

**Pyrazolylpyridinoxobisperoxomolybdän(VI)komplexe -
Untersuchungen zum Einfluss von Substituenten
am Pyrazolylpyridinliganden auf die
Komplexeigenschaften**

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Anett Schubert

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.06.2012

Kaiserslautern 2012

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am
21.06.2012 als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr.-Ing. J. Hartung

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 Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von September 2005 bis Februar 2009 und von April 2011 bis März 2012 angefertigt.

*„Der erste Trunk aus dem Becher der
Naturwissenschaft macht atheistisch, aber auf dem
Grund des Bechers wartet
Gott“*

Werner Heisenberg

Für Falk, Jannik und Felix

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AIM	Atoms in Molecules
AK	Arbeitskreis
Äqu.	Äquivalent
BCP	Bindungskritischer Punkt
BOC	Butyloxycarbonyl-Gruppe
^t BuOOH	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
bzw.	Beziehungsweise
ca.	circa
CD	Charge Depletion
CC	Charge Concentration
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMF	Dimethylformamid
DMFDMA	Dimethylformamiddimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Tage
Et	Ethyl
etc.	etcetera
EtOH	Etanol
h	Stunden´
HMPT	Hexamethylphosphortriamid
LICC	Ligand Induced Charge Concentration
Me	Methyl
MO-Theorie	Molekül-Orbital-Theorie
NaOEt	Natriumethanolat
NaOMe	Natriummethanolat
N _{äq}	Stickstoffatom in äquatorialer Position
N _{ax}	Stickstoffatom in axialer Position
N _{py}	Stickstoffatom im Pyridinring
N _{pz}	Stickstoffatom im Pyrazolring
NBO	Natural-Bond-Orbital-Methode
RCP	Ringkritischer Punkt

RESI	Reciprocal Space Investigator
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn over Frequency
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung
z.T.	zum Teil
z. B	zum Beispiel.

IR-Spektroskopie Infrarot-Spektroskopie

ν	Wellenzahl (cm^{-1})
m	mittlere Intensität
vs	sehr starke Intensität (very strong)
s	starke Intensität (strong)
w	schwache Intensität (weak)

NMR-Spektroskopie Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic **R**esonanz)

δ	chemische Verschiebung (ppm)
s	Singulett
d	Doublett
ddd	Doublett von Doubletts von Doubletts
t	Triplett
td	Triplett von Doubletts
quint	Quintett
sept	Septett
m	Multiplett
J	Kopplungskonstante

1 Einleitung	1
1.1 Homogene Katalyse – Bedeutung und Probleme der Aufklärung.....	1
von Katalysemechanismen	
1.2 Molybdänkatalysierte Epoxidierung von Olefingen – ein Beispiel für.....	3
die kombinierte spektroskopische und theoretische Aufklärung einer	
Katalyse	
1.2.1 Katalysemechanismus.....	3
1.2.2 Ligandeeinfluss und Struktur/Aktivitäts-Beziehungen.....	6
1.3 Experimentelle und theoretische Ladungsdichteuntersuchungen.....	10
1.3.1 Experimentelle Ladungsdichteuntersuchung – Geräte.....	10
1.3.2 Beispiele für kombinierte experimentelle und theoretische.....	11
Ladungsdichtestudien	
1.4 Pyridinylpyrimidine und Bipyrimidine – die Suche nach neuen.....	15
Liganden	
2 Zielsetzung und Motivation	18
3 Ergebnisse und Diskussion	21
3.1 Pyrazolylpyridine.....	21
3.1.1 Synthesegrundlagen.....	21
3.1.2 Synthese von Pyrazolylpyridinen.....	21
3.1.2.1 Funktionalisierung von 2-(Pyrazol-3-yl)pyridinen.....	23
3.1.2.1.1 Bromierung und Nitrierung.....	23
3.1.2.1.2 Einführung einer Aminogruppe an C-4.....	24
....des Pyrazolrings	
3.1.2.2 Nucleophile Substitution.....	27
3.1.3 Komplexe von Pyrazolylpyridinen.....	32
3.1.3.1 Kupfer(II)komplexe von <i>N</i> -unsubstituierten.....	32
Pyrazolylpyridinen	
3.1.3.2 Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexe von.....	35
<i>N</i> -substituierten Pyrazolylpyridinen	
3.1.3.3 Platin(II)komplexe von <i>N</i> -substituierten Pyrazolyl-.....	38
Pyridinen	
3.1.4 Elektronendichteuntersuchungen an Molybdänoxobis-.....	40
peroxokomplexen	
3.1.4.1 Einleitung.....	40

3.1.4.2 Betrachtung des freien Liganden 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (2c)	43
3.1.4.3 Untersuchungen zum A:B Isomerenverhältnis der Mo-Komplexe	45
3.1.4.4 Elektronischer Einfluss des Substitutionsmusters in den Pyrazolringen	47
3.1.4.5 Ligandinduzierte Polarisierungseffekte am Mo(VI)-Zentrum	49
3.1.4.6 Elektronische Situation der Peroxoliganden	51
3.1.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse	52
3.1.5 ¹⁵ N- und ¹⁹⁵ Pt-NMR Untersuchungen von Pyrazolpyridin-dichloroplatin(II)komplexen	54
3.1.5.1 ¹⁵ N-NMR-Vergleich: freier Ligand – Komplex	54
3.1.5.2 ¹⁹⁵ Pt-NMR	57
3.2 Pyridinylpyrimidine und Bipyrimidine	59
3.2.1 Synthese der Stickstoffbasen	59
3.2.2 Synthese der Ketonderivate	61
3.2.3 Pyridinylpyrimidine	66
3.2.4 Bipyrimidine	78
4 Zusammenfassung	85
4.1 Synthese von Molybdän-, Kupfer- und Platinkomplexen von Pyrazolpyridinen	85
4.2 Experimentelle und theoretische Elektronendichtestudie und NMR-spektroskopische Untersuchungen	87
4.3 Synthese von Pyridinylpyrimidinen und Bipyrimidinen	89
5 Experimenteller Teil	91
5.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte	91
5.1.1 Arbeitstechnik	91
5.1.2 Messgeräte	91
5.2 Synthesevorschriften	93
5.2.1 Synthese von Edukten	93
5.2.1.1 Synthese der Ketonderivate	93
5.2.1.2 Synthese der Stickstoffbasen	96

5.2.2 Synthese der Pyrazolylpyridine.....	98
5.2.2.1 Synthese der N(<i>H</i>)-Pyrazolylpyridine.....	98
5.2.2.2 Synthese der <i>N</i> -substituierten Pyrazolylpyridine.....	99
5.2.3 Synthese der Kupferkomplexe.....	107
5.2.4 Synthese der Molybdänkomplexe.....	109
5.2.5 Synthese der Platinkomplexe.....	118
5.2.6 Synthese der Pyridinylpyrimidine.....	122
5.2.7 Synthese von Bipyrimidinen.....	129
6 Literatur.....	133
7 Anhang.....	139
7.1 Anhang zum Kapitel 3.1.4.....	139
7.2 NMR-Spektren.....	144
7.3 Röntgenkristallstrukturdaten.....	237
7.4 Selbstständigkeitserklärung.....	259
7.5 Danksagung.....	261
7.6 Lebenslauf.....	263

1 Einleitung

1.1 Homogene Katalyse – Bedeutung und Probleme der Aufklärung von Katalysemechanismen

Die Homogene Katalyse ist in vielen Bereichen der industriellen Synthese von entscheidender Bedeutung. Die Aufklärung der Mechanismen katalytischer Prozesse ist deshalb für viele Forschungsteams auch heute noch eine zentrale Fragestellung. Mit der Erkenntnis über den Ablauf einer Katalysereaktion und damit auch über die Rolle der einzelnen Reaktionspartner während der einzelnen Schritte des Katalysemechanismus ergibt sich die Möglichkeit zur Optimierung des Katalysators. Durch Kombination spektroskopischer Messmethoden mit Abfangreaktionen instabiler Zwischenstufen sowie Studien an Modellsystemen und theoretischen Berechnungen bietet sich eine Vielzahl an Möglichkeiten, Katalysemechanismen auf die Spur zu kommen.

In diesem Prozess haben theoretische Berechnungen an Bedeutung gewonnen. So konnten durch die Entwicklung der MO-Theorie viele neue Erkenntnisse erhalten werden, die durch synthetische Arbeitsschritte oder physikalische Messmethoden so nicht zugänglich gewesen wären. Die auf der MO-Theorie basierenden Untersuchungen zeigen aber ihre Grenzen auf, sobald ein Übergangsmetallzentrum in die Betrachtungen einbezogen werden muss. Die Entwicklung der „Atoms In Molecules“ (AIM) Methode^[1], die auf der topologischen Analyse der Ladungsdichte beruht, ermöglichte Untersuchungen, die mit MO-Theorie-Methoden nicht möglich waren. Zum Beispiel konnte eine direkte Analyse der Natur der Aktivierung von C-C oder C-H Bindungen durchgeführt werden. Auf diese Weise stellen die auf der gründlichen Analyse der Topologie der Ladungsdichte basierenden Methoden eine wichtige Ergänzung der auf der MO-Theorie basierenden Methoden bei der Analyse komplizierter elektronischer Bindungssituationen dar.

Die Erfolge in der Untersuchung der C-H-Aktivierung wecken auch die Hoffnung mit Hilfe der Ladungsdichtemethoden neue wichtige Erkenntnisse über Katalysemechanismen und im Besonderen auch von Struktur/Aktivitäts-Beziehungen zu gewinnen. Das hohe Interesse an Struktur/Aktivitäts-Beziehungen liegt in dem Wunsch begründet Katalysatoren durch Veränderung von z.B. Substituenten an den Liganden in ihrer Aktivität gezielt verändern zu können. Dabei muss berücksichtigt werden,

dass sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften der Liganden Einfluss auf das Katalyseergebnis haben können, wie zwei Beispiele verdeutlichen. Herrmann und seine Mitarbeiter untersuchten in Zusammenarbeit mit der damaligen Hoechst AG den sterischen und elektronischen Einfluss von Substituenten an Indenylliganden bei *ansa*-verbrückten Bisindenylzirkoniumkomplexen^[2] auf die Polymerisation von Propen. Sie erkannten, dass sterische und nicht elektronische Einflüsse die Aktivität des Katalysators und die Taktizität des Polymers bestimmen. Im Gegensatz dazu war bei der Entwicklung der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese die Betrachtung der elektronischen Einflüsse der Liganden ausschlaggebend.

Am Beispiel der rutheniumkatalysierten Olefinmetathese zeigen sich zwei weitere Probleme, die ein genaues Verstehen von elektronischen Einflüssen erschweren^[3]. Bei dieser Reaktion hat zum Beispiel nur die Änderung des Ligandentyps einen Einfluss auf das Katalyseergebnis, eine Veränderung im Substitutionsmuster eines Liganden dagegen kaum. Außerdem ist diese Synthese stark vom Substrat abhängig. Das bedeutet, dass die an einer Reaktion erhaltenen Ergebnisse nicht einfach auf eine andere übertragen werden können.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es bei der Betrachtung von Katalysemechanismen und Struktur/Aktivitäts-Beziehungen, prinzipielle Probleme gibt. So sind erstens immer Einschränkungen bei den Aufklärungsmethoden gegeben. Das zweite Problem besteht in der Vielfältigkeit an Katalysereaktionen und Katalysatoren. Darüber hinaus unterliegen diese Reaktionen neben den Ligandeneinflüssen noch weiteren Parametern, die in eine detaillierte Betrachtung unbedingt einbezogen werden müssen (z.B. Substrat, Lösungsmittel, etc.)

Im Arbeitskreis Thiel wird die molybdänkatalysierte Epoxidierung von Olefinen bereits seit den 90-iger Jahren untersucht. Durch spektroskopische Methoden und theoretische Betrachtungen konnte der Katalysemechanismus aufgeklärt und Betrachtungen zu Struktur/Aktivitäts-Beziehungen durchgeführt werden. Dabei sind verschiedene Fragestellungen ungeklärt geblieben. Diese sollten in meiner Arbeit in Kooperation mit dem Arbeitskreis Scherer mit Hilfe von experimentellen und theoretischen Ladungsdichteuntersuchungen neu betrachtet werden. Die Arbeitsgruppe Scherer hat bereits im Rahmen eines DFG-Projekts mit dem Titel „Die Topologie der Elektronendichte von C-H-aktivierten Verbindungen – eine kombinierte theoretische und experimentelle Studie“ durch Elektronendichteuntersuchungen Pionierarbeit auf dem Gebiet der C-H-Aktivierung geleistet^[4].

1.2 Molybdänkatalysierte Epoxidierung von Olefinen - ein Beispiel für die kombinierte spektroskopische und theoretische Aufklärung einer Katalyse

1.2.1 Katalysemechanismus

Molybdänoxobisperoxokomplexe sind Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen. Zum ersten Mal wurden sie 1969 von Mimoun und Roch synthetisiert^[5]. Durch Umsetzung von Molybdän(VI)trioxid mit Wasserstoffperoxid und anschließender Zugabe von starken δ -Donorliganden wurden die entsprechenden siebenfach koordinierten Komplexe erhalten. Erste Reaktionen zeigten, dass diese Verbindungen in der Lage sind, Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis auf eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffklassen zu übertragen, z.B. auf Olefine, Sulfide und Phosphane. Darüber hinaus wurde erkannt, dass diese Komplexe in Anwesenheit von Peroxiden Sauerstofftransferkatalysatoren sind. Mimoun^[6] schlug einen ersten Katalysemechanismus vor, in dem ein Sauerstoffatom von einem Peroxoliganden über einen fünfgliedrigen Übergangszustand übertragen wird (Abb. 1).

Sharpless^[7] fand bei kinetischen Untersuchungen Ergebnisse, die gegen einen fünfgliedrigen Übergangszustand sprechen. Er favorisierte daraufhin einen dreigliedrigen Übergangszustand, bei dem aber auch ein Sauerstoffatom eines der Peroxoliganden übertragen wird (Abb. 1). Durch ¹⁸O-Markierungsexperimente konnte eine Übertragung des Oxosauerstoffatoms ausgeschlossen werden.

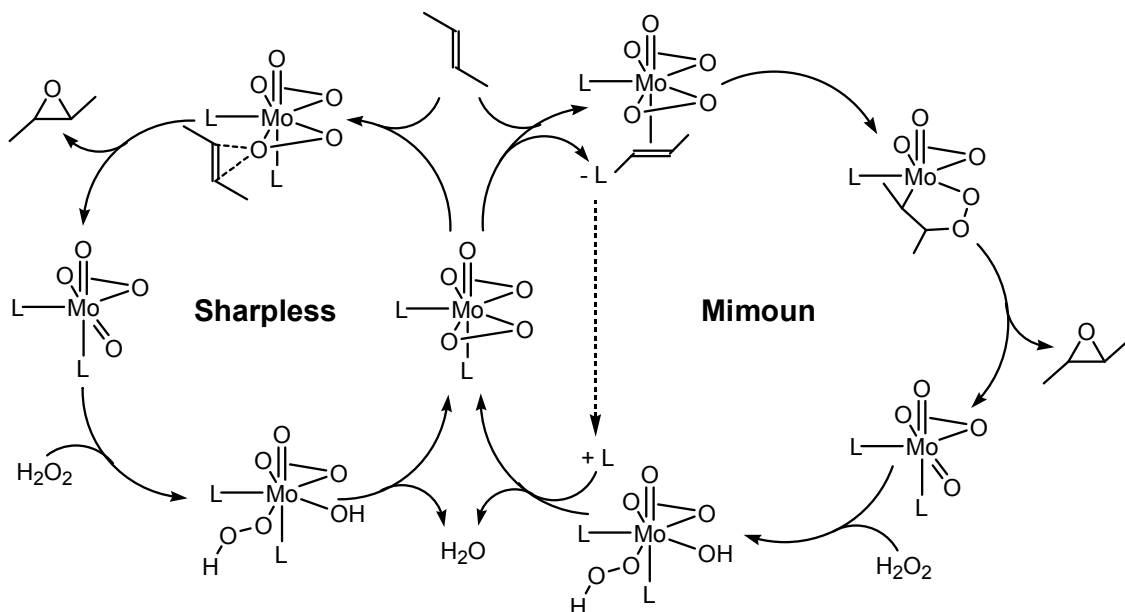


Abb. 1 (Quelle AK Thiel): Katalysemechanismen für die molybdänkatalysierte Epoxidation von Olefinen nach Mimoun^[6] und Sharpless^[7].

Eine genauere Aufklärung des Katalysemechanismus wurde durch spektroskopische Untersuchungen versucht. Dabei ergab sich zum einen das Problem, dass bei monodentaten Liganden ein zu schneller Ligandaustausch in Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften stattfindet. Komplexe mit Chelatliganden sind jedoch nur in sehr polaren Solventien wie DMF oder HMPT löslich. Diese Lösungsmittel sind aber in der Lage, Chelatliganden vom Metallzentrum zu verdrängen. Verlässliche spektroskopische Daten waren deshalb bis in die Mitte der 1990er Jahre nicht publiziert.

Die Einführung von *N*1-alkylierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen als Liganden von Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexen durch Thiel und Priermeier führte zu einer Lösung der Problematik^[8]. Die Löslichkeit der Molybdänoxobisperoxokomplexe ist dabei abhängig von der Länge der Alkylkette an *N*1. Sie synthetisierten Komplexe die in Hexan, Toluol, THF, Dichlormethan oder Aceton löslich sind und gegenüber einem Ligandaustausch mit dem Lösungsmittel stabil sind. An Hand dieser Komplexe konnten spektroskopische Untersuchungen zum Epoxidierungsmechanismus durchgeführt werden, die folgende Fragestellungen^[8] zur Grundlage hatten: Sind die Oxobisperoxokomplexe bei dieser Reaktion die katalytisch aktive Spezies oder eine Katalysatorvorstufe? Woher stammt das übertragene Sauerstoffatom (Peroxo-Ligand, Peroxid)? Wie erfolgt die Regenerierung des Katalysators?

Die Synthese von Komplexen die olefinsubstituierte Liganden trugen, gab einen wichtigen Hinweis auf die Herkunft des übertragenen Sauerstoffatoms^[8]. So konnten Thiel und Priermeier zeigen, dass das am Ligand fixierte Olefin erst in Anwesenheit von *tert*-Butylhydroperoxid epoxidiert wird. Eine Autoepoxidierung in Abwesenheit eines Hydroperoxids findet nicht statt. Damit konnten sie beweisen, dass bei den untersuchten Komplexen das auf das Olefin übertragene Sauerstoffatom vom Hydroperoxid stammt und nicht von den Peroxo-Liganden. Damit fungiert der Molybdänperoxokomplex als Aktivator für das Oxidationsmittel. Ausgehend von diesen Ergebnissen schlugen sie für die Aktivierung einen Reaktionsmechanismus vor^[8], der bereits für die Epoxidierung von Allylalkoholen mit Titanalkoholaten (Sharpless-Epoxidierung^[9a]) postuliert wurde (Abb. 2). Auch Sharpless hatte bereits 1977 diesen Schritt für die molybdänkatalysierte Epoxidierung vorgeschlagen^[9b], diesen Gedankengang aber nicht weiter ausgeführt.

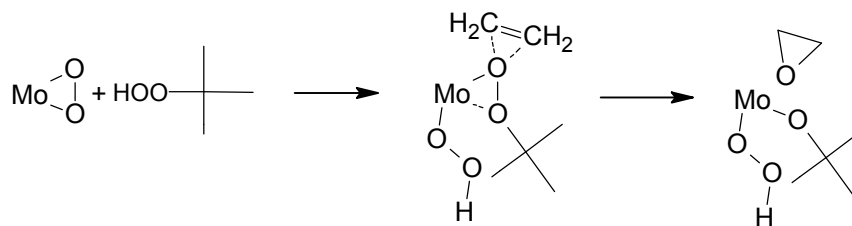


Abb. 2: Analog zu dem Ti-katalysierten Mechanismus der Epoxidierung von Allylalkoholen^[9a] vorgeschlagener Mechanismus für die Mo-katalysierte Epoxidierung von Olefinen^[8].

Dieser Mechanismus beruht auf einer η^2 -Koordination des Hydroperoxids an das Molybdänzentrum, wodurch das Hydroperoxid aktiviert wird. Die η^2 -Koordination von Hydroperoxiden wurde an Vanadiumkomplexen bereits strukturchemisch belegt^[10]. Daraus ergab sich die Frage wie die Koordination an das Metallzentrum abläuft: Wird zuerst das Proton vom Hydroperoxid auf einen Peroxoliganden übertragen und danach findet die Koordination statt oder erfolgt erst eine einfache Koordination und dann die Protonenübertragung? Thiel stellte durch Reaktion von ¹⁷O-markierten Molybdänoxobisperoxokomplexen mit Trifluoressigsäure fest, dass die Basizität der Oxo- und Peroxoliganden durch ihre Bindung an das hochvalente Metallzentrum gering ist^[11]. Dadurch schloss er die Übertragung eines Protons von einer schwachen Brønstedsäure wie z.B.: *tert*-Butylhydroperoxid auf einen Peroxoliganden als ersten Schritt aus. Daraus folgt, dass zuerst die Koordination stattfindet. Dadurch werden auch die Azidität des Hydroperoxidprotons und die Basizität der Peroxoliganden erhöht und in Folge dessen die Protonenübertragung begünstigt^[11].

Zusammenfassend konnten Thiel und seine Mitarbeiter aus ihren Untersuchungen folgenden Katalysemechanismus formulieren^[11] (Abb. 3). Im ersten Schritt (A) koordiniert das Oxidationsmittel an das Lewis-azide Mo(VI)-Zentrum. Danach erfolgt (B) die Übertragung des Protons vom Hydroperoxid auf einen Peroxoliganden. Darauf folgt die η^2 -Koordination des Alkylhydroperoxids, wodurch es für den Sauerstofftransfer aktiviert wird. Nach der Epoxidierung des Olefins (D) abstrahiert der verbleibende Alkoholatoligand das Proton von dem Hydroperoxoliganden und in Folge dessen wird der Molybdänoxobisperoxokomplex regeneriert.

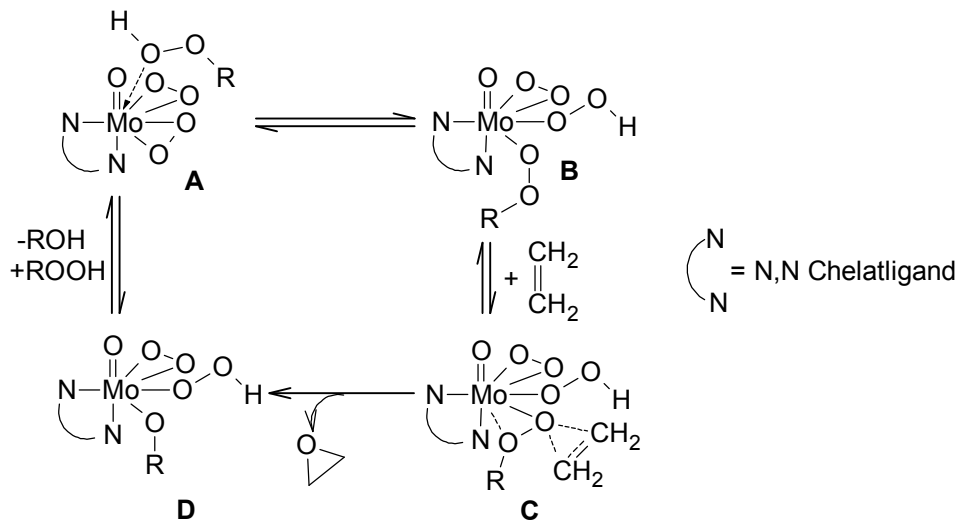


Abb. 3: vorgeschlagener Katalysemechanismus für die Mo-katalysierte Epoxidierung von Olefinen nach Thiel^[11].

1.2.2 Ligandeneinfluss und Struktur/Aktivitäts-Beziehungen

Pyrazolylpyridinmolybdänoxobisperoxokomplexe haben die Vorteile, dass sie in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind und unter katalytischen Bedingungen keine Ligandaustauschreaktionen zeigen^[12]. Außerdem sind sie durch Umsetzung von Diketonen oder deren Derivaten mit Hydrazinhydrat einfach zugänglich. Dabei besteht je nach Wahl des Diketons die Möglichkeit, Pyrazolylpyridine mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten in 5-Position des Pyrazolrings zu erhalten^[12]. Das unsubstituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin kann außerdem z.B. durch Bromierung und Nitrierung in 4-Position des Pyrazolrings substituiert werden. Zusammen mit der einfach möglichen Alkylierung an N1 steht so eine große Bandbreite an möglichen Liganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften zur Verfügung.

Auf Grund der Struktur der Pyrazolylpyridine, werden bei den Komplexen zwei Isomere erhalten, die in Lösung in einem Gleichgewicht miteinander vorliegen^[11,12,13] (Abb. 4).

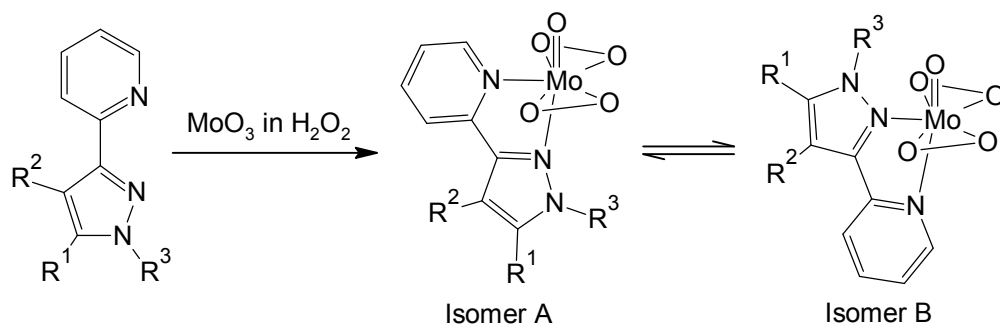


Abb. 4: Isomer A und B der Pyrazolylpyridinoxobis(peroxomolybdän)komplexe.

Die Untersuchung der Komplexe mittels NMR-Spektroskopie zeigte dabei eine Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten. Das Verhältnis nimmt zu, umso elektronenziehender der Substituent am Pyrazolring ist^[12] (Abb. 5).

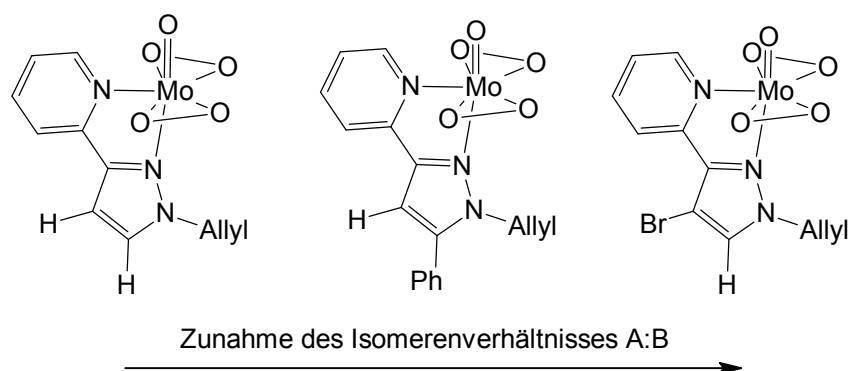


Abb. 5: Einfluss der Substituenten auf das Isomerenverhältnis am Beispiel der an N1 allylierten Verbindungen^[12].

Daraus ergab sich die Frage nach dem Mechanismus der Isomerisierung. Die Durchführung von NMR-Experimenten und theoretischen Berechnungen ergab, dass eine partielle Dissoziation des Pyrazolylpyridinliganden der entscheidende Schritt im Isomerisierungsprozess ist^[14]. Folgender Mechanismus wurde daraufhin vorgeschlagen^[14] (Abb. 6).

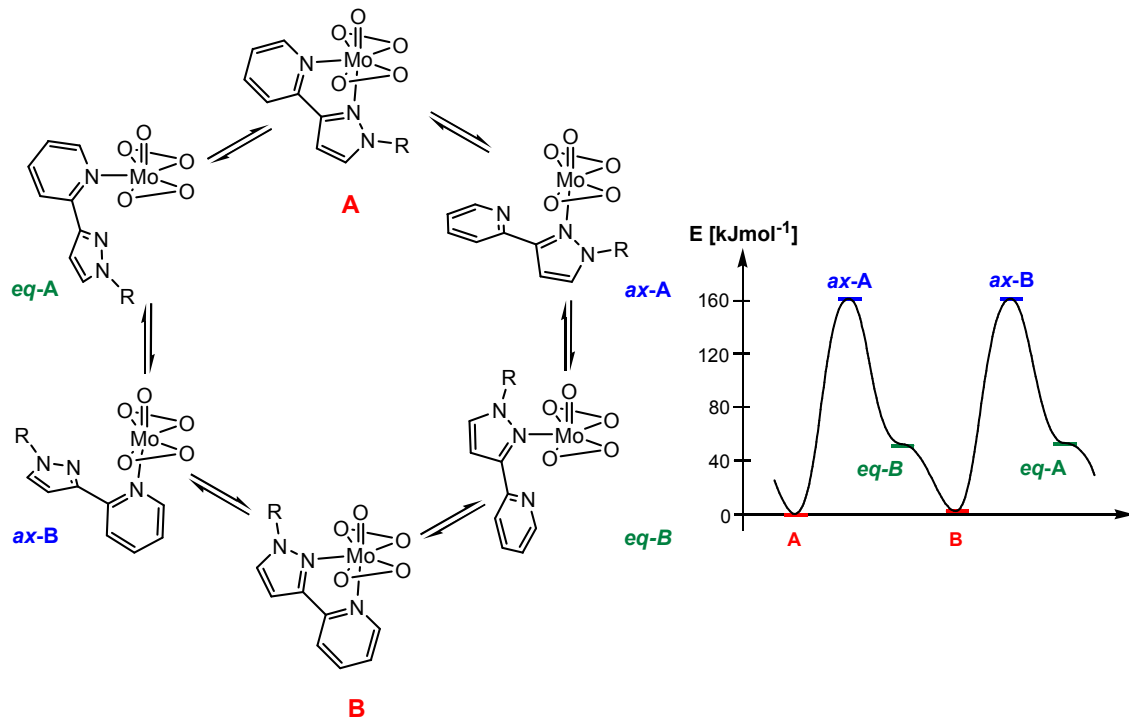


Abb. 6 (Quelle AK Thiel^[14]): dynamischer Prozess der Isomerisierung der Molybdänoxobisperoxokomplexe.

Diese Dynamik der Liganden ist entscheidend für die Aktivität der Pyrazolylpyridin-oxobisperoxomolybdänkomplexe. Eine Aktivierung der Peroxide ist nur durch diese partielle Dissoziation, die eine Öffnung einer Koordinationsstelle bewirkt, möglich. Daraus ergibt sich folgender, den Isomerisierungsprozess der Liganden mit einbeziehender Vorschlag für den Katalysemechanismus^[14] (Abb. 7).

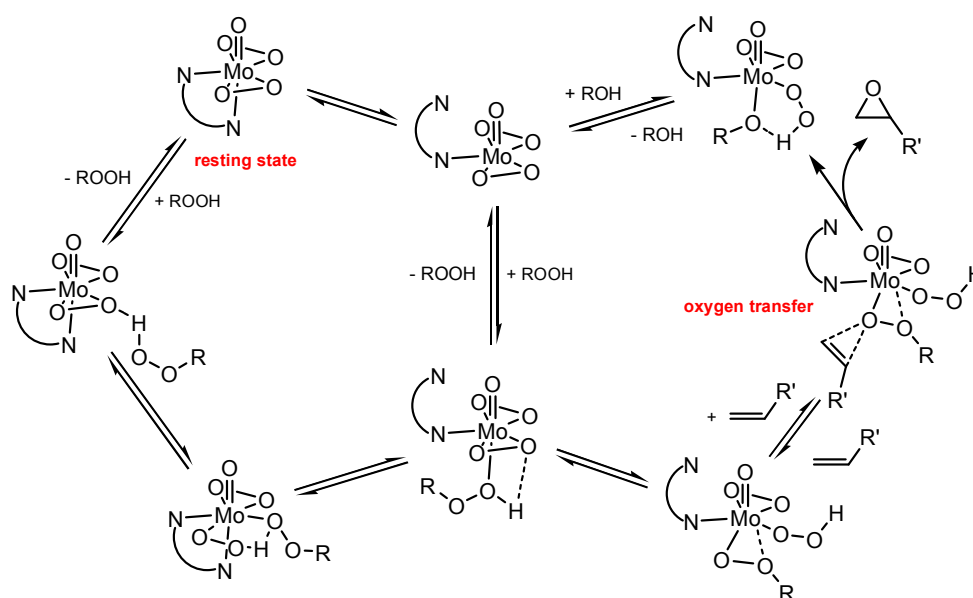


Abb. 7 (Quelle AK Thiel^[14]): vorgeschlagener Katalysemechanismus für die katalytische Epoxidierung von Olefinen mit Molybdänoxobisperoxokomplexen.

In weiteren Untersuchungen beobachteten Thiel und Eppinger eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Isomerenverhältnis^[12]. Umso elektronenziehender der Substituent in 4- oder 5-Position des Pyrazolrings ist und in Folge dessen mit zunehmenden Isomerenverhältnis A:B, erhöht sich die Umsatzzahl (TOF) bei der Epoxidierung (Abb. 8). Aus diesen Ergebnissen stellten sie die erste Struktur/Aktivitäts-Wirkungsbeziehung im Bereich der Epoxidierungskatalysatoren auf^[12]. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass durch die Substituenten am Pyrazolylpyridin die Lewis-Azidität des Metallzentrums beeinflusst wird. Dadurch würde bei elektronenziehenden Substituenten die Lewisazidität des Molybdänzentrums erhöht und dadurch die Koordination des Peroxids begünstigt werden. Ein Nachweis für diese schlüssige Annahme konnte bisher durch spektroskopische oder theoretische Methoden nicht erbracht werden.

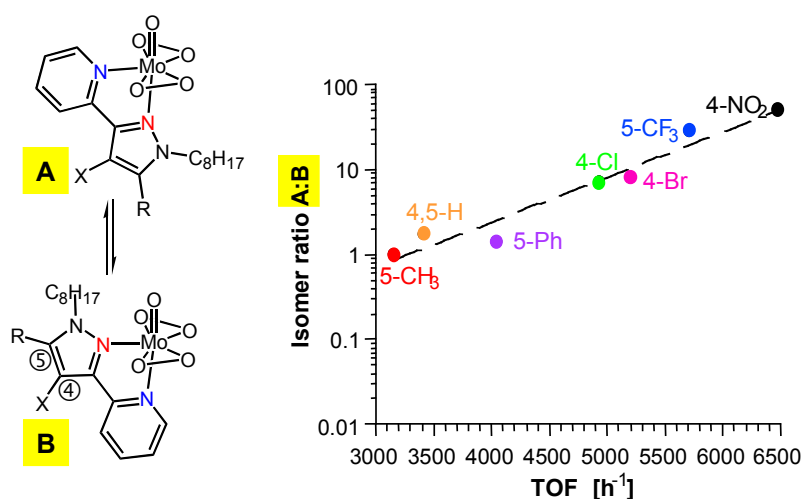


Abb. 8 (Quelle AK Thiel): Abhängigkeit der TOF bei der Epoxidierung von Cycloocten mit ^tBuOOH vom Isomerenverhältnis (A:B).

1.3 Experimentelle und Theoretische Ladungsdichteuntersuchungen

1.3.1 Experimentelle Ladungsdichteuntersuchungen – Geräte

Für die experimentelle Untersuchung von Elektronendichten in Verbindungen stehen zwei Methoden zur Verfügung: die Röntgenstrukturanalyse oder die Neutronenbeugung. Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Bei der Röntgenstrukturanalyse ist die Lokalisierung von Wasserstoffatomen auf Grund ihrer geringen Elektronendichte in der Nähe von Metallatomen, die eine große Elektronendichte aufweisen, sehr ungenau. Die genaue Lokalisierung von Wasserstoffatomen ist nur mit der Neutronenbeugung zu erreichen, wofür aber große Einkristalle benötigt werden und bei der die Messzeiten sehr lang sind. Die verlässlichsten Ergebnisse von Ladungsdichteuntersuchungen werden durch Kombination von Röntgenstrukturanalyse und Neutronenbeugung erhalten. Aus den Ergebnissen beider Methoden zusammen wird ein vollständigeres Bild über die Elektronendichteverhältnisse erhalten, als von einer Messung allein. Bisher bestand dabei ein Problem in den unterschiedlichen Messbedingungen für beide Methoden. Da für die Röntgenstrukturanalyse kleine und für die Neutronenbeugung große Kristalle benötigt werden, müssen zwei Kristalle mit unterschiedliche Absorptions- und Extinktionseigenschaften für eine Studie verwendet werden. Durch unterschiedliche experimentelle Bedingungen (Grenzen bei der Auflösung, unterschiedliche Kühltechnik, unvollständige Datensätze in Folge ungenügender Neutronenstrahlzeit) treten auch Skalierungsprobleme auf.

Eine Lösung dieses Problems ist durch die Entwicklung neuer technischer Methoden gelöst wurden. In Garching wurde ein neues hochauflösendes Neutronendiffraktometer (RESI) an der dortigen Hochstromneutronen Quelle installiert. Das RESI (*RE*ciprocal Space *I*nvestigator) ist ein neuer Typ von Neutronendiffraktometern, das für eine Kombination mit der Röntgenstrukturanalyse optimiert wurde. Erstmals ist es dadurch möglich Kristalle die für Ladungsdichteuntersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse geeignet sind auch mit Neutronenbeugung zu untersuchen. Gleichzeitig wurde in Augsburg (AK Scherer) ein hochauflösendes Röntgendiffraktometer aufgebaut, das auf Niedrigtemperaturmessungen ausgelegt. Es ist außerdem mit demselben Detektor und der gleichen Kühlmgebung für die Probe ausgestattet wie das RESI, so dass möglichst gleiche Messbedingungen an beiden Geräten möglich sind.

1.3.2 Beispiele für kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudien

Der Arbeitskreis Scherer hat durch eine kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtuntersuchung der C-H-Aktivierung bei d^0 -Übergangsmetallalkylkomplexen wichtige neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet gewonnen^[4]. Sie untersuchten Komplexe vom $[\text{RTiCl}_3(\text{dmpc})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) Typ^[15], in denen der gesamte Metall-Alkyl-Anteil stark deformiert ist. Dies führt zur Ausbildung einer agostischen Struktur, die einen nahen $\text{M}\cdots\text{H-C}$ Kontakt aufzeigt^[16].

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Analyse der chemischen Relevanz von Ligand induzierten Ladungskonzentrationen (LICCs) bei diesem Typ von agostischen Komplexen. Dabei stand auch die Frage im Mittelpunkt ob die LICCs als Kontrollparameter für die Beeinflussung des Umfangs der C-H-Aktivierung in homogenen Ziegler-Natta Katalysatoren genutzt werden können.

Die Scherergruppe konnte zum ersten Mal zeigen, dass LICCs und die korrespondierenden lokal induzierten Zentren erhöhter Lewis-Azidität (Ladungsmangel), die der β -Methylgruppe in einem d^0 -Metallethylkomplex gegenüberstehen, eine kritische Rolle bei der Ausbildung einer β -agostischen Wechselwirkung spielen (Abb. 9). Sie können die Ausbildung behindern oder fördern. Dies steht in vollem Einklang mit dem Molekülorbitalmodell der β -agostischen Wechselwirkung^[17], die zu der Erwägung führt, dass die Stabilisierung von der Delokalisation des M-C Bindungsorbitals mit dem gleichzeitigen nahen $\text{M}\cdots\text{H}$ Kontakt, was eher eine Konsequenz als die Ursache der Wechselwirkung darstellt, hergeleitet werden kann.

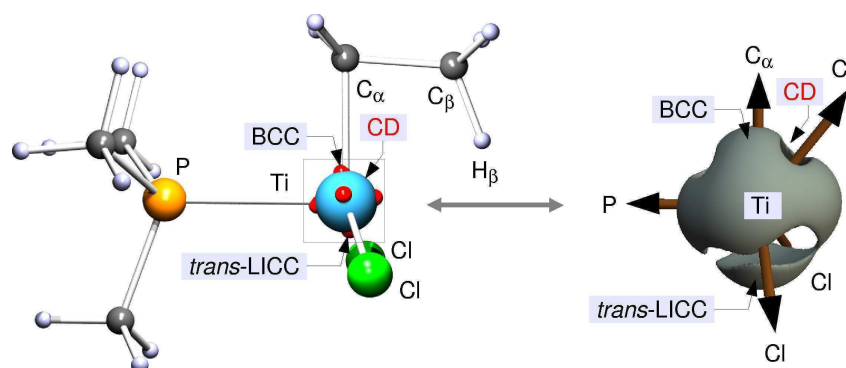


Abb. 9 (Quelle AK Scherer): LICCs und bindende CCs(BCCs) (dargestellt durch rote Halbkugeln) und Bereiche ausgeprägten Ladungsmangels (= lokal erhöhte Lewis-Azidität) am Titan im $[\text{EtTiCl}_2(\text{PMe}_3)]^+$ (links), Karte der einhüllenden negativen Laplaceverteilung am Titanzentrum (rechts).

Sie konnten auch zeigen, dass die Größenordnung des Ladungsmangels (charge depletion – CD) mit der π - und σ -Donorkapazität der Liganden korreliert, die an das $[\text{EtTiCl}_2]^+$ Fragment gebunden sind. Bei starken σ -Donor Liganden wird der Ladungsmangel und eine agostische Wechselwirkung nicht beobachtet. Starke π -Akzeptor Liganden dagegen verstärken den Ladungsmangel und auch den Umfang der agostischen Wechselwirkung^[4]. Eine weitere Aufklärung, wie die Liganden eine Polarisation am Metallzentrum induzieren und wie dieser Effekt und die Metall-Alkyl-Bindung wechselwirken, könnten zu der Möglichkeit führen, agostische Wechselwirkungen vorherzusagen, zu kontrollieren und in bestimmten Situationen eine gerichtete Entstehung einer agostischen Wechselwirkungen mit einem Alkyliganden zu ermöglichen.

Die Arbeitsgruppe Scherer hatte sich in diesem Zusammenhang die Aufgabe gestellt, LICCs experimentell zu untersuchen und nachzuweisen, da bis dahin LICCs nur auf Grund von theoretischen Berechnungen vorhergesagt wurden. Für den Übergangsmetallkomplex $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ konnten sie die Existenz von ausgeprägten LICCs experimentell nachweisen^[18,4] (Abb. 10).

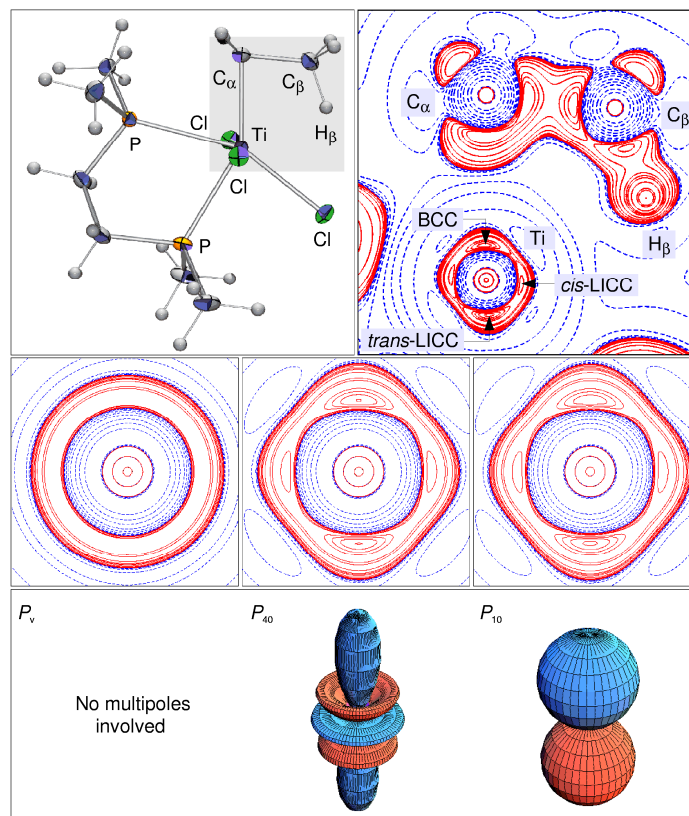


Abb. 10 (Quelle AK Scherer): oben: Molekularstruktur von $\text{EtTiCl}_3(\text{dmpe})$ im Festkörper bei 105 K mit 50 % Ellipsoiden; das Ti-C-C-H agostische Fragment ist mit einem schattierten Rechteck

hervorgehoben (links); Konturplan der negativen Laplaceverteilung der experimentellen Ladungsdichte in der Ti-C-C Ebene des agostischen Fragments, der LICCs des Titans zeigt (rechts); Unten: $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ Konturenplan in der gleichen Ebene, der zeigt, dass die Verzerrung in der Ladungsdichte am Metall nur durch zwei Multipole angenähert angepasst werden kann: ein Hexadekapol ($l = 4, m = 0$) und ein zusätzlicher Dipol ($l = 1, m = 0$), die annähernd die Dichteanaloga eines Orbitals des dz^2 -Typs sind (weitere Informationen^[18]).

Um die von ihnen gewonnen experimentellen Ergebnisse über die Natur und den Ursprung von LICCs weiter zu untermauern, führten sie eine systematische Studie an d^0 -Übergangsmetallsystemen durch. Sie untersuchten Systeme, die nicht mit den Vorhersagen des VSEPR Modells übereinstimmen, aber alle eine signifikante ligandinduzierte Polarisierung am Übergangsmetallzentrum zeigen. In diesen Studien analysierten sie komplexe Wellenfunktionen der Nicht-VSEPR-Systeme Me_3NbCl_2 und Me_2NbCl_3 durch eine Kombination von MO- und ladungsdichtebasierenden Methoden^[19]. Zum ersten Mal konnte der AK Scherer dadurch ein neues Konzept entwerfen, das die Natur und das Auftreten von LICCs in d^0 Übergangsmetallkomplexen durch eine direkte und rigorose Interpretation der Wellenfunktion erklärt.

Alle Informationen über den Ursprung von LICCs sind direkt aus der Wellenfunktion durch die Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO) zugänglich. Zuerst nutzten sie die NBO Methode um die totale Ladungskonzentration in einer physikalisch sinnvollen Art in ihre individuellen Kern- und Valenzdichtebeiträge zu unterteilen. Die Valenzdichte ist eindeutig durch die Überlagerung von bindenden NBOs in Einklang mit dem Lewiskonzept repräsentiert. Darauffolgend konnten sie zeigen, dass alle Polarisierungseigenschaften in der Laplaceverteilung der totalen Ladungsdichte aus den individuellen Beiträgen von bindenden NBOs zusammengestellt werden können (Abb. 11).

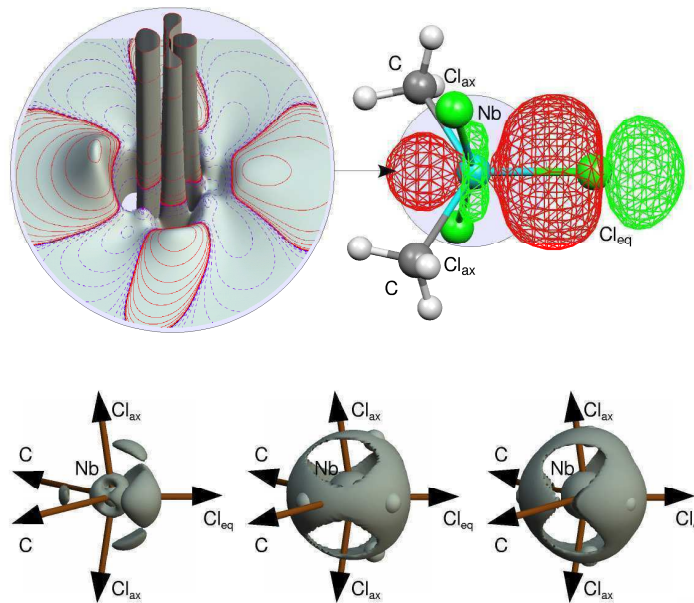


Abb. 11 (Quelle AK Scherer): oben: konstante Wahrscheinlichkeitsdichteoberfläche für das Nb-Cl_{eq} bindende NBO von Me₂NbCl₃ (rechts), mit der korrespondierenden Reliefkarte der negativen Laplaceverteilung $L(\mathbf{r})$ der Ladungsdichte des NBO gezeichnet in der äquatorialen Ebene des Moleküls (links); unten: Einhüllende Oberflächen der $L(\mathbf{r})$ der bindenden (links) und inneren + bindenden (mittig) Elektronendichten von Nb wie es aus der NBO Analyse erhalten wurde versus die der totalen Elektronendichte von Me₂NbCl₃ (rechts); schlecht aufgelöste LICCs sind durch graue Halbkugeln dargestellt.

Zuletzt konnten sie aus der NBO Analyse schlussfolgern, dass die LICCs aus der Polarisation der Valenzschale der Übergangsmetallzentren entstehen und durch kovalent gebundene Liganden induziert werden. Sie sind fester Bestandteil der Bindungen, die unter Einsatz von Metallorbitalen, die d-Charakter besitzen, gebildet werden.

Dem AK Scherer ist es gelungen ein Basiskonzept für die Natur und den Ursprung von ligandinduzierten Ladungskonzentrationen durch ihre systematischen Studien zu entwickeln. Zusätzlich konnten sie an Beispielen zeigen, dass diese LICCs im Allgemeinen die katalytische Leistung von Übergangsmetallzentren in katalytisch aktiven Spezies kontrollieren können.

1.4. Pyridinylpyrimidine und Bipyrimidine – die Suche nach neuen Liganden

Pyrazolylpyridine und Dipyrazolylpyridine werden im AK Thiel seit langem als Liganden unter anderem für die molybdänkatalysierte Epoxidierung von Olefinen sowie für Eisen-, Kobalt- und Rutheniumkomplexe untersucht^[20]. Parallel dazu nahm das Interesse an Pyridinylpyrimidinen und Bipyrimidinen als Liganden für katalytische Reaktionen zu. Erste Arbeiten wurden dazu von Dirk Zabel im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Er übertrug in der Literatur beschriebene Kondensationsreaktionen von 1,3-Diketonen und Formamid erfolgreich auf 2,6-Bis(1,3-dioxopropyl)pyridine (Abb. 12).

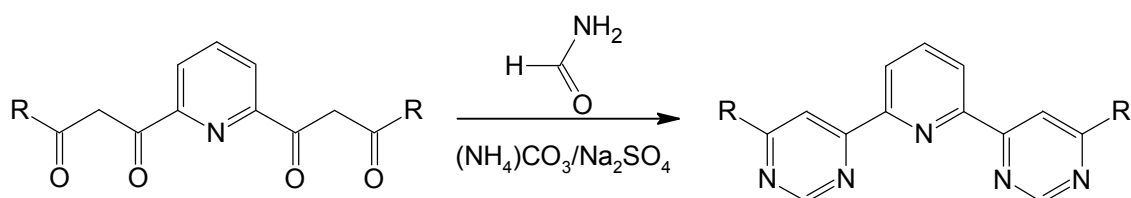


Abb. 12 (Quelle D. Zabel^[20]): Synthese substituierter 2,6-Di(pyrimidin-4-yl)pyridine R = Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *t*-Butyl.

Weitere Syntheseveruche nach in der Literatur bekannten Methoden mit dem Ziel einen Phenylsubstituenten in 2-Position der Pyrimidinringe einzuführen, führten nicht zu den erwarteten Produkten. Neben den von Zabel genutzten Synthesewegen gibt es noch eine Vielzahl von in der Literatur beschriebenen Synthesemöglichkeiten für substituierte Pyrimidine^[21].

Im AK Thiel rückte eine Synthesevorschrift in den Mittelpunkt, die ein bereits für die Pyrazolylpyridine wichtiges Edukt zur Grundlage hat. Balavoine und Mitarbeiter setzten 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin mit Guanidinnitrat zu 2-Amino-4-(2-pyridyl)pyrimidin und analog 2,6-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin zu 2,6-Bis(2-amino-4-pyrimidyl)pyridin um^[22] (Abb. 13).

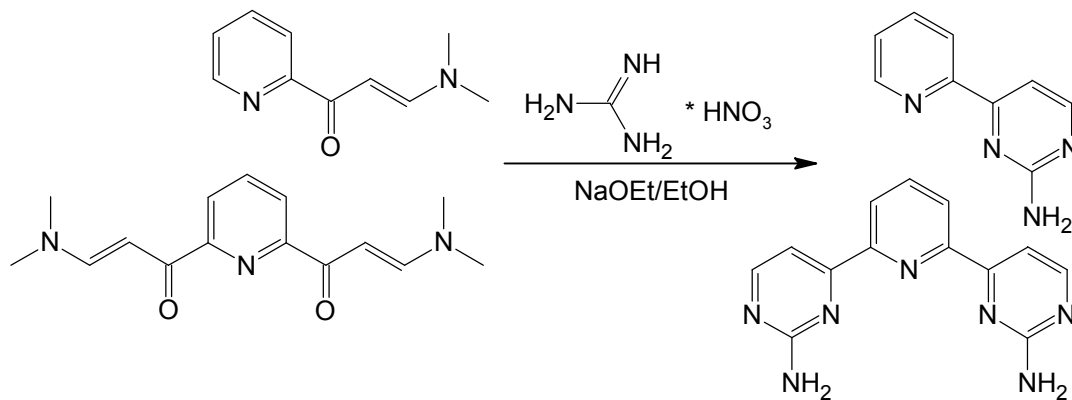


Abb. 13: Synthese von 2-Amino-4-(2-pyridyl)pyrimidin und 2,6-Bis(2-amino-4-pyrimidyl)pyridin^[22].

Sie setzten 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin auch mit L-Arginin (Boc-geschützt) um und konnten dadurch ein Chiralitätszentrum einführen.

Balavoine und Mitarbeiter sowie auch Zabel konnten von den Pyridiylpyrimidinen oder 2,6-Bispyrimidylpyridinen Komplexe von z.B.: Eisen, Cobalt oder Ruthenium synthetisieren^[20,23] (Abb. 14).

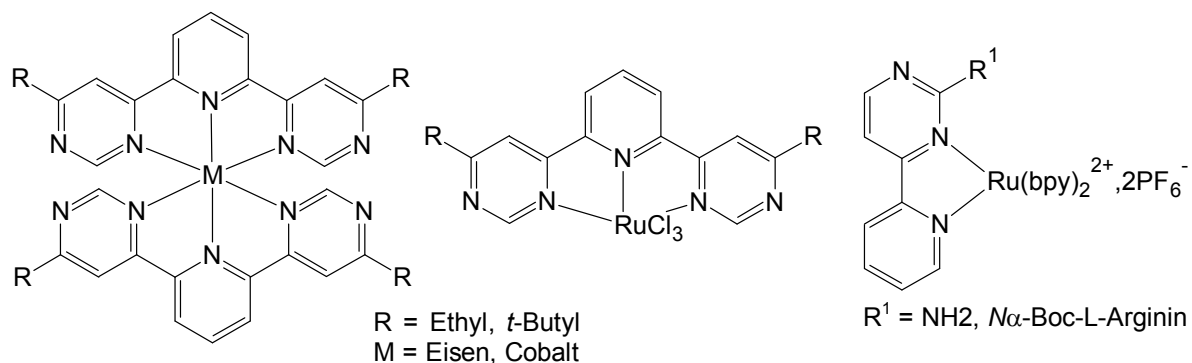


Abb. 14: Beispiele für Komplexe von 2,6-Bispyrimidylpyridinen^[20] und Pyridiylpyrimidinen^[23].

Für die Synthese von Bipyrimidinen ist ebenfalls ein Weg literaturbekannt, der auf einem den Aminopropenonen ähnlichen Edukt beruht. Janiak beschreibt die Herstellung von 2,2'-Dimethyl-4,4'-bipyrimidin ausgehend von 1,6-Bis(ethoxy)hexa-1,5-dien-3,4-dion^[24] (Abb. 15).

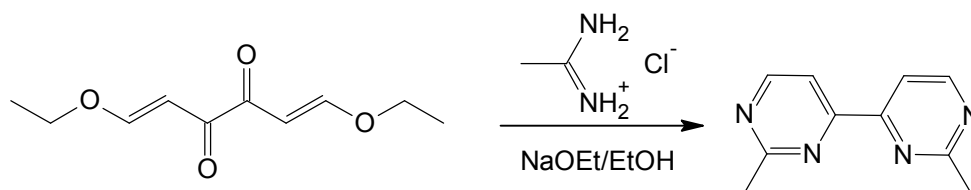


Abb. 15: Synthese von 2,2'-Dimethyl-4,4'-bipyrimidin^[24].

1,6-Bis(ethoxy)hexa-1,5-dien-3,4-dion wurde zuerst von Effenberger beschrieben und untersucht^[25]. In diesem Zusammenhang beschrieb er auch, dass 1,6-Bis(ethoxy)hexa-1,5-dien-3,4-dion mit Aminen zu aminopropenonanalogen Verbindungen umgesetzt werden kann (Abb. 16). Zudem setzte er X auch mit Amidinen zu Bipyrimidinen um, die aber nur in schlechten Ausbeuten erhalten wurden (20-30 %).

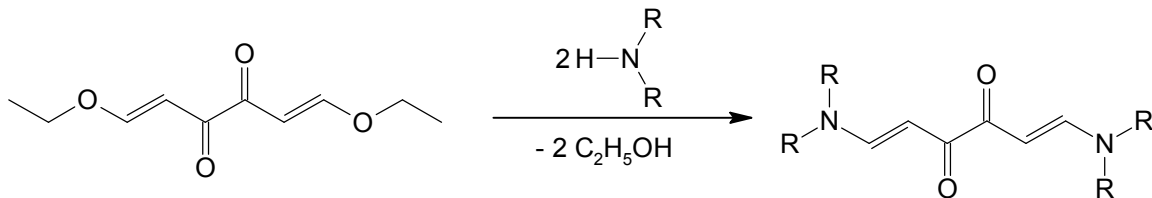


Abb. 16: Reaktion von 1,6-Bis(ethoxy)hexa-1,5-dien-3,4-dion mit Aminen^[25].

2 Motivation und Zielsetzung

Die detaillierte Untersuchung von Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexen im speziellen mit Pyrazolylpyridinliganden durch den AK Thiel führte, wie erwähnt, zu einem besseren Verständnis des Katalysemechanismus^[8,11,14]. Dabei konnte eine Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses der Komplexe vom Substitutionsmuster der Pyrazolylpyridinliganden festgestellt werden^[12]. Ebenso ergab sich eine Korrelation des Isomerenverhältnisses der Komplexe mit der TOF bei der Epoxidierung von Olefinen. Es zeigte sich, dass mit zunehmendem Elektronenzug des Substituenten am Pyrazolring des Liganden, eine Erhöhung des Isomerenverhältnisses und eine Erhöhung der katalytischen Aktivität eintritt^[12]. Die Frage, ob diese Beobachtungen auf eine Zunahme der Lewis-Azidität des Molybdänzentrums, die die Koordination des Peroxids an den Komplex fördern würde, zurückzuführen ist, oder ob die Schwächung der Mo-N-Bindung die Ursache ist, konnte bisher nicht geklärt werden.

Das Ziel dieser Arbeit war, durch eine kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudie an diesen Komplexen und den freien Liganden, dieser Frage auf den Grund zu gehen. In Folge dessen sollte bei den Untersuchungen der Einfluss der Substituenten auf folgende Schwerpunkte hin betrachtet werden:

1. σ -Donorkapazität beider Stickstoffdonorzentren im freien Ligand
2. die Stärke der Mo-N Bindungen
3. die ligandinduzierten Polarisierungseffekte am Mo(VI)-Zentrum
4. die elektronische Situation der Sauerstoffliganden (Oxo und Peroxo) der Komplexe

Dazu sollte durch den AK Scherer (Augsburg) in Zusammenarbeit mit dem AK Frey (LMU München / Garching) eine experimentelle Ladungsdichtestudie durch Kombination von hochauflösender Röntgenstrukturanalyse (Augsburg) und Neutronenbeugung (RESI Garching) durchgeführt werden. Für eine solche Untersuchung sind Einkristalle sehr hoher Qualität unbedingt notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit sollten in Folge dessen Molybdänoxobisperoxokomplexe mit unterschiedlich substituierten Pyrazolylpyridinliganden synthetisiert und kristallisiert werden. Dabei sollten an N1 des Pyrazolrings Substituenten eingeführt werden, die zum einen eine für die

Kristallisation ausreichende Löslichkeit der Komplexe bewirken, zum anderen aber starr genug sind um eine Kristallisation möglichst ohne Fehlorderungen zu begünstigen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, sollten Isopropylbenzyl- bzw. *tert*-Butylbenzylgruppen an *N*1 eingeführt werden. Für einen Vergleich mit den Katalyseergebnissen für die Epoxidierung von Olefinen, sollten in 4- und 5-Position des Pyrazolypyridinliganden die gleichen Substituenten eingeführt werden, die für die Korrelation mit dem Isomerenverhältnis eingesetzt wurden (Abb. 17).

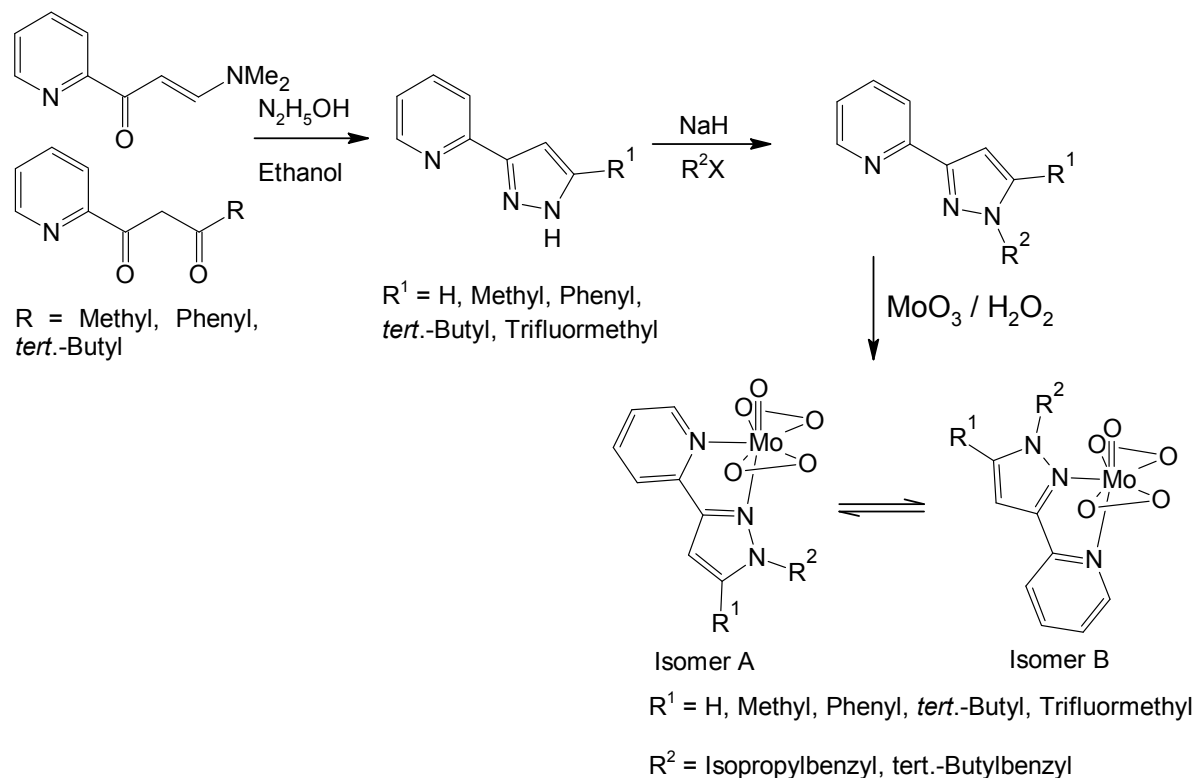


Abb. 17: Synthese von Molybdän(VI)oxobis(peroxo)komplexen mit unterschiedlich substituierten Pyrazolypyridinliganden.

Von den in Abb. X dargestellten Verbindungen (und zusätzlich das in 4-Position Bromsubstituierte Pyrazolypyridin) sollten für die Ladungsdichteuntersuchung Kristalle der freien Liganden und der Molybdänkomplexe gezüchtet werden.

Neben den Molybdänkomplexen sollten von an *N*1-octylsubstituierten Pyrazolypyridinliganden Platinkomplexe hergestellt werden (Abb. 18), um ^{195}Pt - und ^{15}N -NMR spektroskopische Daten zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sollten mit den Ergebnissen der Ladungsdichteuntersuchungen verglichen und diskutiert werden.

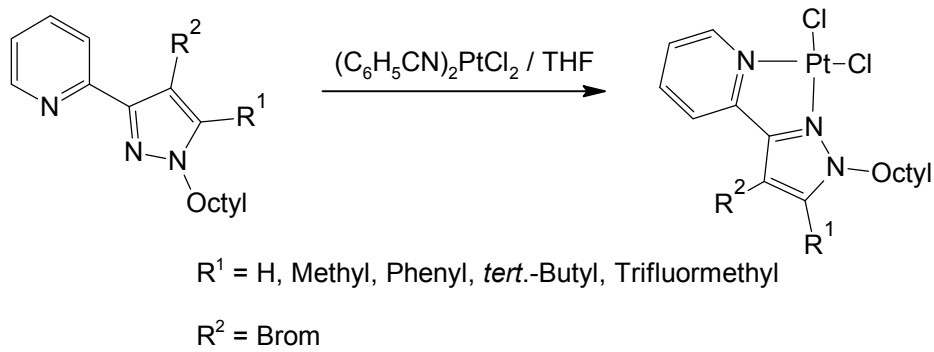


Abb. 18: Synthese von Pyrazolypyridindichloroplatin(II)komplexen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Fortführung der im Arbeitskreis begonnenen Arbeiten zur Synthese von Pyridinylpyrimidinen. Dabei stand die Einführung von Substituenten in 2-Position des Pyrimidinrings im Vordergrund. Die dabei erarbeiteten Synthesemöglichkeiten sollten auf die Synthese von Bipyrimidinen übertragen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pyrazolyipyridine

3.1.1 Synthesegrundlagen

Die Synthese von Pyrazolen und Pyrimidinen erfolgt allgemein ausgehend von 1,3-Diketonen durch Ringschlussreaktionen mit Hydrazin bei Pyrazolen oder NCN-Synthesebausteinen bei Pyrimidinen (Abb. 19).

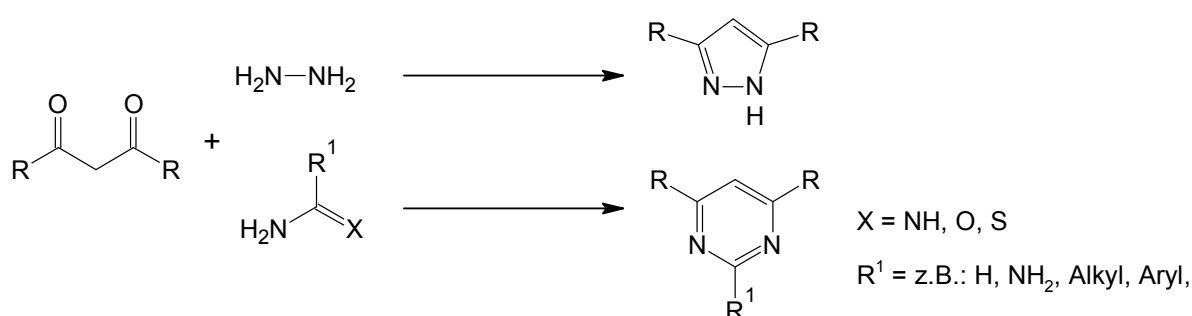


Abb.19: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von Pyrazolen und Pyrimidinen.

Die entsprechenden Diketone sind durch eine Claisenkondensation einfach zugänglich (Abb. 20).

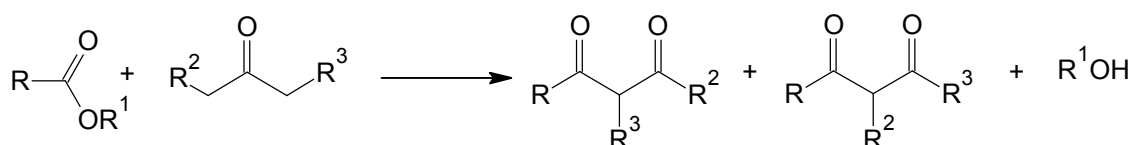


Abb.20: Allgemeines Syntheschema für die Synthese von 1,3-Diketonen.

3.1.2 Synthese von Pyrazolyipyridinen

Die Synthese über 1,3-Diketone führt zu mindestens einfach substituierten Heterozyklen. Für die Darstellung des unsubstituierten 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridins (**2a**) wird eine literaturbekannte Syntheseroute verwendet, die auf 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) als Ketonderivat beruht. Verbindung **1a** wird ausgehend von 2-Acetylpyridin durch Umsetzung mit *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal (DMFDMA) erhalten und reagiert mit Hydrazinhydrat zu 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridin (**2a**) (Abb. 21).^[26]

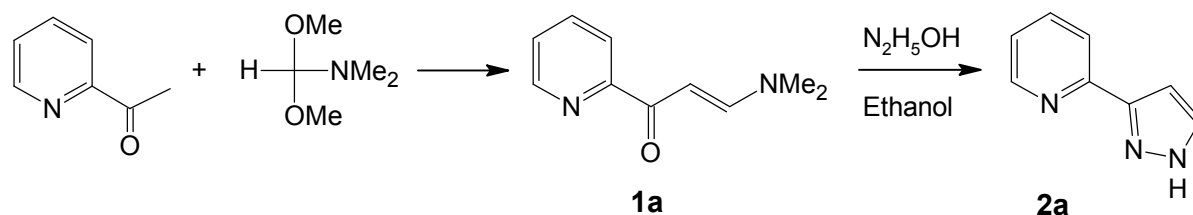


Abb. 21: Synthese der Verbindungen **1a** und **2a** ^[26].

Für die Synthese der Pyrazolylpyridine (**2b-e**) werden die 1,3-Diketone (**1b-e**) ausgehend von Picolinsäureethylester und Methylalkylketonen bzw. Methylarylketonen dargestellt^[12,27,28]. Diese Ketone werden durch die Base Natriummethanolat selektiv an der Methylgruppe deprotoniert. Die Bildung regioisomerer Diketone wird deshalb nicht beobachtet. Für das Diketon **1f** werden Trifluoressigsäureethylester und 2-Acetylpyridin als Edukte eingesetzt^[12] (Abb. 22).

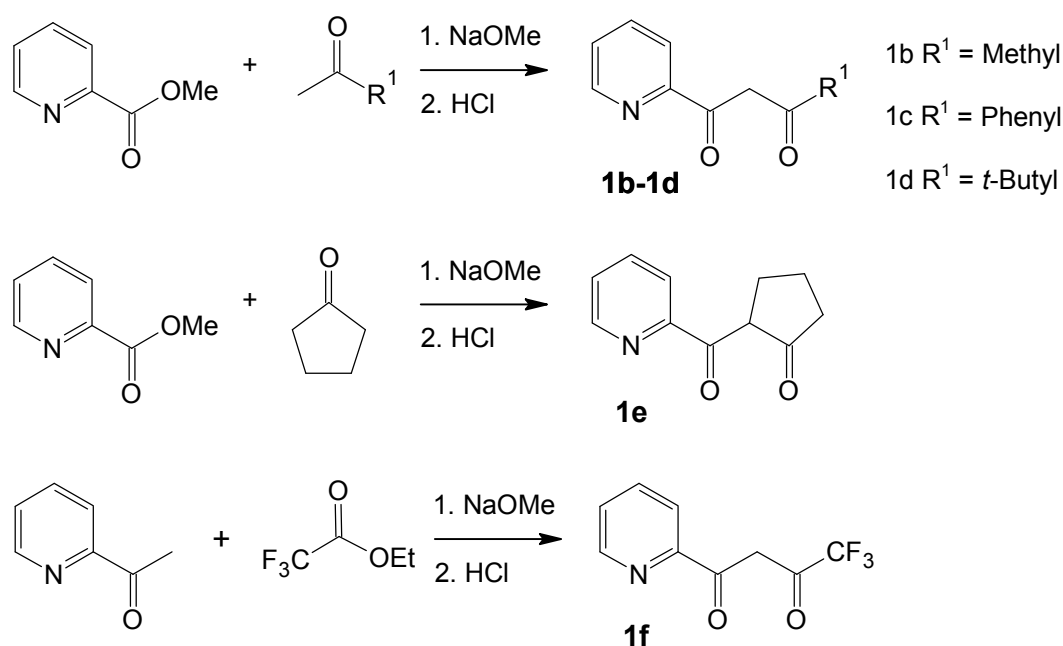


Abb. 22: Synthese der 1,3-Diketone **1b-f**.

Bei der Durchführung der Reaktionen wird zu einer Suspension von Natriummethanolat in Tetrahydrofuran der Ester und das Keton gegeben. Nach dem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluss erhält man die Natriumsalze der Diketone. Die freien Verbindungen (**1b-1f**) können nach Ansäuern isoliert werden und besitzen eine für die weitere Umsetzung genügende Reinheit^[12,27,28]. Die Verbindungen **1b-1f** werden analog zu **1a** in einer Ringschlussreaktion mit Hydrazinhydrat in Ethanol zu den Pyrazolylpyridinen **2b-2f** umgesetzt^[12] (Abb. 23).

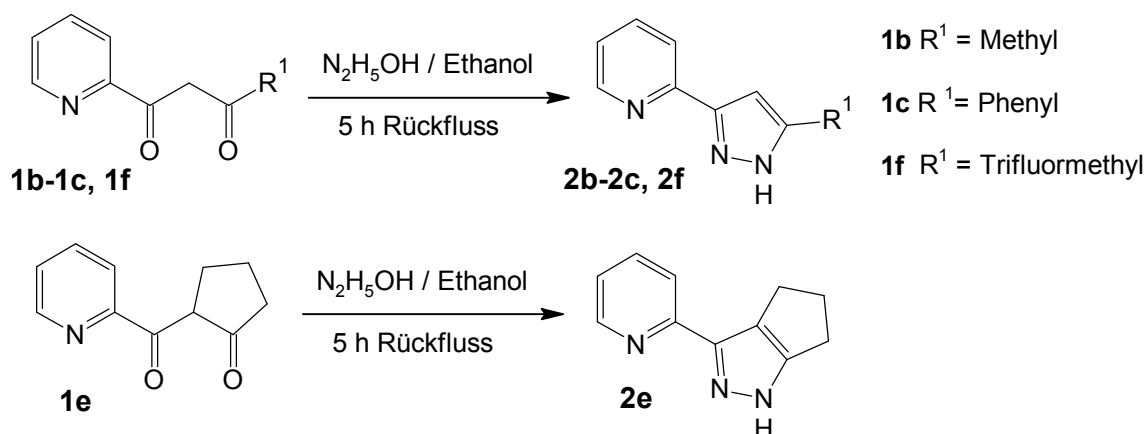


Abb. 23: Syntheschema für die Darstellung substituierter 2-Pyrazolylpyridine^[12].

Die spektroskopischen Daten der literaturbekannten Verbindungen **2b**, **2c**, **2f** stimmen mit den Literaturdaten^[12] überein.

3.1.2.1 Funktionalisierung von 2-(Pyrazol-3-yl)pyridinen

Die Synthese der Pyrazolylpyridine aus 1,3-Diketonen bietet die Möglichkeit eine Vielzahl verschiedener, in 5-Position substituierter Verbindungen zu synthetisieren. Eine weitere Möglichkeit der Variation des Substitutionsmusters besteht durch Einführung von Substituenten an N-1 und C-4.

3.1.2.1.1 Bromierung und Nitrierung

Die Einführung eines Bromosubstituenten in 4-Position des Pyrazolrings kann durch direkte Umsetzung der Verbindung **2a** mit Brom in Eisessig erfolgen^[12]. Das Produkt **2g** wird als Feststoff nach Neutralisation der Reaktionslösung erhalten (Abb. 24)

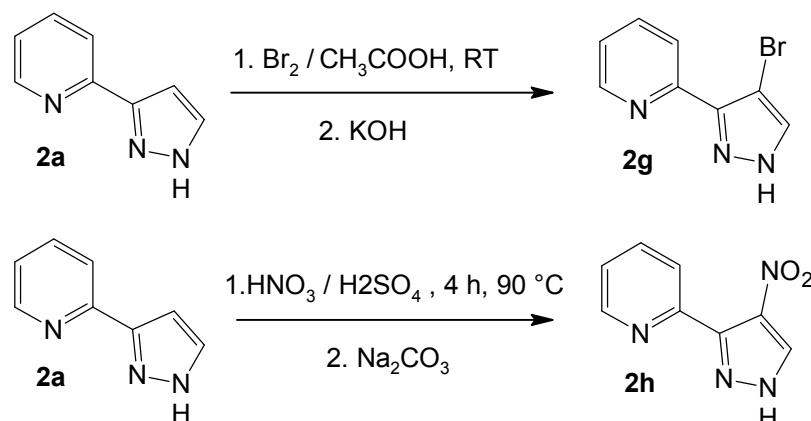


Abb. 24: Einführung eines Bromosubstituenten oder einer Nitrogruppe an C-4 im Pyrazolring.

Durch Umsetzung einer Lösung von **2a** in Schwefelsäure mit einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure wird Verbindung **2h** erhalten, die an C-4 des Pyrazolrings eine Nitrogruppe trägt^[12]. Bei der Synthese kann **2h** als farbloser Feststoff nach Neutralisation des auf Eis gegebenen Reaktionsgemischs isoliert werden (Abb. 24).

3.1.2.1.1 Einführung einer Aminogruppe an C-4 des Pyrazolrings

Eine Aminogruppe kann an C-4 des Pyrazolrings durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung eingeführt werden^[29]. Die Verbindung **2i** wird durch Umsetzung von **2h** mit Ammoniumformiat und 10 % Pd/C als Katalysator in trockenem Methanol erhalten^[30] (Abb. 25). Nach Sublimation des Rohproduktes im Ölpumpenvakuum wird **2i** als reiner Feststoff erhalten.

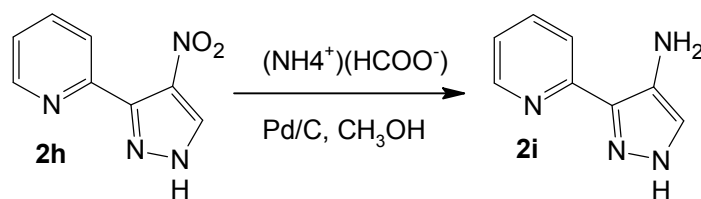
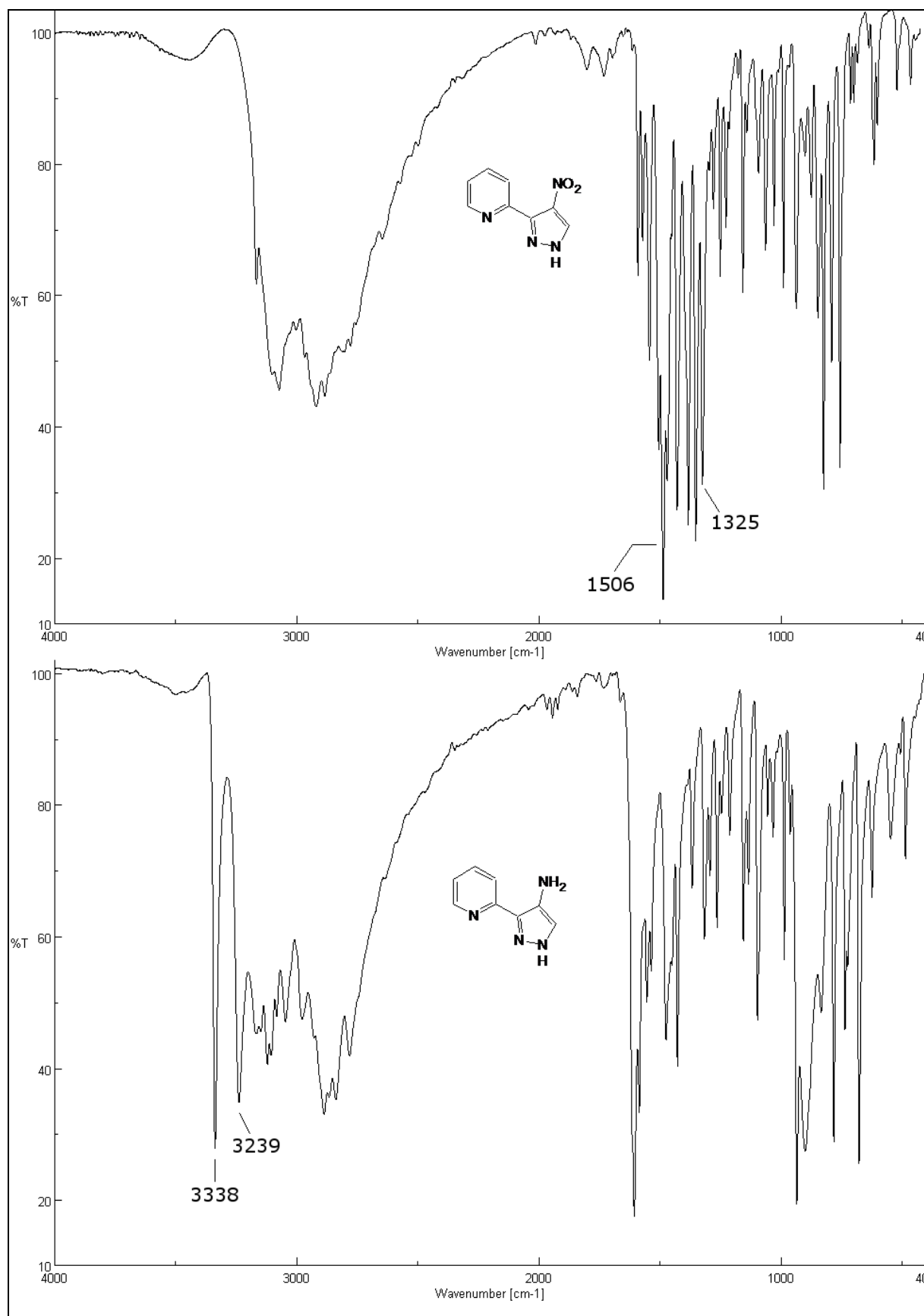


Abb. 25: Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe.

Der Vergleich der IR-Spektren belegt die erfolgreiche Reduktion der Nitrogruppe zur Aminoereinheit. Einen Hinweis liefert dabei das Fehlen der starken N-O-Valenzschwingungsbanden der Nitrogruppe bei 1506 cm⁻¹ und 1325 cm⁻¹ im Spektrum der Verbindung **2i** (Abb. 26). Ein weiterer ist die Beobachtung von zwei Banden bei 3338 cm⁻¹ und 3239 cm⁻¹, die den N-H-Valenzschwingungen der Aminogruppe zugeordnet werden können^[31] (Abb. 26).

Abb. 26: Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen **2h** und **2i**.

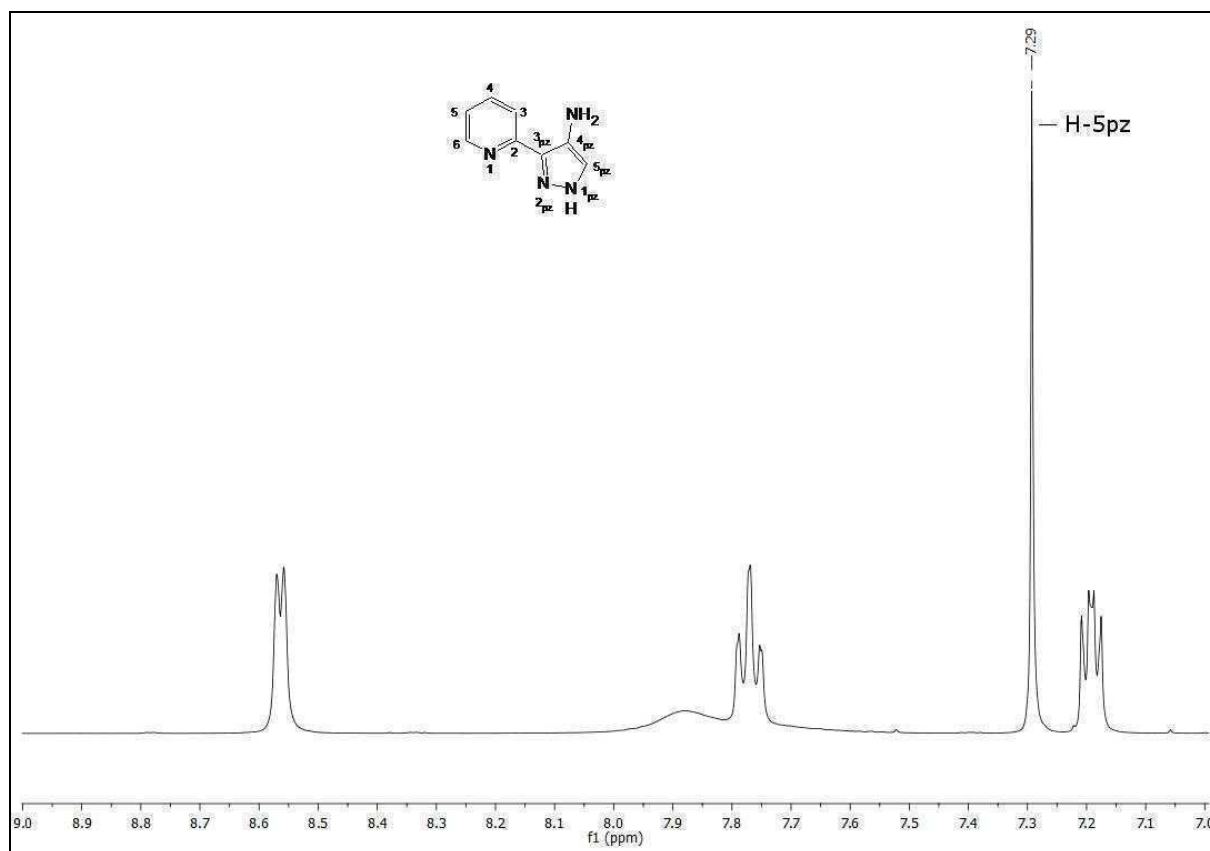
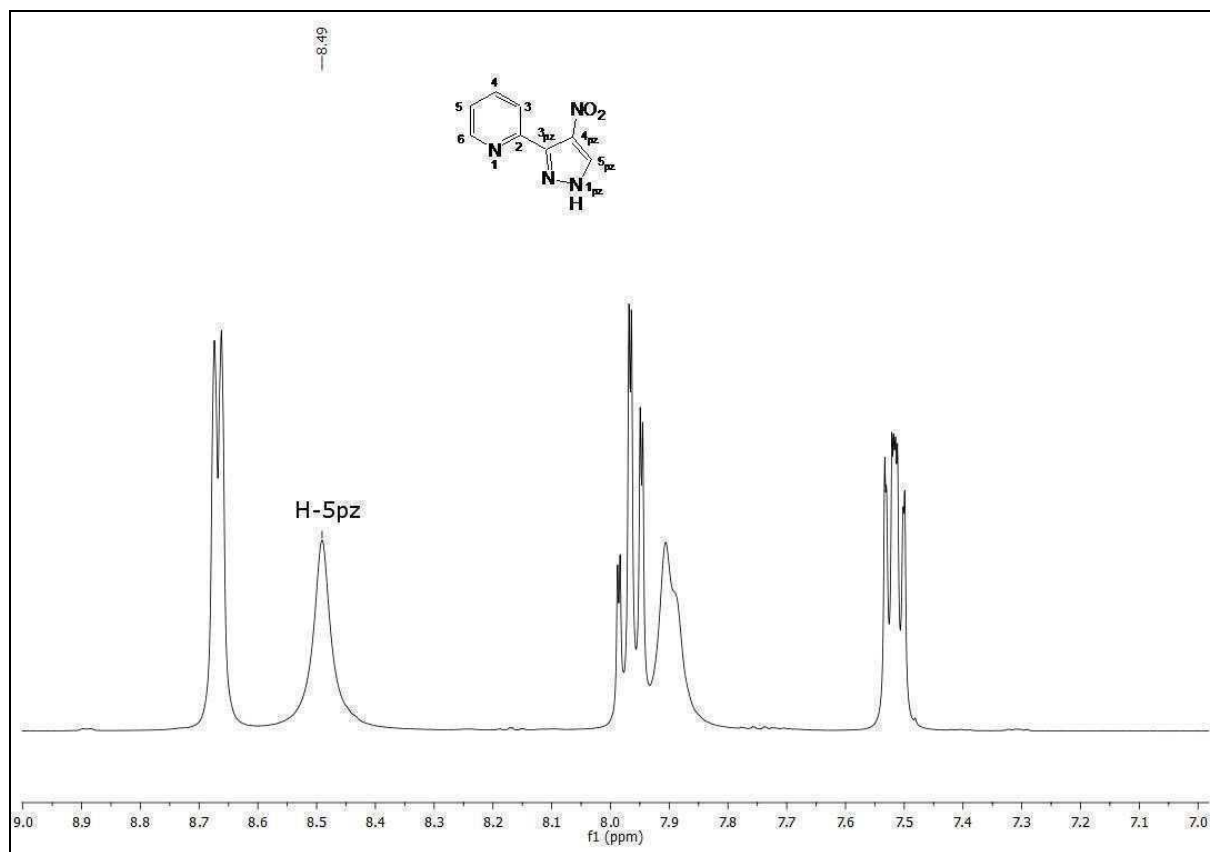


Abb. 27: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Teilausschnitte) von **2h** und **2i** aufgenommen in CD_3OD .

Auch die Lage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals für H-5_{pz} im Pyrazolring wird durch die Reduktion der Nitrogruppe stark beeinflusst. Auf Grund des elektronenschiebenden Effekts der Aminogruppe im Gegensatz zum elektronenziehenden Einfluss der Nitrogruppe ist das Signal von H-5 im Pyrazolring bei **2i** (8.49 ppm) im Vergleich zu **2h** zu höherem Feld verschoben (7.29 ppm) (Abb. 27).

3.1.2.2 Nucleophile Substitution

Pyrazole bieten durch Deprotonierung des Wasserstoffatoms am Stickstoff und anschließender Umsetzung mit einem Alkylhalogenid eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung. Die Deprotonierung erfolgt mit Hilfe einer Base, in Folge dessen sich in-situ ein Pyrazolid bildet. Auf Grund der Mesomeriestabilisierung des Pyrazolids, sind bei der Umsetzung mit einem Alkylhalogenid regioisomere Produkte zu erwarten (Abb. 28).

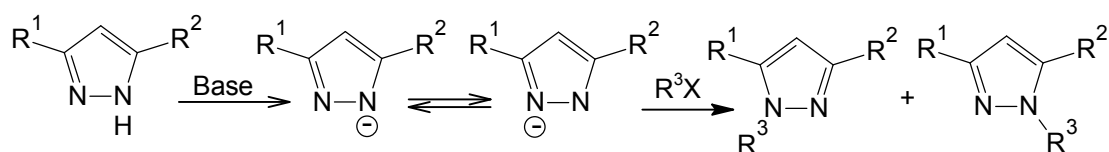


Abb. 28: Deprotonierung von Pyrazolen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Pyrazolylpyridine werden mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert. Die leicht gelbliche Färbung der resultierenden Lösungen zeigt die Bildung der Pyrazolide an, die direkt mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden können. Nach Erhitzen der Reaktionsgemische unter Rückfluss wird das entstandene Natriumhalogenid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der entstanden Pyrazolylpyridine vor weiteren Aufreinigungsschritten zeigt, dass bei der Umsetzung ein Regioisomer bevorzugt gebildet wird, was beispielhaft an Hand des Rohspektrums von **3ax** verdeutlicht werden kann (Abb. 29).

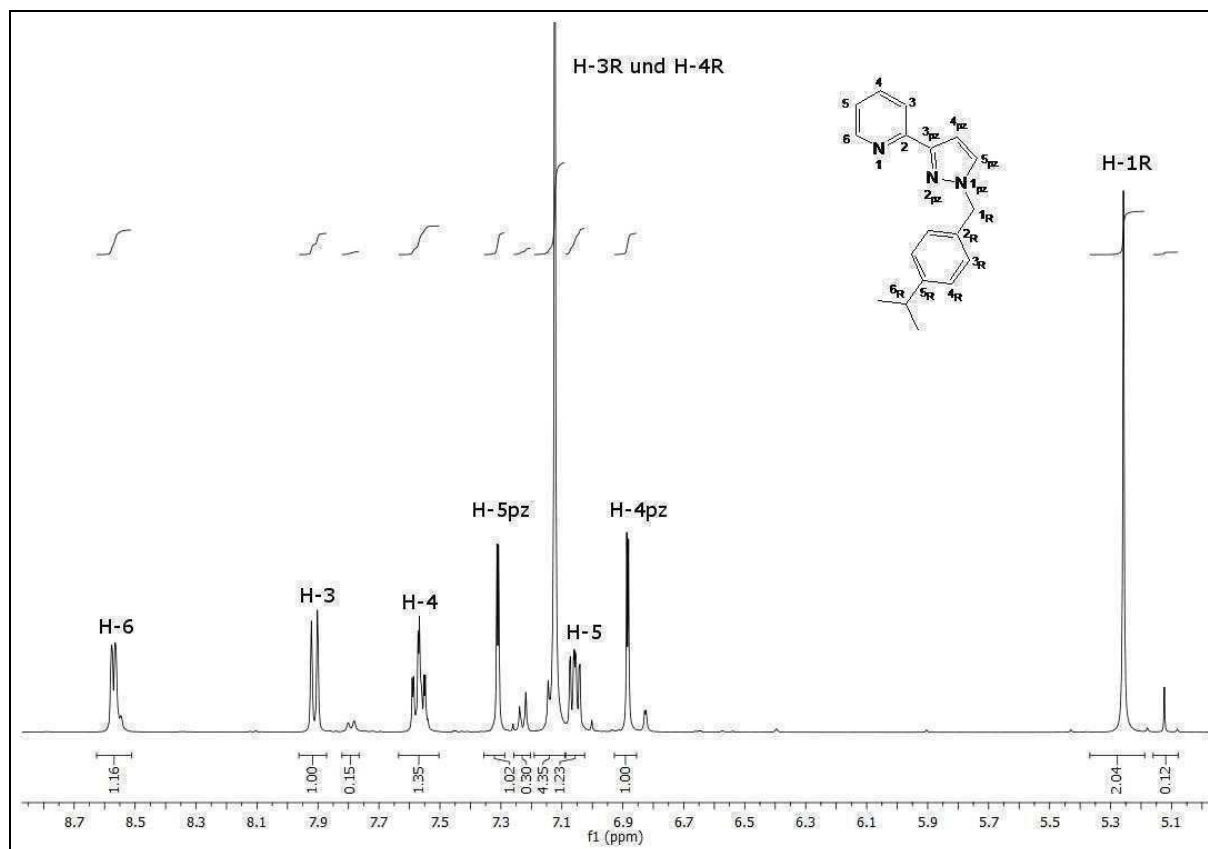


Abb. 29: Teilausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **3ax** in CDCl_3 .

Die Integralverhältnisse zeigen, dass Verunreinigungen vorhanden sind, die einem zweiten Isomer zugeordnet werden könnten. Es ist aber deutlich zu erkennen, dass hauptsächlich ein Isomer gebildet wird.

Dieses Verhältnis kann durch die Verwendung der Base Natriumhydrid erklärt werden. Bei der Umsetzung erfolgt eine Komplexierung des Natriumions durch das Pyrazolidopyridin. Das an der Komplexierung beteiligte Stickstoffatom des Pyrazolids ist sterisch abgeschirmt und kann deshalb nur bedingt an der Reaktion teilnehmen (Abb. 30).

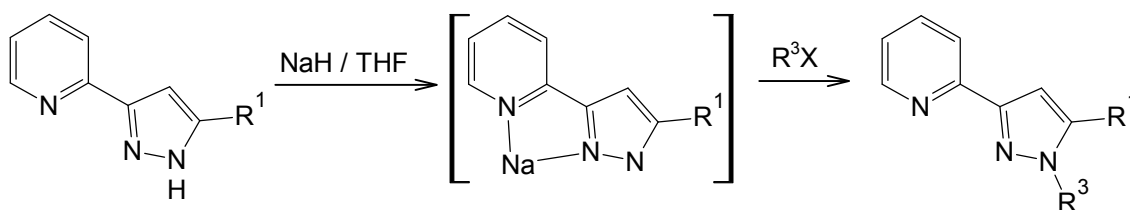


Abb. 30: Selektivität der nucleophilen Substitution bei Pyrazolopyridinen.

Die Pyrazolylpyridine **2a-c** und **2f-g** wurden mit den Alkylhalogeniden 4-Isopropylbenzylchlorid und 4-*tert*-Butylbenzylchlorid umgesetzt (Abb. 31).

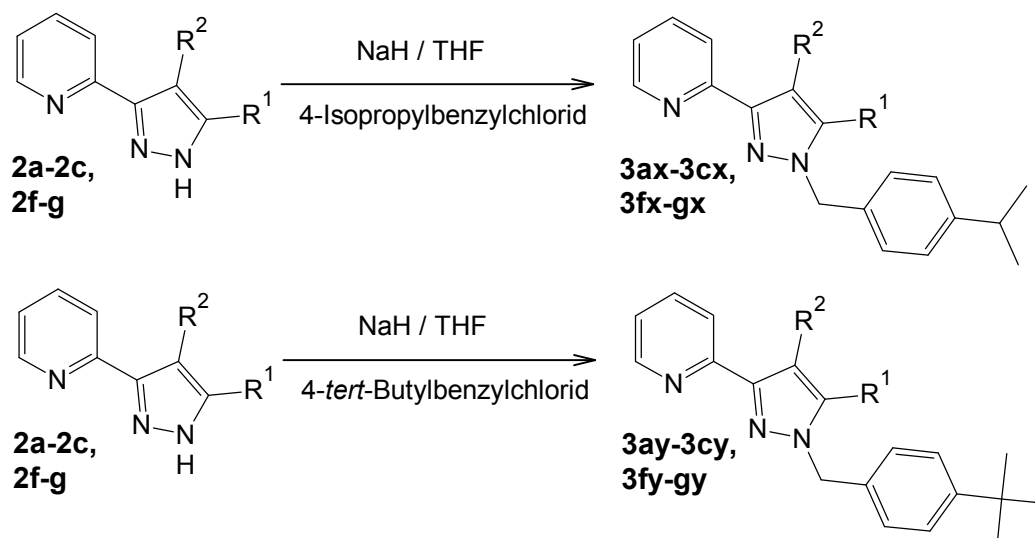


Abb. 31: N-Alkylierung von Pyrazolylpyridinen, Zuordnung R¹ und R² siehe Tabelle 1.

Tab.1: Synthetisierte Pyrazolylpyridine.

R ² \ R ¹	H	Methyl	Phenyl	Trifluor-methyl
H	3ax 3ay	3bx 3by	3cx 3cy	3fx 3fy
Brom	3gx 3gy			

Um die Verbindungen **3ax-cx**, **3fx-gx** bzw. **3ay-3cy**, **3fy-gy** darzustellen wurden die Pyrazolylpyridine **2a-c**, **2f-g** zunächst in THF mit Natriumhydrid deprotoniert und direkt mit 4-Isopropylbenzylchlorid bzw. 4-*tert*-Butylbenzylchlorid umgesetzt. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch Säulenchromatografie über Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel. Dabei konnten die Verbindungen **3ax-bx**, **3gx** und **3ay-by**, **3gy** mit einer Ausbeute von 60 - 70 % erhalten werden.

Die ersten Syntheseveruche der in 5-Position des Pyrazolrings phenylsubstituierten Verbindungen **3cx** und **3cy** führten nur in geringen Ausbeuten zu den Produkten. Durch Zugabe einer Spatelspitze Kaliumjodid zusammen mit dem Alkylhalogenid zur Reaktionsmischung konnten die Ausbeuten auf 60 - 70 % erhöht werden. Die deutliche Verbesserung des Reaktionsumsatzes ist wahrscheinlich auf eine inter-

mediäre Bildung des Alkyljodids aus dem Alkylchlorid und Kaliumjodid zu erklären. Alkyljodide besitzen mit Jod die bessere Abgangsgruppe für Substitutionsreaktionen.

Die Umsetzung der in 5-Position des Pyrazolrings trifluormethylsubstituierten Verbindung **2f** mit 4-Isopropylbenzylchlorid bzw. 4-*tert*-Butylbenzylchlorid führten nicht zu den Produkten **3fx** und **3fy**. Auch die Veränderung der Reaktionsbedingungen zum Beispiel die Erhöhung der Reaktionszeit oder die Zugabe von Kaliumjodid führten nicht zum Erfolg. Da zu diesem Zeitpunkt bereits erkennbar war, dass die Molybdänoxobisperoxokomplexe der isopropylbenzyl- bzw. *tert*-butylbenzylsubstituierten Pyrazolyipyridine Kristalle von nicht ausreichender Qualität für die vorgesehenen Elektronendichtemessungen bilden, wurde die Synthese von **3fx** und **3fy** nicht weiter verfolgt.

