	109.5	N(4)-C(16)-H(16)	116.5
C(4)-C(1)-H(1B)	109.5	N(5)-C(17)-C(15)	120.1(2)
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	N(5)-C(17)-C(18)	116.1(2)
C(4)-C(1)-H(1C)	109.5	C(15)-C(17)-C(18)	123.8(2)
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	C(20)-C(18)-C(17)	112.1(2)
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(20)-C(18)-C(21)	108.9(3)
C(4)-C(2)-H(2A)	109.5	C(17)-C(18)-C(21)	110.1(2)
C(4)-C(2)-H(2B)	109.5	C(20)-C(18)-C(19)	109.3(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	C(17)-C(18)-C(19)	107.0(2)
C(4)-C(2)-H(2C)	109.5	C(21)-C(18)-C(19)	109.4(3)
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3C)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(18)-C(20)-H(20A)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(18)-C(20)-H(20B)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	111.3(2)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(3)-C(4)-C(1)	108.4(3)	C(18)-C(20)-H(20C)	109.5
C(5)-C(4)-C(1)	112.1(2)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(3)-C(4)-C(2)	110.6(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(5)-C(4)-C(2)	105.1(2)	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(1)-C(4)-C(2)	109.2(3)	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
N(1)-C(5)-C(6)	120.4(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(1)-C(5)-C(4)	117.7(2)	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	121.9(2)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(8)-C(6)-C(5)	118.5(2)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(8)-C(6)-H(6)	120.8	C(25)-C(22)-H(22A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.8	C(25)-C(22)-H(22B)	109.5
N(1)-C(7)-N(2)	126.8(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(1)-C(7)-H(7)	116.6	C(25)-C(22)-H(22C)	109.5
N(2)-C(7)-H(7)	116.6	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
N(2)-C(8)-C(6)	121.0(2)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(2)-C(8)-C(9)	113.8(2)	C(25)-C(23)-H(23A)	109.5
C(6)-C(8)-C(9)	125.3(2)	C(25)-C(23)-H(23B)	109.5
N(3)-C(9)-C(10)	120.8(2)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
N(3)-C(9)-C(8)	111.8(2)	C(25)-C(23)-H(23C)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	127.3(2)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
C(9)-C(10)-C(11)	118.5(2)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(25)-C(24)-H(24A)	109.5
C(11)-C(10)-H(10)	120.8	C(25)-C(24)-H(24B)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	119.8	C(25)-C(24)-H(24C)	109.5



H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(7)-N(1)-C(5)	117.3(2)
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(7)-N(2)-C(8)	116.1(2)
C(24)-C(25)-C(26)	109.2(2)	C(7)-N(2)-Fe(1)	129.80(17)
C(24)-C(25)-C(22)	110.2(3)	C(8)-N(2)-Fe(1)	114.07(16)
C(26)-C(25)-C(22)	111.9(2)	C(9)-N(3)-C(13)	121.0(2)
C(24)-C(25)-C(23)	109.3(2)	C(9)-N(3)-Fe(1)	118.91(16)
C(26)-C(25)-C(23)	107.5(2)	C(13)-N(3)-Fe(1)	120.01(16)
C(22)-C(25)-C(23)	108.7(3)	C(16)-N(4)-C(14)	115.9(2)
N(6)-C(26)-C(27)	120.3(2)	C(16)-N(4)-Fe(1)	128.80(16)
N(6)-C(26)-C(25)	115.2(2)	C(14)-N(4)-Fe(1)	115.20(16)
C(27)-C(26)-C(25)	124.5(2)	C(16)-N(5)-C(17)	117.6(2)
C(26)-C(27)-C(29)	117.8(2)	C(28)-N(6)-C(26)	118.2(2)
C(26)-C(27)-H(27)	121.1	C(28)-N(7)-C(29)	115.5(2)
C(29)-C(27)-H(27)	121.1	C(28)-N(7)-Fe(1)	129.59(17)
N(6)-C(28)-N(7)	126.6(2)	C(29)-N(7)-Fe(1)	114.86(15)
N(6)-C(28)-H(28)	116.7	C(34)-N(8)-C(30)	120.8(2)
N(7)-C(28)-H(28)	116.7	C(34)-N(8)-Fe(1)	119.59(16)
N(7)-C(29)-C(27)	121.5(2)	C(30)-N(8)-Fe(1)	119.59(16)
N(7)-C(29)-C(30)	113.0(2)	C(37)-N(9)-C(35)	116.0(2)
C(27)-C(29)-C(30)	125.5(2)	C(37)-N(9)-Fe(1)	128.53(16)
N(8)-C(30)-C(31)	120.7(2)	C(35)-N(9)-Fe(1)	115.51(15)
N(8)-C(30)-C(29)	111.5(2)	C(37)-N(10)-C(38)	117.7(2)
C(31)-C(30)-C(29)	127.8(2)	O(1)-Cl(1)-O(4)	111.6(2)
C(30)-C(31)-C(32)	118.3(2)	O(1)-Cl(1)-O(3)	109.69(18)
C(30)-C(31)-H(31)	120.8	O(4)-Cl(1)-O(3)	110.03(14)
C(32)-C(31)-H(31)	120.8	O(1)-Cl(1)-O(2)	107.9(2)
C(31)-C(32)-C(33)	121.1(2)	O(4)-Cl(1)-O(2)	108.12(16)
C(31)-C(32)-H(32)	119.4	O(3)-Cl(1)-O(2)	109.50(17)
C(33)-C(32)-H(32)	119.4	O(6)-Cl(2)-O(7)	111.64(17)
C(34)-C(33)-C(32)	117.9(2)	O(6)-Cl(2)-O(5)	108.51(17)
C(34)-C(33)-H(33)	121.0	O(7)-Cl(2)-O(5)	108.03(16)
C(32)-C(33)-H(33)	121.0	O(6)-Cl(2)-O(8)	109.88(13)
N(8)-C(34)-C(33)	121.0(2)	O(7)-Cl(2)-O(8)	108.70(14)
N(8)-C(34)-C(35)	111.5(2)	O(5)-Cl(2)-O(8)	110.06(16)
C(33)-C(34)-C(35)	127.5(2)	C(44)-C(43)-H(43A)	109.5
N(9)-C(35)-C(36)	121.6(2)	C(44)-C(43)-H(43B)	109.5
N(9)-C(35)-C(34)	112.5(2)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(36)-C(35)-C(34)	125.9(2)	C(44)-C(43)-H(43C)	109.5
C(35)-C(36)-C(38)	117.6(2)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(35)-C(36)-H(36)	121.2	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(38)-C(36)-H(36)	121.2	O(9)-C(44)-C(43)	108.8(3)
N(10)-C(37)-N(9)	126.5(2)	O(9)-C(44)-H(44A)	109.9
N(10)-C(37)-H(37)	116.7	C(43)-C(44)-H(44A)	109.9
N(9)-C(37)-H(37)	116.7	O(9)-C(44)-H(44B)	109.9
N(10)-C(38)-C(36)	120.6(2)	C(43)-C(44)-H(44B)	109.9
N(10)-C(38)-C(39)	117.7(2)	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.3
C(36)-C(38)-C(39)	121.7(2)	O(9)-C(45)-C(46)	109.9(3)
C(40)-C(39)-C(41)	112.3(3)	O(9)-C(45)-H(45A)	109.7
C(40)-C(39)-C(38)	110.5(2)	C(46)-C(45)-H(45A)	109.7
C(41)-C(39)-C(38)	110.6(2)	O(9)-C(45)-H(45B)	109.7
C(40)-C(39)-C(42)	109.7(3)	C(46)-C(45)-H(45B)	109.7
C(41)-C(39)-C(42)	107.6(3)	H(45A)-C(45)-H(45B)	108.2
C(38)-C(39)-C(42)	105.8(2)	C(45)-C(46)-H(46A)	109.5
C(39)-C(40)-H(40A)	109.5	C(45)-C(46)-H(46B)	109.5
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5	H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(45)-C(46)-H(46C)	109.5
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5	H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(45)-O(9)-C(44)	113.4(3)
C(39)-C(41)-H(41A)	109.5		
C(39)-C(41)-H(41B)	109.5		
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5		
C(39)-C(41)-H(41C)	109.5		
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5		
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5		
C(39)-C(42)-H(42A)	109.5		
C(39)-C(42)-H(42B)	109.5		
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5		
C(39)-C(42)-H(42C)	109.5		
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5		
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5		

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 36a.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe (1)	11 (1)	15 (1)	16 (1)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
C (1)	42 (2)	41 (2)	39 (2)	6 (2)	-18 (2)	5 (1)
C (2)	64 (2)	34 (2)	39 (2)	-1 (1)	-25 (2)	-17 (2)
C (3)	43 (2)	70 (3)	29 (2)	19 (2)	-2 (1)	-3 (2)
C (4)	31 (1)	26 (1)	21 (1)	3 (1)	-10 (1)	-7 (1)
C (5)	24 (1)	19 (1)	21 (1)	1 (1)	-9 (1)	-5 (1)
C (6)	18 (1)	22 (1)	23 (1)	2 (1)	-4 (1)	0 (1)
C (7)	20 (1)	23 (1)	23 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
C (8)	17 (1)	14 (1)	21 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (9)	15 (1)	16 (1)	22 (1)	2 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (10)	15 (1)	28 (1)	31 (2)	-2 (1)	-1 (1)	4 (1)
C (11)	14 (1)	29 (1)	34 (2)	-2 (1)	9 (1)	4 (1)
C (12)	21 (1)	24 (1)	26 (1)	-3 (1)	6 (1)	0 (1)
C (13)	18 (1)	19 (1)	23 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
C (14)	17 (1)	16 (1)	20 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
C (15)	24 (1)	20 (1)	21 (1)	-2 (1)	3 (1)	2 (1)
C (16)	17 (1)	23 (1)	22 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C (17)	25 (1)	19 (1)	22 (1)	3 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (18)	30 (1)	33 (2)	22 (1)	1 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (19)	86 (3)	38 (2)	26 (2)	6 (1)	-5 (2)	-2 (2)
C (20)	55 (2)	77 (3)	23 (2)	-6 (2)	9 (2)	9 (2)
C (21)	48 (2)	65 (2)	26 (2)	-1 (2)	-1 (1)	-21 (2)
C (22)	44 (2)	20 (2)	95 (3)	-7 (2)	35 (2)	-2 (1)
C (23)	54 (2)	28 (2)	41 (2)	9 (1)	6 (2)	-5 (1)
C (24)	51 (2)	26 (2)	51 (2)	-3 (2)	-7 (2)	-14 (1)
C (25)	23 (1)	16 (1)	35 (2)	0 (1)	7 (1)	0 (1)
C (26)	22 (1)	19 (1)	19 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (27)	18 (1)	18 (1)	23 (1)	-5 (1)	3 (1)	3 (1)
C (28)	19 (1)	21 (1)	27 (1)	0 (1)	7 (1)	1 (1)
C (29)	19 (1)	16 (1)	16 (1)	-3 (1)	4 (1)	2 (1)
C (30)	17 (1)	16 (1)	16 (1)	1 (1)	1 (1)	2 (1)
C (31)	22 (1)	19 (1)	31 (1)	-2 (1)	9 (1)	2 (1)
C (32)	20 (1)	27 (1)	36 (2)	-8 (1)	12 (1)	4 (1)
C (33)	16 (1)	23 (1)	30 (1)	-3 (1)	11 (1)	-2 (1)
C (34)	17 (1)	17 (1)	15 (1)	-1 (1)	4 (1)	0 (1)
C (35)	16 (1)	19 (1)	15 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (36)	14 (1)	25 (1)	21 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)
C (37)	14 (1)	18 (1)	24 (1)	-1 (1)	2 (1)	0 (1)
C (38)	23 (1)	17 (1)	19 (1)	0 (1)	0 (1)	-3 (1)
C (39)	26 (1)	22 (1)	31 (2)	-1 (1)	8 (1)	-5 (1)
C (40)	134 (4)	35 (2)	63 (3)	-8 (2)	55 (3)	-31 (2)
C (41)	42 (2)	23 (2)	99 (3)	-4 (2)	21 (2)	-6 (1)
C (42)	44 (2)	40 (2)	95 (3)	-6 (2)	-18 (2)	-19 (2)
N (1)	26 (1)	26 (1)	18 (1)	0 (1)	-2 (1)	-1 (1)
N (2)	14 (1)	16 (1)	20 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
N (3)	14 (1)	15 (1)	18 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
N (4)	15 (1)	18 (1)	17 (1)	1 (1)	3 (1)	1 (1)
N (5)	22 (1)	29 (1)	20 (1)	4 (1)	-1 (1)	1 (1)
N (6)	19 (1)	19 (1)	31 (1)	0 (1)	5 (1)	-1 (1)
N (7)	17 (1)	16 (1)	20 (1)	-1 (1)	5 (1)	1 (1)
N (8)	13 (1)	15 (1)	15 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
N (9)	13 (1)	17 (1)	20 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
N (10)	23 (1)	20 (1)	25 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
Cl (1)	24 (1)	39 (1)	43 (1)	13 (1)	-3 (1)	-3 (1)
O (1)	156 (3)	52 (2)	61 (2)	-1 (2)	-36 (2)	-21 (2)
O (2)	36 (1)	115 (3)	85 (2)	49 (2)	26 (1)	15 (2)
O (3)	41 (1)	40 (1)	79 (2)	26 (1)	4 (1)	6 (1)
O (4)	19 (1)	56 (2)	66 (2)	23 (1)	-2 (1)	1 (1)
Cl (2)	44 (1)	23 (1)	22 (1)	1 (1)	5 (1)	2 (1)
O (5)	73 (2)	45 (1)	62 (2)	-3 (1)	45 (2)	-5 (1)
O (6)	110 (2)	31 (1)	34 (1)	-5 (1)	-4 (1)	-21 (1)
O (7)	57 (2)	45 (1)	41 (1)	2 (1)	-2 (1)	16 (1)
O (8)	51 (1)	27 (1)	25 (1)	1 (1)	-4 (1)	-7 (1)
C (43)	74 (3)	39 (2)	86 (3)	-6 (2)	1 (2)	7 (2)