Im $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lässt sich die Produktbildung der isopropylbenzyl- und *tert*-butylbenzylsubstituierten Pyrazolyipyridine an den im Vergleich zu den Edukten tieffeldverschobenen Resonanzen der Benzyleinheit erkennen. Die chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt für die Produkte ca. 5.4-5.7 ppm (Tab. 2) im Vergleich zu Isopropylbenzylchlorid und *tert*-Butylbenzylchlorid mit ca. 4.6 ppm jeweils in CDCl_3 . Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beträgt die chemische Verschiebung 53-57 ppm für die Benzyleinheit der Produkte im Vergleich zu ca. 46 ppm für die Edukte.

Tab. 2: chemische Verschiebungen der Wasserstoffatome bzw. des Kohlenstoffatoms der CH_2 -Gruppe der Benzyleinheit in CDCl_3 .

Verbindung	3ax	3bx	3cx	3gx	3ay	3by	3cy	3gy
$^1\text{H-NMR}$: δ in ppm	5.27	5.35	5.40	5.34	5.37	5.35	5.41	5.35
$^{13}\text{C-NMR}$: δ in ppm	56.1	53.9	53.4	57.0	56.1	53.2	53.3	56.9

Auf Grund der nicht ausreichenden Kristallqualität der Molybdänkomplexe der Verbindungen **3ax-cx** und **3ay-cy** wurde das Pyrazolyipyridin **2a** mit Allylbromid,

Benzylchlorid und Bromessigsäuremethylester zur Reaktion gebracht und die Verbindungen **3az**^[8], **3at**^[32] und **3av**^[33] erhalten (Abb. 32).

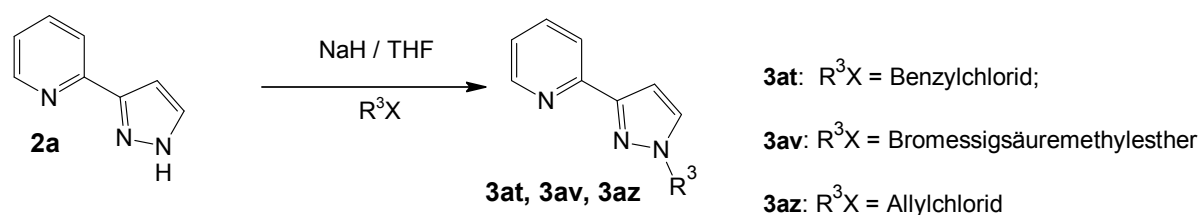


Abb. 32: Synthese der Verbindungen **3at**, **3av** und **3az**.

Der Reaktionsablauf dieser Synthesen entspricht dem bereits für die isopropylbenzyl- bzw. *tert*-butylbenzylsubstituierten Verbindungen beschriebenen Umsetzungen. Das allylsubstituierte Pyrazolypyridin **3az**^[8] konnte nach Säulenchromatografie über Kieselgel mit Ethylacetat als Öl isoliert werden.

Die Verbindungen **3at**^[32] und **3av**^[33] wurden nach Entfernen des Lösungsmittels in ausreichender Reinheit erhalten.

Die Pyrazolypyridine **2a-c** und **2f-g** wurden weiterhin mit Octyljodid zu den literaturbekannten Verbindungen **3aw-3cw** und **3fw-gw** umgesetzt^[12] (Abb. 33).

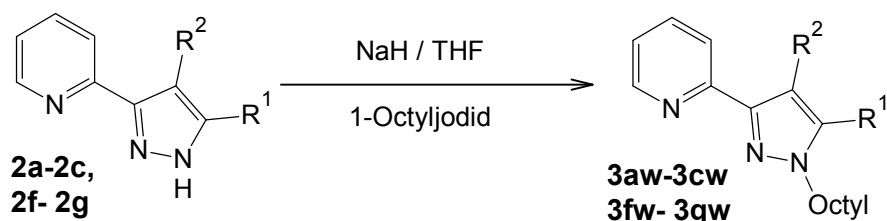


Abb. 33: Synthese der *N*-octylsubstituierten Pyrazolypyridine.

Die octylsubstituierten Pyrazolypyridine wurden analog der Literaturvorschrift^[12] synthetisiert und isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den angegebenen Daten überein^[12].

3.1.3 Komplexe von Pyrazolylpyridinen

3.1.3.1 Kupfer(II)komplexe von *N*-unsubstituierten Pyrazolylpyridinen

Die Pyrazolylpyridine **2a-2c**, **2e**, **2g** und **2i** wurden zu den zweikernigen Kupfer(II)-komplexen **4a-c**, **4e**, **4g** und **4i** umgesetzt^[34]. Dazu wurde zunächst eine Lösung der Pyrazolylpyridine in Acetonitril mit einer Lösung von Tetrakisacetonitrilkupfer(I)tetrafluorborat in Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre zu einkernigen Kupfer(I)komplexen umgesetzt (Abb. 34). Durch Sauerstoffzufuhr aus der Luft wurde das Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert. Der Sauerstoff wird zu Oxidionen reduziert und durch Deprotonierung eines Pyrazolliganden pro Ausgangskomplex entsteht ein Molekül Wasser. Die deprotonierten Liganden zweier Komplexe bauen zum jeweils anderen Kupferzentrum verbrückende Bindungen auf und es bilden sich zweikernige Kupfer(II)-komplexe des Typs $[(L)Cu(\mu-L')]_2[BF_4]_2$ (Abb. 34).

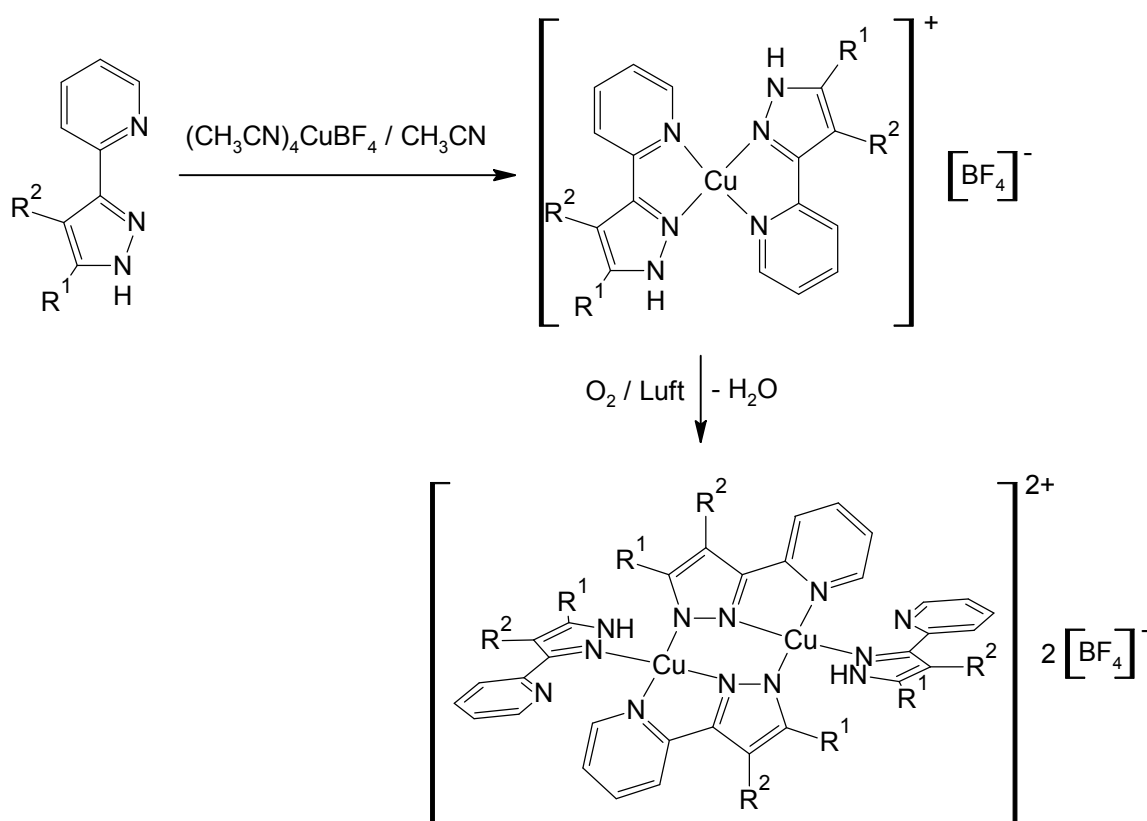
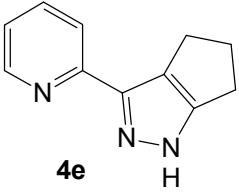


Abb. 34: Synthese von zweikernigen Kupfer(II)pyrazolylpyridinkomplexen^[34].

Tab. 3: Synthetisierte Kupferkomplexe.

R ¹ \ R ²	H	Methyl	Phenyl	 4e
H	4a	4b	4c	
Brom	4g			
Amino	4i			

Die Verbindungen wurden nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit Diethylether als grüne Feststoffe erhalten. Durch Diethyletherdiffusion einer Lösung der Komplexe in Acetonitril konnten Kristalle der Verbindungen **4a**^[34] und **4e** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die grünen, triklinen Kristalle von **4a** haben die Raumgruppe P1 und die blauen, triklinen Kristalle von **4e** die Raumgruppe P-1.

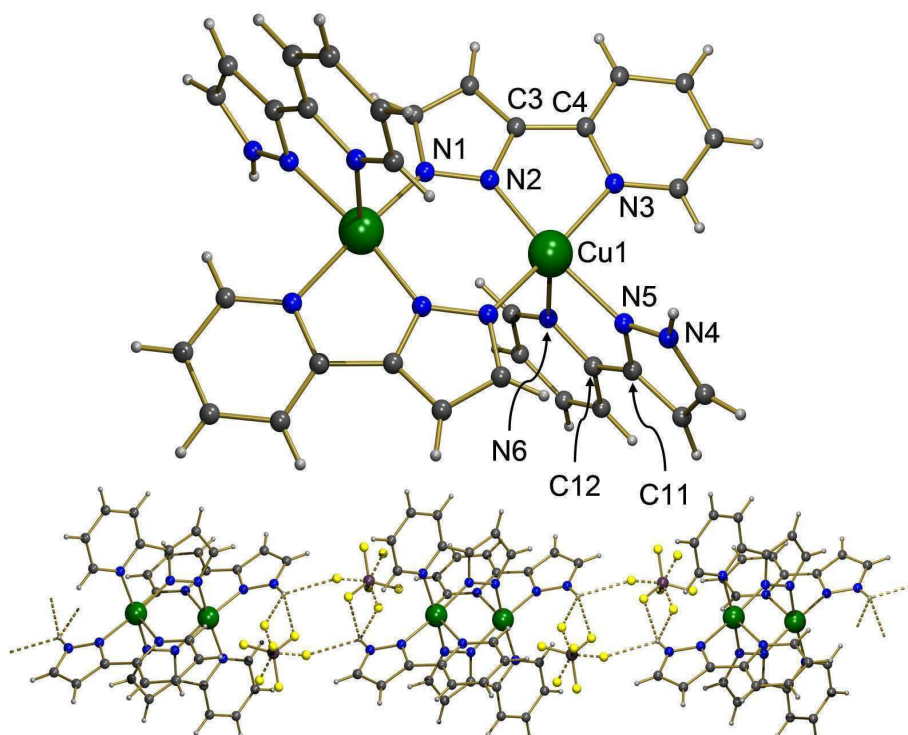


Abb. 35: Molekülstruktur von **4a** im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel und Torsionswinkel [°]: Cu1-N2 1.964(2), Cu1-N3 2.057(4), Cu1-N5 2.023(3), Cu1-N6 2.303(3), Cu1-N1_a 1.981(3), N2-Cu1-N3 80.80(12), N2-Cu1-N5 170.35(13), N2-Cu1-N6 101.50(11), N1_a-Cu1-N2 98.19(11), N3-Cu1-N5 90.25(14), N3-Cu1-N6 94.45(13), N1_a-Cu1-N3 170.42(12), N5-Cu1-N6 75.45(13), N1_a-Cu1-N5 91.23(13), N1_a-Cu1-N6 95.09(13), N2-C3-C4-N3 4.7(5), N5-C11-C12-N6 -5.0(6).

Aus den beiden Röntgenstrukturanalysen ist sehr gut zu erkennen, dass es sich bei den Komplexen um zweikernige Kupferkomplexe des Typs $[(L)Cu(\mu-L')]_2[BF_4]_2$ handelt, die über zwei 3-(Pyridin-2-yl)pyrazolidoliganden (L') verbrückt sind. An jedes Kupferzentrum ist ein weiterer Pyrazolylpyridinligand (L) koordiniert (Abb. 35 und 36). Zwischen den Wasserstoffatomen an $N1$ der Pyrazolylpyridinliganden und den Fluoratomen des Tetrafluoroboratgegenions werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Dadurch entsteht eine komplexe Festkörperstruktur (Abb. 35 und 36)

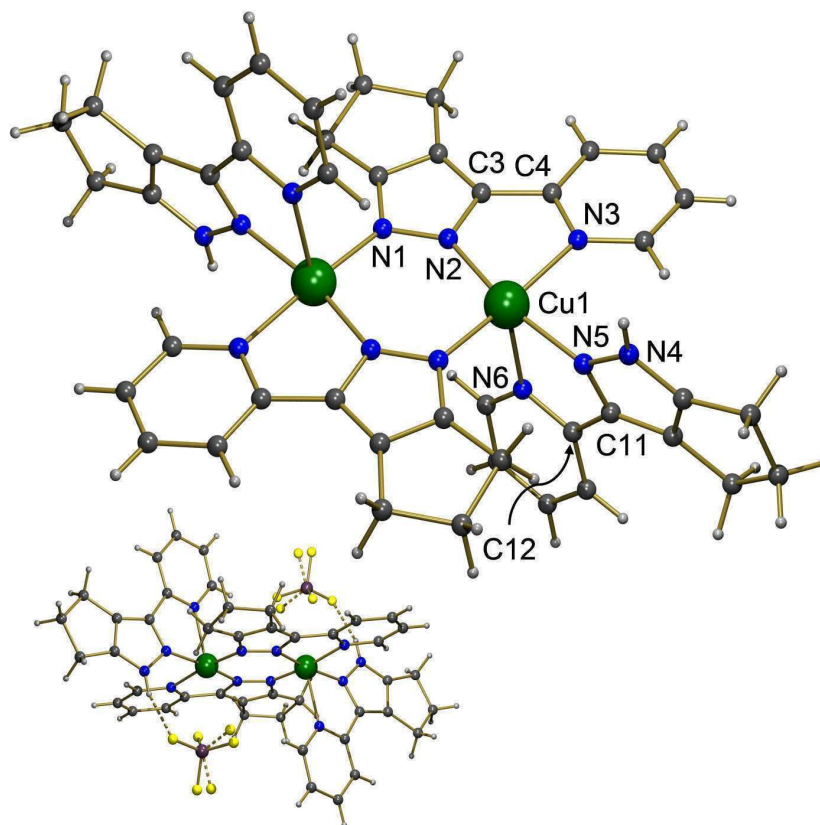


Abb. 36: Molekülstruktur von **4e** im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel und Torsionswinkel [°]: Cu1-N1 1.980(4), Cu1-N2 1.988(4), Cu1-N3 2.074(4), Cu1-N5 2.018(4), Cu1-N6 2.298(4), N1-Cu1-N2 99.84(16), N1-Cu1-N3 171.90(16), N1-Cu1-N5 92.67(16), N1-Cu1-N6 94.78(15), N2-Cu1-N3 81.13(15), N2-Cu1-N5 167.42(16), N2-Cu1-N6 101.50(15), N3-Cu1-N5 86.68(15), N3-Cu1-N6 92.89(15), N5-Cu1-N6 75.92(14), N2-C3-C4-N3-1.7(6), N5-C11-C12-N6 12.6(6).

3.1.3.2 Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexe von *N*-substituierten Pyrazolylpyridinen

Von den Pyrazolylpyridinen **3ax-3cx**, **3gx**, **3ay-3cy**, **3gy**, **3az**, **3at**, **3av** wurden Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexe synthetisiert. Auf Grund der Struktur der Pyrazolylpyridine sind zwei Isomere A und B der Komplexe möglich (Abb. 37).

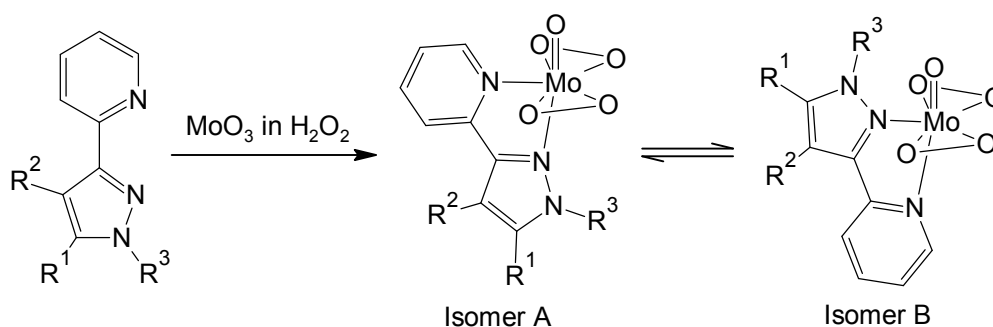


Abb. 37: Synthese der Molybdänoxobisperoxokomplexe und Darstellung der entstehenden Isomere.

Tab. 4: Synthetisierte Molybdänoxobisperoxokomplexe.

R ³		Isopropylbenzyl		t-Butylbenzyl		Allyl	Benzyl	Methylacyl
R ¹ \ R ²	H	Br	H	Br	H	H	H	H
H	5ax	5gx	5ay	5gy	5az	5at	5av	
Methyl	5bx		5by					
Phenyl	5cx		5cy					

Zur Synthese wurde zunächst Molybdäntrioxid mit Wasserstoffperoxid (35 %) umgesetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht, die die Komplexvorstufe $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ enthält^[2]. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung des jeweiligen Pyrazolylpyridins in Methanol zur gelben Molybdänlösung gegeben, worauf sofort ein gelber Niederschlag entstand. Nach einstündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltenen gelben Rohprodukte wurden durch Waschen mit Diethylether aufgereinigt und die Produkte **5ax-cx**, **5gx**, **5ay-cy**, **5gy**, **5az**^[8], **5at**^[32], **5av** in Ausbeuten von 50 – 80 % erhalten.

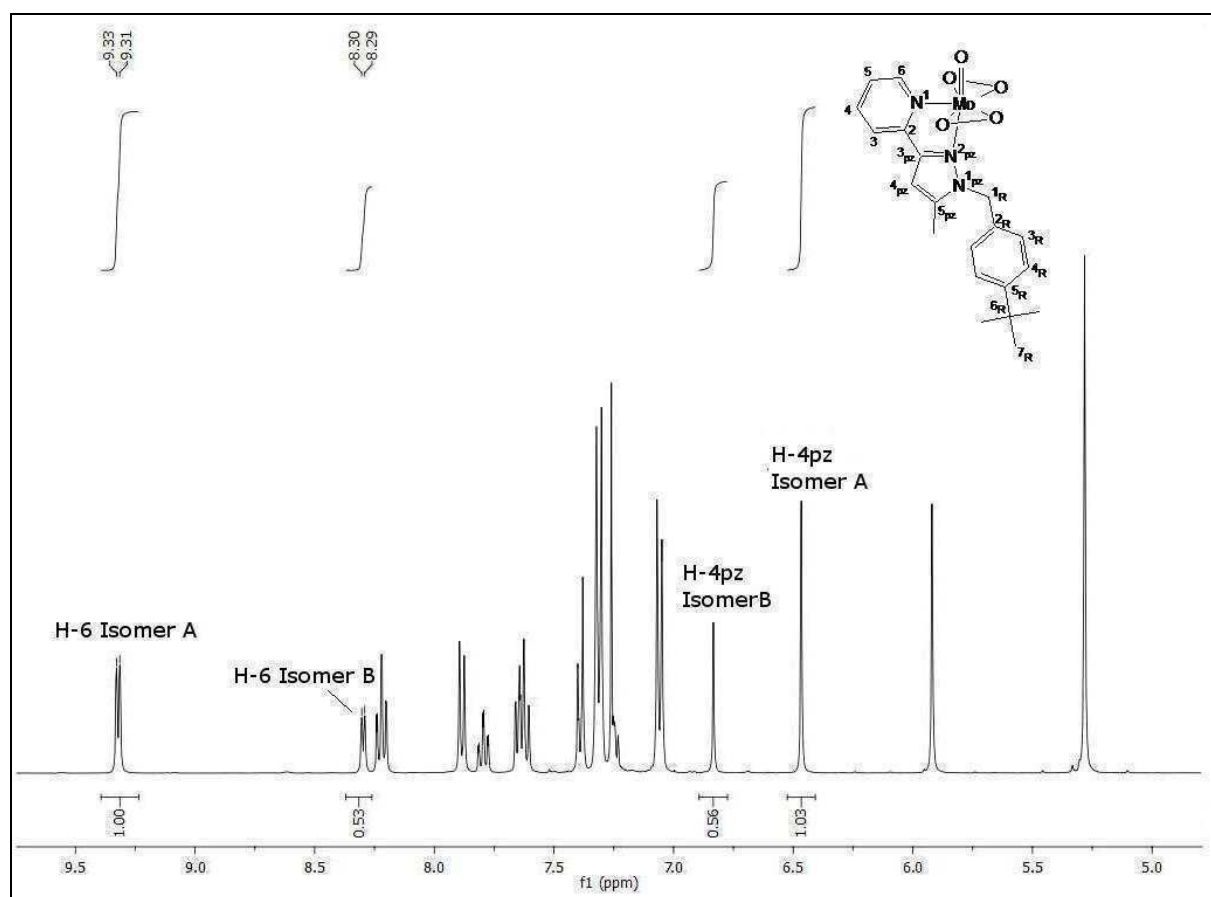


Abb. 38: Teilausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **5by**.

Die erfolgreiche Komplexierung der Liganden ist durch eine Verschiebung der Lage der Signale im ^1H -NMR-Spektrum gut zu erkennen. Am deutlichsten ist ein Unterschied in der Lage des Signals für H-6 des Pyridinrings zu beobachten. Das Signal im freien Ligand liegt bei ca. 8.6 ppm und ist im Komplex zu tieferem Feld über 9 ppm verschoben (Tab. 5, Abb. 38). Die Beobachtung eines doppelten Signalsatzes zeigt außerdem das Vorhandensein der beiden Isomere A und B in Lösung (Abb. 38). Im Beispielspektrum wurde das Integral von H-6 ($\delta = 9.3$) des Isomers A auf 1.0 gesetzt, in Folge dessen hat das Integral von H-6 ($\delta = 8.3$) des Isomers B einen Wert von ca. 0.5. Diese Beobachtung, die darauf hinweist, das Isomer A in Lösung bevorzugt ist, zeigt sich auch bei den anderen Komplexen, wobei das Integralverhältnis abhängig vom Substitutionsmuster am Pyrazolring unterschiedlich ist. Die genaue Betrachtung dieser Beobachtungen erfolgt in Kapitel 3.1.4.

Tab. 5: Beispiele chemischer Verschiebungen von H-6 des Isomers A des Pyridinrings in den Molybdänoxobisperoxokomplexen.

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$: δ in ppm	Verbindung	$^1\text{H-NMR}$: δ in ppm
5ax	9.33	5ay	9.32
5bx	9.35	5by	9.34
5cx	9.30	5cy	9.33
5gx	9.45	5gy	9.45

3.1.3.3 Platin(II)komplexe von *N*-substituierten Pyrazolypyridinen

Die *N*-octylsubstituierten Pyrazolypyridine **3aw-cw**, **3fw-gw** wurden mit Dibenzonitrildichloroplatin(II) zu Platin(II)dichlorokomplexen umgesetzt (Abb. 39).

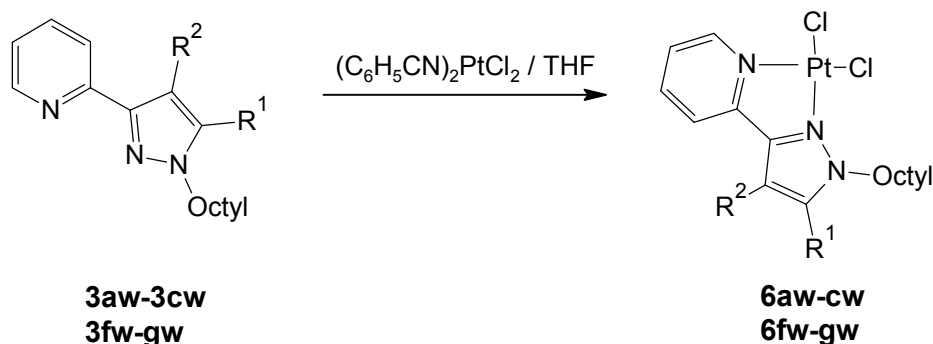


Abb. 39: Synthese der Platinkomplexe.

Zu einer Lösung der Platinvorstufe in Tetrahydrofuran wurde eine Lösung des Pyrazolypyridins in Tetrahydrofuran gegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen der gelben öligen Rückstände mit Diethylether konnten die Produkte **6aw-bw**, **6cw**^[35], **6fw-gw** als gelbe Feststoffe isoliert werden. Die Ausbeuten betragen 43 – 75 %.

Tab. 6: Synthetisierte Platinkomplexe.

$R^2 \backslash R^1$	H	Mehtyl	Phenyl	Triflourmehtyl
H	6aw	6bw	6cw	6fw
Brom	6gw			

Die erfolgte Komplexierung lässt sich analog zu den Molybdänoxobisperoxokomplexen durch die Untersuchung der Produkte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisen. Die aufgenommenen Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung der Lage des Signals von H-6 des Pyridinrings von ca. 8.6 ppm^[12] im freien Ligand auf über 9 ppm (Abb. 40).

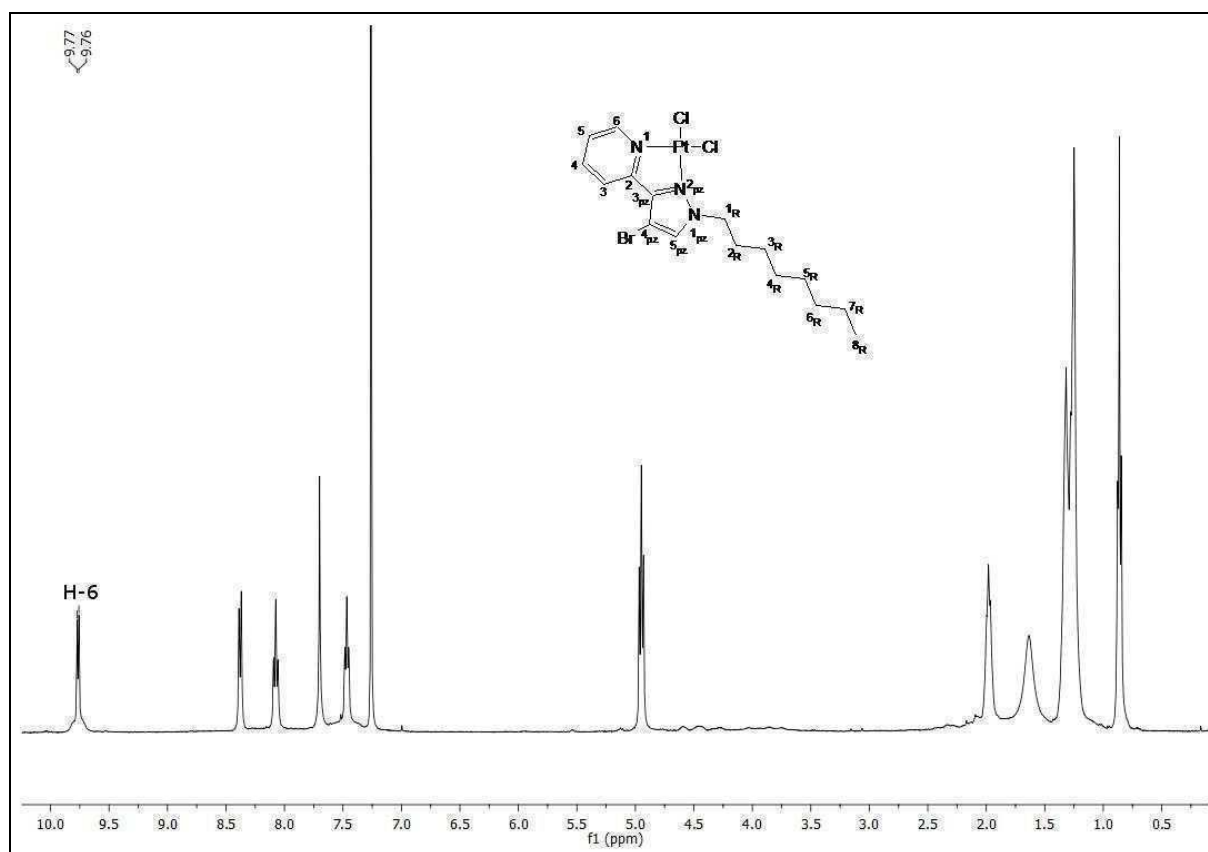


Abb. 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6gw** in CDCl_3 .

Tab. 7: chemische Verschiebung von H-6 des Pyridinrings in den Platin(II)dichlorokomplexen.

Verbindung	6aw	6bw	6cw	6fw	6gw
$^1\text{H-NMR}$: δ in ppm	9.68	9.66	9.67	9.62	9.76

3.1.4 Elektronendichteuntersuchungen an Molybdänoxobisperoxokomplexen

3.1.4.1 Einleitung

Die Durchführung von Elektronendichteuntersuchungen durch Röntgenstrukturanalyse ist nur mit Einkristallen ohne Fehlernungen und von sehr hoher Qualität möglich. Die im Arbeitskreis Thiel aus früheren Arbeiten bekannten *N*-methylsubstituierten Pyrazolpyridinmolybdänoxobisperoxokomplexe^[36] können auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit nur als mikrokristalline Pulver erhalten werden. Eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit wurde mit der Einführung von Oktylketten^[12] am Pyrazolring erreicht. Wegen der langen Seitenkette können diese Verbindungen, für einen Versuch Kristalle von hoher Qualität zu erhalten, jedoch nicht in Betracht gezogen werden. Die Suche nach Substituenten, die durch flexible Anteile die Löslichkeit verbessern und durch starre Anteile eine Kristallisation möglichst ohne Fehlernungen begünstigen, führte zunächst zur Einführung von Isopropylbenzyl- bzw. *tert*-Butylbenzylgruppen am Stickstoffatom im Pyrazol. Die Molybdänkomplexe (**5ax-5cx**, **5gx**, **5ay-5cy**, **5gy**) der synthetisierten Verbindungen zeigten eine ausreichende Löslichkeit in Dichlormethan. Durch Eindiffusion von Diethylether in Dichlormethanlösungen konnten Kristalle erhalten werden, die aber entweder Fehlernungen der Isopropyl - bzw. *tert*-Butylgruppen zeigten oder von schlechter Qualität waren. Stellvertretend zeigt Abb. 41 die Röntgenstruktur von **5gx**. Die triklinen Kristalle von **5gx** besitzen die Raumgruppe P-1 (Tab. 11 im Anhang Kapitel 7.1).

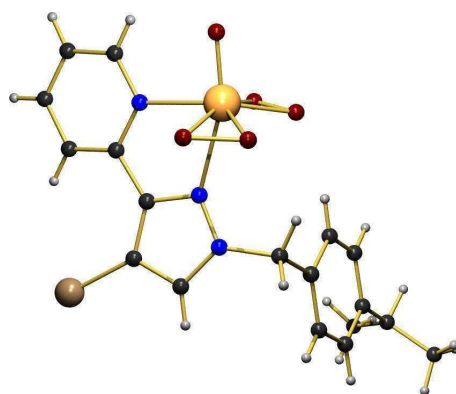


Abb. 41 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Kristallstruktur von **5gx**.

Daraufhin wurden Verbindungen mit Allyl- (**3az**)^[8], Benzyl- (**3at**)^[32] und Methylacylgruppen (**3av**)^[33] am Stickstoffatom des Pyrazols synthetisiert. Von den Molybdänkomplexen (**5az**)^[8], **5at**)^[32], **5av**) konnten durch Diffusion von Diethylether in Dichlor-

methanolösungen Kristalle erhalten werden, die von hoher Qualität und ohne Fehlerrordnungen waren. Die monoklinen Kristalle von **5az**, **5at**, **5av** besitzen die Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 42).

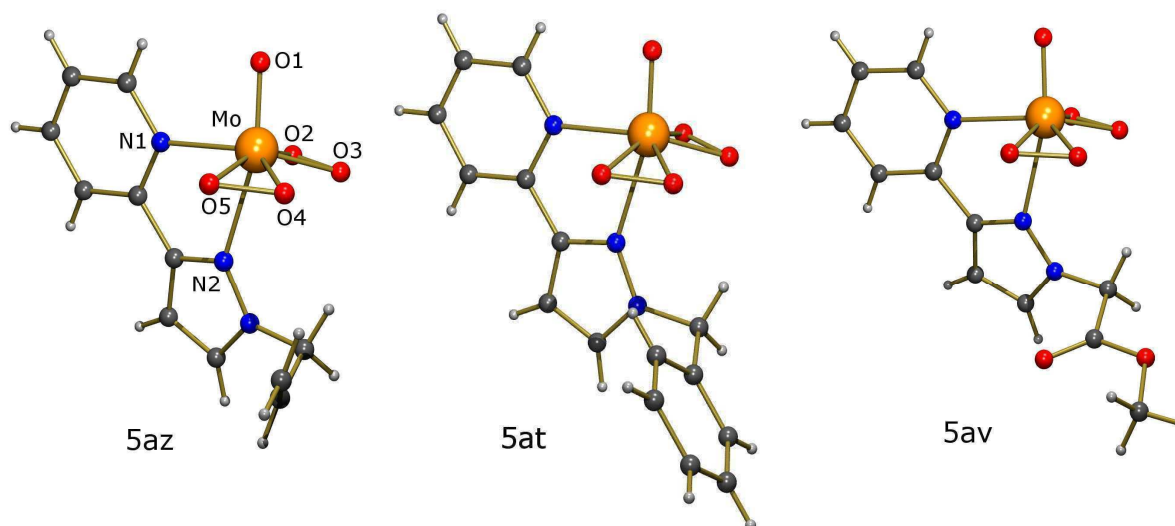


Abb. 42: Kristallstrukturen der Molybdänkomplexe **5az**, **5at**, **5av**.

Zusätzlich konnten Kristalle hoher Qualität der Verbindung 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin^[12] (**2c**) erhalten werden. Die farblosen monoklinen Kristalle besitzen die Raumgruppe $P2_1/n$ (Tab. 11 im Anhang Kapitel 7.1).

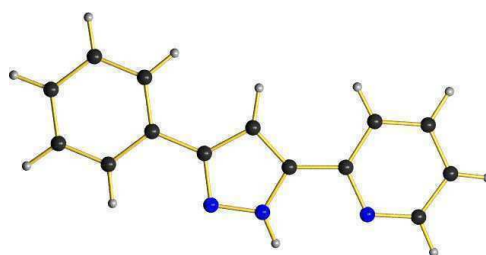


Abb. 43 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Kristallstruktur von **2c**.

Auf Grund ihrer sehr hohen Kristallqualität wurden Verbindung **2c**, **5az** und **5at** von der Arbeitsgruppe Prof. W. Scherer untersucht. Die Ergebnisse der durchgeführten Elektronendichteuntersuchungen werden in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

Erste DFT Berechnungen wurden in der Arbeitsgruppe Thiel an Hand der *N*-methylsubstituierten freien Liganden^[36] **3au-cu**, **3fu-gu** und an beiden Isomeren der entsprechenden *N*-methylsubstituierten Molybdänoxobisperoxokomplexe **5au-cu**, **5fu-**

gu durchgeführt. Die berechneten Geometrien zeigt Abb. 44. Die berechneten Daten sind in Tabelle 10 (siehe Anhang Kapitel 7.1) zusammengestellt.

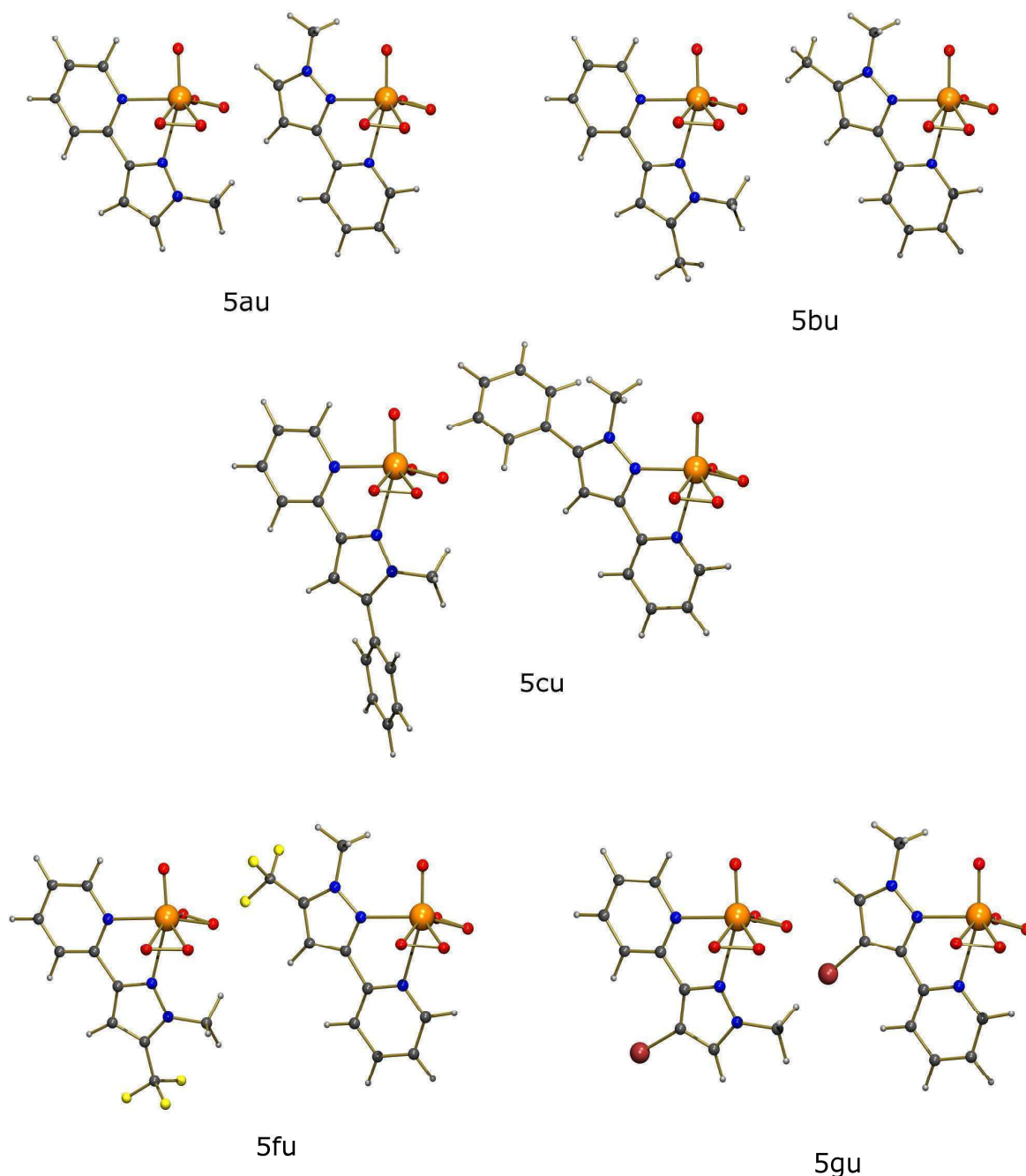


Abb. 44 (Quelle AK Thiel): berechnete Strukturen der beiden Isomere der Verbindungen **5au-cu, 5fu-gu**.

Die Berechnungen wurden mit Gaussian98W^[37] unter Benutzung des gradientenkorrigierten Austauschkorrelationsfunktionals B3LYP^[38] in Kombination mit den Basissätzen 6-311G* (für H, C, N, O und F)^[39] und LANL2DZ* (für Mo und Br)^[40] durchgeführt. Der Austausch der Basissätze für das Bromderivat, welches das

einziges in 4-Position substituiertes System ist, beeinträchtigt die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für diese Verbindung. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache korrelieren die Daten im Allgemeinen mit den Ergebnissen aus NMR-Messungen zum A:B Isomerenverhältnis der Komplexe und aus kinetischen Untersuchungen zur Epoxidierungsaktivität^[12]. Eine detaillierte theoretische Ladungsdichteuntersuchung auf der Basis dieser Ergebnisse wurde ebenfalls von der Arbeitsgruppe von Prof. W. Scherer durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den Abschnitten 3.1.4.2 bis 3.1.4.6 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen der Elektronendichteuntersuchungen näher betrachtet. Die Abschnitte 3.1.4.2 bis 3.1.4.6 stellen einen zusammengefassten Auszug des Abschlussberichtes des DFG Projektes Th 550/8-1 und SCHE 487/4-1 dar.

3.1.4.2 Betrachtung des freien Liganden 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**2c**)

Es wurde eine kombinierte experimentelle und theoretische Ladungsdichteuntersuchung der Verbindung **2c** durchgeführt. Die Auswertung der multipolaren Verfeinerung der experimentellen Untersuchung, die topologische Analyse der Ladungsdichte und der negativen Laplace-Verteilung werden in Tabelle 12 (siehe Anhang Kapitel 7.1) zusammengefasst. **2c** ist an der N-H-Funktion im Pyrazolring nicht funktionalisiert und kristallisiert in der 2-H tautomeren Form (Abb. 45).

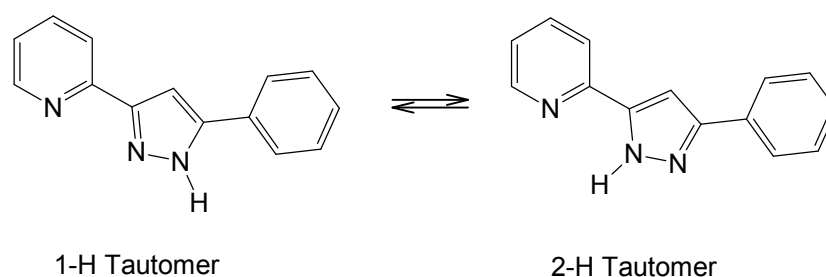


Abb. 45: Tautomere Formen der Verbindung **2c**.

Ein Grund für die Kristallisation in der 2-H tautomeren Form ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung von N-H im Pyrazolring zum Stickstoff des Pyridinrings. In der 1-H tautomeren Form besteht diese Möglichkeit nicht. Die theoretischen Berechnungen auf dem B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau zeigen, dass die 2-H Form mit 7.8 kcal/mol gegenüber der 1-H Form stabilisiert ist und unterstützen dadurch diese Überlegung.

Bei der Untersuchung von **2c** wurde besonders die Donorfähigkeit der Stickstoffatome im Pyridin- (N_{py}) und Pyrazolring (N_{pz}) näher betrachtet, da über sie im Komplex die Bindung zwischen Ligand und Metall aufgebaut wird. Eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zeigen die Ergebnisse der berechneten [B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau^[41], im folgenden wird der Triple-zeta-Basissatz 6-311G(d,p) mit „I“ bezeichnet (Tab.12 im Anhang Kapitel 7.1) und experimentell bestimmten Ladungsdichteverteilungen (Abb. 46). Überraschender Weise besteht fast kein Unterschied zwischen den Ladungskonzentrationen der freien Elektronenpaare der beiden Donoratome: $L(\mathbf{r})_{exp} = 64.8 / 65.7 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (N_{py} / N_{pz}) und $L(\mathbf{r})_{B3LYP/I} = 67.8 / 68.3 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ (N_{py} / N_{pz}).

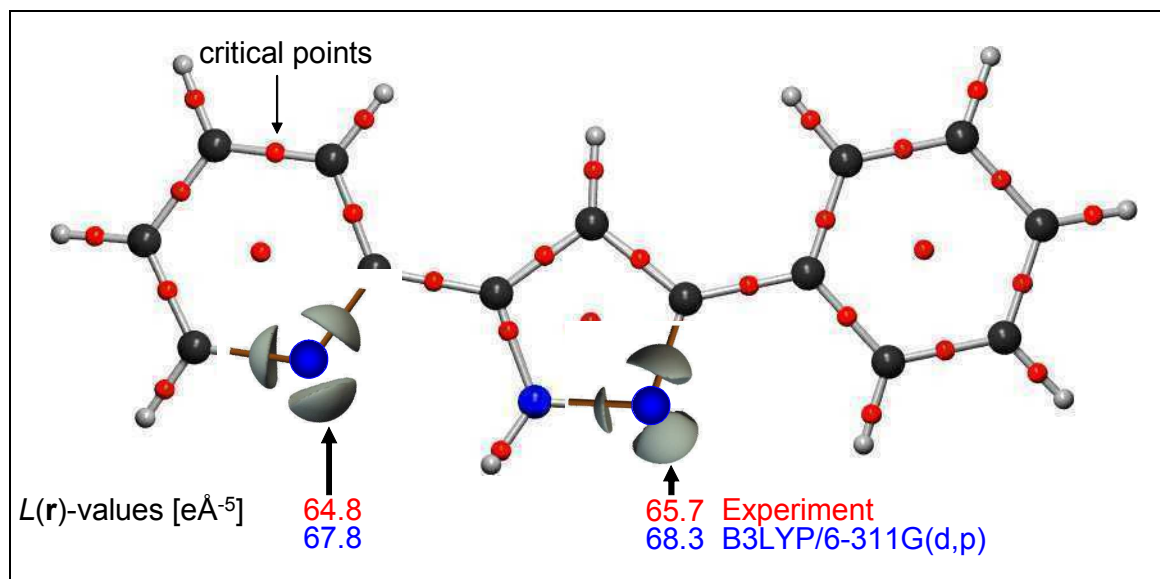


Abb. 46 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Positionen der Bindungs- und Ringkritischen Punkte in **2c** und Höhenlinien der negativen Laplace-Verteilung $L(\mathbf{r}) = -\nabla\rho(\mathbf{r})$ der experimentellen Ladungsdichte an den beiden N-Donorzentren.

Eine Unterscheidung der Donorkapazität der beiden Stickstoffatome wird aber durch die Betrachtung der integrierten Atomladungen möglich. Hier zeigt sich das N_{py} die höhere Donorkapazität im Vergleich zu N_{pz} hat: für N_{py} : $Q_{AIM,exp} = -0.87 / Q_{AIM,B3LYP/I} = -1.12$ und für N_{pz} : $Q_{AIM,exp} = -0.60 / Q_{AIM,B3LYP/I} = -0.61$.

Um den rechnerischen Aufwand für die Analyse dieser Ligandsysteme und der entsprechenden Molybdänkomplexe zu reduzieren wurde im folgenden der Triple-zeta-Basissatz I durch eine Kombination eines Standard-Double-zeta-Basissatzes 6-31G(d,p)^[42] (für Br, N, C, H) und DZVP-Basissatzes^[43] (für Br) ersetzt, die zukünftig mit „II“ bezeichnet wird. Aus Tabelle 12 (siehe Anhang Kapitel 7.1) geht hervor, dass

die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie dadurch nicht beeinträchtigt wird.

3.1.4.3 Untersuchungen zum A:B Isomerenverhältnis der Mo-Komplexe

In vorherigen Kapiteln wurde bereits darauf eingegangen, dass die Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexe von Pyrazolylpyridinen zwei Isomere bilden (Abb. 47).

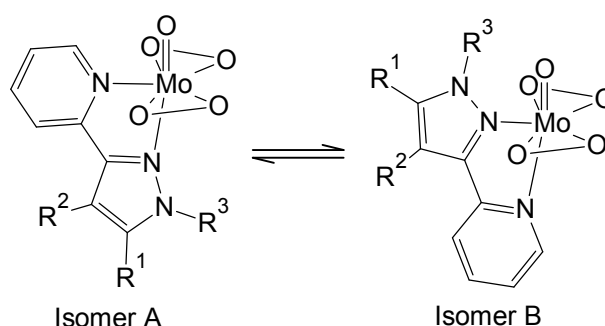


Abb. 47: Isomere A und B der Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexe von Pyrazolylpyridinen.

Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe zeigen, dass im Feststoff und in Lösung Isomer A bevorzugt vorliegt. Durch Berechnung der Isomere [B3LYP/II-Niveau] ergibt sich eine Energiedifferenz E_{B-A} von 7.3 kcal/mol, die zusammen mit experimentellen Ergebnissen im Feststoff und Lösung zeigen, dass Isomer A das stabilere Isomer ist.

Die Analyse der Ladungsdichteverteilung und Berechnung der integrierten Atomladungen ergeben, dass die berechnete Energiedifferenz nicht mit Differenzen in der N_{py} und N_{pz} Donorfähigkeit korreliert werden kann. Daraus ergibt sich die Frage, welche elektronischen und sterischen Verhältnisse im Komplex vorliegen, die die Bevorzugung von Isomer A erklären.

Die Untersuchung der Bindungsabstände zeigt, dass die axialen Abstände $Mo-N_{ax}$ systematisch größer sind als die äquatorialen $Mo-N_{äq}$. Dieser Effekt ist auf den ausgeprägten *trans*-Einfluss der axialen Oxogruppe ($Mo=O$) zurückzuführen, der eine ligandinduzierte Ladungskonzentration am Molybdän transständig zu $Mo=O$ bewirkt^[4,17e,17f,18,19]. In Folge dessen wird die zur $M=O$ Bindung transständige axiale $Mo-N_{ax}$ Bindung geschwächt und der Abstand $Mo-N_{ax}$ größer.

Die berechneten Bindungslängen $Mo-N_{äq}$ (Isomer A: 2.462 ppm; Isomer B: 2.449 ppm) und $Mo-N_{ax}$ (Isomer A: 2.289 ppm; Isomer B: 2.281 ppm), unterscheiden sich

zwischen den Isomeren nur insignifikant. Dies ist im Einklang mit den kaum unterscheidbaren topologischen Parametern (Mo-N_{ax}: $\rho(\mathbf{r}) = 0.282/0.307 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 4.2/4.4 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und Mo-N_{äq}: $\rho(\mathbf{r}) = 0.447/0.431 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 6.0/6.3 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ für Isomer A / Isomer B).

Die Werte der Ladungskonzentrationen der freien Elektronenpaare der N-Donoren unterscheiden sich zwischen N_{ax} und N_{äq}. Zwischen den Isomeren sind die Werte nahezu gleich, obwohl in Isomer A N_{äq}=N_{py} und N_{ax}=N_{pz} und in Isomer B N_{äq}=N_{pz} und N_{ax}=N_{py} entsprechen (Abb. 48).

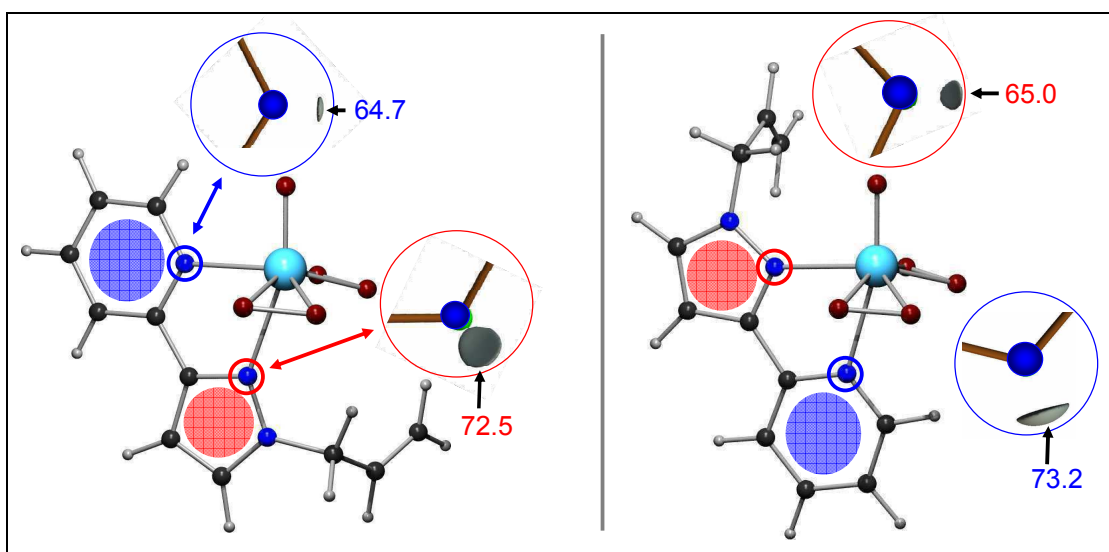


Abb. 48 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Vergleich der Metallgerichteten Valenzladungskonzentration der N-Donoratome N_{py} und N_{pz} (B3LYP/II-Niveau; $L(\mathbf{r})$ Werte in $[\text{e}\text{\AA}^{-5}]$); links Isomer A und rechts Isomer B.

Die bisher berechneten Bindungslängen, topologischen Parameter und Ladungskonzentrationen zeigen nur eine Abhängigkeit von der Position des N-Donors (N_{ax} / N_{äq}) und nur geringfügig von der Art des Donors (N_{py} / N_{pz}). Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen kann bisher keine Erklärung für die höhere Stabilität von Isomer A im Vergleich zu Isomer B gegeben werden. Neben diesen Auswertungen werden im Folgenden noch die N→Mo gerichtete Ladungskonzentration und die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen untersucht, die eine Erklärung der Bevorzugung von Isomer A ergeben.

Die Betrachtung der Größenordnung der N→Mo gerichteten Ladungskonzentration an den N-Donoratomen zeigt für Isomer A kleinere Werte. Daraus lässt sich auf eine

effizientere N→Mo Ladungsdonation schließen, die zu einer Stabilisierung von Isomer A führt.

Die Bevorzugung von A wird in einigen Komplexen außerdem durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Substituenten am Stickstoff im Pyrazolring und Sauerstoffatomen der Peroxoliganden ($C-H \cdots O_{\text{PeroxO}}$) unterstützt (Beispiel siehe Abb. 51 S. 49), die aus geometrischen Gründen in Isomer B nicht möglich sind. Die Bildung dieser Wasserstoffbrücken ist aber abhängig von der Struktur des Substituenten am Stickstoff des Pyrazolrings und kann dadurch nicht zur Erklärung für die allgemeine Bevorzugung von Isomer A herangezogen werden.

3.1.4.4 Elektronischer Einfluss des Substitutionsmusters in den Pyrazolringen

Isomer A ist, wie im vorangehenden Kapitel untersucht, gegenüber Isomer B bevorzugt. Der Wert des Verhältnisses A:B zwischen den Isomeren ist abhängig von den Substituenten am Pyrazolring. Es zeigt sich bei der Betrachtung der Verbindungen **5az**, **5cz**, **5gz** eine Zunahme des Isomerenverhältnisses von elektronenschiebenden zu elektronenziehenden Substituenten (Abb. 49).

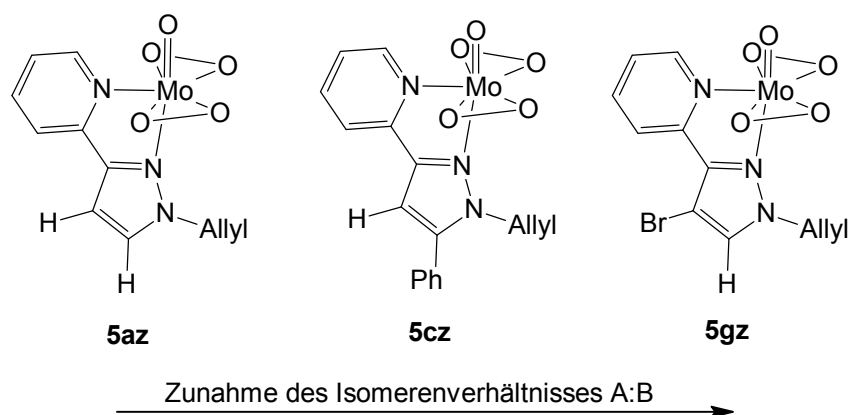


Abb. 49 (Quelle AK Thiel): Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses vom Substitutionsmuster am Pyrazolring.

In der gleichen Reihenfolge zeigt sich bei strukturell ähnlichen Komplexen eine Zunahme der Turn-over-Frequenz (TOF) bei der katalytischen Olefinepoxidierung^[12] (Abb. 50).

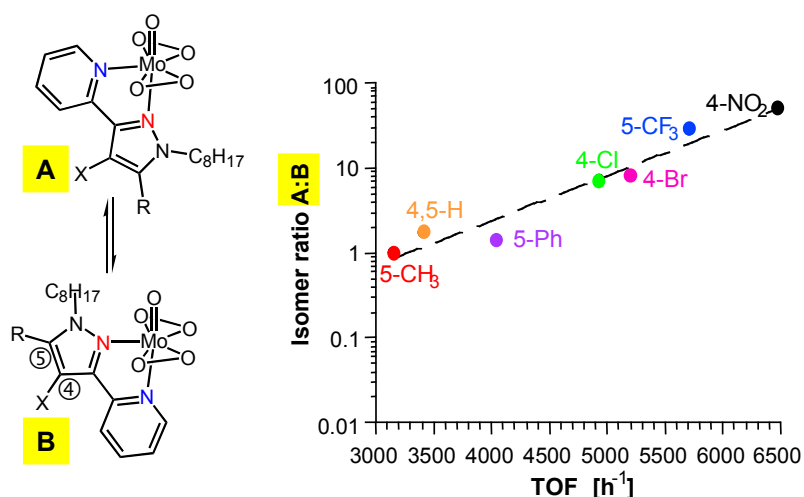


Abb. 50 (Quelle AK Thiel): Abhängigkeit der TOF bei der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten mit ^tBuOOH vom Substitutionsmuster am Pyrazolring.

Ein Vergleich der elektronischen Struktur von **5az**, **5cz** und **5gz** ergibt, dass alle Modelle im Prinzip identische Mo-N Bindungscharakteristiken zeigen. In Folge dessen müssen weitere Untersuchungen herangezogen werden, um die Variation im A:B Isomerenverhältnis und der TOF bei der katalytischen Epoxidierung zu erklären.

Eine Möglichkeit ist die Analyse des atomaren Quadrupolmoments Q_{zz} ^[44], das die aromatische Elektronendelokalisation quantifiziert. Die Ergebnisse zeigen einen klaren Trend. Elektronenziehende Substituenten an C4 oder C5 im Pyrazolring erhöhen die zyklische Elektronendelokalisation und bewirken dadurch eine zunehmende aromatische Stabilisierung des Pyrazolrings. Dieser Effekt kompensiert teilweise den *trans*-Einfluss des starken π -Donors Mo=O, der eine ligandinduzierte Ladungskonzentration gegenüber der Mo=O Bindung am Molybdän bewirkt. Die ligandinduzierte Ladungskonzentration am Mo und die Ladungskonzentration am freien Elektronenpaar des N_{ax} -Donors behindern sich gegenseitig und die Mo- N_{ax} Bindung wird geschwächt. In Isomer A ($N_{ax}=N_{pz}$) ist eine Konsequenz der elektronischen Situation, dass eine effiziente $N \rightarrow Mo$ Elektronendonation und die aromatische Delokalisation im Pyrazolring behindert werden. Dieser elektronische Konflikt wird durch die Einführung von elektronenziehenden Substituenten nicht aufgelöst aber geschwächt. In Isomer B ($N_{ax}=N_{py}$) besteht der gleiche elektronische Konflikt wie in Isomer A. Der Pyridinring profitiert aber nicht von den Substituenten am Pyrazolring und erfährt dadurch keine zusätzliche Stabilisierung, wenn er in *trans*-Position zur Mo=O Bindung steht.

Dieser Effekt beeinflusst dadurch direkt die elektronische Differenz zwischen den Isomeren A und B und dem Isomerenverhältnis A:B. Es könnte auch der elektronische Grund für die in Abb. 50 gezeigte Abhängigkeit der TOF bei der katalytischen Epoxidierung und des A:B Verhältnisses in Lösung sein.

3.1.4.5 Ligandinduzierte Polarisierungseffekte am Mo(VI)-Zentrum

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen von ligandinduzierten Polarisierungseffekten an der Ladungskonzentration der Valenzschale (VSCC) des Molybdänatoms ausgewertet. Auf Grund der hohen Kristallqualität wurde der Komplex [2-(1-Benzylpyrazol-3-yl)pyridin]oxobisperoxomolybdän(VI) (**5at**) stellvertretend untersucht.

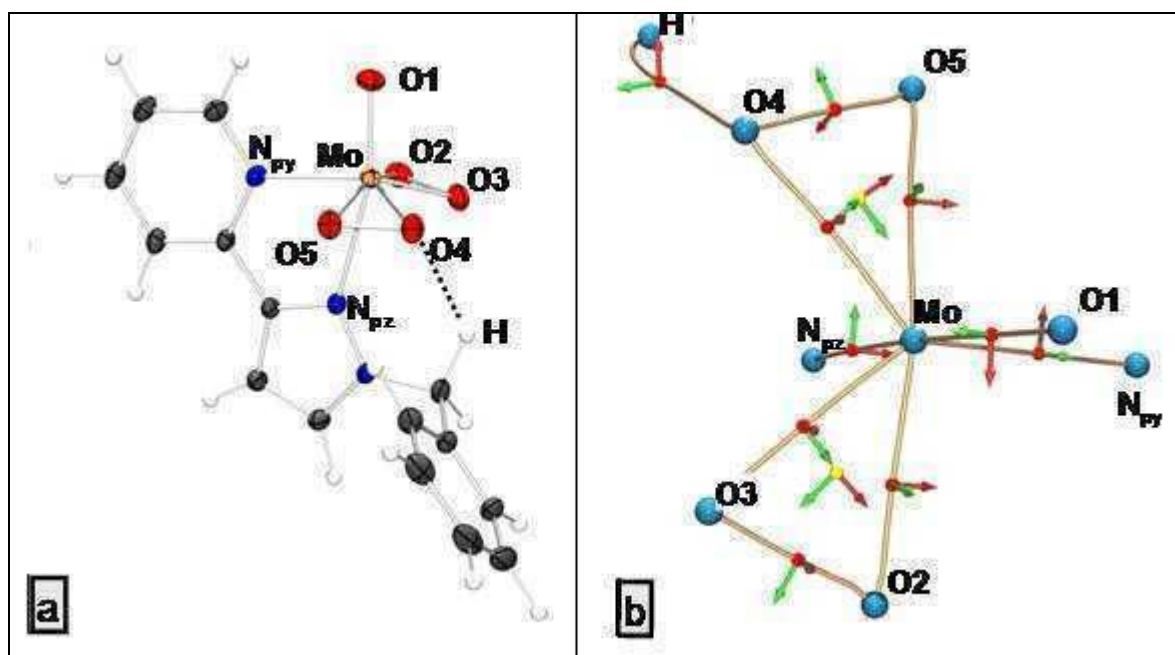


Abb. 51 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): (a) Struktur von **5at** nach der multipolaren Verfeinerung mit 50 % Ellipsoiden (Tab. 11 im Anhang Kapitel 7.1). (b) experimenteller Verlauf der Elektronendichteverteilung des Koordinationspolyeders von $\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{ON}_2$ und der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung in **5at**. BCPs (RCPs) sind durch geschlossene rote (gelbe) Kreise markiert. Die Pfeile geben die Richtung der maximalen und minimalen Krümmung an.

Für **5at** sind sieben Bindungskritische Punkte identifizierbar und daraus ergeben sich sieben Molybdän – Ligandbindungen: die $\text{Mo}=\text{O}$ Bindung, vier kovalente $\text{Mo}-\text{O}_{\text{peroxo}}$ Bindungen und die zwei Bindungen zu den N_{Donor} Atomen des Pyrazolylpyridinliganden. Die $\text{Mo}-\text{N}_{\text{pz}}$ Bindung trans zur $\text{Mo}=\text{O}$ Bindung ist eher schwach ($\text{Mo}-\text{N}_{\text{pz}}$: $\rho(\mathbf{r}) =$

0.39(1)/0.344 eÅ⁻³, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 4.42(1)(3)/4.24 \text{ eÅ}^{-5}$) während die Mo-N_{py} Bindung deutlich ausgeprägter ist und einen nennenswerten kovalenten Charakter hat (Mo-N_{py}: $\rho(\mathbf{r}) = 0.57(2)/0.563 \text{ eÅ}^{-3}$, $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 5.80(2)(3)/5.76 \text{ eÅ}^{-3}$; Werte für Experiment und B86/TZ2P Berechnungen, entsprechend). Um die theoretischen und experimentellen topologischen Parameter zu vergleichen, wurden im folgenden All-Electron-Berechnungen auf dem BP86^[45]/TZ2P-Niveau unter Verwendung der skalarrelativistischen ZORA-Methode und der TZ2P Basis (implementiert im ADF-Programm^[46]) durchgeführt. Diese Methode wird im Folgenden mit BP86/III bezeichnet und zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten als die B3LYP/II Methode.

Die Analyse der Ladungskonzentrationskarten $L(r)$ (Abb. 52) zeigt weiterhin, dass das Polarisationsmuster des Molybdänzentrums von der starken Mo=O Bindung dominiert wird. Die Bindung weist nur eine geringe Elliptizität auf ($\epsilon_{\text{exp;BP86/III}} = 0.02/0.01$) und hat dadurch Dreifachbindungscharakter, der durch ausgeprägte $\pi(\text{O} \rightarrow \text{Mo})$ Bindungen erklärt werden kann.

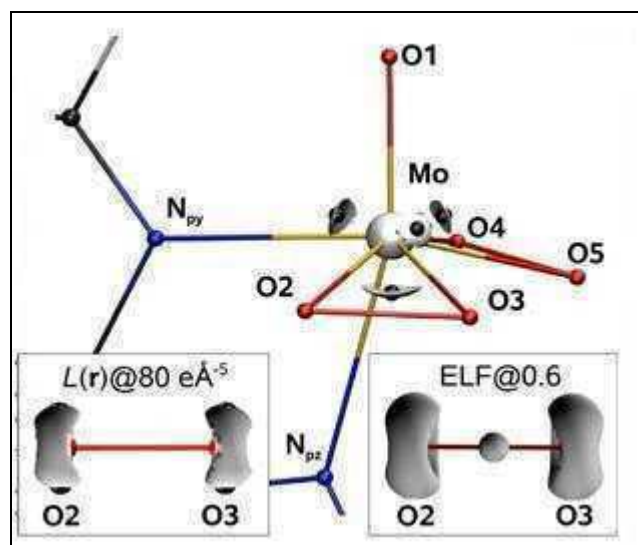


Abb. 52 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): ZORA-BP86/III Oberflächenkarte gleicher Ladungskonzentrationen, die signifikant polarisierte Valenzelektronendichten am Molybdänatom aufzeigt durch Bereiche in denen die Ladung lokal konzentriert ist (vier Ladungskonzentrationen – markiert durch Halbkugeln).

Außerdem wird in Experiment und Theorie übereinstimmend eine ligandinduzierte Ladungskonzentration gegenüber der Mo=O Bindung am Molybdänzentrum gefunden, die bereits in den vorangegangenen Kapiteln zur Erklärung des A:B Isomerenverhältnisses herangezogen wurde. In der äquatorialen Ebene des Komplexes

werden vier Orte von Ladungskonzentrationen gefunden. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von P. Macchi^[47] spannen sie zusammen mit der bindungsgerichteten und ligandinduzierten Ladungskonzentration der Mo=O Bindung einen regulären Oktaeder auf. Bei der theoretischen Betrachtung [B3LYP/II oder BP86/III-Niveau] fehlen die bindungsgerichtete und eine der äquatorialen Ladungskonzentrationen. Die Polarisationsergebnisse sind auf Grund der d^0 -Konfiguration des hochlewisaziden Molybdänzentrums nicht gut aufgelöst. Weitere Untersuchungen müssen klären, ob diese Unterschiede durch Ungenauigkeiten in den Multipolarmodellen, den experimentellen Daten oder durch systematische Differenzen (z.B.: Kristallpackungseffekte), die bei den theoretischen Studien nicht einbezogen werden, entstehen.

3.1.4.6 Elektronische Situation der Peroxoliganden

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass für den Komplex sieben Molybdän-Ligandbindungen gefunden werden, die in Abbildung 51 in Form des $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{N}_2$ Koordinationspolyeders dargestellt sind. Daraus lässt sich erkennen, dass beide Sauerstoffatome der η^2 koordinierenden Peroxoliganden individuelle Mo-O Bindungswege zeigen, die klar voneinander getrennt sind. In diesem Punkt zeigen die Peroxogruppen einen topologisch gleichen Bindungsweg wie η^2 -koordinierende Olefine in Komplexen später Übergangsmetalle^[48]. Im Vergleich zu den M-C Bindungen^[48] in den Olefinübergangsmetallkomplexen sind die Bindungskritischen Punkte der M-O Bindung stärker ausgeprägt (Mo-O5: $\rho(\mathbf{r}) = 0.97(2)/0.944 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 13.57(3)/11.58 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ und Mo-O4: $\rho(\mathbf{r}) = 0.85(2)/1.017 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 19.76(4)/12.15 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$; experimentelle und BP86/III Werte, entsprechend). Die Bindungen zeigen wie bereits von Macchi et al.^[47] beschrieben, erheblichen kovalenten Charakter. Dementsprechend lässt sich die O4-O5 Bindung am besten als Einfachbindung beschreiben (O5-O4: $\rho(\mathbf{r}) = 1.76(4)/1.94 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 18.2(1)/0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$; experimentelle und BP86/III Werte, entsprechend). Auf Grund dessen ist es naheliegend, den Schlussfolgerungen von Macchi et al.^[47] zu folgen und den O_{peroxo} Atomen sp^3 Charakter zuzuordnen. Die nähere Betrachtung der Winkel zwischen dem Sauerstoffatom und den Ladungskonzentrationen der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom zeigt aber, dass sie größer sind als 156° und damit deutlich vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Das zeigt, dass die formale

sp^3 Hybridisierung der O_{peroxo} Atome nicht vollständig ausgebildet ist. Eine Folge dieser Situation ist, dass die beiden Ladungskonzentrationen, die den freien Elektronenpaaren der Peroxogruppen zugeordnet werden können, weiter aus der Molybdänperoxoebene herausragen. Dieser Sachverhalt ist wahrscheinlich sehr wichtig für die katalytische Wirkung der Molybdänoxobisperoxokomplexe. Die Lage der freien Elektronenpaare ist optimal für die Stabilisierung der koordinierenden organischen Peroxide während der Reaktion durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Abb.: 53). Dies wurde bereits in Kapitel 1.2.2 (S. 8) aufgezeigten Mechanismus vorgeschlagen, der in der Arbeitsgruppe Thiel entwickelt wurde ^[11,14].

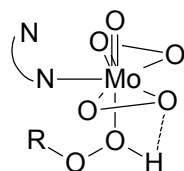


Abb. 53: Ausschnitt aus dem Katalysezyklus der Olefinepoxidierung (siehe S. 8).

Im Fall der von Macchi untersuchten Monoperoxokomplexe spricht die Lage der freien Elektronenpaare für einen sp^3 Charakter der Sauerstoffatome. Dieser Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen Monoperoxo und Bisperoxokomplexen kann der Grund für die Überlegenheit der Bisperoxoverbindungen in der katalytischen Epoxidierung sein.

3.1.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die allgemeine Betrachtung der Ergebnisse zeigt in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung der Resultate der experimentellen Untersuchungen mit den theoretisch berechneten Werten.

Bei der Betrachtung des freien Liganden ergeben sich für die Ladungsdichtekonzentrationen der freien Elektronenpaare von N_{py} und N_{pz} nahezu gleiche Werte. Eine Unterscheidung der Donorkapazität von N_{py} und N_{pz} ergibt sich in Folge dessen erst durch den Vergleich der integrierten Atomladungen. Hier zeigt sich, dass N_{py} die höhere Donorkapazität hat.

Die Untersuchungen (z.B.: berechnete Bindungslängen, topologische Parameter, Ladungskonzentrationen) zum A:B Isomerenverhältnis der Komplexe zeigen zunächst eine Abhängigkeit von der Position des N-Donors ($N_{ax} / N_{äq}$) und nur geringfügig von der Art des Donors (N_{py} / N_{pz}). Erst die Betrachtung der Größenordnung der N→Mo gerichteten Ladungskonzentration führt zu einer Erklärung für die höhere Stabilität von Isomer A. Sie zeigt für Isomer A kleinere Werte, woraus sich auf eine effizientere N→Mo Ladungsdonation schließen lässt. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die aus geometrischen Gründen in Isomer B nicht möglich sind, unterstützt zudem in einigen Komplexen die Bevorzugung von Isomer A.

Das Isomerenverhältnis zeigt auch eine Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Pyrazolring. Elektronenziehende Substituenten führen zu einer noch stärkeren Bevorzugung von Isomer A. Eine mögliche Erklärung ergibt sich daraus, dass elektronenziehende Gruppen am Pyrazol die Elektronendelokalisation im Ring erhöhen. Daraus ergibt sich eine höhere aromatische Stabilität, die teilweise den starken trans-Einfluss der Mo=O Bindung kompensiert.

Der trans-Effekt der Mo=O Bindung kann durch eine in Experiment und Theorie gefundene ligandinduzierte Ladungskonzentration erklärt werden.

Die Betrachtung der Peroxoliganden zeigte, dass die Sauerstoff-Sauerstoffbindung als Einfachbindung beschreibbar ist. Der Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren und den Sauerstoffatomen weicht aber vom Tetraederwinkel ab. Daraus ergibt sich ein Vorteil für die Epoxidierung, da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen an einer wichtigen Stelle im Katalysezyklus begünstigt wird.

Insgesamt konnten viele interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Ein erkennbarer Grund für die Korrelation zwischen dem Substitutionsmuster am Pyrazolring und der TOF bei der Epoxidierung wurde aber nicht gefunden.

3.1.5 ^{15}N - und ^{195}Pt -NMR Untersuchungen von Pyrazolylpyridindichloroplatin(II) komplexen

In Anlehnung an einen Artikel über eine ^{15}N -NMR-Studie von Palladium- und Platinchlorid Komplexen, die Pyridin, 2,2'- Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin als Liganden tragen von R. Marek et. al.^[49] wurde eine ^{15}N - und ^{195}Pt -NMR-Studie der synthetisierten Platinkomplexe durchgeführt.

3.1.5.1 ^{15}N -NMR-Vergleich: freier Ligand – Komplex

Die Pyrazolylpyridine bestehen aus einem Pyridinring, der ein Stickstoffatom (N_{py}) besitzt und einem Pyrazolring, der zwei Stickstoffatome beinhaltet. Die beiden Stickstoffatome im Pyrazolring sind durch die Einführung des Octylsubstituenten an $\text{N}1$ grundsätzlich verschieden. Das Stickstoffatom, das den Substituenten trägt ($\text{N}_{1\text{pz}}$), hat teilweise sp^3 -Charakter, während das andere Stickstoffatom ($\text{N}_{2\text{pz}}$) durch die Doppelbindung zum benachbarten Kohlenstoffatom sp^2 -Charakter hat. Im ^{15}N -NMR sind auf Grund dieser Struktur drei Signale zu erwarten - ein Signal für den Stickstoff im Pyridinring und zwei Signale für die beiden Stickstoffatome im Pyrazolring.

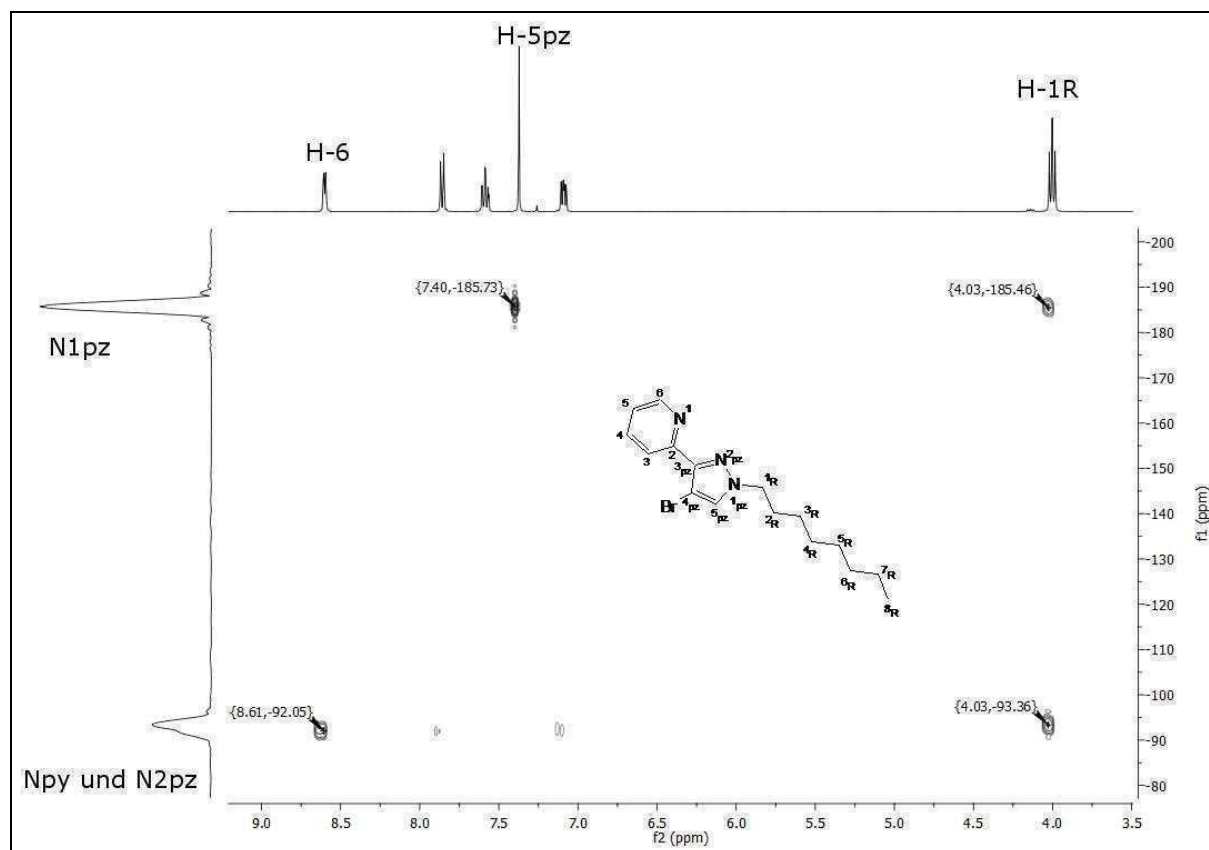


Abb. 54: ^{15}N - ^1H -2D-NMR-Spektrum der Verbindung 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin (**3gw**).

Das ^{15}N -NMR-Spektrum des freien Liganden 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin (**3gw**) gemessen in deuteriertem Chloroform zeigt zwei Signale (Abb. 54). Dabei kann auf Grund der Kopplung zu H-5_{pz} und H-1_{R} das Signal bei $\delta = -185$ ppm $\text{N}_{1\text{pz}}$ zugeordnet werden. Die Signale für N_{py} und $\text{N}_{2\text{pz}}$ fallen zu einem Signal bei $\delta = -92$ ppm zusammen (Abb. 54). Beide Stickstoffatome lassen sich aber durch die Kopplungen zu ihren benachbarten Wasserstoffatomen im 2D-NMR-Spektrum zuordnen. Die gemessene Kopplung zu H-6 kann nur N_{py} und die Kopplung zu H-1_{R} kann nur $\text{N}_{2\text{pz}}$ zugeordnet werden. Wie erwartet sind die chemischen Verschiebungen von $\text{N}_{1\text{pz}}$ ($\delta = -185$ ppm) und $\text{N}_{2\text{pz}}$ ($\delta = -93$ ppm) auf Grund der unterschiedlichen Hybridisierung stark unterschiedlich.

Wegen der Komplexierung von N_{py} und $\text{N}_{2\text{pz}}$ an das Platinatom zeigen die Signale im Komplex im Vergleich zum Ligand eine andere chemische Verschiebung (Abb. 55).

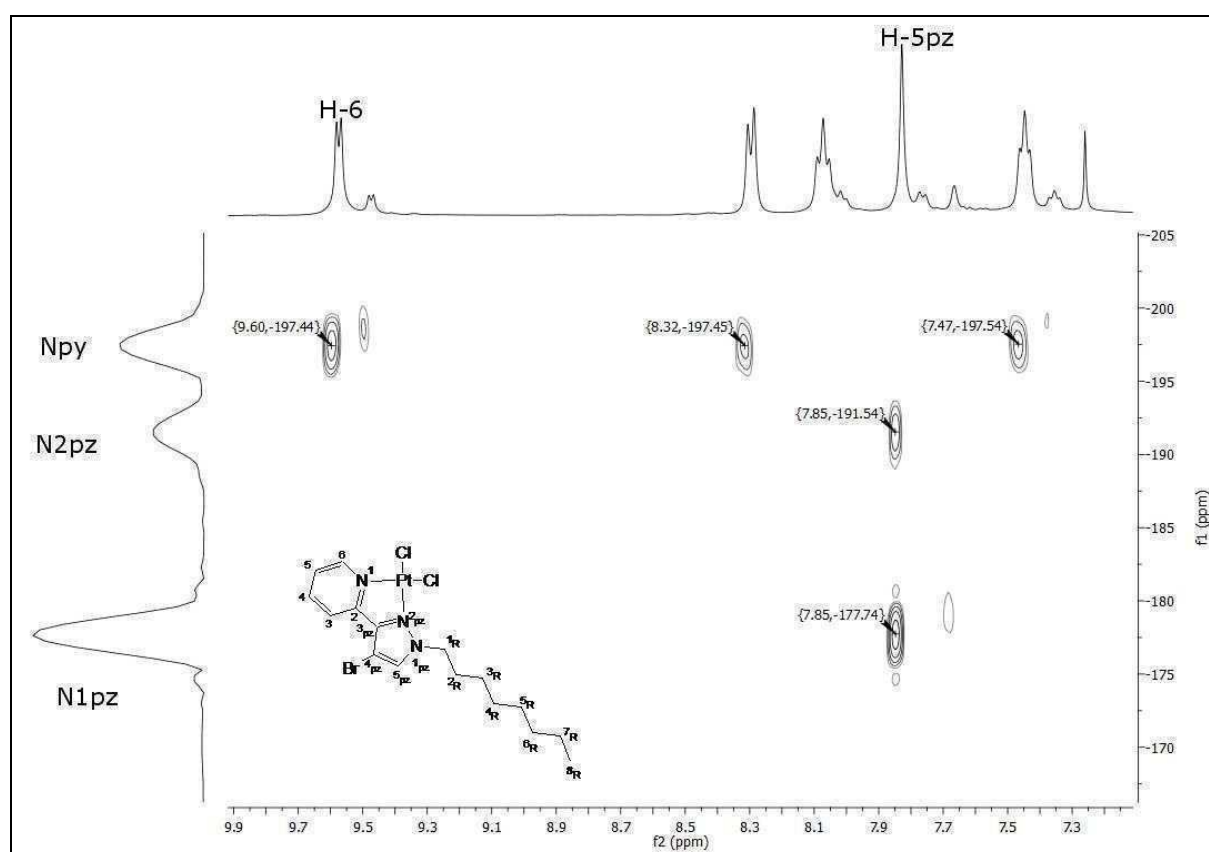


Abb. 55: ^{15}N - ^1H -2D-NMR von [2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (**6gw**).

Für [2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (**6gw**) wird das Signal für $\text{N}_{1\text{pz}}$ bei $\delta = -177$ ppm beobachtet (Abb. 14). Das Signal bei $\delta = -197$ ppm kann auf Grund der Kopplung zu H-6 N_{py} zugeordnet werden und das Signal bei $\delta = -191$ ppm

durch die Kopplung zu H-5_{pz} N_{2pz}. Die Lage des Signals für N_{1pz} ist im Vergleich zum freien Ligand nur wenig verschoben von -185 ppm auf -177 ppm. Die Lage der Signale für N_{py} und N_{2pz} sind durch die Bindung der beiden Stickstoffatome zum Platinmetallzentrum deutlich um rund 100 ppm verschoben.

Die elektronenziehenden oder –schiebenden Substituenten in 4- oder 5-Position des Pyrazolrings können Elektronendichte in den Pyrazolring schieben oder aus dem Ring abziehen. Daraus sollte eine unterschiedliche elektronische Situation der Stickstoffatome im Pyrazol resultieren. Ein Vergleich der ¹⁵N-NMR-Spektren der Komplexe untereinander sollte zeigen, ob sich dieser Effekt durch eine Änderung der Lage der Signale detektieren lässt. Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome von vier Komplexen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Von [2-(1-Octyl-5-trifluormethylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (**6fw**) konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit in deuteriertem Chloroform kein ¹⁵N-NMR-Spektrum erhalten werden.

Tab. 8: chemische Verschiebungen im ¹⁵N-NMR von N_{py}, N_{1pz} und N_{2pz} der Verbindungen **6aw-6cw**,

6gw.

Verbindung (Substituent R-4 _{pz} ,R-5 _{pz})	6aw (H,H)	6bw (H,CH ₃)	6cw (H,Phenyl)	6gw (Br,H)
¹⁵ N-NMR von N _{py} in ppm	-199	-199	-198	-197
¹⁵ N-NMR von N _{pz1} in ppm	-179	-181	-183	-178
¹⁵ N-NMR von N _{pz2} in ppm	-195	-198	-195	-191

Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, variieren die chemischen Verschiebungen der Signale nur gering. Ein signifikanter Unterschied und ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyrazol kann nicht erkannt werden.

3.1.5.2 ^{195}Pt -NMR

Die im Rahmen der Untersuchungen synthetisierten Platinkomplexe sind einkernige Komplexe. Im ^{195}Pt -NMR wird deshalb nur ein Signal beobachtet. Abbildung 56 zeigt beispielhaft das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **6gw**.

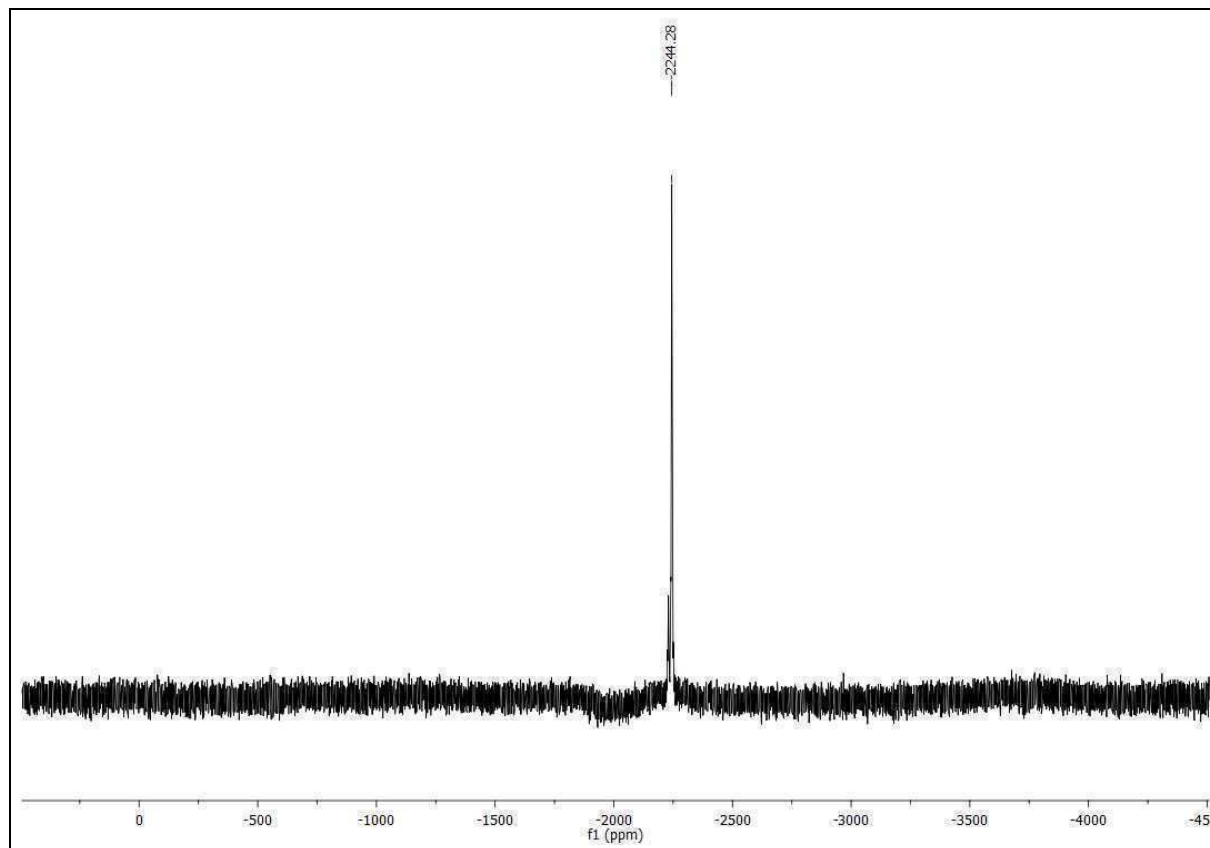


Abb. 56: ^{195}Pt -NMR-Spektrum von Verbindung **6gw**.

Die Lage der Signale für die einzelnen Komplexe sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab. 9: chemische Verschiebungen der Platinatome im ^{195}Pt -NMR der Komplexe **6aw-6cw**, **6fw-6gw**.

Verbindung (Substituent R-4 _{pz} , R-5 _{pz})	6aw (H,H)	6bw (H,CH ₃)	6cw (H,Phenyl)	6fw (H,CF ₃)	6gw (Br,H)
^{195}Pt -NMR in ppm	-2227	-2211	-2215	-2239	-2244

Die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen für jeden Komplex eine andere chemische Verschiebung, die einen Grundtrend in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyrazolring erkennen lassen. Die Signale für die Komplexe, die elektronenziehende Substituenten am Pyrazolring haben, liegen bei negativeren chemischen Verschiebungen (Br: $\delta = -2244$, CF_3 : $\delta = -2239$ ppm), als die Komplexe die elektronenschiebende Substituenten tragen (CH_3 : $\delta = -2211$ ppm). Der Komplex [2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (**6aw**), der in 4- und 5-Position des Pyrazolrings ein Wasserstoffatom trägt, liegt dazwischen mit $\delta = -2227$ ppm. Dieser Trend wird durch die Graphik in Abbildung 57 verdeutlicht.

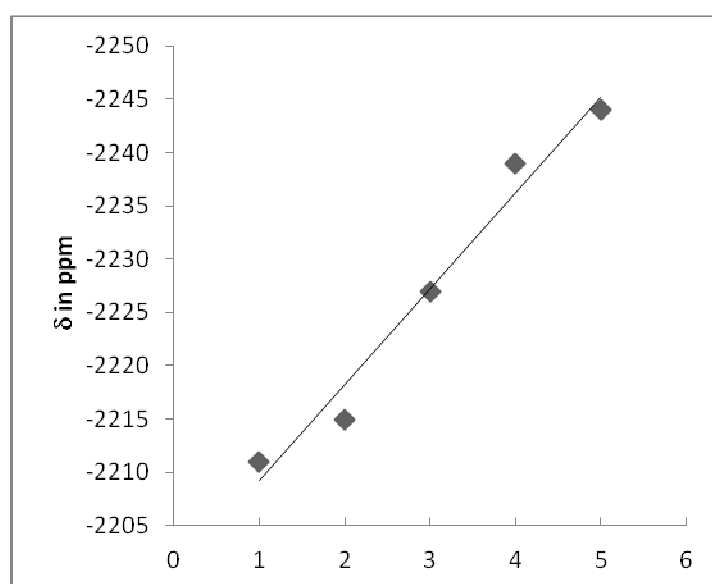


Abb. 57: Darstellung des Trends der chemischen Verschiebungen im ^{195}Pt -NMR in Abhängigkeit von den Substituenten am Pyrazolring dabei entspricht 1 = CH_3 , 2 = Phenyl, 3 = H, 4 = CF_3 und 5 = Br.

3.2 Pyridinylpyrimidine und Bipyrimidine

3.2.1 Synthese der Stickstoffbasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgehend von Ketonderivaten Pyrimidine durch Ringschlussreaktion mit guanidinanalogen Stickstoffbasen dargestellt. Die verwendeten Edukte 1-Amidinopyrrolidinhemisulfat (**8m**), 1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**) und 2-Guanidino-3-phenylpropansäure (**8o**) werden durch Umsetzung von *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat^[50] mit Pyrrolidin, *L*-Prolin und *L*-Phenylalanin erhalten (Abb. 58).

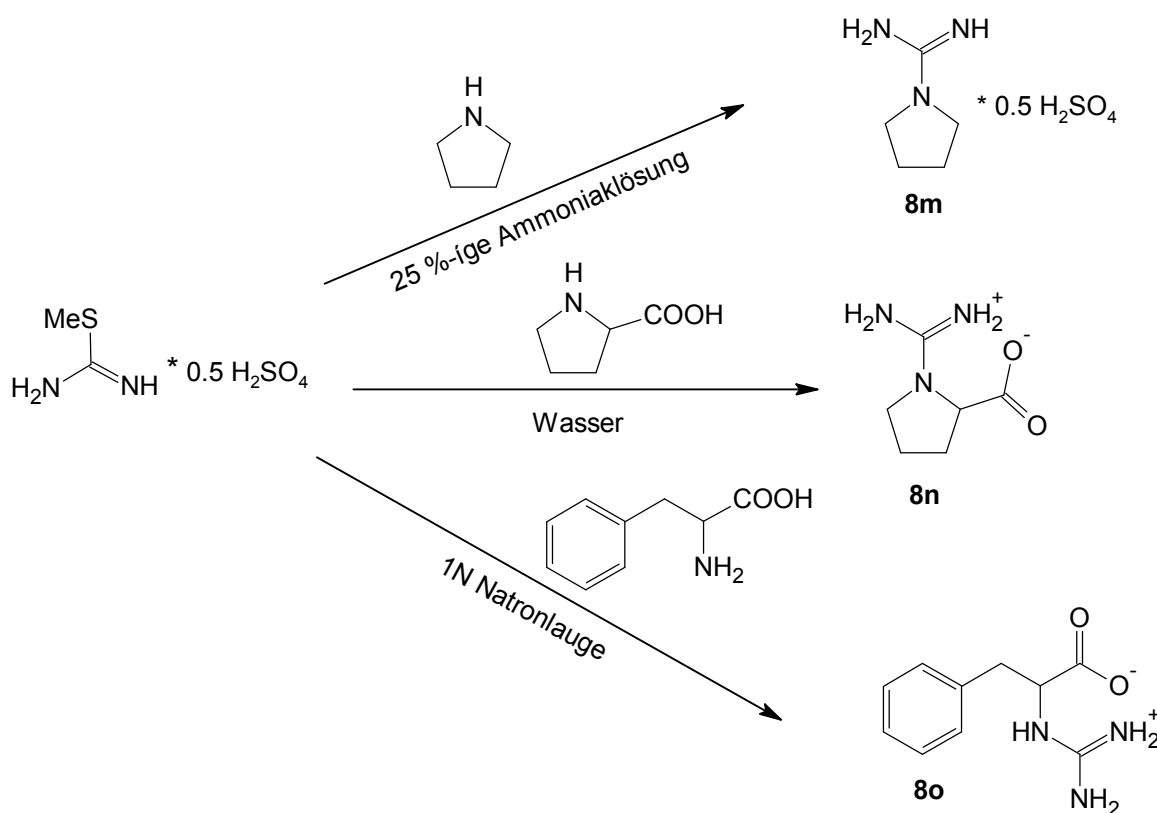


Abb. 58: Synthese der Verbindungen **8m**^[50], **8n**, **8o**.

Durch Erhitzen einer wässrigen Lösung aus *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat und der entsprechenden Base entsteht durch eine nucleophile Substitutionsreaktion unter Abspaltung von Methylschwefelwasserstoff das erwartete Produkt^[50]. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Basen in Wasser, wird neben Wasser 25%-ige Ammoniaklösung oder 1N Natronlauge verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum (**8m** und **8n**) oder Abfiltrieren des entstandenen Feststoffes (**8o**), werden die Produkte nach Umkristallisieren als farblose Feststoffe erhalten. Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **8m** und **8n** zeigen ein Signal für das

guanidinanaloge Kohlenstoffatom. Bei Guanidiniumsulfat ist die Lage des Signals $\delta = 158.9$ ppm (in D_2O ^[51]). Im Vergleich dazu liegt das Signal bei Verbindung **8m** bei $\delta = 154.3$ ppm und bei **8n** bei $\delta = 154.7$ ppm (Abb. 59). Von **8o** konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

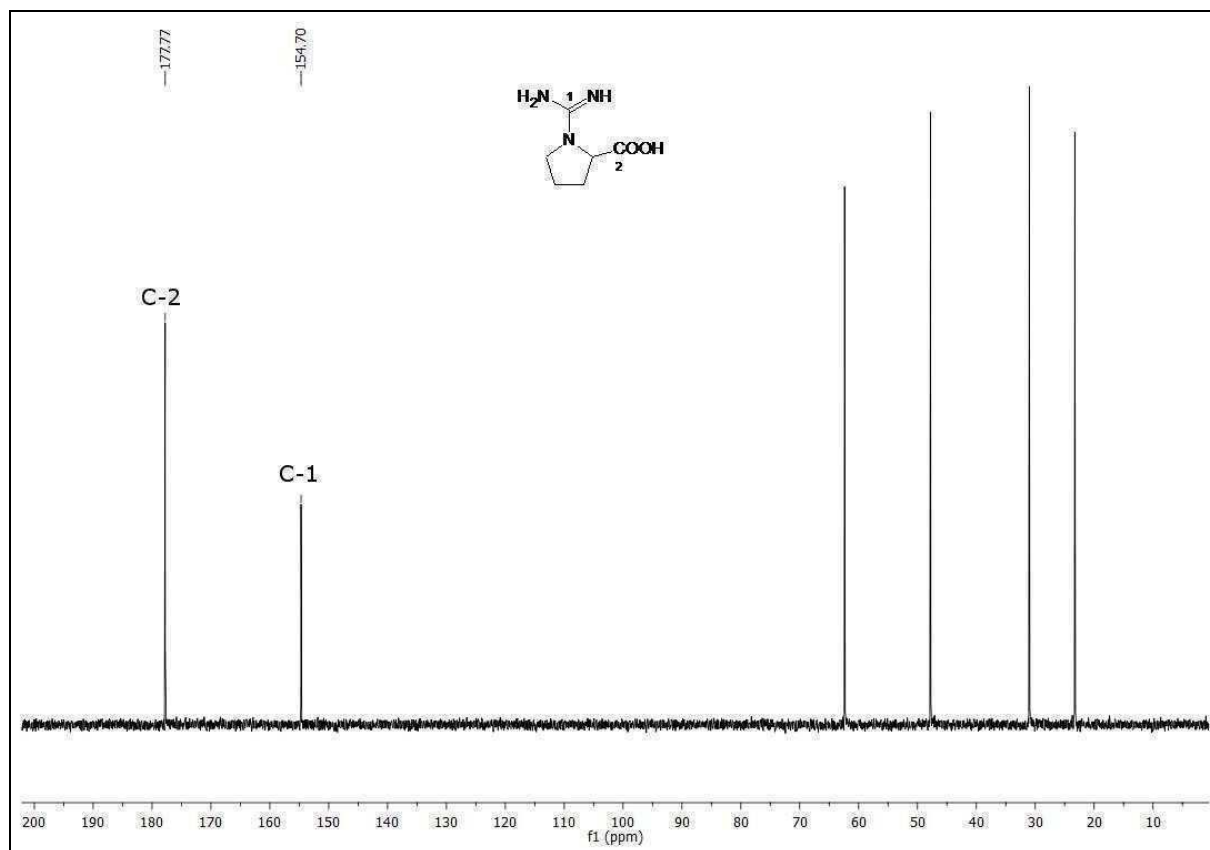


Abb. 59: ^{13}C -NMR von **8n** in D_2O .

Von Verbindung **8n** konnte eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die untersuchten, farblosen orthorhombischen Kristalle haben die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Das Ergebnis zeigt Abbildung 60, aus der hervorgeht, dass die Verbindung ein intramolekulares Salz bildet.