C(44)	63(2)	44(2)	65(3)	-10(2)	12(2)	2(2)
C(45)	73(3)	53(2)	39(2)	-2(2)	5(2)	-13(2)
C(46)	69(3)	52(2)	50(2)	-10(2)	-1(2)	1(2)
O(9)	62(2)	63(2)	41(1)	-4(1)	11(1)	7(1)

**Tabelle 5.**  
**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 36a.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4211	4794	1183	63
H(1B)	3478	4204	1300	63
H(1C)	3642	4453	444	63
H(2A)	3842	3191	231	72
H(2B)	3881	2994	1131	72
H(2C)	4728	2809	647	72
H(3A)	5605	4491	489	71
H(3B)	4951	4108	-171	71
H(3C)	5793	3710	292	71
H(6)	4201	3932	2405	26
H(7)	7198	3265	2418	27
H(10)	3671	3943	3654	30
H(11)	3391	3988	4964	30
H(12)	4610	3833	5941	28
H(15)	6045	3747	6783	26
H(16)	8478	3168	5457	25
H(19A)	7862	2684	8601	76
H(19B)	8204	2491	7777	76
H(19C)	7130	2459	7896	76
H(20A)	6706	4240	7969	77
H(20B)	6996	3802	8735	77
H(20C)	6260	3504	8072	77
H(21A)	8419	4315	7854	70
H(21B)	8996	3629	7767	70
H(21C)	8626	3816	8582	70
H(22A)	7205	-675	3936	77
H(22B)	7856	-48	4221	77
H(22C)	7390	-74	3344	77
H(23A)	5833	289	5140	61
H(23B)	6909	116	5297	61
H(23C)	6192	-467	4998	61
H(24A)	5088	285	3734	65
H(24B)	5468	-478	3690	65
H(24C)	5714	75	3062	65
H(27)	7921	1032	3786	23
H(28)	5441	2263	4425	26
H(31)	9210	1732	3541	29
H(32)	10326	2554	3339	32
H(33)	9989	3719	3429	27
H(36)	9426	4851	3617	24
H(37)	6537	4877	4424	22
H(40A)	8715	6227	2738	111
H(40B)	9670	5877	3055	111
H(40C)	9548	6685	3123	111
H(41A)	8597	7161	4122	80
H(41B)	8058	6651	4641	80
H(41C)	7722	6745	3738	80
H(42A)	10181	5830	4392	92
H(42B)	9493	5963	5043	92
H(42C)	9955	6593	4639	92
H(43A)	3683	2425	5039	100
H(43B)	2851	2188	5514	100
H(43C)	3487	1631	5153	100
H(44A)	4088	2531	6390	68
H(44B)	3922	1728	6487	68

---

H(45A)	5431	1478	6927	66
H(45B)	5713	2268	6921	66
H(46A)	6515	1250	6029	86
H(46B)	7007	1566	6817	86
H(46C)	6813	2036	6061	86

---

## 7.8 Kristallstrukturanalyse von 41

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 41.

Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>60.50</sub> F <sub>12</sub> N <sub>10</sub> O <sub>1.25</sub> P <sub>2</sub> Ru	
Molmasse	1164.55	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 15.9558(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5260(4)$ Å	$\beta = 96.444(2)^\circ$
	$c = 23.6438(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5445.4(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.420 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.432 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.32 x 0.21 x 0.18 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.08 bis 32.22°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47225	
Unabhängige Reflexe	17383 (R <sub>int</sub> = 0.0470)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9263 und 0.8741	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	17383 / 298 / 729	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0500, wR <sub>2</sub> = 0.1046	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0939, wR <sub>2</sub> = 0.1164	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.983	
Größtes Maximum und Minimum	0.633 und -0.695 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 41.U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Ru(1)	3023(1)	3148(1)	6576(1)	23(1)
N(1)	3311(2)	4765(2)	8139(1)	31(1)
N(2)	3211(2)	3634(2)	7404(1)	24(1)
N(3)	3539(2)	2053(2)	6973(1)	24(1)
N(4)	3096(2)	2237(2)	5908(1)	27(1)
N(5)	2964(2)	1771(2)	4938(1)	39(1)
N(6)	5552(2)	4085(2)	6352(1)	43(1)
N(7)	4086(2)	3844(2)	6380(1)	28(1)
N(8)	2517(2)	4263(2)	6190(1)	25(1)
N(9)	1741(2)	2903(2)	6604(1)	26(1)
N(10)	521(2)	2087(2)	6813(1)	39(1)
C(1)	3821(3)	3776(3)	9545(2)	53(1)
C(2)	3685(3)	5416(3)	9235(2)	61(1)
C(3)	4996(2)	4544(3)	9119(2)	59(1)
C(4)	4035(2)	4484(2)	9103(1)	32(1)
C(5)	3705(2)	4154(2)	8508(1)	28(1)
C(6)	3841(2)	3258(2)	8338(1)	29(1)
C(7)	3081(2)	4469(2)	7612(1)	30(1)
C(8)	3595(2)	3006(2)	7785(1)	26(1)
C(9)	3752(2)	2096(2)	7546(1)	26(1)
C(10)	4103(2)	1336(2)	7840(1)	35(1)
C(11)	4229(2)	543(2)	7541(2)	42(1)
C(12)	4029(2)	511(2)	6952(1)	38(1)
C(13)	3683(2)	1290(2)	6677(1)	28(1)
C(14)	3450(2)	1404(2)	6060(1)	28(1)
C(15)	3567(2)	748(2)	5652(1)	34(1)
C(16)	2870(2)	2370(2)	5348(1)	35(1)
C(17)	3304(2)	953(2)	5083(1)	35(1)
C(18)	3359(2)	295(3)	4586(2)	45(1)
C(19)	3739(4)	-633(3)	4781(2)	70(1)
C(20)	3901(3)	760(4)	4168(2)	67(1)
C(21)	2469(3)	153(3)	4286(2)	58(1)
C(22)	6643(4)	4850(5)	5589(3)	98(2)
C(23)	6701(5)	5662(7)	6513(3)	168(4)
C(24)	5935(4)	6308(5)	5644(4)	139(3)
C(25)	6174(3)	5450(3)	5974(2)	55(1)
C(26)	5399(2)	4908(3)	6109(2)	41(1)
C(27)	4582(2)	5228(2)	5990(1)	37(1)
C(28)	4902(2)	3596(3)	6480(1)	37(1)
C(29)	3922(2)	4678(2)	6126(1)	29(1)
C(30)	3027(2)	4915(2)	6009(1)	28(1)
C(31)	2685(2)	5706(2)	5746(1)	37(1)
C(32)	1819(2)	5810(2)	5674(1)	39(1)
C(33)	1300(2)	5139(2)	5865(1)	36(1)
C(34)	1673(2)	4363(2)	6125(1)	27(1)
C(35)	1228(2)	3587(2)	6358(1)	29(1)
C(36)	367(2)	3526(2)	6345(1)	35(1)
C(37)	1345(2)	2190(2)	6819(1)	33(1)
C(38)	21(2)	2762(2)	6586(2)	38(1)
C(39)	-925(2)	2668(3)	6602(2)	55(1)
C(40)	-1211(4)	3459(5)	6945(4)	123(3)
C(41)	-1136(4)	1763(5)	6869(4)	129(3)
C(42)	-1359(4)	2695(7)	5992(3)	133(3)
P(1)	864(1)	3519(1)	4484(1)	37(1)
F(1)	270(2)	3977(2)	4901(1)	68(1)
F(2)	43(2)	3095(2)	4134(1)	80(1)
F(3)	1466(2)	3084(2)	4075(1)	91(1)
F(4)	1667(1)	3975(2)	4840(1)	59(1)
F(5)	971(2)	2646(2)	4881(1)	83(1)
F(6)	744(2)	4406(2)	4090(1)	73(1)
P(2)	1198(1)	2884(1)	8485(1)	45(1)
F(7)	1097(2)	2437(2)	9085(1)	88(1)

---

F(12)	1254(3)	3331(2)	7878(1)	97(1)
F(8)	508(5)	2162(4)	8240(2)	108(2)
F(9)	1895(5)	2211(4)	8328(3)	98(2)
F(10)	1847(3)	3651(3)	8706(2)	73(2)
F(11)	484(3)	3604(3)	8613(3)	74(2)
F(8A)	1162(11)	1886(6)	8226(4)	77(3)
F(9A)	2157(5)	2603(9)	8707(6)	96(5)
F(10A)	1291(14)	3809(6)	8821(4)	104(5)
F(11A)	263(6)	3086(13)	8331(6)	113(5)
O(1)	941(3)	2518(3)	2449(2)	95(1)
C(43)	1385(4)	3908(6)	2104(3)	120(3)
C(44)	1443(4)	3276(5)	2599(2)	92(2)
C(45)	955(6)	1834(7)	2861(3)	66(3)
C(46)	1683(7)	1288(9)	2842(5)	107(5)
C(45A)	1401(19)	1909(19)	2800(15)	290(3)
C(46A)	958(17)	914(11)	2789(7)	134(10)
O(2)	381(9)	489(9)	7624(6)	74(4)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 41.

Ru(1)–N(3)	1.978(2)	C(21)–H(21B)	0.9800
Ru(1)–N(8)	1.986(2)	C(21)–H(21C)	0.9800
Ru(1)–N(4)	2.073(2)	C(22)–C(25)	1.516(7)
Ru(1)–N(2)	2.072(2)	C(22)–H(22A)	0.9800
Ru(1)–N(7)	2.071(2)	C(22)–H(22B)	0.9800
Ru(1)–N(9)	2.085(2)	C(22)–H(22C)	0.9800
N(1)–C(7)	1.329(4)	C(23)–C(25)	1.478(7)
N(1)–C(5)	1.350(4)	C(23)–H(23A)	0.9800
N(2)–C(7)	1.334(4)	C(23)–H(23B)	0.9800
N(2)–C(8)	1.376(3)	C(23)–H(23C)	0.9800
N(3)–C(13)	1.344(4)	C(24)–C(25)	1.497(8)
N(3)–C(9)	1.362(4)	C(24)–H(24A)	0.9800
N(4)–C(16)	1.346(4)	C(24)–H(24B)	0.9800
N(4)–C(14)	1.366(4)	C(24)–H(24C)	0.9800
N(5)–C(17)	1.334(4)	C(25)–C(26)	1.529(5)
N(5)–C(16)	1.324(4)	C(26)–C(27)	1.383(5)
N(6)–C(28)	1.320(4)	C(27)–C(29)	1.388(4)
N(6)–C(26)	1.336(5)	C(27)–H(27)	0.9500
N(7)–C(28)	1.346(4)	C(28)–H(28)	0.9500
N(7)–C(29)	1.365(4)	C(29)–C(30)	1.465(4)
N(8)–C(30)	1.351(4)	C(30)–C(31)	1.388(4)
N(8)–C(34)	1.346(4)	C(31)–C(32)	1.382(5)
N(9)–C(37)	1.343(4)	C(31)–H(31)	0.9500
N(9)–C(35)	1.375(4)	C(32)–C(33)	1.388(5)
N(10)–C(37)	1.321(4)	C(32)–H(32)	0.9500
N(10)–C(38)	1.338(4)	C(33)–C(34)	1.386(4)
C(1)–C(4)	1.532(5)	C(33)–H(33)	0.9500
C(1)–H(1A)	0.9800	C(34)–C(35)	1.472(4)
C(1)–H(1B)	0.9800	C(35)–C(36)	1.373(4)
C(1)–H(1C)	0.9800	C(36)–C(38)	1.390(5)
C(2)–C(4)	1.511(5)	C(36)–H(36)	0.9500
C(2)–H(2A)	0.9800	C(37)–H(37)	0.9500
C(2)–H(2B)	0.9800	C(38)–C(39)	1.520(5)
C(2)–H(2C)	0.9800	C(39)–C(41)	1.512(7)
C(3)–C(4)	1.531(5)	C(39)–C(40)	1.507(7)
C(3)–H(3A)	0.9800	C(39)–C(42)	1.529(8)
C(3)–H(3B)	0.9800	C(40)–H(40A)	0.9800
C(3)–H(3C)	0.9800	C(40)–H(40B)	0.9800
C(4)–C(5)	1.524(4)	C(40)–H(40C)	0.9800
C(5)–C(6)	1.386(4)	C(41)–H(41A)	0.9800
C(6)–C(8)	1.371(4)	C(41)–H(41B)	0.9800
C(6)–H(6)	0.9500	C(41)–H(41C)	0.9800
C(7)–H(7)	0.9500	C(42)–H(42A)	0.9800
C(8)–C(9)	1.472(4)	C(42)–H(42B)	0.9800
C(9)–C(10)	1.388(4)	C(42)–H(42C)	0.9800
C(10)–C(11)	1.377(5)	P(1)–F(3)	1.571(3)
C(10)–H(10)	0.9500	P(1)–F(5)	1.575(3)
C(11)–C(12)	1.395(5)	P(1)–F(2)	1.593(2)
C(11)–H(11)	0.9500	P(1)–F(1)	1.588(3)
C(12)–C(13)	1.387(4)	P(1)–F(6)	1.590(2)
C(12)–H(12)	0.9500	P(1)–F(4)	1.595(2)
C(13)–C(14)	1.475(4)	P(2)–F(9A)	1.613(8)
C(14)–C(15)	1.383(4)	P(2)–F(10A)	1.561(9)
C(15)–C(17)	1.397(4)	P(2)–F(8A)	1.572(8)
C(15)–H(15)	0.9500	P(2)–F(10)	1.571(4)
C(16)–H(16)	0.9500	P(2)–F(9)	1.556(4)
C(17)–C(18)	1.525(5)	P(2)–F(8)	1.583(5)
C(18)–C(19)	1.528(6)	P(2)–F(11A)	1.524(9)
C(18)–C(21)	1.529(5)	P(2)–F(7)	1.586(3)
C(18)–C(20)	1.540(6)	P(2)–F(12)	1.586(3)
C(19)–H(19A)	0.9800	P(2)–F(11)	1.602(4)
C(19)–H(19B)	0.9800	O(1)–C(44)	1.383(6)
C(19)–H(19C)	0.9800	O(1)–C(45A)	1.37(2)
C(20)–H(20A)	0.9800	O(1)–C(45)	1.389(8)
C(20)–H(20B)	0.9800	C(43)–C(44)	1.483(7)
C(20)–H(20C)	0.9800	C(43)–H(43A)	0.9800
C(21)–H(21A)	0.9800	C(43)–H(43B)	0.9800