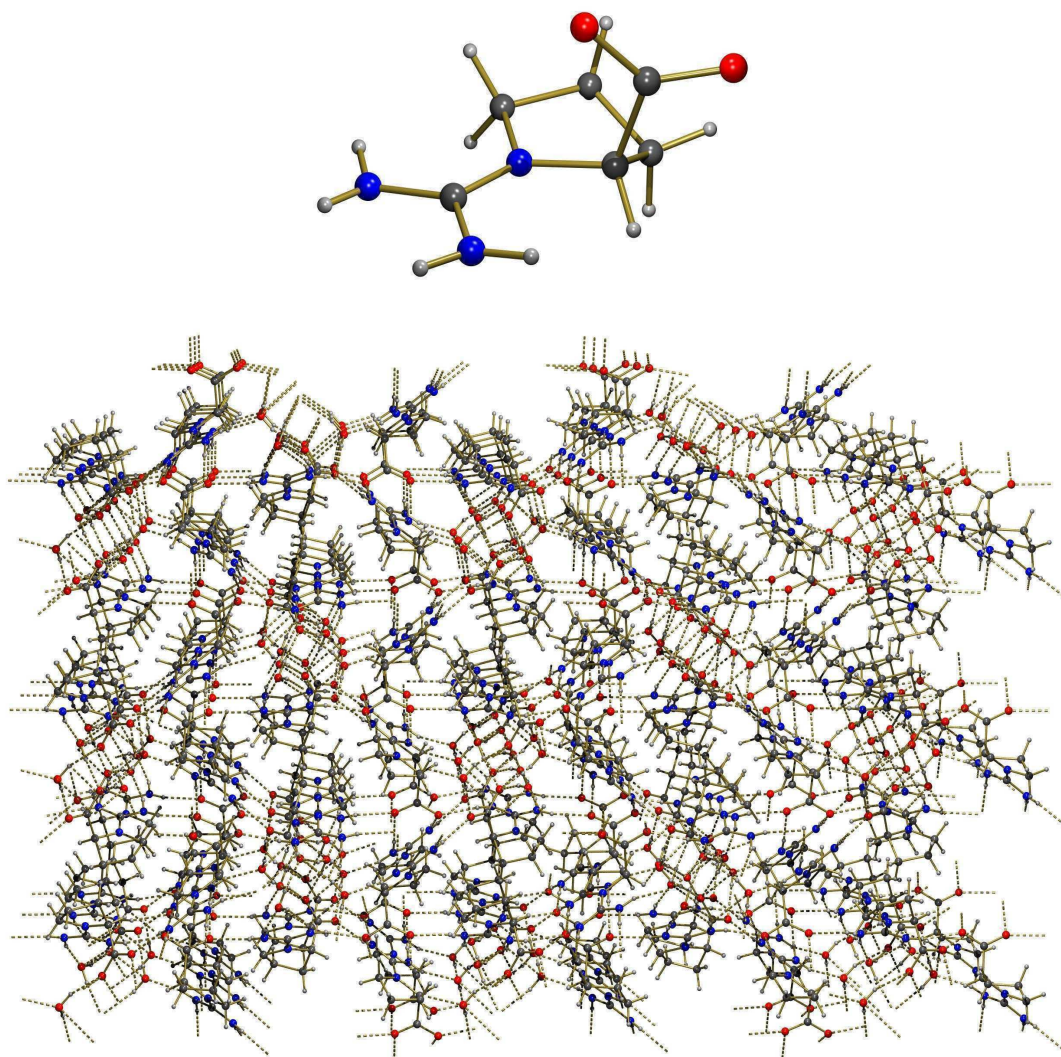


Abb. 60: Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8n**.

3.2.2 Synthese der Ketonderivate

Für die Synthese der Pyridinylpyrimidine wurden folgende Edukte eingesetzt: 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) und 4,4-Dimethyl-1-(pyridin-2-yl)pentan-1,3-dion (**1d**). Die Darstellung von **1a** und **1d** wurde in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Für die Bipyrimidine wurden 1,6-Bisethoxymethylen-2,3-butandion (**11a₁**)^[25] und 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon (**11d**)^[52] als Edukte verwendet.

Verbindung **11a₁** wurde zunächst nach einer Literaturvorschrift hergestellt^[25]. Dazu wird zu einer Lösung von Ethylvinylether in absolutem Diethylether Oxalylchlorid gelöst in absolutem Diethylether zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird Triethylamin unter Rühren zugetropft und nach weiterem Stehenlassen über Nacht wird das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wird im

Ölpumpenvakuum eingeeengt und nach mehrstündigem Aufbewahren im Tiefkühlschrank werden die entstehenden orangegelben Kristalle abgesaugt. Auf diese Weise konnte das Produkt nur sehr verunreinigt erhalten werden. Die Ursache liegt in der Empfindlichkeit der Ethylvinylethergruppe gegenüber Wasser. Deshalb wurde eine erneute Synthese unter Schutzgas durchgeführt und neben absolutem Diethylether auch getrocknetes Triethylamin eingesetzt. Die Filtrationen wurden unter Schutzgas ausgeführt und zum Waschen nur absoluter Diethylether verwendet. Die erhaltenen Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Schutzgas im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Um die Handhabung dieses empfindlichen Eduktes zu verbessern wurde **11a₁** mit Pyrrolidin zu 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion (**11a₂**)^[25] umgesetzt (Abb. 61). Dazu wurde zu einer Lösung von **11a₁** in trockenem Ethanol eine Lösung von Pyrrolidin in trockenem Ethanol zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt **11a₁** wurde abfiltriert und nach waschen mit Pentan im Ölpumpenvakuum getrocknet. Neben dem Vorteil, dass Verbindung **11a₂** unter Raumtemperatur ohne Schutzgas gelagert werden kann, wurden die daraus synthetisierten Bipyrimidine im Vergleich zur Synthese aus **11a₁** als reinere Rohprodukte erhalten.

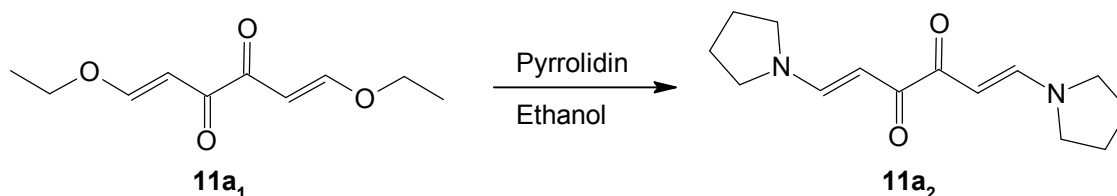


Abb. 61: Umsetzung von **11a₁** mit Pyrrolidin zu **11a₂**^[25].

Das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ von **11a₁** zeigt 2 Doubletts für die beiden Vinylwasserstoffatome bei $\delta = 7.74$ ppm und $\delta = 6.14$ ppm (Abb. 62). Im ¹³C-NMR-Spektrum (in CDCl₃) lässt sich neben den Signalen für die Vinylkohlenstoffatome bei $\delta = 166.2$ ppm und $\delta = 100.2$ ppm auch ein Signal für die Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 189.2$ ppm beobachten.

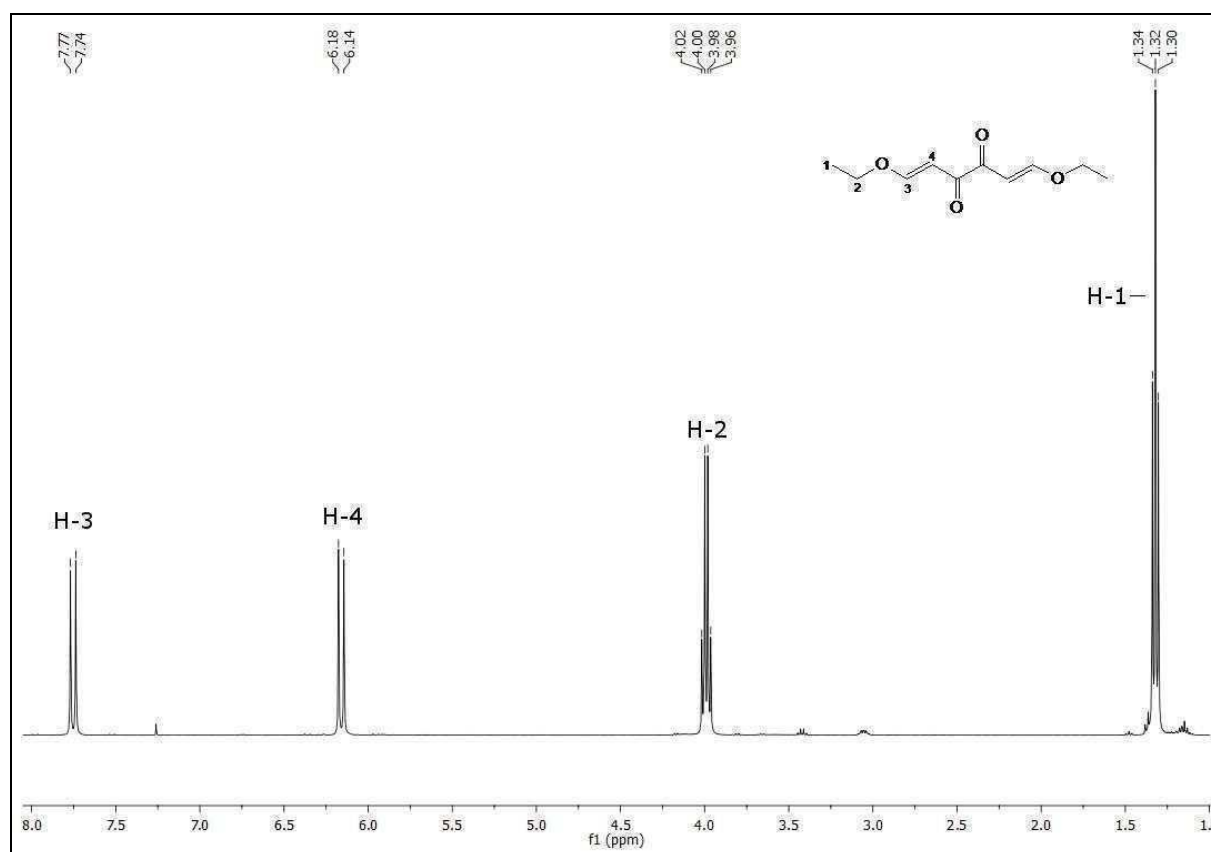


Abb. 62: $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **11a₁** in CDCl_3 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11a₂** in CDCl_3 sind zwei breite Singuletts für die Vinylwasserstoffatome bei $\delta = 7.91$ ppm und $\delta = 5.87$ ppm zu beobachten (Abb. 63). Den Wasserstoffatomen der Pyrrolidinringe können zwei breite Singuletts bei $\delta = 3.50$ ppm und $\delta = 3.24$ ppm und ein Multiplett bei $\delta = 1.8 - 2.1$ ppm zugeordnet werden (Abb. 63). Die Verbreiterung der Signale ist wahrscheinlich auf Rotationshinderungen innerhalb des Moleküls zurückzuführen.

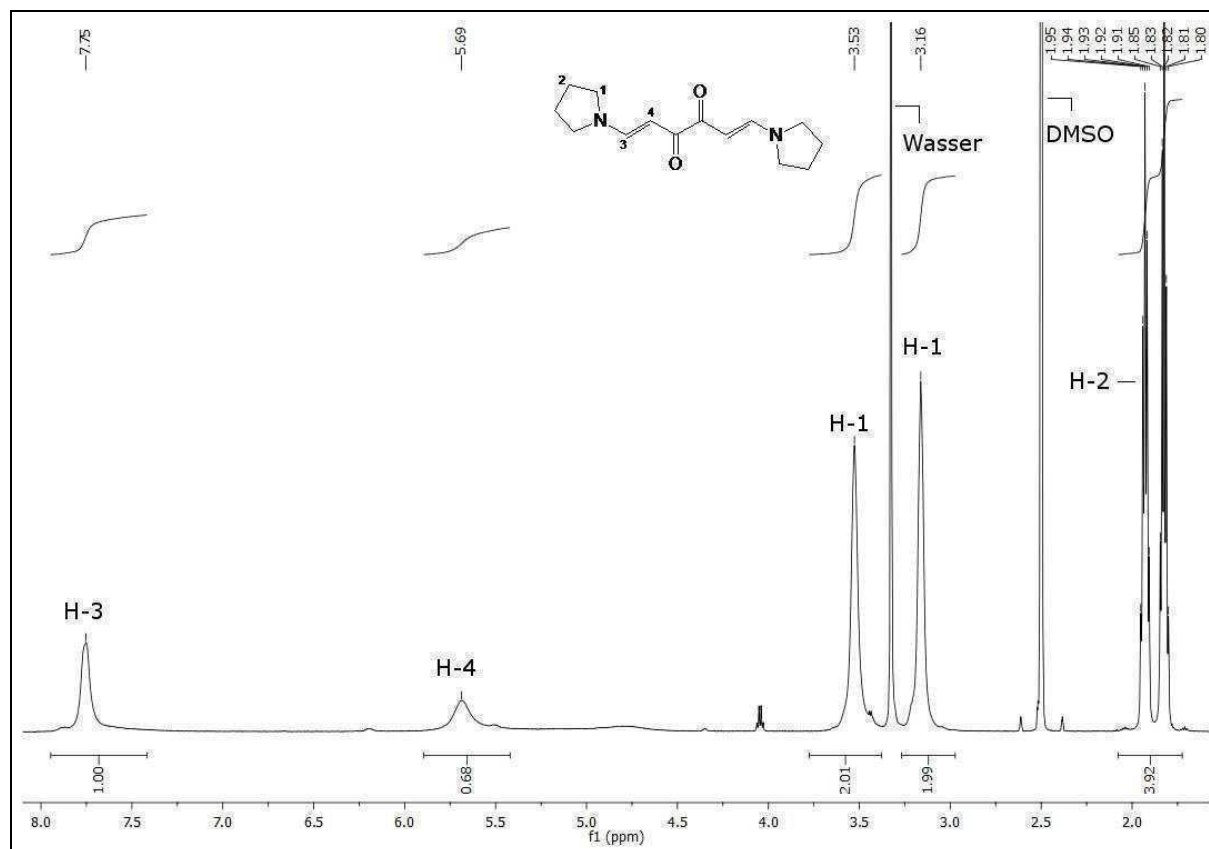


Abb. 63: $^1\text{H-NMR}$ in $\text{d}^6\text{-DMSO}$ der Verbindung $\mathbf{11a}_2$.

Tetraon $\mathbf{11d}$ wurde durch eine Claisenkondensation von Pinakolon und Diethyloxalat hergestellt^[52]. Dazu wurde Natriummethanolat in trockenem Diethylether vorgelegt und eine Mischung aus Pinakolon und Diethyloxalat in trockenem Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Essigsäure neutralisiert. Der während der Neutralisation ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

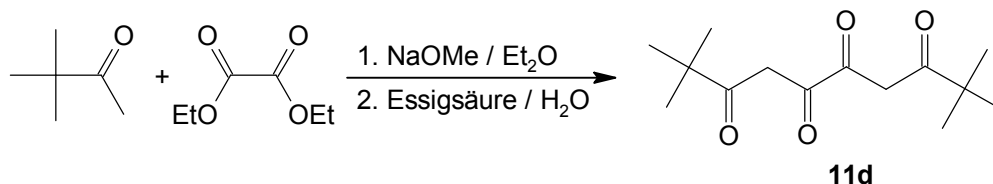


Abb. 64: Synthese des Tetraons $\mathbf{11d}$.

Auf Grund der Diketonstrukturanteile in der Verbindung kann **11d** einer Keto-Enol-Tautomerie unterliegen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung in CDCl_3 zeigt nur einen Signalsatz mit scharfen Signalen (Abb. 65).

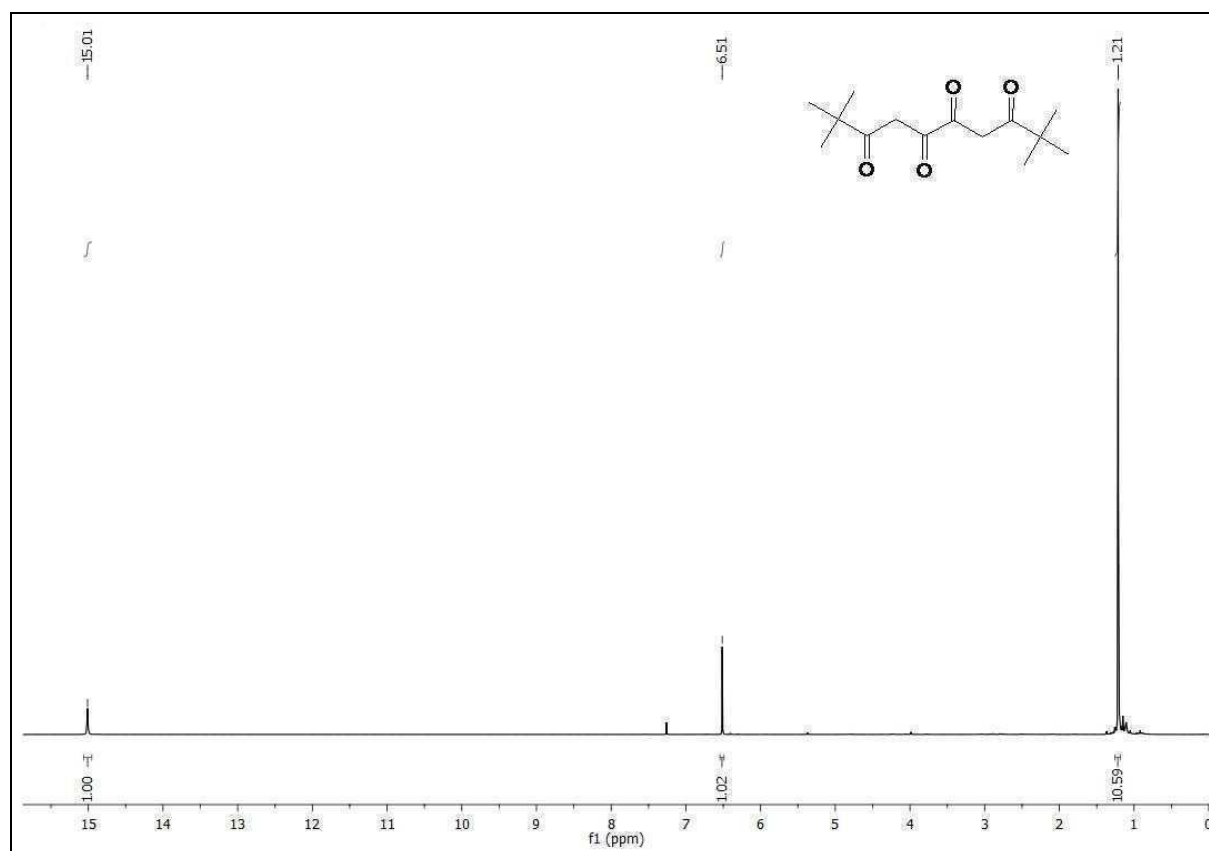


Abb. 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Tetraketons **11d** in CDCl_3 .

Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindung nur in einer Form vorliegt und in der Lösung kein dynamischer Austausch zwischen den Tautomeren stattfindet. Neben dem Signal für die *tert*-Butylgruppen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei weitere Signale zu erkennen, die zeigen, dass es sich um die Dienolform handelt. Ein Singulett bei $\delta = 15.01$ ppm lässt sich dem Wasserstoffatom der OH-Gruppe zuordnen und ein weiteres Singulett bei $\delta = 6.51$ ppm dem Wasserstoff der CH-Einheit der Enolstruktur (Abb. 65). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind neben den Signalen für die *tert*-Butylgruppen drei weitere Signale zu beobachten: ein Signal für das Kohlenstoffatom der CH-Einheit der Enolstruktur bei $\delta = 95.2$ ppm, ein Signal für das Enolkohlenstoffatom bei $\delta = 172.4$ ppm und eins für das Carbonylkohlenstoffatom bei $\delta = 209.4$ ppm. Auf Grund der einfachen Signalsätze in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich die unsymmetrischen Keto-Enol-Strukturen ausschließen und es verbleiben zwei mögliche symmetrische Strukturen (Abb. 66).

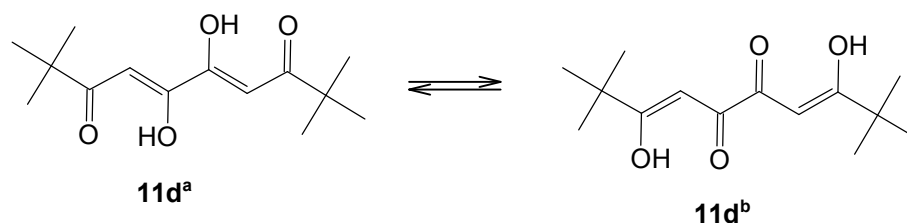


Abb. 66: symmetrische Keto-Enol-Strukturen des Tetraketons **11d**.

Allein auf Grund der Signallage ist eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden Strukturen schwierig. Da aber nur ein Signalsatz vorliegt und auch in Lösung kein dynamischer Austausch zwischen den Strukturen zu beobachten ist, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass es sich um Struktur **11d^a** handelt. Es ist ein durchkonjugiertes System und würde für die Verbindung, die energetisch günstigste Form darstellen.

3.2.3 Pyridinylpyrimidine

Aus der Literatur^[22] ist bereits bekannt, dass Verbindung **1a** mit Guanidiniumnitrat mit 92 %-iger Ausbeute zu 2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**9ak**) umgesetzt werden kann (Abb. 67). Die Synthese wurde mit Guanidiniumcarbonat in vereinfachten Arbeitsschritten nachvollzogen. Dabei konnte das in der Literatur^[22] beschriebene Produkt **9ak** mit einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.

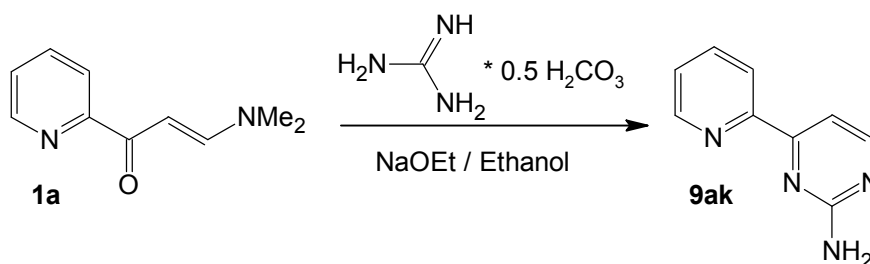


Abb. 67: Synthese von 2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**9ak**)^[22].

Auf dieser Grundlage wurden weitere Synthesen durchgeführt, die aber auf Grund der Struktur von **1a** nur zu in 2-Position des Pyrimidinrings substituierten Pyridinylpyrimidinen führen konnten. Um die Möglichkeit zu prüfen, ob durch Einsatz von Diketonen anstelle von **1a** Substituenten an 6-Position des Pyrimidinrings eingeführt werden können, wurde Verbindung **1d** analog zu **1a** zu Pyridinylpyrimidinen umgesetzt.

Zunächst wurde **1d** mit Guanidiniumcarbonat zu 2-Amino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin (**9dk**) mit 48 %-iger Ausbeute umgesetzt (Abb. 68).

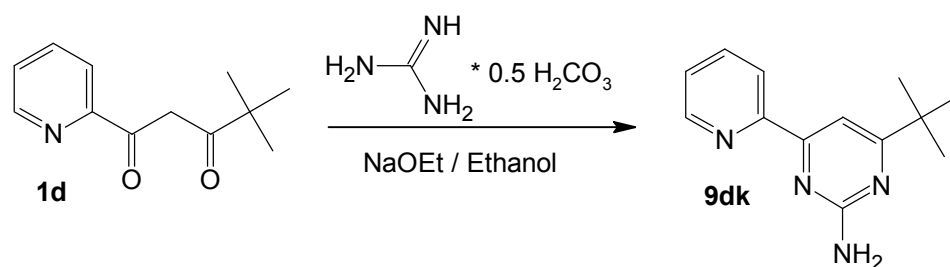


Abb. 68: Synthese von 2-Amino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin (**9dk**).

Für die Synthese von **9ak** und **9dk** wurde zu einer Lösung von Natriumethanolat in trockenem Ethanol bei 0 °C Guanidiniumcarbonat gegeben. Nach einer Stunde Rühren im Eisbad wurden **1a** oder **1d** zugegeben und die Mischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Verbindung **9ak** wurde nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumcarbonats, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Ethanol als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % erhalten. Bei Verbindung **9dk** wurde direkt vom Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit siedendem Hexan extrahiert. Während des Abkühlens der vereinigten Fraktionen fiel **9dk** als farbloser Feststoff aus und konnte durch Abfiltrieren mit einer Ausbeute von 48 % erhalten werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **9ak** zeigt für die beiden Wasserstoffatome in 5- und 6-Position des Pyrimidinrings zwei Doubletts bei $\delta = 8.42$ ppm (H-6) [Literaturwert^[22] $\delta = 8.45$ ppm] und $\delta = 7.61$ ppm (H-5) [Literaturwert^[22] $\delta = 7.63$ ppm]. Für die Aminogruppe in 2-Position des Pyrimidinrings zeigt das Spektrum ein Singulett bei $\delta = 5.42$ ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **9dk** kann ein Singulett bei $\delta = 7.69$ ppm dem Wasserstoffatom in 5-Position des Pyrimidinrings zugeordnet werden. Für die Aminogruppe zeigt das Spektrum ebenfalls ein Singulett bei $\delta = 5.17$ ppm.

Die Aminogruppe in 2-Position des Pyrimidinrings ist ein Ausgangspunkt für weitere Modifikationen des Liganden. Für den möglichen Einsatz der Pyridinylpyrimidine als Liganden für Metallkomplexe kann die Reaktivität dieser Gruppe auch störend wirken. Im nächsten Schritt sollten daraufhin anstelle der Aminoeinheit Substituenten eingeführt werden, die nicht reaktiv sind. Eine sich daraus sofort ergebende Möglichkeit war die Umsetzung von **1a** und **1d** mit *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat (Abb. 69).

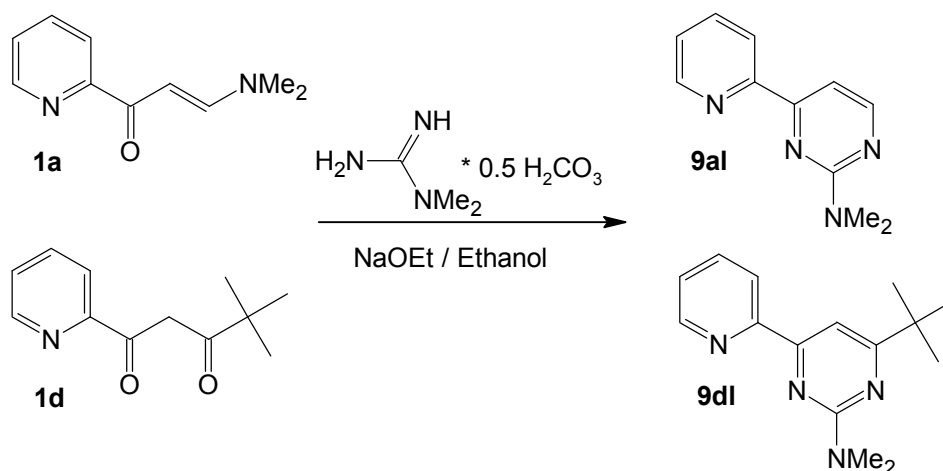
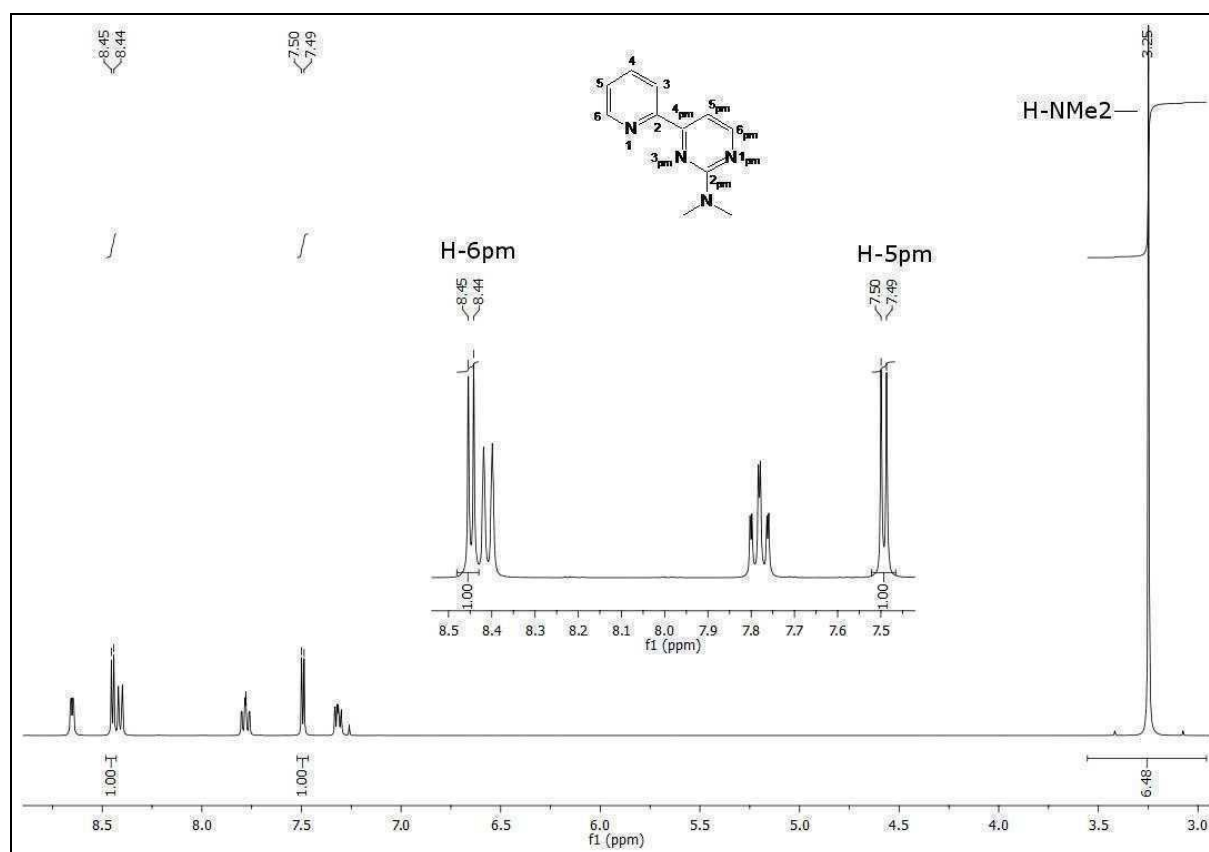


Abb. 69: Umsetzung von **1a** und **1d** mit *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat.

Die Synthesen von **9al** und **9dl** erfolgten analog zu den Synthesen von **9ak** und **9dk**. Bei Verbindung **9al** wurde nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumsulfates und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ein braunes Öl erhalten. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Ethylacetat. Nach Entfernen des Ethylacetates im Vakuum wurde **9al** als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 49 % erhalten. Bei Verbindung **9dl** wurde direkt vom Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit siedendem Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Hexans im Vakuum wurde der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und **9dl** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % erhalten.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **9al** zeigt analog zu **9ak** für die Wasserstoffatome in 5- und 6-Position des Pyrimidinrings zwei Doubletts bei $\delta = 8.45$ ppm (H-6) und $\delta = 7.49$ ppm (H-5) (Abb. 70). Ein Singulett bei $\delta = 3.25$ ppm kann den Wasserstoffatomen der Methylgruppen der Aminoereinheit in 2-Position des Pyrimidinrings zugeordnet werden.

Abb. 70: $^1\text{H-NMR}$ von **9al** in CDCl_3 .

Bei Verbindung **9dl** kann analog zu **9dk** ein Singulett bei $\delta = 7.59$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) dem Wasserstoffatom in 5-Position des Pyrimidinrings zugeordnet werden. Das Singulett für die Wasserstoffatome der Methylgruppen der Aminoereinheit in 2-Position des Pyrimidinrings wird bei $\delta = 3.28$ ppm beobachtet.

Um weitere Modifikationen in 2-Position des Pyrimidinrings zu erhalten wurden Versuche zur Umsetzung von **1a** mit Harnstoff durchgeführt, die aber nicht zum Erfolg führten. Als weitere Möglichkeit wurde auch die Umsetzung mit Amidinen in Betracht gezogen. Da eigene Syntheseveruche von Amidinen nicht zu den gewünschten Produkten führten und sie beim Kauf im Chemikalienhandel teuer sind, wurde im Weiteren davon abgesehen.

Ein in der Literatur^[50] beschriebener Weg zur Synthese von guanidinanalogen Basen aus S-Methylisothioharnstoffhemisulfat und einer Stickstoffbase wurde zur Grundlage für weitere Reaktionen. Die Synthese der im Folgenden verwendeten guanidinanalogen Basen **8m**, **8n** und **8o** wurde bereits im Kapitel 3.2.1 beschrieben. Zunächst wurde Verbindung **1a** mit der aus Pyrrolidin und S-Methylisothioharnstoffhemisulfat synthetisierten Base **8m** umgesetzt (Abb. 71).

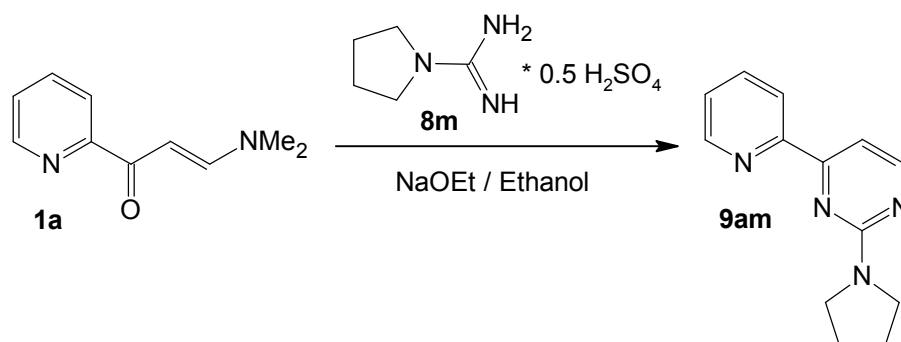
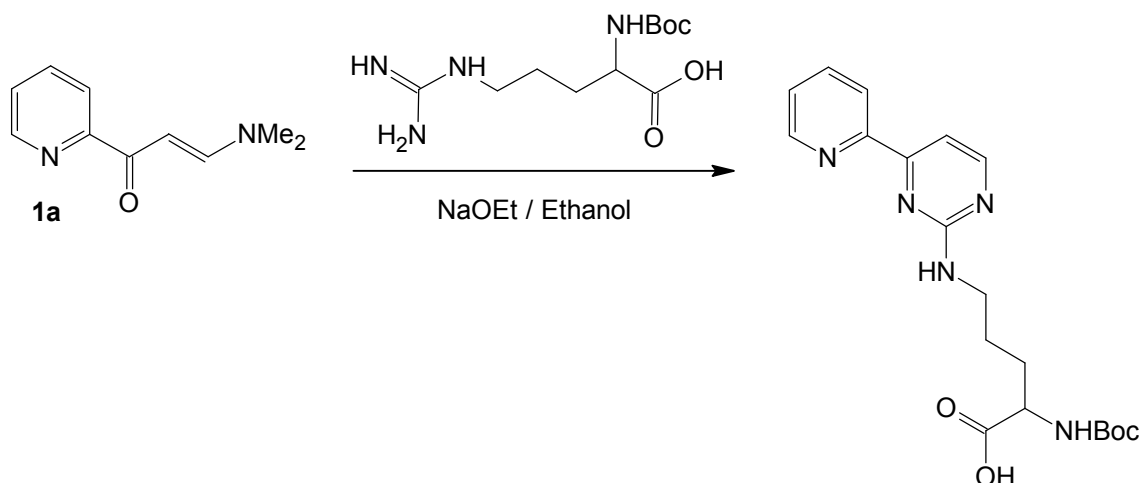


Abb. 71: Synthese von 2-Pyrrolidinyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9am**.

Die Synthese von **9am** wurde analog zu Verbindung **9ak** durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgte nach Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumsulfates mittels Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Ethylacetat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **9am** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % erhalten.

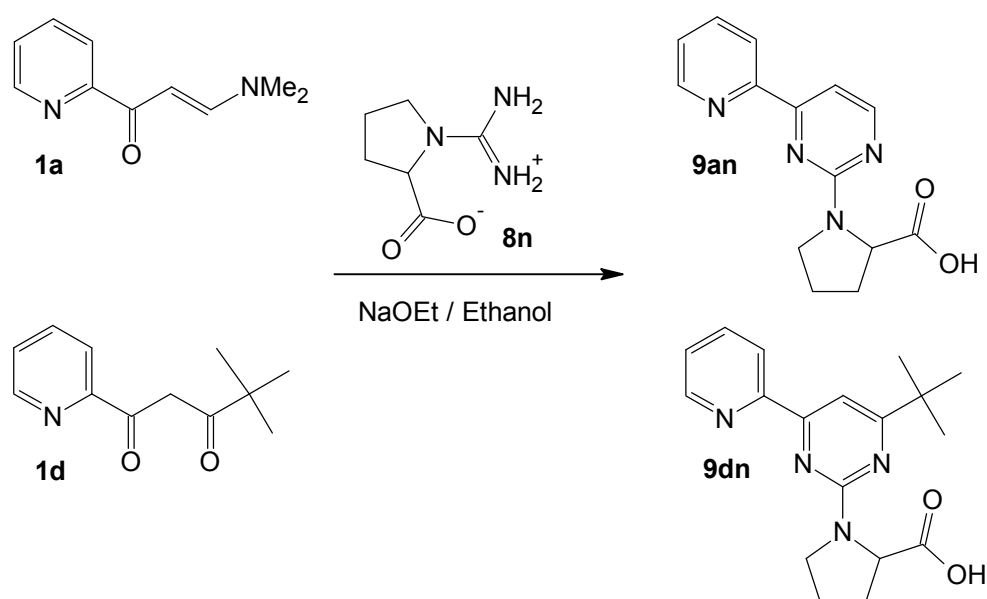
Auch bei Verbindung **9am** lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) ein Multiplett bei $\delta = 8.43 - 8.59$ ppm (H-6 Pyrimidin und H-3 Pyridin) und ein Doublett bei $\delta = 7.51$ ppm (H-5) den Wasserstoffatomen des Pyrimidinrings zuordnen. Für die Wasserstoffatome des Pyrrolidinylsubstituenten sind zwei Multipletts bei $\delta = 3.65 - 3.71$ ppm (H-2 und H-5) und $\delta = 2.01 - 2.05$ ppm (H-3 und H-4) zu beobachten.

Der Erfolg der Synthese von **8m** und **9am** leitete zu der Frage über, ob auf diesem Weg auch Substituenten mit einem Chiralitätszentrum eingeführt werden können. Die entsprechenden Pyridinylpyrimidine könnten die Grundlage für Liganden für die asymmetrische Katalyse bilden. Aus der Literatur^[23] ist bereits bekannt, das Arginin auf Grund seiner guanidinanalogen Gruppe mit **1a** zu dem entsprechenden Pyridinylpyrimidin umgesetzt werden kann (Abb. 72).

Abb. 72: Umsetzung von **1a** mit Arginin^[23].

Auf dieser Grundlage und der einfachen Zugänglichkeit der guanidinalogen Basen durch die Synthese über *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat wurden Versuche mit weiteren α -Aminosäuren durchgeführt. Ein Vorteil der Aminosäuren ist, dass sie ein Chiralitätszentrum besitzen, das nicht an der Reaktion beteiligt ist und somit erhalten bleibt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie enantiomerenrein käuflich zu erwerben sind.

Zunächst wurden aus *L*-Prolin und *L*-Phenylalanin die entsprechenden Basen 1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**) und 2-Guanidino-3-phenylpropansäure (**8o**) synthetisiert. Die Synthesen wurden bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Anschließend wurde **1a** und **1d** mit **8n** zu 2-(*L*-Prolinyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**9an**) und 2-(*L*-Prolinyl)-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin (**9dn**) umgesetzt (Abb. 73).

Abb. 73: Synthese von **9an** und **9dn**.

Zur Synthese von **9an** wurde analog zu **9ak** Natriumethanolat in trockenem Ethanol gelöst und dazu die Base **8n** gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde **1a** zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum vom Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit Salzsäure bis zum Auftreten einer gelben Trübung angesäuert und anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde das Chloroform im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbe Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Verbindung **9an** wurde als beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % erhalten.

Von Verbindung **9an** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die farblosen orthorhombischen Kristalle besitzen die Raumgruppe $P2_12_12_1$.

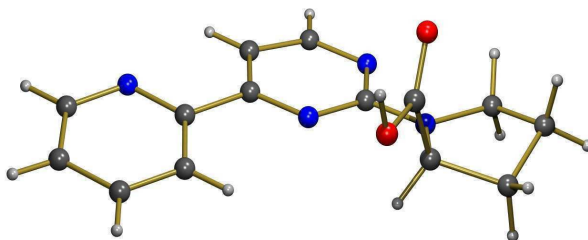


Abb. 74: Röntgenstruktur von **9an**.

Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **9an** zeigt, dass intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom der Säuregruppe und einem Stickstoffatom des Pyrimidinrings des Nachbarmoleküls ausgebildet werden (Abb. 75). Dadurch bilden sich im Festkörper Schichten aus, in denen die Moleküle in Form eines fischgrätenartigen Musters angeordnet sind.

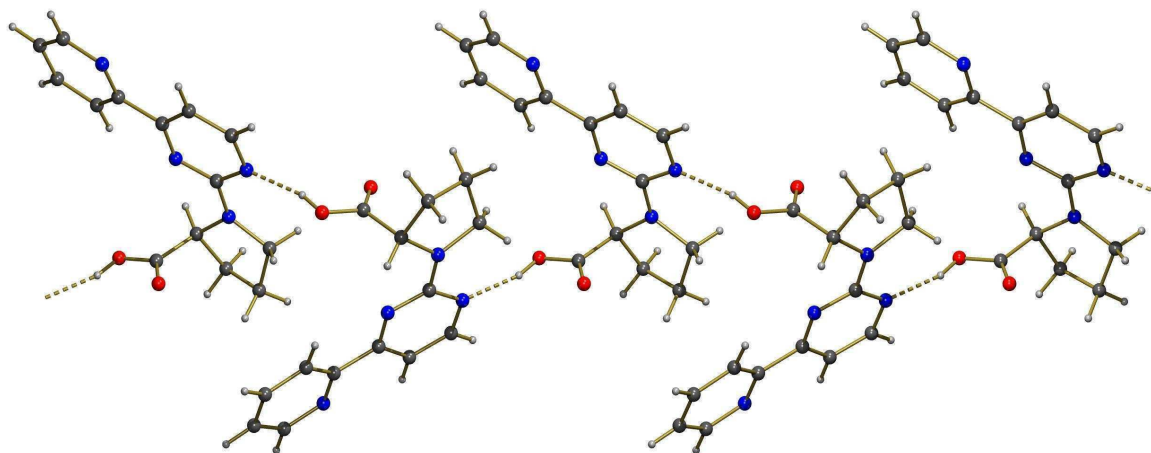


Abb. 75: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **9an**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9an** gemessen in deuteriertem DMSO zeigt für zwei Signale einen doppelten Signalsatz im Verhältnis 3:2 im Bereich zwischen $\delta = 8.3 - 8.6$ ppm (Abb.: 76).

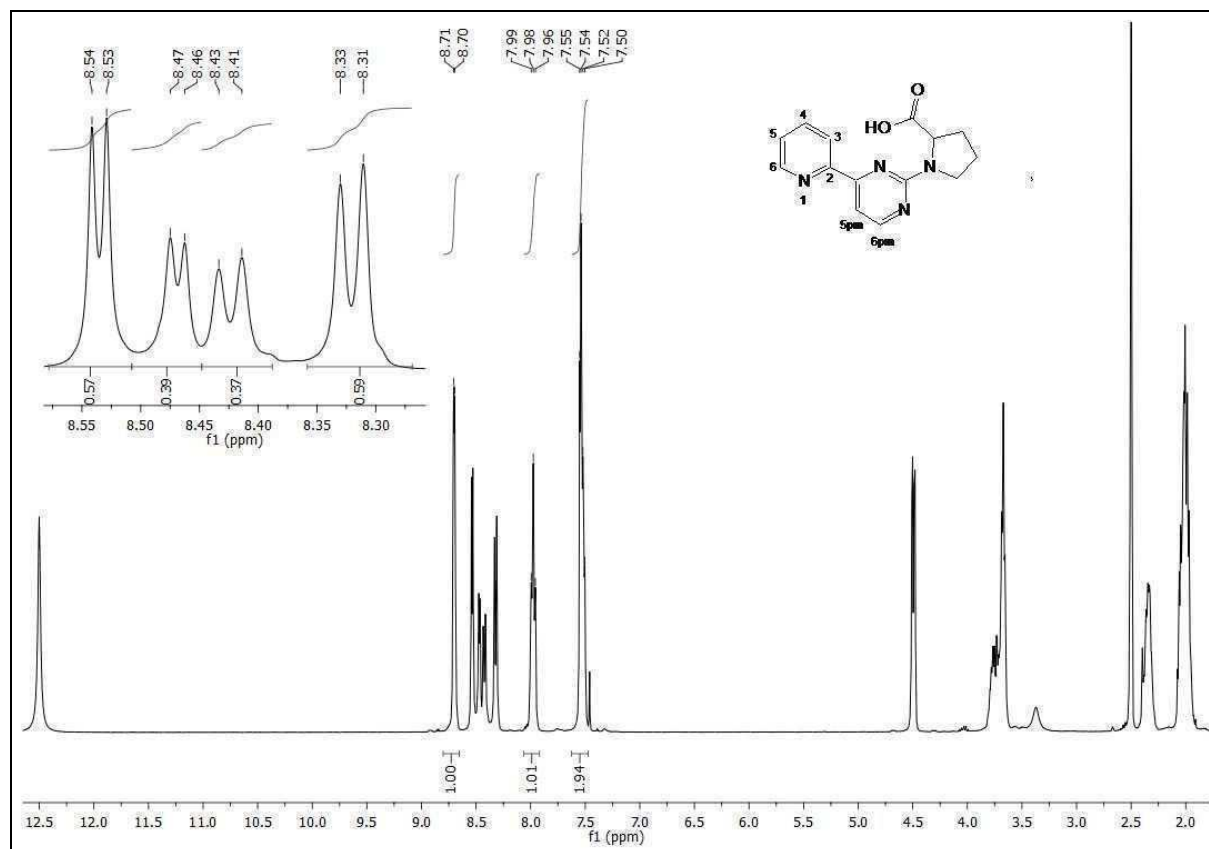


Abb. 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **9an**.

Die Signale konnten durch die Aufnahme eines HH-Cosy-Spektrums zugeordnet werden (Abb. 77). Es zeigt eine Kopplung (Kopp. A) des Doubletts bei $\delta = 8.54$ ppm ($^3J = 5.0$ Hz) und des Doubletts bei $\delta = 8.47$ ppm ($^3J = 4.9$ Hz) (Kopp. B) mit dem Multiplett bei $\delta = 7.47 - 7.60$ ppm (Abb. 77). Diese beiden Doubletts zeigen keine weiteren Kopplungen und haben Kopplungskonstanten (5.0 Hz und 4.9 Hz) in derselben Größenordnung wie sie für die Pyrimidinwasserstoffatome der Verbindungen **9al** und **9am** gefunden wurden. Daraus und auch aus dem Vergleich der Lage der Signale mit den Signalen der Verbindungen **9al** und **9am** können die beiden Doubletts dem Wasserstoffatom in 6-Position des Pyrimidinrings zugeordnet werden. Das Signal für das Wasserstoffatom in 5-Position fällt mit einem Signal aus dem Pyridinring zu dem Multiplett zusammen. Die beiden Doubletts bei $\delta = 8.42$ ppm ($^3J = 7.8$ Hz) (Kopp. C) und bei $\delta = 8.32$ ppm ($^3J = 7.8$ Hz) (Kopp. D) zeigen Kopplungen mit dem Triplet bei $\delta = 7.98$ ppm. Das Triplet bei $\delta = 7.98$ ppm koppelt

auch mit dem Multiplett bei $\delta = 7.47 - 7.60$ ppm (Kopp. E) (Abb. 77). Die Größenordnung der Kopplungskonstanten (7.8 Hz) wird bei den anderen Verbindungen der Arbeit für die Wasserstoffatome im Pyridinring gefunden. Das Triplet bei 7.98 ppm lässt sich auch durch Vergleich mit anderen Verbindungen eindeutig dem Wasserstoffatom in 4-Position des Pyridinrings zuordnen. Da die beiden Doublets nur mit dem Triplet koppeln, können sie dem Wasserstoffatom in 3-Position des Pyridinrings zugeordnet werden. Die zweite Kopplung des Triplets zeigt, dass es sich bei dem Signal des Pyridinrings, das mit einem Signal des Pyrimidinrings zu dem Multiplett zusammenfällt, um das für den Wasserstoff in 5-Position des Pyridinrings handelt. Ein weiterer Hinweis darauf ist, dass auch das Doublet bei $\delta = 8.71$ ppm, das zu dem Wasserstoffatom in 6-Position des Pyridinrings gehört, eine Kopplung mit dem Multiplett zeigt.

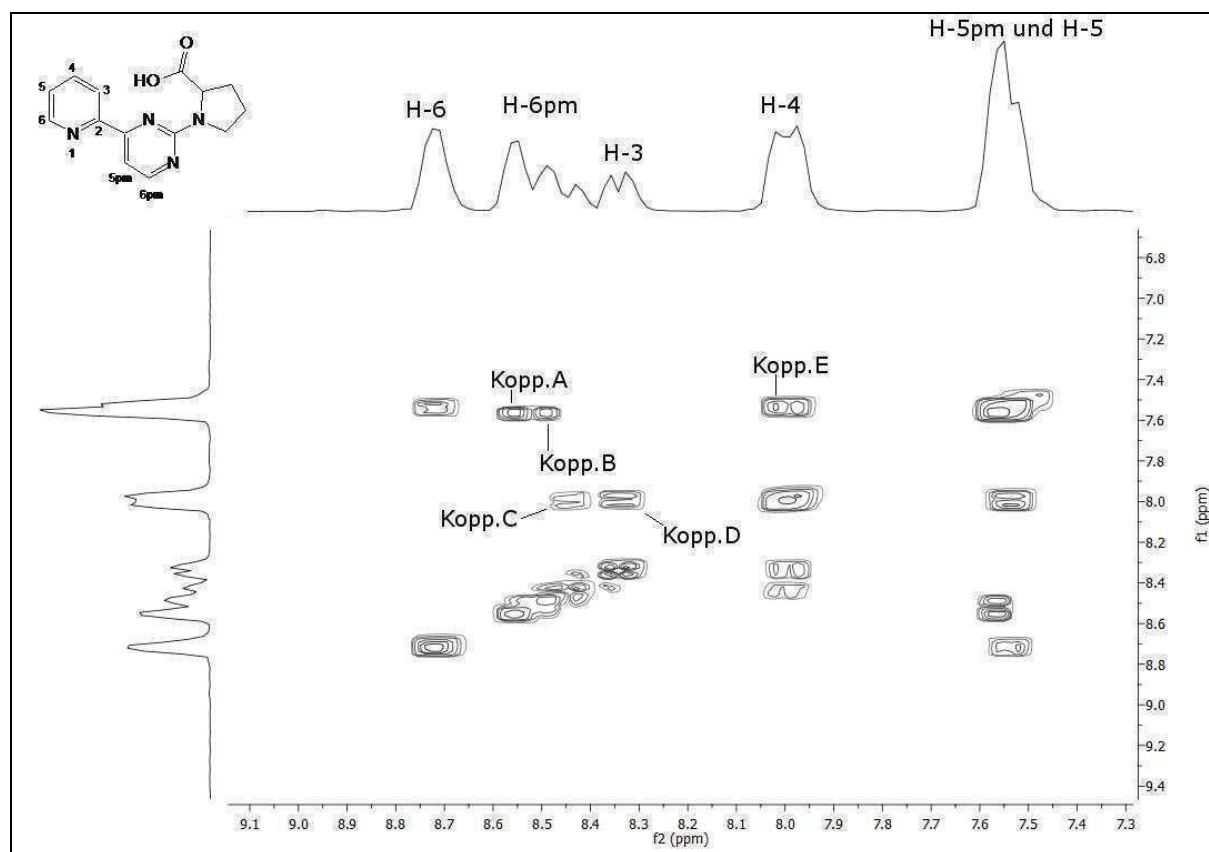


Abb. 77: Ausschnitt aus dem HH-Cosy-Spektrum der Verbindung **9an**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist auch eine Aufspaltung des Signals für das Carbonsäurekohlenstoffatom zu beobachten mit $\delta = 174.7$ ppm und $\delta = 174.4$ ppm. Es stellt sich die Frage, warum die Wasserstoffatome in 6-Position des Pyrimidinrings und in 3-Position des Pyridinrings und das Carbonsäurekohlenstoffatom zwei Signale zeigen.

Eine mögliche Erklärung ist eine Hinderung der Rotation um die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom in 2-Position des Pyrimidinrings (C7) mit dem Stickstoffatom des Prolinrings (N4). Bei der Betrachtung der von **9an** angefertigten Röntgenstrukturanalyse, ist an der Bindungslänge (C7-N4 1.3466(18) Å) zu erkennen, dass diese Bindung sp^2 -Charakter aufweist. Neben dem Doppelbindungscharakter der Bindung könnte die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine weitere Ursache für die Rotationshinderung sein. In der Röntgenstruktur der Verbindung sind nur intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen. In Lösung könnten aber auf Grund der nur weitentfernten Nachbarmoleküle intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Einen Hinweis darauf gibt eine Modellrechnung am vereinfachten Beispiel 2-(*L*-Prolinyl)pyrimidin. Das Ergebnis der Rechnung zeigt als energetisch günstigste Form des Moleküls, die Form in der eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Stickstoffatom des Pyrimidinrings und der OH-Gruppe der Carbonsäureeinheit ausgebildet wird (Abb. 78).

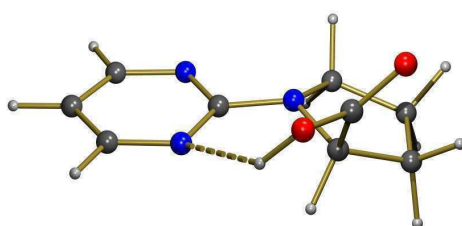


Abb. 78: Modellrechnung (PM3) am Beispiel von 2-(*L*-Prolinyl)pyrimidin.

Für die Synthese von **9dn** wurden mehrere Versuche durchgeführt, da bei der ersten analog zu **9an** durchgeführten Umsetzung mit Natriumethanolat nur eine Ausbeute von 24 % erreicht wurde. Eine Erklärung ergibt sich aus der Struktur des Diketons. Ein azides Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe zwischen den beiden Carbonylgruppen kann von einer Base abgespalten werden. Dabei ist die Entstehung des Anions auch auf Grund der Mesomeriestabilisierung begünstigt. Zusammen mit dem Natriumion, das auf Grund seiner geringen Größe nah am Anion koordinieren kann, entsteht eine stabile Struktur (Abb. 79).

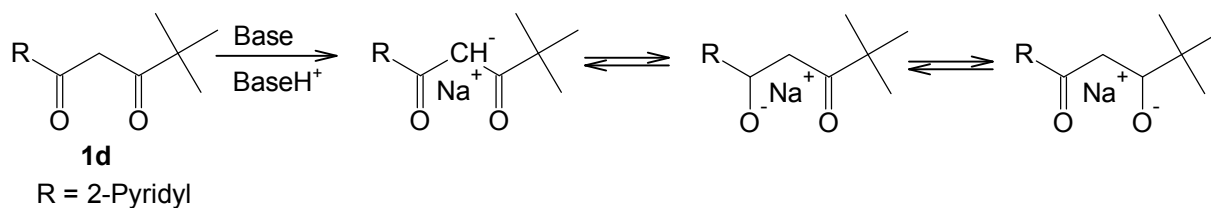


Abb. 79: Anionbildung und Mesomerie des Anions.

Für eine Weiterreaktion mit einer Base ist diese Struktur wenig reaktiv. Zum einen auf Grund der Anionenstruktur, durch die die positive Teilladung an den Carbonylkohlenstoffatomen geringer ist (im Vergleich zum Diketon) und zum anderen durch das Natriumion, das nah am Anion koordiniert und dadurch die Carbonylkohlenstoffatome sterisch abschirmt. Um eine erfolgreiche Synthese zu ermöglichen, muss diese Struktur aufgebrochen werden. Die Bildung des Anions ist von der Stärke der Base abhängig, bei den hier durchgeführten Synthesen von der Stärke der guanidinanalogen Base. Die Zugabe von Natriumethanolat erfolgt nur um die in protonierter Form vorliegenden guanidinanalogen Basen zu deprotonieren. Bei der Umsetzung von **1d** mit Guanidiniumcarbonat wurde eine Ausbeute von 48 % erreicht, mit *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat 87 % und mit **8n** 24 %. Dies zeigt deutlich die Abhängigkeit von der Basenstärke. Die höchste Ausbeute konnte mit der schwächsten Base *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat erreicht werden. Die geringste Ausbeute mit der stärksten Base **8n**. Da die Base **8n** der Reaktionspartner ist, kann die Base nicht verändert werden. Eine Möglichkeit die Anion-Kation-Struktur aufzubrechen, besteht aber in der Variation des Kations. Größere Kationen würden zu einem größeren Abstand zwischen Anion und Kation führen und dadurch die sterische Abschirmung verringern. Im folgenden Versuch wurde zunächst Kaliumhydroxid verwendet, da das Kaliumion größer als das Natriumion ist. Die Ausbeute konnte dadurch von 24 % auf 32 % leicht erhöht werden. In einem weiteren Versuch wurde Tetrabutylammoniumhydroxid verwendet. Durch das im Vergleich zum Kaliumion noch größere Tetrabutylammoniumion konnte die Ausbeute auf 49 % erhöht werden. Der Vorteil der Verwendung von Diketonen ist die Einführung von Substituenten in 6-Position des Pyrimidinrings. Der hier aufgezeigte Zusammenhang zwischen Anionbildung und Basenstärke ist ein Nachteil der Synthese über Diketone und setzt in Abhängigkeit von der Basenstärke diesem Syntheseweg Grenzen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **9dn** fällt das Signal für das Wasserstoffatom in 5-Position des Pyrimidinrings mit dem Signal für das Wasserstoffatom in 4-Position

des Pyridinrings zu einem Multiplett bei $\delta = 7.73 - 7.90$ ppm zusammen. Für das Wasserstoffatom in 3-Position des Pyridinrings ist ein verbreitertes Doublett bei $\delta = 8.36$ ppm zu erkennen. In Analogie zu Verbindung **9an** kann auch hier eine Rotationshinderung um die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom in 2-Position des Pyrimidinrings und dem Stickstoffatom des Prolinrings angenommen werden, die eine mögliche Erklärung für das verbreiterte Signal darstellt.

Verbindung **1a** wurde weiterhin mit der aus *L*-Phenylalanin synthetisierten Base **8o** zu 2-(*L*-Phenylalaninyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin umgesetzt (Abb. 80).

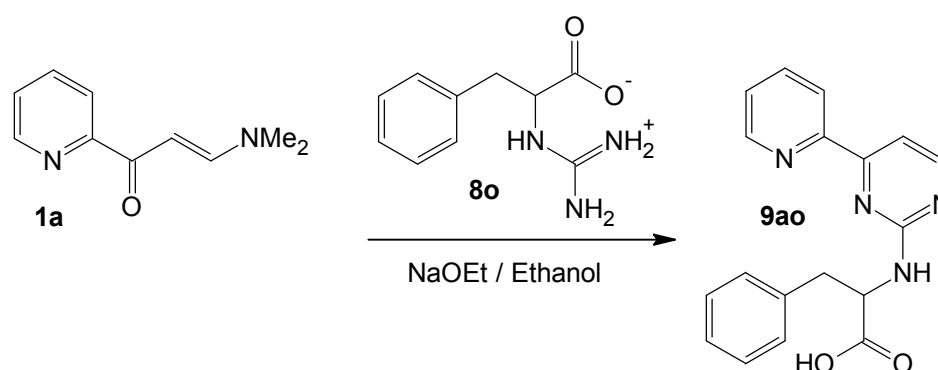


Abb. 80: Synthese von 2-(*L*-Phenylalaninyl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**9ao**).

Die Synthese von **9ao** erfolgte analog zu **9an**. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Lösen des Rückstands in Wasser wurde die wässrige Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Der beim Neutralisieren ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Verbindung **9ao** wurde mit einer Ausbeute von 62 % als farbloser Feststoff erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **9ao** zeigt für das Wasserstoffatom in 6-Position des Pyrimidinrings ein Doublett bei $\delta = 8.43$ ppm. Das Signal für das Wasserstoffatom in 5-Position fällt mit dem Signal für die beiden Wasserstoffatome in 3-Position des Phenylrings zusammen. Für beide Signale ist ein gemeinsames Multiplett bei $\delta = 7.45-7.62$ ppm zu beobachten. Bei $\delta = 12.61$ ppm zeigt das Spektrum ein breites Singulett, das dem Wasserstoff der OH-Gruppe der Säureeinheit zugeordnet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für das Carboxylkohlenstoffatom ein Signal bei $\delta = 174.0$ ppm.

3.2.4 Bipyrimidine

Im Arbeitskreis stellte sich neben der Synthese von Pyridinylpyrimidinen auch die Frage nach Bipyrimidinen. Ein der Pyridinylpyrimidinsynthese ähnlicher Weg^[24], bei dem ausgehend von 1,6-Bis(ethoxy)hexa-1,5-dien-3,4-dion (**11a₁**, siehe Kapitel 3.2.2) mit Acetamidinhydrochlorid 2,2'-Dimethyl-4,4'-bipyrimidin hergestellt wurde (Abb. 81), wurde zur Grundlage für die im Folgenden beschriebenen Synthesen.

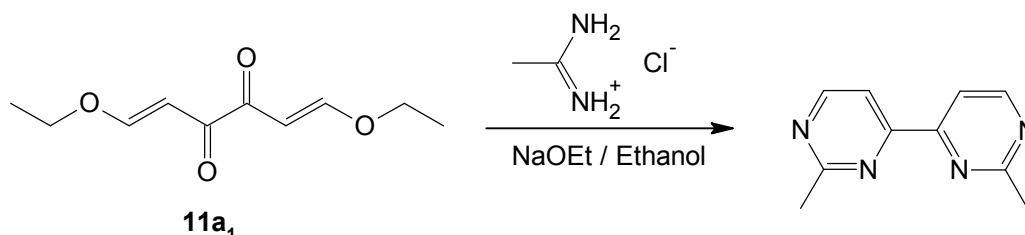


Abb. 81: Synthese von 2,2'-Dimethyl-4,4'-bipyrimidin^[24].

Nach dem diese Synthese^[24] im Labor nachvollzogen werden konnte, wurde **11a₁** auch mit der Base **8m** umgesetzt. Dazu wurde zu einer Lösung von Natrium in Ethanol **8m** zugegeben und eine Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf -10 °C abgekühlt und eine Lösung von **11a₁** in Ethanol zugetropft. Nach viertägigem Rühren des Reaktionsgemischs wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit siedendem Toluol extrahiert. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt über Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Ethylacetat gereinigt. Das Produkt 2,2'-Dipyrrolidinyl-4,4'-bipyrimidin **12am** wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 35 % erhalten (Abb. 82).

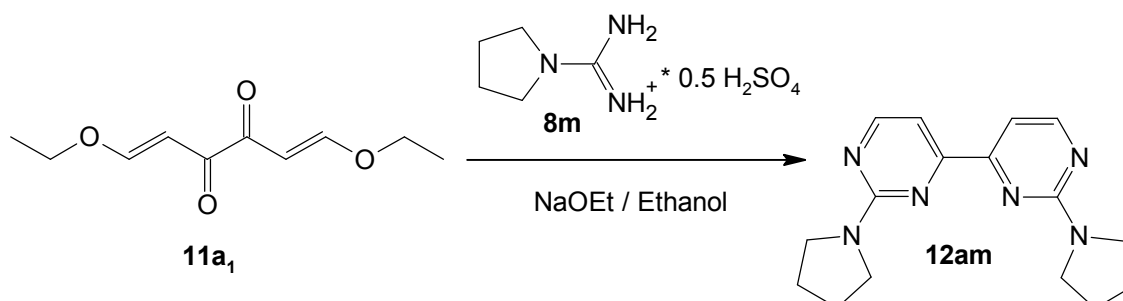


Abb. 82: Synthese von 2,2'-Dipyrrolidinyl-4,4'-bipyrimidin (**12am**).

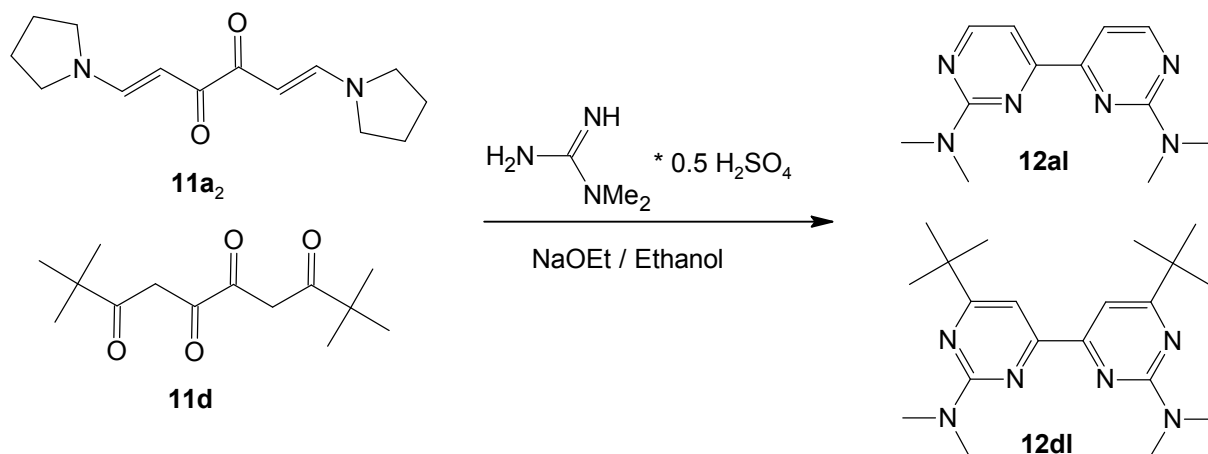
Das ¹H-NMR-Spektrum von **12am** zeigt für die Wasserstoffatome in 5,5'- und 6,6'-Position der Pyrimidinringe zwei Doubletts bei $\delta = 8.44$ ppm (H-6,6') und $\delta = 7.49$

ppm (H-5,5'). Für die Wasserstoffatome der Pyrrolidinringe sind zwei Doublets bei $\delta = 3.51-3.75$ ppm und $\delta = 1.87-2.10$ ppm zu beobachten.

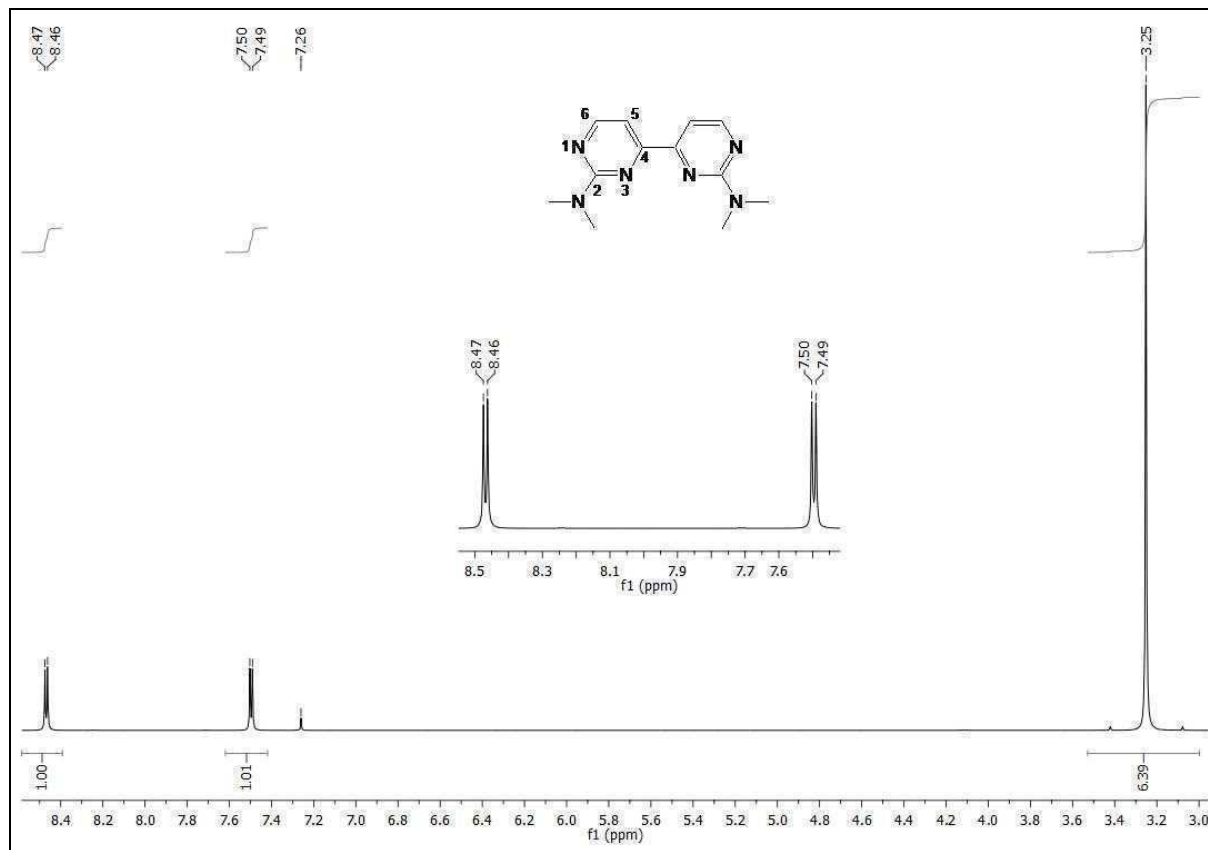
Das Rohprodukt von **12am** war stark verunreinigt. Die Ursache liegt in der schon in Kapitel 3.2.2 erwähnten Empfindlichkeit der Ausgangsverbindung **11a₁**. Auf Grund dessen wurde **11a₁** mit Pyrrolidin zu der entsprechenden Aminoverbindung **11a₂** umgesetzt^[25]. Verbindung **11a₂** ist der Ausgangsverbindung der Pyridinylpyrimidine **1a** strukturell ähnlich und ist weder wasser- noch luftempfindlich. Bei den im Folgenden mit **11a₂** durchgeführten Synthesen konnten die Rohprodukte deutlich weniger verunreinigt erhalten werden.

Die Synthesen ausgehend von **11a₁** oder **11a₂** führen nur zu in 2 und 2'-Position substituierten Bipyrimidinen. Um Substituenten an weiteren Positionen einzuführen wurde außerdem ein Syntheserversuch mit einem Tetraketon als Edukt durchgeführt. Die Synthese des verwendeten Tetraketons 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon (**11d**)^[52] wurde in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Verbindung **11a₂** und **11d** wurden mit *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat zu 2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-4,4'-bipyrimidin(**12al**) und 2,2-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-6,6'-(Di-*tert*-butyl)-4,4'-bipyrimidin(**12dl**) umgesetzt (Abb. 83). Dazu wurde Natrium in Ethanol gelöst und bei 0 °C *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde **11a₂** oder **11d** zugeben und zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Chloroform extrahiert und die Rohprodukte nach Entfernen des Chloroforms im Vakuum durch Umkristallisieren gereinigt. Verbindung **12al** wurde als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % und Verbindung **12dl** ebenfalls als hellgelber Feststoff mit 26 %-iger Ausbeute erhalten. Die geringe Ausbeute bei **12 dl** lässt sich auf denselben Zusammenhang zwischen Anionenbildung und Basenstärke wie für das Pyridinylpyrimidin **9dn** ausführlich dargelegt zurückführen. Eine erneute Synthese sollte daher mit Tetrabutylammoniumhydroxid erfolgen, um die Ausbeute zu erhöhen.

Abb. 83: Synthese von **12aI** und **12dI**.

Die Untersuchung von **12aI** und **12dI** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt, dass die Verbindungen symmetrische Bipyrimidine sind, da für beide Ringe zusammen nur ein Signalsatz zu beobachten ist. Das ^1H -NMR-Spektrum von **12aI** zeigt für die Wasserstoffatome in 5- und 6-Position der Pyrimidinringe zwei Doubletts bei $\delta = 8.44$ ppm (H-6) und $\delta = 7.47$ ppm (H-5) und ein Singulett bei $\delta = 3.18$ ppm für die *N,N*-Dimethylaminogruppen in 2-Position des Pyrimidinrings (Abb. 84).

Abb. 84: ^1H -NMR von Verbindung **12aI**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12dl** ist ein Singulett bei $\delta = 7.57$ ppm (H-5), ein Singulett bei 3.28 ppm für die *N,N*-Dimethylaminogruppen in 2-Position der Pyrimidinringe und ein Singulett bei $\delta = 1.36$ ppm für die *tert*-Butylgruppen in 6-Position der Pyrimidinringe zu beobachten.

Von Verbindung **12dl** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 85). Die gelben monoklinen Kristalle haben die Raumgruppen $P2_1/n$.

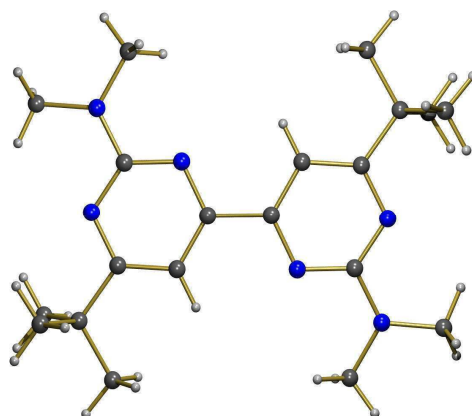


Abb. 85: Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **12dl**.

In Analogie zu den erfolgreichen Umsetzungen von **1a** mit guanidinalogen Basen von Aminosäuren wurde Verbindung **11a₂** mit der aus *L*-Prolin synthetisierten Base **8n** umgesetzt (Abb. 86).

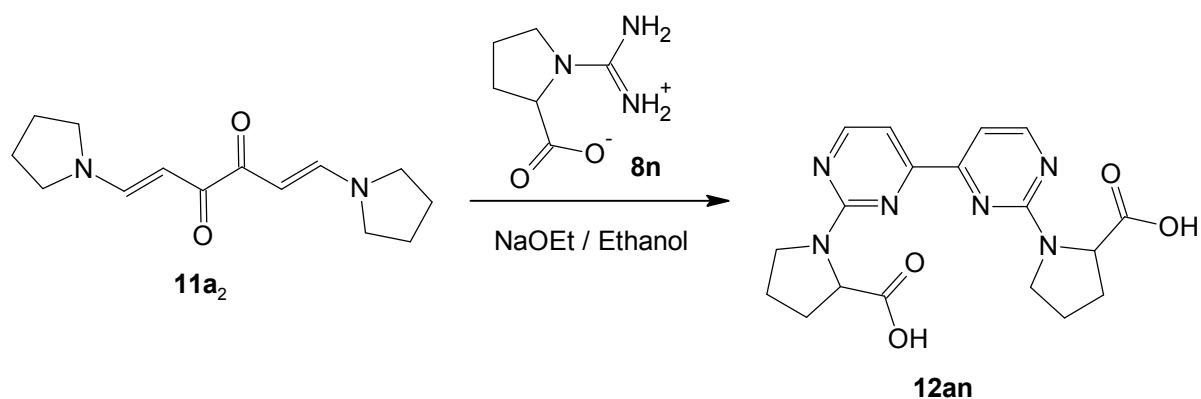


Abb. 86: Synthese von **12an**.

Dazu wurde Natriumethanolat in trockenem Ethanol gelöst und bei 0 °C die Base **8n** zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde **11a₂** zugegeben und 40 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert. Nach Extraktion mit Dichlormethan und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das braune Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt 2,2'-(*L*-

Prolinyl)-4,4'-Bipyrimidin (**12an**) wurde mit 38 %-iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten.

Die Qualität der nach dem Umkristallisieren erhaltenen gelben Kristalle, ließ die Bestimmung einer Röntgenstrukturanalyse zu, wobei Verbindung **12an** in einem tetragonalen Kristallsystem der Raumgruppen $P4_32_12$ kristallisiert (Abb. 87).

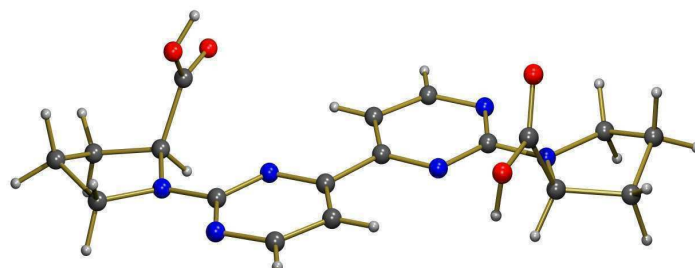


Abb. 87: Röntgenstruktur von **12an**.

Die Betrachtung der Anordnung der Moleküle im Festkörper zeigt, dass intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Säuregruppe und Pyrimidinstickstoffatomen der Nachbarmoleküle ausgebildet werden (Abb. 88). Dadurch werden im Festkörper Schichten aufgebaut, in denen die Moleküle in Form eines Fischgrätenmusters angeordnet sind.

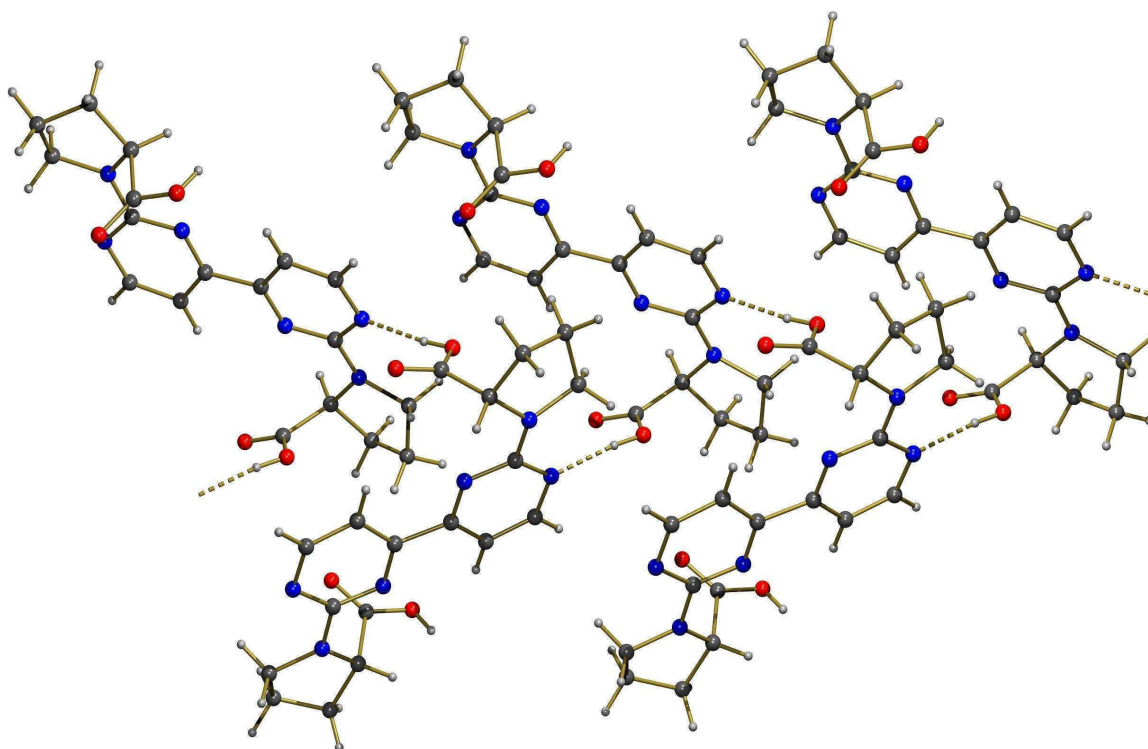


Abb. 88: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Verbindung **12an**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **12an** sind die Signale verbreitert. Für das Wasserstoffatom in 5-Position der Pyrimidinringe ist ein Multiplett bei $\delta = 7.31 - 7.68$ ppm zu erkennen, das sich aus zwei Signalen zusammensetzt, die zum gleichen Wasserstoffatom gehören. Das Wasserstoffatom in 6-Position der Pyrimidinringe zeigt ein Multiplett bei $\delta = 8.44 - 8.73$ ppm, das sich aus einem Doublett mit einer Verbreiterung, die ein weiteres Doublett sein könnte, zusammensetzt (Abb.: 89).

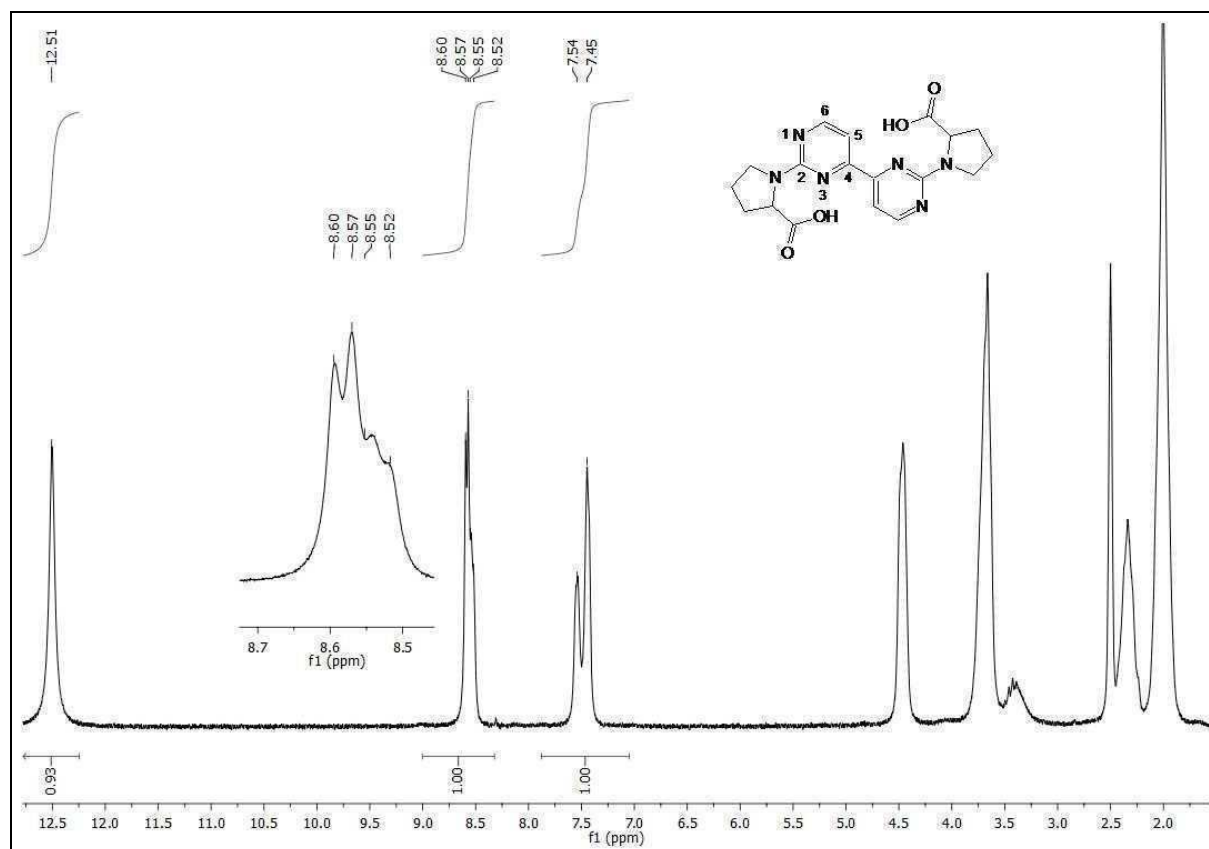


Abb. 89: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **12an**.

Das Bipyrimidin ist symmetrisch und deshalb sollte für die beiden Positionen jeweils nur ein Signal zu erkennen sein. Eine mögliche Erklärung dafür, dass pro Position zwei Signale zu erkennen sind, ist eine Hinderung der Rotation um die Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom in 2-Position der Pyrimidinringe (C1) und den Stickstoffatomen der Prolinringe (N3). In Analogie zur Pyridinylpyrimidinverbindung **9an** ist auch bei **12an** aus der Röntgenkristallstrukturanalyse zu erkennen, dass die Bindungslänge (C1-N3 1.348(5) Å) für diese Bindung im Bereich einer Doppelbindung liegt. Eine Modellrechnung am Beispiel von 2-(*L*-Prolinyl)pyrimidin gibt einen starken Hinweis darauf, dass neben dem Doppelbindungscharakter dieser Bindung die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich ist. Sie können

zusätzlich zu einer Hinderung der Rotation beitragen (siehe Abb. 78 Seite 75 bei Verbindung **9an**).

4 Zusammenfassung

4.1. Synthese von Molybdän-, Kupfer- und Platinkomplexen von Pyrazolylpyridinen

Die Durchführung einer experimentellen und theoretischen Elektronendichtestudie von Pyrazolylpyridinoxobisperoxomolybdän(VI)komplexen in Zusammenarbeit mit dem AK Scherer (Uni Augsburg) war der Hauptschwerpunkt der Arbeit. Dazu wurden unterschiedlich substituierte Pyrazolylpyridine synthetisiert und zu Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexen umgesetzt.

Ausgehend von 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) und Hydrazinhydrat wurde das in 4- und 5-Position unsubstituierte 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridin (**2a**) synthetisiert^[26]. Die Synthese der in 5-Position substituierten Pyrazolylpyridine **2b**, **2c**, **2e** und **2f** erfolgte durch Umsetzung der Diketone **1b**, **1c**, **1e** und **1f** mit Hydrazinhydrat^[12]. Die Diketone (**1b-1f**) wurden jeweils über eine Claisenkondensation erhalten^[12,27,28]. Die Verbindung **2a** wurde durch Bromierung, Nitrierung und Reduktion des Nitrosubstituenten zu einer Aminogruppe, zu den in 4-Position substituierten Pyrazolylpyridinen **2g-2i** umgesetzt.

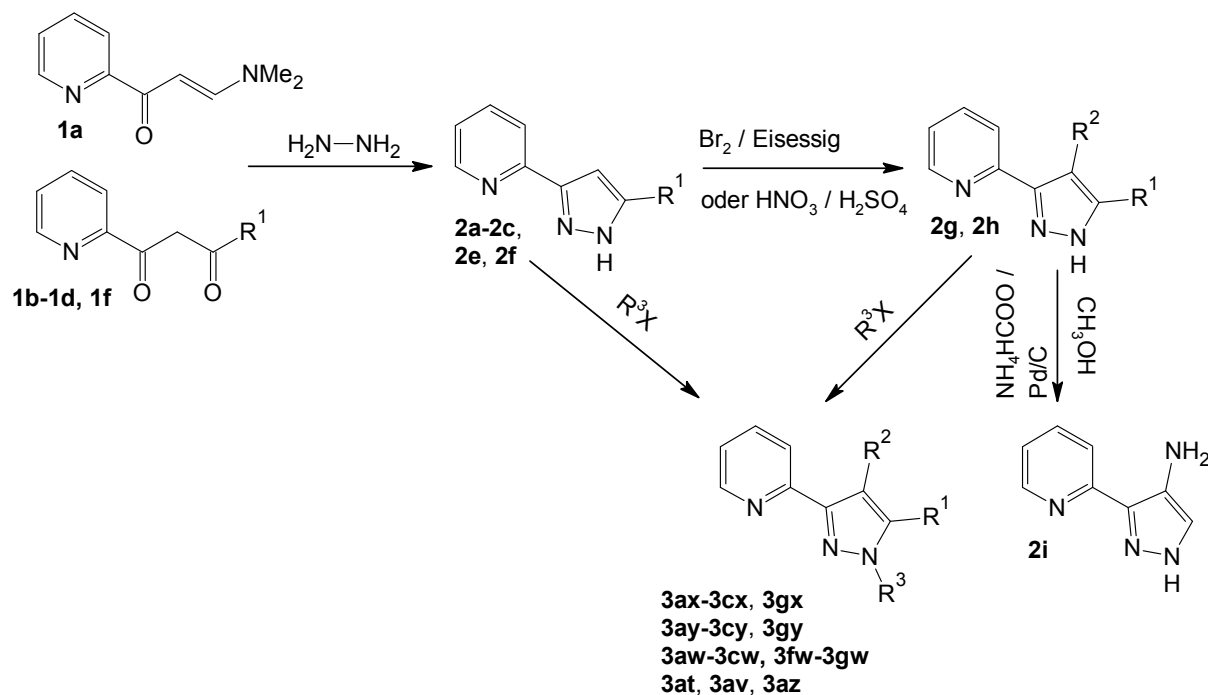


Abb. 90: Synthese von Pyrazolylpyridinen.

Die Voraussetzung für die experimentelle Elektronendichtestudie durch Röntgenstrukturanalyse war das Züchten von Kristallen der Komplexe, die von sehr hoher Qualität und ohne Fehlern sind. Dazu mussten an *N1* des Pyrazolrings Substituenten eingeführt werden, die die Löslichkeit der Komplexe so erhöhen, dass eine Kristallisation möglich wird, die aber möglichst keine Fehlern hervorrufen. Aus dieser Überlegung folgte zunächst die Einführung von Isopropylbenzyl- bzw. *tert*-Butylbenzylgruppen an *N1*, durch Umsetzung der Pyrazolpyridine **2a-2c**, **2g** mit 4-Isopropylbenzyl- bzw. 4-*tert*-Butylbenzylchlorid (Abb. 90). Die erhaltenen Pyrazolpyridine **3ax-3cx**, **3gx** und **3ay-3cy**, **3gy** wurden zu den Molybdän(VI)oxobisperoxokomplexen **5ax-5cx**, **5gx** und **5ay-5cy**, **5gy** umgesetzt (Abb. 91). Von diesen Komplexen konnten Kristalle gezüchtet werden, die aber nicht von ausreichender Qualität waren oder Fehlern aufzeigten. Daraufhin wurde Verbindung **2a** mit Allylbromid, Benzylchlorid und Bromessigsäuremethylester zu den Pyrazolpyridinen **3az**^[8], **3at**^[32] und **3av**^[33] umgesetzt. Von den entsprechenden Molybdänkomplexen **5az**^[8], **5at**^[32] und **5av** wurden Kristalle von sehr hoher Qualität und ohne Fehlern erhalten, die für die experimentelle Elektronendichteuntersuchung geeignet waren.

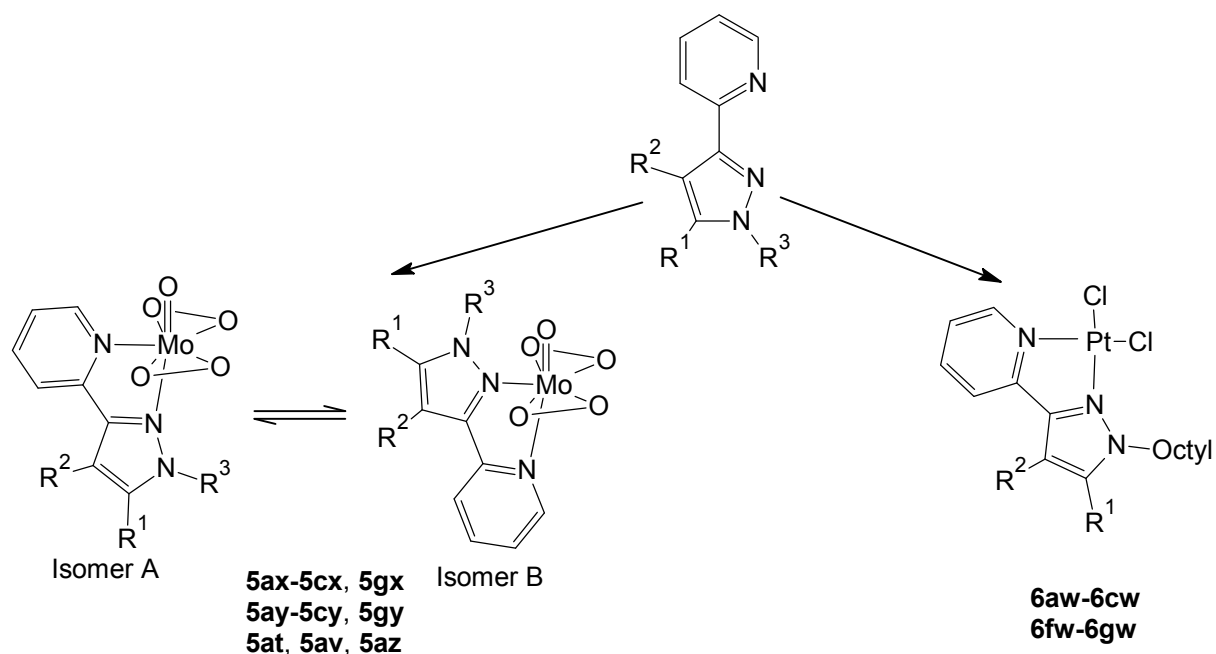


Abb. 91: Synthese von Pyrazolpyridinmolybdän(VI)oxobisperoxokomplexen und Pyrazolpyridindichloroplatin(II)komplexen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Durchführung von ¹⁵N- und ¹⁹⁵Pt-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Pyrazolpyridindichloroplatin(II)komplexen. Um

Komplexe zu erhalten, die in deuteriertem Chloroform gut löslich sind, wurden die Pyrazolylpyridine **2a-2c**, **2f-2g** mit Octyljodid zu den an *N1*-octylsubstituierten Pyrazolylpyridinen **3aw-3cw**, **3fw-gw** umgesetzt^[12]. Die Synthese der Pyrazolylpyridindichloroplatin(II)komplexe **6aw**, **6bw**, **6cw**^[35] und **6fw-6gw** erfolgte durch Umsetzung der Verbindungen **3aw-3cw** und **3fw-3gw** mit Dibenzonitrildichloroplatin(II).

Von den an *N1* unsubstituierten Pyrazolylpyridinen **2a-2c**, **2e**, **2g**, **2i** wurden zweikernige Kupferkomplexe hergestellt (**4a-4c**, **4e**, **4g**, **4i**)^[34]. Dazu wurden die Pyrazolylpyridine zunächst unter Schutzgasatmosphäre mit Tetrakisacetoneitrilkupfer(I)-tetrafluoroborat zu einkernigen Kupfer(I)komplexen umgesetzt. Nach Luftzufuhr konnten die Kupfer(II)komplexe erhalten werden. An den Verbindungen **4a** und **4e** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

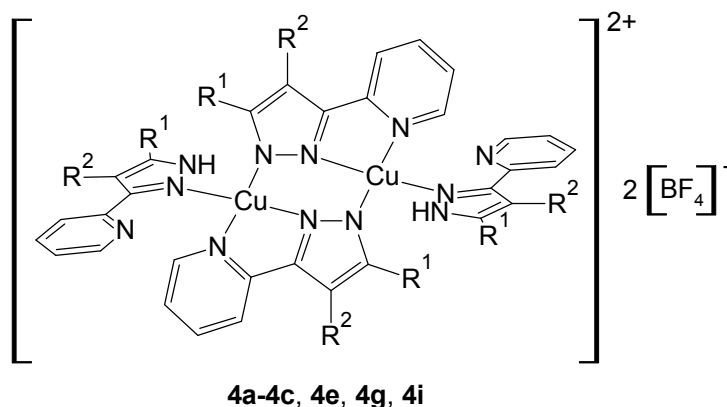


Abb. 92: Zweikernige Kupfer(II)komplexe von Pyrazolylpyridinen.

4.2 Experimentelle und theoretische Elektronendichtestudie und NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Zusammenarbeit mit dem AK Scherer (Uni Augsburg) konnte eine experimentelle und theoretische Elektronendichtestudie durchgeführt werden. Ein Ziel der Studie war, die Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses und der katalytischen Aktivität von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyrazolring zu untersuchen.

Für die Komplexe wurden [2-(1-Allylpyrazol-3-yl)pyridin]oxobisperoxomolybdän(VI) (**5az**) und [2-(1-Benzylpyrazol-3-yl)pyridin]oxobisperoxomolybdän(VI) (**5at**) untersucht. Die wichtigste Erkenntnis der Untersuchungen wurde im Bezug auf das

Isomerenverhältnis A:B der Komplexe erhalten. Es zeigte sich, dass die höhere Stabilität von Isomer A durch eine effizientere N→Mo gerichtete Ladungsdonation des Isomers zu erklären ist. Für die Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses A:B von den Substituenten am Pyrazolring wurde eine mögliche Erklärung durch die Betrachtung der Elektronendelokalisation im Pyrazolring gefunden, die durch elektronenziehende Substituenten erhöht wird. Die daraus resultierende höhere aromatische Stabilität führt zu einer besseren Kompensation des starken *trans*-Einflusses der M=O Bindung und begünstigt dadurch Isomer A.

Es konnten noch weitere Erkenntnisse, zusammengefasst in Kapitel 3.1.4.7, in Bezug auf die Donorfähigkeit der Stickstoffatome im freien Liganden, zur Stärke der Mo-N Bindungen, zu ligandinduzierten Polarisierungseffekten am Mo(VI)-Zentrum und zur elektronischen Situation der Oxo- und Peroxoliganden gewonnen werden. Eine mögliche Erklärung zur Abhängigkeit der TOF bei der Olefinepoxidierung von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyrazolring des Liganden konnte aber nicht erbracht werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung von Pyrazolylpyridindichloroplatin(II)komplexen lieferte jedoch zumindest einen wichtigen Hinweis in dieser Frage. Es konnten ¹⁵N- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Messungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die Komplexierung des freien Liganden durch eine eindeutige chemische Verschiebung der direkt an das Metallzentrum gebundenen Stickstoffatome N_{py} und N_{2pz} im ¹⁵N-NMR zu erkennen ist. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen im ¹⁵N-NMR von N_{1pz} und N_{2pz} der Komplexe untereinander, zeigte aber nur eine leichte Veränderung der Signallage, die keine Interpretation einer Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Pyrazolring zulässt.

Die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren der Komplexe zeigen für jeden Komplex jeweils ein Signal. Die Lage der Signale ist unterschiedlich und zeigt in Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster am Pyrazolring einen Grundtrend auf, der erkennen lässt, dass das Metallzentrum von den elektronenziehenden oder schiebenden Substituenten am Pyrazol beeinflusst wird. Diese Erkenntnis bestärkt die Annahme, dass eine mögliche Ursache für die beobachtete Abhängigkeit der katalytischen Aktivität bei der molybdänkatalysierten Epoxidierung, die Beeinflussung der Lewis-Azidität des Molybdänzentrums durch die Substituenten des Pyrazolrings ist.

4.3 Synthese von Pyridinylpyrimidinen und Bipyrimidinen

Parallel zu den Untersuchungen zum Substituenteneinfluss an Pyrazolylpyridinoxobispermolybdän(VI)komplexen nahm das Interesse an Pyridinylpyrimidinen und Bipyrimidinen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe zu. Die in der Literatur beschriebenen Synthesewege für Pyridinylpyrimidine^[22] ausgehend von 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) und für Guanidine^[50] aus Stickstoffbasen und S-Methylthioharnstoffhemisulfat wurden zur Grundlage für die Synthese neuer Verbindungen. Die Umsetzung von **1a** mit Guanidinen führt nur zu in 6-Position unsubstituierten Pyrimidinen. Für die Einführung von Substituenten in dieser Position wären Diketone als Edukte die beste Möglichkeit. Um die Eignung von Diketonen zu untersuchen wurde 4,4-Dimethyl-1-(pyridin-2-yl)pentan-1,3-dion (**1d**) als zweites Edukt neben **1a** eingesetzt. Beide Verbindungen wurden mit unterschiedlichen Guanidinen zu verschiedenen Pyridinylpyrimidinen umgesetzt. Dabei gelang es durch die Umsetzung von **1a** und **1d** mit Guanidinderivaten von Aminosäuren ein Chiralitätszentrum einzuführen.

Ein Vergleich der Ausbeuten der Produkte, die aus **1a** und **1d** synthetisiert wurden, zeigt, dass die Synthese über Diketone nicht uneingeschränkt möglich ist. Die guanidinanalogen Stickstoffbasen sind in der Lage ein azides Wasserstoffatom von dem Diketon abzuspalten. Das Diketon liegt dann als Salz vor und ist für die Weiterreaktion mit der Stickstoffbase wenig reaktiv. Eine Variation der Reaktionsbedingungen kann diesen Nachteil zum Teil kompensieren, aber in Abhängigkeit von der Basenstärke wird dadurch diesem Syntheseweg Grenzen gesetzt.