C(43)-H(43C)	0.9800	C(46)-H(46C)	0.9800
C(44)-H(44A)	0.9900	C(45A)-C(46A)	1.61(4)
C(44)-H(44B)	0.9900	C(45A)-H(45C)	0.9900
C(45)-C(46)	1.412(13)	C(45A)-H(45D)	0.9900
C(45)-H(45A)	0.9900	C(46A)-H(46D)	0.9800
C(45)-H(45B)	0.9900	C(46A)-H(46E)	0.9800
C(46)-H(46A)	0.9800	C(46A)-H(46F)	0.9800
C(46)-H(46B)	0.9800		
N(3)-Ru(1)-N(8)	178.87(10)	N(1)-C(5)-C(4)	118.5(3)
N(3)-Ru(1)-N(4)	77.99(9)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(3)
N(8)-Ru(1)-N(4)	103.02(9)	C(5)-C(6)-C(8)	119.3(3)
N(3)-Ru(1)-N(2)	79.49(9)	C(5)-C(6)-H(6)	120.4
N(8)-Ru(1)-N(2)	99.48(9)	C(8)-C(6)-H(6)	120.4
N(4)-Ru(1)-N(2)	157.34(9)	N(2)-C(7)-N(1)	127.0(3)
N(3)-Ru(1)-N(7)	101.01(10)	N(2)-C(7)-H(7)	116.5
N(8)-Ru(1)-N(7)	78.50(10)	N(1)-C(7)-H(7)	116.5
N(4)-Ru(1)-N(7)	91.38(10)	N(2)-C(8)-C(6)	120.4(3)
N(2)-Ru(1)-N(7)	90.56(9)	N(2)-C(8)-C(9)	115.3(2)
N(3)-Ru(1)-N(9)	101.83(9)	C(6)-C(8)-C(9)	124.2(3)
N(8)-Ru(1)-N(9)	78.67(10)	N(3)-C(9)-C(10)	120.3(3)
N(4)-Ru(1)-N(9)	93.11(9)	N(3)-C(9)-C(8)	112.9(2)
N(2)-Ru(1)-N(9)	93.81(9)	C(10)-C(9)-C(8)	126.8(3)
N(7)-Ru(1)-N(9)	157.16(10)	C(9)-C(10)-C(11)	118.8(3)
C(7)-N(1)-C(5)	116.8(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.6
C(7)-N(2)-C(8)	116.0(2)	C(11)-C(10)-H(10)	120.6
C(7)-N(2)-Ru(1)	130.25(19)	C(12)-C(11)-C(10)	120.7(3)
C(8)-N(2)-Ru(1)	113.55(18)	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(13)-N(3)-C(9)	121.1(2)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7
C(13)-N(3)-Ru(1)	120.22(19)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(3)
C(9)-N(3)-Ru(1)	118.65(18)	C(13)-C(12)-H(12)	120.8
C(16)-N(4)-C(14)	116.3(3)	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(16)-N(4)-Ru(1)	128.7(2)	N(3)-C(13)-C(12)	120.8(3)
C(14)-N(4)-Ru(1)	114.97(18)	N(3)-C(13)-C(14)	112.5(3)
C(17)-N(5)-C(16)	118.3(3)	C(12)-C(13)-C(14)	126.7(3)
C(28)-N(6)-C(26)	118.0(3)	N(4)-C(14)-C(15)	120.8(3)
C(28)-N(7)-C(29)	116.7(3)	N(4)-C(14)-C(13)	114.3(3)
C(28)-N(7)-Ru(1)	129.1(2)	C(15)-C(14)-C(13)	125.0(3)
C(29)-N(7)-Ru(1)	114.25(19)	C(14)-C(15)-C(17)	118.4(3)
C(30)-N(8)-C(34)	121.3(3)	C(14)-C(15)-H(15)	120.8
C(30)-N(8)-Ru(1)	119.3(2)	C(17)-C(15)-H(15)	120.8
C(34)-N(8)-Ru(1)	119.43(19)	N(5)-C(16)-N(4)	125.8(3)
C(37)-N(9)-C(35)	115.7(3)	N(5)-C(16)-H(16)	117.1
C(37)-N(9)-Ru(1)	130.5(2)	N(4)-C(16)-H(16)	117.1
C(35)-N(9)-Ru(1)	113.80(19)	N(5)-C(17)-C(15)	120.4(3)
C(37)-N(10)-C(38)	117.9(3)	N(5)-C(17)-C(18)	114.7(3)
C(4)-C(1)-H(1A)	109.5	C(15)-C(17)-C(18)	124.9(3)
C(4)-C(1)-H(1B)	109.5	C(17)-C(18)-C(19)	112.1(3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	C(17)-C(18)-C(21)	108.1(3)
C(4)-C(1)-H(1C)	109.5	C(19)-C(18)-C(21)	109.8(4)
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	C(17)-C(18)-C(20)	107.7(3)
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(19)-C(18)-C(20)	110.4(4)
C(4)-C(2)-H(2A)	109.5	C(21)-C(18)-C(20)	108.7(3)
C(4)-C(2)-H(2B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
C(4)-C(2)-H(2C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3B)	109.5	C(18)-C(20)-H(20A)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(18)-C(20)-H(20B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(18)-C(20)-H(20C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(5)-C(4)-C(2)	112.1(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	106.5(3)	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(2)-C(4)-C(3)	109.7(3)	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
C(5)-C(4)-C(1)	109.8(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(2)-C(4)-C(1)	110.1(3)	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5
C(3)-C(4)-C(1)	108.6(3)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N(1)-C(5)-C(6)	120.5(3)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5