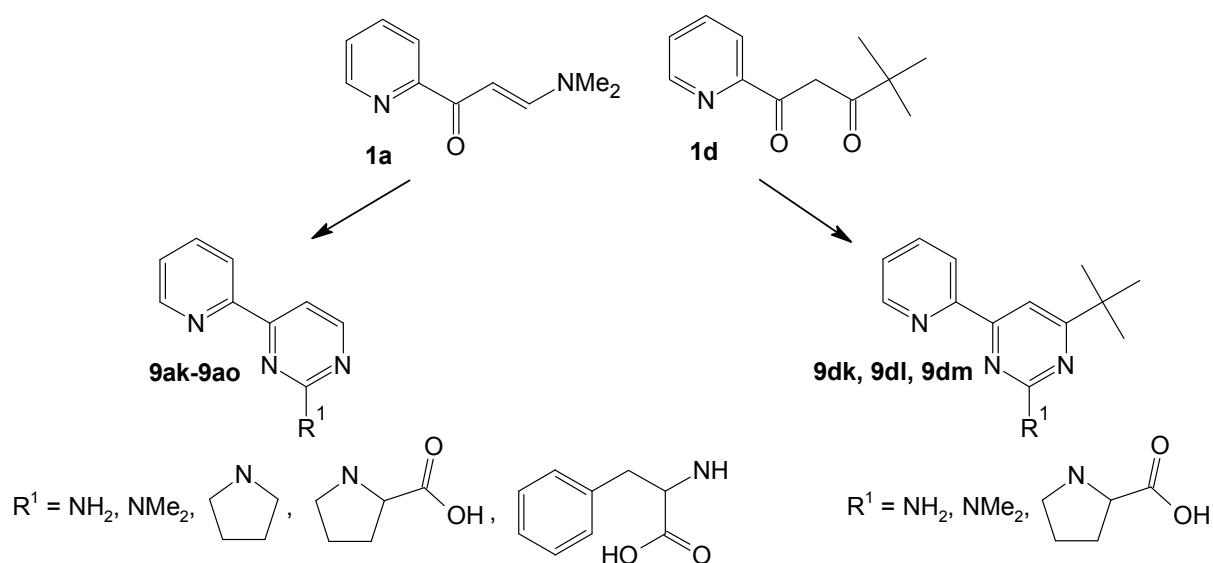


Abb. 93: Synthese von Pyridinylpyrimidinen.

Ein weiteres Ziel war die Synthese von Bipyrimidinen. Aus der Literatur konnte ein Syntheseweg mit einem zu Verbindung **1a** analogen Edukt - 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion (**11a₂**)^[24] - gefunden werden. Neben **11a₂** wurde mit 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon (**11d**)^[52] ein zu **1d** analoges Tetraketon eingesetzt, um die Möglichkeit der Synthese über Tetraketone zu prüfen. Durch Umsetzung von **11a₂** und **11d** mit guanidinanalogen Basen konnten Bipyrimidine erhalten werden. Die Einführung eines Chiralitätszentrums gelang durch Umsetzung von **11a₂** mit der guanidinanalogen Base von *L*-Prolin. Ein Vergleich der Umsetzungen von **11a₂** und **11d** mit *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat zu **12al** und **12dl** zeigte, dass die Ausbeute von Verbindung **12dl** geringer war. Bei den Tetraketonen liegt die gleiche Problematik wie bei den Diketonen vor. Die mögliche Salzbildung der Tetraketone durch Abspaltung eines aziden Wasserstoffatoms durch die Stickstoffbase setzt auch Grenzen bei der Synthese von in 6,6'-Position substituierten Bipyrimidinen.

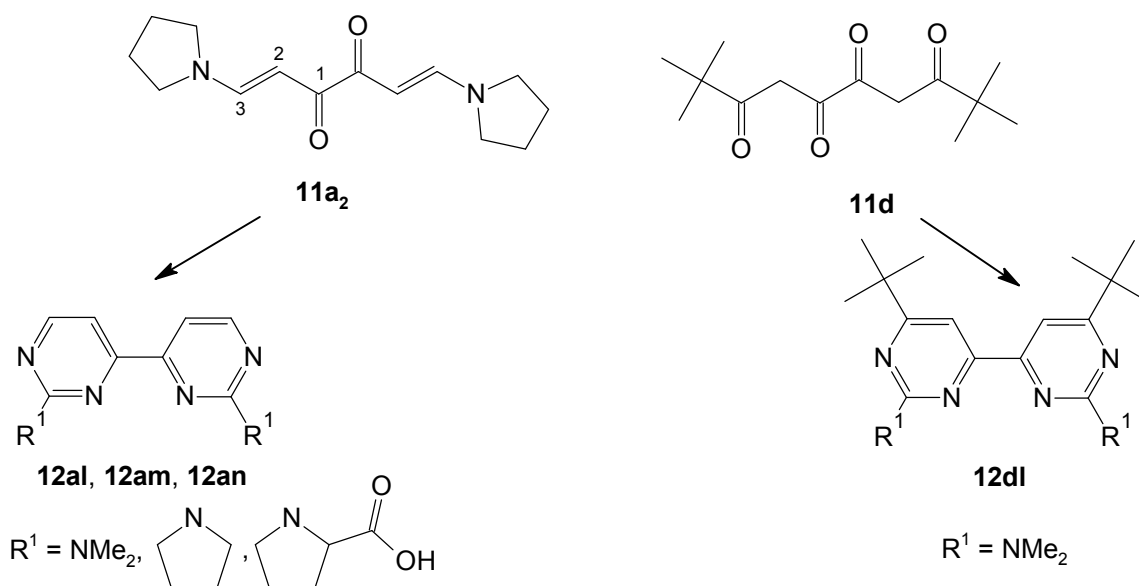


Abb. 94: Synthese von Bipyrimidinen.

Die Arbeiten zu den Pyridinylpyrimidinen und Bipyrimidinen wurden zur Grundlage zahlreicher weiterer Forschungen im Arbeitskreis zum Beispiel für Arbeiten von Leila Taghizadeh Ghoochany und Saeid Farsadpour.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

5.1.1 Arbeitstechnik

Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Diethylether und Pentan wurden mit einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs SPS der Firma MBraun absolutiert. Für die Trocknung weiterer Lösungsmittel und Edukte unter Stickstoffatmosphäre wurden Standardmethoden eingesetzt. Acetonitril wurde über Phosphorpentoxid, Methanol und Ethanol über Magnesium und Triethylamin zuerst über Kaliumhydroxid und anschließend Calciumhydrid getrocknet.

5.1.2 Messgeräte

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in deuterierten Lösungsmitteln an folgenden Puls-FT-NMR-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt: DPX200, AMX400 und Avance600. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben.

¹H-NMR: Messfrequenzen entsprechend den Geräten 200.13, 400.13 und 600.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel CDCl₃ δ = 7.26; d₆-DMSO δ = 2.50; rel. Tetramethylsilan (δ = 0.00).

¹³C-NMR: Messfrequenzen entsprechend den Geräten 50.32, 100.61 und 150.90 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel CDCl₃ δ = 77.16; d₆-DMSO δ = 39.52; rel. Tetramethylsilan (δ = 0.00).

¹⁵N-NMR: Die ¹⁵N-NMR-Messungen wurden in Form einer ¹⁵N/¹H-2D-NMR Messung mit folgendem Pulsprogramm erhalten: hmbcgpndqf. Die Messungen erfolgten am AMX400 Gerät und daraus folgen die Messfrequenzen: 400.13 / 40.54 MHz (¹H / ¹⁵N), Standard CH₃NO₂.

¹⁹⁵Pt-NMR: Messfrequenz entsprechend dem Avance600 Gerät: 129.01 MHz, Standard Na₂PtCl₆ in D₂O.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs FT-IR-6100 der Firma Jasco mit KBr-Presslingen aufgenommen.

Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Varian 3900 Gaschromatograph mit gekoppeltem Varian Saturn 2100T Massenspektrometer durchgeführt. Es wurde eine Kapillarsäule des Typs FS-OV-1-CB-0.25 eingesetzt (Länge: 30 mm, ID:0.25mm, AD: 0.38 mm, Filmdicke 0.25 μm , max. Temperatur: 300/320 °C). Die folgende Meßmethode wurde für alle Proben angewandt:
60-280 °C: Starttemperatur 60 °C, Zieltemperatur: 280 °C, Heizrate 5 °C/min

Elementaranalysen

Die elementare Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen wurden mit einem Elementaranalysator des Typs CHN-Analyser 240 der Firma Perkin-Elmer bestimmt.

Schmelzpunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur des Typs SMP3 der Firma Stuart bestimmt.

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden mit einem Stoe-IPDS-Röntgendiffraktometer bzw. einem Diffraktometer des Typs Geminus Ultra der Firma Oxford-Diffraction aufgenommen. Die Messdaten der Strukturen befinden sich im Anhang.

5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese von Edukten

5.2.1.1 Synthese der Ketonderivate

2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (1a)

Die Verbindung wurde analog dem literaturbekannten Syntheseweg hergestellt^[26].

Pyridinyl-1,3-diketone

Die Verbindungen **1b-1f** wurden analog dem literaturbekannten Syntheseweg^[12, 27,28], wie am Beispiel der Verbindung **1e** im Folgenden beschrieben dargestellt.

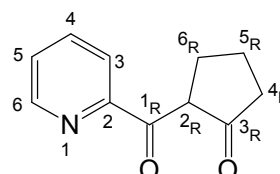
In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurden Natriummethanolat (7.15 g, 13.2 mmol) in trockenem THF (125 mL) suspendiert und Ethylpicolinat (10 g, 6.6 mmol) zugegeben. Dazu wurde Cyclopentanon (5.6 g, 6.6 mmol) gelöst in trockenem THF (20 mL) zugetropft und die resultierende dunkle Lösung vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in 100 mL Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert und mit Chloroform (3x50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2x50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde nach Entfernen des Chloroforms im Vakuum als orangefarbener Feststoff erhalten. Die Reinheit war für die weiterführenden Synthesen ausreichend.

2-(Pyridin-2-ylcarbonyl)cyclopentanon (1e)^[28]

Ausbeute: nicht bestimmf

Auf Grund der in Lösung vorhandenen Keto-Enol-Tautomerie sind die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektren unübersichtlich. Die Signale wurden deshalb aufgeführt und nur soweit möglich allgemein zugeordnet. Auf eine spezielle Zuordnung zu den einzelnen tautomeren Formen wurde verzichtet.

orangefarbener Feststoff; **Smp.**: 159 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu =$
3109 w, 3053 w, 3020 w, 2958 w, 2926 w, 2854 w, 1645 w,
1603 m, 1574 s, 1555 vs, 1476 , 1438 m, 1420 s, 1358 s,
1297 w, 1260 vs, 1177 w, 1157 m, 1139 s, 1086 m, 1062 w,
1048 w, 990 m, 969 w, 889 w, 842 w, 804 m, 794 s, 735 m,



715 m, 689 w, 666 w, 639 m, 623 w, 535 m, 426 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): δ = 2.13–2.64 (m, H-5_R), 2.81–3.55 (m, H-4_R und H-6_R), 7.28–7.36 (m, H-5), 7.42–7.58 (m, H-5), 7.76–7.92 (m H-4), 8.04 (d, H-3), 8.12 (d, H-3), 8.66–8.84 (m, H-6), 13.6 (s, H-OH), 13.9 (bs, H-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61, 25 °C): δ = 25.4 (C-5_R), 26.2 und 26.3 (C-4_R und C-6_R), 58.1 (C-4_R), 115.0 (C-2_R), 122.8 und 122.9 (C-3), 123.2, 124.3, 127.4 (C-5), 136.7 und 137.1 (C-4), 148.9, 149.1 und 149.2 (C-6), 153.2 und 153.4 (C-2), 161.9.

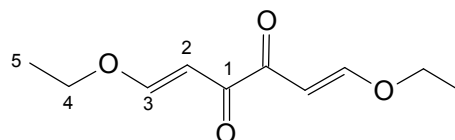
1,6-Bisethoxymethylen-(2,3)-butandion (**11a**₁)

Die Verbindung **11a**₁ wurde angelehnt an eine Literaturvorschrift mit verbesserter Durchführung dargestellt^[25]. Auf Grund der Empfindlichkeit von **11a**₁, erfolgten Synthese und Aufbewahrung unter Schutzgas und in trockenen Lösungsmitteln.

Ethylvinylether (32.4 g, 0.45 mol) wurde in absolutem Diethylether (250 mL) vorgelegt. Dazu wurde Oxalylchlorid (25.4 g, 0.2 mol) gelöst in absolutem Diethylether (50 mL) langsam unter Rühren getropft und anschließend 18.5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Während des Zutropfens verfärbte sich die Reaktionslösung von farblos nach gelb und erwärmte sich bis zum leichten Sieden. Unter Rühren mit einem KPG-Rührer wurde trockenes Triethylamin (40.4g, 0.4 mol) langsam zugetropft wobei sofort ein weißer voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die gelborange Reaktionsmischung noch weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht ohne Rühren belassen. Über eine Schutzgasfritte wurde der Feststoff abfiltriert und mit absolutem Diethylether nachgewaschen bis der Filterkuchen farblos war. Das gelborange Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum eingengt bis sich erste gelbe Kristalle bildeten. Die Lösung wurde zum Auskristallisieren in den Tiefkühlschrank gestellt. Nach Auskristallisieren des Produktes wurde es über eine Schutzgasfritte abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Reinheit war für die weiterführenden Umsetzungen ausreichend.

Ausbeute: 80 % (29.2 g)

orangefarbener Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz, 25 °C): δ = 1.31 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.1 Hz, 3 H, H-5), 3.98 (q, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, 2 H, H-4), 6.14 (d, $^3J_{2,3}$ =



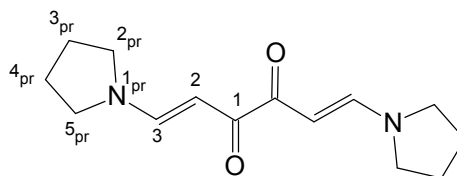
12.7 Hz, 1 H, H-2), 7.74 (d, $^3J_{3,2} = 12.8$ Hz, 1 H, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 14.4$ (C-5), 67.6 (C-4), 100.3 (C-2), 166.2 (C-3), 189.2 (C-1).

1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion (11a₂)

Pyrrolidin (8.96 g, 0.126 mol) gelöst in trockenem Ethanol (30 mL) wurde langsam und unter Rühren zu einer Lösung von 1,6-Bisethoxymethylen-butandion-(2,3) (11a₁) (10.0 g, 0.05 mol) in trockenem Ethanol (220 mL) getropft. Kurz nach Beendigung des Zutropfens begann ein gelber Feststoff auszufallen. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 % (8.9 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: 246 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3087$ w, 3021 w, 2966 w, 2953 w, 2926 w, 2869 w, 1635 m, 1622 m, 1529 vs (C=O), 1475 m, 1449 m, 1355 m, 1335m s, 1304 m, 1263 m, 1242 m, 1224



m, 1135 m, 1112 w, 1043 m, 1028 m, 978 w, 910 w, 870 m, 828 w, 800 m, 737 m, 613 m, 579 w, 477 w, 418 w; $^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO, 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.78$ – 1.87 (m, 2 H, H-3_{pr} oder H-4_{pr}), 1.88– 1.97 (m, 2 H, H-3_{pr} oder H-4_{pr}), 3.16 (bs, 2 H, H-2_{pr} oder H-5_{pr}), 3.53 (bs, 2 H, H-2_{pr} oder H-5_{pr}), 5.69 (bs, 1 H, H-2), 7.76 (bs, 1 H, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (d^6 -DMSO, 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 24.6$ und 24.8 (C-3_{pr} und C-4_{pr}), 46.8 und 52.0 (C-2_{pr} und C-5_{pr}), 90.0 (C-3), 149.9 (C-2), 186.0 (C-1); **EA** (%) C₁₄H₂₀N₂O₂ (248.33): ber.: C 67.72, H 8.12, N 11.28; gef.: C 67.86, H 8.12, N 11.23.

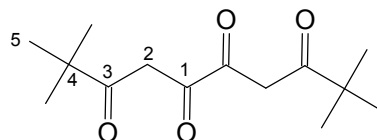
2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon (11d)

Natriummethanolat (7.34 g, 0.14 mol) wurde in trockenem Diethylether vorgelegt. Eine Mischung aus Pinakolon (11.37 g, 0.14 mol) und Diethyloxalat (10 g, 0.07 mol) wurde bei 0 °C langsam unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei aus der zu Anfang gelben Lösung viel weißer Feststoff ausfiel. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der feste Rückstand in Wasser gegeben und mit Essigsäure neutralisiert. Der während des

Neutralisierens ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 47 % (8.12 g);

farbloser Feststoff; **Smp.**: 203 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3109 w, 2970 s, 2932 m, 2904 m, 2871 m, 1705 m (C=O), 1610 vs, 1550 vs, 1475 m, 1463 m, 1432 m, 1394



m, 1379 m, 1367 m, 1316 s, 1264 m, 1222 w, 1114 s, 1089 vs, 1013 m, 915 w, 877 w, 819 s, 780 w, 748 w, 717 w, 645 w, 554 w, 519 w, 467 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 1.21 (s, 9 H, H-*tert.*-Butylgruppen), 6.51 (s, 1 H, H-2 Enolform), 15.09 (s, 1 H, OH Enolform); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 27.0 (C-5), 41.8 (C-4), 95.2 (C-2), 172.5 (C-OH Enolform), 209.4 (C=O Enolform); **EA** (%) C₁₄H₂₂O₄*0.1 NaCH₃COO (262.52): ber.: C 64.96, H 8.56; gef.: C 64.32, H 8.64.

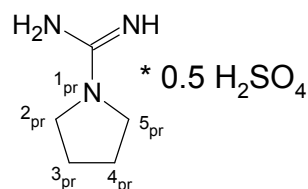
5.2.1.2 Synthese der Stickstoffbasen

1-Amidinopyrrolidinhemisulfat (8m)

Eine Mischung aus Pyrrolidin (10.72 g, 0.15 mol) und S-Methylisothioharnstoffhemisulfat (13.9 g, 0.1 mol) wurden in Wasser (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 40 °C, über weitere drei Stunden auf 95 °C und zweieinhalb Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff aus Wasser mit wenig Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 49 % (15.9 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 346 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3348 s (N-H), 3197 s, 2982 m, 2881 w, 2750 w, 1656 s, 1646 s, 1631 s, 1558 w, 1540 w, 1458 w, 1363 w, 1305 w, 1262 w, 1229 w, 1123 s, 1077 m, 916 w, 861 w, 761 w, 745 w, 616



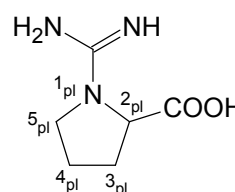
m, 439 w; **¹H-NMR** (D₂O, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 1.91–2.02 (m, 2 H, H-3_{pr} und H-4_{pr}), 3.33–3.41 (m, 2 H, H-2_{pr} und H-5_{pr}); **¹³C-NMR** (D₂O, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 24.9 (C-3_{pr} und C-4_{pr}), 47.0 (C-2_{pr} und C-5_{pr}), 154.3 (H₂N-C=NH); **EA** (%) C₁₀H₂₄N₆O₄S (324.4): ber.: C 37.02, H 7.46, N 25.91; gef.: C 36.79, H 7.63, N 25.34.

1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (8n)

Eine Mischung aus *L*-Prolin (5.0 g, 0.043 mol) und *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat (7.44 g, 0.053 mol) in 100 mL 25 %-iger Ammoniaklösung wurde 1 h auf 60 °C und anschließend weitere 3 h auf 40 °C erhitzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde im Ölpumpenvakuum die Ammoniaklösung bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 96 % (6.56 g)

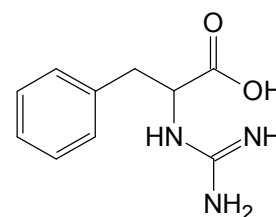
farbloser Feststoff; **Smp.**: 243 °; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3549 m, 3406 s (N-H), 3336 s, 3149 s, 2995 m, 2954 m, 2881 w, 2745 w, 1635 vs, 1585 vs, 1482 w, 1446 w, 1398 m, 1370 w, 1356 w, 1325 w, 1310 w, 1300 w, 1272 w, 1225 w, 1196 w, 1174 w, 1159 w, 1092 w, 1037 w, 983 w, 929 w, 886 w, 864 w, 769 w, 749 w, 696 w, 637 m, 599 w, 551 w, 428 w; **¹H-NMR** (D₂O, 600.13 MHz, 25 °C): δ = 1.88–1.98 (m, 1 H, H-4_{pl}), 1.98–2.06 (m, 1 H, H-4_{pl}), 2.10–2.18 (m, 1 H, H-3_{pl}), 2.24–2.33 (m, 1 H, H-3_{pl}), 3.46 (q, ³*J* = 7.7 Hz, 1 H, H-5_{pl}), 3.55 (td, ³*J* = 9.5 Hz, ⁴*J* = 3.7 Hz, 1 H, H-5_{pl}), 4.25 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.9 Hz, 1 H, H-2_{pl}); **¹³C-NMR** (D₂O, 150.92 MHz, 25 °C): δ = 23.3 (C-4_{pl}), 31.0 (C-3_{pl}), 47.8 (C-5_{pl}), 62.4 (C-2_{pl}), 154.7 (H₂N-C=NH), 177.8 (COOH); **EA** (%) C₆H₁₁N₃O₂ * 1 H₂O (175.19): ber.: C 41.14, H 7.48, N 23.99; gef.: C 40.79, H 7.62, N 24.08.

**2-Guanidino-3-phenylpropansäure (8o)**

Eine Mischung von *L*-Phenylalanin (5 g, 0.03 mol) und *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat (5.04 g, 0.036 mol) wurde in 1 N Natronlauge (30 mL) gelöst, eine Stunde auf 60 °C und drei Stunden bei 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 % (3.52 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 197 °C; **EA** (%) C₁₀H₁₃N₃O₂ (207.23.19): ber.: C 57.96, H 6.32, N 20.28; gef.: C 57.86, H 6.31, N 20.15.



5.2.2 Synthese der Pyrazolylpyridine

5.2.2.1 Synthese der N(H)-Pyrazolylpyridine

Synthese der Pyrazolylpyridine **2a-2c** und **2e-2f**

Die Darstellung der Verbindungen **2a-2c** und **2e-2f** erfolgte analog einer Literaturvorschrift aus den Komponenten **1a-1c** und **1e-1f** wie am Beispiel von Verbindung **2e** im Folgenden beschrieben wird^[12,26].

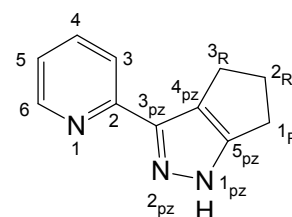
2-(Pyridin-2-ylcarbonyl)cyclopentanon (**1e**) (2.5 g, 0.013 mol) wurde in Ethanol (50 mL) gelöst und Hydrazinhydrat (1.65 g, 1.6 mL, 0.033 mol) zugegeben. Die Lösung wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde als Feststoff nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten und durch Sublimation bei 100 °C im Ölpumpenvakuum gereinigt.

3-(Pyridin-2-yl)-1,4,5,6-tetrahydrocyclopentapyrazol (**2e**)

Ausbeute: 78 % (1.9 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 185 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3359$ w, 3255 vs (N-H), 3057 w, 2965 m, 2925 m, 2852 m, 1598 m, 1563 m, 1487 vs, 1435 m, 1420 s, 1307 m, 1240 w, 1159 m, 1116 m, 1088 s, 1051 w, 1010 s, 791 vs, 754 w, 735 s, 669 m, 623 m, 525 m; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): δ

$= 2.54$ (quint., $^3J_{2R,1R} = ^3J_{2R,3R} = 7.2$ Hz, 2 H, H-2_R), 2.80 (t, $^3J_{3R\text{oder}4R,2R} = 7.5$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 2.88 (t, $^3J_{3R\text{oder}4R,2R} = 7.5$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.15–7.24 (m, 1H, H-5), 7.49 (d, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, 1 H, H-3), 7.68–7.79 (m, 1 H, H-4), 8.65 (d, $^3J_{6,5} = 4.5$ Hz, H-6), 9.69 (bs, 1 H, H-1_{pz}); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.62 MHz, 25 °C): $\delta = 24.2$ (C-2_R), 24.6 (C-3_R oder C-4_R), 30.5 (C-3_R oder C-4_R), 120.5 (C-3), 122.3 (C-5), 123.3 (C-4_{pz}), 135.3 (C-4), 137.0 (C-3_{pz} oder C-5_{pz}), 148.9 (C-3_{pz} oder C-5_{pz}), 149.6 (C-6), 162.8 (C-2); **MS**: m/z (%) = 185 (60) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (185.23): ber.: C 71.33, H 5.99, N 22.69; gef.: C 70.93, H 6.00, N 22.65.

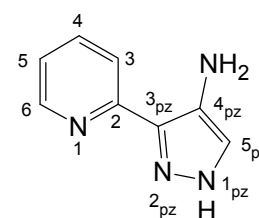


2-(4-Aminopyrazol-3(5)-yl)pyridin (2i)

Ammoniumformiat (1.48 g, 23.5 mmol) wurde in trockenem Methanol vorgelegt und Palladium (10 %) auf Aktivkohle (0.2 g, 1.88 mmol Pd) zugegeben. Nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung wurde 2-(4-Nitropyrazol-3(5)-yl)pyridin (**2h**) (0.95 g, 5.0 mmol) zur Reaktionsmischung gegeben und 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit Hilfe einer Schutzgasfritte über Kieselgur filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 110 °C Ölbadtemperatur.

Ausbeute: 62 % (0.49 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 157 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3338$ s (N-H), 3240 s, 3168 m, 3122 s, 3106 s, 3084 m, 3047 m, 2979 m, 2888 s, 2840 s, 2783 m, 1607 vs, 1586 s, 1555 m, 1537 m, 1475 m, 1428 m, 1368 w, 1317 m, 1295 w, 1264 m, 1247 w, 1213 w, 1156 m, 1135 w, 1098 m, 1056 w, 1034 w, 987 m, 963



w, 935 vs, 902 vs, 835 m, 783 s, 737 m, 726 m, 679 s, 625 w, 549 w, 487 w; **$^1\text{H-NMR}$** (d^4 -MeOH, 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 7.11$ – 7.25 (m, 1 H, H-5), 7.29 (s, 1 H, H-5_{pz}), 7.65–8.02 (m, 2 H, H-4 und H-3), 8.56 (d, $^3J_{6,5} = 4.7$ Hz, 1 H, H-6), N-H und NH₂ wurden nicht beobachtet; **$^{13}\text{C-NMR}$** (d^6 -DMSO, 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 118.2$, 120.4 (C-5), 131.3, 136.6 (C-4), 148.5 (C-6) auf Grund der Tautomerie wurden nur 5 Signale beobachtet, wovon nur 3 sicher zugeordnet werden konnten; **EA** (%) C₈H₈N₄ (160.17): ber.: C 59.99, H 5.03, N 34.98; gef.: C 59.95, H 4.99, N 35.35.

5.2.2.2 Synthese der *N*-substituierten Pyrazolyipyridine

Allgemeine Synthesevorschrift:

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetzten Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurde 1 Äqu. Natriumhydrid in trockenem THF suspendiert. Dazu wurde im Schutzgasgegenstrom 1 Äqu. des Pyrazolyipyridins portionsweise als Feststoff gegeben. An der Wasserstoffentwicklung und der Bildung einer hellgelben Lösung des Pyrazolids war die Deprotonierung des Edukts zu erkennen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden 1.03 Äqu. des entsprechenden Alkylhalogenids direkt zur Reaktionslösung im Schutzgasgegenstrom

gegeben und unter Rückfluss mehrere Stunden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die verbleibenden gelben Öle in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit Wasser gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum und Überreste der Alkylhalogenide bei 90 °C im Ölpumpenvakuum entfernt. Die verbleibenden gelben Öle wurden durch Säulenchromatographie gereinigt (Trägermaterial: Aluminiumoxid neutral, Laufmittel: Ethylacetat).

Abweichende Reinigungsschritte, die Erhitzungszeit und abweichende Durchführungsschritte werden bei den entsprechenden Verbindungen angegeben.

2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin (**3ax**)

Ansatzgröße: 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridin (**2a**): 1.5 g (10.3 mmol),

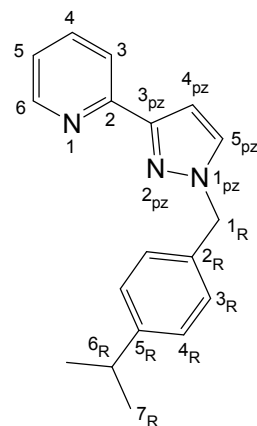
NaH: 0.25 g (10.3 mmol),

4-Isopropylbenzylchlorid: 1.8 g (10.6 mmol), THF: 50 mL.

Erhitzungszeit: 3.5 h

Ausbeute: 52 % (1.5 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 40 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3136 \text{ w}$, 3101 w, 3047 w, 3007 w, 2954 s, 2924 m, 2867 m, 1592 s, 1565 m, 1515 m, 1490 m, 1457 s, 1436 m, 1420 m, 1399 m, 1365 m, 350 w, 1325 w, 1299 w, 1274 m, 1245 w, 1228 s, 1144 w, 1112 w, 1090 w, 1049 m, 1019 w, 992 m, 958 w, 891 w, 852 w, 825 m, 794 w, 769 vs, 742 m, 723 w, 706 w, 687 m, 620 w, 547 w, 535 w, 403 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.22 \text{ (d, } ^3J_{7_R,6_R} = 6.9 \text{ Hz, 6 H, H-7}_R)$, 2.88 (sept, $^3J_{6_R,7_R} = 6.9 \text{ Hz, 1 H, H-6}_R)$, 5.34 (s, 2 H, H-1_R), 6.89 (d, $^3J_{4_{pz},5_{pz}} = 2.3 \text{ Hz, 1 H, H-4}_{pz}$), 7.12–7.24 (m, 5 H, H-3_R und H-4_R und H-5); 7.37 (d, $^3J_{5_{pz},4_{pz}} = 2.3 \text{ Hz, 1 H, H-5}_{pz}$), 7.67 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.7 \text{ Hz, } ^4J_{4,6} = 1.7 \text{ Hz, 1 H, H-4}$), 7.95 (d, $^3J_{3,4} = 8.0 \text{ Hz, 1 H, H-3}$), 8.61 (d, $^3J_{6,5} = 4.8 \text{ Hz, 1 H, H-6}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.33 MHz, 25 °C): $\delta = 23.9 \text{ (C-7}_R)$, 33.8 (C-6_R), 56.1 (C-1_R), 104.8 (C-4_{pz}), 120.1 (C-3), 122.3 (C-5), 126.9 und 127.9 (C-3_R und C-4_R), 130.8 (C-5_{pz}), 133.7 (C-2_R), 136.5 (C-4), 148.9 (C-5_R), 149.4 (C-6), 151.6 (C-



3_{pz}), 152.4 (C-2); **MS**: m/z (%) = 277 (40) [M⁺]; **EA** (%) C₁₈H₁₉N₃ (277.37): ber.: C 77.95, H 6.90, N 15.15; gef.: C 78.02, H 7.01, N 15.07.

2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine (3bx)

Ansatzgröße: 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (**2b**): 1.06 g (6.6 mmol),

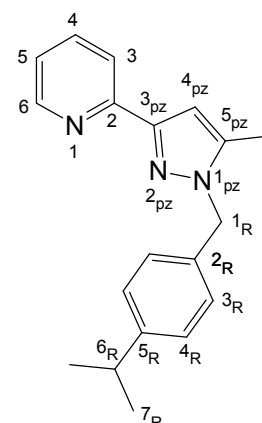
NaH: 0.17 g (6.6 mmol),

4-Isopropylbenzylchlorid: 1.12 g (6.6 mmol), THF: 100 mL.

Erhitzungszeit: 20 h

Ausbeute: 78 % (1.5 g)

farbloses Öl; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3026 s, 3017 s, 2960 m, 2933 s, 2870 w, 2640 w, 2404 w, 2340 w, 2267 w, 2085 w, 2015 w, 1594 m, 1567 w, 1553 w, 1513 w, 1500 w, 1465 m, 1428 s, 141 s, 1372 m, 1335 vs, 1314 vs, 1298 vs, 1218 w, 1201 m, 1137 vs, 1055 w, 1020 w, 994 w, 935 vs, 786 s, 763 s, 698 m, 659 w, 631 w, 618 w, 500 s, 511 m, 457 vs, 403 w, **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 1.21 (d, ³J_{7_R,6_R} = 6.9 Hz, 6 H, H-7_R), 2.23 (s, 3 H, H-Methyl), 2.86 (sept, ³J_{6_R,7_R} = 6.9 Hz, 1 H, H-6_R), 5.32 (s, 2 H, H-1_R), 6.69 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.07 (d, ³J_{3_R,4_R} = 8.0 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R); 7.11–7.20 (m, 3 H, H-3_R oder H-4_R, H-5), 7.67 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.8 Hz, 1 H, H-4), 7.93 (d, ³J_{3,4} = 8.0 Hz, 1 H, H-3), 8.61 (d, ³J_{6,5} = 4.8 Hz, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 11.5 (Methyl), 23.9 (C-7_R), 33.8 (C-6_R), 53.9 (C-1_R), 108.5 (C-4_{pz}), 123.1 (C-3), 123.7 (C-5), 126.9 und 127.1 (C-3_R und C-4_R), 132.8 (C-2_R), 140.7 (C-4), 141.3 (C-5_{pz}), 142.2 und 144.8 und 147.0 (C-2 und C-3_{pz} und C-5_R), 149.0 (C-6); **MS**: m/z (%) = 291 (66) [M⁺]; **EA** (%) C₁₉H₂₁N₃*0.25 H₂O (295.90): ber.: C 77.12, H 7.32, N 14.20; gef.: C 77.25, H 7.38, N 14.11.



2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin (3cx)

Ansatzgröße: 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**2c**): 5.0 g (23 mmol),

NaH: 0.55 g (23 mmol),

4-Isopropylbenzylchlorid: 3.87 g (23 mmol), THF: 125 mL.

Erhitzungszeit: 45 h

Ausbeute: 56 % (4.5 g)

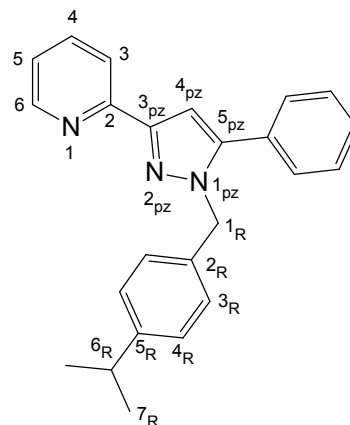
Bei der Synthese wurde zusätzlich zusammen mit dem Alkylhalogenid eine Spatelspitze Kaliumjodid zugegeben. Ohne Zugabe von Kaliumjodid wurde nur ein geringfügiger Umsatz beobachtet.

farbloser Feststoff; **Smp.:** 73 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3055$

w, 3058 w, 2958 s, 2924; 2866 m, 1595 s, 1567 m, 1510 m, 1473 s, 1462 s, 1449 m, 1429 m, 1419 m, 1410 m, 1374 m, 1335 w, 1315 m, 1304 m, 1281 m, 1253 w, 1202 m, 1192 m, 1159 w, 1092 w, 1066 m, 1053 w, 1015 w, 1007 m, 992 m, 966 w, 917 w, 893 w, 843 w, 818 s, 787

vs, 760 s, 745 m, 725 w, 697 s, 673 w, 622 w, 575 w, 556 w, 537 w, 492 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): δ

= 1.22 (d, $^3J_{7\text{R},6\text{R}} = 7.0$ Hz, 6 H, H-7_R), 2.87 (sept, $^3J_{6\text{R},7\text{R}} = 6.9$ Hz, 1 H, H-6_R), 5.40 (s, 2 H, H-1_R), 7.01 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.04 (d, $^3J_{3\text{R},4\text{R}} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.14 (d, $^3J_{3\text{R},4\text{R}} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.20 (ddd, $^3J_{5,4} = 7.5$ Hz, $^3J_{5,6} = 4.9$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz, 1 H, H-5), 7.40 (s, 5 H, H-Phenyl), 7.72 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.8$ Hz, 1 H, H-4), 8.03 (d, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, 1 H, H-3), 8.65 (d, $^3J_{6,5} = 4.8$ Hz, 1 H, H-6); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.33 MHz, 25 °C): $\delta = 24.1$ (C-7_R), 33.9 (C-6_R), 53.4 (C-1_R), 105.3 (C-4_{pz}) 120.4 (C-3) 122.5 (C-5), 126.8 und 126.9 (C-3_R und C-4_R), 128.8 und 129.1 (C-Phenyl), 130.7 (C-5_{pz}), 134.9 (C-2_R), 136.8 (C-4), 145.8 (C-Phenyl), 148.2(C-5_R), 149.3 (C-6), 151.1 (C-3_{pz}), 152.5 (C-2); **MS:** m/z (%) = 353 (100) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (353.47): ber.: C 81.55, H 6.56, N 11.89; gef.: C 81.23, H 6.56, N 11.62.



2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin (3gx)

Ansatzgröße: 2-(4-Bromopyrazol-3-yl)pyridin (**2g**): 1.1 g (5 mmol),

NaH: 0.125 g (5 mmol),

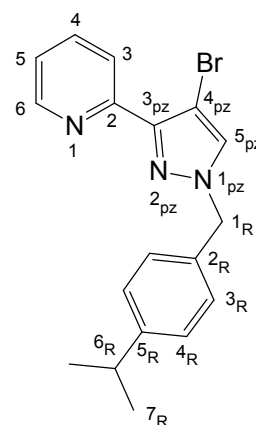
4-Isopropylbenzylchlorid: 0.85 g (5 mmol), THF: 50 mL.

Erhitzungszeit: 3 h

Ausbeute: 50 % (0.89 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 92 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3128 \text{ m}$, 3050 m, 3016 w, 2959 s, 2924 m, 2865 m, 1605 w, 1589 vs, 1566 m, 1513 m, 1497 m, 1453 s, 1424 m, 1406 m, 1382 w, 1362 w, 1333 vs, 1263 m, 1216 m, 1197 m, 1178 s, 1151 m, 1099 m, 1057 m, 1011 m, 1000 vs, 980 m, 850 m, 827 m, 807 s, 799 s, 770 m, 747 m, 735 m, 697 m, 689 s, 799 s, 770 m, 747 m, 735 m, 697 m, 689 s, 618 m, 585 w, 545 m; **$^1\text{H-NMR}$**

(CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.23 \text{ (d, } ^3J_{7\text{R},6\text{R}} = 6.9 \text{ Hz, 6 H, H-7}_\text{R}$), 2.89 (sept, $^3J_{6\text{R},7\text{R}} = 6.9 \text{ Hz, 1 H, H-6}_\text{R}$), 5.32 (s, 2 H, H-1_R), 7.16–7.29 (m, 5 H, H-3_R und H-4_R und H-5); 7.40 (s, 1 H, H-5_{pz}), 7.74 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.7 \text{ Hz, } ^4J_{4,6} = 1.8 \text{ Hz, 1 H, H-4}$), 8.00 (d, $^3J_{3,4} = 7.9 \text{ Hz, 1 H, H-3}$), 8.74 (d, $^3J_{6,5} = 4.3 \text{ Hz, 1 H, H-6}$); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.33 MHz, 25 °C): $\delta = 24.0 \text{ (C-7}_\text{R}$), 33.9 (C-6_R), 56.9 (C-1_R), 92.7 (C-4_{pz}), 122.4 und 122.8 (C-3 und C-5), 127.1 und 128.4 (C-3_R und C-4_R), 131.5 (C-5_{pz}), 132.7 (C-2_R), 136.5 (C-4), 147.6 (C-3_{pz}), 149.4 (C-5_R), 149.7 (C-6), 151.1 (C-2); **MS**: m/z (%) = 356 (100) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$ (356.27): ber.: C 60.68, H 5.09, N 11.79; gef.: C 60.80, H 4.93, N 11.70.



2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridine (3ay)

Ansatzgröße: 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridine (**2a**): 1.5 g (10.3 mmol),

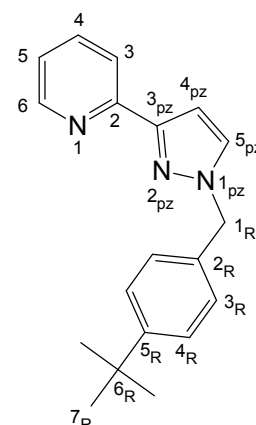
NaH: 0.25 g (10.3 mmol),

4-*tert*-Butylbenzylchlorid: 1.94 g (10.6 mmol), THF: 50 mL.

Erhitzungszeit: 4 h

Ausbeute: 50 % (1.5 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 51 °C ; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3131 \text{ w}$, 3098 m, 3049 m, 3010 w, 2950 s, 2903 m, 2871 m, 1913 w, 1724 w, 1592 s, 1565 m, 1508 w, 1490 m, 1471 m, 1457 m, 1434 m, 1415 w, 1399 m, 1364 m, 1329 w, 1307 w, 1275 m, 1245 w, 1230 s, 1210 w, 1174 w, 1146 w, 1111 w, 1090 w, 1049 m, 1019 w, 992 m, 958 w, 933 w, 894 w, 887 w, 814 w, 795 m, 771 vs, 745 m, 722 m, 700 w, 687 m, 674 m, 620 w, 564



m, 481 w, 422 w, 405 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 1.30 (s, 9 H, H-7_R), 5.35 (s, 2 H, H-1_R), 6.90 (d, ³J_{4_{pz},5_{pz}} = 2.3 Hz, 1 H, H-4_{pz}), 7.13–7.24 (m, 3 H, H-3_R oder H-4_R und H-5); 7.31–7.43 (m, 3 H, H-3_R oder H-4_R und H-5_{pz}), 7.68 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.8 Hz, 1 H, H-4), 7.95 (d, ³J_{3,4} = 8.0 Hz, 1 H, H-3), 8.63 (d, ³J_{6,5} = 5.4 Hz, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 31.3 (C-7_R), 34.6 (C-6_R), 56.1 (C-1_R), 104.9 (C-4_{pz}), 120.1 (C-3), 122.2 (C-5), 125.7 und 127.6 (C-3_R und C-4_R), 130.7 (C-5_{pz}), 133.4 (C-2_R), 136.4 (C-4), 149.4 (C-6), 151.2 (C-5_R), 151.8 (C-3_{pz}), 152.6 (C-2); **MS**: m/z (%) = 291 (50) [M⁺]; **EA** (%) C₁₉H₂₁N₃ (291.4): ber.: C 78.32, H 7.26, N 14.42; gef.: C 78.39, H 7.55, N 14.30.

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine (3by)

Ansatzgröße: 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (**2b**): 0.83 g (5.2 mmol),

NaH: 0.125 g (5.2 mmol),

4-*tert*-Butylbenzylchlorid: 0.95 g (5.2 mmol), THF: 50 mL.

Erhitzungszeit: 20 h

Ausbeute: 72 % (1.14 g)

Bei der Synthese wurde zusätzlich zusammen mit dem Alkylhalogenid eine Spatelspitze Kaliumjodid zugegeben. Der Umsatz wird durch die Zugabe von Kaliumjodid etwas verbessert. Das Produkt wurde aus Hexan umkristallisiert.

farbloser Feststoff; **Smp.**: 98 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3136 w,

3088 w, 3046 m, 3027 w, 3006 w, 2990 w, 2963 s, 2910 m,

2963 m, 2746 m, 1591 s, 1566 m, 1547 m, 1513 m, 1495 s,

1474 m, 1452 w, 1431 vs, 1412 s, 1390 m, 1378 m, 1362 m,

1353 m, 1316 s, 1304 m, 12680m, 1224 w, 1201 m, 1147 m,

1128 m, 1110 m, 1092 m, 1082 w, 1041 m, 1017 m, 993 m, 970

w, 960 m, 934 w, 895 w, 849 w, 821 vs, 813 vs, 786 vs, 741 s,

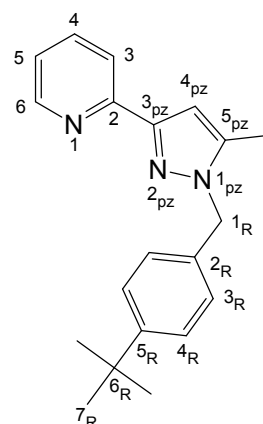
725 m, 707 w, 693 m, 676 w, 656 w, 641 w, 629 w, 615 w, 547

s, 511 m, 423 w, 402 m; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ

= 1.28 (s, 9 H, H-7_R), 2.25 (s, 3 H, H-Methyl), 5.34 (s, 2 H, H-1_R), 6.69 (s, 1 H, H-4_{pz}),

7.08 (d, ³J_{3_R,4_R} = 8.2 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R); 7.12–7.20 (m, 1 H, H-5), 7.32 (d,

³J_{3_R,4_R} = 8.3 Hz, 1 H, H-3_R oder H-4_R), 7.68 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.6 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.7 Hz, 1



H, H-4), 7.93 (d, $^3J_{3,4} = 8.0$ Hz, 1 H, H-3), 8.62 (d, $^3J_{6,5} = 4.2$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.62 MHz, 25 °C): $\delta = 11.4$ (C-Methyl), 31.4 (C-7_R), 34.5 (C-6_R), 53.2 (C-1_R), 104.7 (C-4_{pz}), 120.0 (C-3), 122.1 (C-5), 125.7 und 126.6 (C-3_R und C-4_R), 134.0 (C-2_R), 136.4 (C-4), 140.1 (C-5_{pz}), 149.4 (C-6), 150.7 (C-3_{pz} und C-5_R), 152.9 (C-2); **MS**: m/z (%) = 305 (77) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (305.41): ber.: C 78.65, H 7.59, N 13.76; gef.: C 78.87, H 7.51, N 13.83.

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin (3cy)

Ansatzgröße: 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**2c**): 2.3 g (10.3 mmol),

NaH: 0.26 g (10.4 mmol),

4-*tert*-Butylbenzylchlorid: 1.93 g (10.6 mmol), THF: 100 mL.

Erhitzungszeit: 44 h

Ausbeute: 71 % (2.7 g)

Bei der Synthese wurde zusätzlich zusammen mit dem Alkylhalogenid eine Spatelspitze Kaliumjodid zugegeben. Ohne Zugabe von Kaliumjodid wird nur ein geringfügiger Umsatz beobachtet.

farbloser Feststoff; **Smp.**: 129 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3429$

w, 3139 w, 3068 w, 3024 w, 3005 w, 2952 vs, 2903 m,

2865 m, 1593 s, 1566 m, 1513 m, 1474 vs, 1466 vs, 1440

m, 1430 m, 1408 s, 1390 w, 1377 m, 1369 m, 1377 m,

1369 m, 1360 m, 1323 m, 1313 m, 1270 m, 1247 w, 1210

mk, 1201 m, 1185 w, 1166 w, 1147 w, 1109 w, 1091 w,

1068 w, 1038 w, 1018 w, 1099 w, 992 m, 976 w, 964 w,

941 w, 921 w, 895 w, 848 w, 818 vs, 786 s, 763 vs, 746

m, 720 w, 711 m, 700 s, 675 w, 620 w, 568 w, 547 w, 547

m, 490 w, 449 w, 416 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz, 25

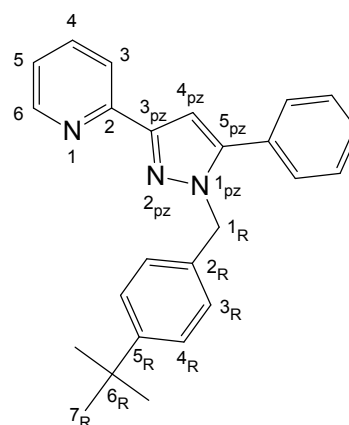
°C): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, H-7_R), 5.40 (s, 2 H, H-1_R), 6.96–7.14 (m, 3 H, H-4_{pz} und H-3_R

oder H-4_R); 7.15–7.25 (m, 1 H, H-5), 7.25–7.35 (m, 2H, H-3_R oder H-4_R), 7.40 (s, 5 H,

H-Phenyl), 7.72 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.5$ Hz, 1 H, H-4), 8.03 (d, $^3J_{3,4} = 7.9$

Hz, 1 H, H-3), 8.65 (d, $^3J_{6,5} = 4.5$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.33 MHz, 25 °C):

$\delta = 31.4$ (C-7_R), 34.6 (C-6_R), 53.3 (C-1_R), 105.2 (C-4_{pz}), 120.3 (C-3), 122.5 (C-5),



125.6 und 126.7 (C-3_R und C-4_R), 128.8 und 129.1 (C-Phenyl), 130.8 (C-5_{pz}), 134.6 (C-2_R), 136.6 (C-4), 145.8 (C-Phenyl), 149.5 (C-6), 150.5 (C-5_R), 151.3 (C-3_{pz}), 152.6 (C-2); **MS**: m/z (%) = 367 (31) [M⁺]; **EA** (%) C₂₅H₂₅N₃ (367.50): ber.: C 81.71, H 6.86, N 11.43; gef.: C 81.28, H 6.98, N 11.33.

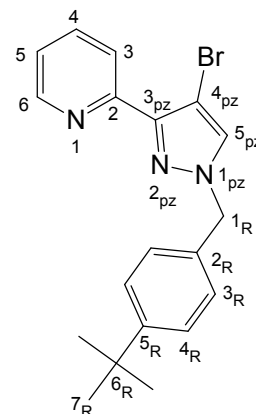
2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin (3gy)

Ansatzgröße: 2-(4-Bromopyrazol-3-yl)pyridin (**2g**): 0.83 g (3.7 mmol),
 NaH: 0.09 g (3.7 mmol),
 4-*tert*-Butylbenzylchlorid: 0.67 g (3.7 mmol), THF: 50 mL.
 Erhitzungszeit: 20 h
 Ausbeute: 66 % (0.9 g)

Bei der Synthese wurde zusätzlich zusammen mit dem Alkylhalogenid eine Spatelspitze Kaliumjodid zugegeben. Der Umsatz wird durch die Zugabe von Kaliumjodid etwas verbessert.

farbloser Feststoff; **Smp.**: 95 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3131 m, 3068 w, 3047 w, 3026 w, 3010 w, 2951 s, 2902 m, 2867 m, 1613 w, 1604 w, 1588 vs, 1567 s, 1514 m, 1496 m, 1465 m, 1449 s, 1429 m, 1407 vs, 1362 m, 1349 m, 1330 vs, 1271 m, 1243 m, 1222 w, 1200 m, 1181 vs, 1146 m, 1121 m, 1110 m, 1088 m, 1048 w, 1011 s, 1000 s, 981 m, 958 m, 926 w, 857 m, 840 m, 820 m, 810 s, 788 s, 768 m, 741 s, 731 m, 694 s, 617 m, 578 m, 551 m, 520 w, 480 w, 440 w, 401 w; **¹H-NMR**

(CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 1.31 (s, 9 H, H-7_R), 5.33 (s, 2 H, H-1_R), 7.18–7.31 (m, 3 H, H-3_R oder H-4_R und H-5); 7.34–7.45 (m, 3 H, H-3_R oder H-4_R und H-5_{pz}), 7.75 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 8.00 (d, ³J_{3,4} = 7.9 Hz, 1 H, H-3), 8.75 (d, ³J_{6,5} = 4.6 Hz, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 31.4 (C-7_R), 34.7 (C-6_R), 56.9 (C-1_R), 92.7 (C-4_{pz}), 122.4 und 122.7 (C-3 und C-5), 126.0 und 128.1 (C-3_R und C-4_R), 131.6 (C-5_{pz}), 132.4 (C-2_R), 136.4 (C-4), 147.7 (C-3_{pz}), 149.6 (C-6), 151.3 (C-5_R) und 151.7 (C-2); **MS**: m/z (%) = 370 (100) [M⁺]; **EA** (%) C₁₉H₂₀BrN₃ (370.28): ber.: C 61.61, H 5.44, N 11.35; gef.: C 62.04, H 5.43, N 11.27.



5.2.3 Synthese der Kupferkomplexe

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem ausgeheizten Schlenkrohr, wurde unter Schutzgasatmosphäre 1 Äqu. Tetrakisacetonitrilkupfer(I)tetrafluoroborat in trockenem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurden zu der nahezu farblosen Lösung 2 Äqu. des Pyrazolylpyridins zugegeben, wobei eine Farbänderung nach tieforange eintrat. Die Lösung wurde unter Schutzgas eine Stunde gerührt und anschließend ohne Rühren einer langsamen Luftzufuhr (Hahnöffnung) ausgesetzt. Die Bildung der Kupfer(II)komplexe über Nacht wurde durch eine Verfärbung der Lösungen nach dunkelgrün angezeigt. Durch entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Verbindungen als grüne Feststoffe erhalten und durch Waschen mit Ether und Ethylacetat gereinigt. Kristalle der Verbindungen konnten aus Acetonitrillösungen der Komplexe durch Eindiffusion von Diethylether erhalten werden.

Kupferkomplex von 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridin (**4a**)

Ansatzgröße: 2-(Pyrazol-3(5)-yl)pyridin: 1.2 g (8.2 mmol), Acetonitril: 50 mL

Tetrakisacetonitrilkupfer(I)tetrafluoroborat: 1.3 g (4.1 mmol).

EA (%) $C_{32}H_{26}N_{12}Cu_2B_2F_8 \cdot 0.5 C_4H_{10}O$ (916.4): ber.: C 44.58, H 3.41, N 18.34; gef.: C 44.97, H 3.52, N 18.40.

Kupferkomplex von 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (**4b**)

Ansatzgröße: 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin: 0.81 g (5.1 mmol), Acetonitril: 50 mL

Tetrakisacetonitrilkupfer(I)tetrafluoroborat: 0.8 g (2.5 mmol).

EA (%) $C_{36}H_{34}N_{12}Cu_2B_2F_8 \cdot 3 H_2O$ (989.5): ber.: C 43.70, H 4.08, N 16.99; gef.: C 43.70, H 3.91, N 16.60.

Kupferkomplex von 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**4c**)

Ansatzgröße: 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin: 1.26 g (5.6 mmol), Acetonitril: 50 mL

Tetrakisacetonitrilokupfer(I)tetrafluoroborat: 0.9 g (2.88 mmol).

EA (%) $C_{56}H_{42}N_{12}Cu_2B_2F_8 \cdot 2 CH_3CN \cdot 1 H_2O$ (1274.84): ber.: C 56.53, H 3.87, N 15.38; gef.: C 56.46, H 3.84, N 15.16.

Kupferkomplex von 3-(Pyridin-2-yl)-1,4,5,6-tetrahydrocyclopentapyrazol (**4e**)

Ansatzgröße: 3-(Pyridin-2-yl)-1,4,5,6-tetrahydrocyclopentapyrazol: 0.18 g (0.95 mmol), Acetonitril: 20 mL

Tetrakisacetonitrilokupfer(I)tetrafluoroborat: 0.1 g (0.32 mmol).

EA (%) $C_{44}H_{42}N_{12}Cu_2B_2F_8$ (1039.60): ber.: C 50.84, H 4.07, N 16.17; gef.: C 50.64, H 3.96, N 15.98.

Kupferkomplex von 2-(4-Bromopyrazol-3-yl)pyridin (**4g**)

Ansatzgröße: 2-(4-Bromopyrazol-3-yl)pyridin: 1.0 g (4.5 mmol), Acetonitril: 50 mL

Tetrakisacetonitrilokupfer(I)tetrafluoroborat: 0.72 g (2.3 mmol).

EA (%) $C_{32}H_{22}Br_4N_{12}Cu_2B_2F_8$ (1194.92): ber.: C 32.10, H 1.86, N 14.07; gef.: C 31.96, H 1.68, N 13.88.

Kupferkomplex von 2-(4-Aminopyrazol-3-yl)pyridin (**4i**)

Ansatzgröße: 2-(4-Aminopyrazol-3-yl)pyridin: 0.11 g (0.70 mmol), Acetonitril: 20 mL

Tetrakisacetonitrilokupfer(I)tetrafluoroborat: 0.09 g (0.28 mmol).

EA (%) $C_{32}H_{30}N_{16}Cu_2B_2F_8 \cdot 3 H_2O$ (993.44): ber.: C 38.69, H 3.65, N 22.56; gef.: C 38.37, H 3.55, N 22.28.

5.2.4 Synthese der Molybdänkomplexe

Allgemeine Synthesevorschrift:

Die Verbindungen wurden analog einer Literaturvorschrift dargestellt^[12]. Dazu wurde zunächst Molybdäntrioxid (1.44 g, 10 mmol) in 53 mL 35-%igem Wasserstoffperoxid suspendiert und 2 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die klare gelbe Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und in einem Maßkolben mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt um eine 0.1 molare Lösung zu erhalten.

Zu 2 Äqu. der 0.1 molaren Molybdäntrioxidlösung wurde 1 Äqu. des Pyrazolylpyridins gelöst in Methanol gegeben. Die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung eines gelben Niederschlags war zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan extrahiert, wobei sich der Niederschlag auflöste. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden mit Wasser gewaschen um Spuren von Wasserstoffperoxid zu entfernen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Molybdänkomplexe als gelbe Feststoffe erhalten. Die Verbindungen wurden mit Diethylether gewaschen und im Anschluss getrocknet.

Auf Grund der in Lösungen vorliegenden zwei Isomere sind die ¹³C-NMR-Spektren der Molybdänkomplexe sehr komplex. Deshalb wurden die Signale aufgelistet und nur einige davon zugeordnet.

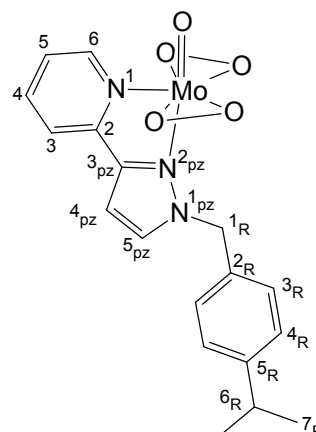
{2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (**5ax**)

Ansatzgröße: 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin (**3ax**): 0.7 g (2.5 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 50 mL (5 mmol).

Ausbeute: 66 % (0.75 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 142 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3119 \text{ m}, 3057 \text{ w}, 2959 \text{ s}, 2927 \text{ w}, 2869 \text{ w}, 1613 \text{ s}, 1568 \text{ w}, 1514 \text{ m}, 1462 \text{ m}, 1441 \text{ s}, 1379 \text{ m}, 1362 \text{ m}, 1341 \text{ m}, 1267 \text{ w}, 1231 \text{ m}, 1206 \text{ w}, 1161 \text{ w}, 1141 \text{ w}, 1098 \text{ m}, 1078 \text{ w}, 1056 \text{ w}, 1021 \text{ w}, 952 \text{ s}, 904 \text{ s}, 865 \text{ vs}, 813 \text{ s}, 769 \text{ vs}, 724 \text{ m}, 689 \text{ m}, 664 \text{ s}, 641 \text{ m}, 585 \text{ s}, 537 \text{ m}$; **¹H-NMR** (CDCl₃,



400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: δ = 1.20–1.26 (m, 6 H, H-7_R), 2.85–2.96 (m, 1 H, H-6_R), 5.28 (s, 2 H, H-1_R), 6.64 (d, $^3J_{4_{pz},3_{pz}} = 2.4$ Hz, 1 H, H-4_{pz}), 7.06 (d, $^3J_{3_{pz},4_{pz}} = 2.4$ Hz, 1 H, H-5_{pz}), 7.20–7.28 (m, 4 H, H-3_R und H-4_R), 7.60–7.70 (m, 1 H, H-5), 7.93 (d, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, 1 H, H-3), 8.23 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 8.2$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4), 9.33 (d, $^3J_{6,5} = 5.8$ Hz, 1 H, H-6); Isomer B: δ = 1.20–1.26 (m, 6 H, H-7_R), 2.85–2.96 (m, 1 H, H-6_R), 5.87 (s, 2 H, H-1_R), 6.96 (d, $^3J_{4_{pz},3_{pz}} = 2.7$ Hz, 1 H, H-4_{pz}), 7.20–7.28 (m, 1 H, H-5), 7.30 (d, $^3J_{3_R,4_R} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.41 (d, $^3J_{3_R,4_R} = 7.8$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.60–7.70 (m, 1 H, H-3), 7.75–7.83 (m, 2 H, H-4 und H-5_{pz}), 8.29 (d, $^3J_{6,5} = 5.1$ Hz, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150.90 MHz, 25 °C): δ = 24.0 (C-7_R), 34.0 (C-6_R), 55.8 (C-1_R), 104.5 (C-4_{pz}, Isomer A), 105.2 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.2, 120.6, 121.2, 121.8, 122.6 (C-3, Isomer A), 125.1 (C-5, Isomer A), 125.4 (C-5, Isomer B); 127.3, 127.8, 129.4, 129.5, 131.1, 132.2, 137.6 (C-4, Isomer B), 142.8 (C-4, Isomer A), 144.8, 147.6, 149.9, 151.4, 154.9 (C-6, Isomer A); **EA** (%) C₁₈H₁₉MoN₃O₅ (453.31): ber.: C 47.69, H 4.22, N 9.27; gef.: C 47.38, H 4.29, N 8.98.

{2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän (VI) (5bx)

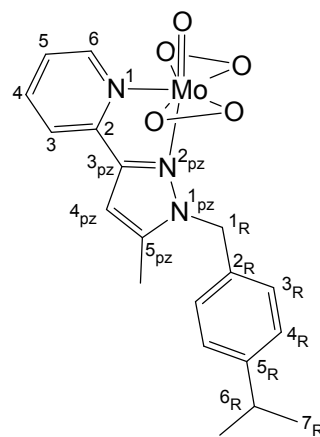
Ansatzgröße:

2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin (**3bx**): 1.36 g (4.7 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 94 mL (9.4 mmol).

Ausbeute: 69 % (1.44 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 151 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3128 w, 3090 w, 3021 w, 2926 w, 1612 s, 1568 w, 1555 w, 1517 m, 1474 m, 1444 s, 1424 s, 1384 m, 1370 m, 1338 m, 1292 w, 1252 w, 1222 w, 1200 w, 1159 w, 1124 w, 1093 w, 1056 w, 1020 w, 986 w, 947 vs, 905 m, 877 s, 865 vs, 816 s, 784 vs, 750, 691 m, 669 m, 659 m, 643 w, 585 m, 536 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: δ = 1.18–1.23 (m, 6 H, H-7_R), 2.03 (s, 3 H, Methyl), 2.80–2.95 (m, 1 H, H-6_R), 5.30 (s, 2 H, H-1_R), 6.47 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.04 (d, $^3J_{3_R,4_R} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.15 (d, $^3J_{3_R,4_R} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R und H-4_R), 7.63–7.69 (m, 1 H, H-



5), 7.88 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 8.23 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4), 9.35 (d, $^3J_{6,5} = 5.5$ Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.18$ – 1.23 (m, 6 H, H-7_R), 2.49 (s, 3 H, Methyl), 2.80– 2.95 (m, 1 H, H-6_R), 5.94 (s, 2 H, H-1_R), 6.83 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.20– 7.35 (m, 5 H, H-5 und H-3_R und H-4_R), 7.62 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.81 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, 1 H, H-4), 8.32 (d, $^3J_{6,5} = 5.1$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 11.7$ (C-Methyl Isomer A), 12.7 (C-Methyl Isomer B), 24.0 (C-7_R), 33.9 (C-6_R), 52.6, 53.7, 104.6 (C-4_{pz}, Isomer A), 106.0 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.6 (C-3, Isomer B), 122.6 (C-3, Isomer A), 125.0 (C-5, Isomer A), 125.1 (C-5, Isomer B), 126.9, 127.4, 127.44, 127.8, 131.3, 132.0, 139.2 (C-4, Isomer B), 142.9 (C-4, Isomer A), 143.1, 143.9 (C-5_{pz}, Isomer A), 145.2 (C-5_{pz}, Isomer B), 147.3, 148.5, 148.9, 149.4, 151.4 (C-2, Isomer B), 151.6 (C-2, Isomer A), 154.7 (C-6, Isomer A); **EA** (%) C₁₉H₂₁MoN₃O₅ (467.33): ber.: C 48.83, H 4.53, N 8.99; gef.: C 48.82, H 4.74, N 8.50.

{2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (5cx)

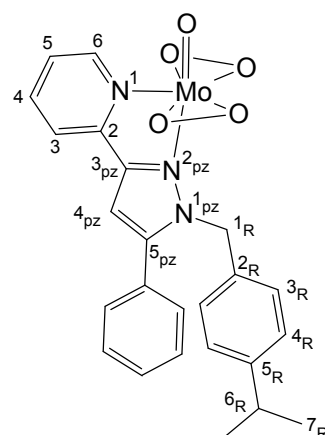
Ansatzgröße:

2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin (**3cx**): 1.1 g (3.1 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 62 mL (6.2 mmol).

Ausbeute: 60 % (0.98 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 159 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3138$ w, 3057 w, 3028 w, 2960 m, 2925 w, 2868 w, 1612 s, 1566 w, 1516 m, 1484 m, 1463 vs, 1444 s, 1425 m, 1380 m, 1335 m, 1301 w, 1280 w, 1249 w, 1212 w, 1196 w, 1178 w, 1165 w, 1124 w, 1091 w, 1055 w, 1029 w, 1016 m, 976 w, 950 vs, 906+ w, 876 s, 863 vs, 840 m, 824 m, 790 s, 778 s, 758 m, 696 m, 679 m, 664 m, 646 w, 587 m, 538 m, 494 w, 445 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: $\delta = 1.09$ – 1.20 (m, 6 H, H-7_R), 2.72– 2.89 (m,



1 H, H-6_R), 5.33 (s, 2 H, H-1_R), 6.65– 6.76 (m, 3 H, H-4_{pz} und H-3_R oder H-4_R), 6.92– 7.04 (m, 5 H, H-3_R oder H-4_R, Phenyl), 7.21– 7.32 (m, Phenyl), 7.62– 7.72 (m, 1 H, H-5), 7.97 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 8.20– 8.31 (m, 1H, H-4), 9.30 (d, $^3J_{6,5} = 5.3$ Hz, 1

H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.09\text{--}1.20$ (m, 6 H, H-7_R), 2.72–2.89 (m, 1 H, H-6_R), 5.95 (s, 2 H, H-1_R), 7.06 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.11 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.21–7.32 (m, 1 H, H-5), 7.34–7.44 (m, Phenyl und H-3_R oder H-4_R), 7.49–7.61 (m, Phenyl), 7.62–7.72 (m, 1 H, H-3), 7.80 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 8.3$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz 1 H, H-4), 8.20–8.31 (m, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 18.6, 23.95, 24.02, 24.08, 33.8, 53.2, 53.5, 54.2, 58.6, 105.3$ (C-4_{pz}, Isomer A), 106.3 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.7 (C-3, Isomer B), 122.8 (C-3, Isomer A), 125.2 (C-5, Isomer A), 125.4 (C-5, Isomer B), 126.5, 126.8, 127.0, 127.2, 127.3, 127.7, 127.9, 128.3, 128.77, 128.84, 128.9, 129.1, 129.2, 129.3, 129.5, 129.9, 131.0, 132.8, 139.2 (C-4, Isomer B), 142.9 (C-4, Isomer A), 144.4 (C-5_{pz}, Isomer A), 145.1 (C-5_{pz}, Isomer B), 147.3, 147.5, 148.5, 149.2, 151.4, 152.3, 152.6, 155.0 (C-6, Isomer A) – der zum Teil dreifache Signalsatz deutet auf das Vorhandensein von freiem Ligand in der Probe; **EA** (%) C₂₄H₂₃MoN₃O₅ (529.40): ber.: C 54.45, H 4.38, N 7.94; gef.: C 54.25, H 4.38, N 7.89.

{2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (5gx)

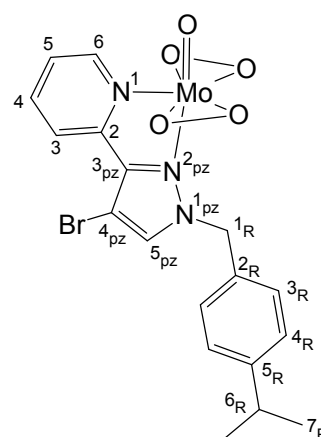
Ansatzgröße:

2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin (**3gx**): 2.4 g (6.8 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 136 mL (13.6 mmol).

Ausbeute: 57 % (2.1 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 160 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3140$ w, 3095 w, 3008 w, 2956 m, 2925 w, 2868 w, 1610 s, 1568 w, 1463 m, 1434 vs, 1381 m, 1362 m, 1350 m, 1333 m, 1266 w, 1250 w, 1196 m, 1160 w, 1135 w, 1104 w, 1058 m, 1031 w, 1021 w, 990 m, 957 vs, 931 s, 908 m, 897 m 877 vs, 863 vs, 822 m, 807 m, 788 s, 770 m, 752 m, 733 m, 689 s, 66 s, 644 w, 622 m, 585 s, 537 m, 468 w, 430 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: $\delta = 1.19\text{--}1.30$ (m, 6 H, H-7_R), 2.85 – 2.98 (m, 1 H, H-6_R), 5.32 (s, 2 H, H-1_R), 7.12 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.20–7.29 (m, 4 H, H-3_R und H-4_R), 7.73 – 7.80 (m, 1 H, H-5), 8.32 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, 1 H, H-4), 8.76 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1 H, H-3) 9.45 (d, $^3J_{6,5} = 5.8$ Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.19\text{--}1.30$ (m,



6 H, H-7_R), 2.85 – 2.98 (m, 1 H, H-6_R), 5.92 (s, 2 H, H-1_R), 7.31–7.38 (m, 2 H, H-5 und H-3_R oder H-4_R), 7.40–7.46 (m, 1 H, H-3_R oder H-4_R), 7.84–7.94 (m, 1 H, H-4), 8.34–8.39 (m, 1 H, H-3), 8.45 (d, $^3J_{6,5} = 8.0$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 24.0$ (C-7_R), 24.1, 34.0 (C-6_R), 56.5 (C-1_R), 57.0, 92.7 (C-4_{pz}, Isomer B), 93.3 (C-4_{pz}, Isomer A), 121.6 (C-3, Isomer B), 122.5 (C-5, Isomer B), 122.9, 123.4 (C-3, Isomer A), 125.7 (C-5, Isomer A), 127.2, 127.5, 128.0, 128.5, 129.5, 129.7, 130.3, 131.6, 132.7, 133.4, 136.7, 138.9, 139.2, 141.1, 142.9, 144.3, 147.8, 148.7, 149.5, 149.7, 150.3, 155.4 (C-6, Isomer A); **EA** (%) C₁₈H₁₈BrMoN₃O₅ (532.20): ber.: C 40.62, H 3.41, N 7.90; gef.: C 40.30, H 3.25, N 7.81.

{2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (**5ay**)

Ansatzgröße:

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin (**3ay**): 1.1 g (3.8 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 76 mL (7.6 mmol).

Ausbeute: 50 % (0.9 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 148 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu =$

3122 w, 3062 w, 2961 m, 2904 w, 2868 w, 1613 m, 1568 w,

1505 w, 1464 w, 1441 s, 1417 w, 1363 w, 1268 w, 1231 w,

1210 w, 1162 w, 1140 w, 1098 w, 1052 w, 1023 w, 947 s,

906 w, 865 vs, 769 s, 721 w, 694 w, 677 w, 663 w, 643 w,

619 w, 586 m, 562 w, 539 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz,

25 °C): Isomer A: $\delta = 1.30$ (s, 9 H, H-7_R), 5.27 (s, 2 H, H-

1_R), 6.64 (d, $^3J_{4_{pz},3_{pz}} = 2.4$ Hz, 1 H, H-4_{pz}), 7.06 (d, $^3J_{3_{pz},4_{pz}} =$

2.7 Hz, 1 H, H-5_{pz}), 7.21 – 7.28 (m, 2 H, H-3_R oder H-4_R),

7.38 (d, $^3J_{3_R,4_R} = 8.5$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.62–7.70 (m, 1 H, H-5), 7.93 (d, $^3J_{3,4}$

$= 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 8.23 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4), 9.32 (d,

$^3J_{6,5} = 5.8$ Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.31$ (s, 9 H, H-7_R), 5.87 (s, 2 H, H-1_R), 6.95

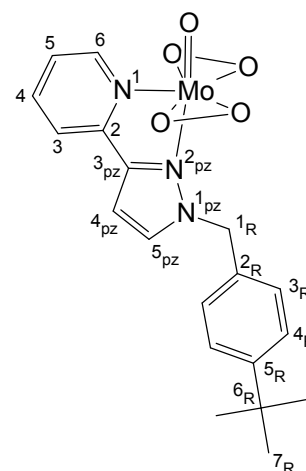
(d, $^3J_{4_{pz},3_{pz}} = 2.7$ Hz, 1 H, H-4_{pz}), 7.21–7.28 (m, 2 H, H-5), 7.40–7.49 (m, 4 H, H-3_R

und H-4_R), 7.62–7.70 (m, 1 H, H-3), 7.75–7.82 (m, 2 H, H-4 und H-5_{pz}), 8.26–8.30 (m,

1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 14.2$ (Hexan), 22.8 (Hexan),

31.4 (C-7_R), 31.7 (Hexan), 34.67 (C-6_R), 55.5, 55.9, 56.2, 56.3, 104.7 (C-4_{pz}, Isomer

A), 105.5 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.8 (C-3, Isomer B), 122.8 (C-3, Isomer A), 125.2,



125.9, 126.2, 126.6, 127.6, 127.8, 129.0, 129.1, 130.3, 130.9, 132.3, 137.9, 139.3, 143.0, 144.8, 145.0, 147.3, 151.2, 152.1, 152.6, 152.7, 154.7 (C-6, Isomer A); **EA** (%) C₁₉H₂₁MoN₃O₅ (467.31): ber.: C 48.83, H 4.53, N 8.99; gef.: C 48.90, H 4.42, N 8.95.

{2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (**5by**)

Ansatzgröße:

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin (**3by**): 0.76 g (2.5 mmol)

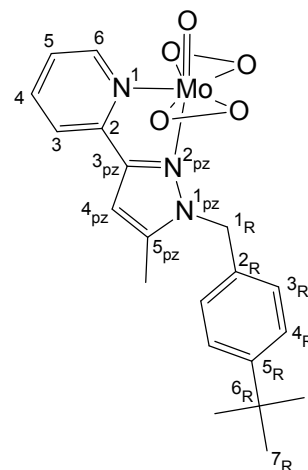
0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 50 mL (5 mmol).

Ausbeute: 88 % (1.06 g)

gelber Feststoff; **Smp.:** Zers. ab 244 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu =$

3131 w, 3091 w, 2962 s, 2905 w, 2867 w, 1612 s, 1567 w, 1552 w, 1517 m, 1474 m, 1461 w, 1439 s, 1418 m, 1378 w, 1389 w, 1364 w, 1342 w, 1288 w, 1268 w, 1253 w, 1223 w, 1203 m, 1162 w, 1126 w, 1108 w, 1090 w, 1062 w, 1028 w, 985 w, 953 vs, 905 w, 877 s, 866 vs, 819 w, 786 s, 752 m, 705 w, 691 w, 668 m, 644 w, 587 m, 540 w; **¹H-NMR**

(CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: $\delta = 1.22\text{--}1.32$ (m, 9 H, H-7_R), 2.02 (s, 3 H, Methyl), 5.28 (s, 2 H, H-1_R), 6.47 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.06 (d, ³J_{3_R,4_R} = 8.2 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.28–7.35 (m, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.59–7.68 (m, 1 H, H-5), 7.88 (d, ³J_{3,4} = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 8.22 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 9.32 (d, ³J_{6,5} = 5.4 Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.22\text{--}1.32$ (m, 9 H, H-7_R), 2.47 (s, 3 H, Methyl), 5.92 (s, 2 H, H-1_R), 6.83 (s, 1 H, H-4_{pz}), 7.22–7.28 (m, 1 H, H-5), 7.28–7.35 (m, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.39 (d, ³J_{3_R,4_R} = 8.2 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.59–7.68 (m, 1 H, H-3), 7.80 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1 H, H-4), 8.30 (d, ³J_{6,5} = 5.4 Hz, 1 H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 11.8$ (C-Methyl Isomer A), 12.7 (C-Methyl Isomer B), 31.37 und 31.42 (C-7_R), 34.7 (C-6_R) 52.6 und 53.7 (C-1_R), 104.6 (C-4_{pz}, Isomer A), 105.9 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.5 (C-3, Isomer B), 122.5 (C-3, Isomer A), 125.0, 125.2, 125.8, 126.4, 126.6, 127.2, 127.5, 130.9, 131.6, 139.2, 142.8, 143.2, 143.9 (C-5_{pz}, Isomer A), 145.2 (C-5_{pz}, Isomer B), 147.5, 148.4, 151.2, 151.6, 151.8, 154.9 (C-6, Isomer A); **EA**}}



(%) C₂₀H₂₃MoN₃O₅ (481.36): ber.: C 49.90, H 4.82, N 8.73; gef.: C 49.88, H 4.89, N 8.68.

{2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (5cy)

Ansatzgröße:

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin (**3cy**): 1.3 g (3.5 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 70.8 mL (7.08 mmol).

Ausbeute: 76 % (1.45 g)

gelber Feststoff; **Smp.:** Zers. ab 145 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu =$

3136 w, 3056 w, 3029 w, 2963 m, 2903 w, 2866 w, 1612 s, 1566 w, 1515 w, 1463 vs, 1444 s, 1416 m, 1375 w, 1338 w, 1311 w, 1298 w, 1281 w, 1267 w, 1248 w, 1199 w, 1178 w, 1165 w, 1125 w, 1108 w, 1092 w, 1075 w, 1063 w, 1016 m, 976 w, 949 vs, 918 w, 876 m, 862 s, 832 w, 818 w, 789 s, 778 s, 760 m, 735 w, 697 m, 679 w, 665 m, 646 w, 587 w, 559 w, 540 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): Isomer

A: $\delta = 1.22$ (s, 9 H, H-7_R), 5.34 (s, 2 H, H-1_R), 6.69 (s, 1 H,

H-4_{pz}), 6.74 (d, ³J_{3_R,4_R} = 8.2 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 6.69–7.08 (m, Phenyl), 7.13 (d,}

³J_{3_R,4_R} = 8.2 Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.24–7.32 (m, Phenyl), 7.63–7.71 (m, 1 H, H-5),}

7.96 (d, ³J_{3,4} = 7.8 Hz, 1 H, H-3), 8.26 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1 H, H-

4), 9.33 (d, ³J_{6,5} = 5.1 Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.24$ (s, 9 H, H-7_R), 5.96 (s, 2 H,

H-1_R), 6.96–7.08 (m, 1 H, H-4_{pz}), 7.24–7.32 (m, H-5 und H-3_R oder H-4_R), 7.35–7.45

(m, Phenyl und H-3_R oder H-4_R), 7.50–7.61 (m, Phenyl), 7.63–7.71 (m, 1 H, H-3),

7.82 (td, ³J_{4,5} = ³J_{4,3} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1 H, H-4), 8.31 (d, ³J_{6,5} = 5.1 Hz, 1 H, H-

6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 150 90 MHz, 25 °C): $\delta = 31.36, 31.38, 31.44, 34.56, 34.62,$

34.68, 53.1, 53.4, 54.1, 105.3 (C-4_{pz}, Isomer A), 106.3 (C-4_{pz}, Isomer B), 120.7 (C-3,

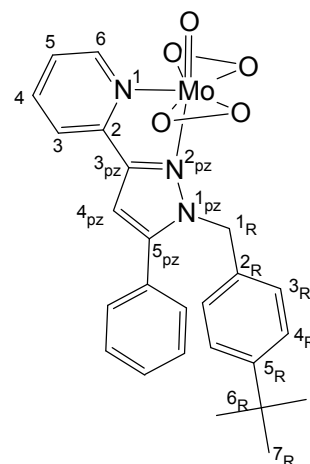
Isomer B), 122.8 (C-3, Isomer A), 125.2 (C-5, Isomer A), 125.3, 125.4 (C-5, Isomer

B), 125.7, 126.0, 126.7, 127.1, 127.5, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.4, 129.5, 129.9,

131.0, 131.9, 132.4, 139.2, 142.9, 144.4 (C-5_{pz}, Isomer A), 145.1 (C-5_{pz}, Isomer B),

146.1, 147.4, 147.6, 150.6, 150.8, 151.4, 151.5, 152.3, 152.6, 155.0 (C-6, Isomer A) -

der zum Teil dreifache Signalsatz deutet auf das Vorhandensein von freiem Ligand in



der Probe; **EA** (%) $C_{25}H_{25}MoN_3O_5$ (543.43): ber.: C 55.26, H 4.64, N 7.73; gef.: C 55.24, H 4.68, N 7.71.

{2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) (5gy)

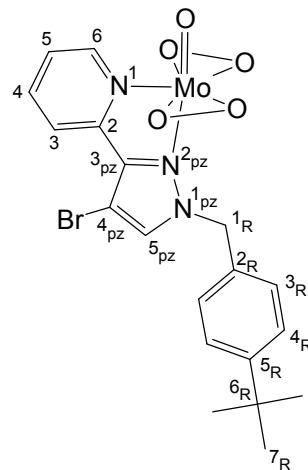
Ansatzgröße:

2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin (**3gy**): 0.6 g (1.6 mmol)

0.1 molare Molybdäntrioxidlösung: 32 mL (3.2 mmol).

Ausbeute: 61 % (0.54 g)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 227 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3139$ w, 3095 w, 3058 w, 3003 m, 2962 m, 2902 w, 2866 w, 1609 s, 1568 w, 1517 m, 1463 w, 1434 vs, 1363 m, 1349 m, 1332 m, 1269 w, 1251 w, 1198 m, 1159 w, 1133 w, 1106 w, 1055 w, 1024 w, 990 m, 957 vs, 930 s, 896 m, 876 s, 864 vs, 809 m, 789 s, 770 m, 752 m, 728 m, 691 m, 666 m, 643 w, 622 w, 585 w, 537 w, 430 w; **1H -NMR** ($CDCl_3$, 400.13 MHz, 25 °C): Isomer A: $\delta = 1.33$ (s, 9 H, H-7_R), 5.33 (s, 2 H, H-1_R), 7.16 (s, 1 H, H-5_{pz}), 7.27 (d, $^3J_{3R,4R} = 8.6$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.42 (d, $^3J_{3R,4R} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.75–7.81 (m, 1 H, H-5), 8.34 (td, $^3J_{4,5} = ^3J_{4,3} = 7.8$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, H-4), 8.77 (d, $^3J_{3,4} = 8.0$ Hz, 1 H, H-3) 9.45 (d, $^3J_{6,5} = 5.4$ Hz, 1 H, H-6); Isomer B: $\delta = 1.35$ (s, 9 H, H-7_R), 5.93 (s, 2 H, H-1_R), 7.32–7.38 (m, 1 H, H-5), 7.45–7.54 (m, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.41 (d, $^3J_{3R,4R} = 8.2$ Hz, 2 H, H-3_R oder H-4_R), 7.85 (s, 1H, H-5_{pz}), 7.87–7.94 (m, 1 H, H-4), 8.47 (d, $^3J_{6,5} = 8.0$ Hz, 1 H, H-6); **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 24.01$ und 24.07 (C-7_R), 29.9, 34.0 (C-6_R), 56.5 (C-1_R), 93.3 (C-4_{pz}, Isomer A), 123.4 (C-3, Isomer A), 125.6 (C-5, Isomer A), 127.2, 127.5, 128.5, 129.7, 130.3, 133.4 (C-5_{pz}, Isomer A), 141.1 (C-3_{pz}, Isomer A), 142.9 (C-4, Isomer A), 150.4, Isomer A), 155.4 (C-6, Isomer A); **EA** (%) $C_{19}H_{20}BrMoN_3O_5$ (546.21): ber.: C 41.78, H 3.69, N 7.69; gef.: C 41.34, H 3.49, N 7.49.



**{[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]essigsäuremethylester}oxodiperoxomolybdän(VI)
(5av)**

EA (%) C₁₁H₁₁N₃O₇Mo(393.16): ber.: C 33.60, H 2.82, N 10.69; gef.: C 33.8, H 2.78, N 10.57.

5.2.5 Synthese der Platinkomplexe

Allgemeine Synthesevorschrift

Zu einer Lösung von 1 Äqu. Dibenzonitrildichloroplatin(II) in THF wurde eine Lösung von 1.2 Äqu. des Pyrazolylpyridins (**3aw-3cw**, **3fw-3gw**) in THF geben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe ölige Rückstand wurde dreimal mit Diethylether aufgekocht und gewaschen, wodurch die gesuchten Verbindungen als gelbe Feststoffe erhalten wurden.

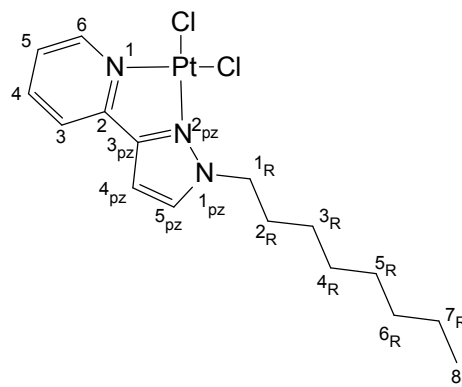
[2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (**6aw**)

Ansatzgröße: 2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin (**3aw**): 75 mg (0.29 mmol),

Dibenzonitrildichloroplatin(II): 99 mg (0.21 mmol), THF: 30 mL.

Ausbeute: 66 % (73 mg)

gelber Feststoff; Smp.: Zers. ab 121 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3481 \text{ w}$, 3125 m , 3101 w , 3041 w , 2949 s , 2923 vs , 2852 s , 1615 m , 1564 w , 1541 w , 1500 w , 1449 vs , 1421 w , 1373 m , 1337 w , 1283 w , 1235 m , 1162 w , 1150 w , 1123 w , 1100 w , 1091 m , 1057 w , 1035 w , 956 w , 904 w , 890 w , 778 s , 744 w , 729 w , 684 w , 625 w , 467 w , 440 w , 418 w , 404 w ; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400.13



MHz, 25 °C): $\delta = 0.77\text{--}0.91$ (m, 3H, H-8_R), $1.12\text{--}1.40$ (m, 10 H, H-3_R-7_R), $1.87\text{--}2.04$ (m, 2H, H-2_R), 4.85 (t, $^3J_{1\text{R},2\text{R}} = 7.1$ Hz, 2H, H-1_R), 6.85 (s, 1H, H-4_{pz}), $7.32\text{--}7.43$ (m, 1H, H-5), 7.63 (s, 1H, H-5_{pz}), $7.70\text{--}7.81$ (m, 1H, H-3), $7.98\text{--}8.11$ (m, 1H, H-4), 9.57 (d, $^3J_{6,5} = 5.6$ Hz, 1H, H-6); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.62 MHz, 25 °C): $\delta = 14.1$ (C-8_R), 22.7 (C-2_R-7_R), 26.5 (C-2_R-7_R), 29.2 (C-2_R-7_R), 31.1 (C-2_R-7_R), 31.8 (C-2_R-7_R), 53.7 (C-1_R), 105.1 (C-4_{pz}), 121.7 (C-3), 124.7 (C-5), 135.2 (C-4), 139.7 (C-5_{pz}), 149.2 (C-6), 152.3 (C-2 oder C-3_{pz}), 153.3 (C-2 oder C-3_{pz}); **$^{195}\text{Pt-NMR}$** (CDCl_3 , 129.01, 25 °C): $\delta = -2227$; **EA** (%) C₁₆H₂₃N₃Cl₂Pt (523.36): ber.: C 36.72, H 4.43, N 8.03; gef.: C 37.13, H 4.37, N 7.86.

[2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (6bw)

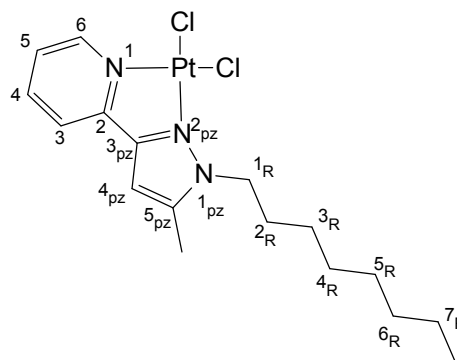
Ansatzgröße: 2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin (**3bw**): 70.5 mg (0.26 mmol),

Dibenzonitrildichloroplatin(II): 99.3 mg (0.21 mmol), THF 30 mL.

Ausbeute: 43 % (48.3 mg)

gelber Feststoff; Smp.: Zers. ab 136 °C; IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3439 \text{ w}, 3119 \text{ w}, 3093 \text{ w}, 3033 \text{ w}, 2954 \text{ s}, 2924 \text{ vs}, 2852 \text{ s}, 1615 \text{ m}, 1556 \text{ w}, 1524 \text{ m}, 1459 \text{ s}, 1393 \text{ m}, 1372 \text{ w}, 1335 \text{ w}, 1292 \text{ w}, 1260 \text{ w}, 1224 \text{ w}, 1159 \text{ w}, 1114 \text{ m}, 1060 \text{ m}, 1038 \text{ w}, 982 \text{ w}, 886 \text{ w}, 830 \text{ w}, 777 \text{ s}, 744 \text{ w}, 723 \text{ w}, 680 \text{ w}, 632 \text{ w}, 512 \text{ w}, 478 \text{ w}, 467 \text{ w}, 412 \text{ w}$; **$^1\text{H-NMR}$**

(CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 0.77\text{--}0.92$ (m, 3H, H-8_R), 1.15–1.46 (m, 10 H, H-3_R–7_R), 1.78–1.91 (m, 2H, H-2_R), 2.41 (s, 3H, H-Methyl am Pyrazol), 4.74 (t, $^3J_{1\text{R},2\text{R}} = 7.7$ Hz, 2H, H-1_R), 6.65 (s, 1H, H-4_{pz}), 7.28–7.37 (m, 1H, H-5), 7.68 (d, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz, 1H, H-3), 7.93–8.05 (m, 1H, H-4), 9.53 (d, $^3J_{6,5} = 5.7$ Hz, 1H, H-6); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.62 MHz, 25 °C): $\delta = 12.5$ (C_{5pz}-CH₃), 14.1 (C-8_R), 22.7 (C-2_R-7_R), 26.5 (C-2_R-7_R), 29.2 (C-2_R-7_R), 29.3 (C-2_R-7_R), 30.6 (C-2_R-7_R), 31.9 (C-2_R-7_R), 49.7 (C-1_R), 105.1 (C-4_{pz}), 121.4 (C-3), 124.4 (C-5), 139.4 (C-4), 144.1 (C-5_{pz}), 149.1 (C-6), 152.0 (C-2 oder C-3_{pz}), 152.7 (C-2 oder C-3_{pz}); **$^{195}\text{Pt-NMR}$** (CDCl_3 , 129.01, 25 °C): $\delta = -2211$; **EA** (%) C₁₇H₂₅N₃Cl₂Pt (537.39): ber.: C 37.99, H 4.69, N 7.82; gef.: C 37.97, H 4.59, N 7.62.

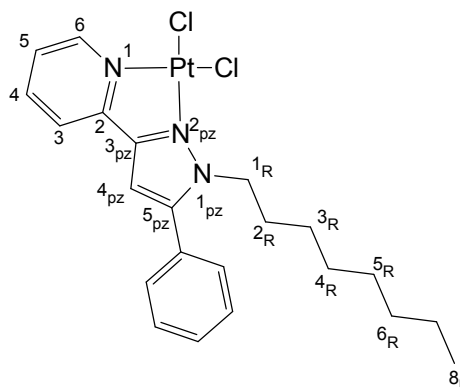
**[2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (6cw)**

Ansatzgröße: 2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin (**3cw**): 212 mg (0.64 mmol)

Dibenzonitrildichloroplatin(II): 249 mg (0.53 mmol), THF: 60 mL.

Ausbeute: 75 % (239 mg)

gelber Feststoff; Smp.: Zers. ab 167 °C; IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3438 \text{ w}, 3133 \text{ w}, 3095 \text{ w}, 3060 \text{ w}, 3036 \text{ w}, 2957 \text{ m}, 2924 \text{ s}, 2853 \text{ s}, 1617 \text{ m}, 1557 \text{ w}, 1529 \text{ w}, 1480 \text{ m}, 1460 \text{ vs}, 1445 \text{ s}, 1389 \text{ m}, 1335 \text{ w}, 1293 \text{ w}, 1280 \text{ w}, 1256 \text{ w}, 1230 \text{ w}, 1196$



w, 1179 w, 1155 w, 1141 w, 113 w, 1074 w, 1059 w, 1017 w, 973 w, 919 w, 894 w, 819 m, 776 s, 698 s, 5901 w, 526 w, 436 w, 413 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): δ = 0.75–0.89 (m, 3H, H-8_R), 1.00–1.32 (m, 10 H, H-3_R–7_R), 1.77–1.92 (m, 2H, H-2_R), 4.86 (t, ³J_{1_R,2_R} = 7.5 Hz, 2H, H-1_R), 6.80 (s, 1H, H-4_{pz}), 7.36–7.49 (m, 3H, H-Phenyl und H-5), 7.50–7.60 (m, 3H, H-Phenyl), 7.75 (d, ³J_{3,4} = 7.5 Hz, 1H, H-3), 8.00–8.10 (m, 1H, H-4), 9.67 (d, ³J_{6,5} = 5.7 Hz, 1H, H-6); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 14.1 (C-8_R), 22.7 (C-2_R–7_R), 26.2 (C-2_R–7_R), 28.9 (C-2_R–7_R), 29.1 (C-2_R–7_R), 31.1 (C-2_R–7_R), 31.8 (C-2_R–7_R), 50.4 (C-1_R), 105.3 (C-4_{pz}), 121.7 (C-3), 124.7 (C-5), 128.5 (C-Phenyl), 129.4 (C-Phenyl), 130.5 (C-Phenyl), 139.6 (C-4), 149.0 (C-5_{pz}), 149.4 (C-6), 152.5 (C-2 oder C-3_{pz}), 153.0 (C-2 oder C-3_{pz}); **¹⁹⁵Pt-NMR** (CDCl₃, 129.01, 25 °C): δ = - 2215; **EA** (%) C₂₂H₂₇N₃Cl₂Pt (599.46): ber.: C 44.08, H 4.54, N 7.01; gef.: C 43.89, H 4.55, N 7.01.

[2-(1-Octyl-5-trifluormethylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (6fw)

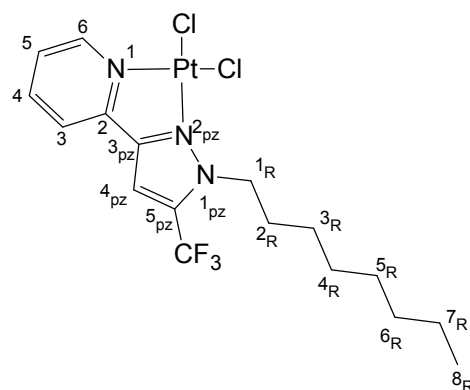
Ansatzgröße:

2-(1-Octyl-5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine (**3fw**): 195 mg (0.6 mmol)

Dibenzonitrildichloroplatin(II): 250 mg (0.53 mmol), THF: 60 mL.

Ausbeute: 64 % (200 mg)

gelber Feststoff; Smp.: Zers. ab 243 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3438 w, 3135 w, 3106 m, 3033 w, 2958 m, 2923 m, 2857 m, 1622 w, 1564 w, 1532 w, 1453 m, 1395 w, 1296 w, 1275 s, 1214 m, 1172 vs, 1134 vs, 1098 w, 1063 m, 842 w, 773 m, 731 w, 680 w, 659 w, 606 w, 559 w, 435 w, 405 w; **¹H-NMR** (d⁶-Aceton, 40013 MHz, 25 °C): δ = 0.81–0.94 (m, 3H, H-8_R), 1.22–1.50 (m, 10 H, H-3_R–7_R),



1.98–2.11 (fällt mit dem Acetonsignal zusammen, m, 2H, H-2_R), 5.06 (t, ³J_{1_R,2_R} = 8.1 Hz, 2H, H-1_R), 7.70–7.79 (m, 1H, H-5), 7.87 (s, 1H, H-5_{pz}), 8.24–8.32 (m, 1H, H-3), 8.32–8.41 (m, 1H, H-4), 9.61 (d, ³J_{6,5} = 5.9 Hz, 1H, H-6); **¹³C-NMR** (d⁶-Aceton, 100.62 MHz, 25 °C): δ = 14.3 (C-8_R), 23.3 (C-2_R–7_R), 26.8 (C-2_R–7_R), 29.8 (C-2_R–7_R), 31.9 (C-2_R–7_R), 32.5 (C-2_R–7_R), 52.7 (C-1_R), 107.9 (C-4_{pz}), 123.6 (C-3), 126.8 (C-5), 141.4 C-4), 149.8 (C-6), 152.2 (C-2 oder C-3_{pz}), 154.6 (C-2 oder C-3_{pz}), C-5_{pz} und C-CF₃ nicht

beobachtet; $^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl_3 , 129.01, 25 °C): $\delta = -2239$; **EA** (%) $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{F}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ (591.37): ber.: C 34.52, H 3.75, N 7.11; gef.: C 34.25, H 3.55, N 7.15.

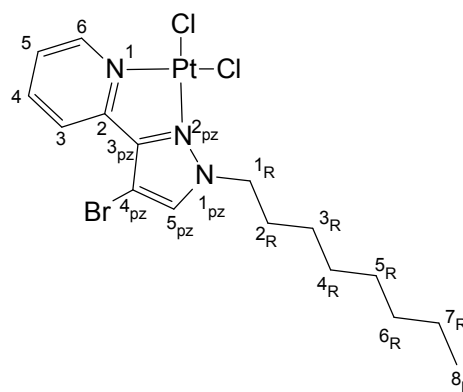
[2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) (6gw)

Ansatzgröße: 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin (**3gw**): 74 mg (0.22 mmol)

Dibenzonitrildichloroplatin(II): 102 mg (0.22 mmol), THF: 30 mL.

Ausbeute: 46 % (60 mg)

gelber Feststoff; **Smp.**: Zers. ab 160 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3438$ w, 3108 vs, 3044 w, 2946 s, 2923 vs, 2851 s, 1671 w, 1611 m, 1562 w, 1530 w, 1447 vs, 1358 s, 1322 w, 1286 w, 1261 m, 1232 w, 1204 m, 1155 m, 1097 m, 1063 m, 1037 m, 990 m, 838 m, 786 vs, 750 w, 724 w, 6890 w, 627 w, 431 w, 405 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 0.75\text{--}0.95$ (m, 3H, H- 8_R), 1.15–



1.42 (m, 10 H, H- $3_R\text{--}7_R$), 1.92–2.06 (m, 2H, H- 2_R), 4.95 (t, $^3J_{1_R,2_R} = 7.4$ Hz, 2H, H- 1_R), 7.41–7.51 (m, 1H, H-5), 7.72 (s, 1H, H- 5_{pz}), 8.07 (t, $^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 7.6$ Hz, 1H, H-4), 8.36 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1H, H-3), 9.73 (d, $^3J_{6,5} = 5.8$ Hz, 1H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.62 MHz, 25 °C): $\delta = 14.1$ (C- 8_R), 22.7 (C- $2_R\text{--}7_R$), 26.4 (C- $2_R\text{--}7_R$), 29.2 (C- $2_R\text{--}7_R$), 31.0 (C- $2_R\text{--}7_R$), 31.9 (C- $2_R\text{--}7_R$), 54.7 (C- 1_R), 93.0 (C- 4_{pz}), 122.4 (C-3), 125.4 (C-5), 135.9 (C-4), 139.3 (C- 5_{pz}), 149.4 (C-2 oder C- 3_{pz}), 150.2 (C-6), 151.5 (C-2 oder C- 3_{pz}); $^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl_3 , 129.01, 25 °C): $\delta = -2244$; **EA** (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{BrCl}_2\text{Pt}$ (602.27): ber.: C 31.91, H 3.68, N 6.98; gef.: C 32.69, H 3.75, N 6.85.

5.2.6 Synthese der Pyridinylpyrimidine

Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen **9al**, **9am**, **9dk** und **9dl**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurden 1.6 Äqu. Natriumethanolat in trockenem Ethanol gelöst. Zur Lösung wurden bei 0 °C (Eisbad) 1.5 Äqu. *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat oder Guanidiniumcarbonat oder 1-Amidinopyrrolidinhemisulfat (**8m**) gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 1 Äqu. 2-(3-Dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) oder 1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgte für die Verbindungen **9al** und **9am** durch Säulenchromatographie (Trägermaterial: Aluminiumoxid neutral, Laufmittel: Ethylacetat). Für die Verbindungen **9dk** und **9dl** wurde der Rückstand dreimal mit Hexan ausgekocht und die Fraktionen vereinigt. Die Verbindung **9dk** konnte durch Auskristallisieren aus der Hexanlösung gewonnen werden. Die Verbindung **9dl** wurde durch Entfernen des Hexans im Vakuum und anschließendem Umkristallisieren aus Ethanol gewonnen.

2-*N,N*-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**9al**)

Ansatzgröße: 2-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**): 1.93 g (10.9 mmol)

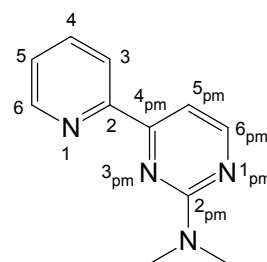
N,N-Dimethylguanidiniumsulfat: 2.23 g (16.4 mmol)

Natriumethanolat: 1.16 g (17 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 49 % (1.08 g)

gelbes Öl; **IR** (KBr, cm⁻¹): $\nu = 3396$ w, 3053 w, 2934 m, 2862 w, 2790 w, 1679 m, 1592 s, 1580 s, 1567 s, 1553 s, 1474 m, 1448 m, 1432 s, 1406 s, 1380 m, 1349 s, 1299 m, 1252 m, 1206 m, 1160 w, 1088 m, 1045 m, 992 m, 905 w, 862 w, 837 w, 784 s, 744 m, 706 w, 676 w, 648 m, 620 w, 566 w, 547 w, 495 w, 455 w, 404 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 3.25$ (s, 6

H, NMe₂), 7.32 (ddd, ³J_{5,4} = ³J_{5,6} = 4.8 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.2 Hz, 1 H, H-5), 7.50 (d, ³J_{5_{pm},6_{pm}} = 5.1 Hz, 1 H, H-5_{pm}), 7.78 (td, ³J_{4,3} = ³J_{4,5} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.7 Hz, 1 H, H-4), 8.41 (d,



$^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, 1 H, H-3), 8.45 (d, $^3J_{6_{\text{pm}},5_{\text{pm}}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-6_{pm}), 8.66 (d, $^3J_{6,5} = 4.1$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150.90 MHz, 25 °C): $\delta = 37.1$ (C-Methyl), 105.1 (C-5_{pm}), 121.4 (C-3), 124.8 (C-5), 136.8 (C-4), 149.2 (C-2), 155.2 (C-6), 158.8 (C-6_{pm}), 162.4 und 163.0 (C-2_{pm} und C-4_{pm}); **MS**: m/z (%) = 200 (34) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (200.23): ber.: C 65.98, H 6.04, N 27.98; gef.: C 65.81, H 5.97, N 27.87.

2-Pyrrolidinyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (9am)

Ansatzgröße: 2-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**): 1.0 g (5.7 mmol)

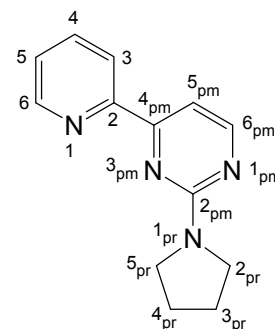
1-Amidinopyrrolidinhemisulfat (**8m**): 1.4 g (4.3 mmol)

Natriumethanolat: 0.58 g (8.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 81 % (0.78 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 88 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3429$ m, 2968 w, 2952 w, 2926 w, 2867 w, 1650 m, 1590 m, 1578 s, 1562 vs, 1549 vs, 1515 vs, 1585 m, 1470 m, 1460 m, 1431 s, 1357 w, 1337 w, 1320 m, 1284 w, 1263 w, 1235 w, 1250 w, 1221 w, 1201 w, 1124 w, 111 w, 1086 w, 1080 w, 1056 w, 1042 w, 1016 w, 993 w, 970 m, 903 w, 838 w, 797 w, 784 s, 748 m, 677 w, 647 m, 618 w, 543 w, 471 w, 434 w; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.86$ – 2.13 (m, 4 H, H-2_{pr} und H-5_{pr}),

3.51–3.79 (m, 4 H, H-3_{pr} und H-4_{pr}), 7.22–7.39 (m, 1 H, H-5), 7.49 (d, $^3J_{5_{\text{pm}},6_{\text{pm}}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-5_{pm}), 7.78 (td, $^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 7.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.6$ Hz, 1 H, H-4), 8.35–8.51 (m, 2 H, H-3 und H-6_{pm}), 8.65 (d, $^3J_{6,5} = 4.6$ Hz, 1 H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 25.7$ (C-3_{pr} und C-4_{pr}), 46.7 (C-2_{pr} und C-5_{pr}), 105.2 (C-5_{pm}), 121.4 (C-3), 124.8 (C-5), 136.8 (C-4), 149.3 (C-2), 155.4 (C-6), 158.9 (C-6_{pm}), 160.6 und 163.2 (C-2_{pm} und C-4_{pm}); **MS**: m/z (%) = 227 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$]; **EA** (%) $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (226.28): ber.: C 69.00, H 6.24, N 24.76; gef.: C 68.67, H 6.27, N 24.97.



2-*N,N*-Amino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin (9dk)

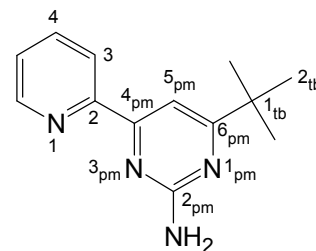
Ansatzgröße: 1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**): 2.0 g (9.7 mmol)

Guanidiniumcarbonat: 1.3 g (14.6 mmol)

Natriumethanolat: 1.0 g (15.1 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 48 % (1.05 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 142 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3361$ s, 3308 s, 3196 vs, 3064 m, 2955 s, 2902 m, 2864 m, 2696 w, 1626 vs, 1564 vs, 1539 vs, 1478 vs, 1445 vs, 1390 m, 1351 s, 1238 m, 1204 m, 1176 m, 1142 w, 1091 m, 1047 m, 994 m, 967 w, 872 m, 852 m, 788 s, 751 m, 743 m, 715 w, 676 m, 627 m, 5920 m, 549 w, 437 w, 410 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 ,



400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.35$ (s, 9 H, H-2_{tb}), 5.11 (s, 2 H, NH_2), 7.28–7.39 (m, 1H, H-5), 7.69 (s, 1H, 5_{pm}), 7.79 (td, $^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 7.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1 H, H-4), 8.31 (d, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, 1 H, H-3), 8.70 (d, $^3J_{6,5} = 4.2$ Hz, 1 H, H-6); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.23 MHz, 25 °C): $\delta = 29.5$ (C-2_{tb}), 37.7 (C-1_{tb}), 103.8 (C-5_{pm}), 121.7 (C-3), 124.8 (C-5), 136.7 (C-4), 149.4 (C-2), 155.4 (C-6), 163.1 und 164.1 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 180.7 (C-6_{pm}); **EA** (%) $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (228.30): ber.: C 68.39, H 7.06, N 24.54; gef.: C 68.27, H 7.26, N 24.62.

2-*N,N*-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin (9dl)

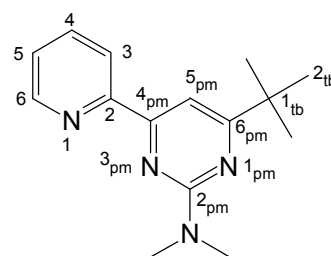
Ansatzgröße: 1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**): 1.0 g (4.9 mmol)

N,N-Dimethylguanidiniumsulfat: 1.0 g (7.3 mmol)

Natriumethanolat: 0.51 g (7.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 87 % (1.1 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 93 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3036$ w, 3046 w, 3004 w, 2968 s, 2948 m, 2933 m, 2900 m, 2858 m, 2785 w, 1593 vs, 1582 vs, 1557 vs, 1485 s, 1474 s, 1457 s, 1432 m, 1408 s, 1386 m, 1348 s, 1291 w, 1243 m, 1222 m, 1206 m, 1156 m, 1104 w, 1089 m, 1061 w, 1046 m, 1028 w, 1011 m, 994 m, 937 w, 883 m, 858 m, 848 w, 798 w, 787 m, 740 m, 708 m, 669 m, 6201 m, 546 w, 470 w, 404 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.37$



(s, 9 H, H-2_{tb}), 3.27 (s, 6 H, NMe₂), 7.24–7.38 (m, 1H, H-5), 7.59 (s, 1H, 5_{pm}), 7.78 (td, ³J_{4,3} = ³J_{4,5} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.8 Hz, 1 H, H-4), 8.44 (d, ³J_{3,4} = 7.9 Hz, 1 H, H-3), 8.68 (d, ³J_{6,5} = 4.0 Hz, 1 H, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz, 25 °C): δ = 29.6 (C-2_{tb}), 37.0 (C-N-Methyl), 38.0 (C-1_{tb}), 100.7 (C-5_{pm}), 121.6 (C-3), 124.5 (C-5), 136.8 (C-4), 149.2 (C-2), 156.2 (C-6), 162.5 und 163.2 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 179.6 (C-6_{pm}); **MS**: m/z (%) = 256 (57) [M⁺]; **EA** (%) C₁₅H₂₀N₄ (256.35): ber.: C 70.28, H 7.86, N 21.86; gef.: C 70.17, H 7.84, N 21.60.

Synthesevorschrift der Verbindungen **9an** und **9ao**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurden 1.3 Äqu. Natriumethanolat in trockenem Ethanol gelöst. Zur Lösung wurden bei 0 °C (Eisbad) 1.3 Äqu. 1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**) gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 1 Äqu. 2-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser gelöst.

Die Aufarbeitung bei Verbindung **9an** erfolgte durch Ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure bis zum Auftreten einer gelben Trübung und anschließender Extraktion mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Die wässrige Lösung wurde bei Verbindung **9al** mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein Niederschlag zu beobachten ist. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

2-(L-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (9an)

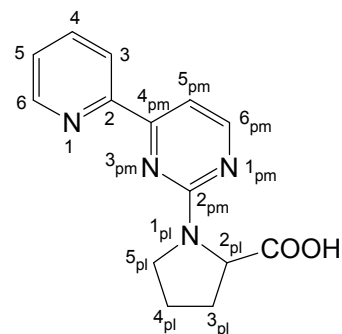
Ansatzgröße: 2-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**1a**): 0.7 g (4.0 mmol)

1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**): 0.83 g (5.3 mmol)

Natriumethanolat: 0.36 g (5.3 mmol), Ethanol: 60 mL.

Ausbeute: 78 % (0.85 g)

beiger Feststoff; **Smp.**: 181 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3060$ w, 3000 w, 2978 m, 2964 m, 2897 m, 2803 m, 2703 m, 2573 m, 2497 m, 1956 m, 1715 s (C=O), 1590 vs, 1571 s, 1548 vs, 1509 vs, 1473 s, 1439 m, 1430 m, 1329 s, 1303 w, 1289 w, 1266 w, 1252 m, 1240 m, 1215 s, 1207 s, 1182 s, 1088 w, 1061 w, 1044 w, 1021 w, 994 w, 982 m, 923 w, 874 w, 840 w, 800 w, 782 s, 741 m, 700 w, 679 w, 652 m,



617 w, 589 m, 557 m, 493 w, 452 w, 435 w, 403 w; **$^1\text{H-NMR}$** (d^6 -DMSO, 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.89$ – 2.12 (m, 3 H, H-3_{pl} (1H) und H-4_{pl} (2H)), 2.26– 2.44 (m, 1 H, H-3_{pl} (1H)), 3.58– 3.85 (m, 2 H, H-5_{pl}), 4.43– 4.57 (m, 1 H, H-2_{pl}), 7.44– 7.62 (m, 2 H, H-5 und H-5_{pm}), 7.92– 8.03 (m, 1 H, H-4), 8.32 (d, $^3J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1H, H-3), 8.38– 8.58 (m, 2 H, H-3 und H-6_{pm}), 8.71 (d, $^3J_{6,5} = 4.1$ Hz, 1 H, H-6), 12.50 (s, 1 H, H-COOH); **$^{13}\text{C-NMR}$** (d^6 -DMSO, 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 23.49$ und 23.65 und 23.84 (C-4_{pl}), 29.9 (C-3_{pl}), 46.9 (C-5_{pl}), 59.1 und 59.5 (C-2_{pl}), 105.5 (C-5_{pm}), 120.9 (C-3), 125.5 (C-5), 137.3 (C-4), 149.4 (C-2), 154.0 (C-6), 158.9 und 159.3 und 159.8 und 162.1 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 174.4 und 174.7 (C-COOH); **EA** (%) $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (270.29): ber.: C 62.21, H 5.22, N 20.73; gef.: C 62.14, H 5.24, N 20.71.

2-(L-Phenylalanin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (9ao)

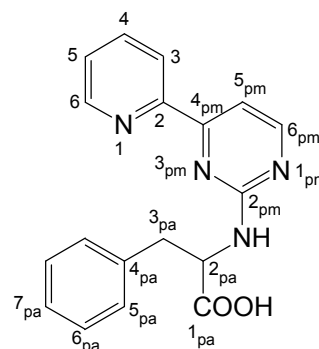
Ansatzgröße: 2-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridine (**1a**): 1.0 g (5.7 mmol)

2-Guanidino-3-phenylpropansäure (**8o**): 1.4 g (6.7 mmol)

Natriumethanolat: 0.46 g (6.7 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 62 % (1.12 g)

farbloser Feststoff; **Smp.**: 196 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3430$ w, 3271 m, 3060 w, 3033 w, 3003 w, 2944 w, 2921 w, 1720 m, 1593 vs (C=O), 1581 vs (C=O), 1565 vs (C=O), 1523 m, 1487 m, 1455 w, 1423 m, 1348 w, 1319 w, 1273 w, 1250 w, 1235 m, 1191 w, 1138 w, 1109 w, 1093 w, 1045 w, 997 w, 956 w, 847 w, 787 m, 754 m, 739 m, 698 m, 671 w, 654 m, 617 w, 591 w, 559 w, 493 w; **$^1\text{H-NMR}$** (d^6 -DMSO, 200.13 MHz, 25 °C): $\delta = 3.01$ – 3.27 (m, 2 H, H-3_{pa}), 4.52– 4.73 (m, 1



H, H-2_{pa}), 7.12– 7.42 (m, 5 H, H-5_{pa}– 7_{pa}), 7.44– 7.63 (m, 2 H, H-5 und H-5_{pm}), 7.97 (t,

$^3J_{4,3} = ^3J_{4,5} = 7.3$ Hz, 1 H, H-4), 8.33 (d, $^3J_{3,4} = 8.0$ MHz, 1 H, H-3), 8.43 (d, $^3J_{6_{pm},5_{pm}} = 4.9$ MHz, 1 H, H-6_{pm}), 8.69 (d, $^3J_{6,5} = 4.3$ MHz, 1 H, H-6), 12.60 (s, 1 H, H-COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (d⁶-DMSO, 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 36.5$ (C-3_{pa}), 56.1 (C-2_{pa}), 106.3 (C-5_{pm}), 120.9 (C-3), 125.5 (C-5), 126.3 (C-7_{pa}), 128.1 (C-6_{pa}), 129.1 (C-5_{pa}), 137.3 und 138.2 (C-4 und C-4_{pa}), 149.4 (C-2), 153.8 (C-6), 161.9 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 174.1 (C-COOH); **EA** (%) C₁₈H₁₆N₄O₂ (320.35): ber.: C 67.49, H 5.03, N 17.49; gef.: C 67.57, H 4.93, N 17.43.

Synthesen der Verbindung **9dn**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurden 1.3 Äqu. Natriumethanolat (Synthese A) in trockenem Ethanol, Kaliumhydroxid (Synthese B) oder 1.3 Äqu. Tetrabutylammoniumhydroxid (40-%ige Lösung in Methanol, Synthese C) in Ethanol gelöst. Zur Lösung wurden bei 0 °C (Eisbad) 1.3 Äqu. 1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**) gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 1 Äqu. 1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**) zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Ethanols im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Die neutralisierte wässrige Lösung wurde mit Chloroform (Synthese A) oder Dichlormethan (Synthese B und C) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die weiteren Aufarbeitungen wurden wie folgt durchgeführt:

Synthese A und Synthese B:

Durch Rühren des nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibenden gelben Öls mit Hexan wurde das Produkt als Feststoff erhalten.

Ansatzgröße Synthese A:

1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**): 2.50 g (12.2 mmol)

1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**): 2.50 mg (15.9 mmol)

Natriumethanolat: 1.08 (15.9 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 24 % (0.94 g)

Ansatzgröße Synthese B:

1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**): 1.50 g (7.3 mmol)

1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**): 1.50 mg (9.5 mmol)

Kaliumhydroxid: 0.54 (9.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 32 % (0.76 g)

Ansatzgröße Synthese C:

1-(Pyridin-2-yl)-4,4-dimethylpentan-1,3-dion (**1d**) 1.50 g (7.3 mmol)

1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**): 1.50 mg (9.5 mmol)

Tetrabutylammoniumhydroxid (40 %-ige Lösung in Methanol): 2.48 (9.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 49 % (1.17 g)

Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende gelbe Öl wurde durch Säulenchromatographie gereinigt. (Trägermaterial: Aluminiumoxid neutral, Laufmittel: Ethylacetat / Hexan Verhältnis 1:1). Das Produkt wurde nach entfernen des Lösungsmittelgemischs der zweiten Fraktion als beiger Feststoff erhalten.

2-(L-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)-6-tert-butylpyrimidin (**9dn**)

beiger Feststoff; **Smp.**: 175 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2964$ vs,

2869 s, 2662 m, 2527 m, 1719 vs (C=O), 1632 m, 1576 vs,

1551 vs, 1500 vs, 1417 s, 1460 s, 1435 m, 1421 m, 1392 w,

1347 s, 1266 m, 1244 m, 1217 m, 1162 w, 1115 w, 1092 w,

1075 w, 1044 w, 1014 w, 995 w, 973 w, 924 w, 903 w, 889

w, 880 w, 862 w, 822 w, 787 s, 739 m, 708 m, 686 w, 666

m, 621 m, 578 w, 541 w, 478 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 200.13

MHz, 25 °C): $\delta = 1.38$ (s, 9 H, H-2_{tb}), 1.93–2.22 (m, 3 H, H-

3_{pl} (1H) und H-4_{pl} (2H)), 2.56–2.79 (m, 1 H, H-3_{pl} (1H)), 3.63–3.90 (m, 2 H, H-5_{pl}),

4.60 (d, $^3J_{2\text{pl},3\text{pl}} = 7.9$ Hz, 1 H, H-2_{pl}), 7.32–7.43 (m, 1 H, H-5), 7.73–7.89 (m, 2 H, H-4

und H-5_{pm}), 8.36 (bd, $^3J_{3,4} = 7.1$ Hz, 1 H, H-3), 8.71 (d, $^3J_{6,5} = 4.3$ Hz, 1 H, H-6); **$^{13}\text{C-NMR}$**

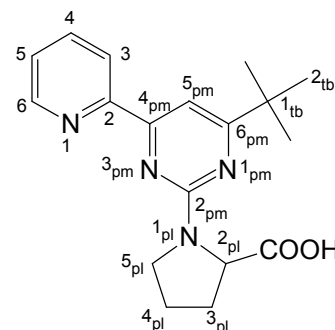
(CDCl_3 , 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 24.5$ (C-4_{pl}), 28.5 (C-3_{pl}), 29.5 (C-2_{tb}), 38.0 (C-

1_{tb}), 48.2 (C-5_{pl}), 61.1 (C-2_{pl}), 103.2 (C-5_{pm}), 122.0 (C-3), 125.4 (C-5), 137.4 (C-4),

149.3 (C-2), 154.4 (C-6_{pm}), 160.4 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 173.7 (C-COOH); **EA** (%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ (330.94): ber.: C 65.34, H 6.85, N 16.93; gef.: C 65.61, H 7.06,

N 16.96.



5.2.7 Synthese von Bipyrimidinen

Synthese der Verbindung **12aI** und **12dI**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N₂) wurden 3.1 Äqu. Natrium in trockenem Ethanol gelöst. Zur Lösung wurden bei 0 °C (Eisbad) 2.1 Äqu. *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 1 Äqu. 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion oder 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetron zugegeben und über 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Entfernen des Ethanols im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde von ungelösten Bestandteilen filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Produkte als Feststoffe erhalten, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden.

2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-4,4'-bipyrimidin (12aI)

Ansatzgröße: 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion (**11a₂**): 2.48 g (9.8 mmol)

N,N-Dimethylguanidiniumsulfat: 4.01 g (20.5 mmol)

Natrium: 0.7 g (30.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 85 % (2.04 g)

hellgelber Feststoff; **Smp.**: 160 °C; **IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 3394

w, 2925 w, 2891 m, 2856 w, 2788 w, 1567 s, 1537 s, 1422

m, 1405 s, 1345 m, 1224 m, 1204 m, 1119 w, 1077 w, 1055

w, 985 m, 967 w, 816 s, 794 m, 648 m, 596 w, 527 m, 439

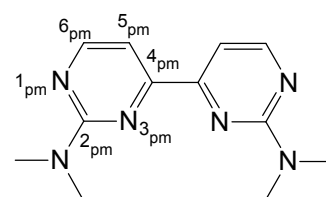
w, 410 w; **¹H-NMR** (CDCl₃, 200.13 MHz, 25 °C): δ = 3.23 (s,

6 H, NMe₂), 7.47 (d, ³J_{5_{pm},6_{pm}} = 5.0 Hz, 1 H, H-5_{pm}), 8.44 (d, ³J_{6_{pm},5_{pm}} = 5.0 Hz, 1 H,

H-6_{pm}); **¹³C-NMR** (CDCl₃, 50.32 MHz, 25 °C): δ = 37.1 (C-NMe₂), 105.3 (C-5_{pm}),

159.0 (C-6_{pm}), 162.5 (C-2_{pm} und C-4_{pm}); **MS**: m/z (%) = 244 (48) [M⁺]; **EA** (%)

C₁₂H₁₆N₆ (244.33): ber.: C 58.99, H 6.60, N 34.40; gef.: C 59.15, H 6.49, N 34.50.



2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-6,6'-(di-*tert.*-butyl)-4,4'-bipyrimidin (12dI)

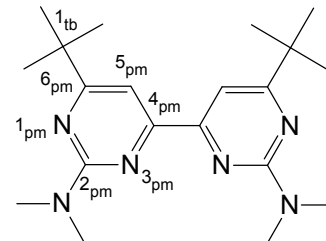
Ansatzgröße: 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetron (**11d**): 2.50 g (9.8 mmol)

N,N-Dimethylguanidiniumsulfat: 4.01 g (20.5 mmol)

Natrium: 0.7 g (30.5 mmol), Ethanol: 125 mL.

Ausbeute: 26 % (0.92 g)

hellgelber Feststoff; **Smp.**: 199 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2967$ m, 2952 m, 2901 m, 2863 m, 2789 w, 1541 vs, 1459 m, 1402 vs, 1359 m, 1294 m, 1259 m, 1241 m, 1226 s, 1172 m, 1107 w, 1560 w, 1027 w, 1003 s, 975 w, 877 m, 849 m, 801



m, 709 m, 590 m, 565 w, 458 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 200.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.36$ (s, 9 H, H-2_{tb}), 3.28 (s, 6 H, H-NMe₂), 7.57 (s, 1 H, H-5_{pb}); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 29.6$ (C-2_{tb}), 37.0 (C-NMe₂), 37.9 (C-1_{tb}), 101.0 (C-5_{pb}), 162.5 und 163.3 (C-2_{pb} und C-4_{pb}), 179.4 (C-6_{pb}); **MS**: m/z (%) = 356 (100) [M^+]; **EA** (%) C₂₀H₃₂N₆ (356.52): ber.: C 67.38, H 9.05, N 23.57; gef.: C 67.41, H 8.91, N 23.54.

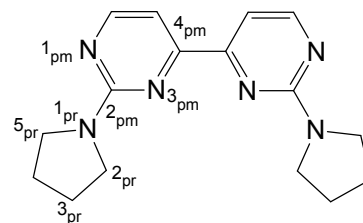
Synthese der Verbindung **12am**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N_2) wurden Natrium (0.71 g, 31 mmol) in trockenem Ethanol (125 mL) gelöst. Zur Lösung wurden bei 0 °C (Eisbad) 1-Amidinopyrrolidinhemisulfat (**8m**) (6.40 g, 20 mmol) gegeben und eine Stunde gerührt. Die Lösung wurde auf -10 °C (Eis-Kochsalz-Mischung) abgekühlt und eine Lösung von 1,6-Bis-ethoxymethylenbutandion-(2,3) (**11a₁**) (1.9 g, 9.6 mmol) in Ethanol zugetropft. Die Mischung wurde eine weitere Stunde bei -10 °C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur vier Tage gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der braune Rückstand mehrfach mit Toluol ausgekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Trägermaterial: Aluminiumoxid neutral, Laufmittel: Ethylacetat)

2,2'-(Pyrrolidin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin (12am)

Ausbeute: 35 % (0.99 g)

gelber Feststoff; **Smp.:** 209 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3430$ w, 2968 m, 2928 w, 2871 m, 1637 w, 1556 vs, 1536 vs, 1507 vs, 1485 vs, 1459 s, 1416 s, 1354 w, 1335 m, 1316 m, 1292 m, 1261 w, 1246 w, 1220 s, 170 w, 1125 w, 1116 w, 1076 w, 1054 w, 1009 m, 967 w, 913 w, 863 w, 816 s,



794 m, 643 m, 600 w, 581 w, 500 m, 439 w; **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 200.13 MHz, 25 °C): $\delta = 1.87\text{--}2.1$ (m, 4 H, H-3_{pr} und H-4_{pr}), 3.51–3.75 (m, 4 H, H-2_{pr} und H-5_{pr}), 7.49 (d, $^3J_{5_{\text{pm}},6_{\text{pm}}} = 5.0$ Hz, 1 H, H-5_{pm}), 8.44 (d, $^3J_{6_{\text{pm}},5_{\text{pm}}} = 5.0$ Hz, 1 H, H-6_{pm}); **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 25.7$ (C-3_{pr} und C-4_{pr}), 46.7 (C-2_{pr} und C-5_{pr}), 105.3 (C-5_{pm}), 159.0 (C-6_{pm}), 160.6 und 162.6 (C-2_{pm} und C-4_{pm}); **MS:** m/z (%) = 296 (73) [M^+]; **EA** (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_6$ (296.38): ber.: C 64.84, H 6.80, N 28.36; gef.: C 64.68, H 6.92, N 28.53.

Synthese Verbindung **12an**

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Ventil mit Schutzgasüberleitung (N_2) wurde Natriumethanolat (1.05 g, 15.7 mmol) in trockenem Ethanol (125 mL) gelöst. Zur Lösung wurde bei 0 °C (Eisbad) 1-Amidino-pyrrolidin-2-carbonsäure (**8n**) (2.46 g, 15,7 mmol) gegeben und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion (1.5 g, 6.03 mmol) (**11a₂**) zugegeben und 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser gelöst.

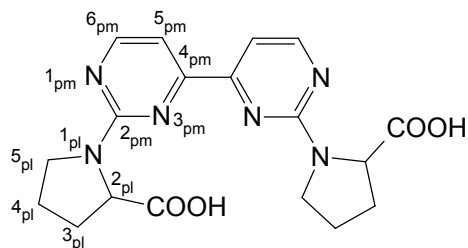
Die Aufarbeitung bei Verbindung **12an** erfolgte durch ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure und anschließender Extraktion mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene braune Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

2,2'-(L-prolin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin (12an)

Ausbeute: 38 % (0.9 g)

gelber Feststoff; **Smp.:** Zers. ab 240 °C; **IR** (KBr, cm^{-1}):

$\nu = 3082 \text{ m}, 2982 \text{ m}, 2952 \text{ m}, 2882 \text{ m}, 2624 \text{ w},$
 $2504 \text{ w}, 1947 \text{ w}, 1737 \text{ s (C=O)}, 1673 \text{ m}, 1563 \text{ vs},$
 $1540 \text{ vs}, 1500 \text{ vs}, 1476 \text{ s}, 1455 \text{ s}, 1426 \text{ m}, 1361$
 $\text{w}, 1322 \text{ m}, 1289 \text{ w}, 1227 \text{ m}, 1202 \text{ m}, 1176 \text{ m},$
 $1113 \text{ w}, 1094 \text{ w}, 1059 \text{ w}, 1014 \text{ m}, 988 \text{ w}, 908 \text{ w},$
 $885 \text{ w}, 862 \text{ w}, 821 \text{ m}, 794 \text{ m}, 685 \text{ w}, 653 \text{ m}, 587$



$\text{w}, 570 \text{ w}, 532 \text{ m}, 466 \text{ w}, 413 \text{ w};$ **$^1\text{H-NMR}$** ($\text{d}^6\text{-DMSO}$, 200.13 MHz 25 °C): $\delta = 1.84\text{--}2.17$ (bs, 3 H, H-3_{pl} (1H) und H-4_{pl} (2H)), 2.20–2.45 (m, 1 H, H-3_{pl} (1H)), 3.55–3.86 (m, 2 H, H-5_{pl}), 4.36–4.60 (m, 1 H, H-2_{pl}), 7.37–7.62 (m, 1 H, H-5_{pm}), 8.47–8.66 (m, 1 H, H-6_{pm}), 12.5 (s, 1 H, C-COOH); **$^{13}\text{C-NMR}$** ($\text{d}^6\text{-DMSO}$, 50.32 MHz, 25 °C): $\delta = 23.5$ und 23.8 (C-4_{pl}), 29.9 (C-3_{pl}), 46.9 (C-5_{pl}), 59.1 und 59.4 (C-2_{pl}), 105.6 (C-5_{pm}), 159.3 und 159.7 (C-6_{pm}), 161.1 und 161.6 (C-2_{pm} und C-4_{pm}), 174.3 und 174.6 (C-COOH); **EA** (%) $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ (384.40): ber.: C 56.24, H 5.24, N 21.86; gef.: C 55.98, H 5.18, N 21.76.

6 Litertaur

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [2] a) A. Winter, F. Küber, W. Spaleck, H. Riepl, W. A. Herrmann, V. Dolle, J. Rohrman, EP 93-112056. b) A. Winter, J. Rohrman, M. Antberg, W. Spaleck, W. A. Herrmann, H. Riepl, EP 93-112057. c) W. A. Herrmann, R. Anwander, H. Riepl, W. Scherer, C. R. Whitaker, *Organometallics* **1993**, *12*, 4342. d) H. Riepl, W. A. Herrmann, J. Rohrman, EP 91-120843.
- [3] a) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, M. Sanford, *Cur. Meth. Inorg. Chem.* **2003**, *3*, 187. b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. d) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. e) A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8. f) B. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4996. g) L. Jafarpour, S. P. Nolan, *J. Organometal. Chem.* **2001**, *17*, 617-618.
- [4] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.
- [5] H. Mimoun, I. Serée de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim.* **1969**, 1481.
- [6] a) H. Mimoun, *Catalysis Today* 1987, *1*, 281. b) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 291.
- [7] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- [8] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chemie* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1737.
- [9] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5976. B) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587.
- [10] a) H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 467. b) H. Szentivanyi, R. Stomberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1984**, *38*, 101.
- [11] W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575-580.
- [12] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- [13] H. Glas, M. Spiegler, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275.
- [14] A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *3*, 1107.

- [15] a) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 802. b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *ibid* **1982**, 1410. c) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1629.
- [16] a) M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395. b) M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- [17] a) A. Haaland, W. Scherer, K. Ruud, G. S. McGrady, A. J. Downs, O. Swang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3762. b) W. Scherer, T. Priermeier, A. Haaland, H. V. Volden, G. S. McGrady, A. J. Downs, R. Boese, D. Bläser, *Organometallics* **1998**, 17, 4406. c) W. Scherer, W. Heringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland, B. Pedersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2471. d) D. C. McKean, G. S. McGrady, A. J. Downs, W. Scherer, A. Haaland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 2781. e) W. Scherer, P. Sirsch, M. Grosche, M. Spiegler, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Commun.* **2001**, 2072. f) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2324.
- [18] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057.
- [19] G. S. McGrady, A. Haaland, H. V. Volden, H. P. Verne, A. J. Downs, D. Shorokhov, W. Scherer, G. Eickerling, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4921.
- [20] D. Zabel, Dissertation: „Cobalt, Eisen- und Rutheniumkomplexe neuartiger *N,N,N*-tridentater Liganden und deren Anwendungen in der homogenen Katalyse“, Technische Universität Kaiserslautern, **2007**.
- [21] Übersicht zur Darstellung von Pyrimidinen: M. G. Hoffmann, A. Nowak, M. Müller in *Houben-Weyl*, Vol. E 9b/1 (Additional and suppl. Vol. to the 4. Edition, Ed.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, New York, **1998**.
- [22] E. Bejan, H. Aït Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, 1012-1017.
- [23] H. Aït Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, F. Berruyer-Penaud, L. Bonazzola, H. Smaoui-Chaabouni, E. Amouyal *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3095-3101.
- [24] C. Janiak, L. Uehlin, H. P. Wu, P. Klüfers, H. Piotrowski, T. G. Scharmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3121-3131.

- [25] F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2260-2265.
- [26] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 701-709.
- [27] a) R. Levine, J. K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5614-5616. b) E. Uhlemann, F. Dietze, *J. für praktische Chemie* **1973**, *315(1)*, 31-38.
- [28] I. Saito, K. Kanehira, K. Shimosono, T. Matsuura, *Tetrahedron Letters* **1980**, *21(28)*, 2737-2740.
- [29] a) M. Comes Francini, B. F. Bonini, C. M. Camaggi, D. Gentili, A. Pession, M. Ran, E. Strocchi, *Eur. J. of Medicinal Chem.* **2010**, *45(5)*, 2024-2033. b) B. Chiswell, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6(4)*, 629-634.
- [30] S. Ram, Richard E. Ehrenkauf, *Tetrahedron Letters* **1984**, *25(32)*, 3415-3418. – S. Ram, Richard E. Ehrenkauf, *Synthesis* **1986**, *No. 2*, 133-135.
- [31] C. Pretsch, S. Seibel, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1981**.
- [32] M. J. Hinner, M. Grosche, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2003**, *629*, 2251-2257.
- [33] J. Mingjun, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877-882.
- [34] a) A.-K. Pleier, Dissertation: "Pyrazolderivate, deren Synthesestufen und Kupfer-Komplexe – Beiträge zur Herstellung neuer Materialien", Technische Universität München, **2002**. b) Tong-Liang Hu, Jian-Rong Li, Chun-Sen Liu, Xue-Song Shi, Jiang-Ning Zhou, Xian-He Bu, Joan Ribas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45(1)*, 162-173. c) Q. Folshade Mokuolu, D. Foguet-Albiol, L. F. Jones, J. Wolowska, R. M. Kowalczyk, C. A. Kilner, G. Christou, P. C. McGowan, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2007**, 1392-1399. d) V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2161-2170.
- [35] V. Montoya, J. Pons, X. Solaus, M. Font-Bardia, J. Rose, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359(1)*, 25-34.
- [36] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priemeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2379.

- [37] Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [38] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [39] a) R Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650. b) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [40] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200; d) J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; e) W. J. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; f) W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch P.G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; g) T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- [41] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [42] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [43] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560-571.
- [44] z.B.: a) W. Scherer, M. Tafipolsky, K. Öfele, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 513-520; b) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865.
- [45] a) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098-3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822.
- [46] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [47] P. Macchi, A. J. Schultz, F. K. Larsen, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9231.

- [48] z. B.: W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S.- McGrady, P. Sirsch, *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 309 und die dort angegebenen Referenzen.
- [49] L. Pazderski, E. Szłyk, J. Sitkowski, B. Kamieński, L. Kozerski, J. Toušek, R. Marek, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 163-170.
- [50] R. A. B. Bannard, A. A. Casselman, W. F. Cockburn, G. M. Brown, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1541-1549.
- [51] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (SDBS: Spectral Data Base for Organic Compounds)
- [52] a) I. Bouabdallah, R. Touzani, I. Zidane, A. Ramdani, S. Radi, *Arkivoc* **2006**, 46-52; b) I. Bouabdallah, I. Zidane, R. Touzani, F. Malek, M. El Kodadi, A. Ramdani, *Molbank* **2003**, M 345; c) T. M. Shironina, N. M. Igidov, E. N. Koz'minykh, L. O. Kon'shina, Yu. S. Kasatkina, V. O. Koz'minykh, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1486; d) R. Touzani, *These de Doctorat* **2001**, Faculté des Sciences, Oujda, Maroc.

7. Anhang

7.1 Anhang zu Kapitel 3.1.4

Tab. 10: Ergebnisse der Berechnungen für die Verbindungen **5au-5cu**, **5fu-gu**

	pyridine	pyrazole	delta
	in equatorial position		
		5bu (4-H,5-CH₃)	
ΔH [Hartrees]	-995.507371	-995.505067	-6.049
ΔG [Hartrees]	-995.573067	-995.571897	-3.072
$\nu(\text{O-O}_{\text{asym}})$ [cm ⁻¹]	951.88	954.23	-2.35
$\nu(\text{O-O}_{\text{sym}})$ [cm ⁻¹]	957.87	959.41	-1.54
$\nu(\text{Mo=O})$ [cm ⁻¹]	981.83	975.5	6.33
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pz}})$ [cm ⁻¹]	993.38	1000.08	-6.70
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pv}})$ [cm ⁻¹]	1041.62	1037.95	3.67
$d(\text{M=O})$ [pm]	170.4	170.8	-0.4
$d(\text{M-O}_{\text{front}})$ [pm]	196.3	195.9	0.4
$d(\text{M-O}_{\text{back}})$ [pm]	197.8	197.7	0.1
$d(\text{O-O})$ [pm]	143.5	143.6	-0.1
$d(\text{Mo-N}_{\text{eq}})$ [pm]	228.0	225.9	2.1
$d(\text{Mo-N}_{\text{ax}})$ [pm]	244.6	246.4	-1.8
		5au (4,5-H)	
ΔH [Hartrees]	-956.208144	-956.205457	-7.055
ΔG [Hartrees]	-956.271568	-956.268081	-9.155
$\nu(\text{O-O}_{\text{asym}})$ [cm ⁻¹]	952.73	953.48	-0.75
$\nu(\text{O-O}_{\text{sym}})$ [cm ⁻¹]	957.92	958.68	-0.76
$\nu(\text{Mo=O})$ [cm ⁻¹]	982.29	974.04	8.25
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pz}})$ [cm ⁻¹]	985.68	986.42	-0.74
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pv}})$ [cm ⁻¹]	1040.83	1037.48	3.35
$d(\text{M=O})$ [pm]	170.4	170.7	-0.3
$d(\text{M-O}_{\text{front}})$ [pm]	196.3	195.9	0.4
$d(\text{M-O}_{\text{back}})$ [pm]	197.8	197.7	0.1
$d(\text{O-O})$ [pm]	143.6	143.6	0.0
$d(\text{Mo-N}_{\text{eq}})$ [pm]	228.3	226.1	2.2
$d(\text{Mo-N}_{\text{ax}})$ [pm]	244.3	246.7	-2.4
		5cu (4-H,5-C₆H₅)	
ΔH [Hartrees]	-1187.226169	-1187.223573	-6.816
ΔG [Hartrees]	-1187.299754	-1187.298210	-4.054
$\nu(\text{O-O}_{\text{asym}})$ [cm ⁻¹]	951.93	953.80	-1.87
$\nu(\text{O-O}_{\text{sym}})$ [cm ⁻¹]	957.36	958.97	-1.61
$\nu(\text{Mo=O})$ [cm ⁻¹]	981.99	976.06	5.93
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pz}})$ [cm ⁻¹]	994.82	997.58	-2.76
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pv}})$ [cm ⁻¹]	1042.05	1037.96	4.09
$d(\text{M=O})$ [pm]	170.4	170.7	-0.3
$d(\text{M-O}_{\text{front}})$ [pm]	196.3	195.9	0.4
$d(\text{M-O}_{\text{back}})$ [pm]	197.7	197.7	0.0
$d(\text{O-O})$ [pm]	143.6	143.6	0.0
$d(\text{Mo-N}_{\text{eq}})$ [pm]	227.8	226.1	1.7
$d(\text{Mo-N}_{\text{ax}})$ [pm]	245.2	246.6	-1.4

Tab. 10: Fortsetzung

				5gu (4-Br,5-H)		
ΔH [Hartrees]	-968.765822	-968.761414	-11.573			
ΔG [Hartrees]	-968.832977	-968.828645	-11.373			
$\nu(\text{O-O}_{\text{asym}})$ [cm^{-1}]	953.27	954.01	-0.74			
$\nu(\text{O-O}_{\text{sym}})$ [cm^{-1}]	958.59	959.40	-0.81			
$\nu(\text{Mo=O})$ [cm^{-1}]	984.18	974.13	10.05			
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pz}})$ [cm^{-1}]	998.99	1.003.55	-4.56			
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{py}})$ [cm^{-1}]	1042.96	1.039.30	3.66			
$d(\text{M=O})$ [pm]	170.3	170.8	-0.5			
$d(\text{M-O}_{\text{front}})$ [pm]	196.3	195.7	0.6			
$d(\text{M-O}_{\text{back}})$ [pm]	197.8	197.8	0.0			
$d(\text{O-O})$ [pm]	143.6	143.5	0.1			
$d(\text{Mo-N}_{\text{eq}})$ [pm]	227.6	226.9	0.7			
$d(\text{Mo-N}_{\text{ax}})$ [pm]	244.4	244.8	-0.4			
				5fu (4-H,5-CF₃)		
ΔH [Hartrees]	-1293.333500	-1293.329637	-10.142			
ΔG [Hartrees]	-1293.404822	-1293.400076	-12.460			
$\nu(\text{O-O}_{\text{asym}})$ [cm^{-1}]	952.56	955.09	-2.53			
$\nu(\text{O-O}_{\text{sym}})$ [cm^{-1}]	959.23	960.45	-1.22			
$\nu(\text{Mo=O})$ [cm^{-1}]	985.96	976.85	9.11			
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{pz}})$ [cm^{-1}]	997.07	1000.80	-3.73			
$\nu(\text{Mo-N}_{\text{py}})$ [cm^{-1}]	1042.52	1038.03	4.49			
$d(\text{M=O})$ [pm]	170.2	170.6	-0.4			
$d(\text{M-O}_{\text{front}})$ [pm]	196.3	195.8	0.5			
$d(\text{M-O}_{\text{back}})$ [pm]	197.4	197.6	-0.2			
$d(\text{O-O})$ [pm]	143.6	143.5	0.1			
$d(\text{Mo-N}_{\text{eq}})$ [pm]	227.8	227.7	0.1			
$d(\text{Mo-N}_{\text{ax}})$ [pm]	247.7	246.7	1.0			

Tab. 11 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Kristalldaten und Strukturverfeinerung für die Verbindungen **5az**, **5cz**, **5gx**, **5gz**, **5at**, **2c**

	5az	5cz	5gz
Chemical formula	C ₁₁ H ₁₁ MoN ₃ O ₅	C ₁₇ H ₁₅ MoN ₃ O ₅ (CH ₂ Cl ₂)	C ₁₁ H ₁₀ BrMoN ₃ O ₅
Molecular mass [amu]	361.17	522.19	440.06
Temperature [K]	293(2)	293(2)	100(1)
Radiation	MoK α	MoK α	MoK α
Wave length [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Scan mode	Ω -scans	Ω -scans	Ω -scans
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Cell dimensions [Å], [°]	<i>a</i> = 13.0974(15)	<i>a</i> = 9.9776(40)	<i>a</i> = 7.9134(5)
	<i>b</i> = 12.0944(13)	<i>b</i> = 16.4896(49)	<i>b</i> = 10.4360(6)
	<i>c</i> = 8.4525(9)	<i>c</i> = 12.7757(53)	<i>c</i> = 16.8701(14)
	β = 103.136(9)	β = 95.642(33)	
Cell volume [Å ³]	1303.9(3)	2092.0(13)	1393.20(17)
Formula units	4	4	4
Calcd. density [g/cm ³]	1.840	1.658	2.098
Abs. coefficient [mm ⁻¹]	1.029	0.917	3.834
Crystal size [mm ³]	0.12 x 0.15 x 0.22	0.18 x 0.08 x 0.08	0.15 x 0.15 x 0.35
θ range [°]	2.32 – 26.74	2.47 – 20.80	2.29 - 29.17
Obs. reflections	9344	7080	10048
Indep. Reflections	2563 (<i>R</i> _{int} = 0.0467)	2101 (<i>R</i> _{int} = 0.1307)	3558 (<i>R</i> _{int} = 0.0271)
Abs. correction	semi emp.	semi emp.	semi emp.
Max. and min. transm.	0.905, 0.816	0.944, 0.884	0.641, 0.402
Diffractometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Structure solution	direct methods	direct methods	direct methods
Software	SIR92	SIR92	SIR92
Structure refinement	full matrix least-squares against <i>F</i> ²		
Software	SHELXL-97	SHELXL-97	SHELXL-97
Data/restraints/param.	2563/ 0 / 181	2101 / 0 / 263	3558 / 0 / 198
Final <i>R</i> values [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0426, <i>wR</i> 2 = 0.0901	<i>R</i> 1 = 0.0728, <i>wR</i> 2 = 0.1279	<i>R</i> 1 = 0.0325, <i>wR</i> 2 = 0.0786
<i>R</i> values (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0712, <i>wR</i> 2 = 0.0981	<i>R</i> 1 = 0.1327 <i>wR</i> 2 = 0.1474	<i>R</i> 1 = 0.0362, <i>wR</i> 2 = 0.0802
Weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(aP)^2+bP]$ with $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$		
	<i>a</i> =0.0535, <i>b</i> =0	<i>a</i> =0.0608, <i>b</i> =0	<i>a</i> =0.0456, <i>b</i> =1.1682
GooF (all data)	1.008	0.972	1.059

Tab. 11: Fortsetzung

	5gx	5at	2c
Chemical formula	C ₁₈ H ₁₈ BrMoN ₃ O ₅	C ₁₅ H ₁₃ MoN ₃ O ₅	C ₁₄ H ₁₁ N ₃
Molecular mass [amu]	532.19	411.22	221.26
Temperature [K]	100(1)	100(1)	100(1)
Radiation	MoK α	MoK α	MoK α
Wave length [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Scan mode	φ -scans	φ -scans	φ -scans
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Cell dimensions [Å], [°]	<i>a</i> = 10.886(5) <i>b</i> = 13.613(5) <i>c</i> = 14.428(5) α = 65.019(5) β = 80.125(5) γ = 87.886(5)	<i>a</i> = 6.7297(9) <i>b</i> = 12.780(2) <i>c</i> = 17.239(2) β = 92.866(2)	<i>a</i> = 5.6203(2) <i>b</i> = 10.3574(5) <i>c</i> = 18.4547(7) β = 90.721(5)
Cell volume [Å ³]	1907.9(13)	1480.8(3)	1074.19(8)
Formula units	4	4	4
Calcd. density [g/cm ³]	1.853	1.845	1.368
Abs. coefficient [mm ⁻¹]	2.818	0.919	0.085
Crystal size [mm ³]	0.10 x 0.20 x 0.35	0.45 x 0.38 x 0.23	0.45 x 0.75 x 0.75
θ range [°]	3.18 – 30.16	3.19 – 57.28	3.78 - 58.22
Obs. reflections	16711	79739	77598
Indep. Reflections	8085 (<i>R</i> _{int} = 0.0251)	11580 (<i>R</i> _{int} = 0.0506)	10467 (<i>R</i> _{int} = 0.0269)
Abs. correction	semi emp.	semi emp.	semi emp.
Max. and min. transm.	0.579, 0.493	0.769, 0.646	0.906, 0.964
Diffractometer	HUBER Vier-Kreis-Diff.	HUBER Vier-Kreis-Diff.	HUBER Vier-Kreis-Diff.
Structure solution	direct methods	direct methods	direct methods
Software	SIR92	SIR92	SIR92
Structure refinement	full matrix least-squares against <i>F</i> ²	Multipolar Refinement full matrix least-squares against <i>F</i>	
Software	SHELXL-97	XD 5.42	XD 4.10
Data/restraints/param.	8085/ 0 / 505	8870 / 0 / 442	7343/ 0 / 462
Final <i>R</i> values	<i>R</i> 1 = 0.0577, [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] <i>wR</i> 2 = 0.1446	<i>R</i> = 0.0249, [<i>I</i> >3 σ (<i>I</i>)] <i>wR</i> = 0.0279	<i>R</i> = 0.0170, [<i>I</i> >3 σ (<i>I</i>)] <i>wR</i> = 0.0165
<i>R</i> values (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0628, <i>wR</i> 2 = 0.1496	<i>R</i> = 0.0305	<i>R</i> = 0.0221
Weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(aP)^2+bP]$] with $P=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$ <i>a</i> =0.0725, <i>b</i> =12.1525	$w1 = 1/[\sigma^2(\text{Fo})]$	

GooF (all data)	1.080	2.538	2.245
-----------------	-------	-------	-------

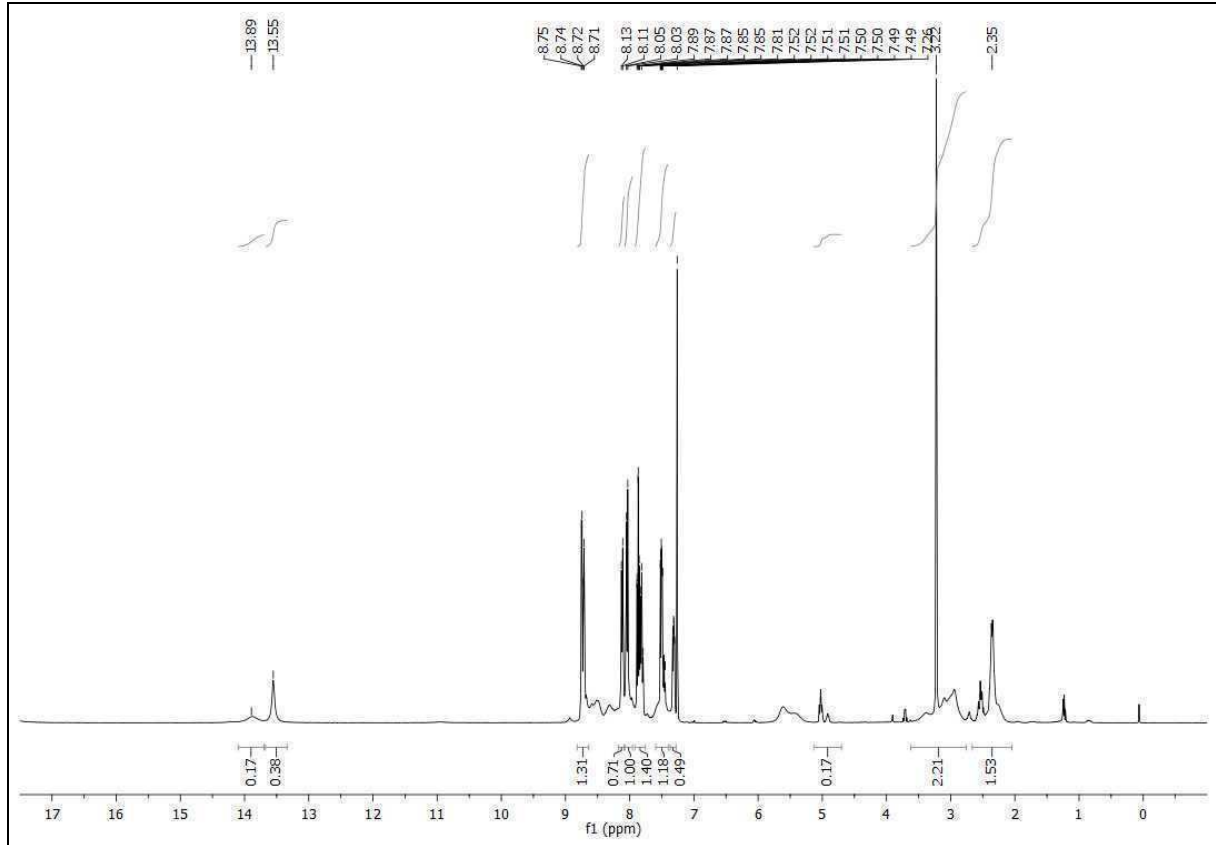
Tab. 12 (Quelle: AK Prof. W. Scherer, Uni Augsburg): Topologische Eigenschaften der Mo-N Bindungen

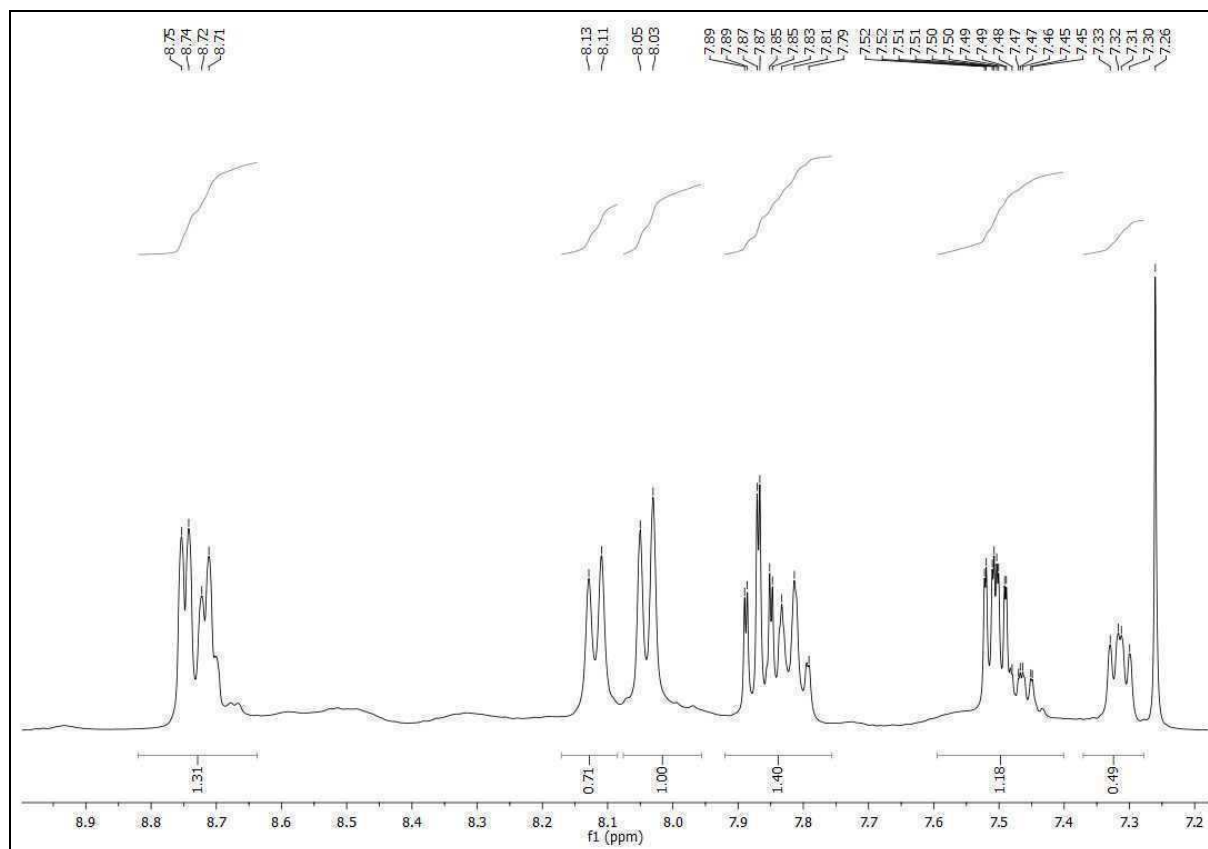
		Q							Mo-N			
		AIM	NPA	Mull.	Q_{zz}	Dipol	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	r	$\rho(r)$	$\nabla^2(r)$	$\varepsilon(r)$
2c-H(2H)	N_{py}	-0.865				0.14	3.37	-64.8				
Exp.	N_{pz}	-0.601				0.68	3.42	-65.7				
2c-H(2H)	N_{py}	-1.12	-0.49	-0.36	-1.07	0.15	3.97	-67.8				
B3LYP/I	N_{pz}	-0.61	-0.28	-0.22	-2.02	0.721	3.98	-68.3				
2c-H(2H)	N_{py}	-1.23	-0.47	-0.53	-0.81	0.08	4.01	-78.5				
B3LYP/II	N_{pz}	-0.66	-0.27	-0.36	-1.82	0.74	4.02	-78.9				
2c-H	N_{py}											
B3LYP/I	N_{pz}											
2c-H	N_{py}	-1.19	-0.43	-0.48	-0.76	0.09	4.08	-81.6				
B3LYP/II	N_{pz}	-0.63	-0.24	-0.34	-1.33	0.70	4.05	-80.5				
2az	N_{py}	-1.19	-0.43	-0.47	-0.76	0.08	4.08	-81.5				
B3LYP/II	N_{pz}	-0.65	-0.25	-0.34	-1.40	0.70	4.03	-79.3				
2cz	N_{py}	-1.19	-0.43	-0.48	-0.76	0.08	4.08	-81.5				
B3LYP/II	N_{pz}	-0.66	-0.25	-0.34	-1.43	0.70	4.03	-79.4				
2gz	N_{py}	-1.19	-0.43	-0.47	-0.75	0.08	4.08	-81.5				
B3LYP/II	N_{pz}	-0.64	-0.24	-0.34	-1.42	0.70	4.01	-78.6				
5az	N_{py}	-1.31	-0.53	-0.53	-1.23	0.13	3.65	-64.7	2.289	0.447	6.01	0.097
B3LYP/II	N_{pz}	-0.73	-0.32	-0.31	-1.29	0.71	3.84	-72.5	2.462	0.282	4.24	0.104
5cz*	N_{py}	-1.31	-0.53	-0.53	-1.23	0.13	3.65	-64.7	2.286	0.449	6.04	0.096
B3LYP/II	N_{pz}	-0.73	-0.31	-0.30	-1.39	0.72	3.84	-72.3	2.465	0.280	4.19	0.106
5gz	N_{py}	-1.30	-0.53	-0.53	-1.22	0.14	3.65	-64.8	2.285	0.451	6.05	0.100
B3LYP/II	N_{pz}	-0.72	-0.31	-0.32	-1.45	0.73	3.85	-72.6	2.438	0.297	4.55	0.095
5at	N_{py}	-1.13				0.35	3.68	-72.9	2.2128(9)	0.57(2)	5.80(2)	0.09
Exp	N_{pz}	-0.59				0.68	3.92	-78.1	2.3971(8)	0.39(1)	4.42(2)	0.22
5at	N_{py}	-1.31	-0.53	-0.53	-1.22	0.13	3.65	-64.6	2.284	0.452	6.05	0.097
B3LYP/II	N_{pz}	-0.72	-0.32	-0.31	-1.39	0.72	3.85	-72.6	2.451	0.289	4.36	0.097
5at	N_{py}			-0.49					2.2128(9)	0.563	1.61	0.024
BP86/ TZVP	N_{pz}			-0.28					2.3971(8)	0.344	1.19	0.050

7.2 NMR-Spektren

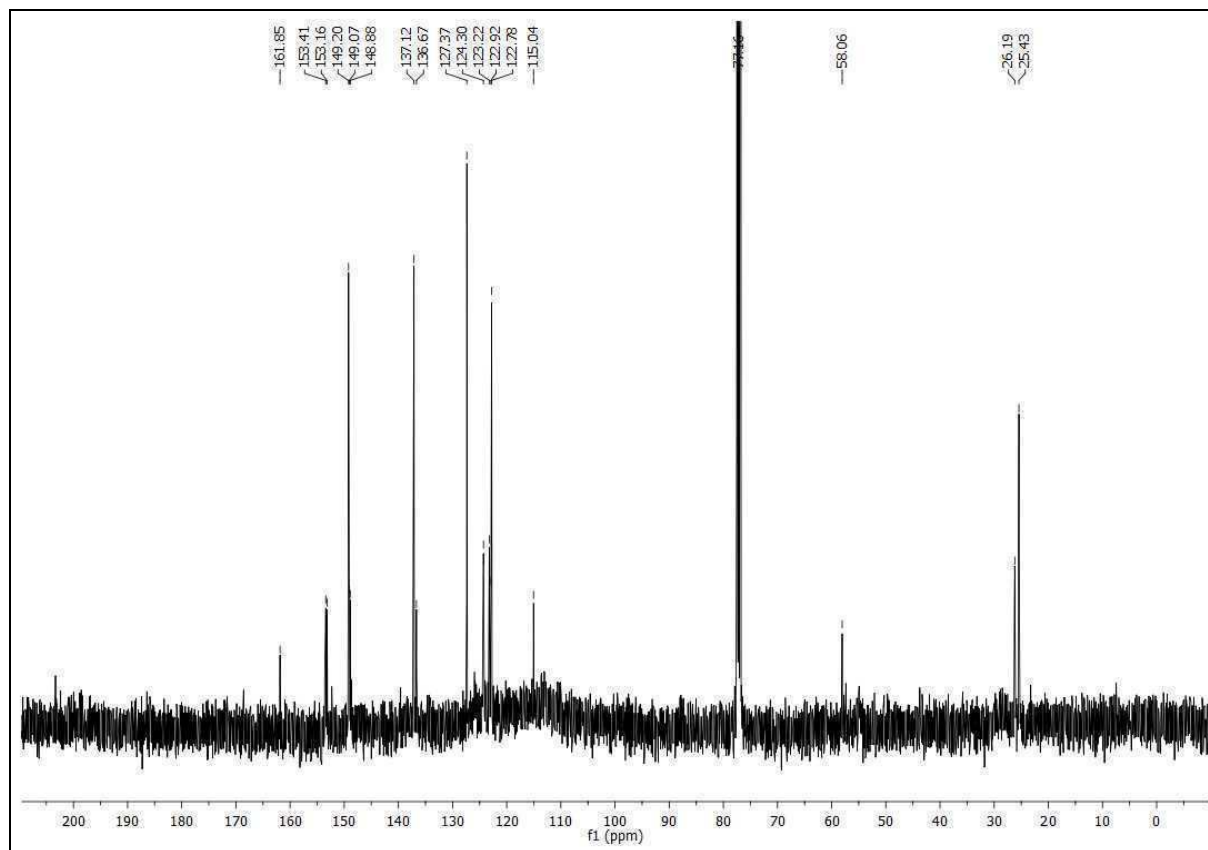
Edukte

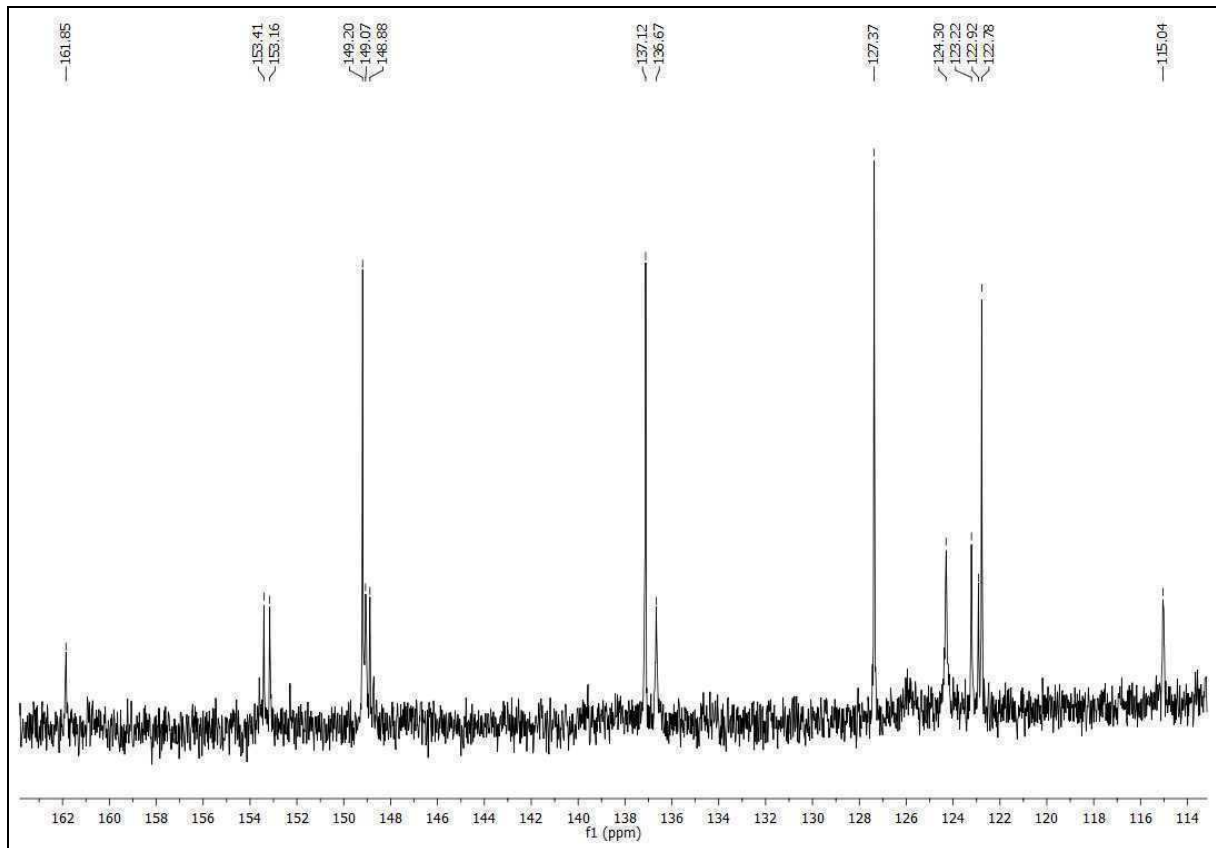
^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): 2-(Pyridin-2-ylcarbonyl)cyclopentanon **1e**



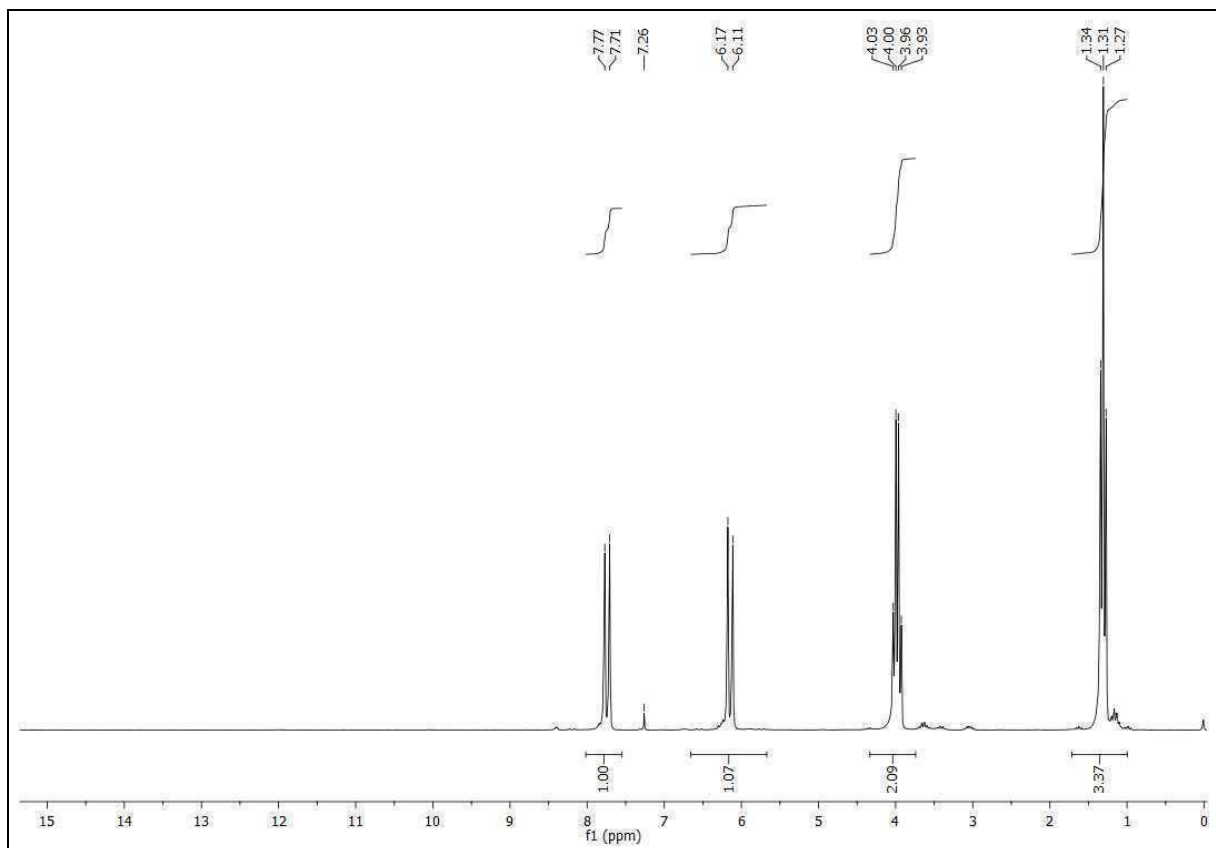


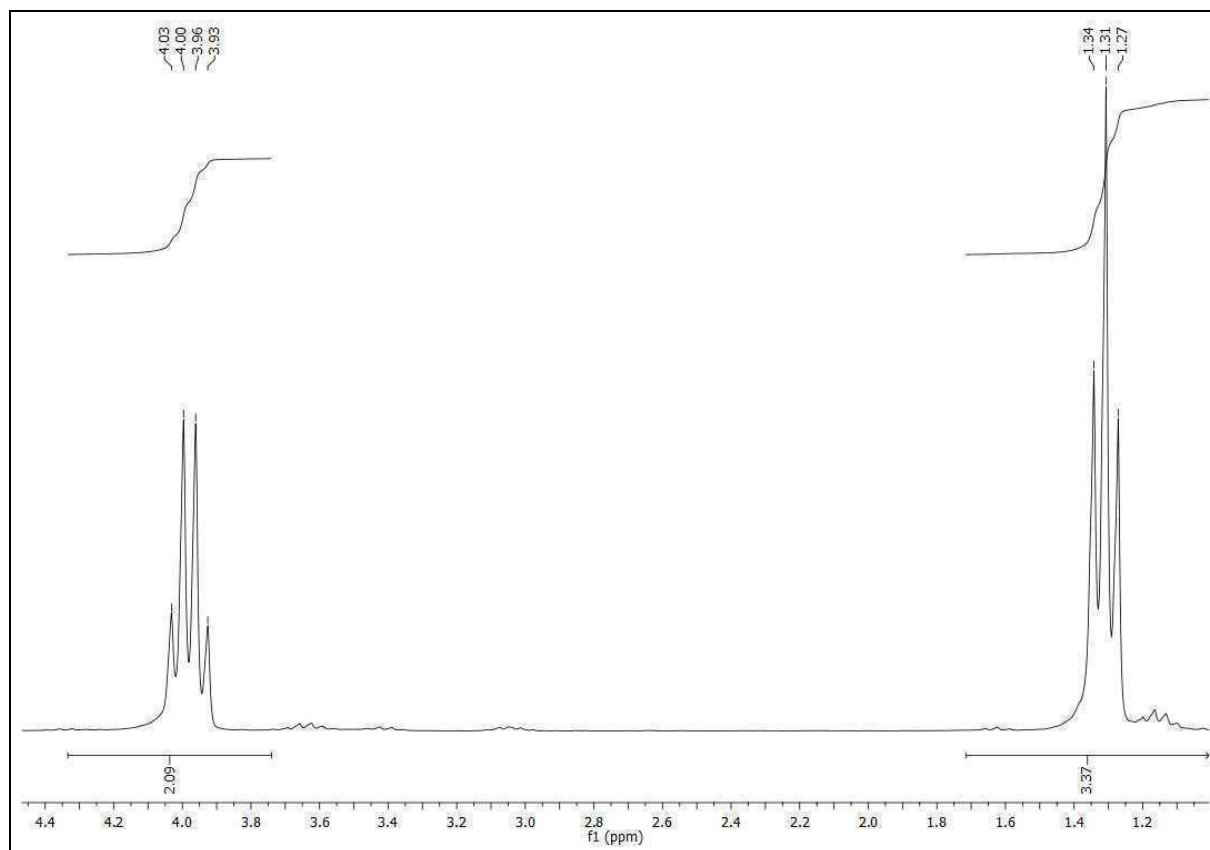
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 100.61 MHz): 2-(Pyridin-2-ylcarbonyl)cyclopentanon **1e**



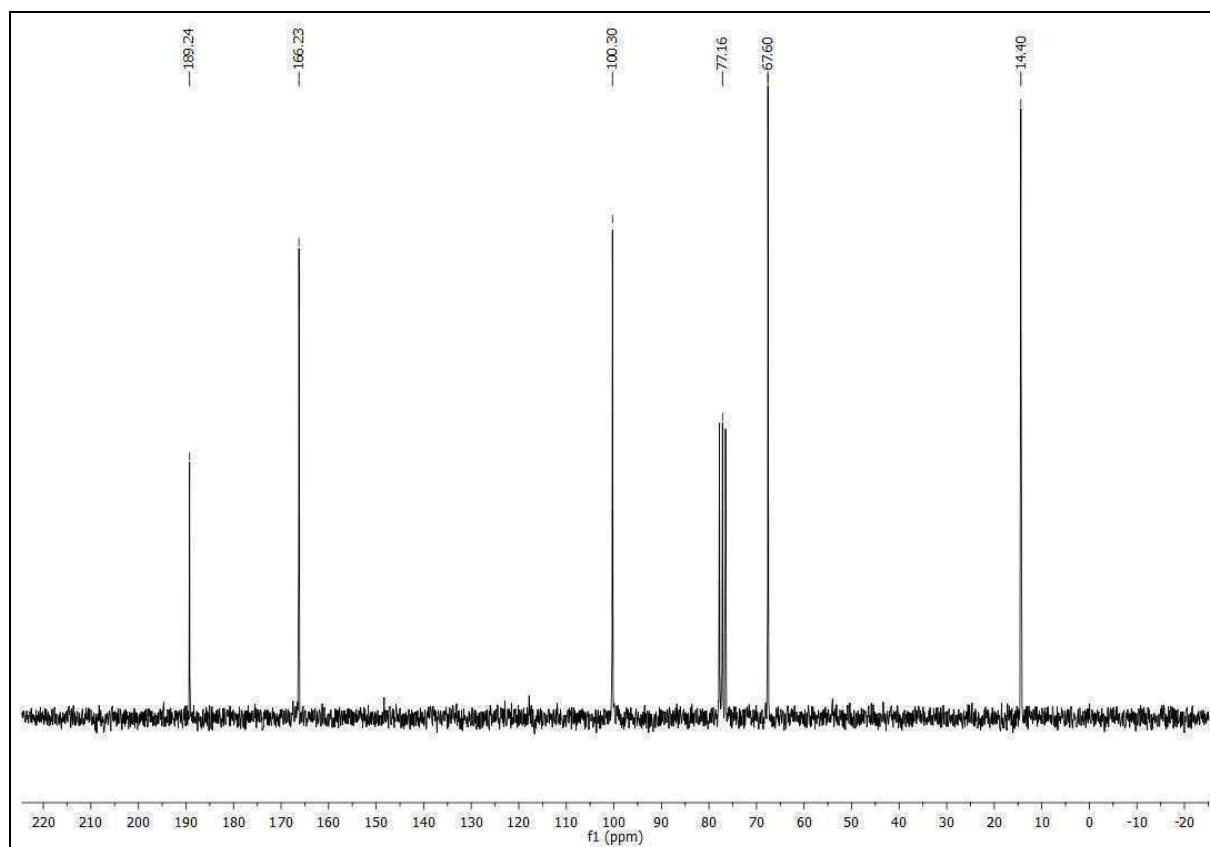


^1H -NMR Spektrum (CDCl₃, 200.13 MHz): 1,6-Bisethoxymethyl-(2,3)-butandion **11a₁**

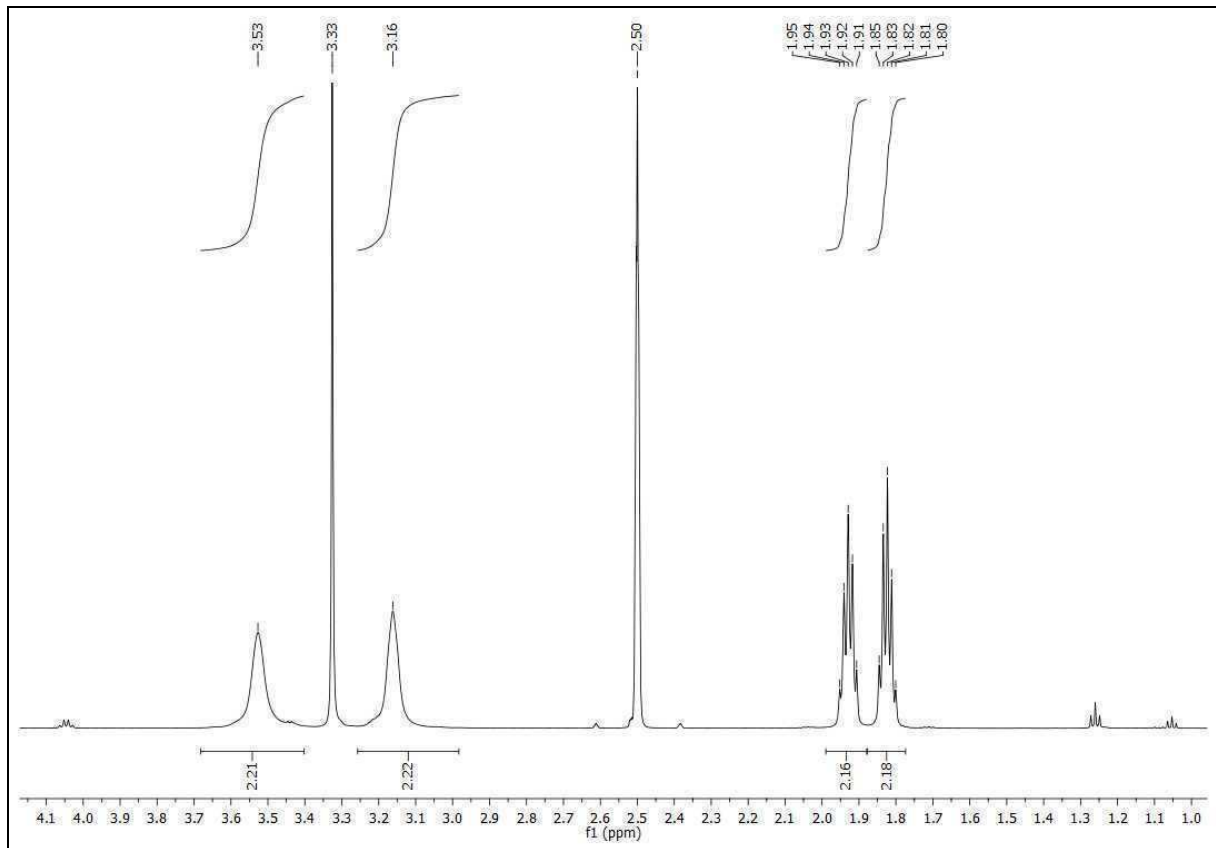
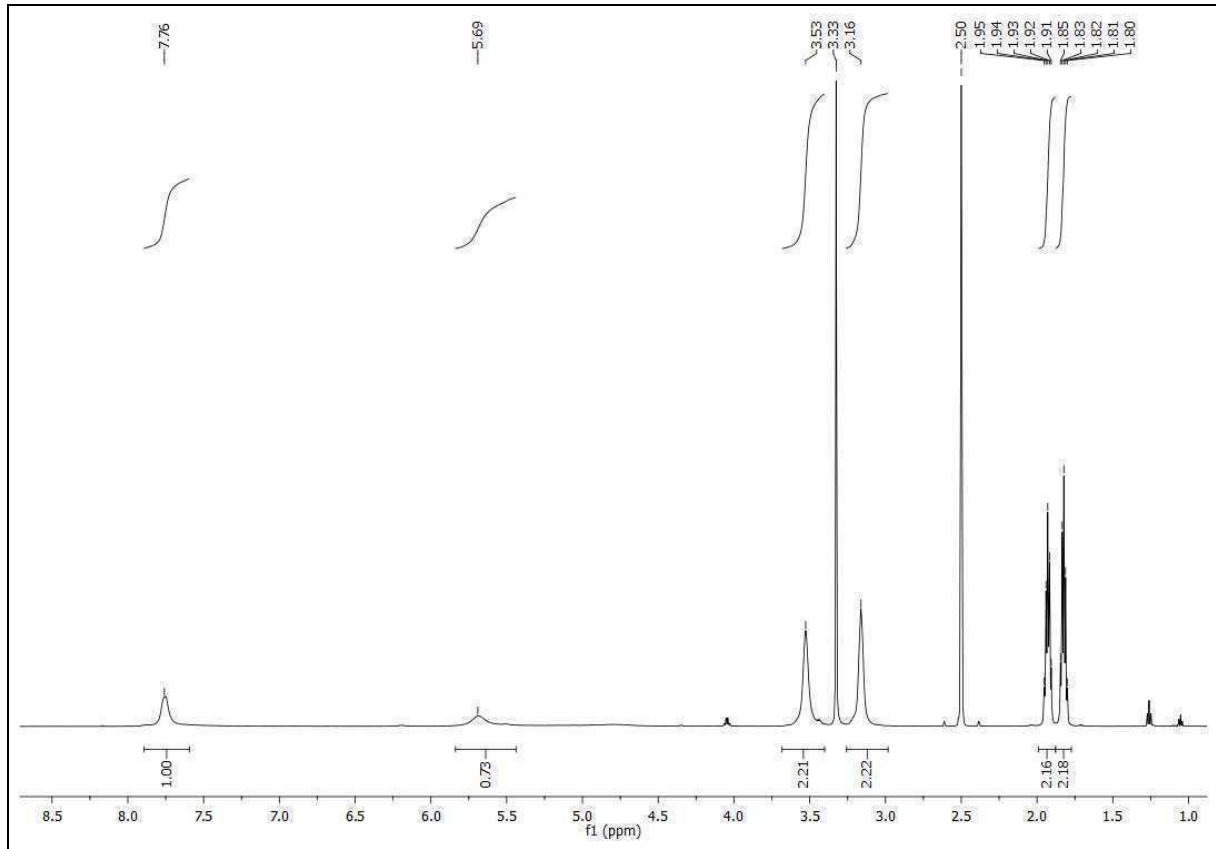




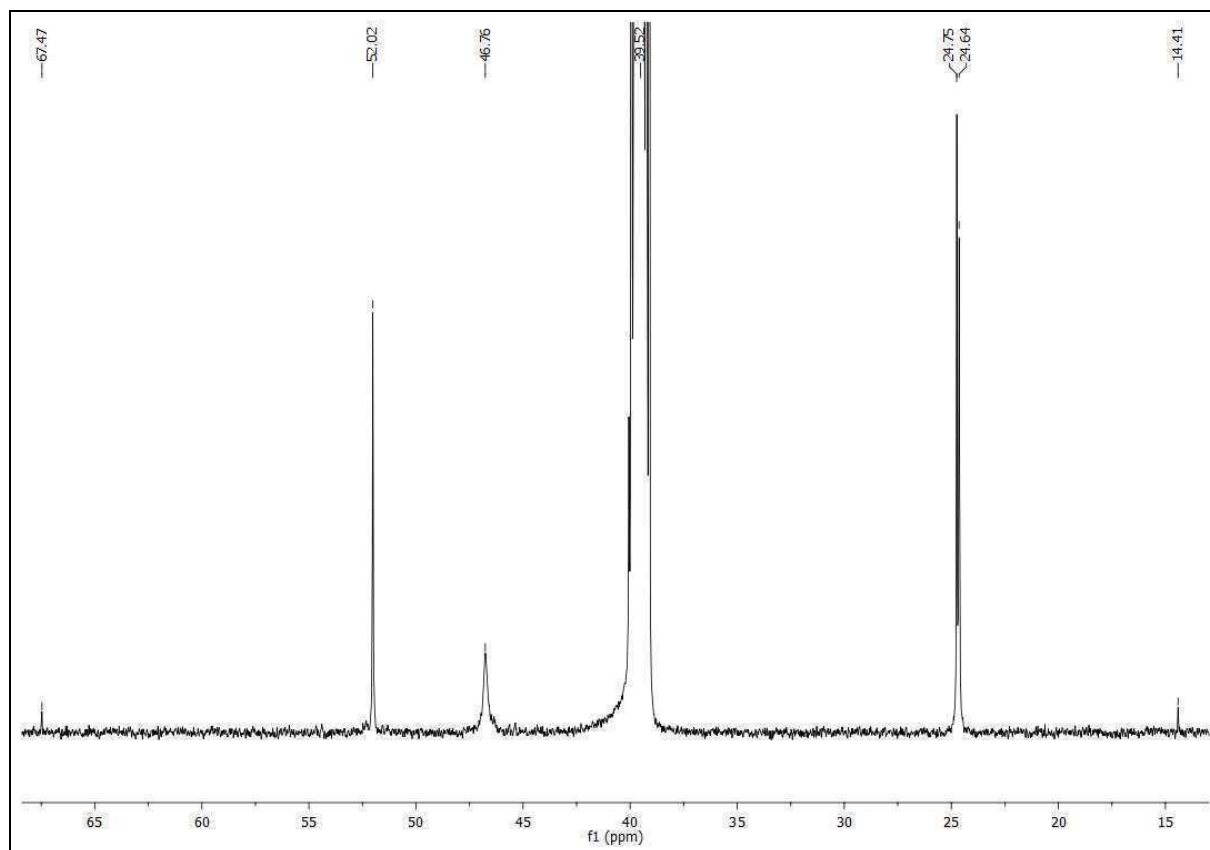
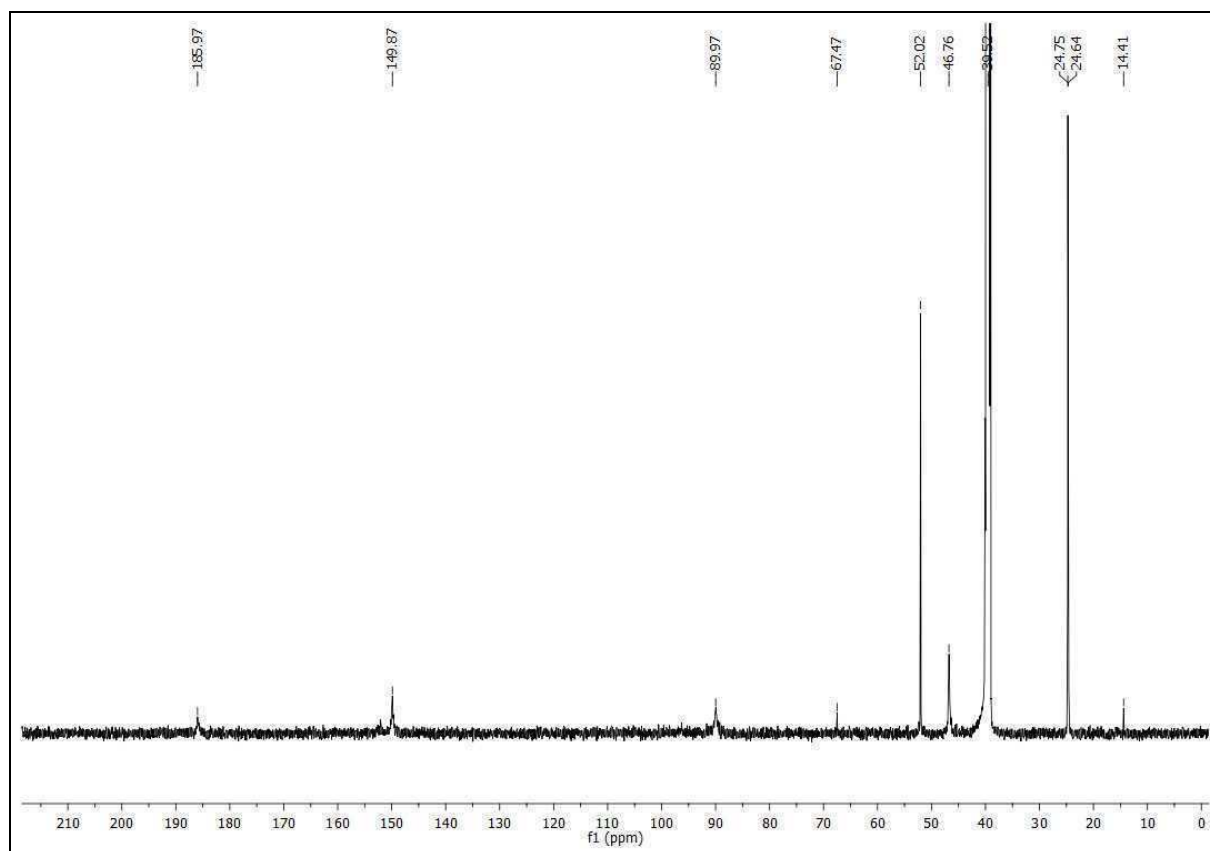
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 50.32 MHz): 1,6-Bisethoxymethylen-(2,3)-butandion **11a**₁



$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (d^6 -DMSO, 400.13 MHz): 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion **11a₂**

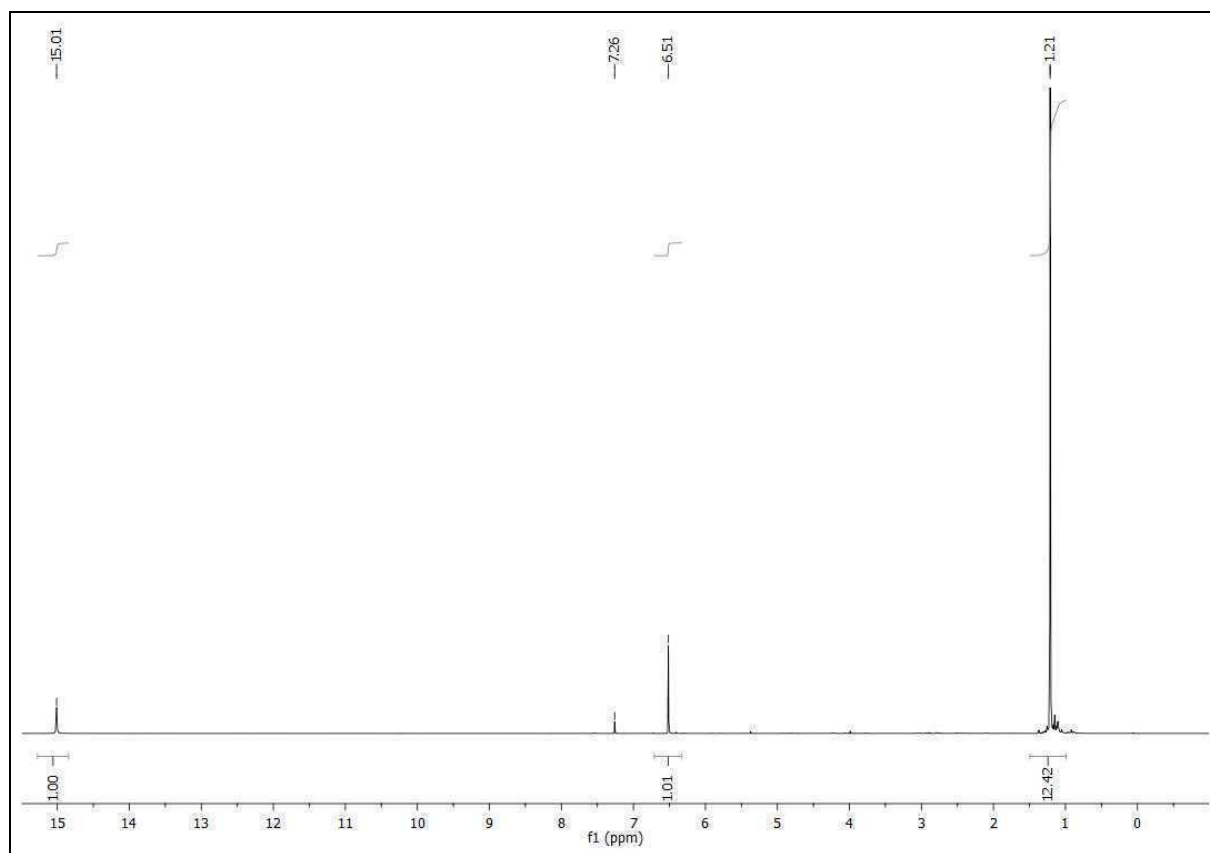


^{13}C -NMR Spektrum (d^6 -DMSO, 150.90 MHz): 1,6-Di(pyrrolidin-1-yl)hexa-1,5-dien-3,4-dion **11a₂**



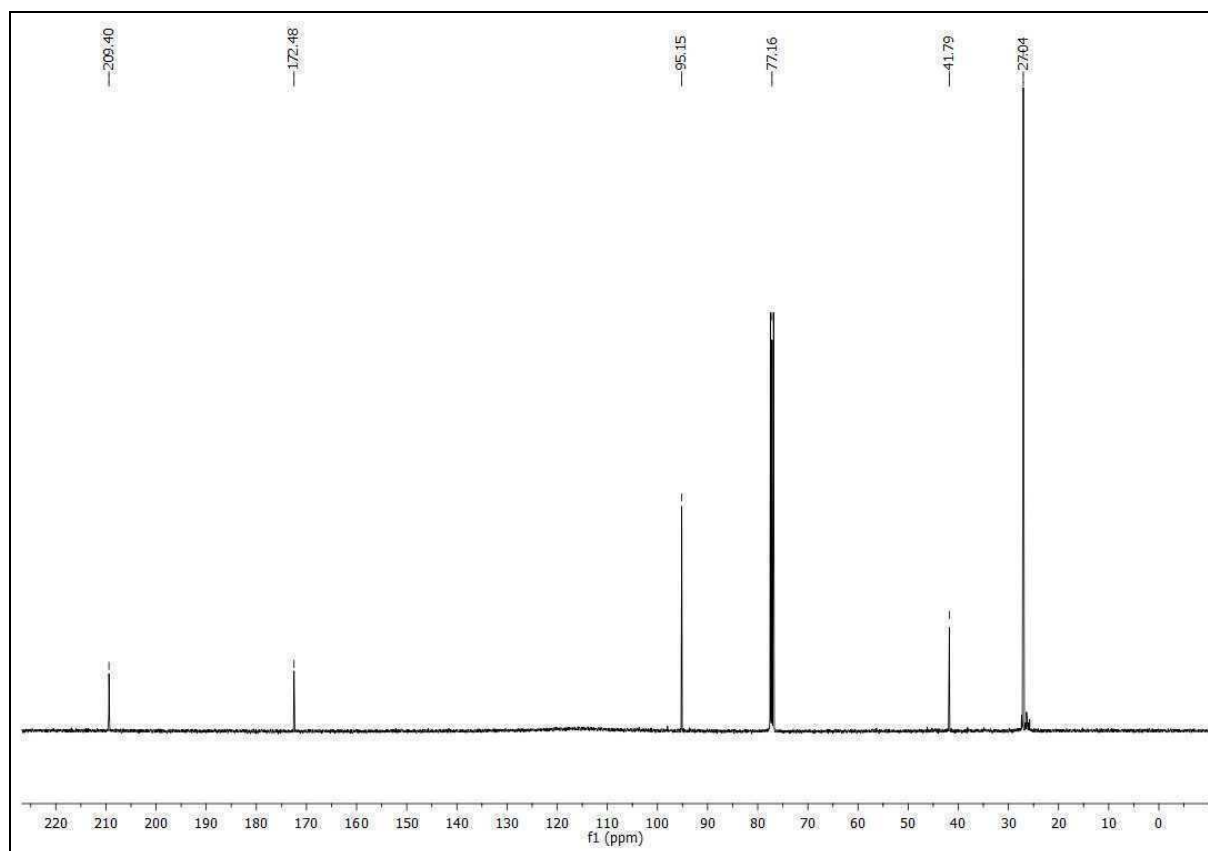
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon

11d

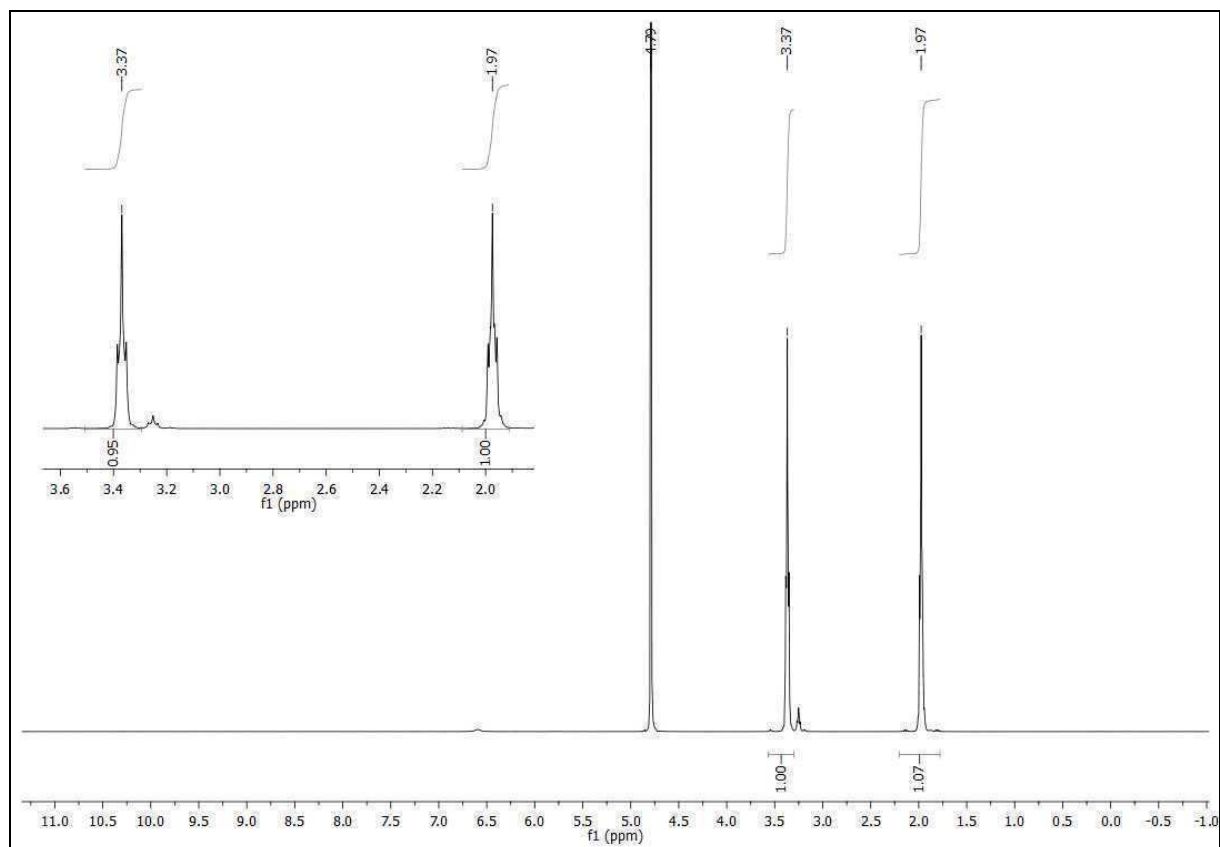


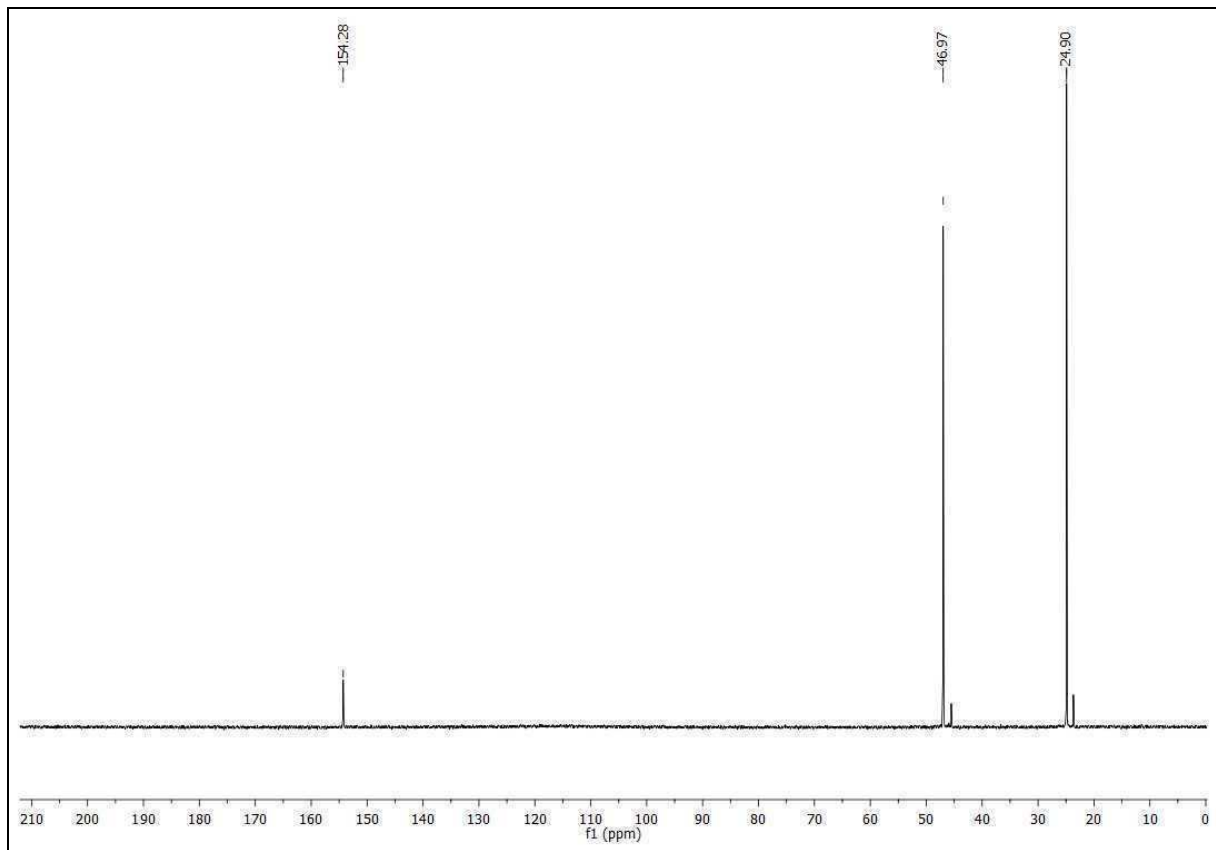
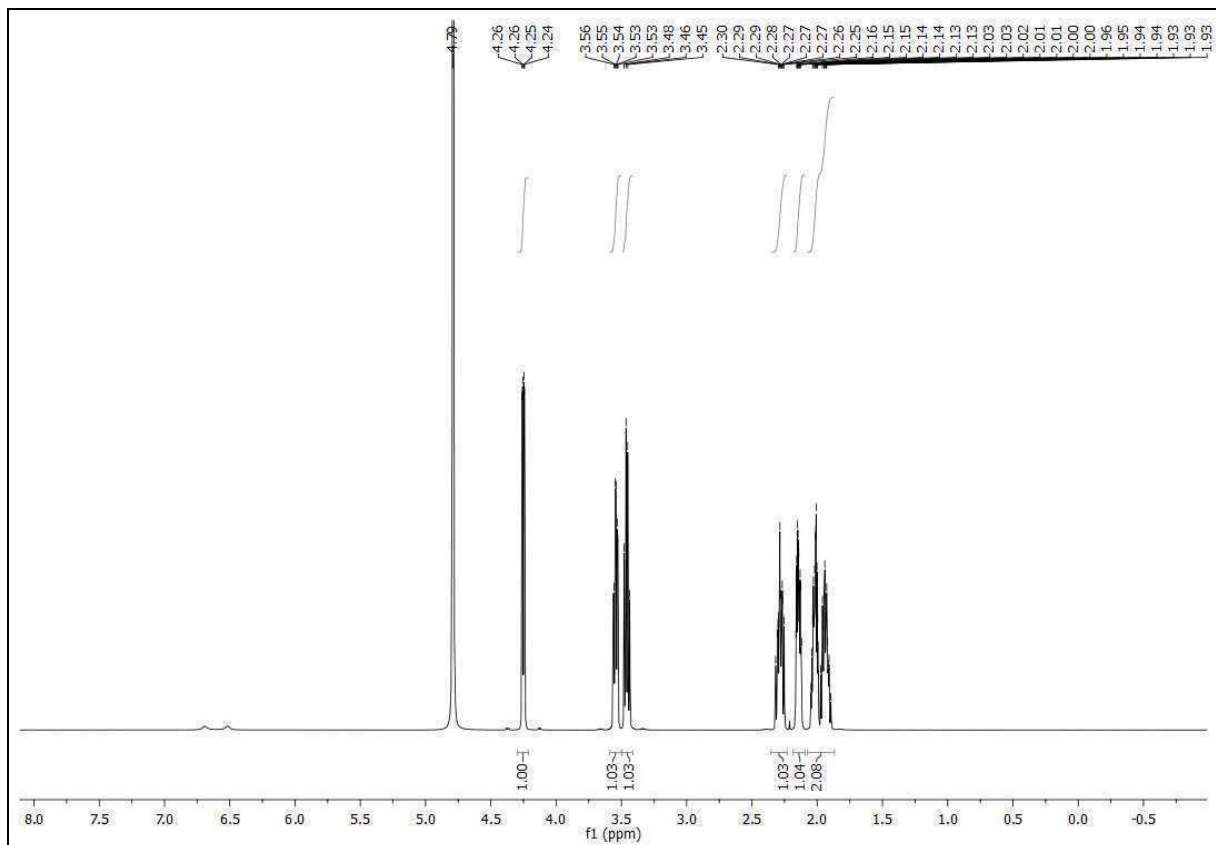
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2,2,9,9-Tetramethyldecan-3,5,6,8-tetraon