C(25)–C(22)–H(22A)	109.5	H(40A)–C(40)–H(40B)	109.5
C(25)–C(22)–H(22B)	109.5	C(39)–C(40)–H(40C)	109.5
H(22A)–C(22)–H(22B)	109.5	H(40A)–C(40)–H(40C)	109.5
C(25)–C(22)–H(22C)	109.5	H(40B)–C(40)–H(40C)	109.5
H(22A)–C(22)–H(22C)	109.5	C(39)–C(41)–H(41A)	109.5
H(22B)–C(22)–H(22C)	109.5	C(39)–C(41)–H(41B)	109.5
C(25)–C(23)–H(23A)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41B)	109.5
C(25)–C(23)–H(23B)	109.5	C(39)–C(41)–H(41C)	109.5
H(23A)–C(23)–H(23B)	109.5	H(41A)–C(41)–H(41C)	109.5
C(25)–C(23)–H(23C)	109.5	H(41B)–C(41)–H(41C)	109.5
H(23A)–C(23)–H(23C)	109.5	C(39)–C(42)–H(42A)	109.5
H(23B)–C(23)–H(23C)	109.5	C(39)–C(42)–H(42B)	109.5
C(25)–C(24)–H(24A)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42B)	109.5
C(25)–C(24)–H(24B)	109.5	C(39)–C(42)–H(42C)	109.5
H(24A)–C(24)–H(24B)	109.5	H(42A)–C(42)–H(42C)	109.5
C(25)–C(24)–H(24C)	109.5	H(42B)–C(42)–H(42C)	109.5
H(24A)–C(24)–H(24C)	109.5	F(3)–P(1)–F(5)	90.61(18)
H(24B)–C(24)–H(24C)	109.5	F(3)–P(1)–F(2)	92.82(18)
C(24)–C(25)–C(23)	111.2(6)	F(5)–P(1)–F(2)	91.45(15)
C(24)–C(25)–C(26)	111.9(4)	F(3)–P(1)–F(1)	178.78(18)
C(23)–C(25)–C(26)	108.8(4)	F(5)–P(1)–F(1)	89.95(17)
C(24)–C(25)–C(22)	106.2(5)	F(2)–P(1)–F(1)	88.25(16)
C(23)–C(25)–C(22)	111.4(6)	F(3)–P(1)–F(6)	90.42(17)
C(26)–C(25)–C(22)	107.1(4)	F(5)–P(1)–F(6)	178.96(17)
N(6)–C(26)–C(27)	120.7(3)	F(2)–P(1)–F(6)	88.29(15)
N(6)–C(26)–C(25)	116.0(3)	F(1)–P(1)–F(6)	89.03(15)
C(27)–C(26)–C(25)	123.3(4)	F(3)–P(1)–F(4)	88.93(16)
C(29)–C(27)–C(26)	118.7(3)	F(5)–P(1)–F(4)	89.63(14)
C(29)–C(27)–H(27)	120.6	F(2)–P(1)–F(4)	177.93(15)
C(26)–C(27)–H(27)	120.6	F(1)–P(1)–F(4)	89.99(14)
N(6)–C(28)–N(7)	125.8(3)	F(6)–P(1)–F(4)	90.59(14)
N(6)–C(28)–H(28)	117.1	F(9A)–P(2)–F(10A)	91.1(9)
N(7)–C(28)–H(28)	117.1	F(9A)–P(2)–F(8A)	83.4(7)
N(7)–C(29)–C(27)	120.0(3)	F(10A)–P(2)–F(8A)	171.9(6)
N(7)–C(29)–C(30)	115.2(3)	F(9A)–P(2)–F(10)	60.4(5)
C(27)–C(29)–C(30)	124.7(3)	F(10A)–P(2)–F(10)	36.6(7)
N(8)–C(30)–C(31)	120.1(3)	F(8A)–P(2)–F(10)	141.1(6)
N(8)–C(30)–C(29)	112.7(3)	F(9A)–P(2)–F(9)	40.7(5)
C(31)–C(30)–C(29)	127.2(3)	F(10A)–P(2)–F(9)	129.3(8)
C(32)–C(31)–C(30)	118.9(3)	F(8A)–P(2)–F(9)	47.4(5)
C(32)–C(31)–H(31)	120.6	F(10)–P(2)–F(9)	93.7(4)
C(30)–C(31)–H(31)	120.6	F(9A)–P(2)–F(8)	123.2(5)
C(31)–C(32)–C(33)	120.5(3)	F(10A)–P(2)–F(8)	141.2(8)
C(31)–C(32)–H(32)	119.7	F(8A)–P(2)–F(8)	41.7(5)
C(33)–C(32)–H(32)	119.7	F(10)–P(2)–F(8)	176.2(3)
C(34)–C(33)–C(32)	118.3(3)	F(9)–P(2)–F(8)	89.0(4)
C(34)–C(33)–H(33)	120.9	F(9A)–P(2)–F(11A)	173.5(6)
C(32)–C(33)–H(33)	120.9	F(10A)–P(2)–F(11A)	89.4(9)
N(8)–C(34)–C(33)	120.9(3)	F(8A)–P(2)–F(11A)	95.3(9)
N(8)–C(34)–C(35)	113.1(2)	F(10)–P(2)–F(11A)	122.2(8)
C(33)–C(34)–C(35)	126.0(3)	F(9)–P(2)–F(11A)	140.4(8)
N(9)–C(35)–C(36)	120.7(3)	F(8)–P(2)–F(11A)	54.4(7)
N(9)–C(35)–C(34)	115.0(3)	F(9A)–P(2)–F(7)	78.1(4)
C(36)–C(35)–C(34)	124.4(3)	F(10A)–P(2)–F(7)	84.8(4)
C(35)–C(36)–C(38)	119.0(3)	F(8A)–P(2)–F(7)	88.2(3)
C(35)–C(36)–H(36)	120.5	F(10)–P(2)–F(7)	97.0(2)
C(38)–C(36)–H(36)	120.5	F(9)–P(2)–F(7)	96.0(2)
N(10)–C(37)–N(9)	126.4(3)	F(8)–P(2)–F(7)	85.4(2)
N(10)–C(37)–H(37)	116.8	F(11A)–P(2)–F(7)	95.6(4)
N(9)–C(37)–H(37)	116.8	F(9A)–P(2)–F(12)	104.5(4)
N(10)–C(38)–C(36)	120.3(3)	F(10A)–P(2)–F(12)	95.5(4)
N(10)–C(38)–C(39)	118.2(3)	F(8A)–P(2)–F(12)	91.6(3)
C(36)–C(38)–C(39)	121.5(3)	F(10)–P(2)–F(12)	84.7(2)
C(38)–C(39)–C(41)	110.9(4)	F(9)–P(2)–F(12)	85.8(2)
C(38)–C(39)–C(40)	107.8(4)	F(8)–P(2)–F(12)	92.7(2)
C(41)–C(39)–C(40)	110.1(5)	F(11A)–P(2)–F(12)	81.9(4)
C(38)–C(39)–C(42)	108.7(4)	F(7)–P(2)–F(12)	177.4(2)
C(41)–C(39)–C(42)	108.5(6)	F(9A)–P(2)–F(11)	140.6(6)
C(40)–C(39)–C(42)	110.8(6)	F(10A)–P(2)–F(11)	50.9(7)
C(39)–C(40)–H(40A)	109.5	F(8A)–P(2)–F(11)	132.9(7)
C(39)–C(40)–H(40B)	109.5	F(10)–P(2)–F(11)	86.0(3)