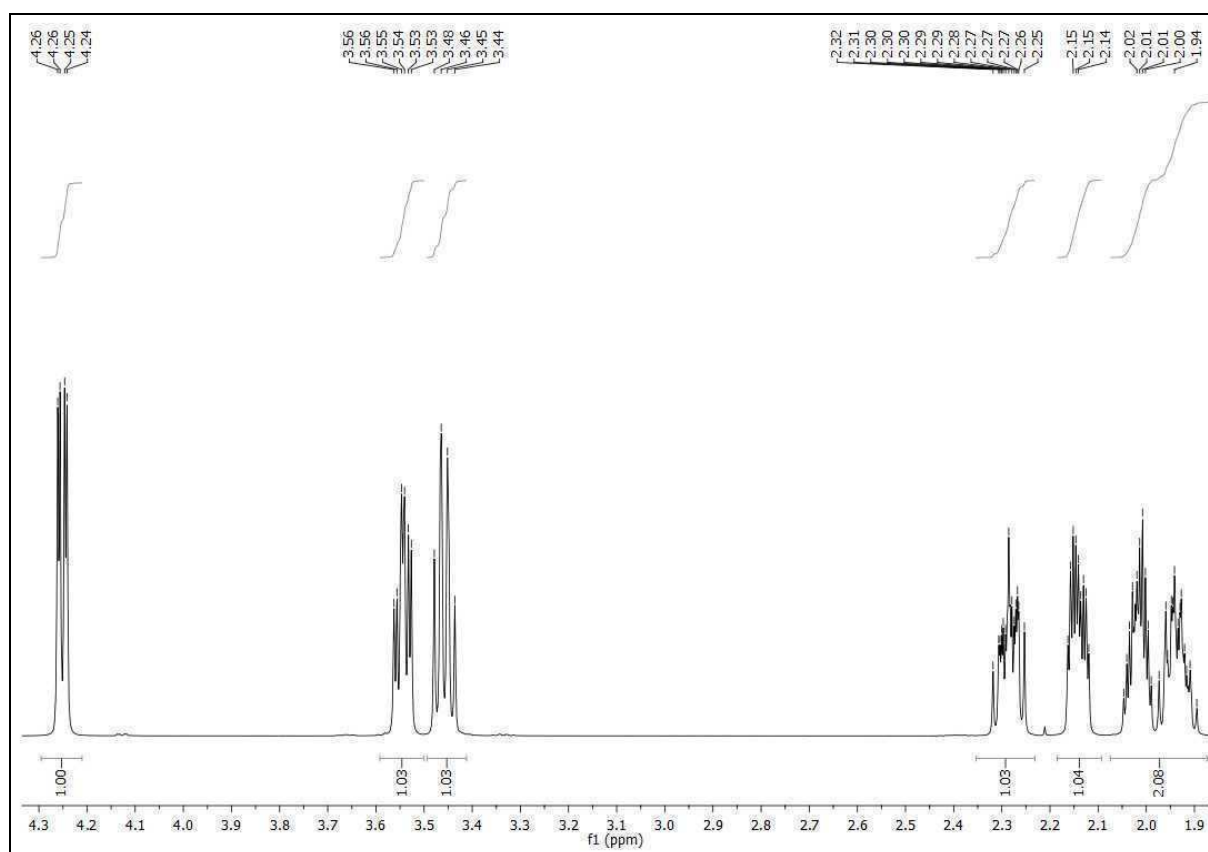
11d



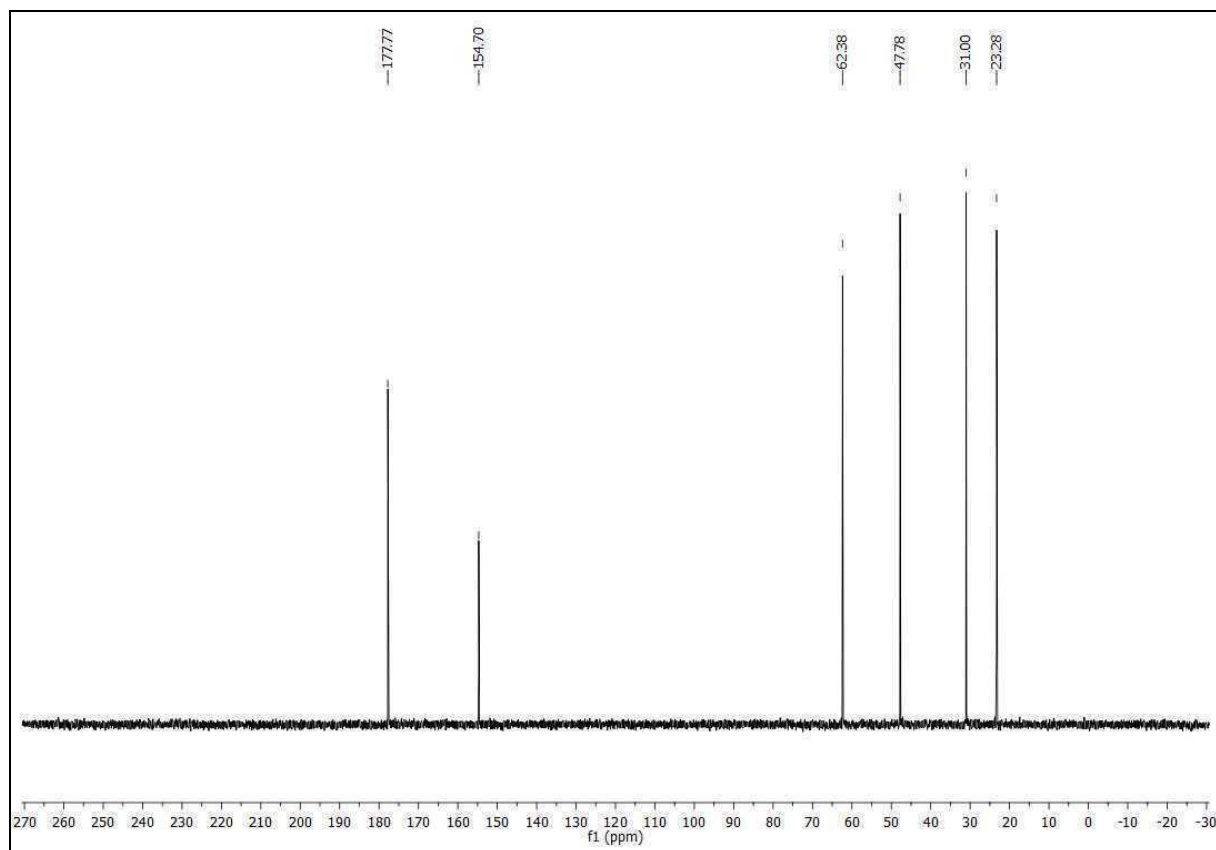
^1H -NMR Spektrum (D_2O , 400.13 MHz): 1-Amidinopyrrolidinhemisulfat **8m**



^{13}C -NMR Spektrum (D_2O , 100.62 MHz): 1-Amidinopyrrolidinhemisulfat **8m** ^1H -NMR Spektrum (D_2O , 600.13 MHz): 1-Amidinopyrrolidin-2-carbonsäure **8n**

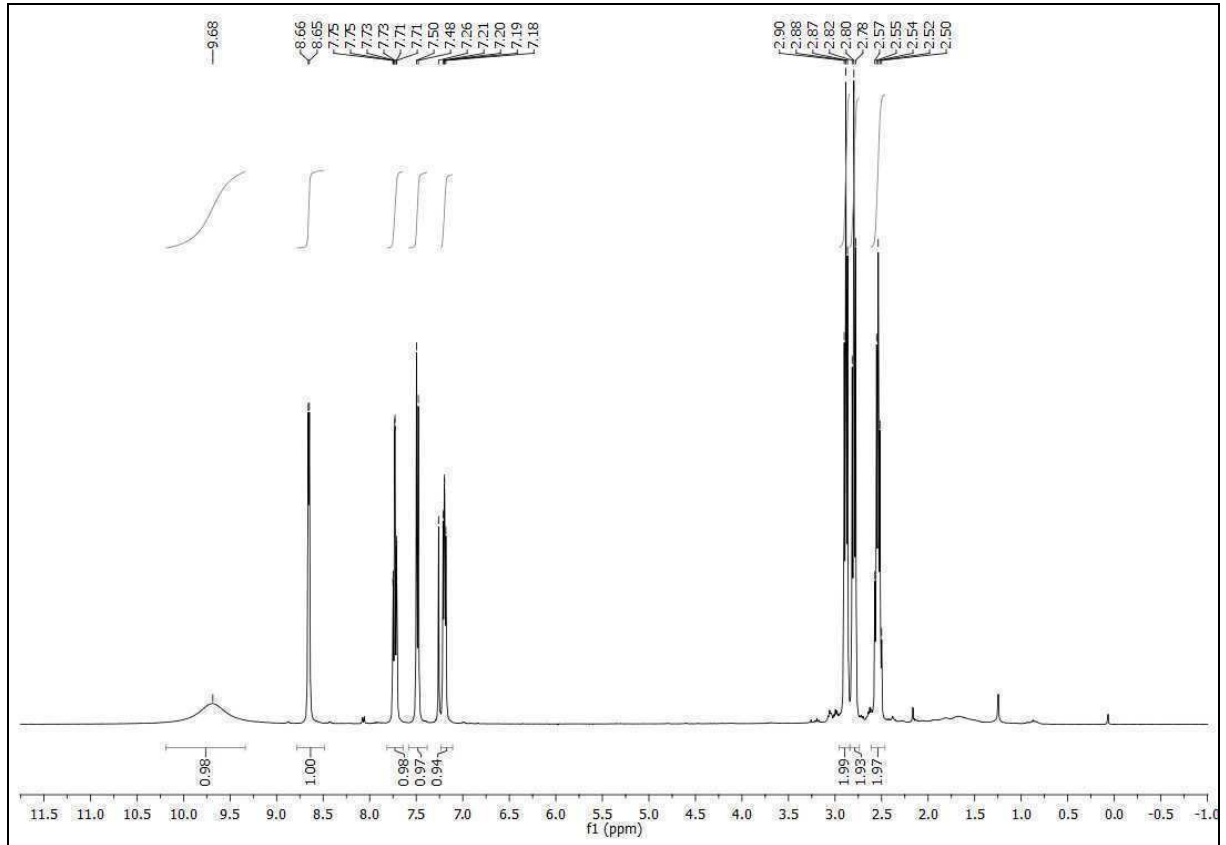


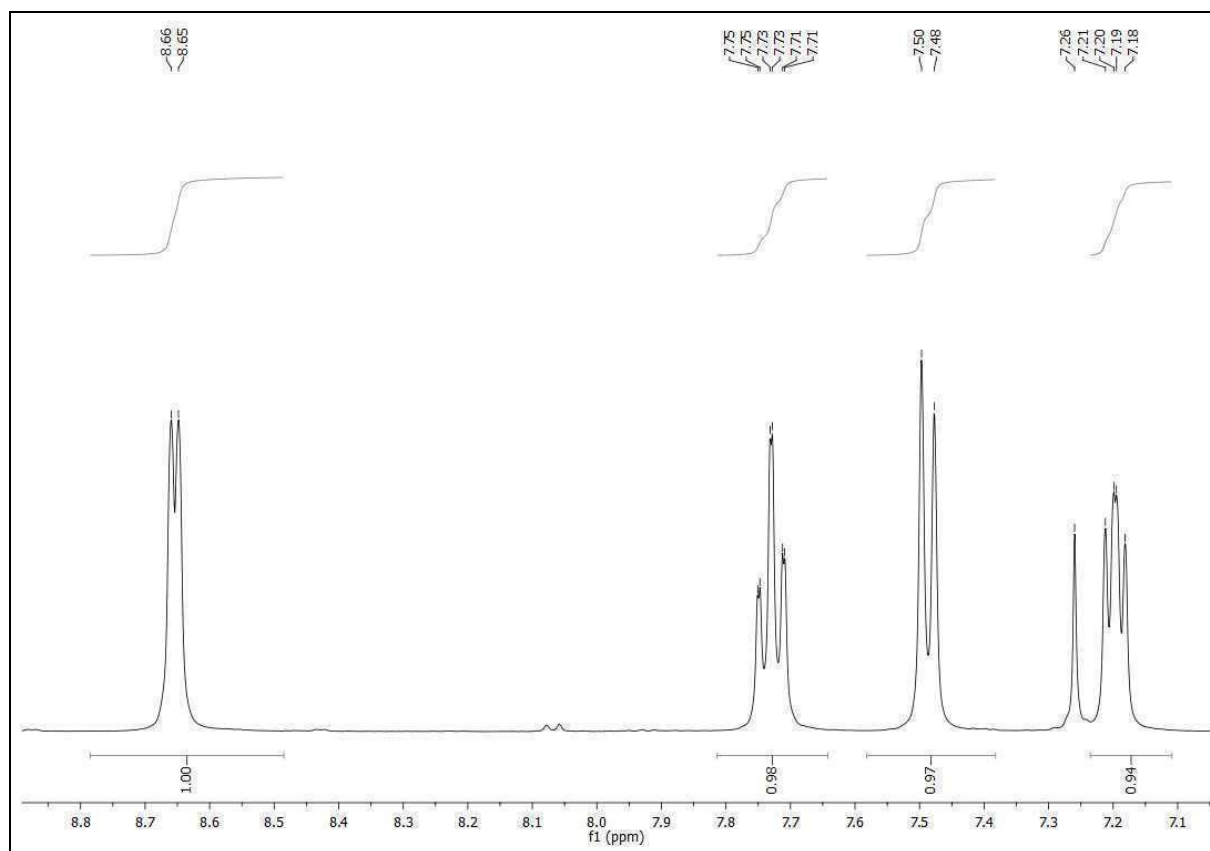
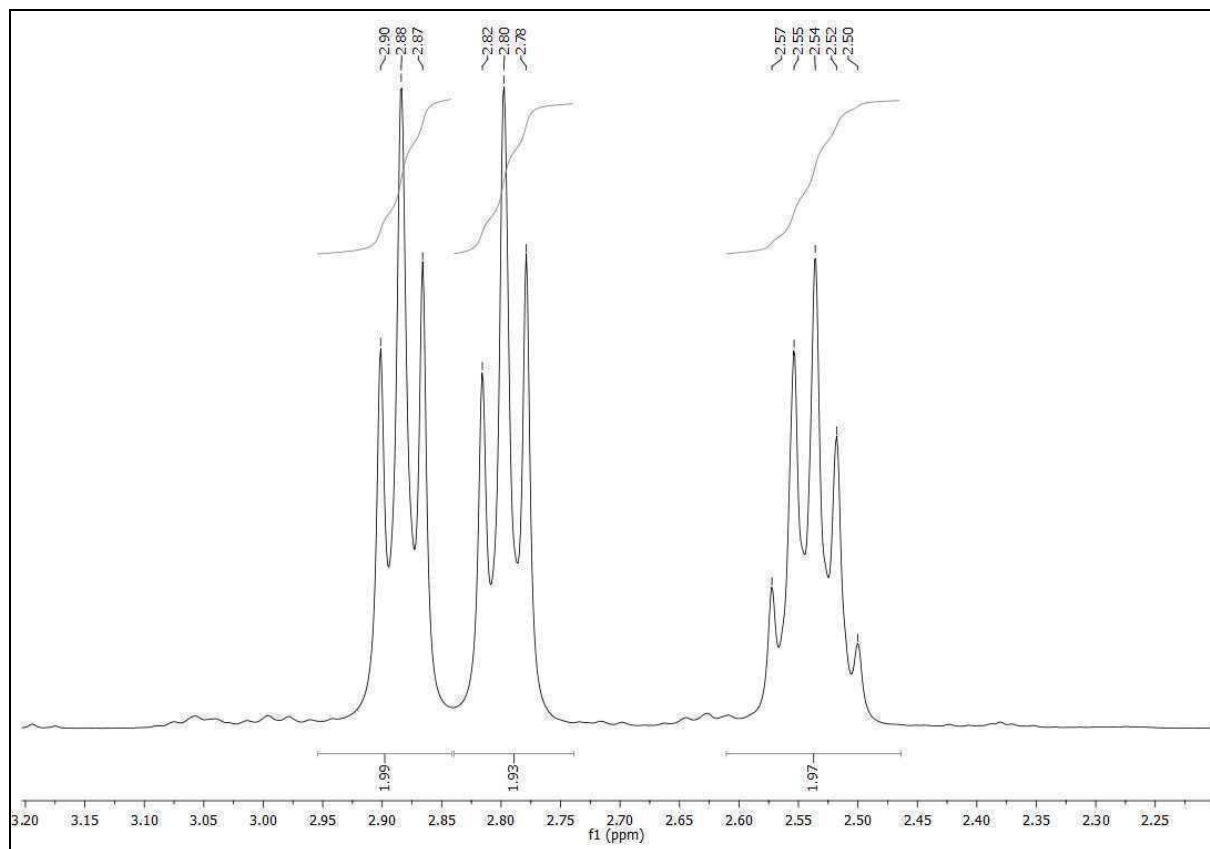
^{13}C -NMR Spektrum (D₂O, 150.92 MHz): 1-Aminopyrrolidin-2-carbonsäure **8n**



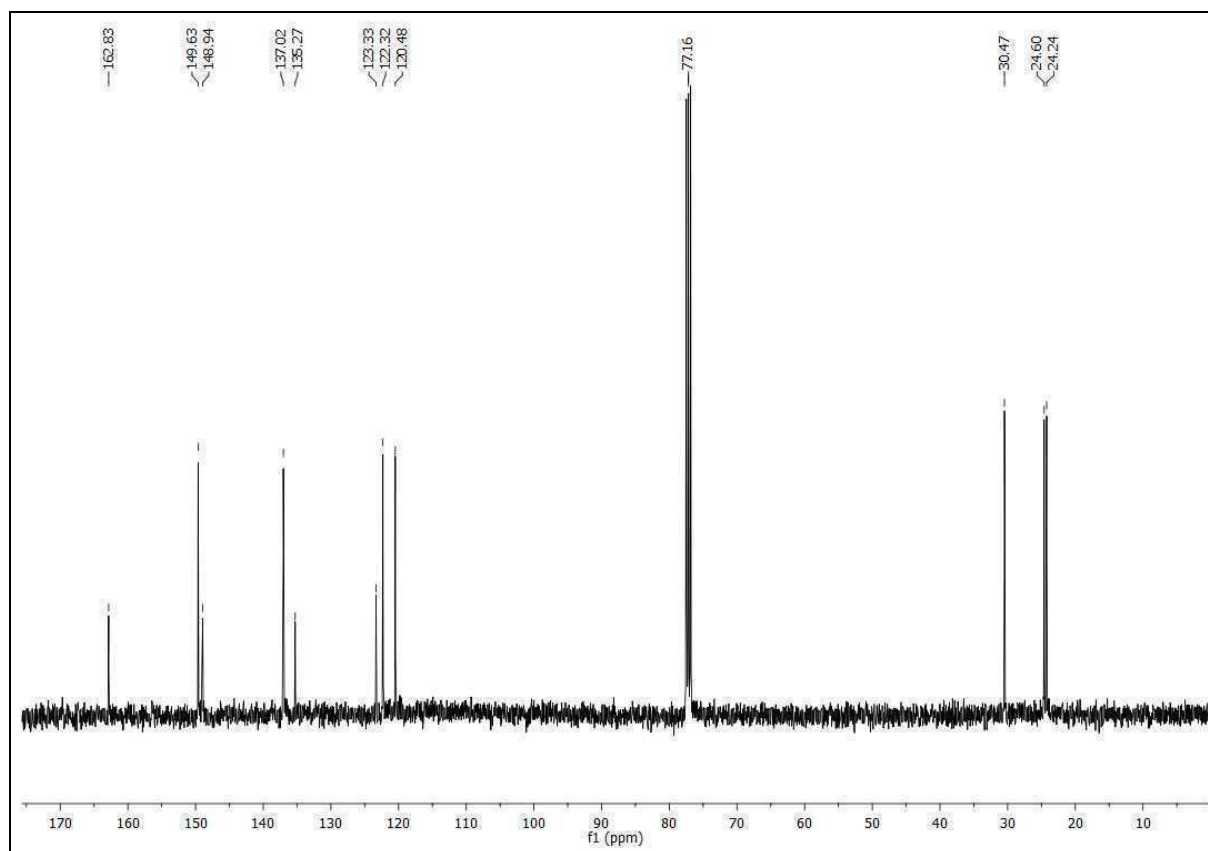
Pyrazoylpyridine

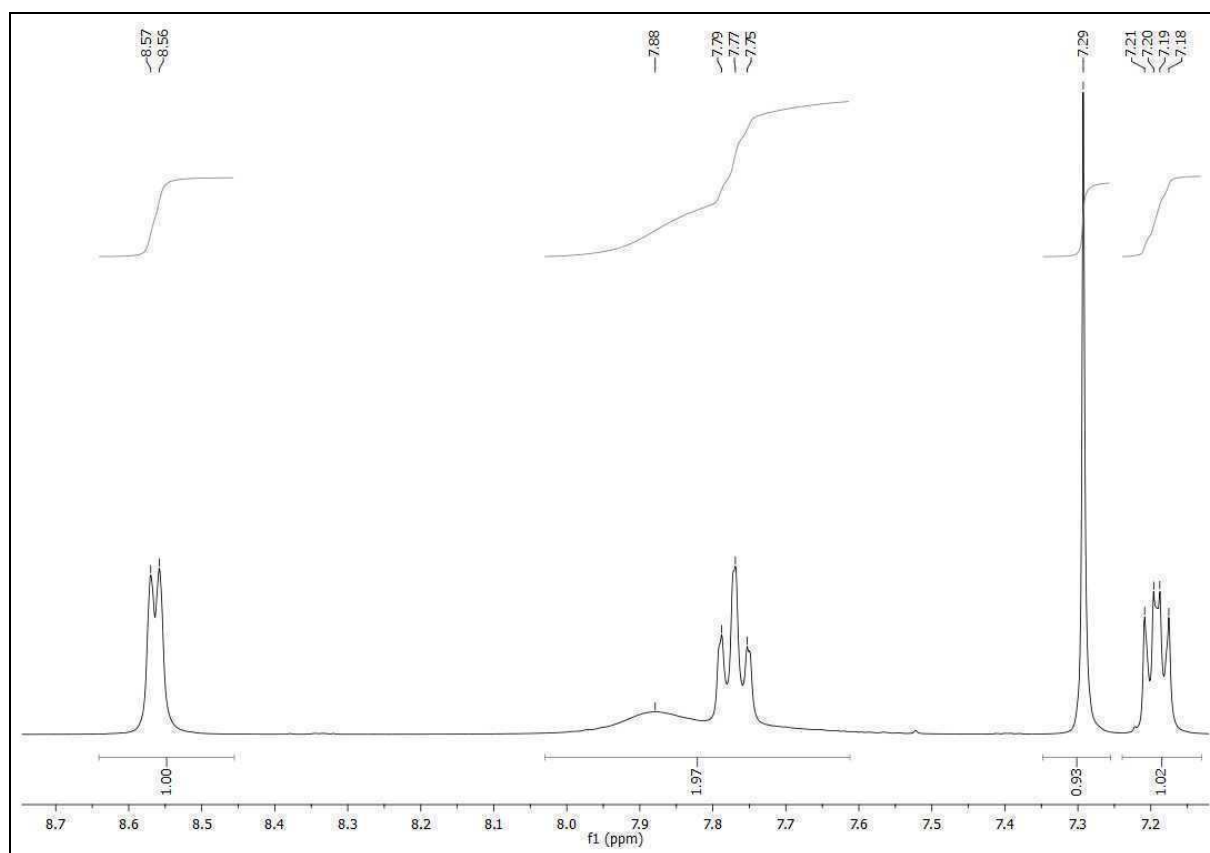
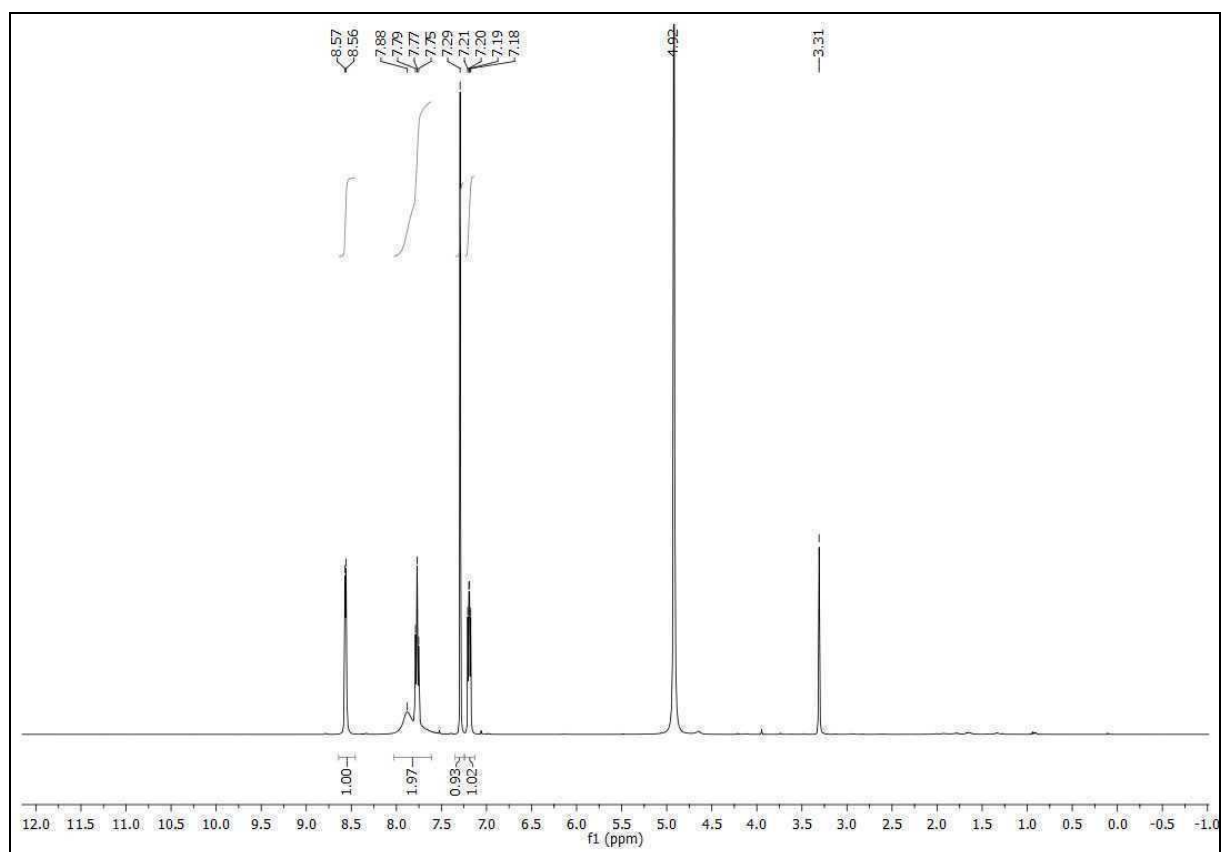
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 3-(Pyridin-2-yl)-1,4,5,6-tetrahydrocyclopentapyrazol **2e**

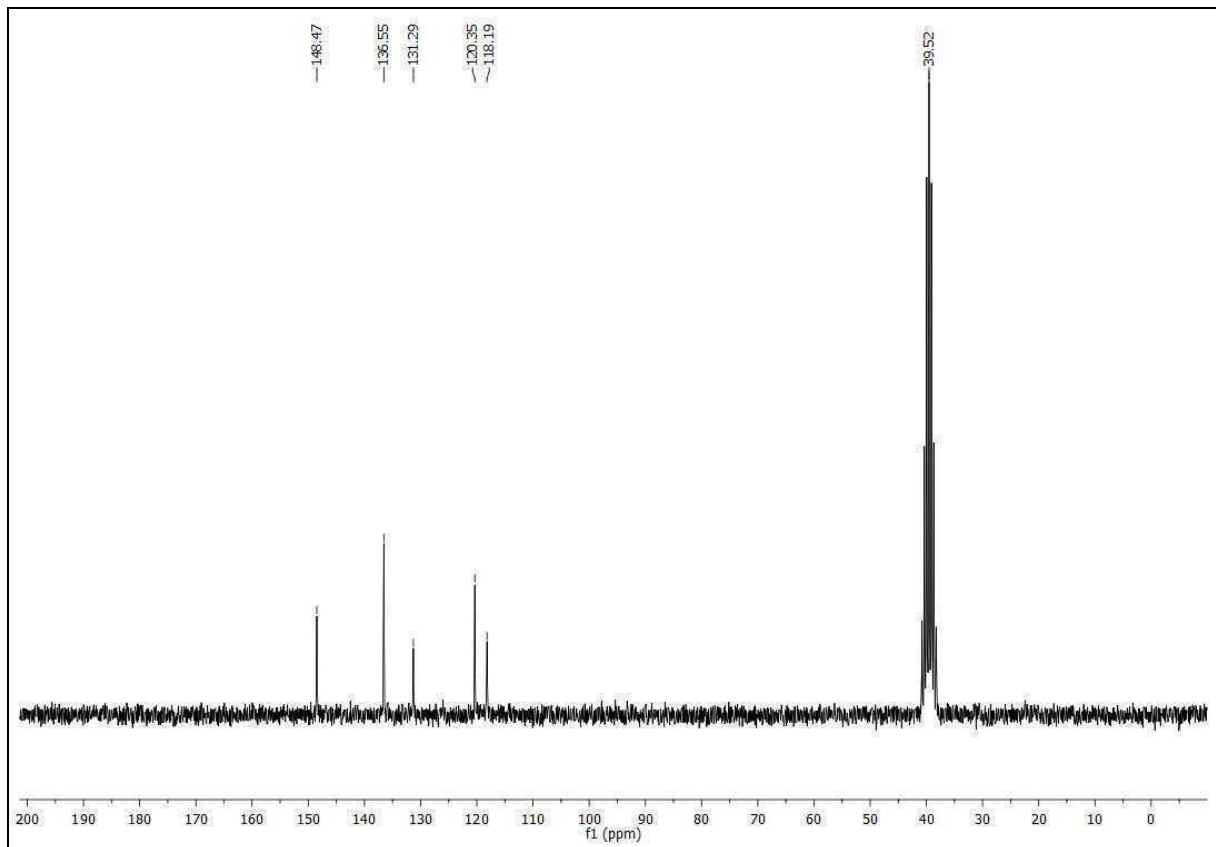
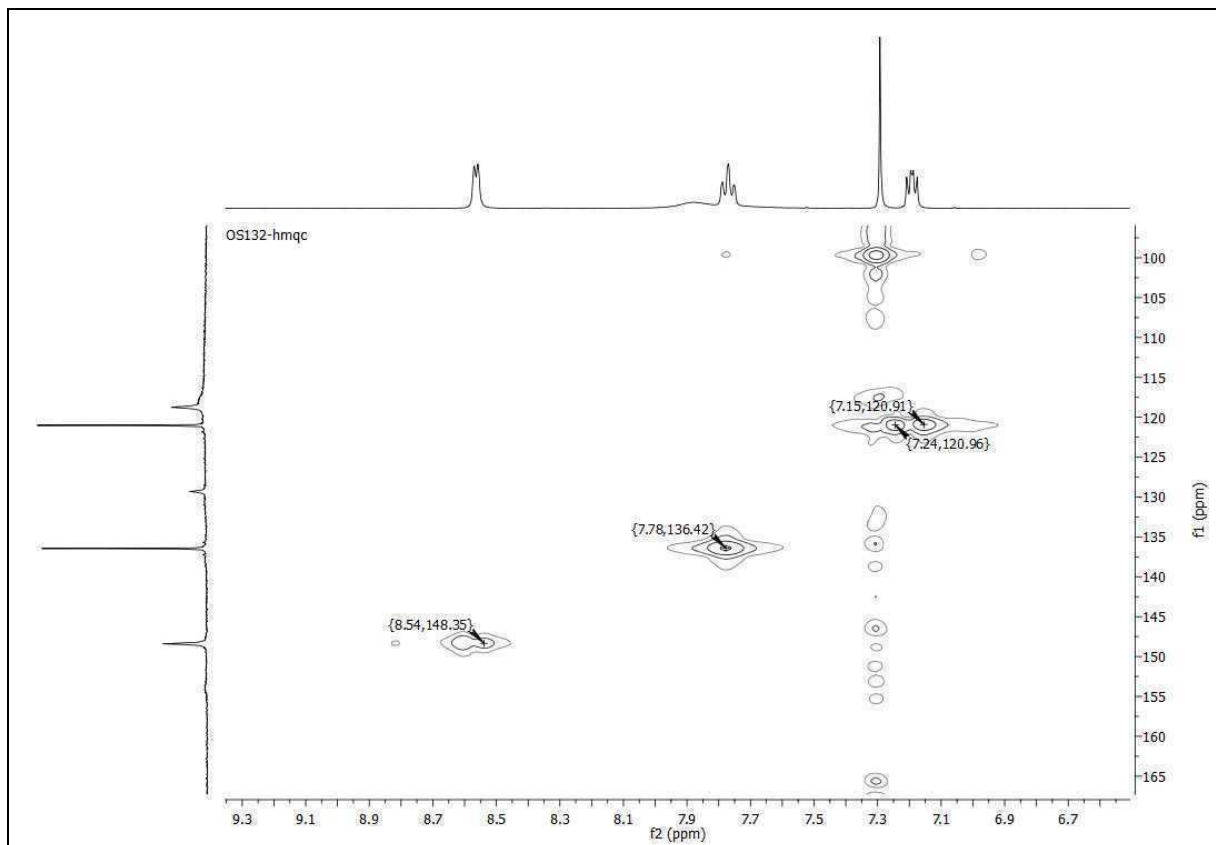




^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 3-(Pyridin-2-yl)-1,4,5,6-tetrahydrocyclopentaprazol **2e**

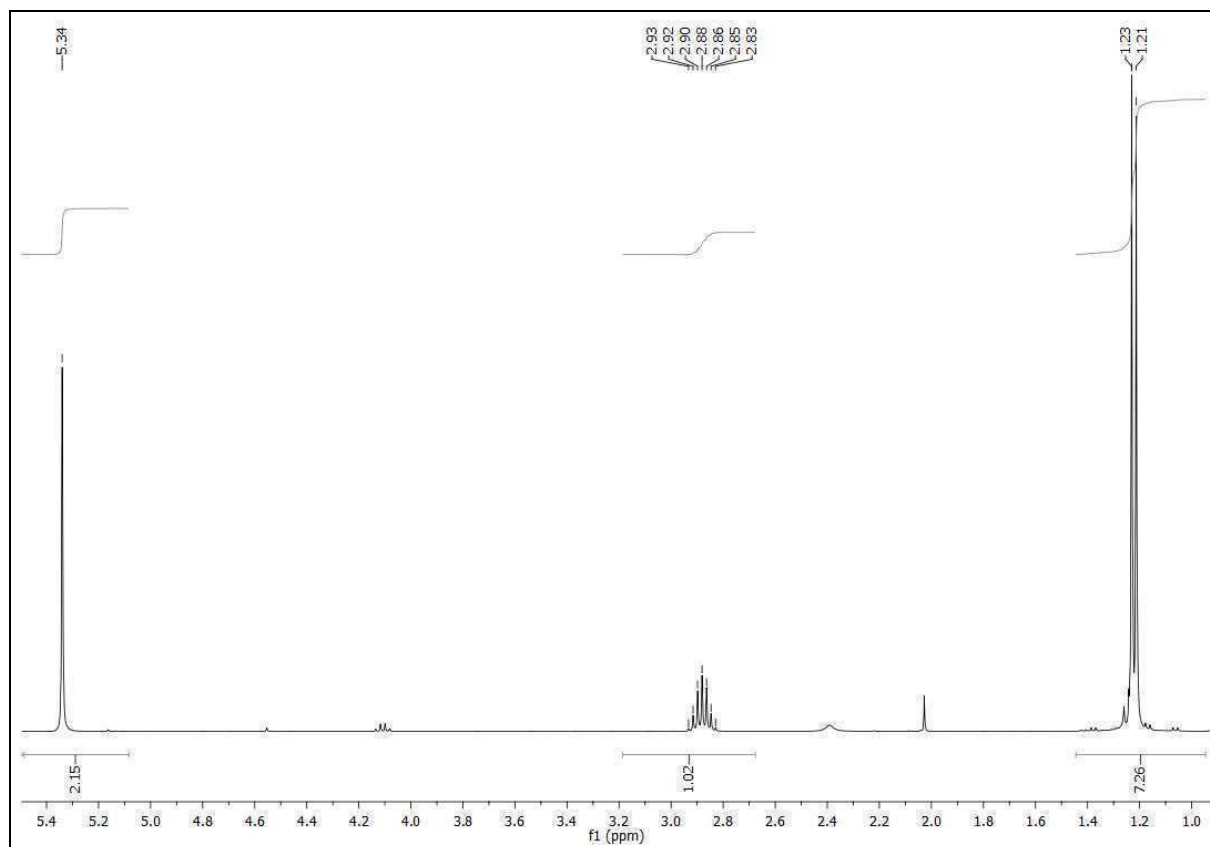
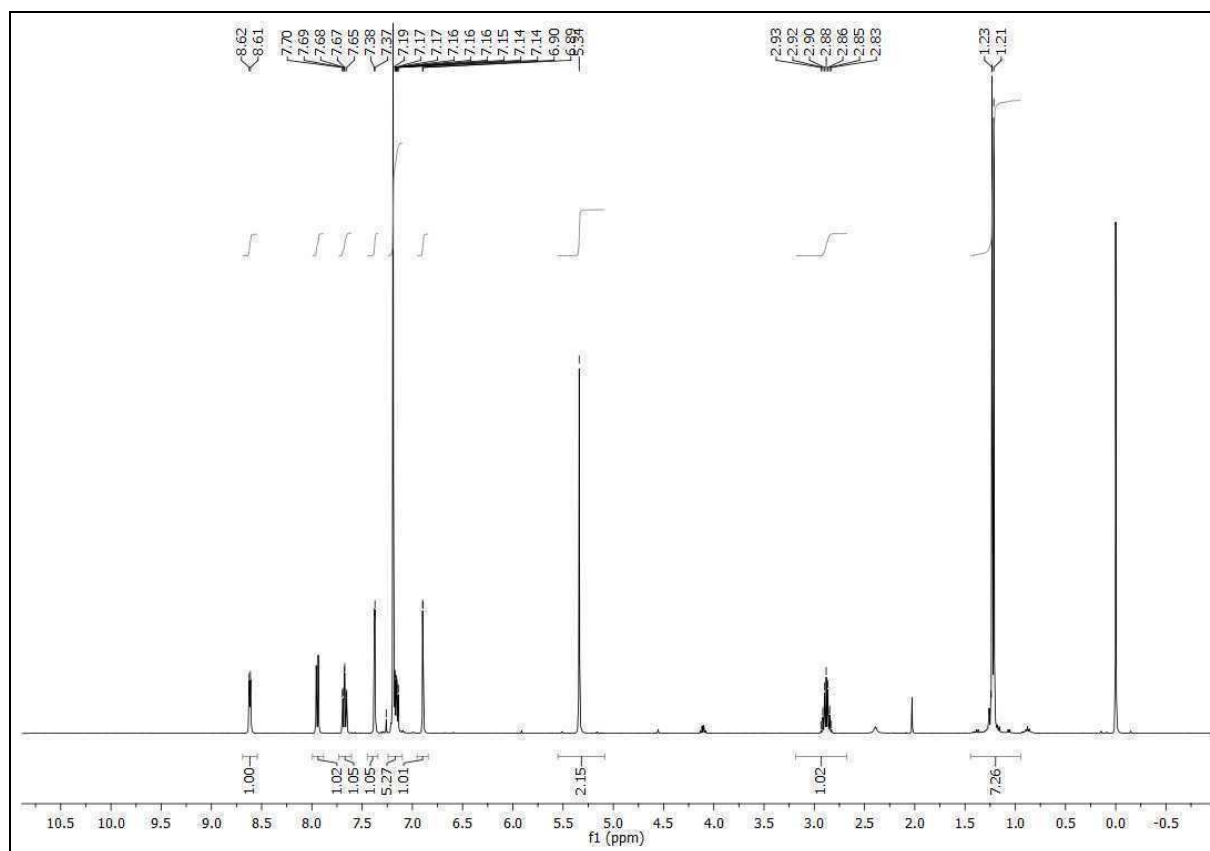


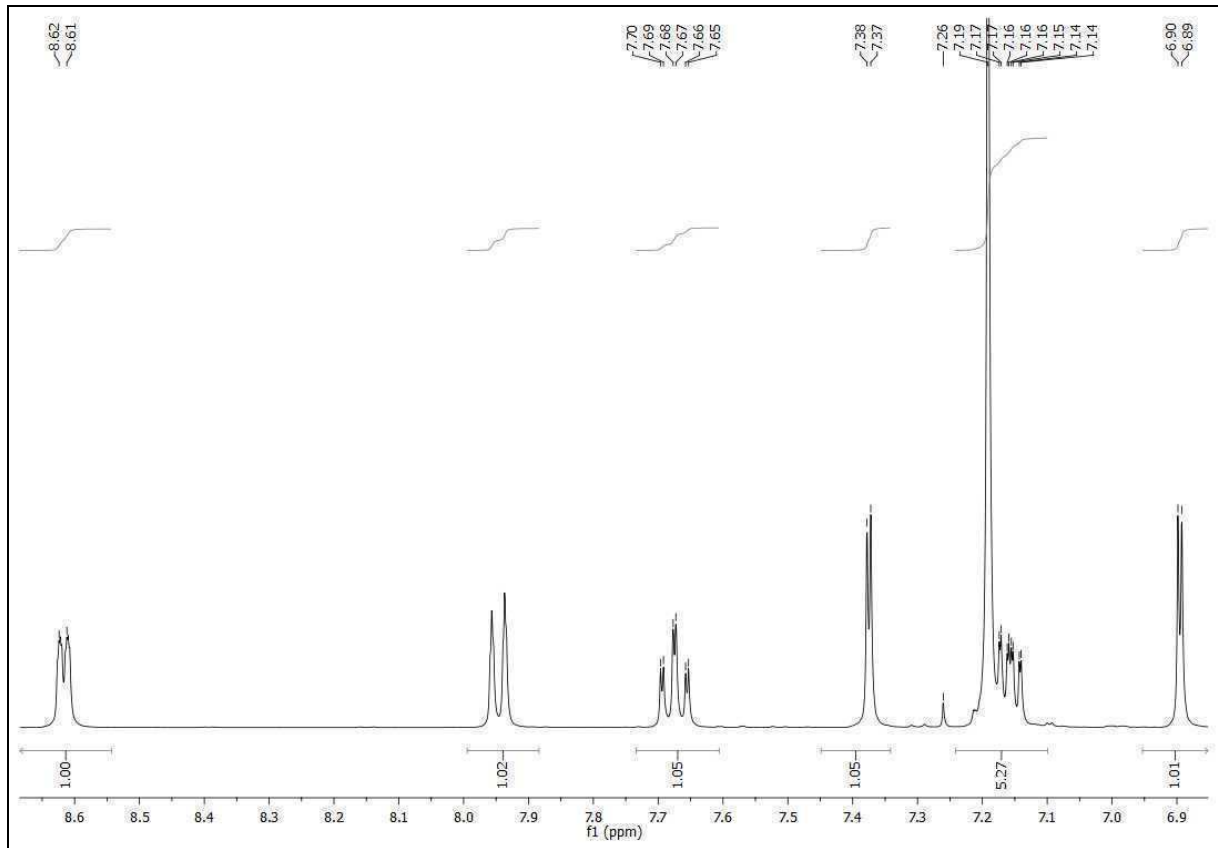
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum ($d^4\text{-MeOH}$, 400.13 MHz): 2-(4-Aminopyrazol-3(5)-yl)pyridin **2i**

^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2-(4-Aminopyrazol-3(5)-yl)pyridin **2i**HMQC Spektrum (d_4 -MeOH, 400.13 MHz/100.61 MHz): 2-(4-Aminopyrazol-3(5)-yl)pyridin **2i**

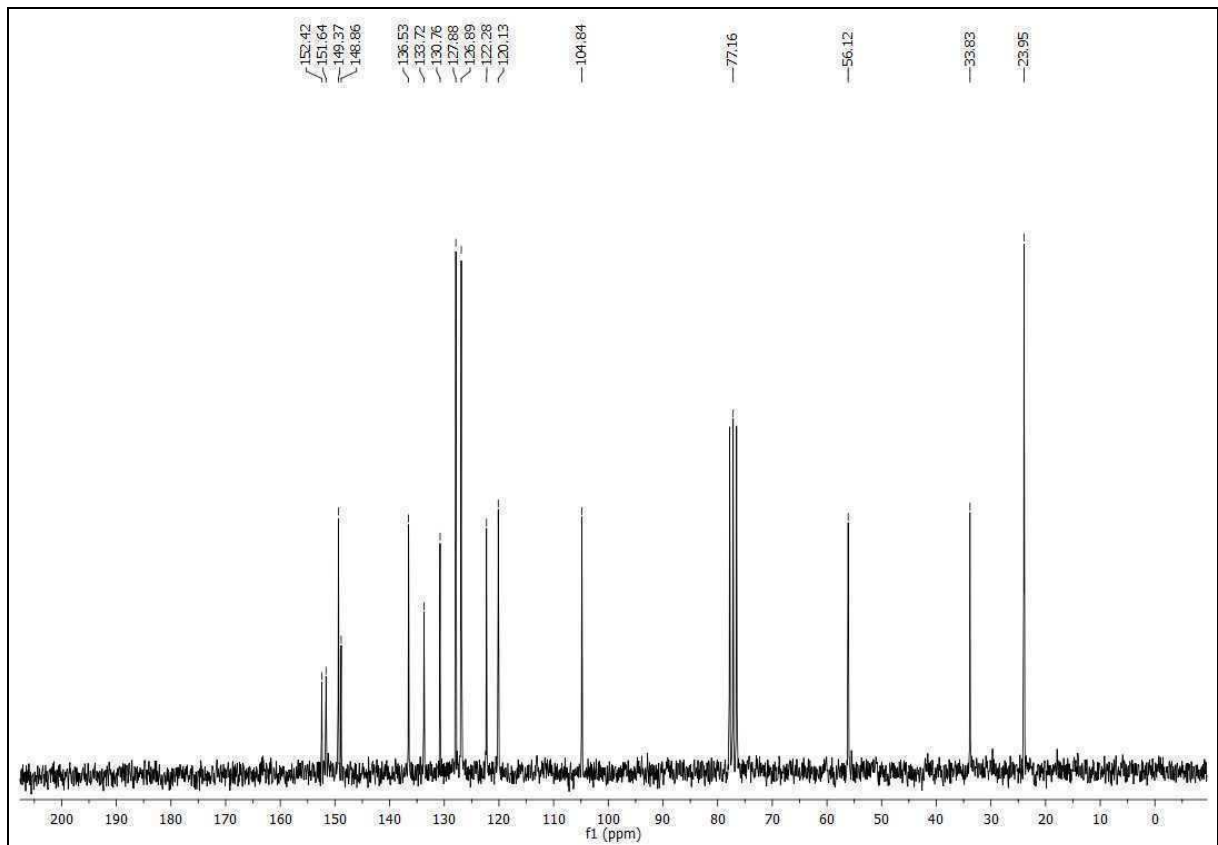
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin

3ax

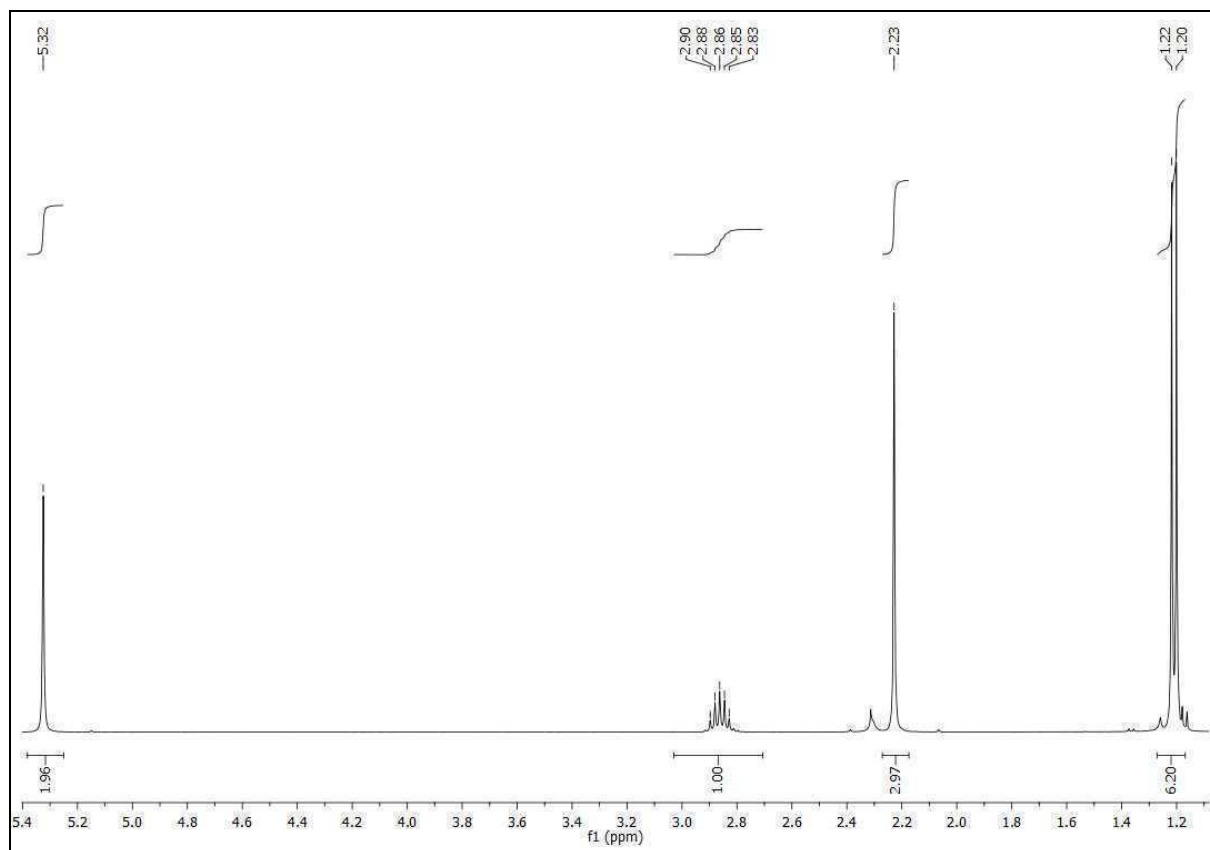
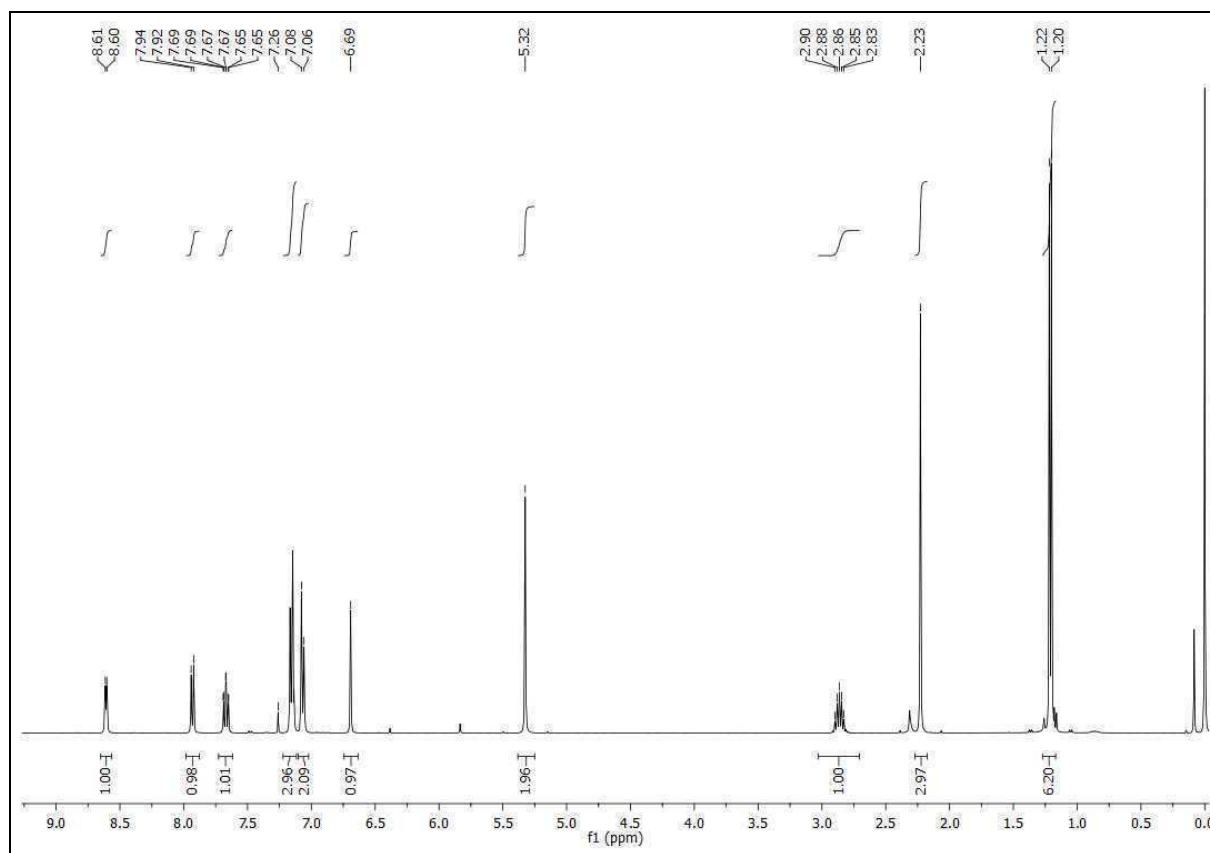


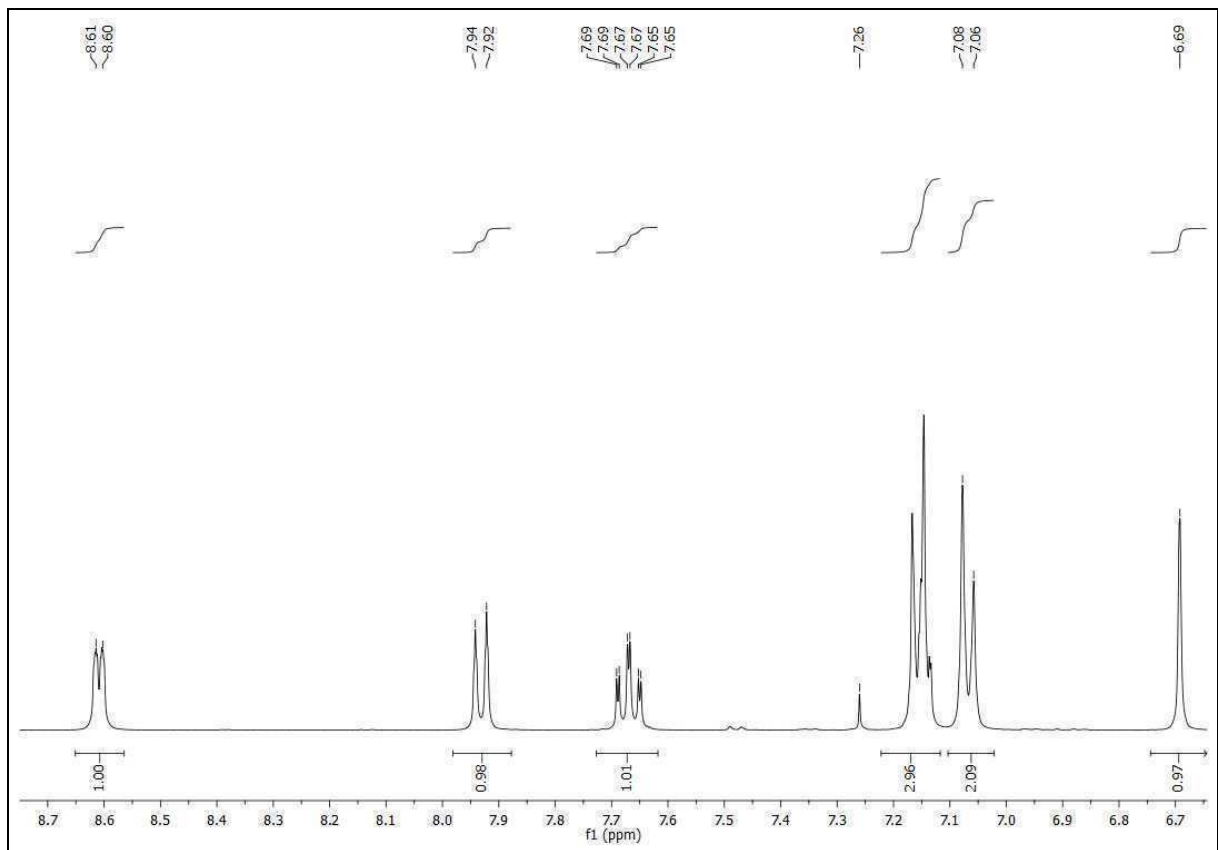


^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 50.33 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin
3ax

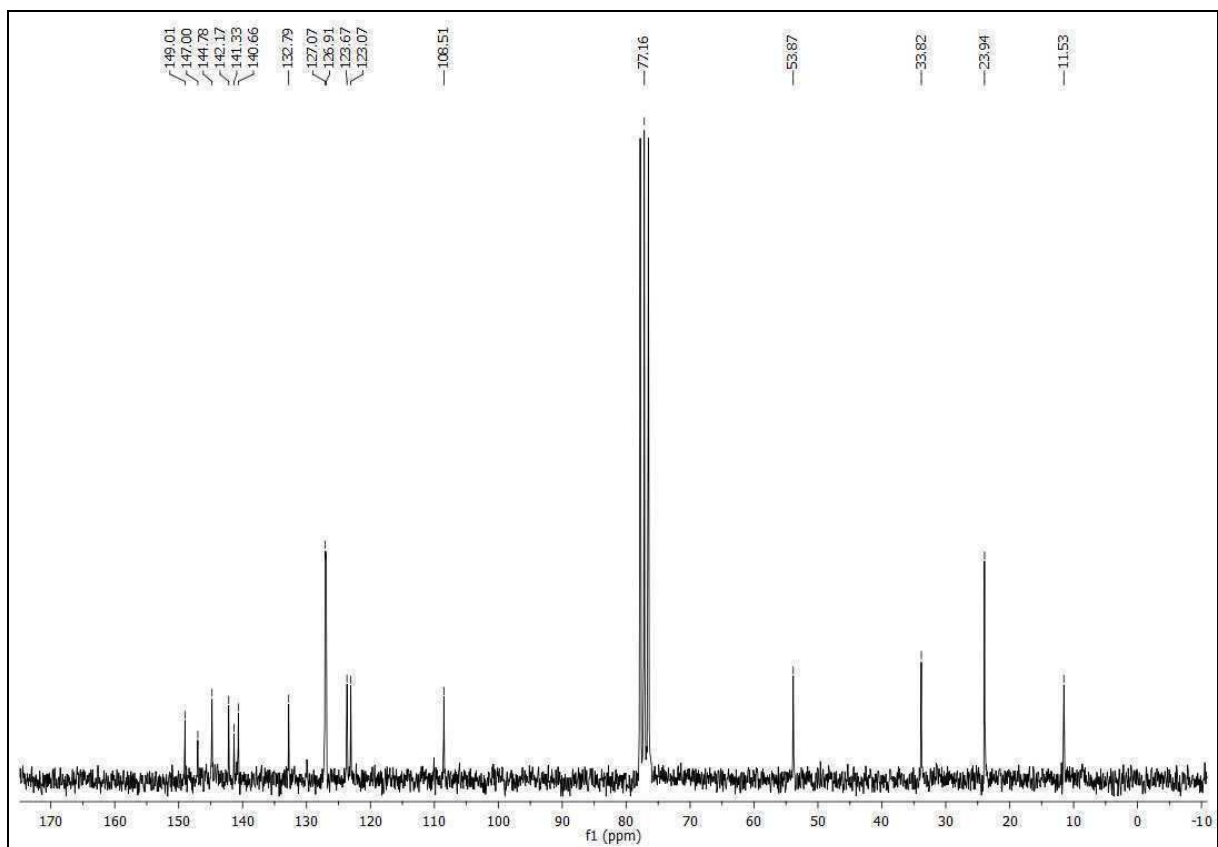


¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine **3bx**

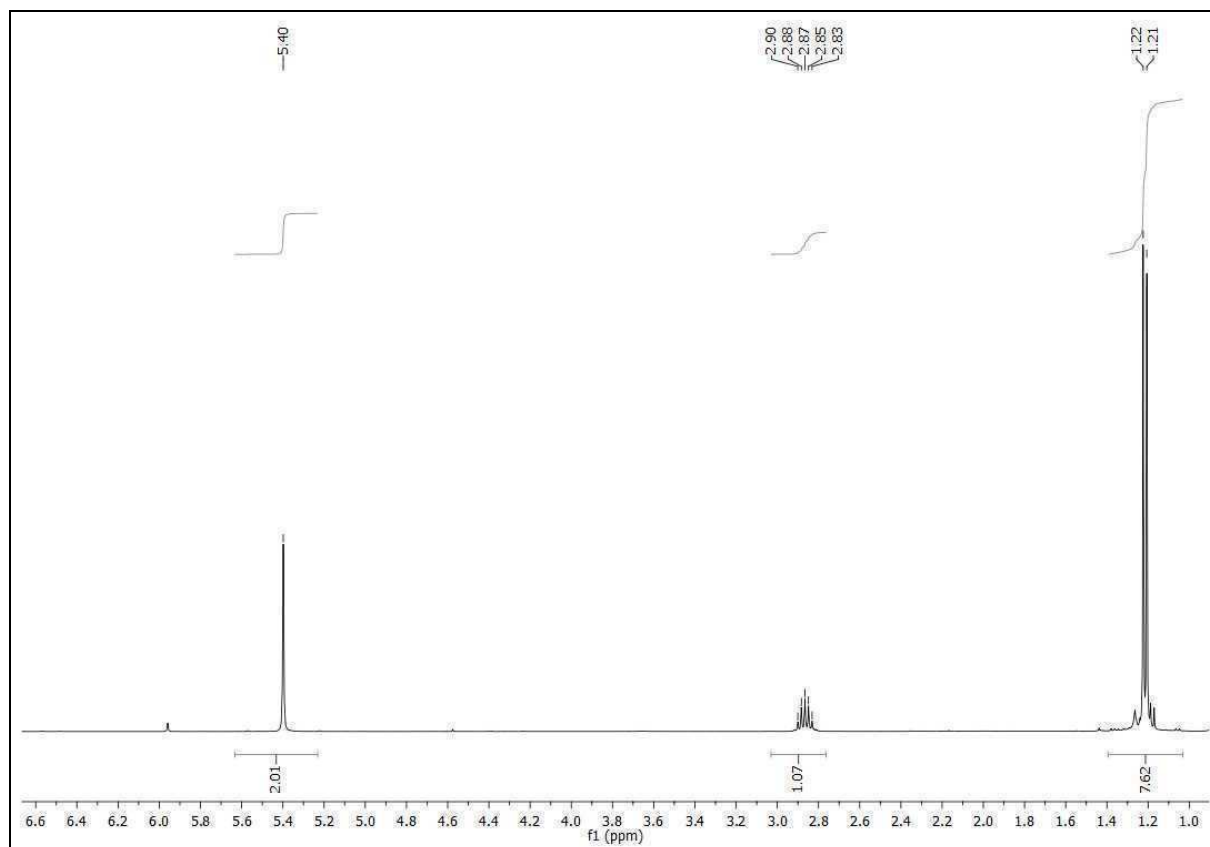
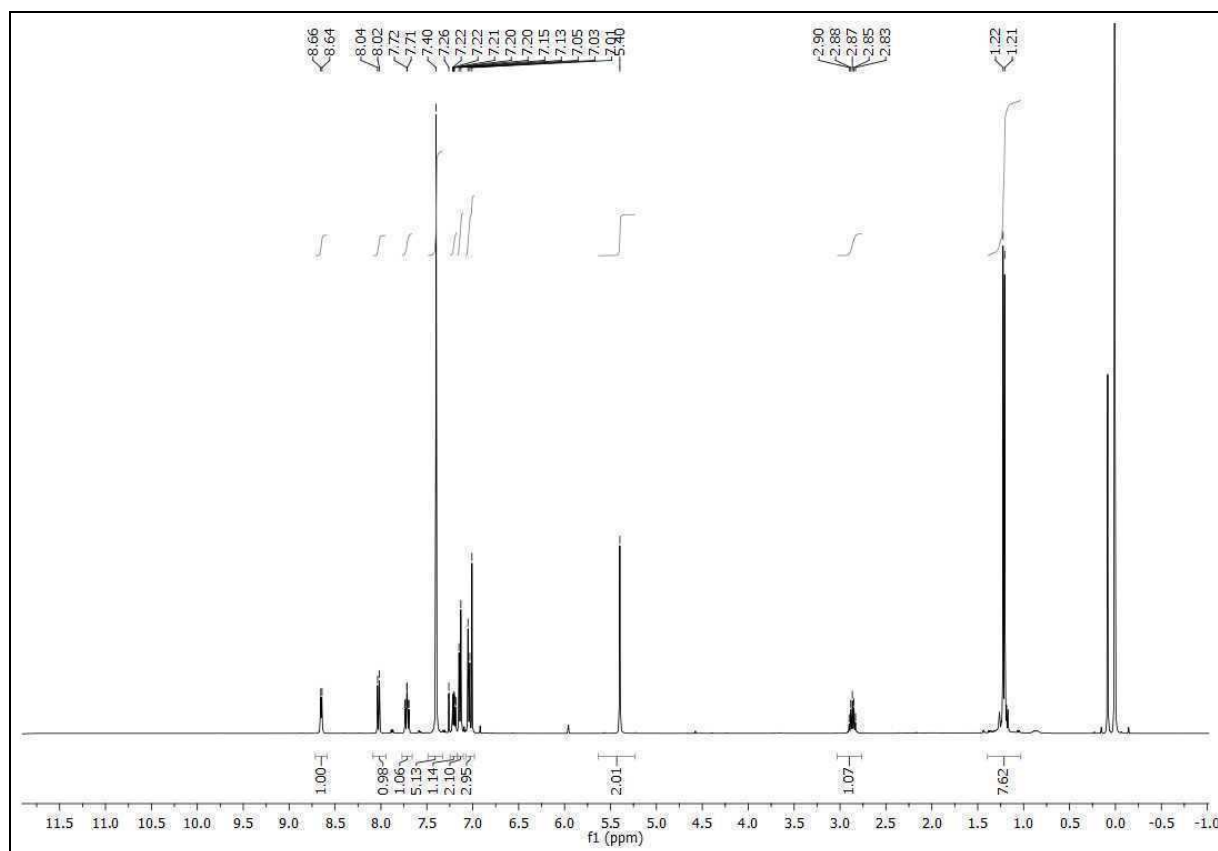


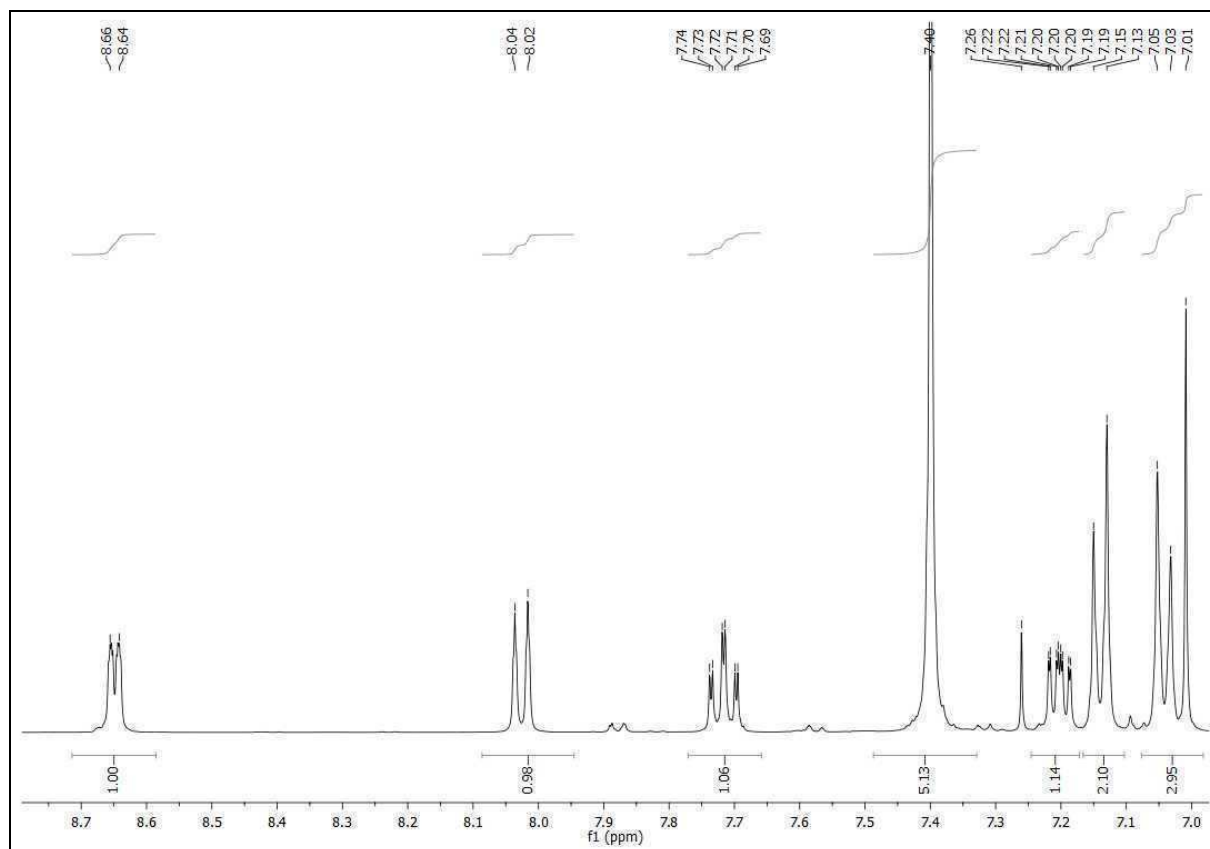


^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 50.33 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine **3bx**

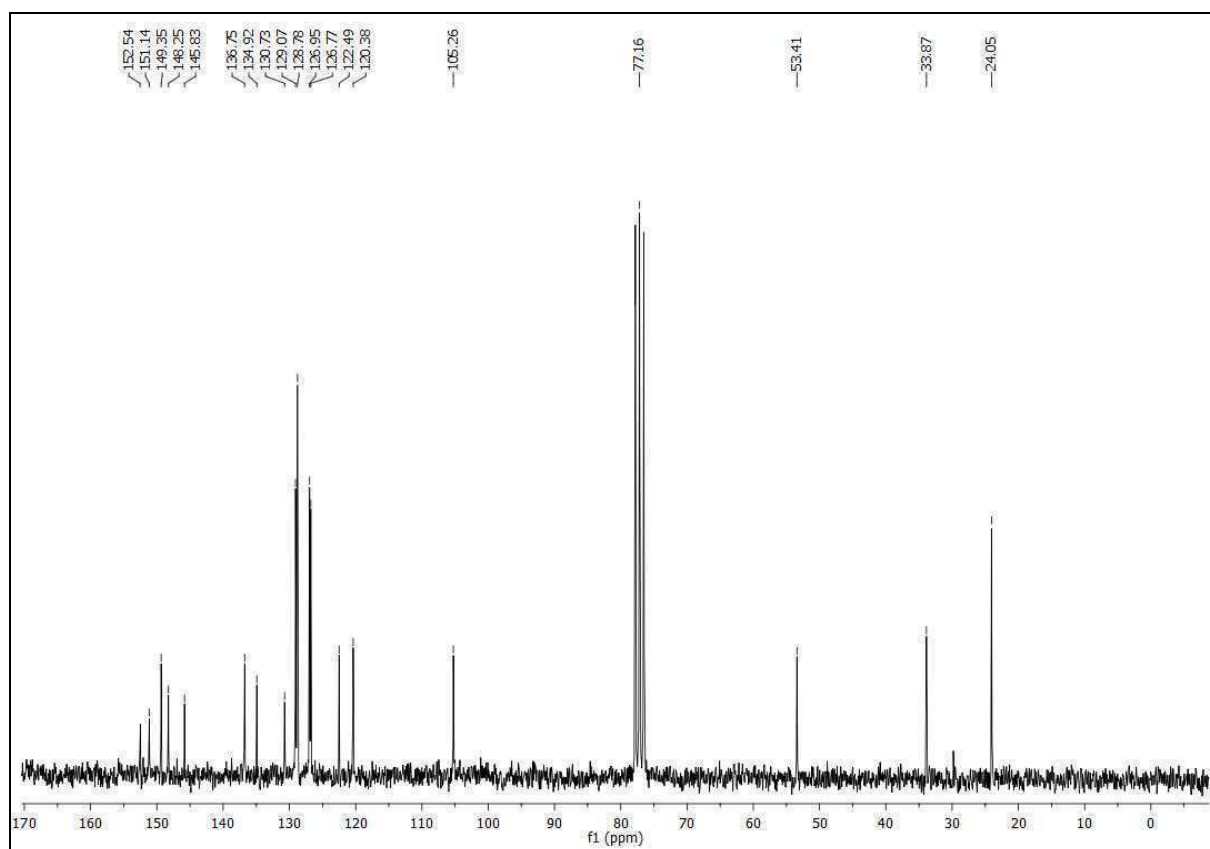


$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin **3cx**

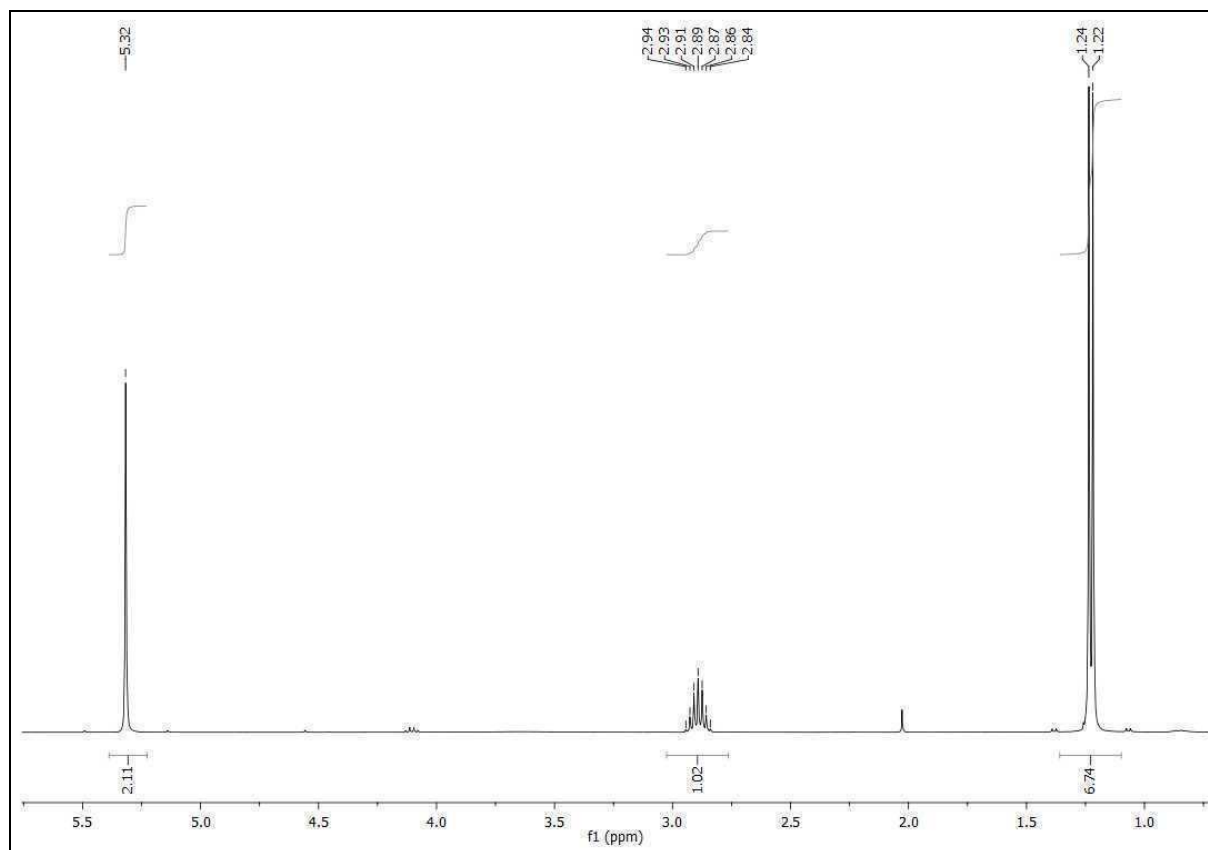
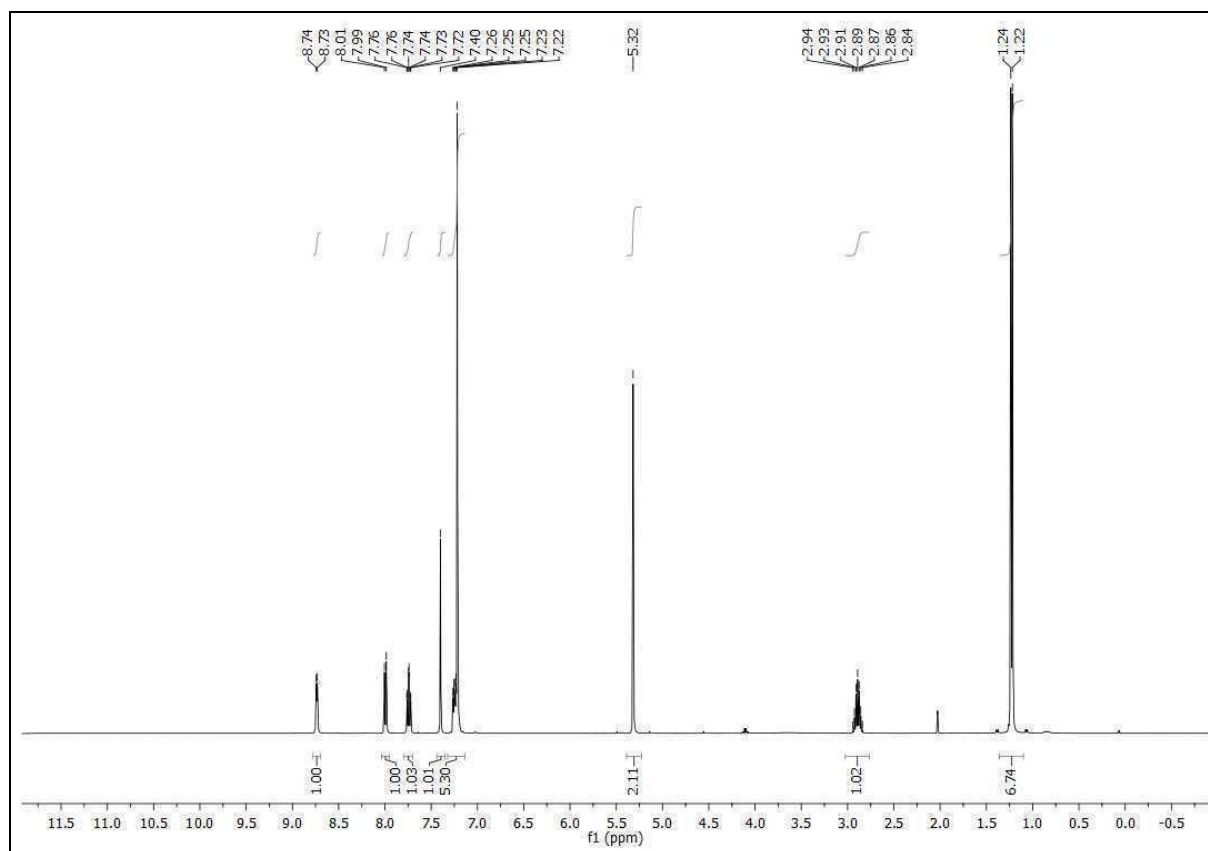


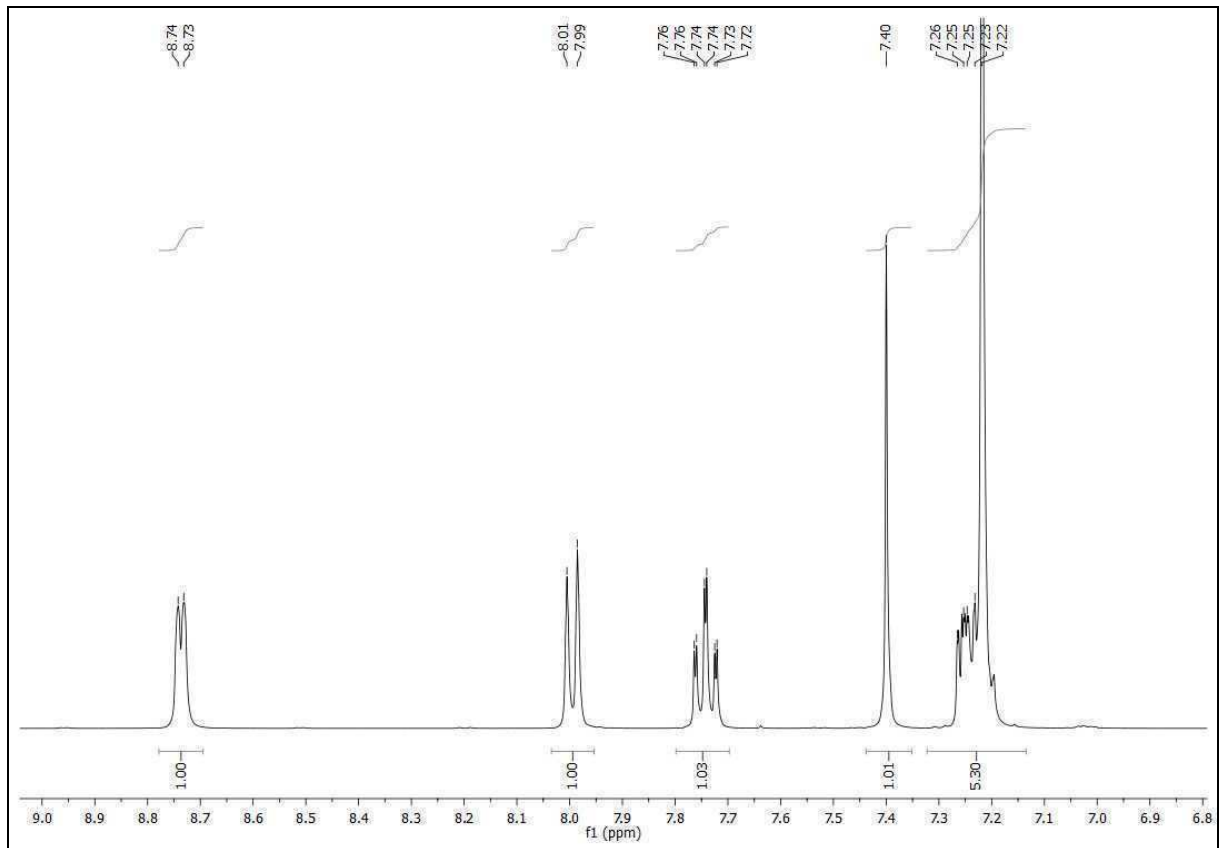


¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 50.33 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin **3cx**

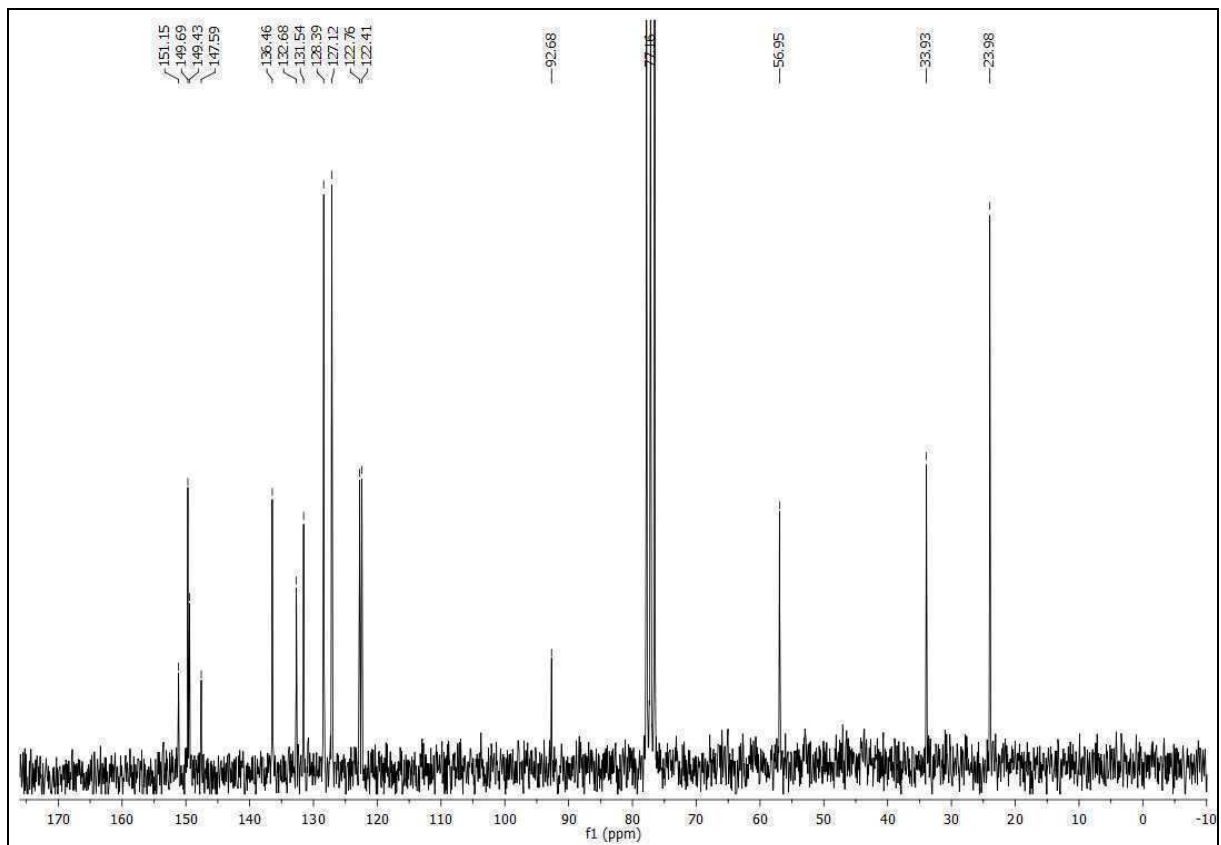


¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin **3gx**

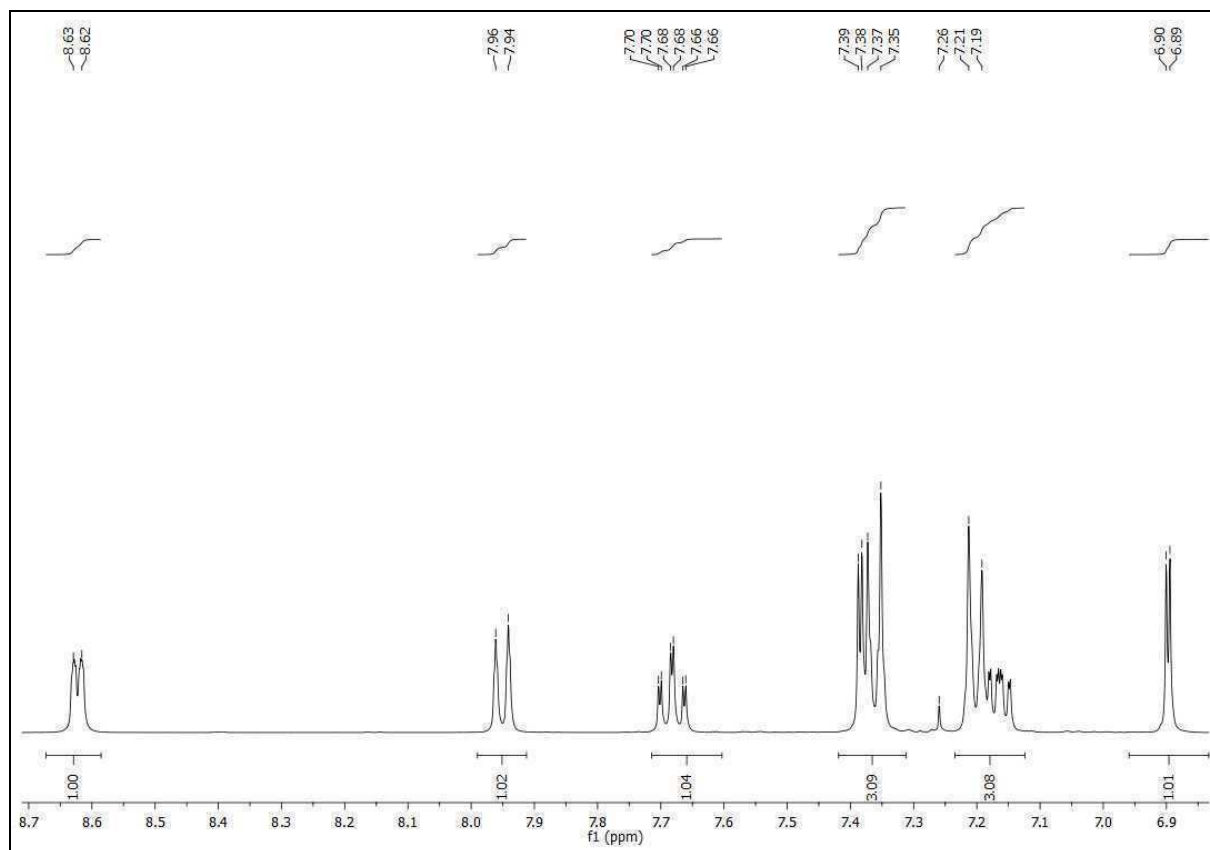
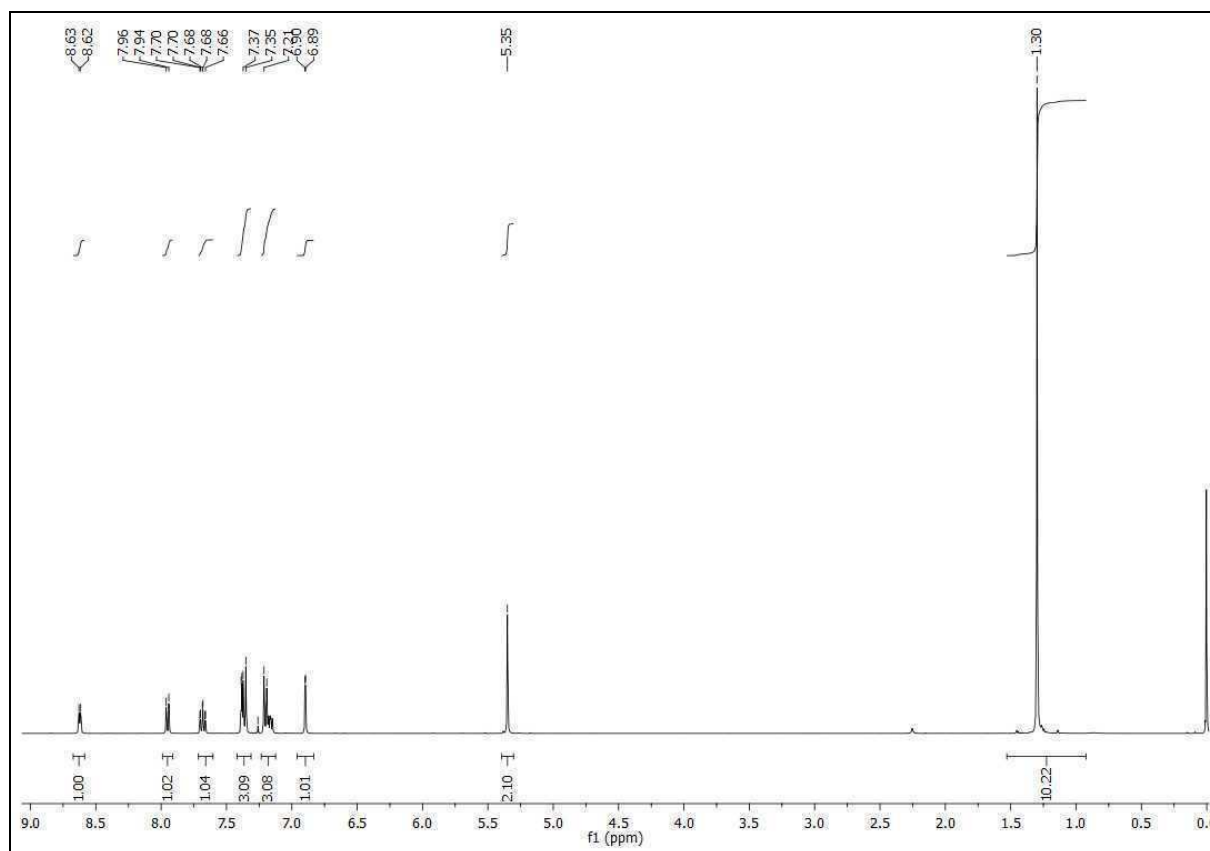




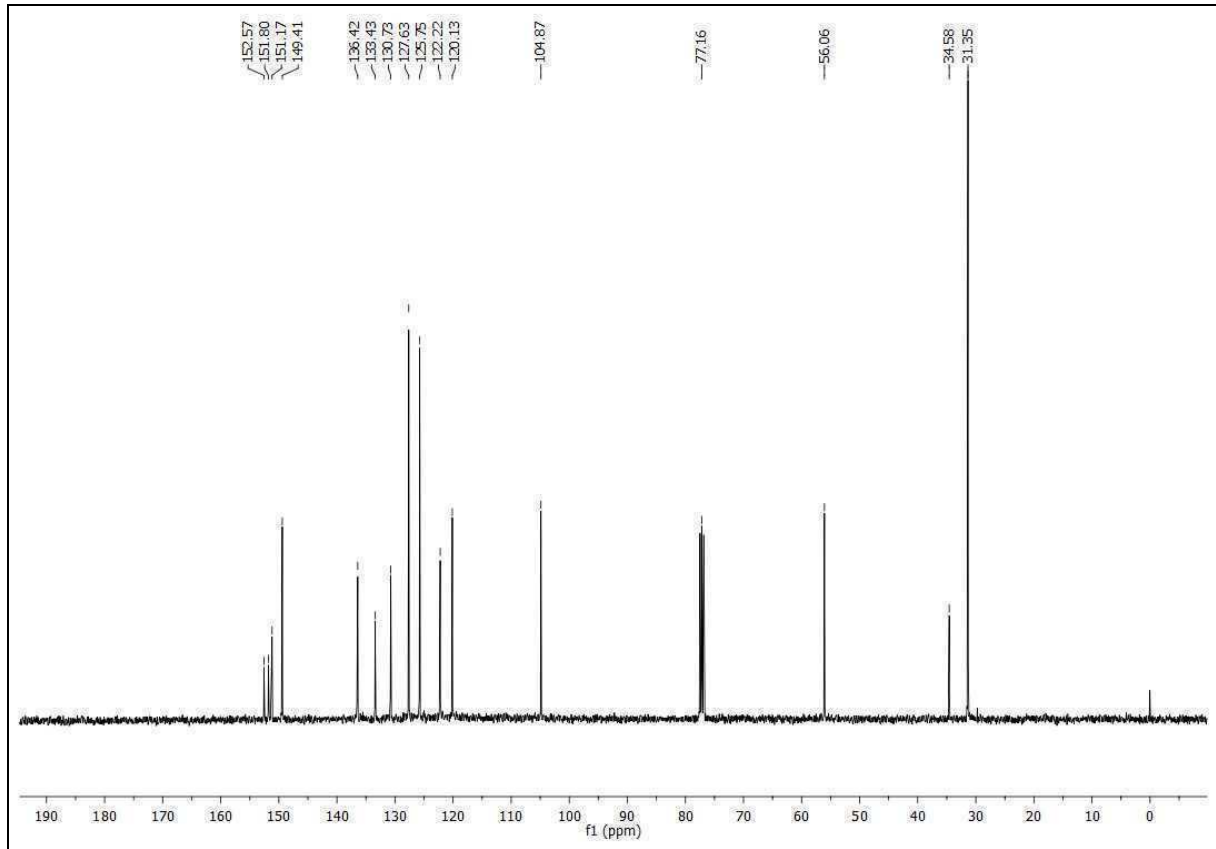
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 50.33 MHz): 2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin **3gx**



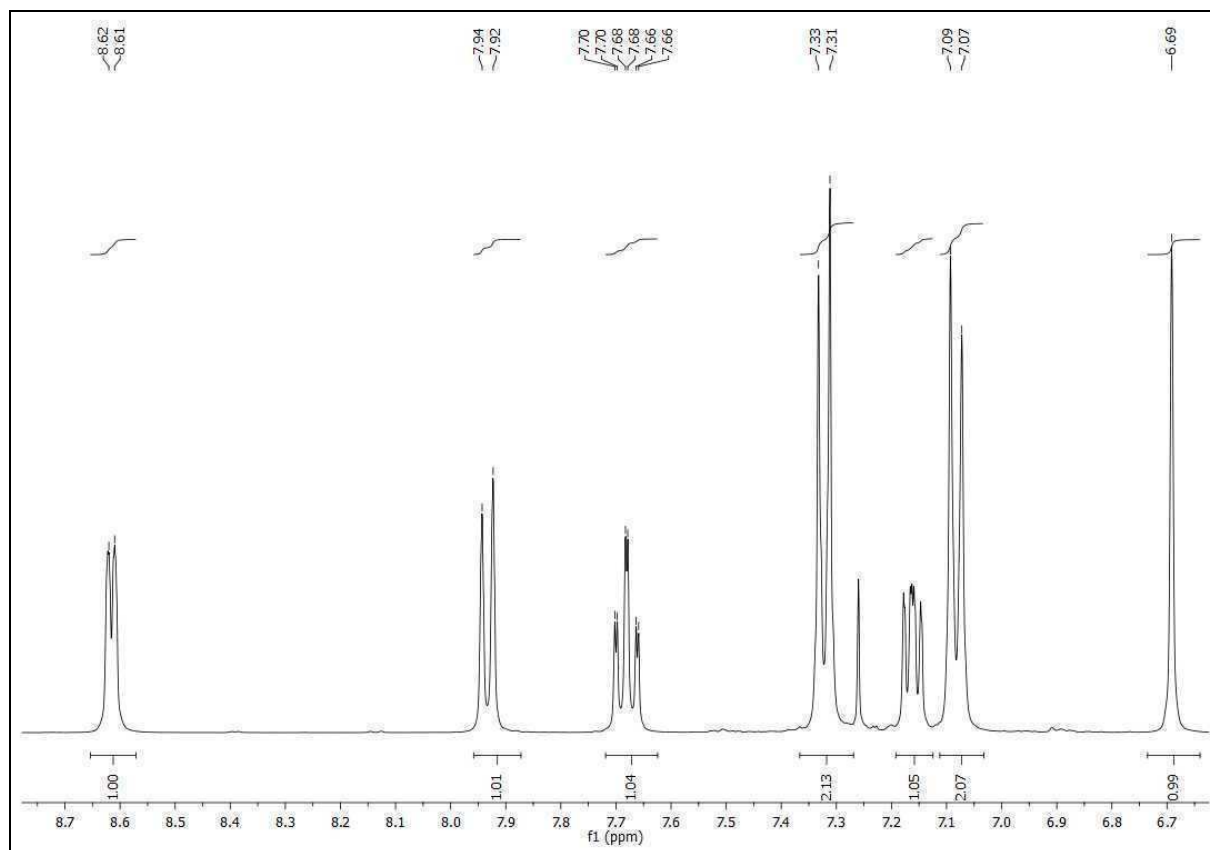
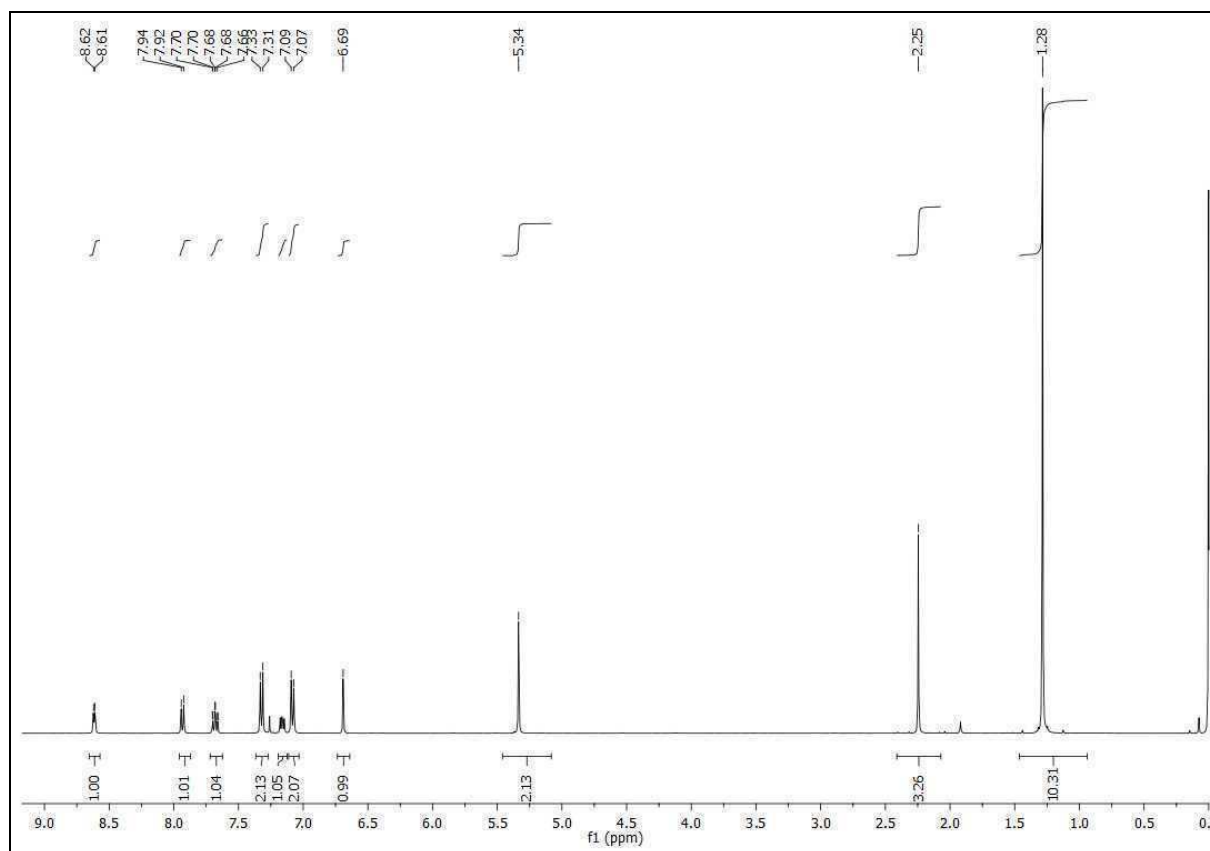
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridine **3ay**



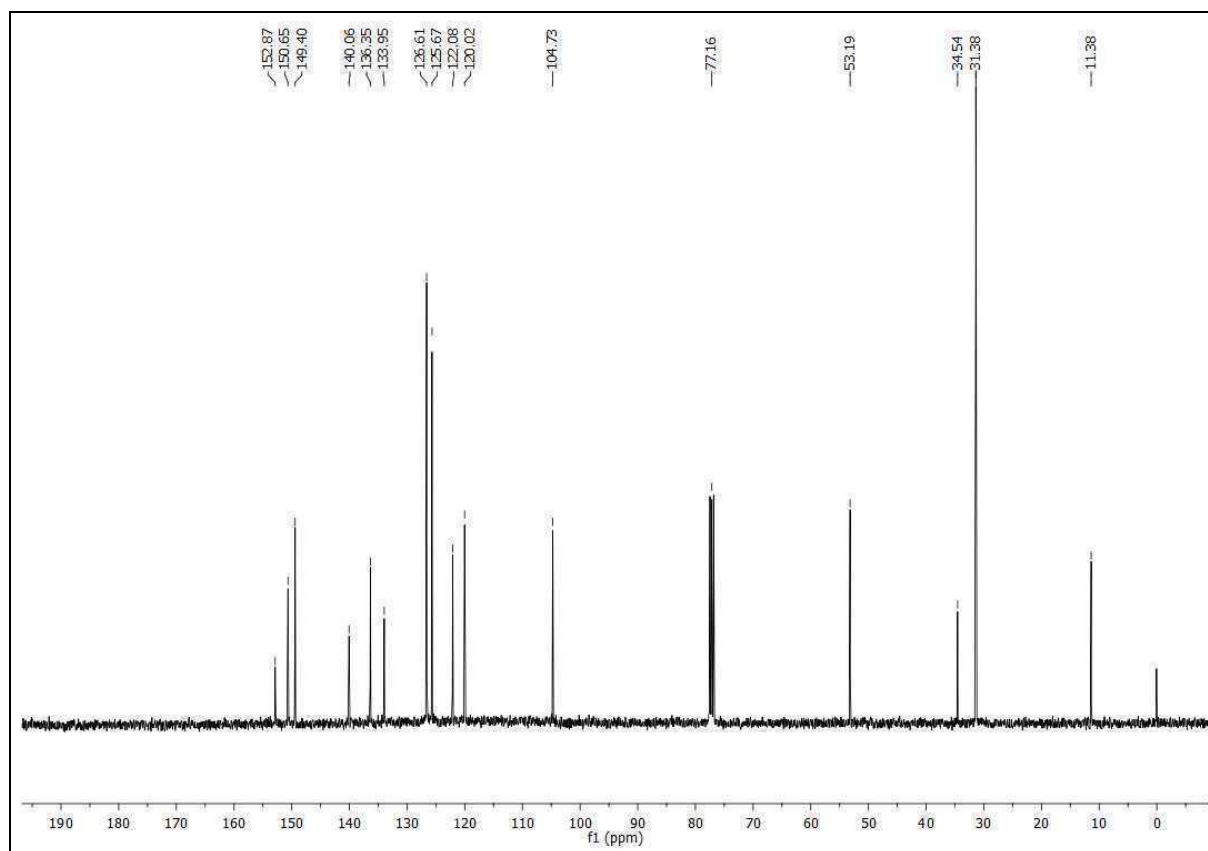
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridine **3ay**



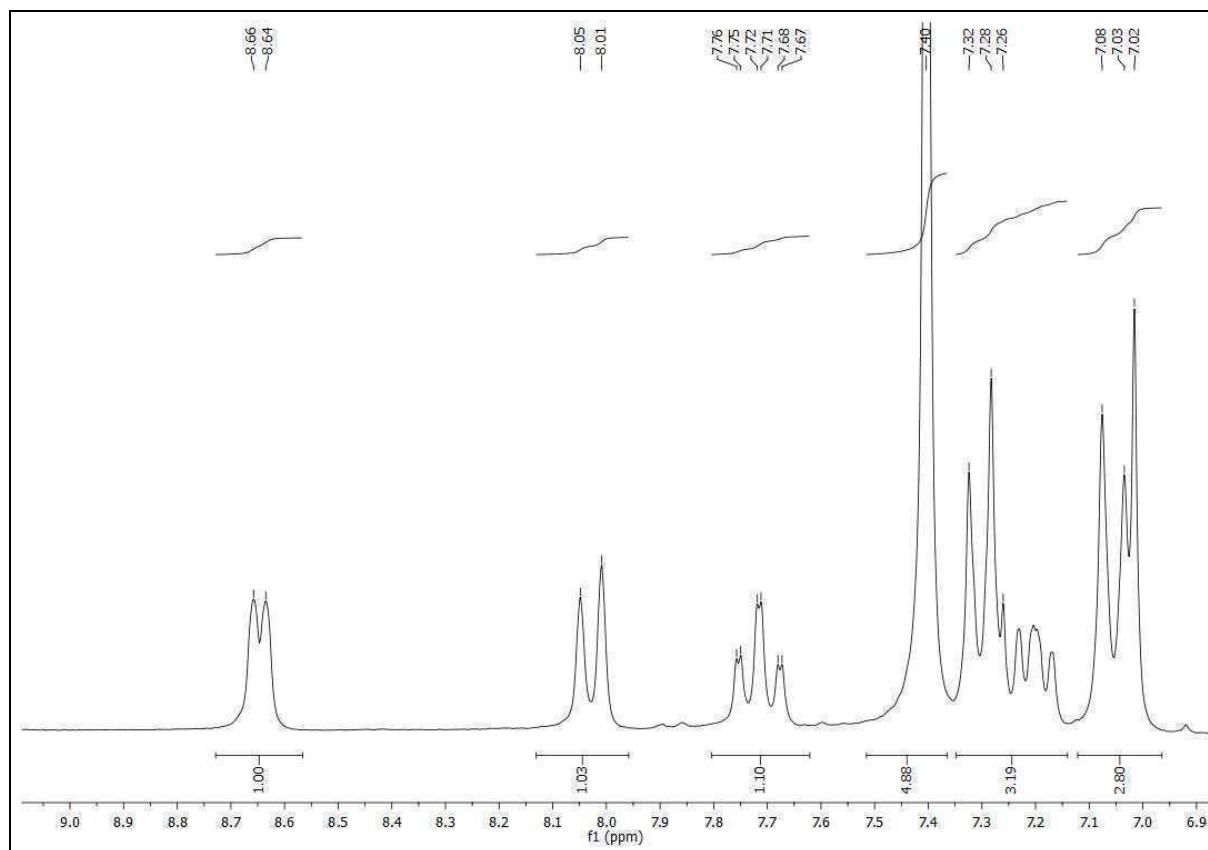
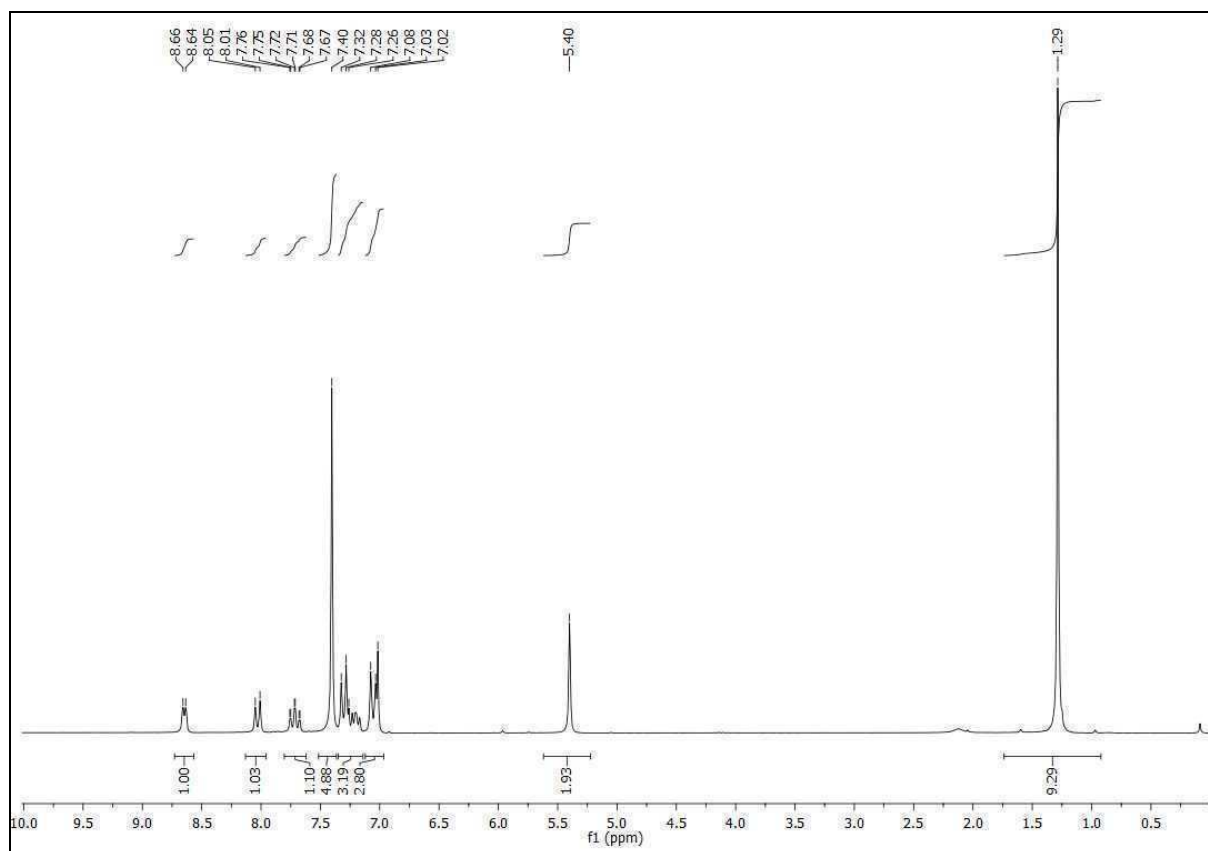
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine **3by**



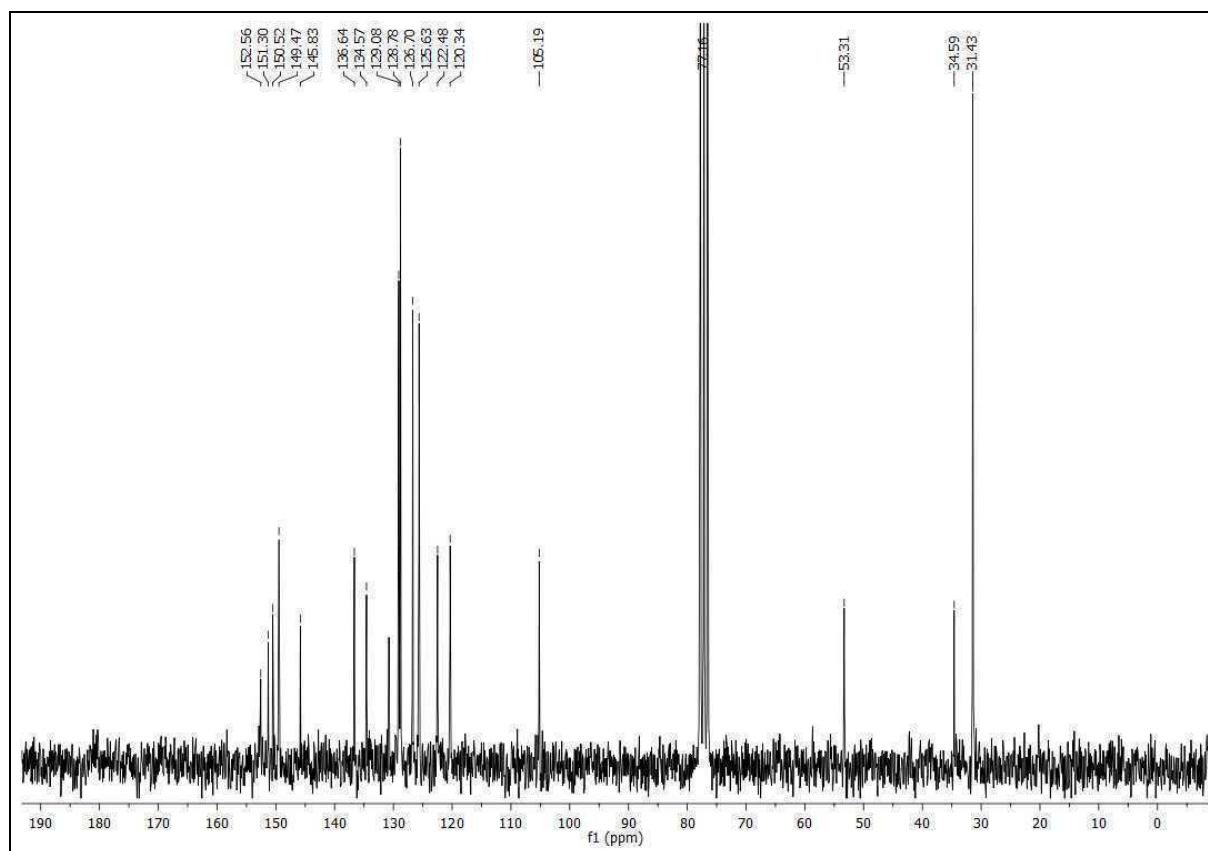
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridine **3by**



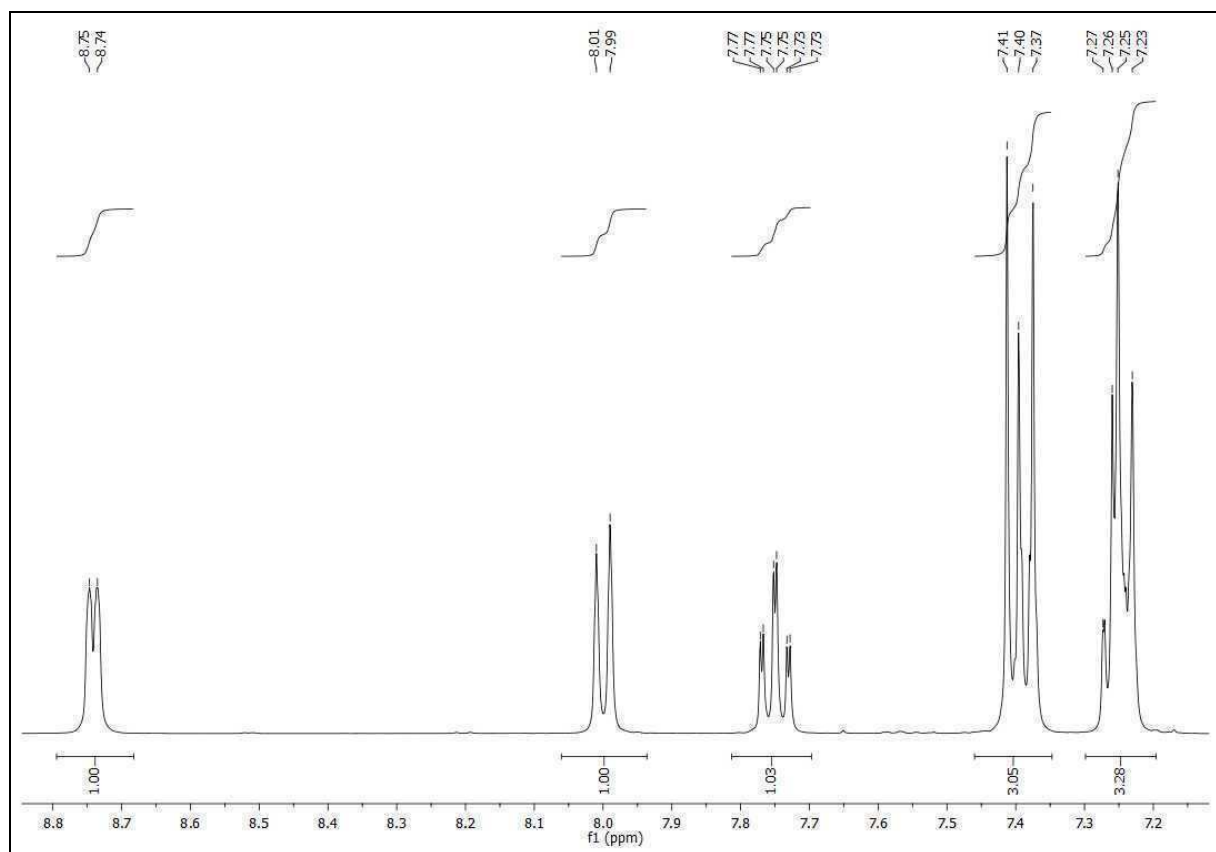
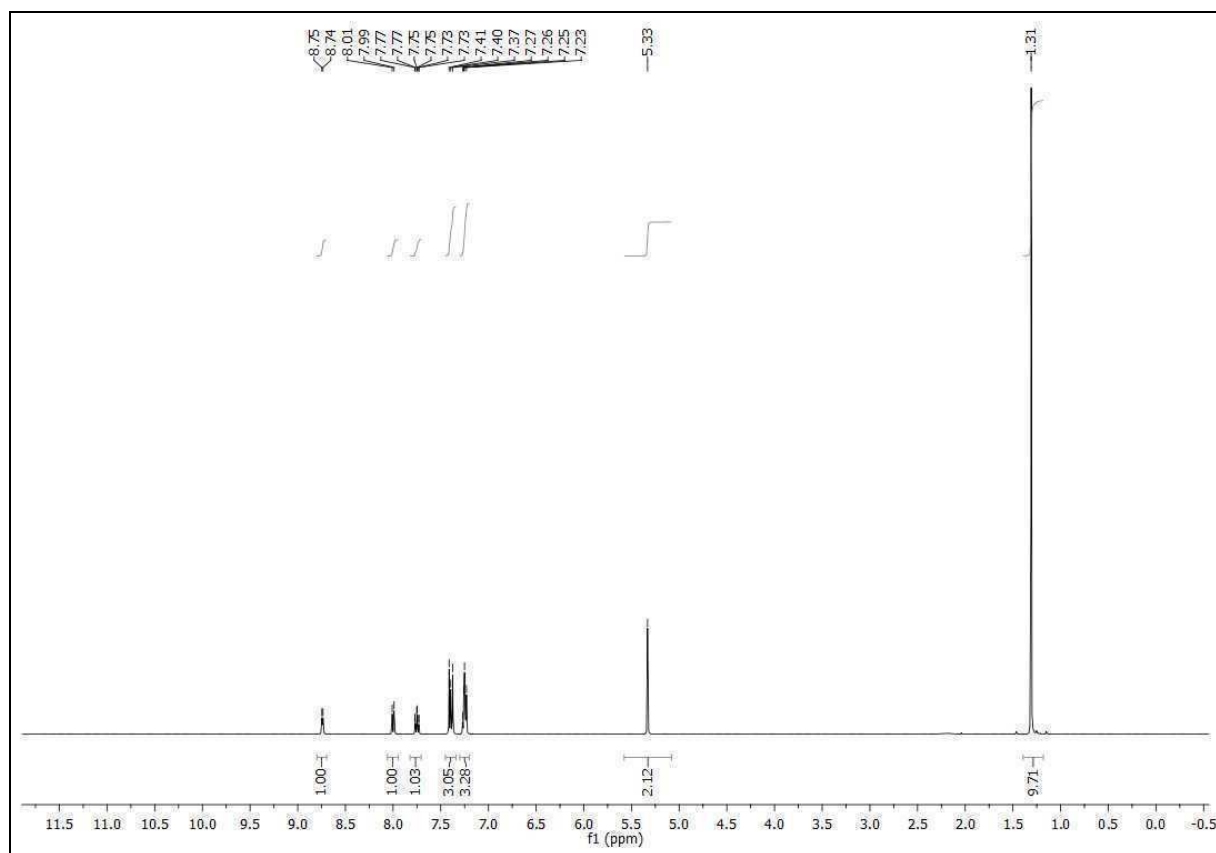
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 200.13 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin **3cy**



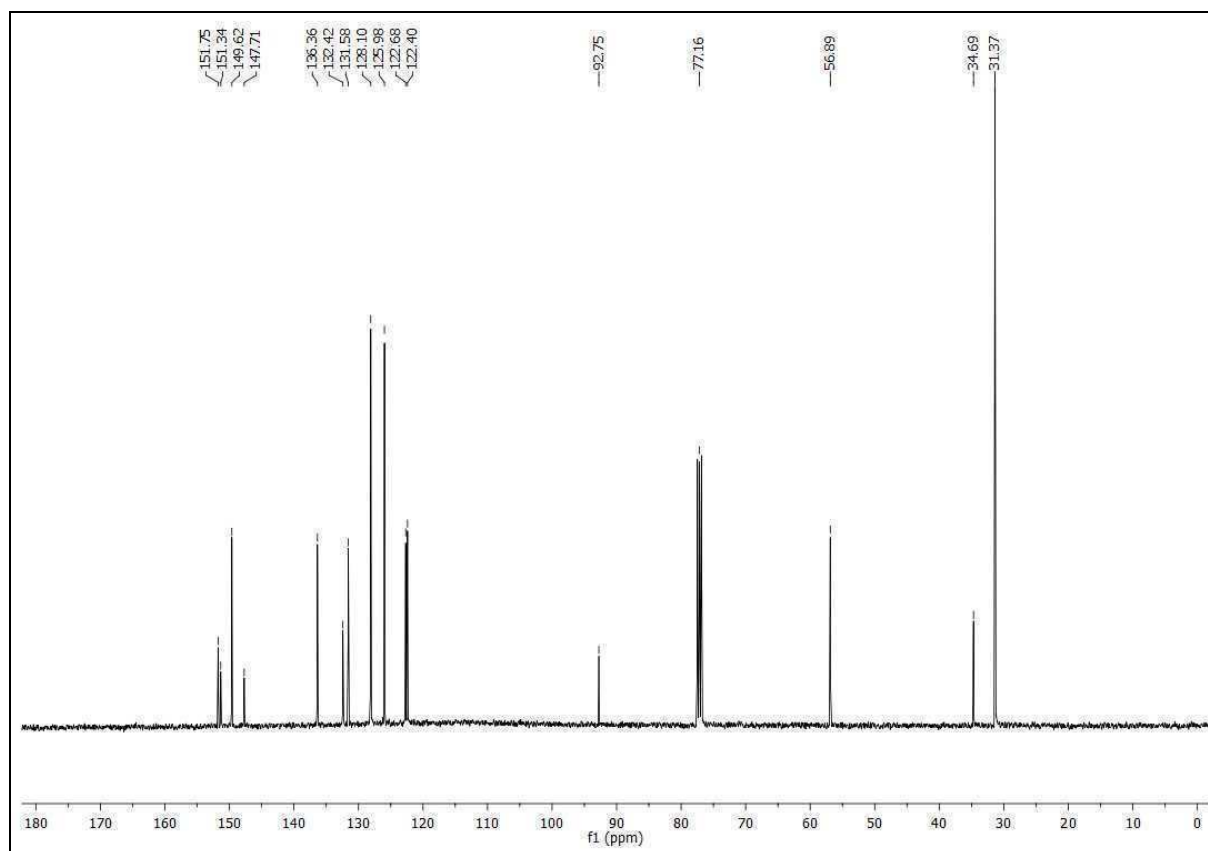
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.33 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin **3cy**



$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin **3gy**

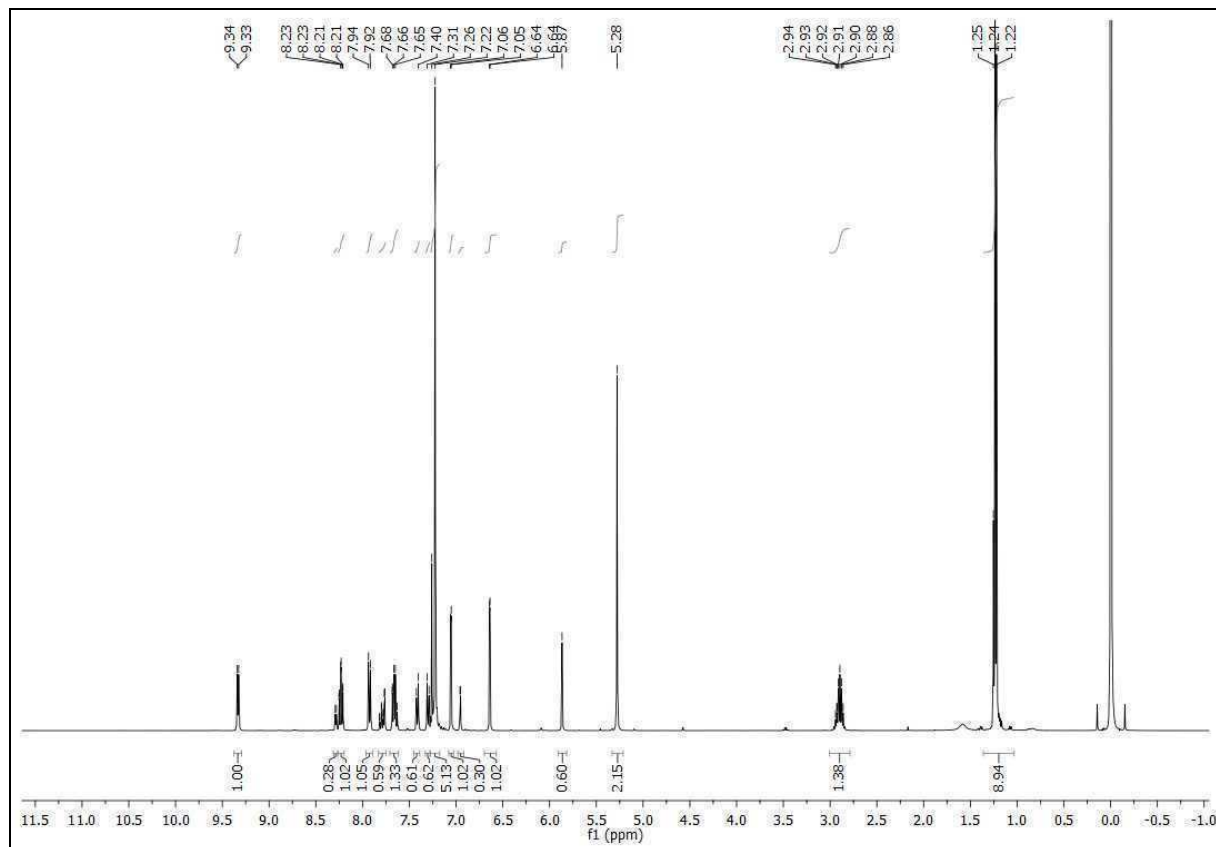


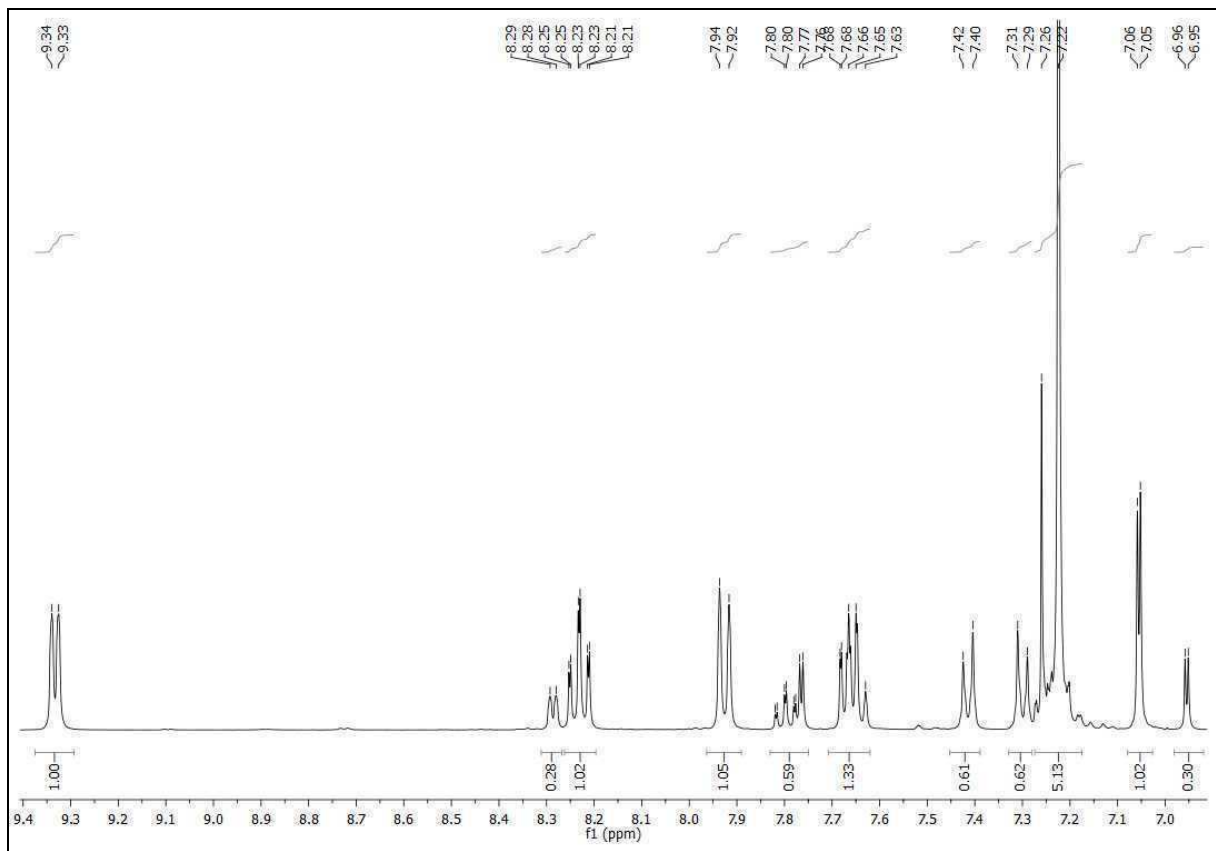
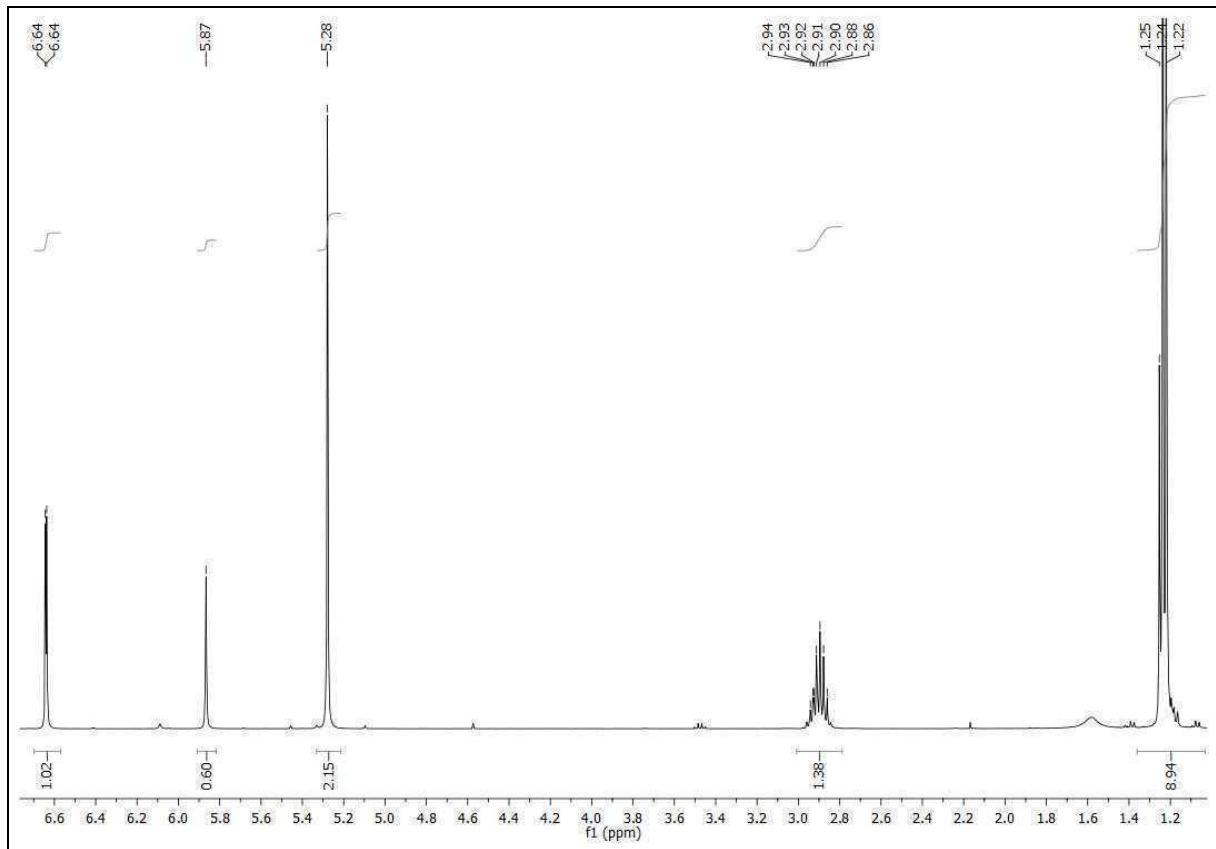
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2-[1-(4-*tert*-Butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin **3gy**



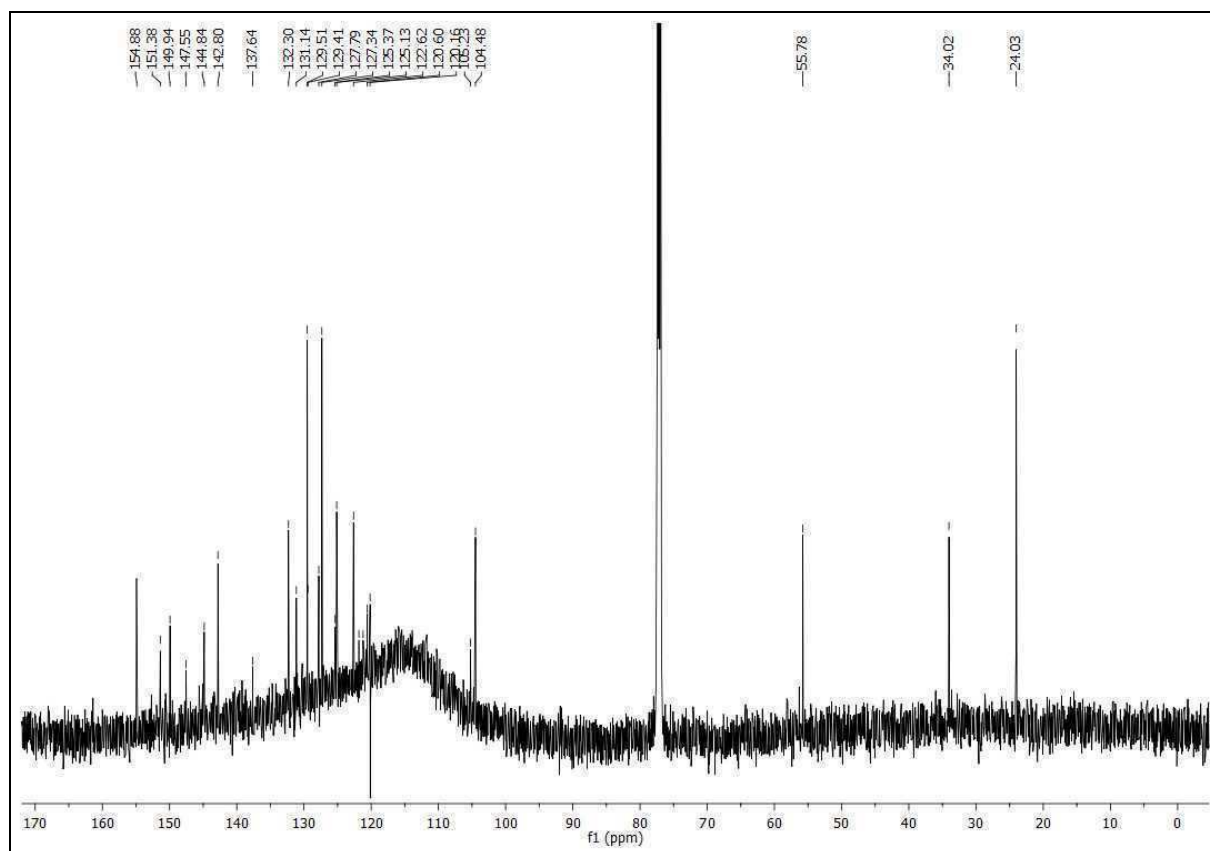
Pyrazolylpyridinoxobisperoxomolybdän(VI)komplexe

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxidiperoxomolybdän(VI) **5ax**

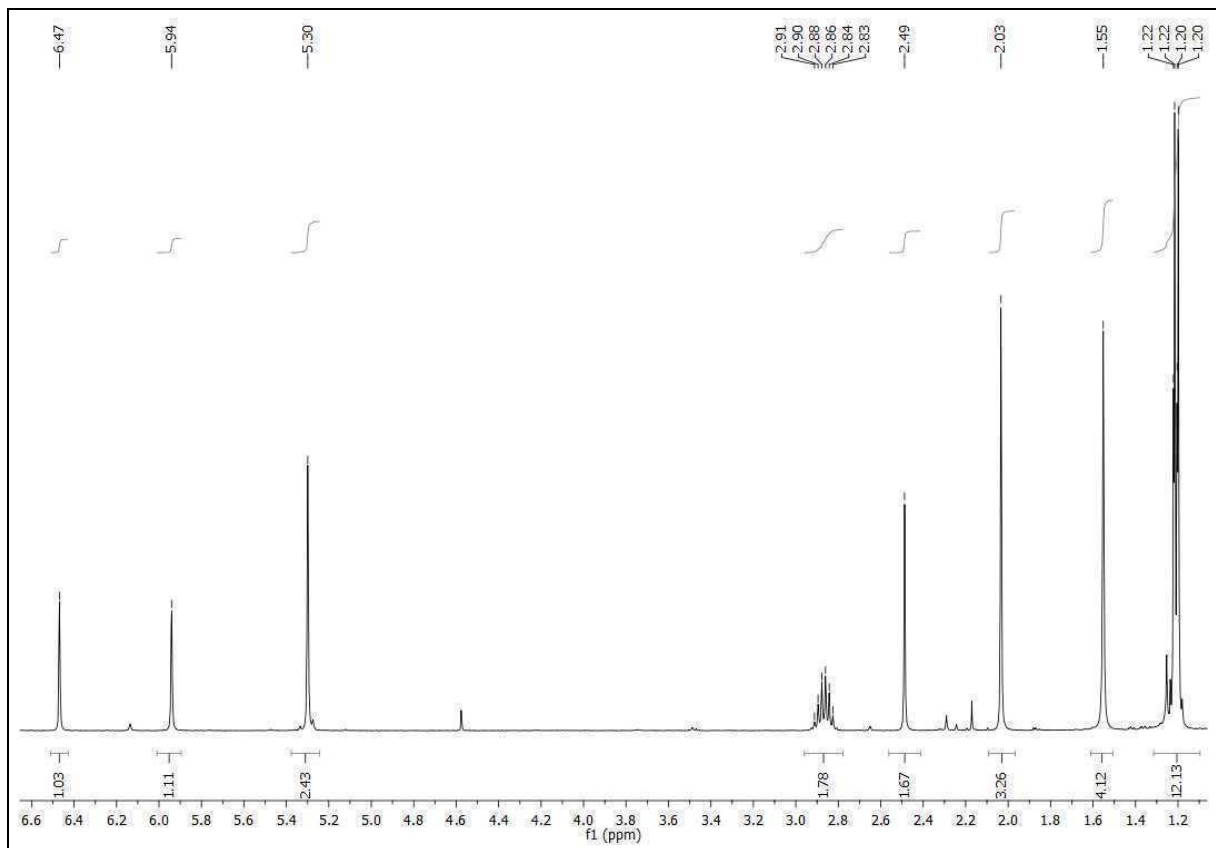
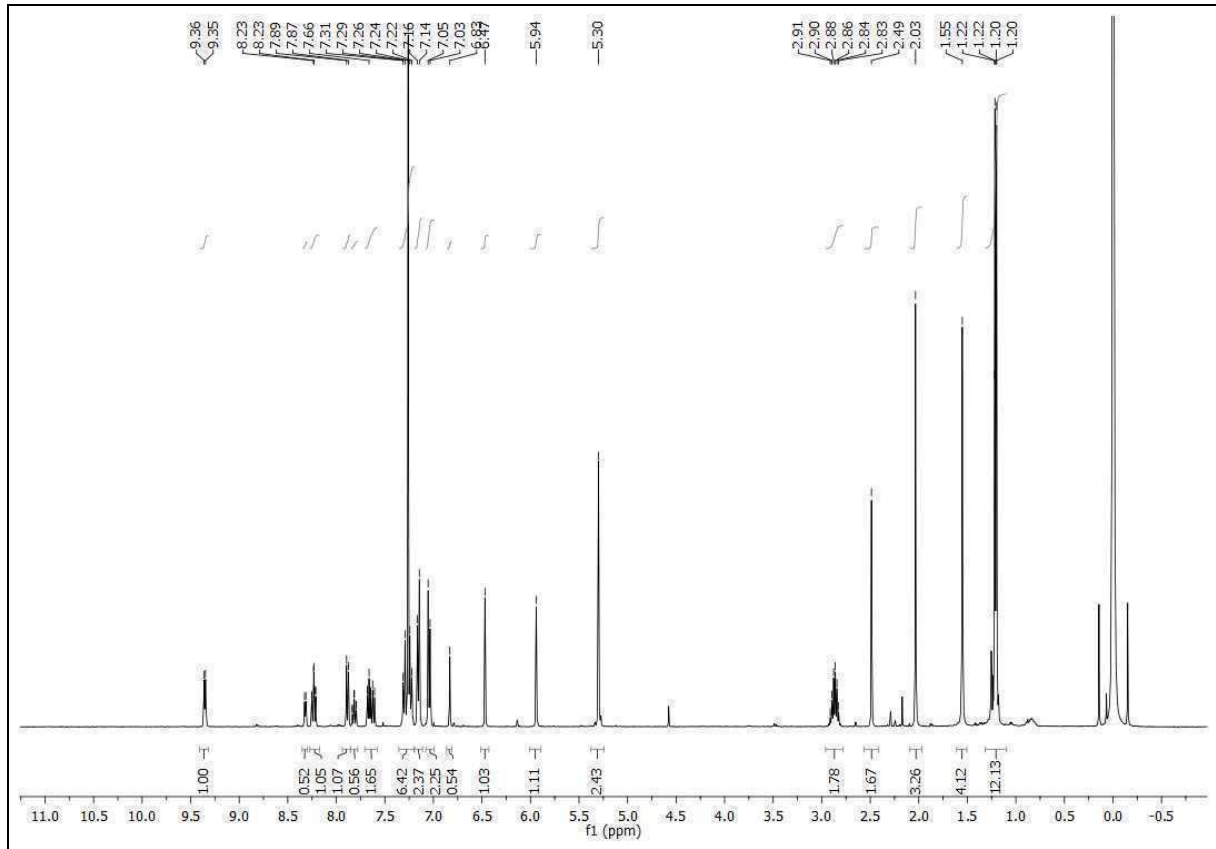


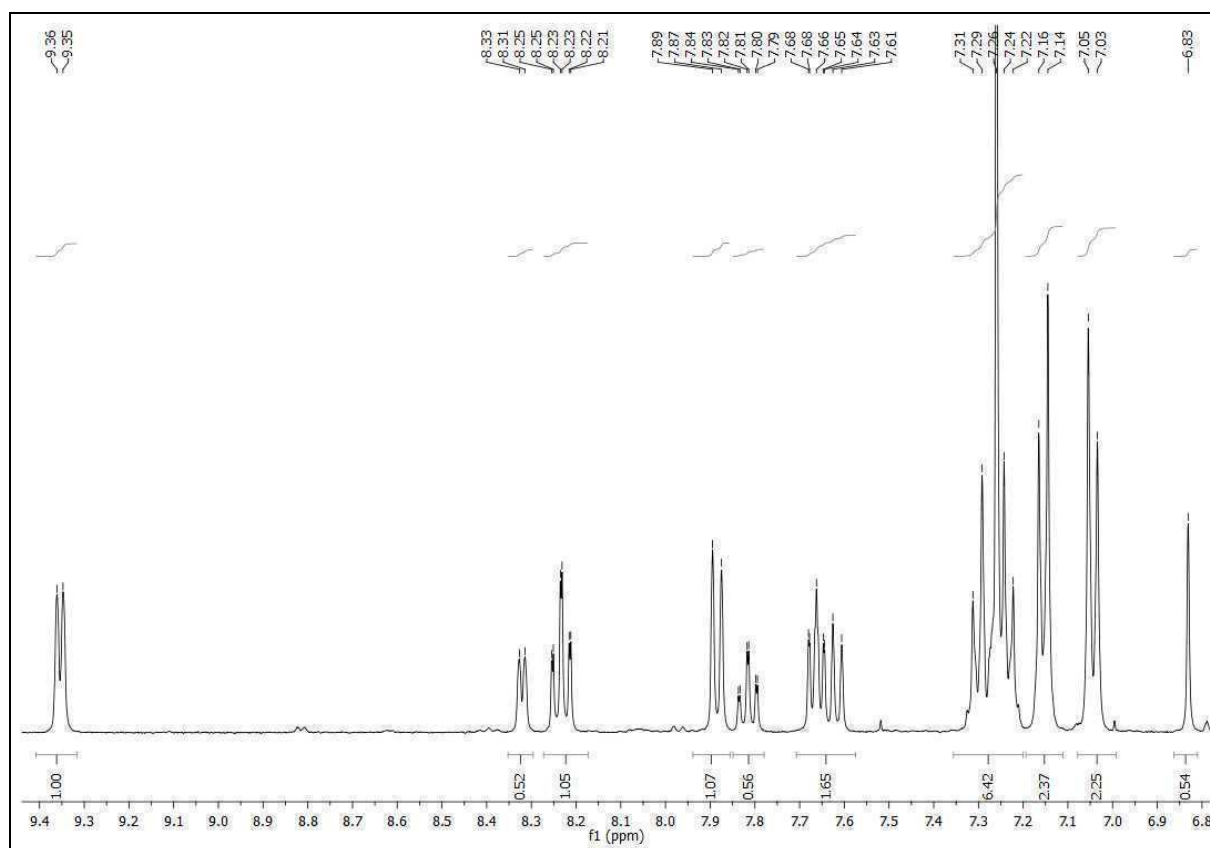


^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) **5ax**

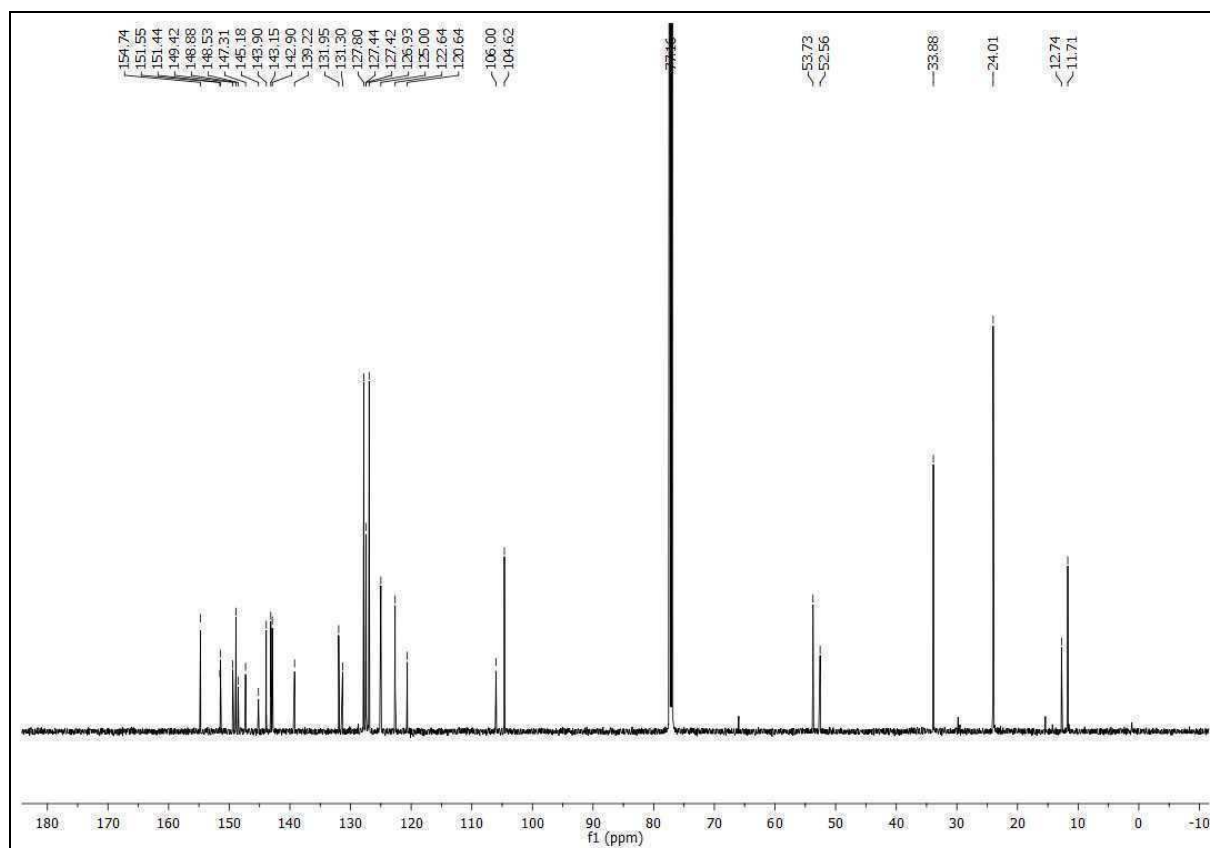


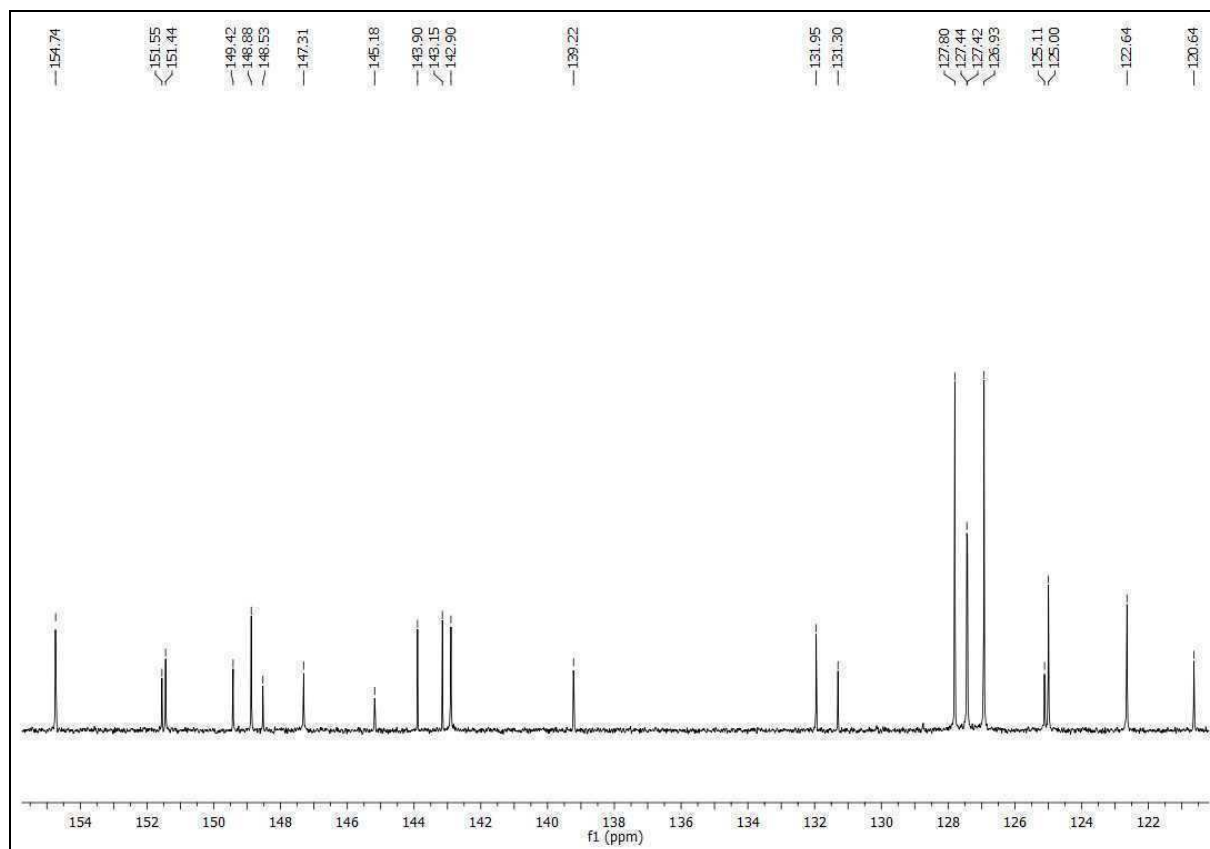
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän (VI) **5bx**



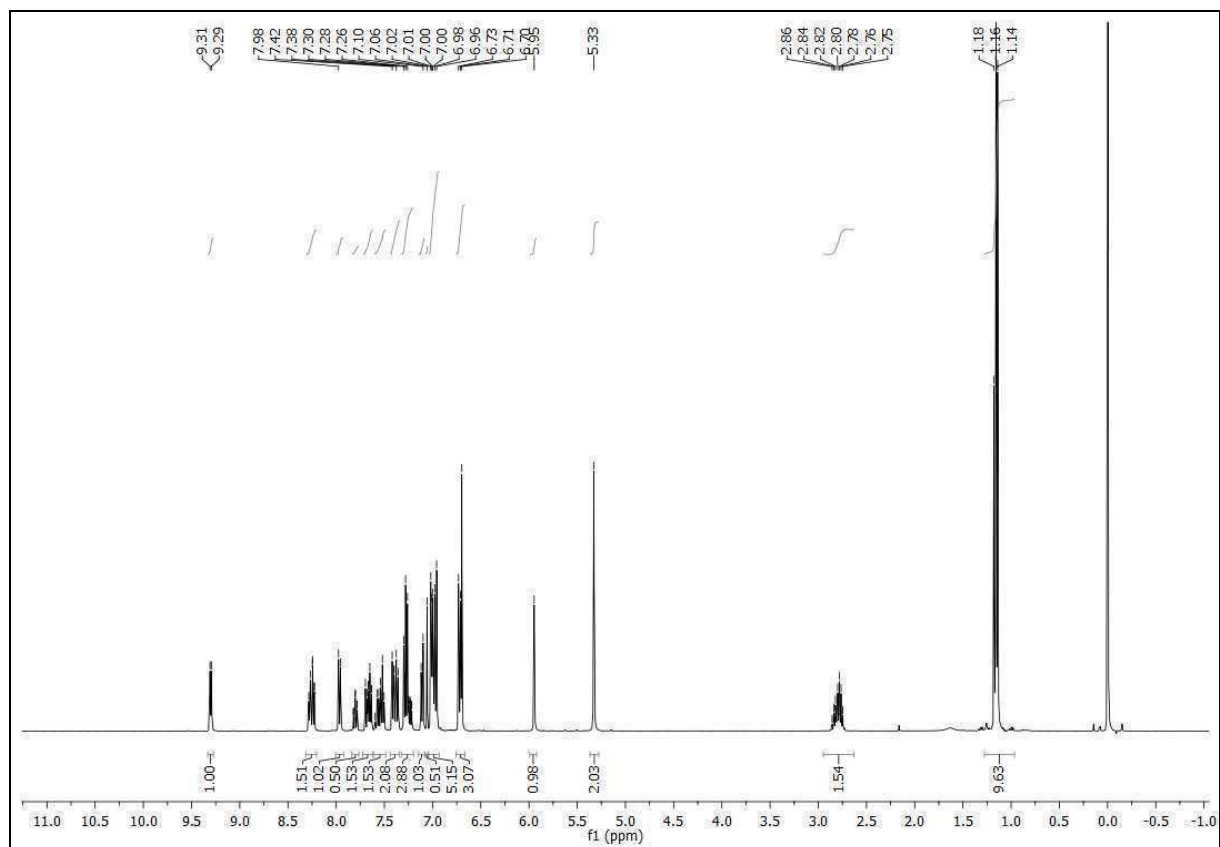


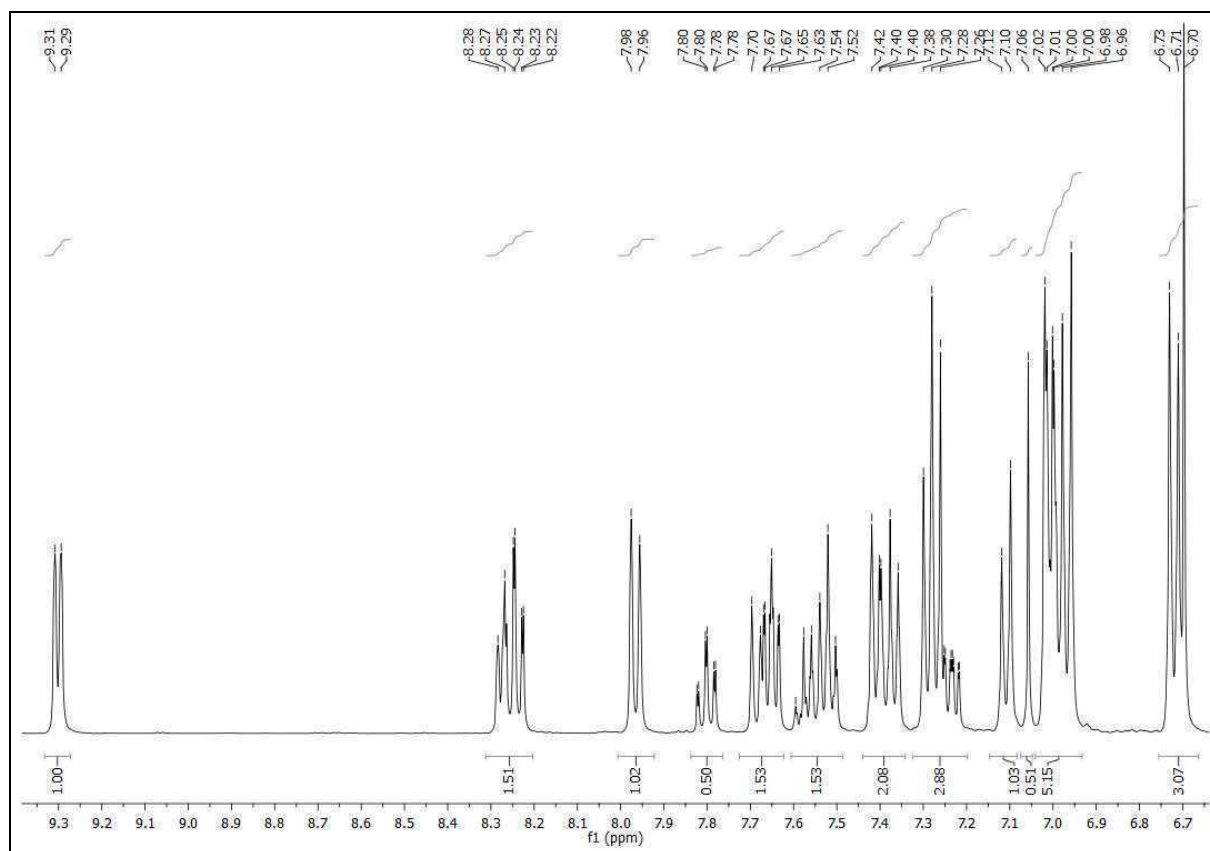
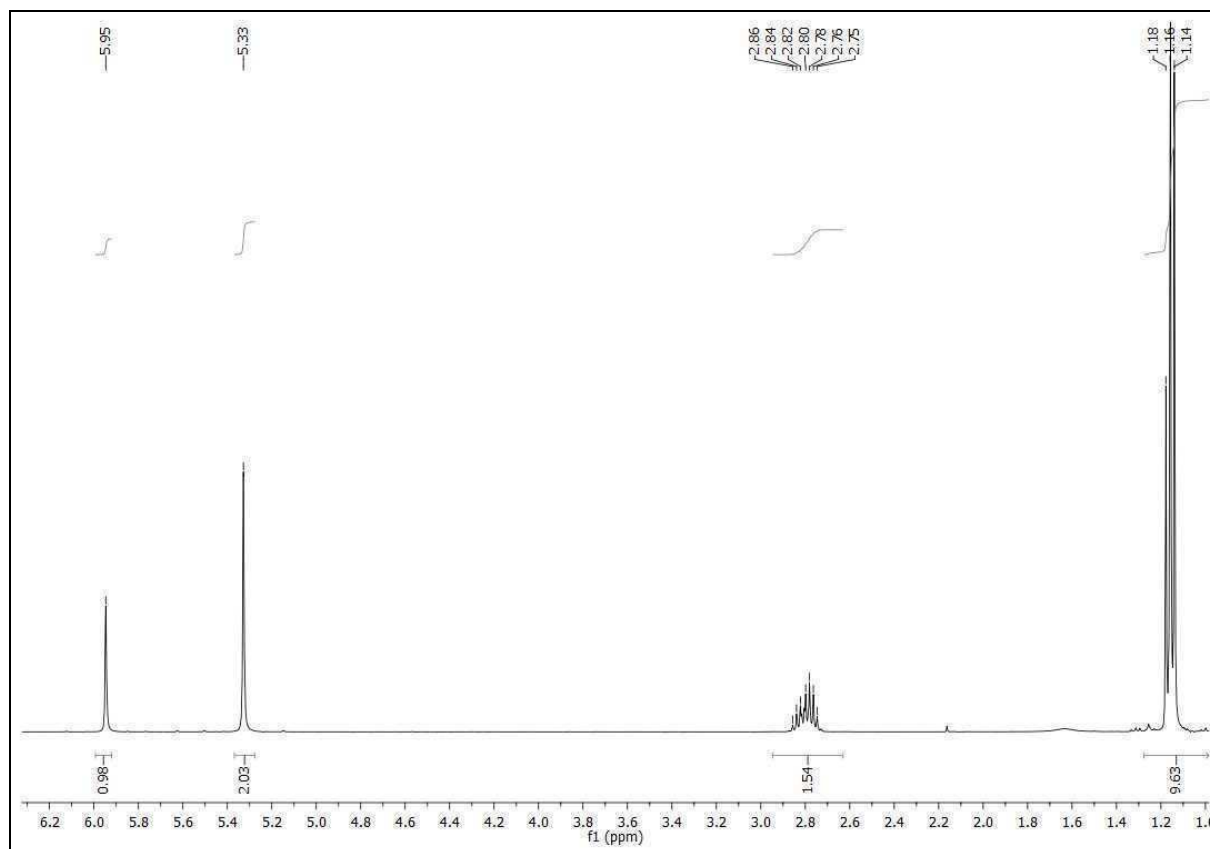
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 150.90 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän (VI) **5bx**



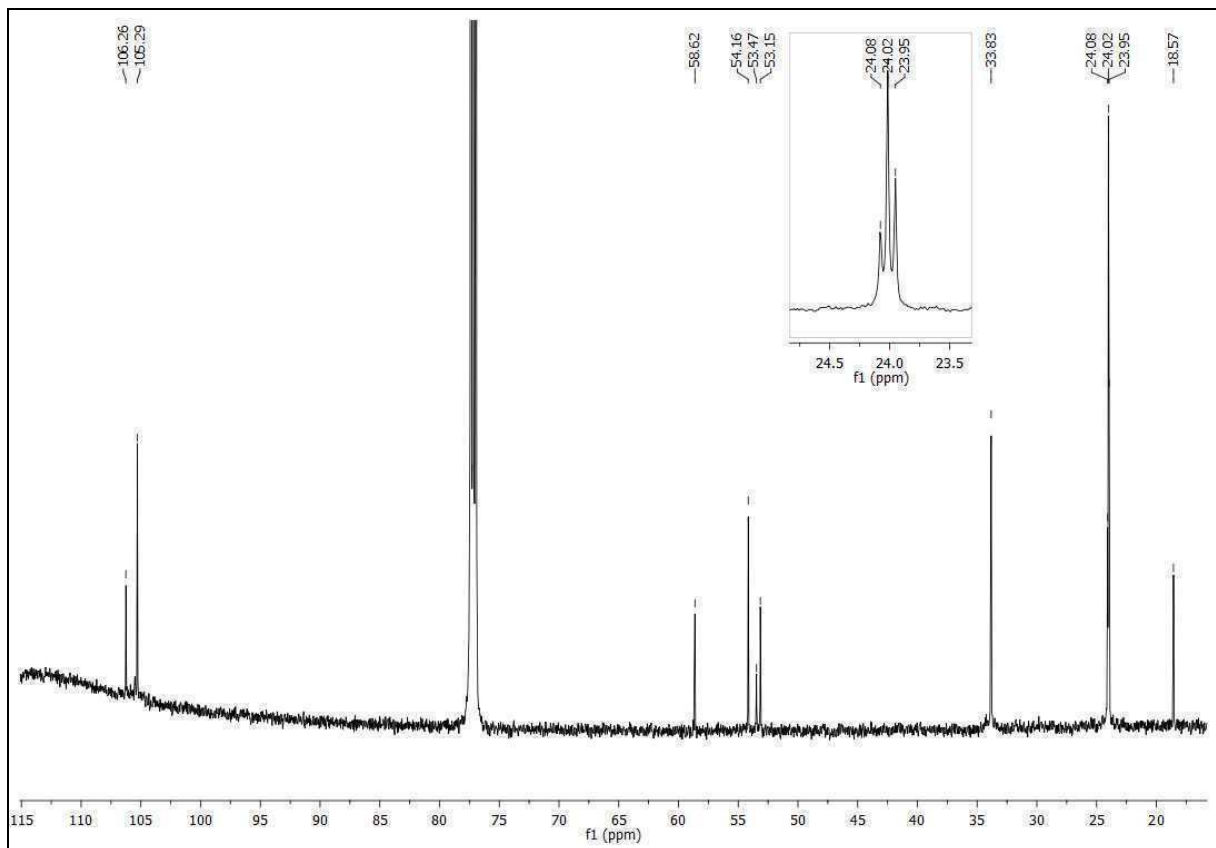
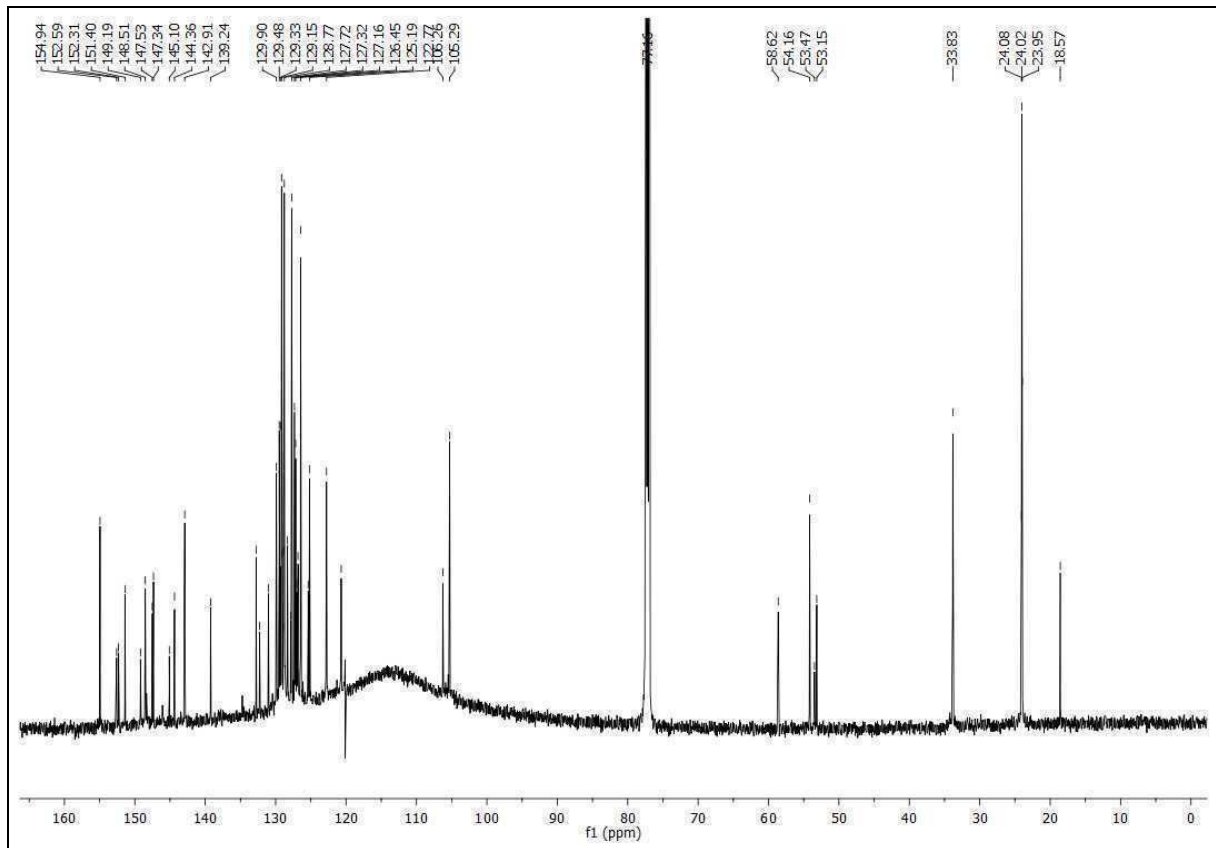


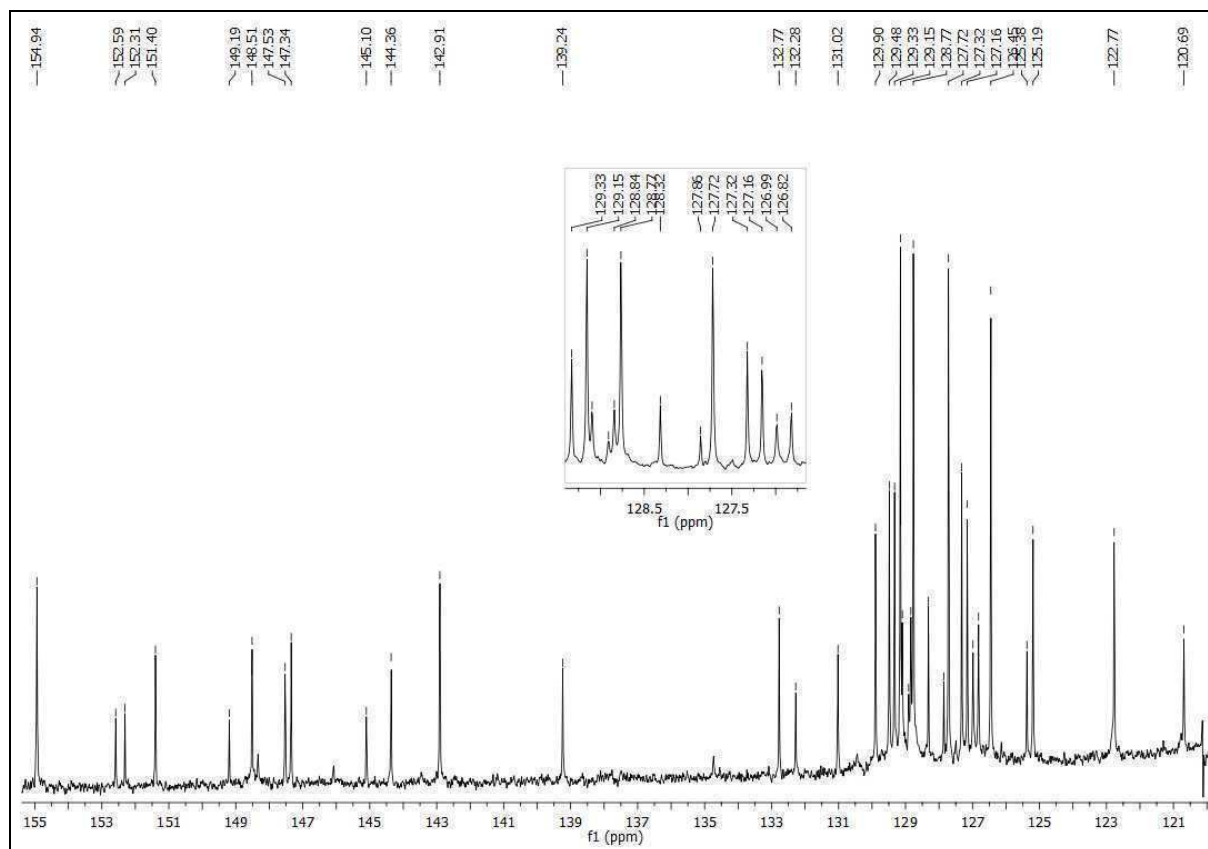
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5cx**



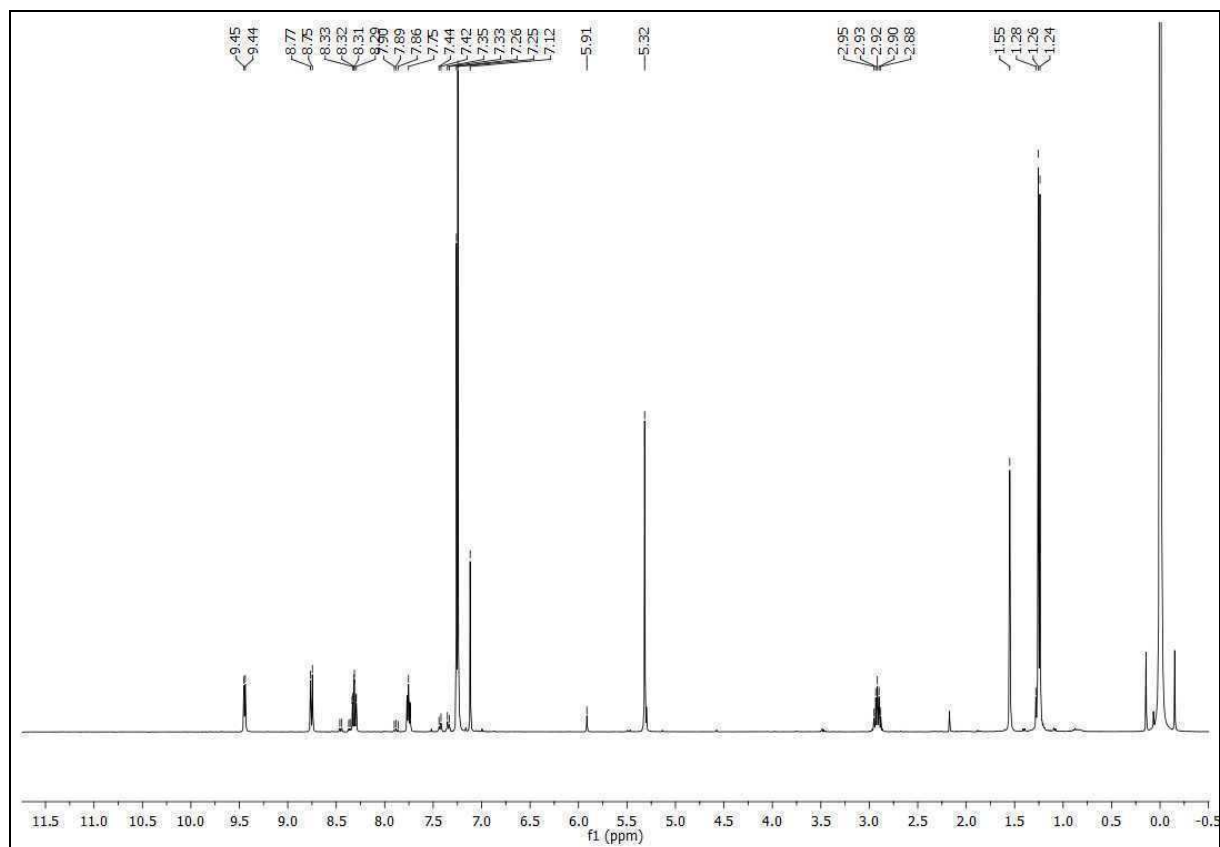


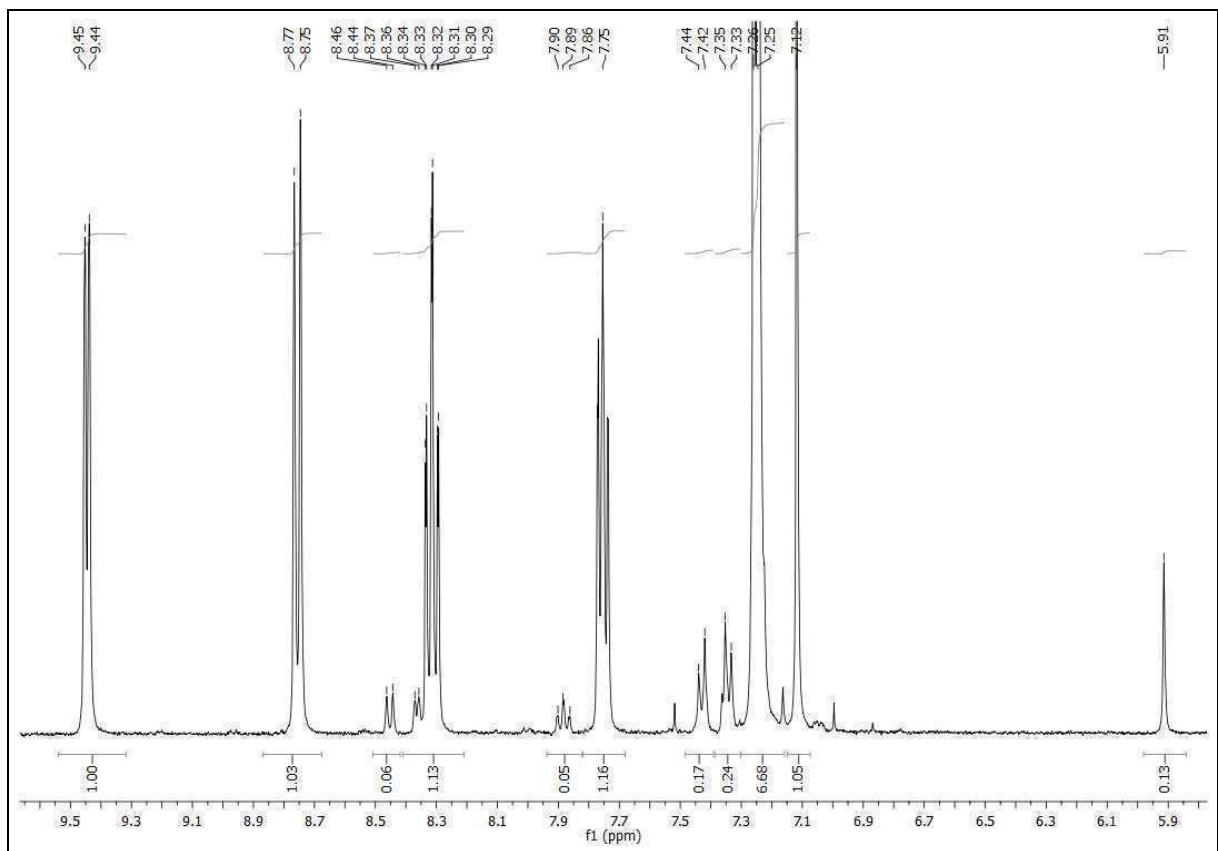
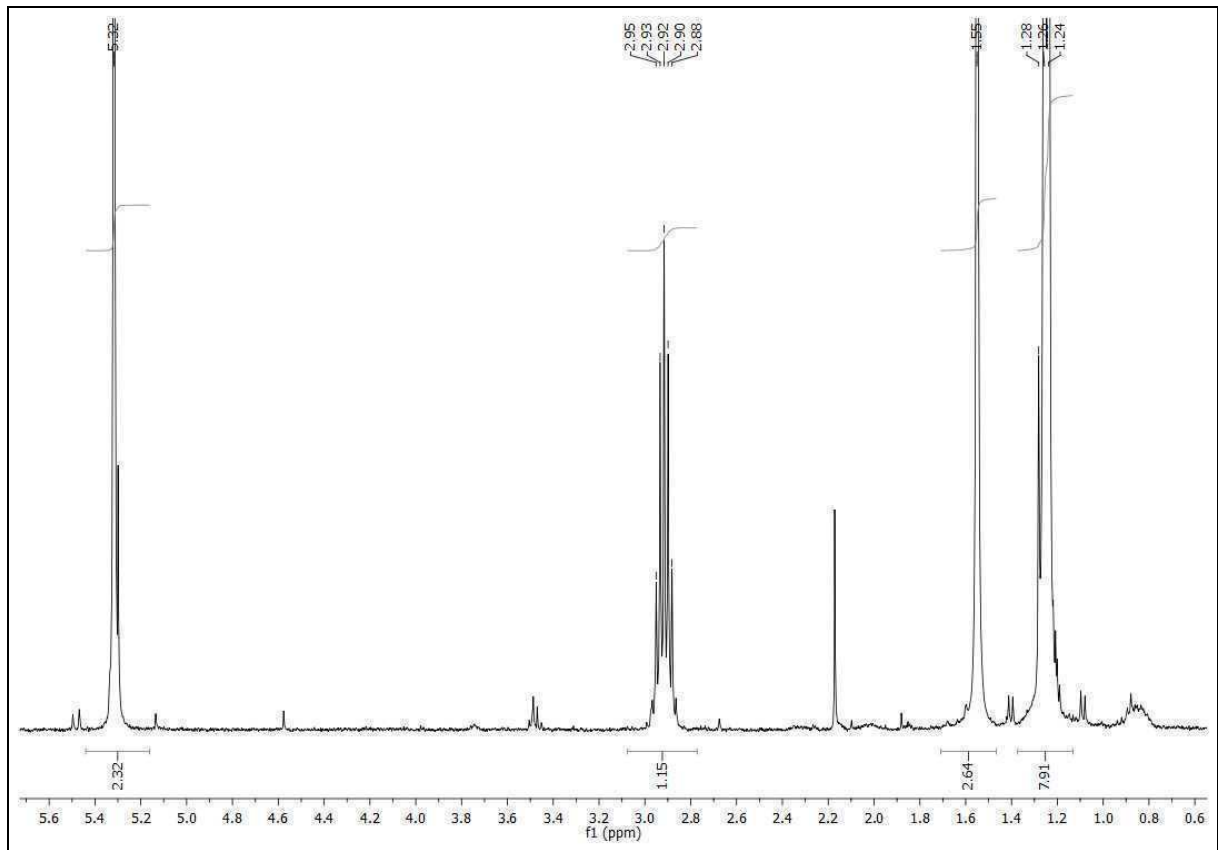
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5cx**



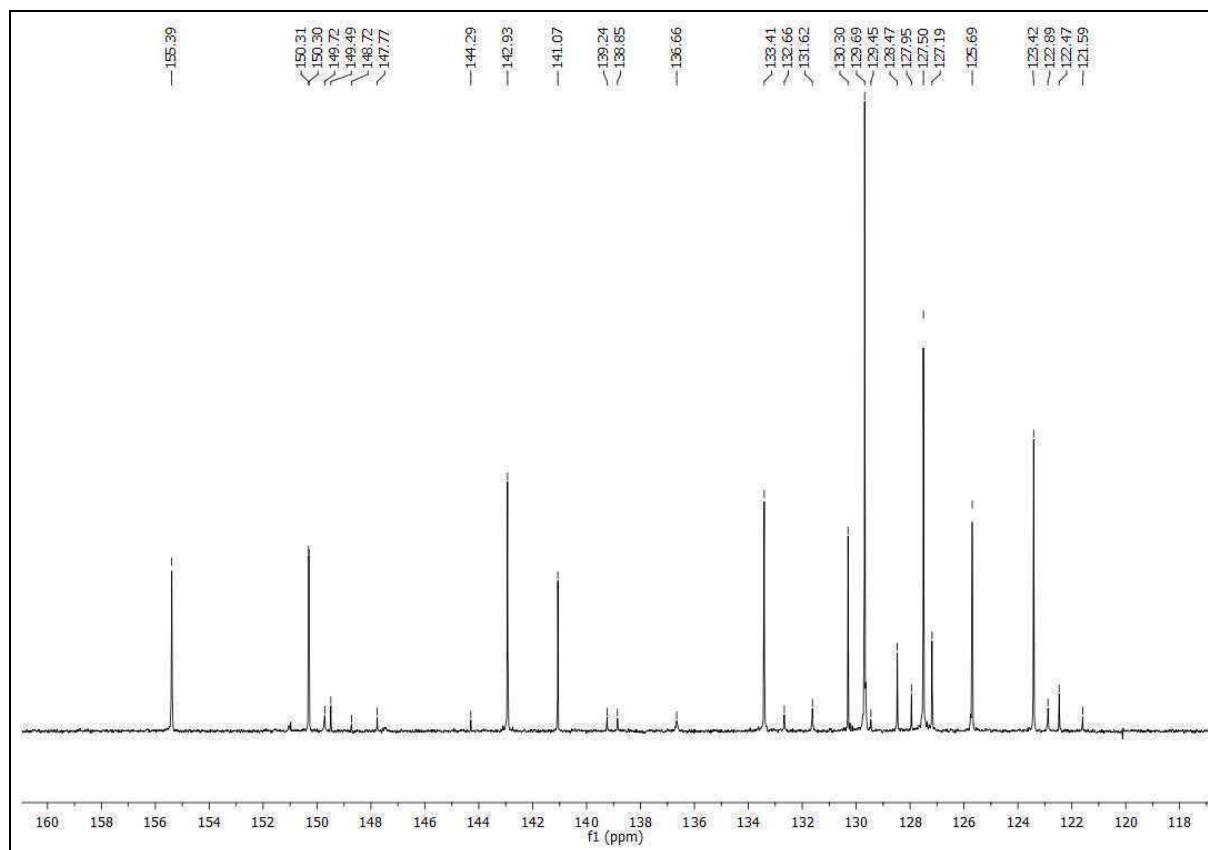
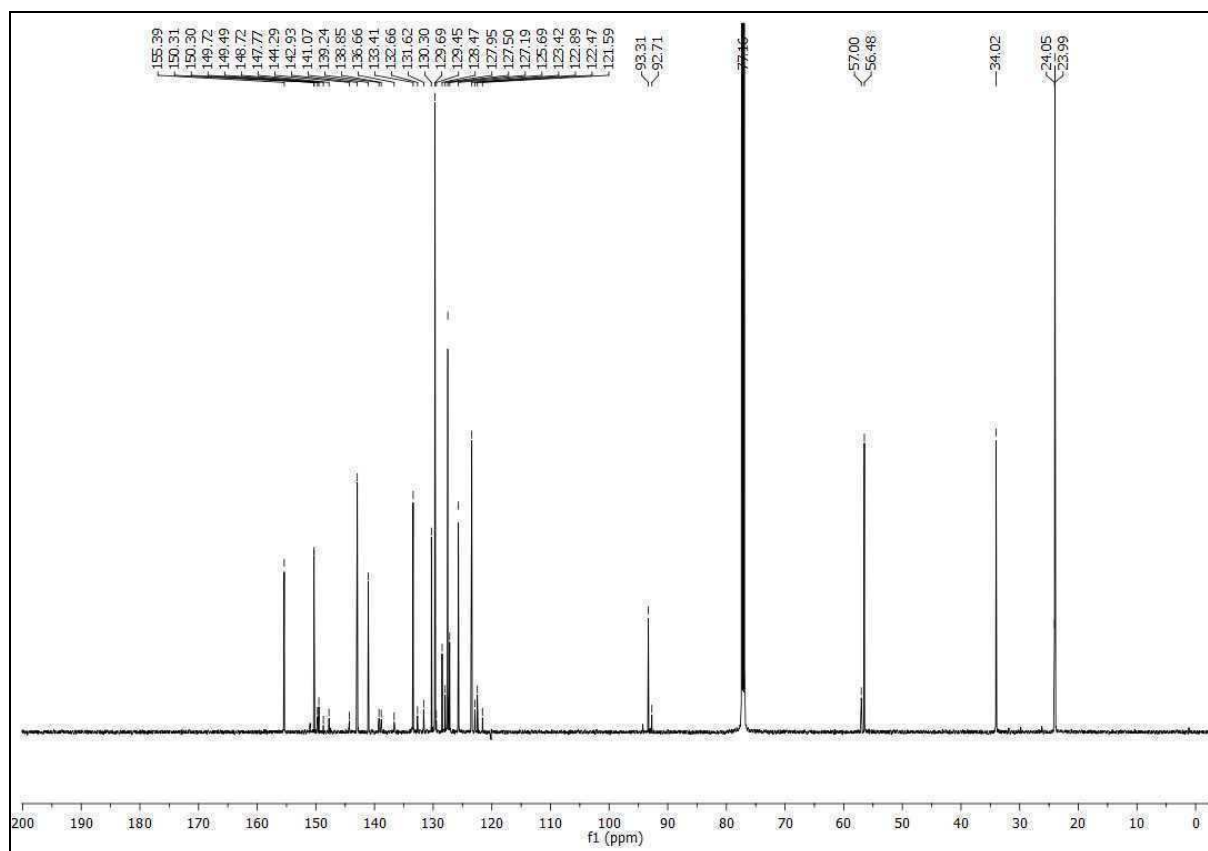


¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5gx**

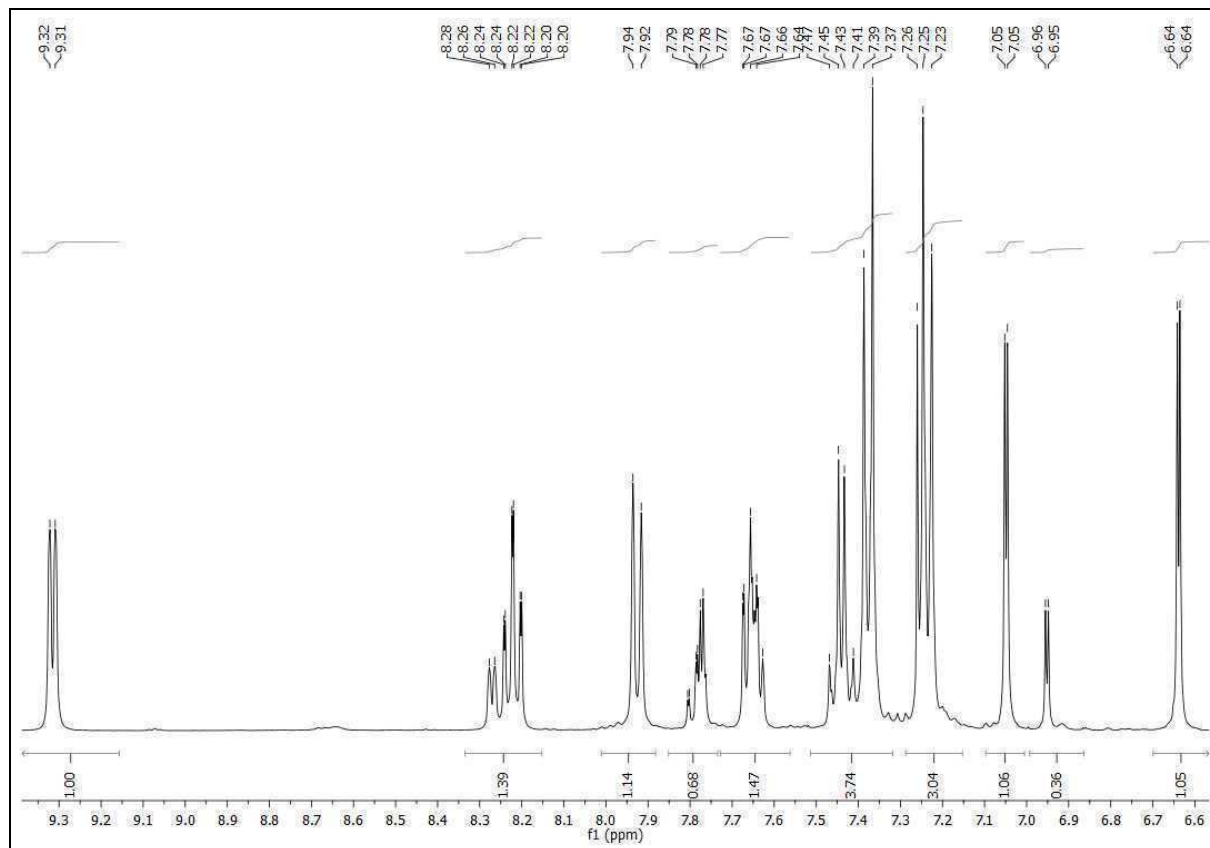
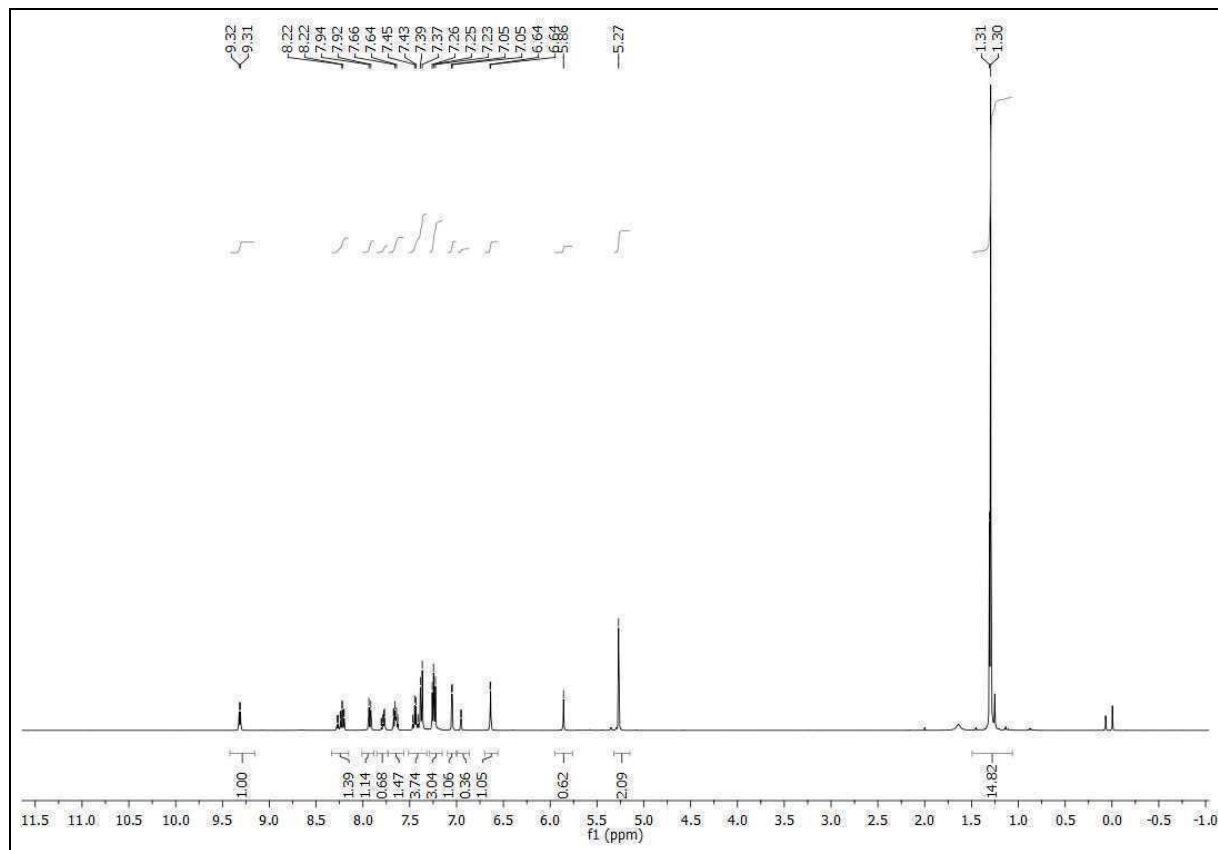