F(9)-P(2)-F(11)	176.8(2)
F(8)-P(2)-F(11)	91.2(4)
F(11A)-P(2)-F(11)	38.8(7)
F(7)-P(2)-F(11)	87.24(19)
F(12)-P(2)-F(11)	91.0(2)
C(44)-O(1)-C(45A)	96.0(13)
C(44)-O(1)-C(45)	115.3(5)
C(45A)-O(1)-C(45)	31.5(16)
C(44)-C(43)-H(43A)	109.5
C(44)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(44)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
O(1)-C(44)-C(43)	107.9(5)
O(1)-C(44)-H(44A)	110.1
C(43)-C(44)-H(44A)	110.1
O(1)-C(44)-H(44B)	110.1
C(43)-C(44)-H(44B)	110.1
H(44A)-C(44)-H(44B)	108.4
C(46)-C(45)-O(1)	109.2(7)
C(46)-C(45)-H(45A)	109.8
O(1)-C(45)-H(45A)	109.8
C(46)-C(45)-H(45B)	109.8
O(1)-C(45)-H(45B)	109.8
H(45A)-C(45)-H(45B)	108.3
C(46A)-C(45A)-O(1)	111.6(19)
C(46A)-C(45A)-H(45C)	109.3
O(1)-C(45A)-H(45C)	109.3
C(46A)-C(45A)-H(45D)	109.3
O(1)-C(45A)-H(45D)	109.3
H(45C)-C(45A)-H(45D)	108.0

**Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 41.**Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru (1)	23 (1)	23 (1)	20 (1)	2 (1)	-4 (1)	-1 (1)
N (1)	36 (1)	31 (1)	26 (1)	-1 (1)	-4 (1)	4 (1)
N (2)	25 (1)	24 (1)	23 (1)	3 (1)	-3 (1)	0 (1)
N (3)	23 (1)	22 (1)	25 (1)	2 (1)	-1 (1)	-2 (1)
N (4)	26 (1)	30 (1)	24 (1)	1 (1)	-3 (1)	-2 (1)
N (5)	43 (2)	47 (2)	27 (1)	-3 (1)	-3 (1)	-2 (1)
N (6)	32 (2)	53 (2)	44 (2)	4 (1)	1 (1)	-9 (1)
N (7)	27 (1)	31 (1)	25 (1)	2 (1)	-3 (1)	-4 (1)
N (8)	30 (1)	24 (1)	19 (1)	0 (1)	-3 (1)	-1 (1)
N (9)	28 (1)	26 (1)	23 (1)	0 (1)	-3 (1)	-1 (1)
N (10)	33 (2)	40 (2)	45 (2)	-4 (1)	6 (1)	-9 (1)
C (1)	80 (3)	54 (2)	24 (2)	-1 (2)	0 (2)	-7 (2)
C (2)	90 (3)	53 (2)	35 (2)	-14 (2)	-15 (2)	28 (2)
C (3)	41 (2)	88 (3)	45 (2)	-24 (2)	-5 (2)	-13 (2)
C (4)	35 (2)	37 (2)	23 (1)	-4 (1)	-4 (1)	4 (1)
C (5)	26 (1)	35 (2)	22 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (6)	32 (2)	30 (2)	23 (1)	4 (1)	-2 (1)	4 (1)
C (7)	33 (2)	29 (2)	27 (1)	2 (1)	-6 (1)	4 (1)
C (8)	25 (1)	27 (2)	24 (1)	3 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (9)	28 (1)	25 (1)	25 (1)	3 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (10)	46 (2)	31 (2)	27 (2)	7 (1)	-3 (1)	4 (1)
C (11)	59 (2)	28 (2)	36 (2)	8 (1)	-5 (2)	5 (2)
C (12)	53 (2)	25 (2)	35 (2)	1 (1)	-2 (2)	4 (1)
C (13)	29 (2)	25 (1)	28 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-3 (1)
C (14)	27 (2)	30 (2)	27 (1)	0 (1)	-2 (1)	-4 (1)
C (15)	34 (2)	35 (2)	34 (2)	-5 (1)	0 (1)	0 (1)
C (16)	37 (2)	39 (2)	27 (2)	2 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C (17)	31 (2)	41 (2)	33 (2)	-6 (1)	2 (1)	-5 (1)
C (18)	48 (2)	56 (2)	31 (2)	-12 (2)	4 (2)	-3 (2)
C (19)	97 (4)	58 (3)	54 (3)	-25 (2)	1 (2)	15 (3)
C (20)	67 (3)	86 (3)	51 (2)	-23 (2)	24 (2)	-11 (3)
C (21)	53 (2)	77 (3)	44 (2)	-22 (2)	-1 (2)	-17 (2)
C (22)	72 (4)	127 (5)	106 (5)	-21 (4)	49 (3)	-35 (4)
C (23)	152 (7)	278 (10)	73 (4)	-21 (5)	6 (4)	-177 (7)
C (24)	84 (5)	97 (5)	247 (10)	71 (6)	62 (5)	-27 (4)
C (25)	49 (2)	64 (3)	55 (2)	-3 (2)	16 (2)	-26 (2)
C (26)	40 (2)	48 (2)	36 (2)	-4 (2)	8 (1)	-15 (2)
C (27)	44 (2)	34 (2)	34 (2)	1 (1)	8 (1)	-9 (1)
C (28)	30 (2)	44 (2)	36 (2)	6 (1)	-2 (1)	-4 (1)
C (29)	37 (2)	28 (2)	22 (1)	0 (1)	1 (1)	-4 (1)
C (30)	36 (2)	25 (1)	23 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C (31)	55 (2)	24 (2)	31 (2)	2 (1)	2 (2)	-1 (1)
C (32)	51 (2)	28 (2)	37 (2)	4 (1)	-5 (2)	9 (1)
C (33)	39 (2)	31 (2)	33 (2)	-3 (1)	-8 (1)	8 (1)
C (34)	29 (2)	26 (1)	23 (1)	-3 (1)	-6 (1)	1 (1)
C (35)	30 (2)	31 (2)	24 (1)	-7 (1)	-4 (1)	0 (1)
C (36)	28 (2)	38 (2)	37 (2)	-9 (1)	-3 (1)	2 (1)
C (37)	33 (2)	32 (2)	35 (2)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
C (38)	28 (2)	43 (2)	42 (2)	-13 (2)	1 (1)	-4 (1)
C (39)	28 (2)	56 (2)	81 (3)	-14 (2)	10 (2)	-5 (2)
C (40)	59 (4)	128 (5)	193 (8)	-72 (5)	64 (4)	-13 (4)
C (41)	42 (3)	102 (5)	247 (10)	41 (5)	38 (4)	-16 (3)
C (42)	45 (3)	245 (10)	102 (5)	-28 (6)	-17 (3)	-31 (4)
P (1)	34 (1)	36 (1)	39 (1)	-1 (1)	-8 (1)	1 (1)
F (1)	49 (1)	105 (2)	50 (1)	-7 (1)	1 (1)	15 (1)
F (2)	70 (2)	61 (2)	97 (2)	-10 (1)	-49 (2)	-10 (1)
F (3)	93 (2)	114 (2)	64 (2)	-30 (2)	1 (2)	45 (2)
F (4)	43 (1)	54 (1)	76 (2)	-8 (1)	-14 (1)	-4 (1)
F (5)	54 (2)	70 (2)	118 (2)	46 (2)	-20 (2)	-8 (1)
F (6)	59 (2)	69 (2)	90 (2)	43 (2)	8 (1)	12 (1)
P (2)	58 (1)	32 (1)	48 (1)	1 (1)	16 (1)	4 (1)
F (7)	150 (3)	55 (2)	66 (2)	21 (1)	36 (2)	36 (2)
F (12)	190 (4)	46 (2)	65 (2)	2 (1)	51 (2)	-5 (2)
F (8)	144 (6)	65 (3)	112 (4)	-1 (3)	9 (4)	-59 (4)

F(9)	122(5)	62(3)	122(5)	18(3)	64(4)	48(3)
F(10)	55(3)	71(3)	88(3)	3(2)	-13(2)	-14(2)
F(11)	68(3)	49(3)	116(4)	34(2)	54(3)	21(2)
F(8A)	115(9)	52(5)	67(5)	-5(4)	26(6)	-18(6)
F(9A)	57(5)	88(8)	138(9)	51(7)	-19(6)	-31(5)
F(10A)	180(12)	49(5)	77(7)	-5(5)	-8(8)	17(7)
F(11A)	81(7)	134(11)	123(9)	45(8)	-1(6)	40(7)
O(1)	93(3)	125(4)	66(2)	-31(2)	10(2)	-43(3)
C(43)	82(4)	165(7)	118(5)	71(5)	35(4)	35(4)
C(44)	88(4)	115(5)	70(3)	-5(3)	-2(3)	-36(4)
C(45)	76(6)	84(6)	43(4)	-4(4)	27(4)	-35(5)
C(46)	81(8)	147(12)	89(8)	48(8)	-2(6)	-3(7)
C(45A)	71(17)	220(3)	530(8)	-230(4)	-110(3)	60(17)
C(46A)	140(2)	220(3)	51(10)	43(13)	43(11)	66(18)
O(2)	91(10)	64(8)	70(8)	26(7)	27(7)	14(7)

Tabelle 5.

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für 41.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3210	3680	9509	80
H(1B)	4013	4004	9928	80
H(1C)	4104	3193	9480	80
H(2A)	3850	5870	8962	92
H(2B)	3909	5600	9622	92
H(2C)	3068	5381	9208	92
H(3A)	5220	3942	9025	88
H(3B)	5241	4727	9502	88
H(3C)	5142	5002	8842	88
H(6)	4103	2823	8601	34
H(7)	2793	4899	7356	36
H(10)	4253	1362	8240	42
H(11)	4454	13	7739	51
H(12)	4128	-30	6744	46
H(15)	3820	172	5757	41
H(16)	2621	2946	5238	42
H(19A)	4315	-540	4965	105
H(19B)	3753	-1039	4451	105
H(19C)	3395	-915	5052	105
H(20A)	3625	1327	4021	100
H(20B)	3966	340	3851	100
H(20C)	4458	907	4366	100
H(21A)	2120	-151	4546	88
H(21B)	2494	-233	3948	88
H(21C)	2222	751	4171	88
H(22A)	6262	4676	5252	148
H(22B)	6846	4294	5796	148
H(22C)	7123	5192	5472	148
H(23A)	7215	5980	6429	252
H(23B)	6853	5089	6717	252
H(23C)	6385	6059	6749	252
H(24A)	5627	6721	5875	209
H(24B)	5576	6148	5294	209
H(24C)	6446	6616	5547	209
H(27)	4475	5814	5818	44
H(28)	5021	3018	6659	45
H(31)	3041	6169	5619	44
H(32)	1577	6345	5491	47
H(33)	704	5210	5819	43
H(36)	13	3998	6174	42
H(37)	1691	1713	6993	40
H(40A)	-883	3467	7321	185
H(40B)	-1811	3387	6989	185
H(40C)	-1125	4039	6748	185
H(41A)	-1057	1258	6605	193

---

H(41B)	-1725	1773	6952	193
H(41C)	-765	1671	7224	193
H(42A)	-1302	3312	5833	199
H(42B)	-1958	2546	5992	199
H(42C)	-1094	2244	5760	199
H(43A)	1586	3593	1778	180
H(43B)	1734	4454	2200	180
H(43C)	797	4096	2005	180
H(44A)	2035	3081	2701	110
H(44B)	1247	3590	2931	110
H(45A)	959	2117	3242	79
H(45B)	444	1446	2789	79
H(46A)	1793	1208	2446	160
H(46B)	1594	684	3011	160
H(46C)	2166	1592	3057	160
H(45C)	1972	1847	2678	343
H(45D)	1462	2150	3194	343
H(46D)	350	982	2682	202
H(46E)	1058	633	3167	202
H(46F)	1196	520	2511	202

---

**Selbständigkeitserklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde von mir persönlich verfasst. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Kaiserslautern, den 24.05.07

Dirk Zabel

**Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas.

Dr. Gotthelf Wolmershäuser und Dr. Yu Sun danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen. 感谢孙渝博士对部份晶体的测定。

Für das Messen unzähliger NMR-Spektren danke ich Frau Christiane Müller und Herrn Dr. Harald Kelm.

Weiterer Dank geht an Frau Birgit Dusch und Elke Biehl für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau Yi Zhang, Herrn Christian Lothschütz, Herrn Thomas Jozak und Frau Christine Czauderna danke ich für die Unterstützung durch ihre synthetischen Arbeiten im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika bzw. Hiwi-Tätigkeiten.

Außerdem danke ich Frau Dr. Nora Wetzold für das Messen der ESI-Massenspektren.

Großer Dank gilt ebenso der Firma Basell Polyolefine GmbH und Herrn Dr. Larry Jones für die kompetente Durchführung der Polymerisationsexperimente.

Den Mitarbeitern der Glasbläserei Frau Carmen Eggert und Herrn Csaba Tömör gilt mein Dank nicht nur für die kompetente Unterstützung in glastechnischen Fragestellungen.

Weiterhin danke ich allen nicht genannten Mitarbeitern der Arbeitskreise Thiel, Sitzmann und Krüger für ihre Unterstützung und das besondere Arbeitsklima. Allen Korrekturlesern danke ich für ihre Bemühungen möglichst alle Fehler ausfindig zu machen.

Für die finanzielle Unterstützung gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft, welche diese Arbeit im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms SPP 1118: "Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate" förderte.



**Lebenslauf**

Name: Dirk Zabel  
Geburtsdatum: 12.08.1978  
Geburtsort: Halberstadt  
Familienstand: ledig

**Schulbildung:**

1985 – 1986: Grundschule in Kelbra  
1986 – 1991: Grundschule in Meerane  
1991 – 1997: Pestalozzi-Gymnasium in Meerane,  
Abschluß: Abitur

**Wehrdienst:**

09/1997 – 06/1998: bei Panzerpionierkompanie 390 in Bad Salzungen

**Studium:**

10/1998 – 11/2003: Diplomstudiengang Chemie an der TU Chemnitz  
Vordiplom Oktober 2000  
Diplomarbeit Februar 2003 – Oktober 2003  
Thema: Reaktionen von 2-Norbornylsulfonaten mit  
Schwefel-Nucleophilen

01/2004 – 08/2004 Promotion  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter der TU Chemnitz

09/2004 – 05/2007 Promotion  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter der TU Kaiserslautern