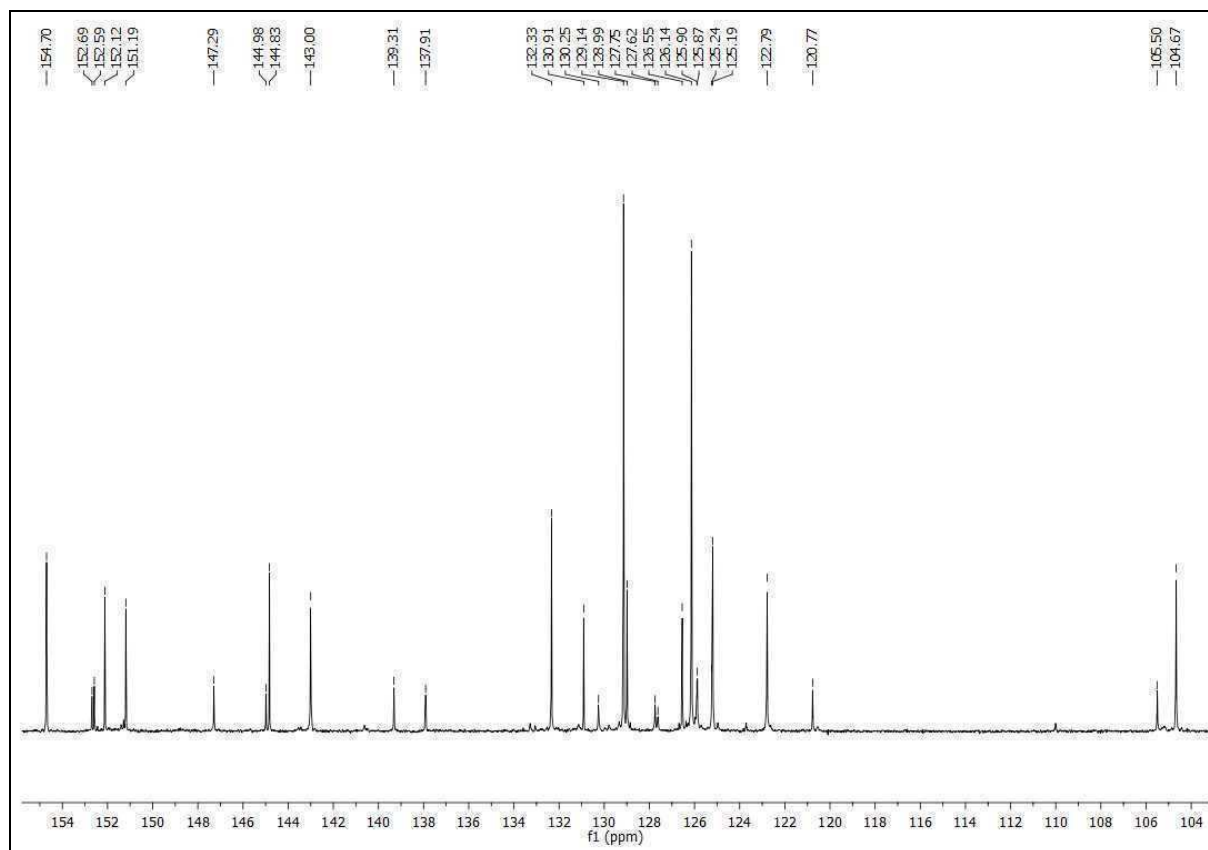
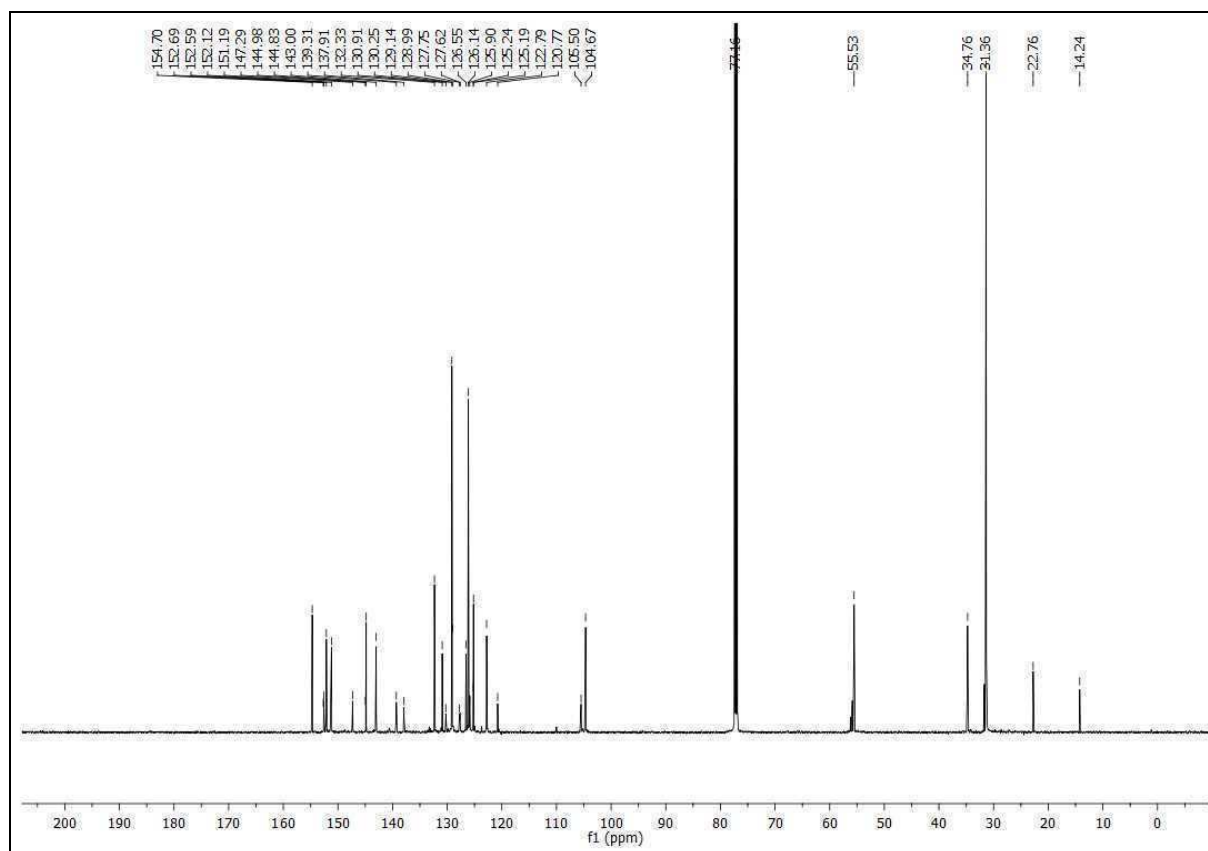
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-Isopropylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5gx**



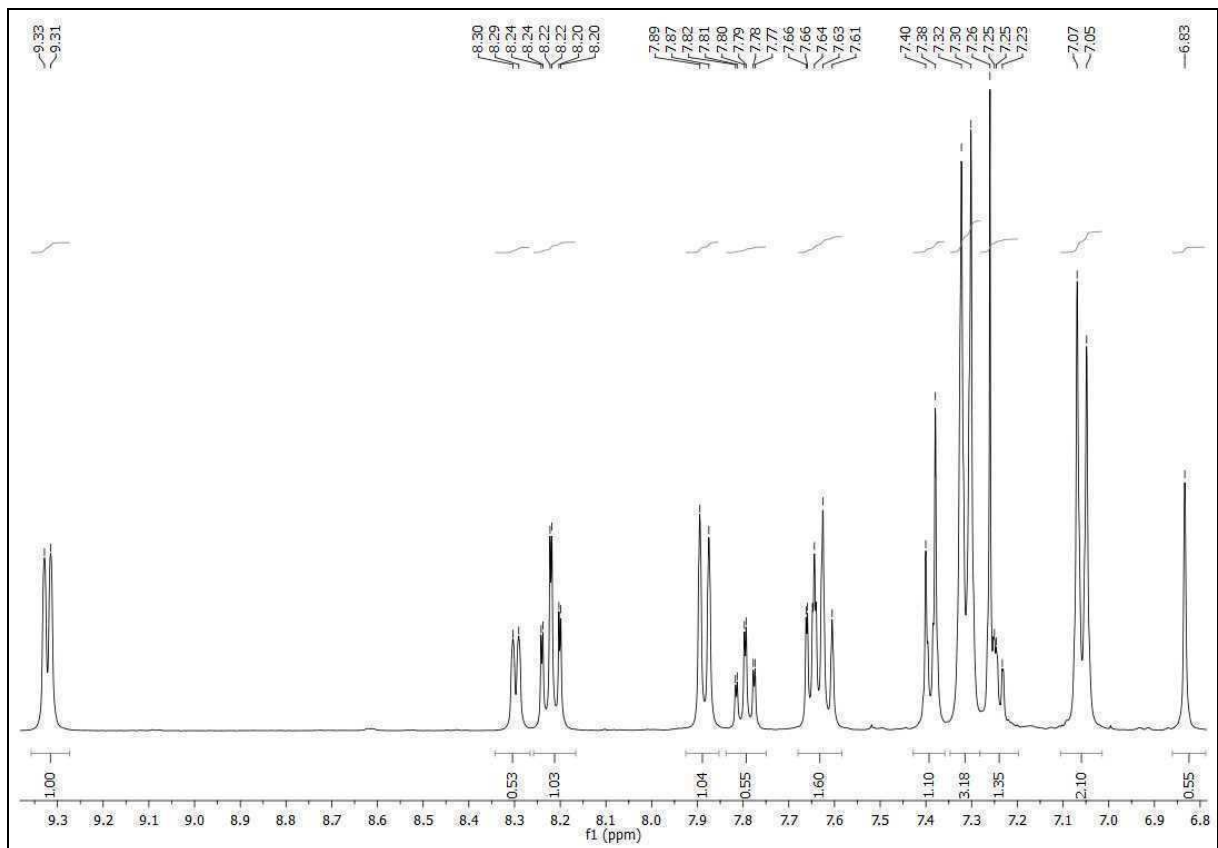
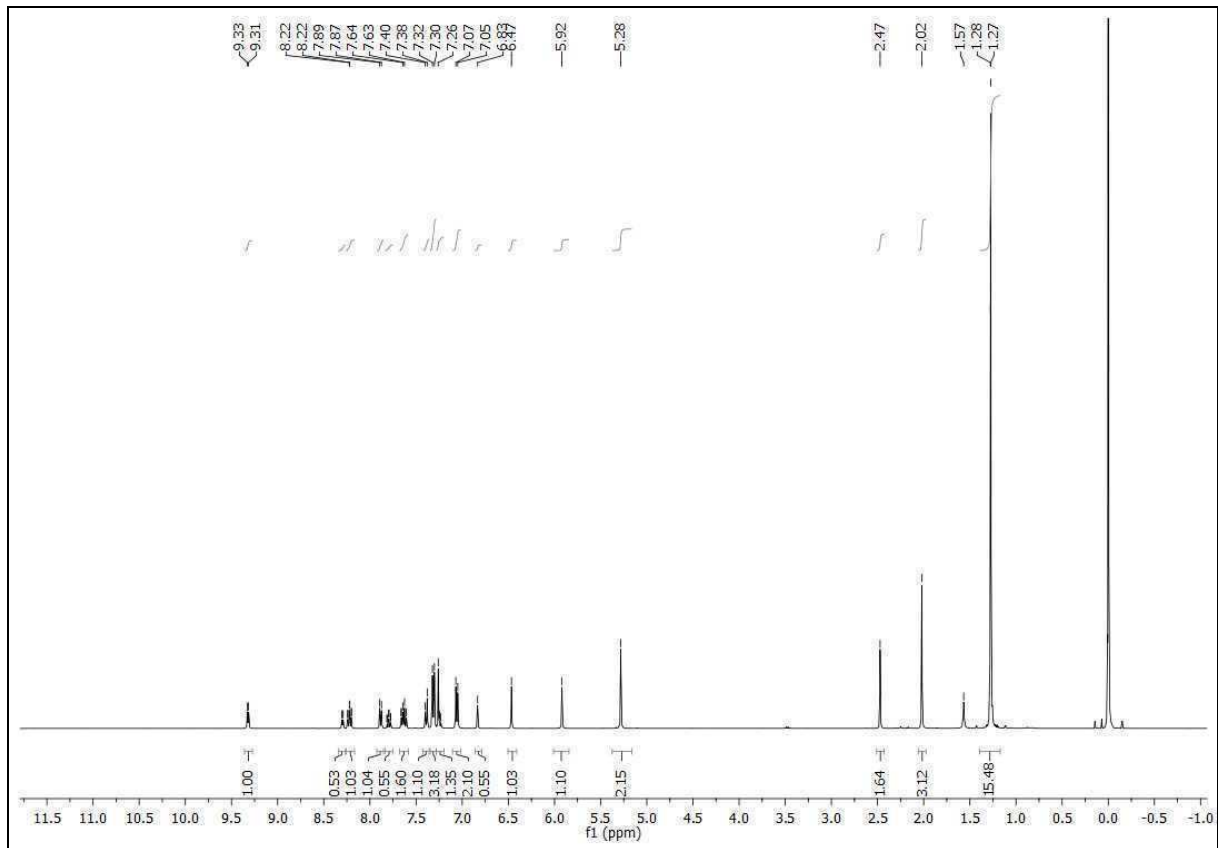
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) **5ay**



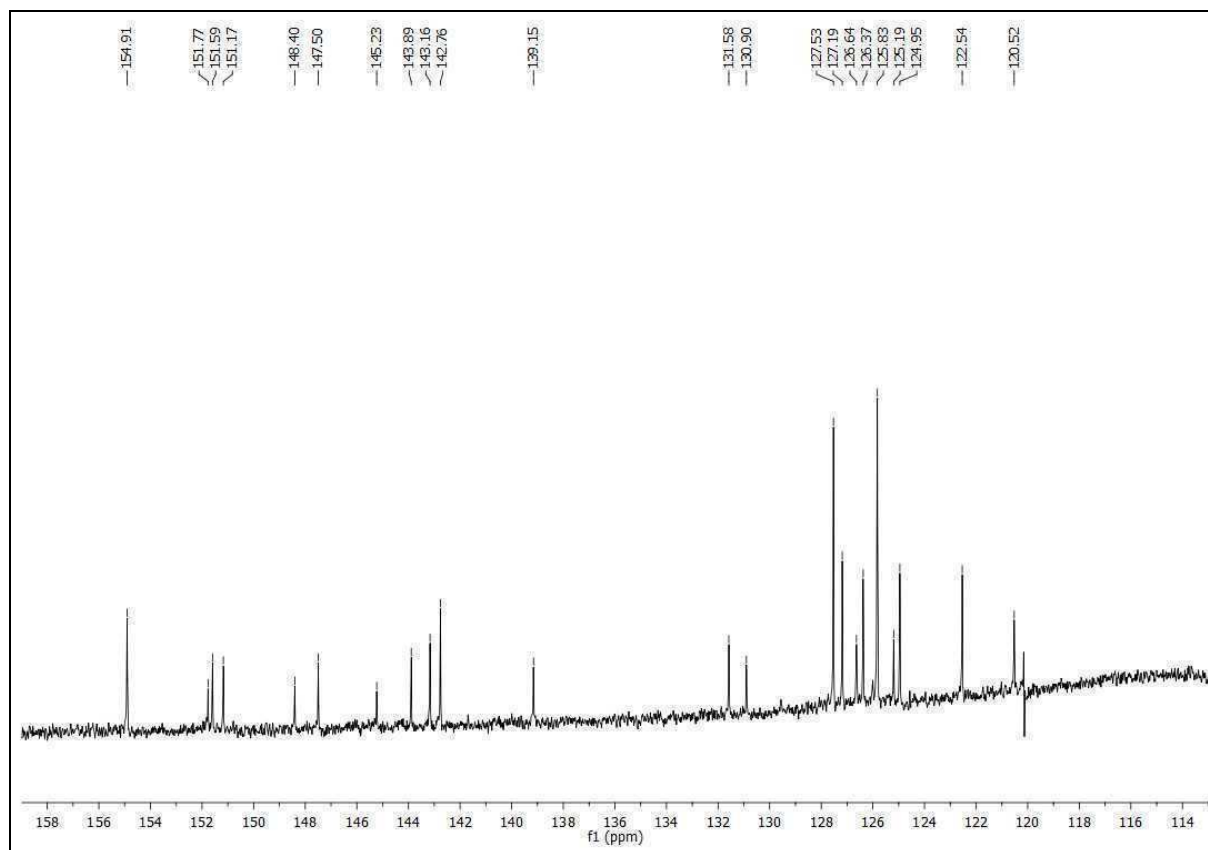
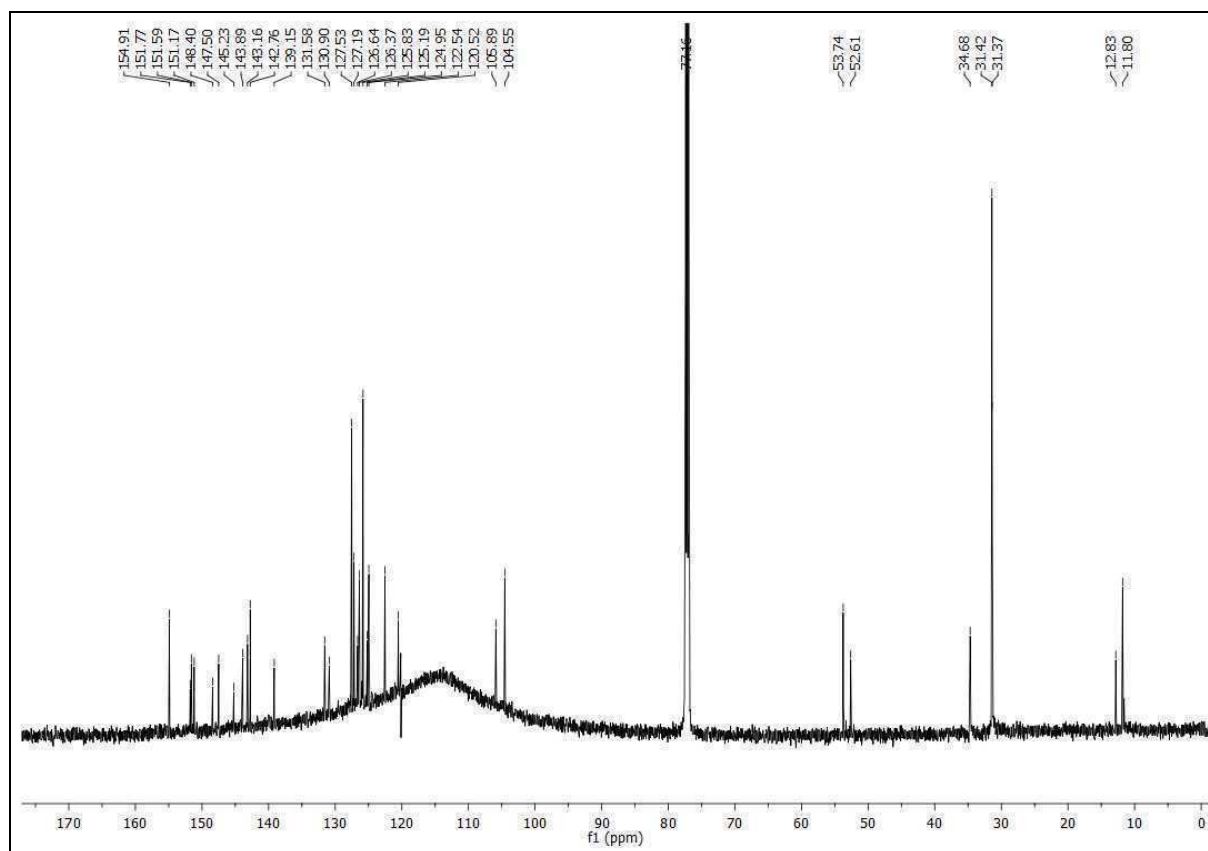
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)pyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolybdän(VI) **5ay**



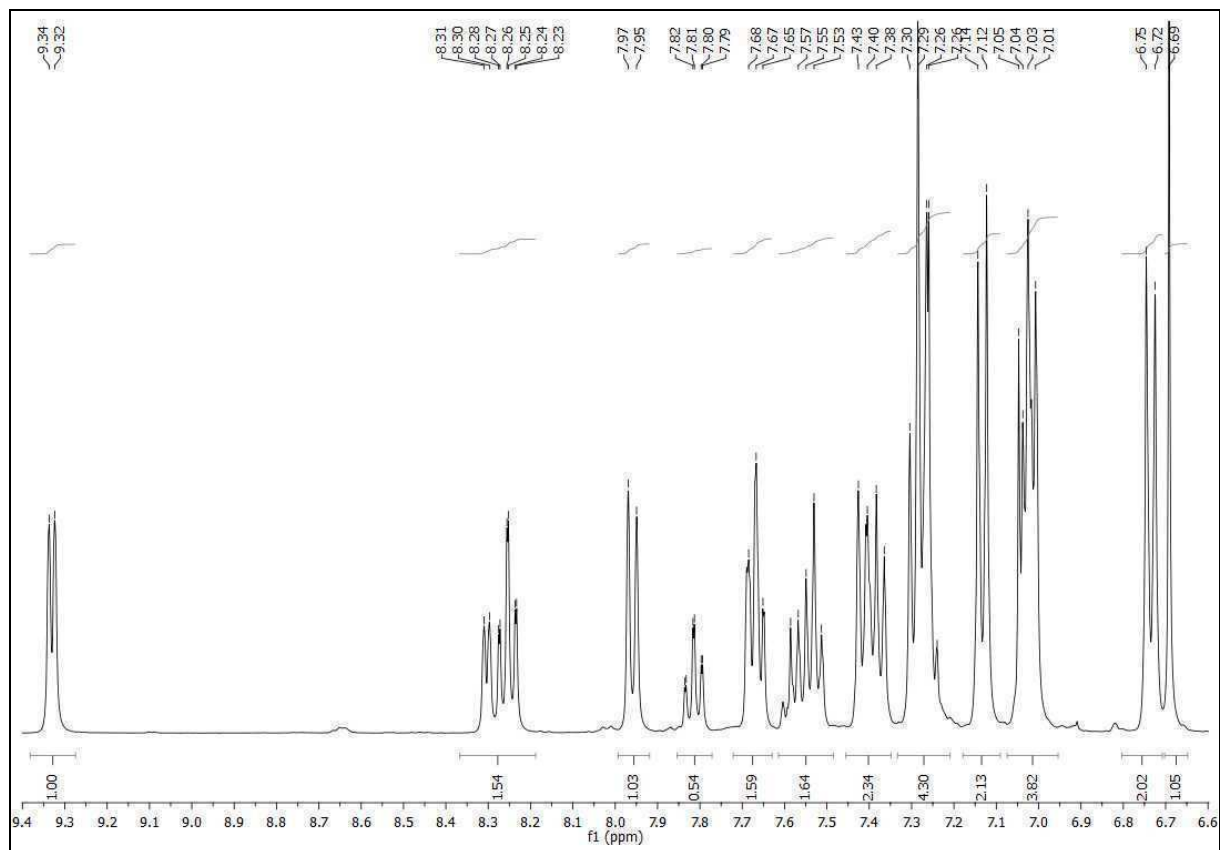
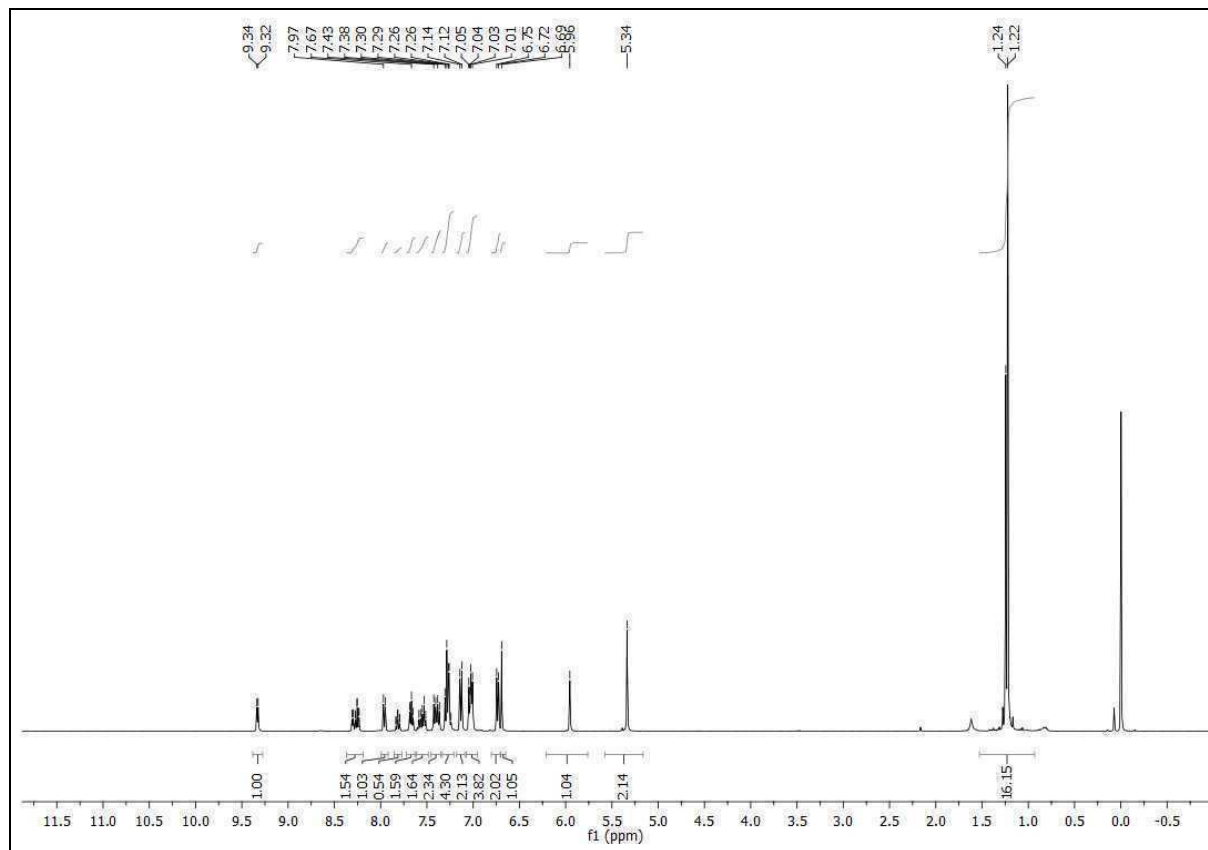
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5by**



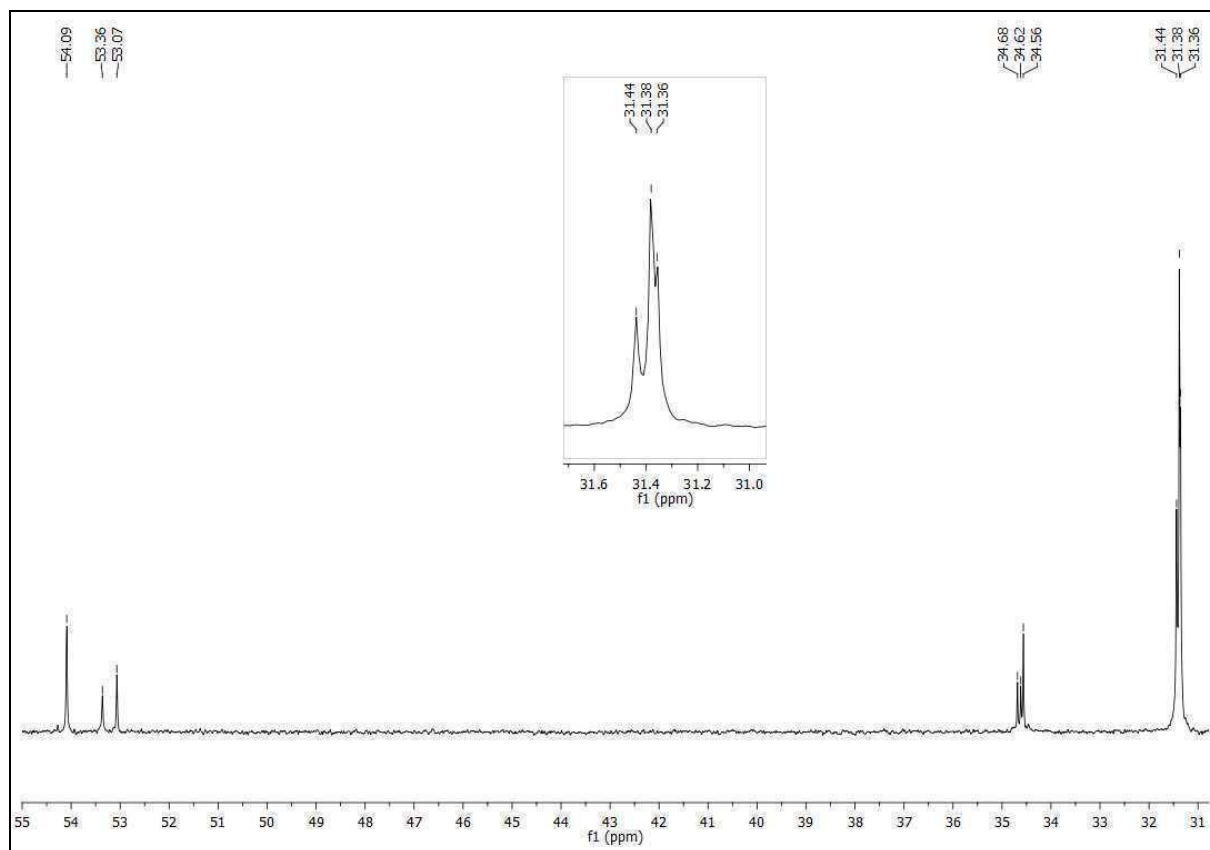
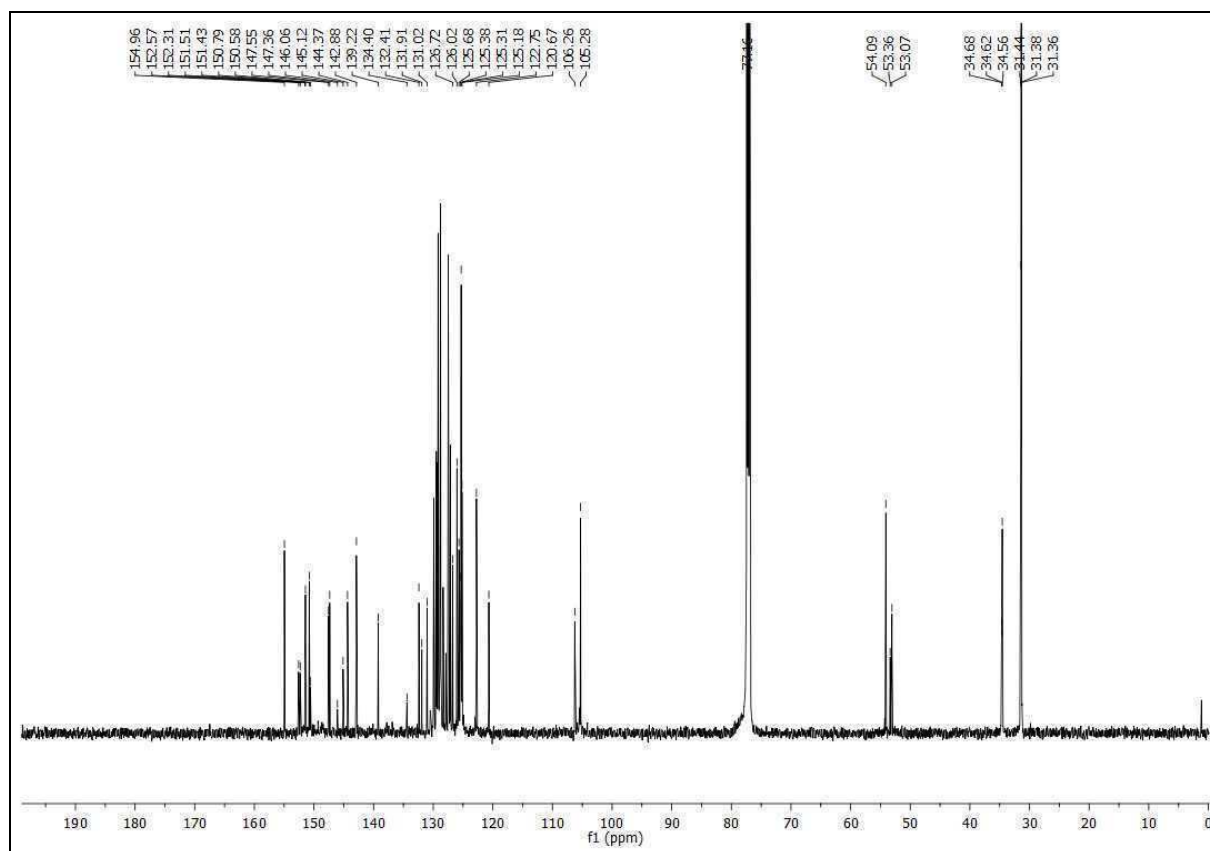
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-methylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5by**

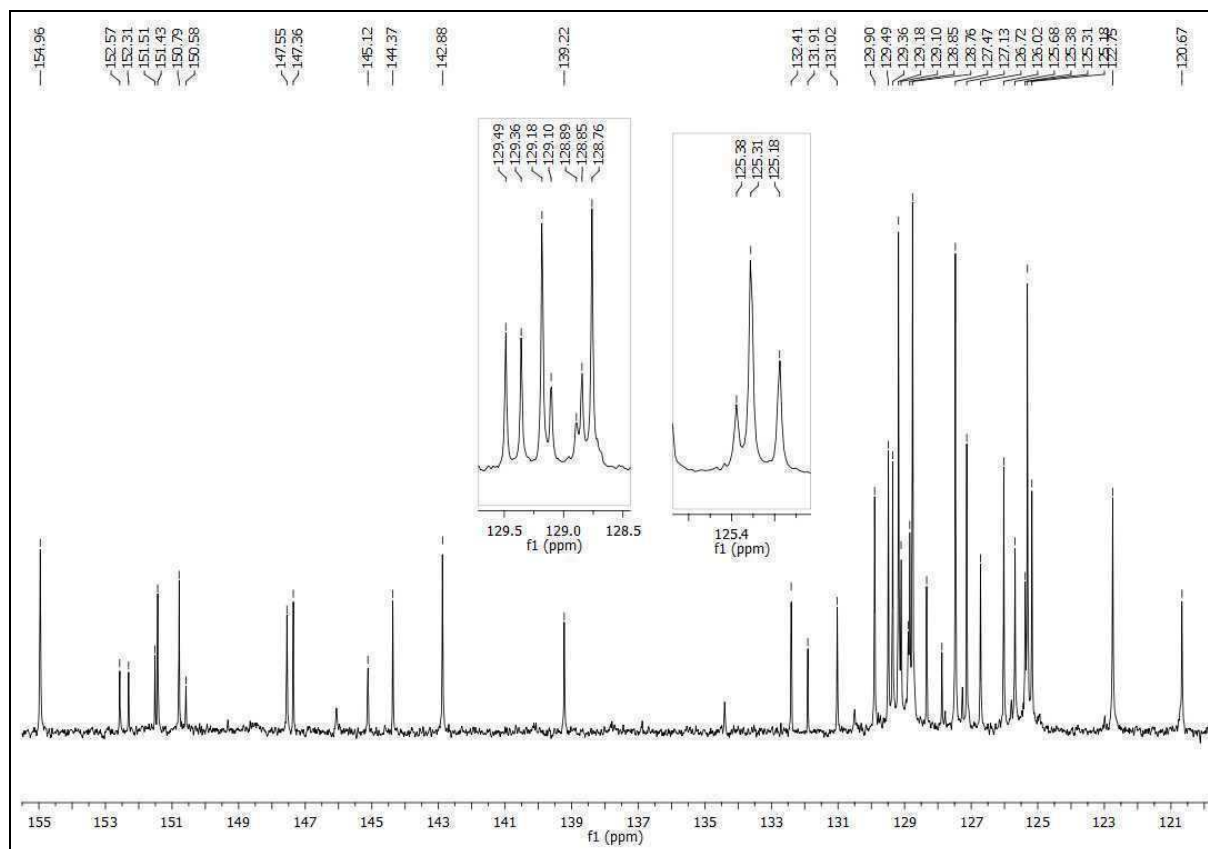


¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5cy**

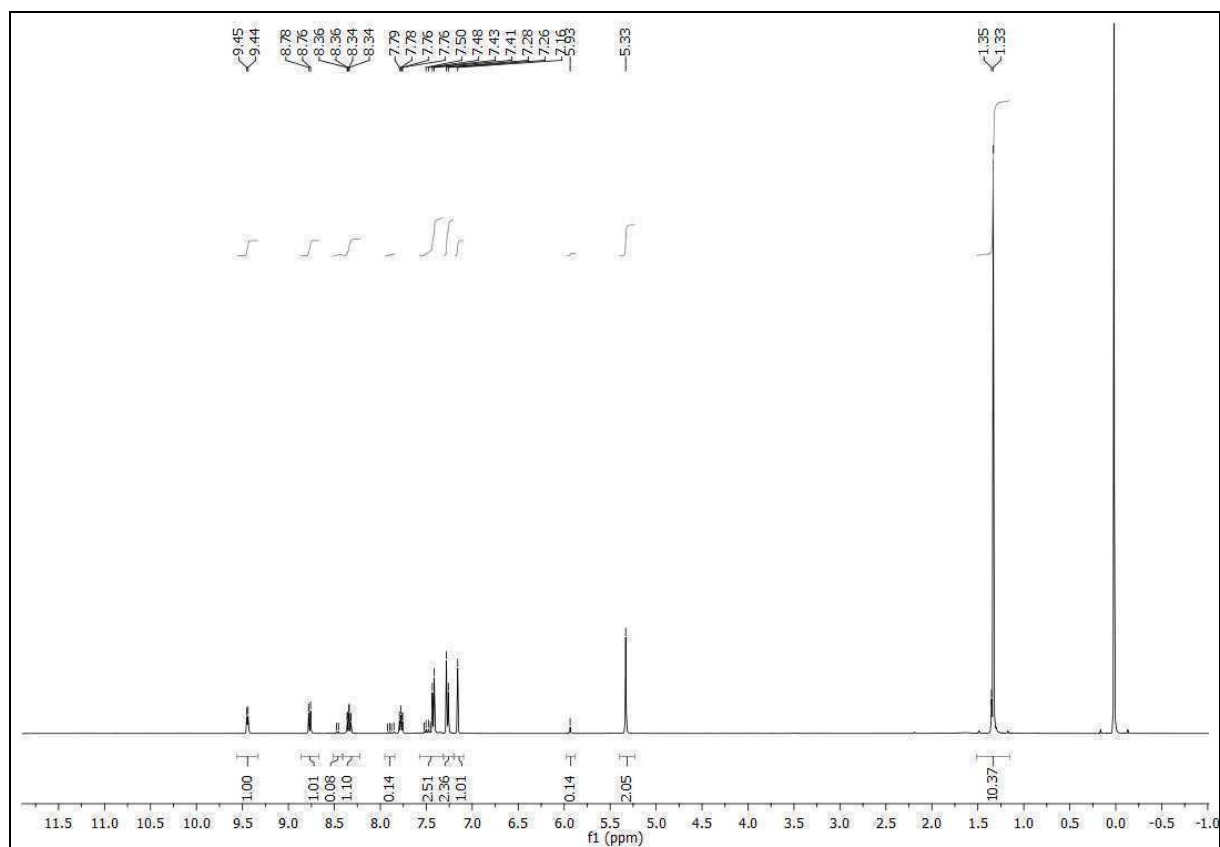


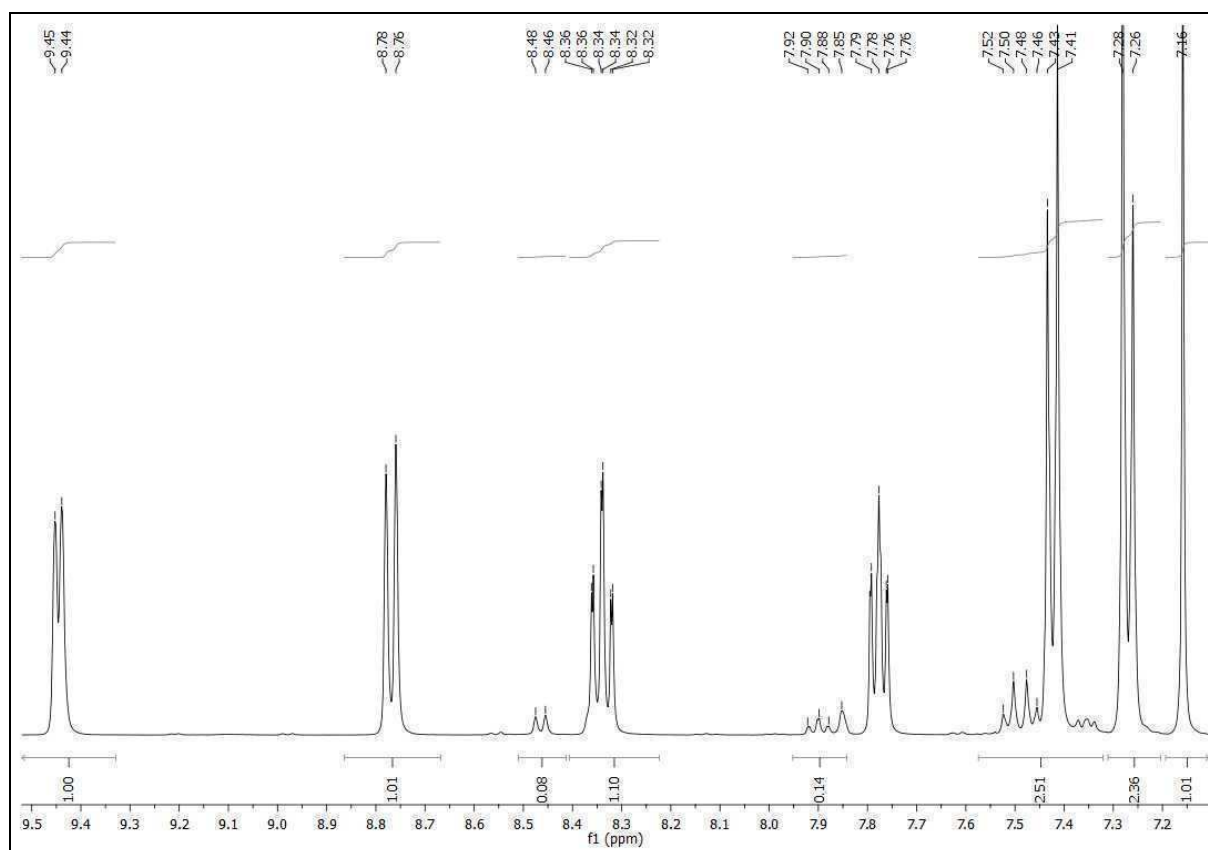
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 150.90 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-5-phenylpyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5cy**



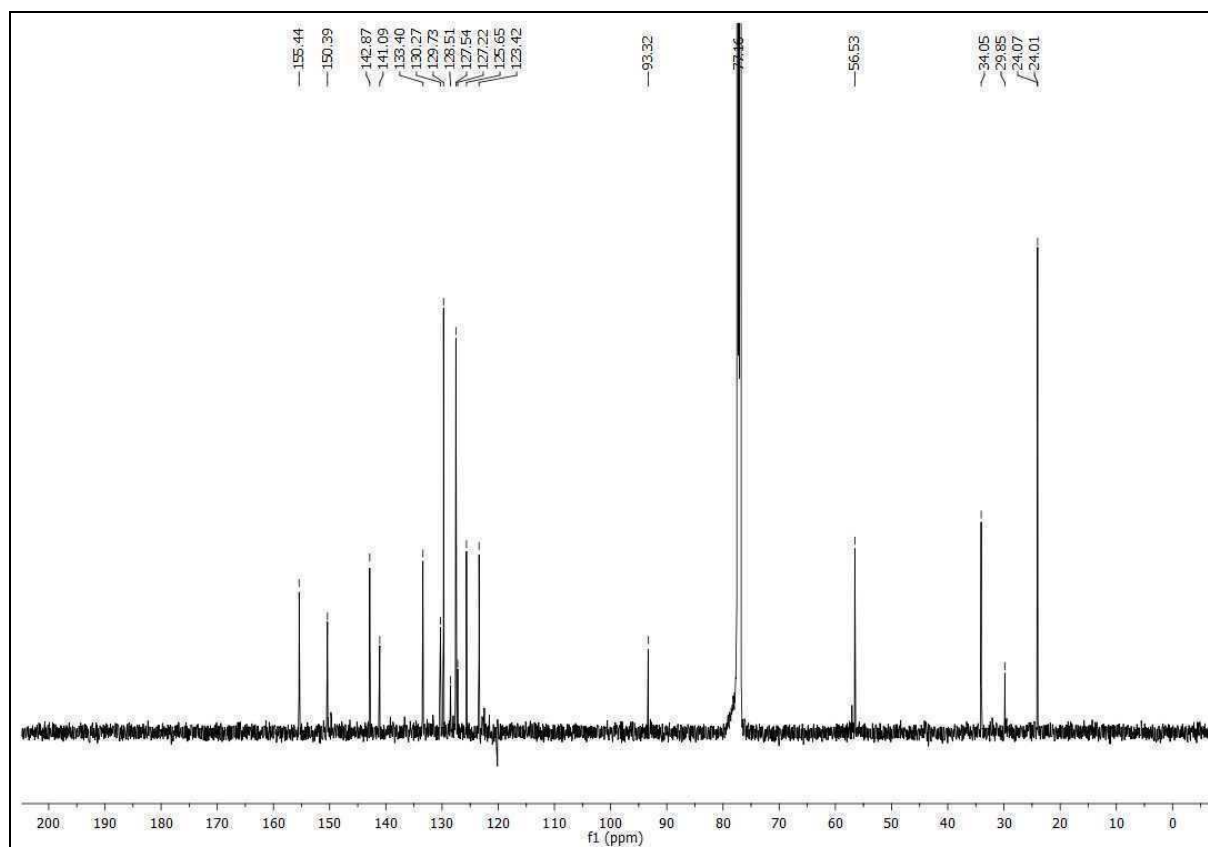


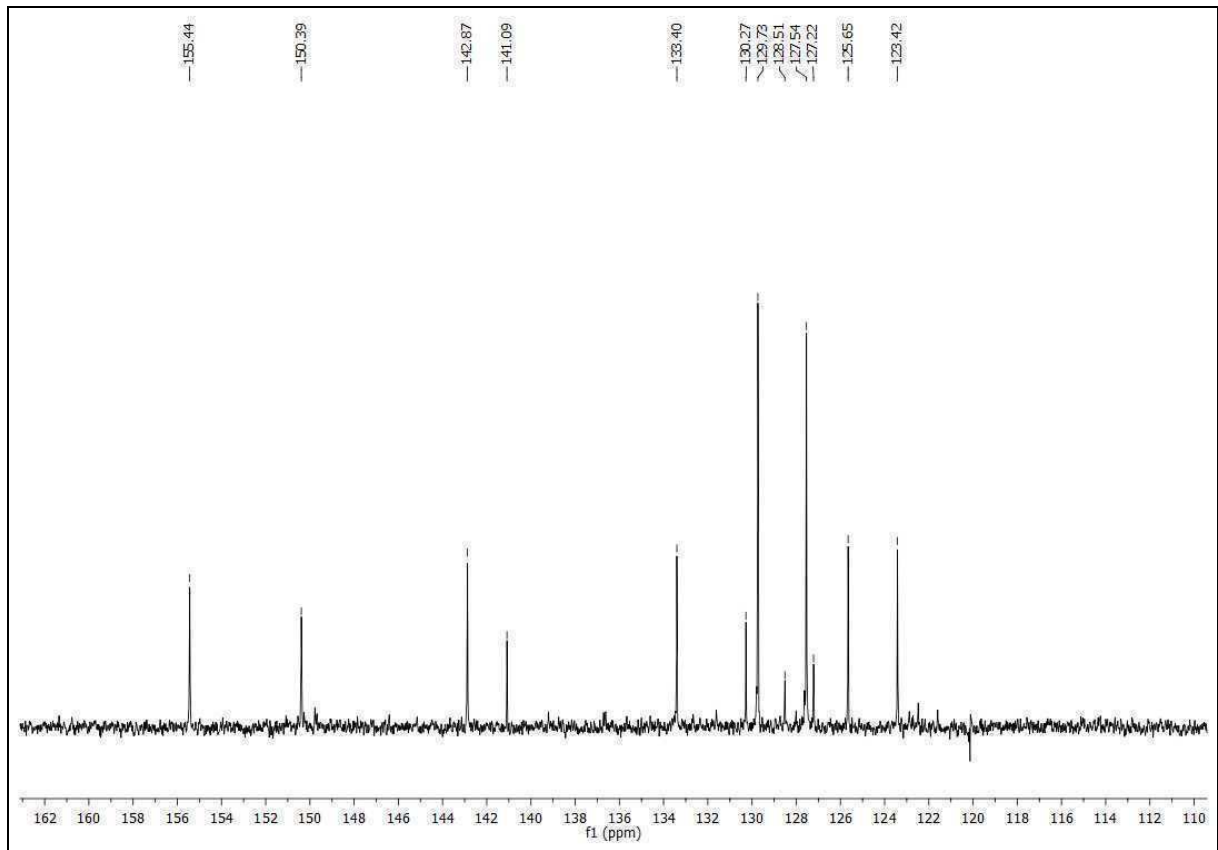
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5gy**





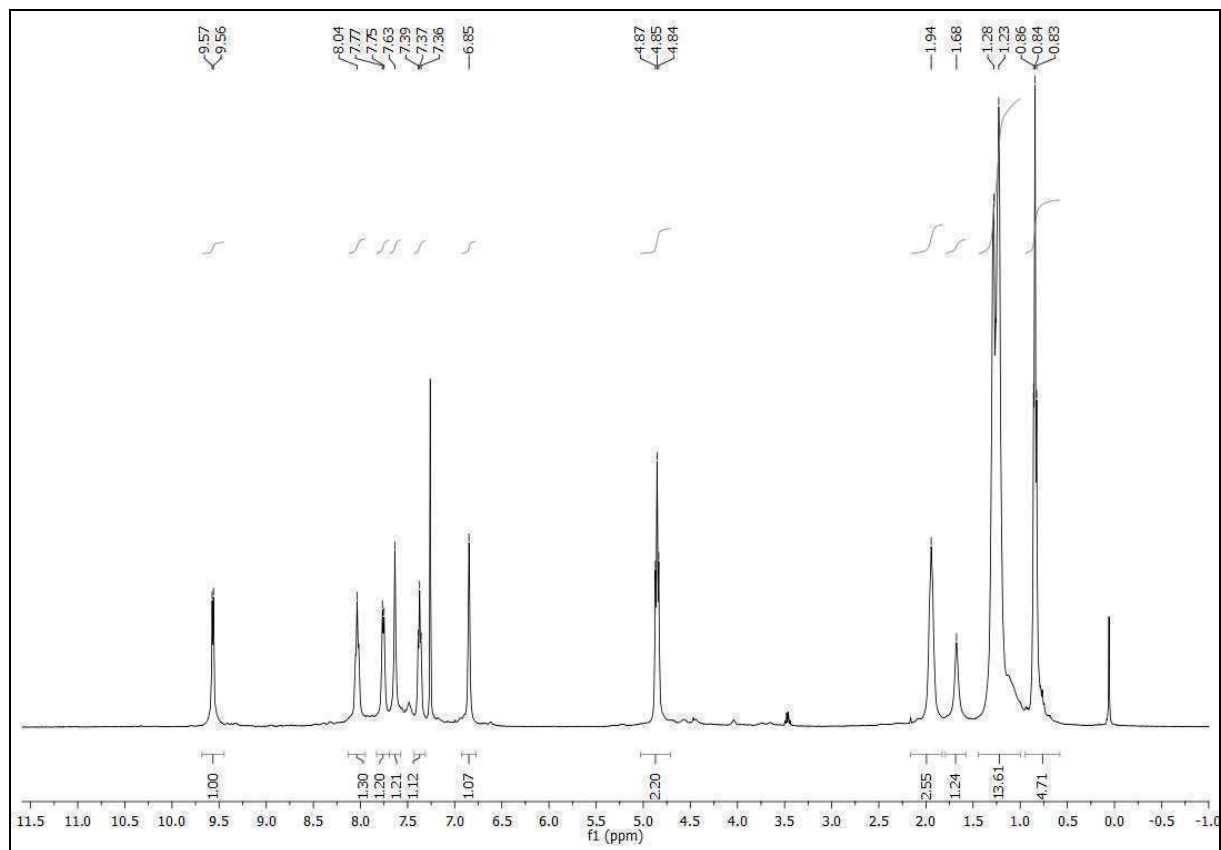
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 150.90 MHz): {2-[1-(4-*tert*-butylbenzyl)-4-bromopyrazol-3-yl]pyridin}oxodiperoxomolyb-dän(VI) **5gy**

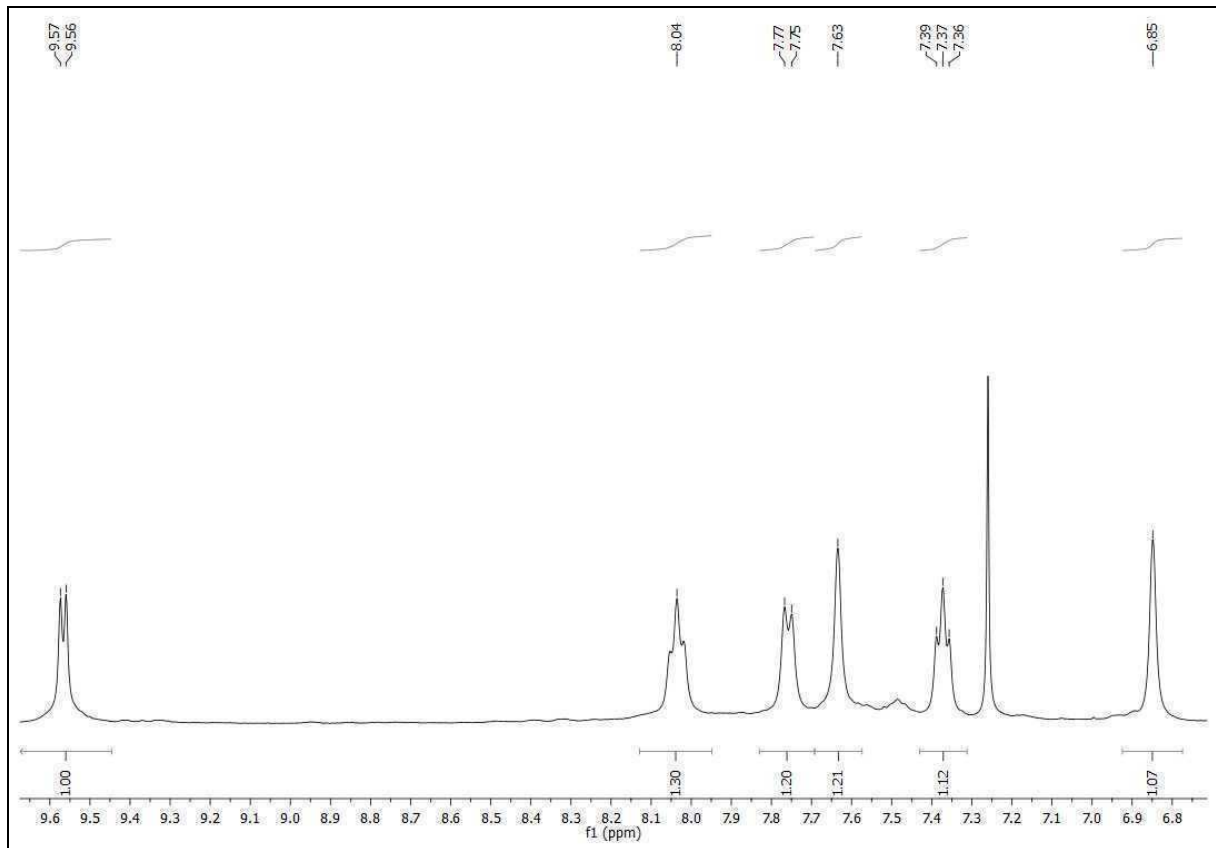




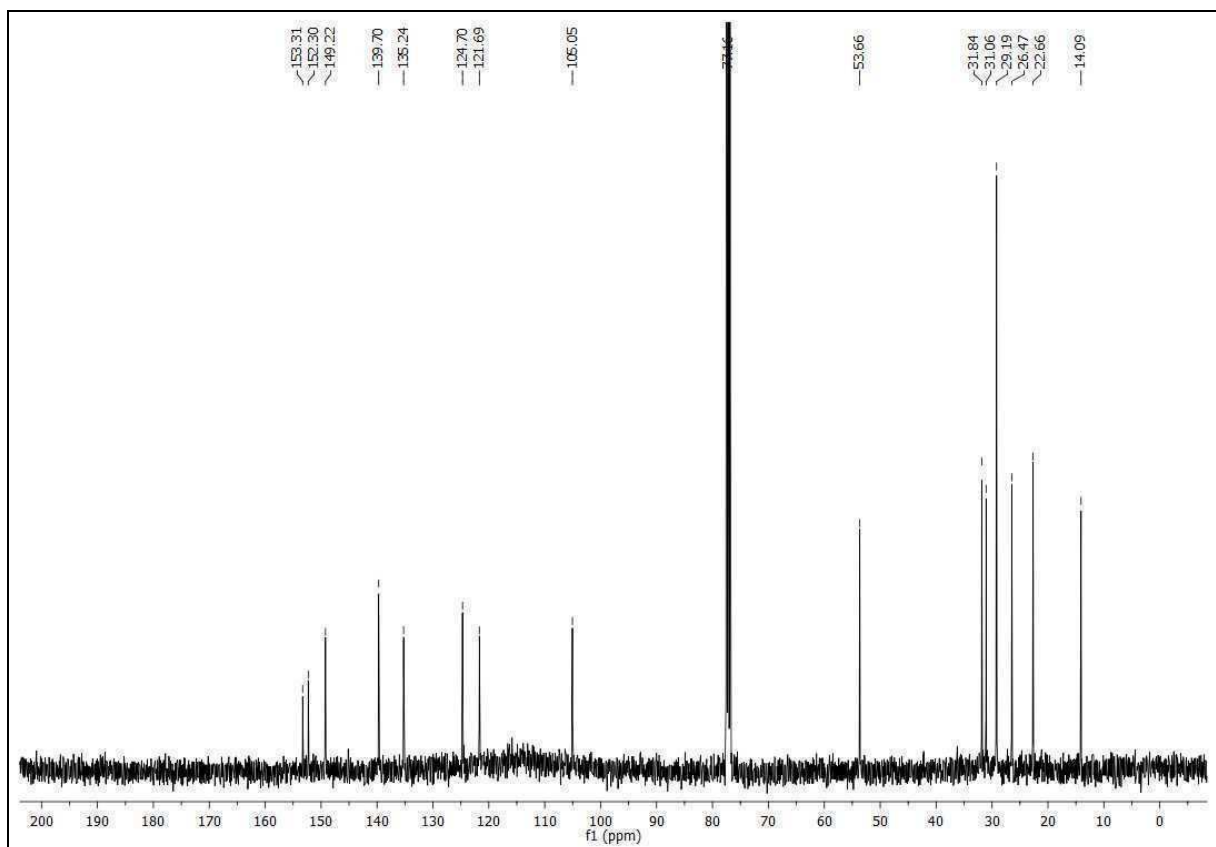
Pyrazolylpyridindichloroplatin(II)komplexe

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): [2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6aw**

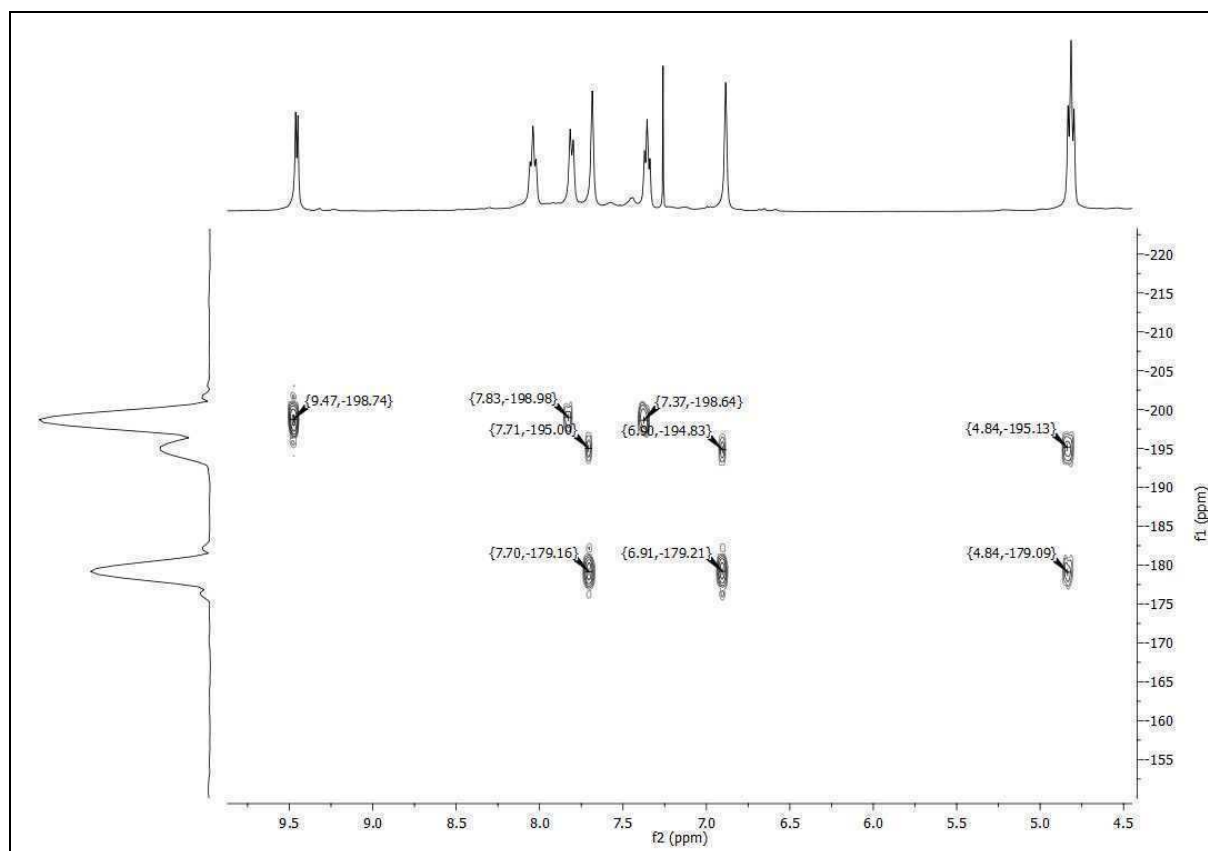




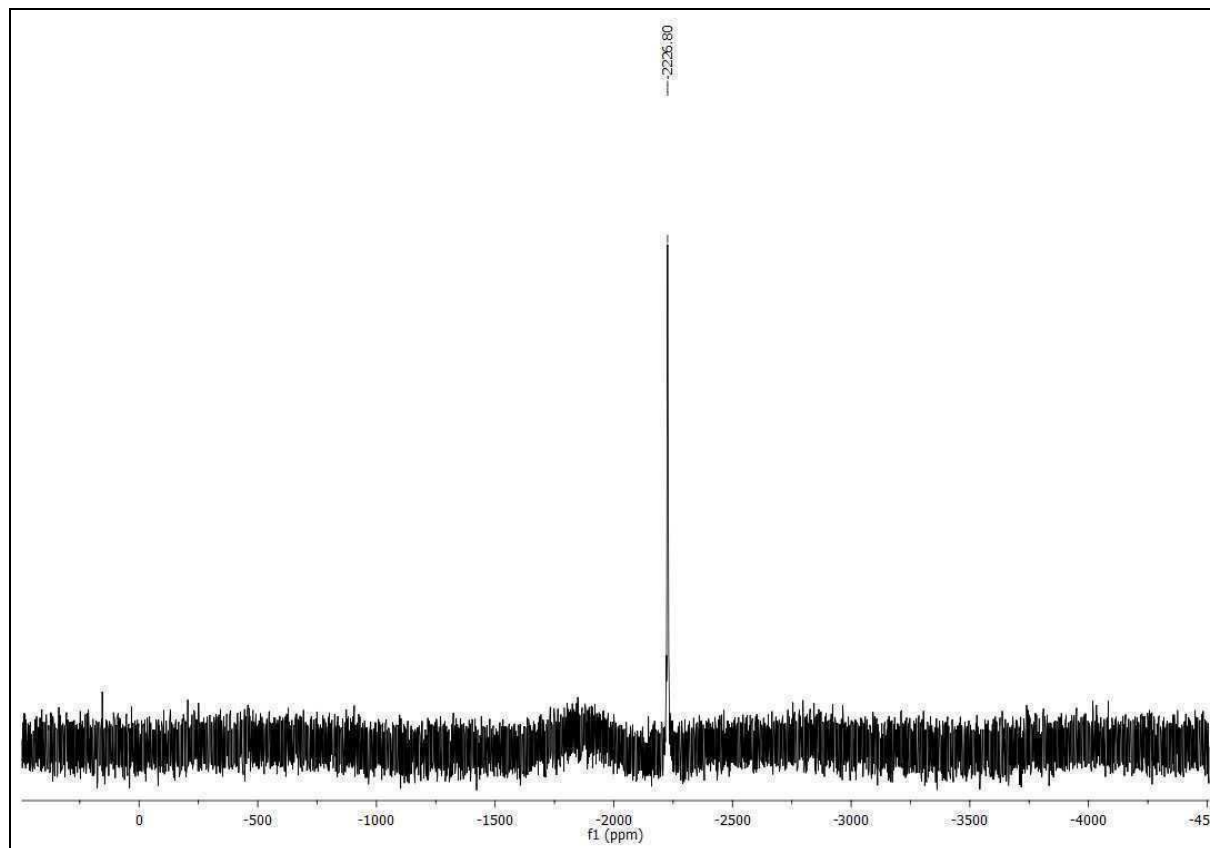
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 100.62 MHz): [2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-platin(II) **6aw**



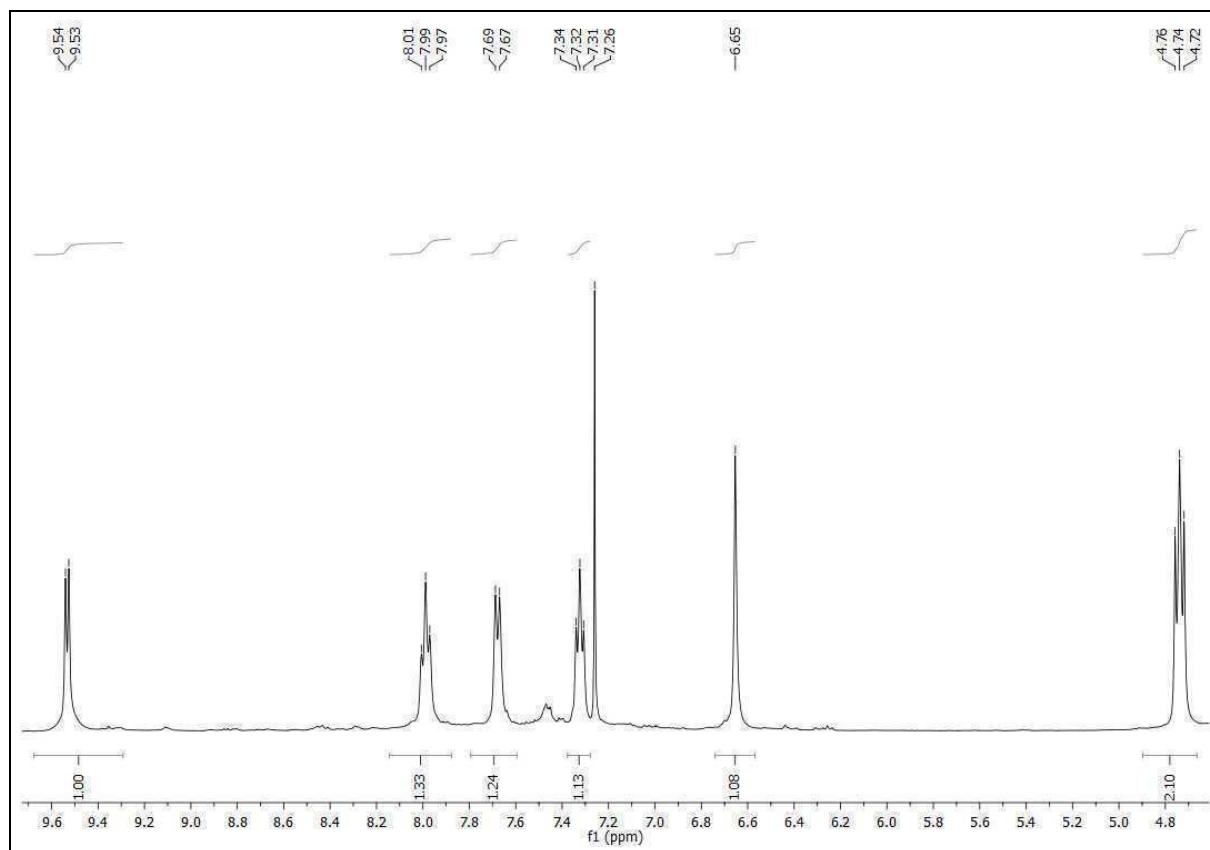
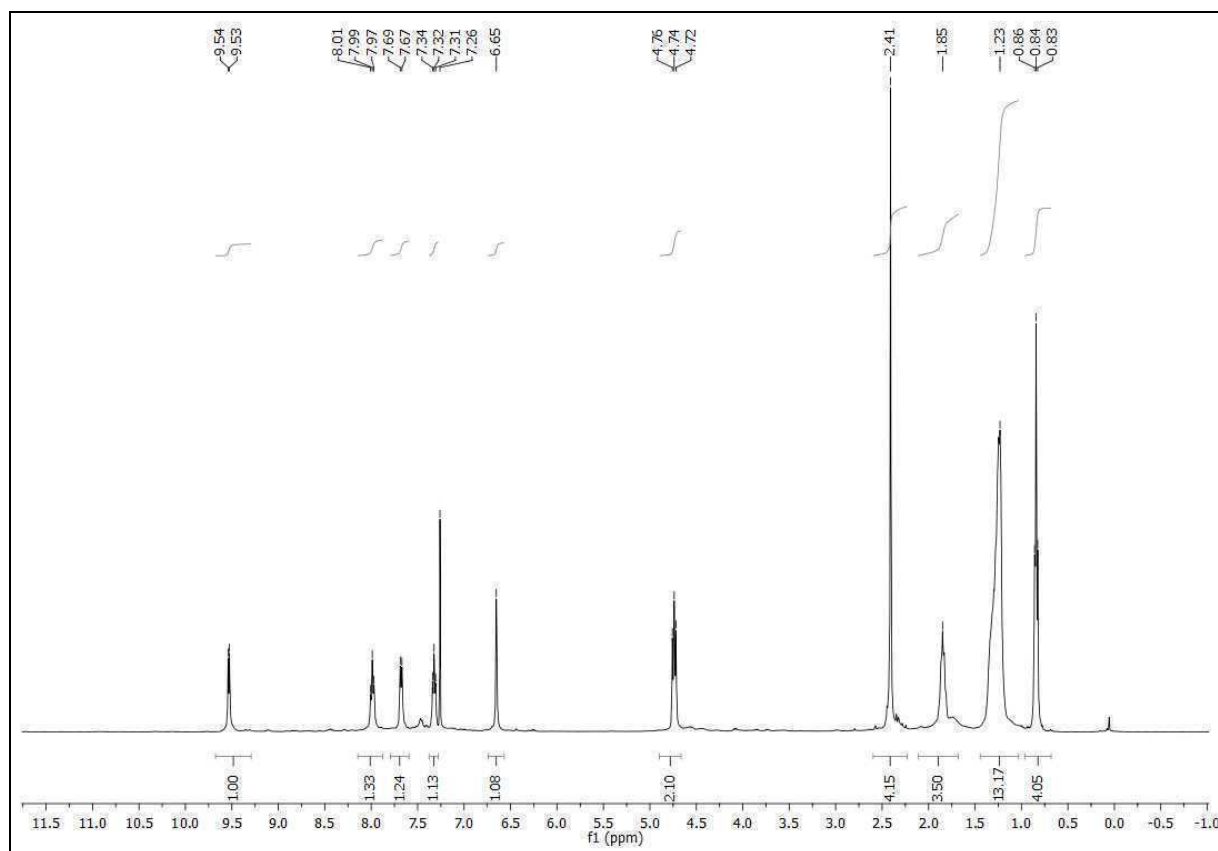
Hmbcgpndqf-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 / 40.54 MHz (¹H / ¹⁵N)): [2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6aw**



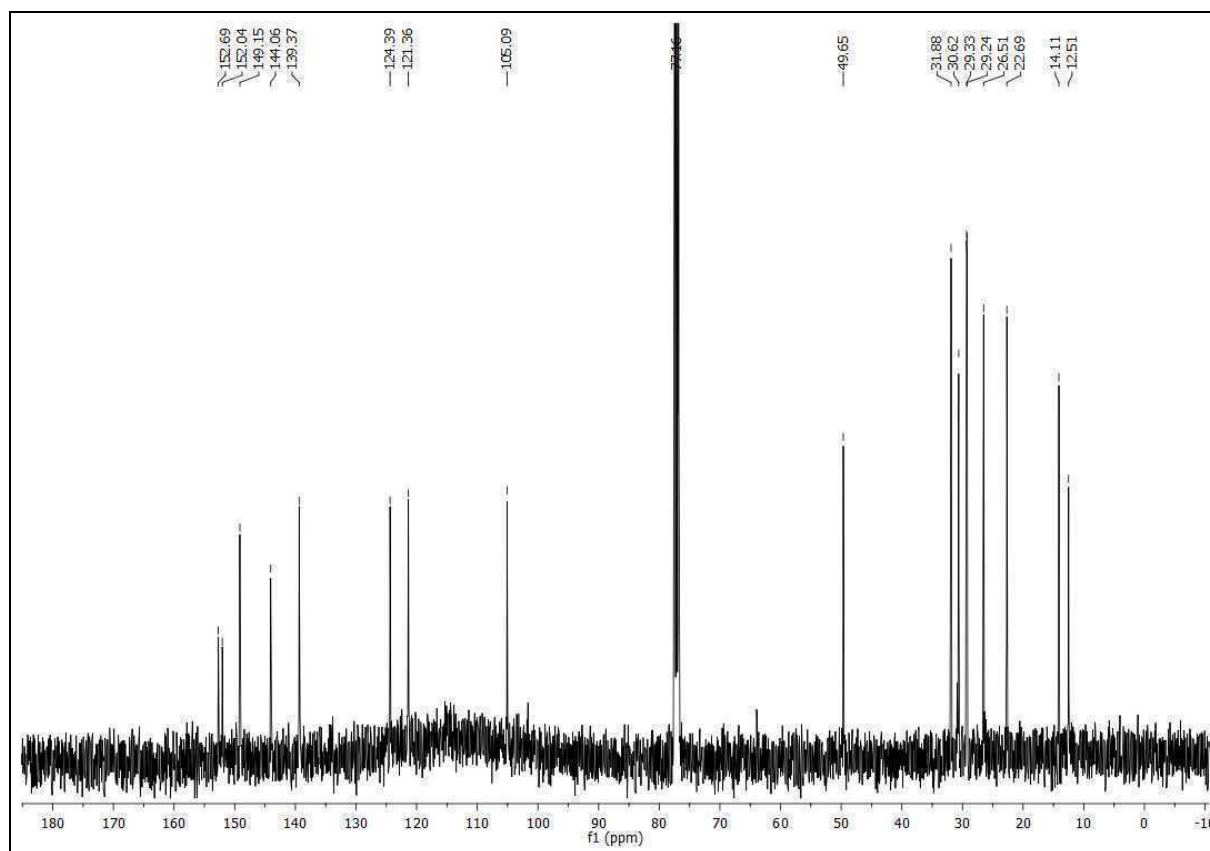
^{195}Pt -NMR Spektrum (CDCl_3 , 129.01 MHz): [2-(1-Octylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloro-
platin(II) **6aw**



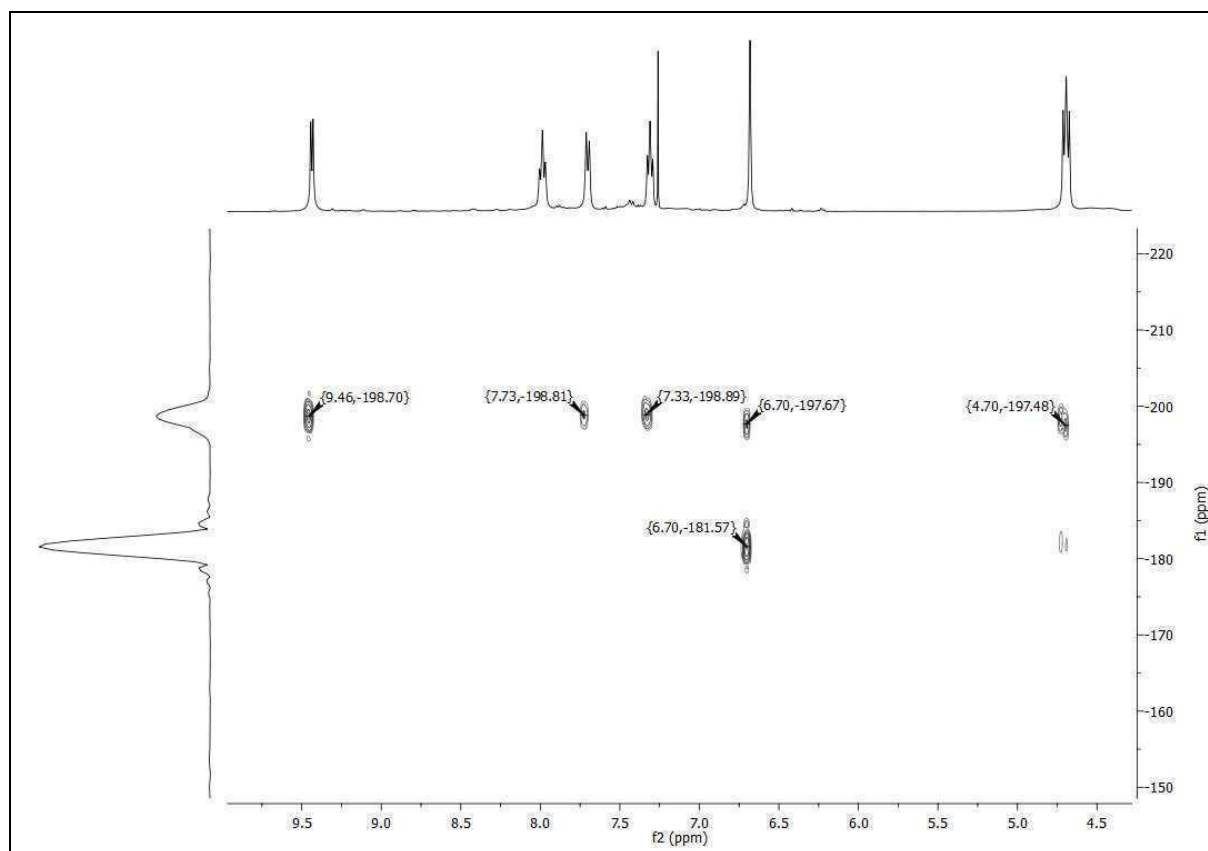
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): [2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6bw**



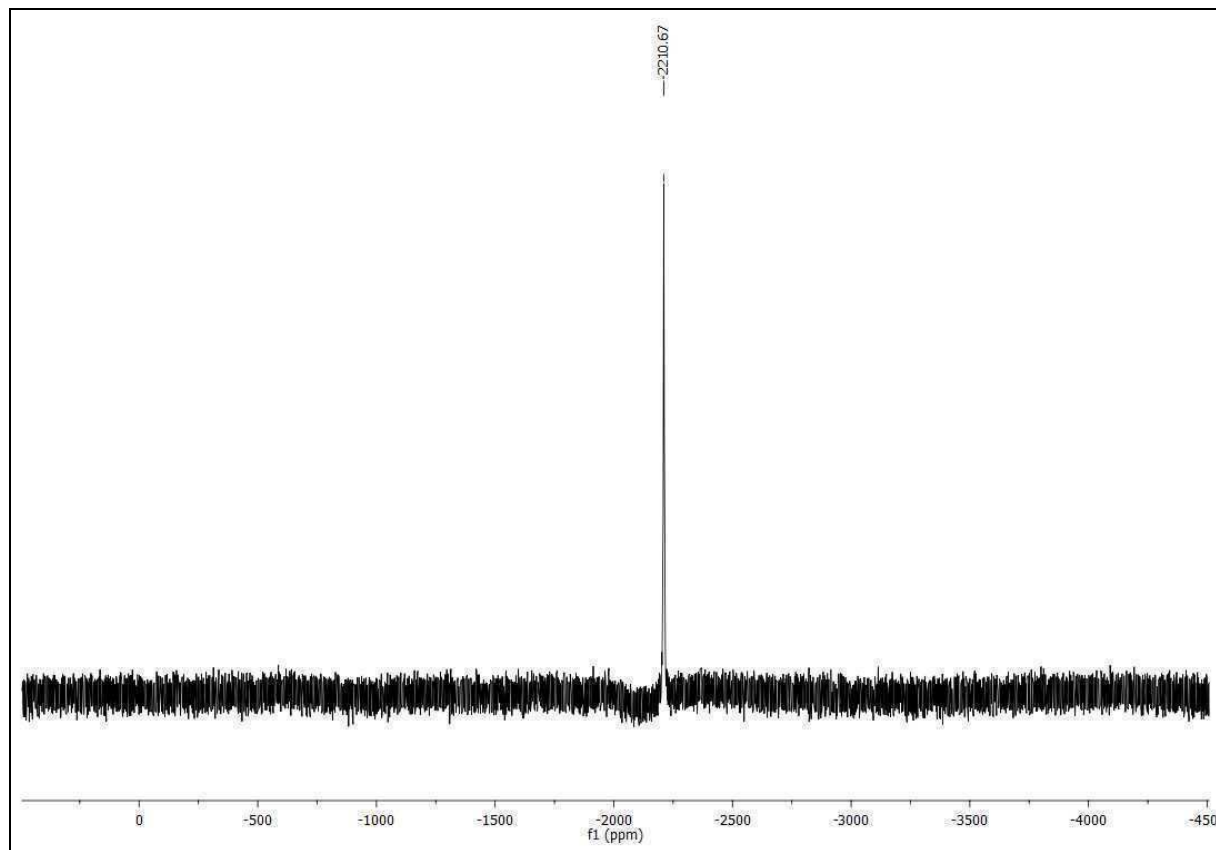
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): [2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6bw**



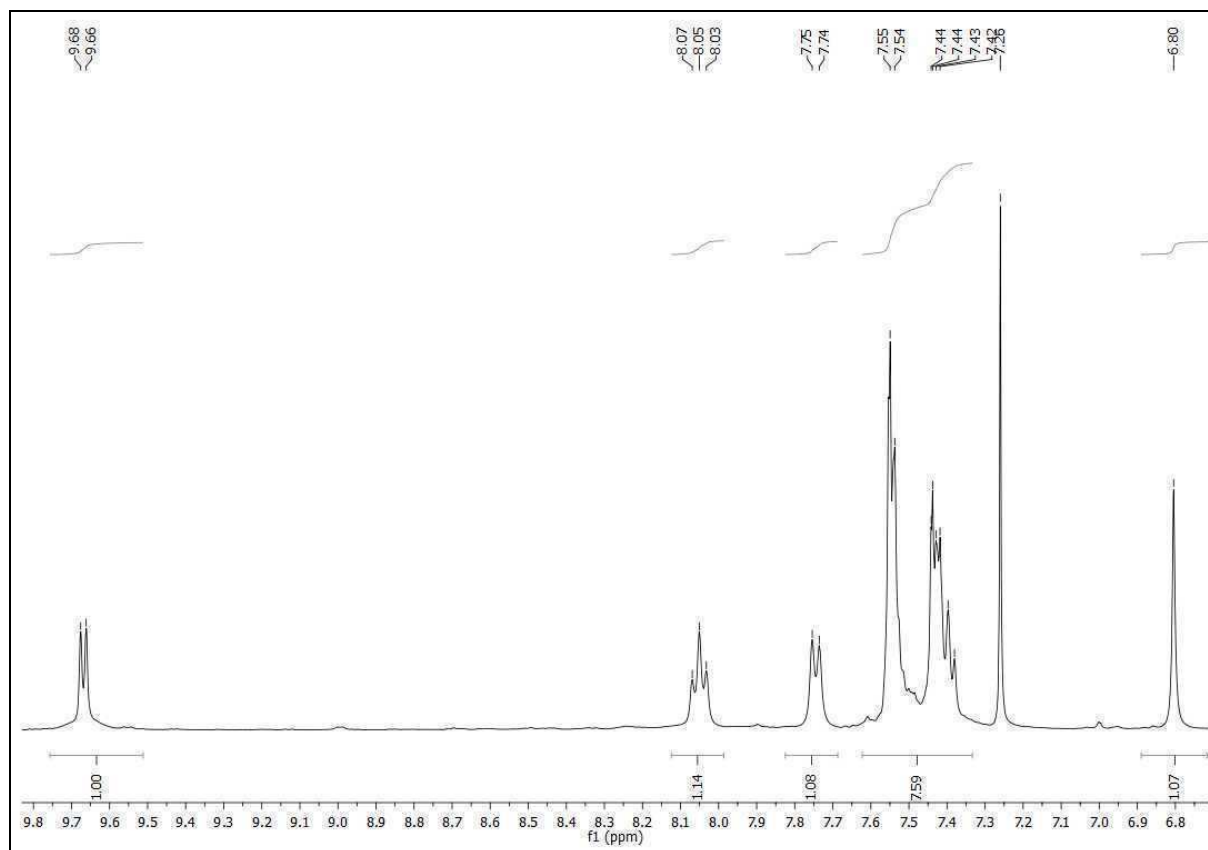
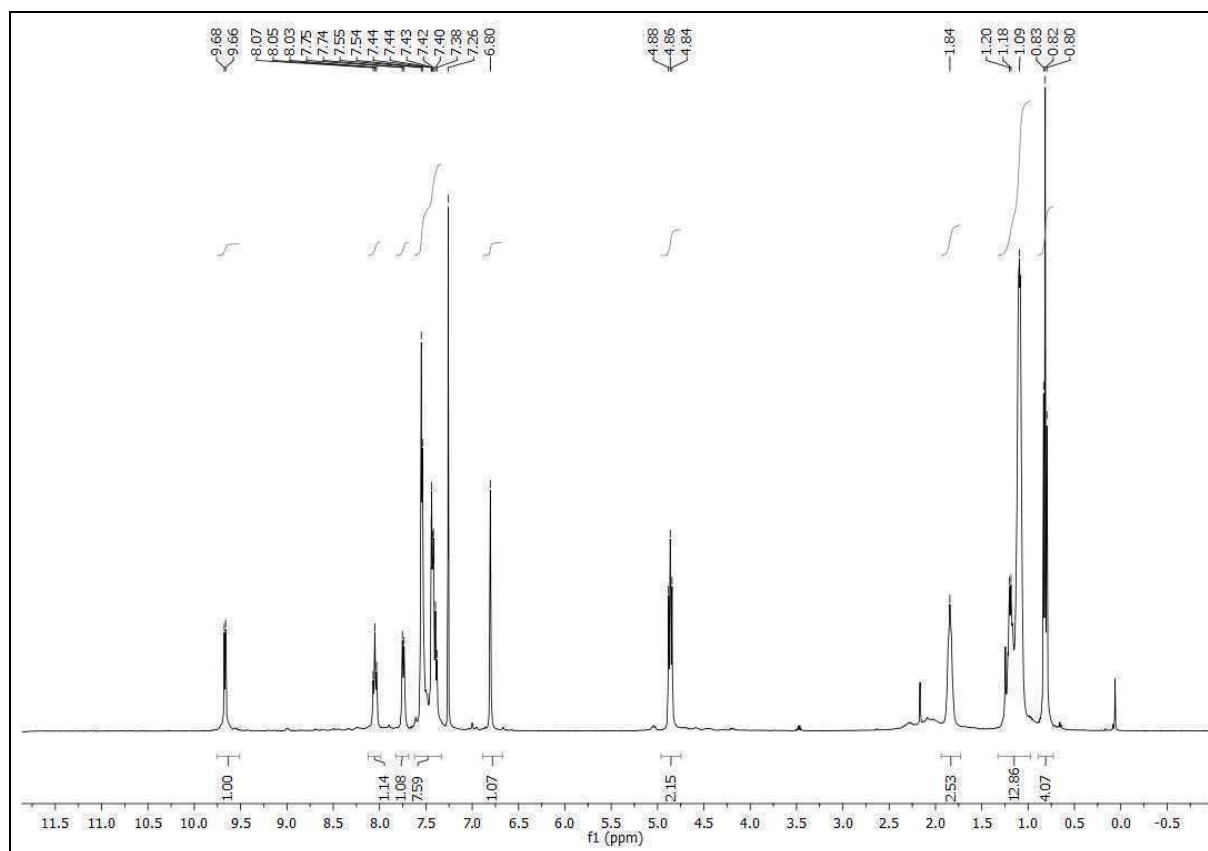
Hmbcgpndqf-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 / 40.54 MHz (¹H / ¹⁵N)): [2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6bw**



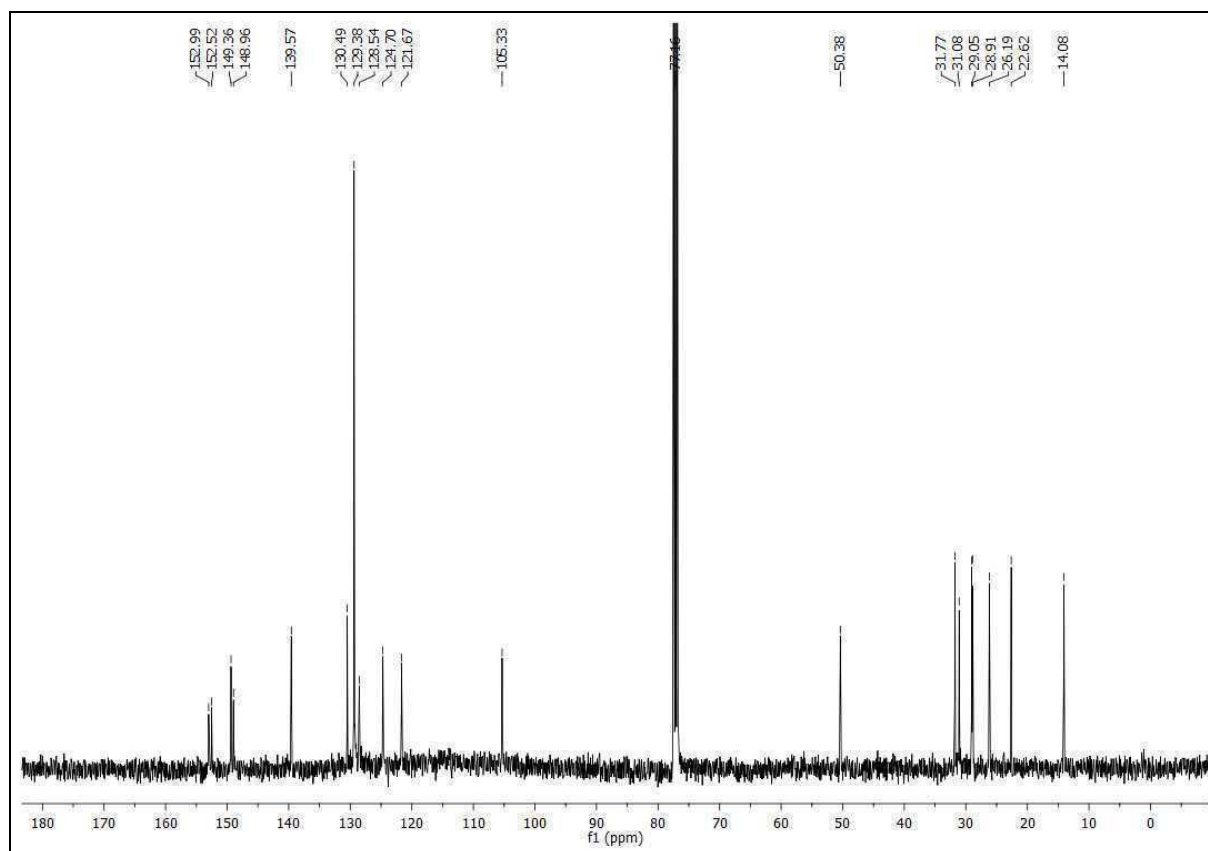
^{195}Pt -NMR Spektrum (CDCl_3 , 129.01 MHz): [2-(1-Octyl-5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]-dichloroplatin(II) **6bw**



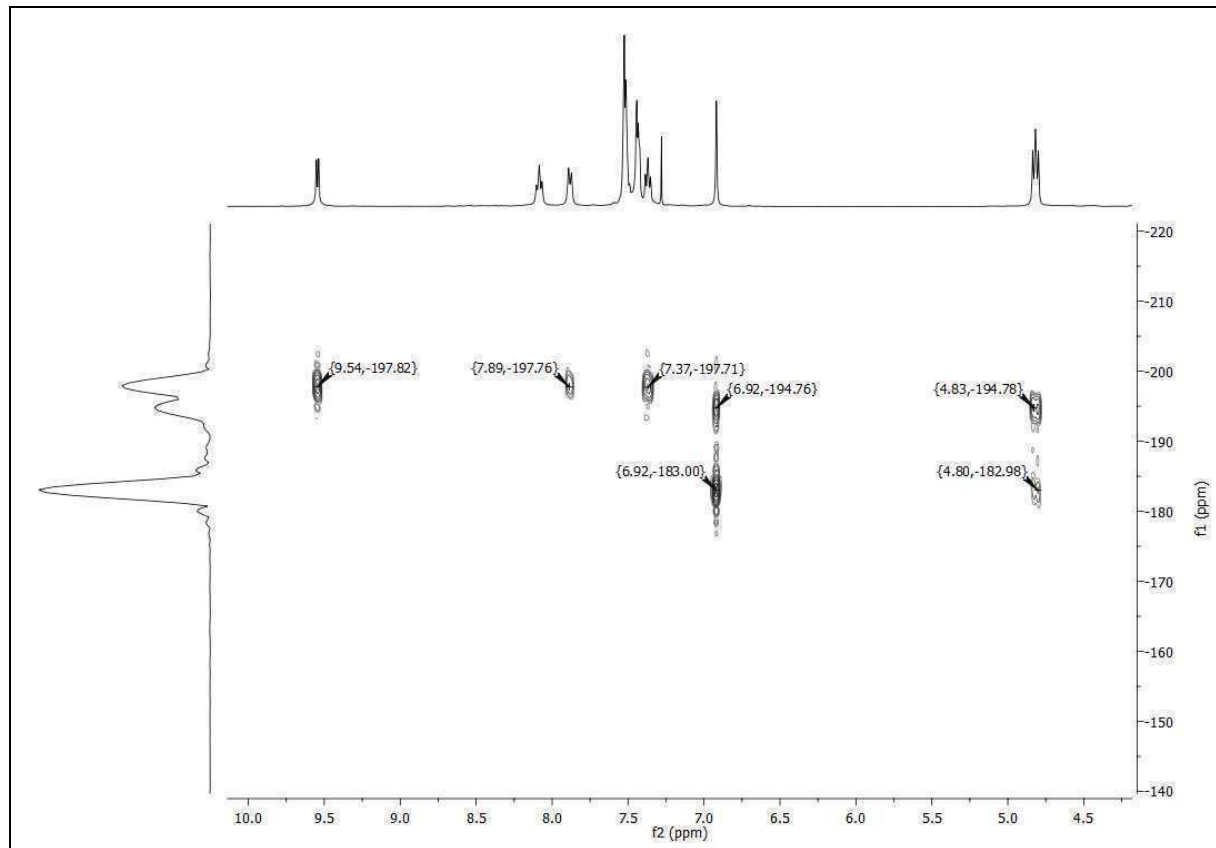
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): [2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6cw**



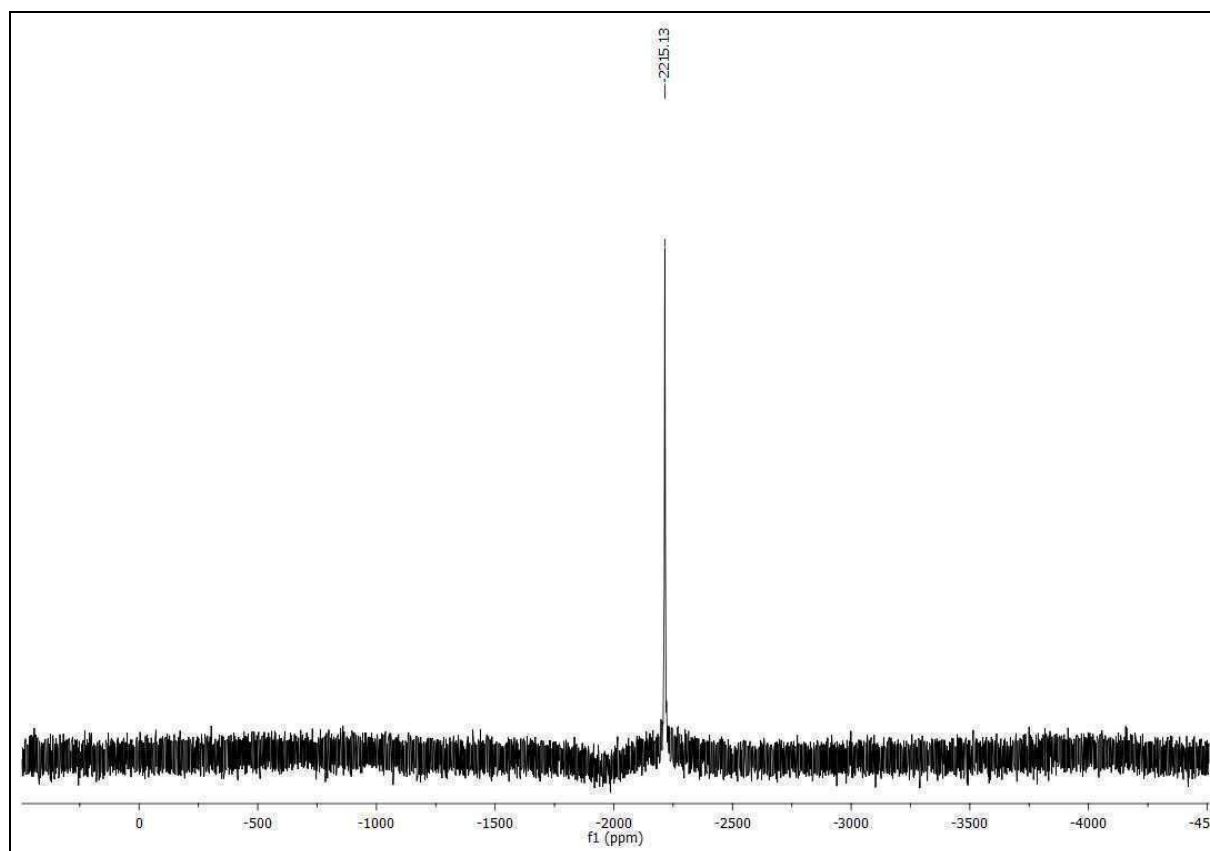
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): [2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]di-chloroplatin(II) **6cw**



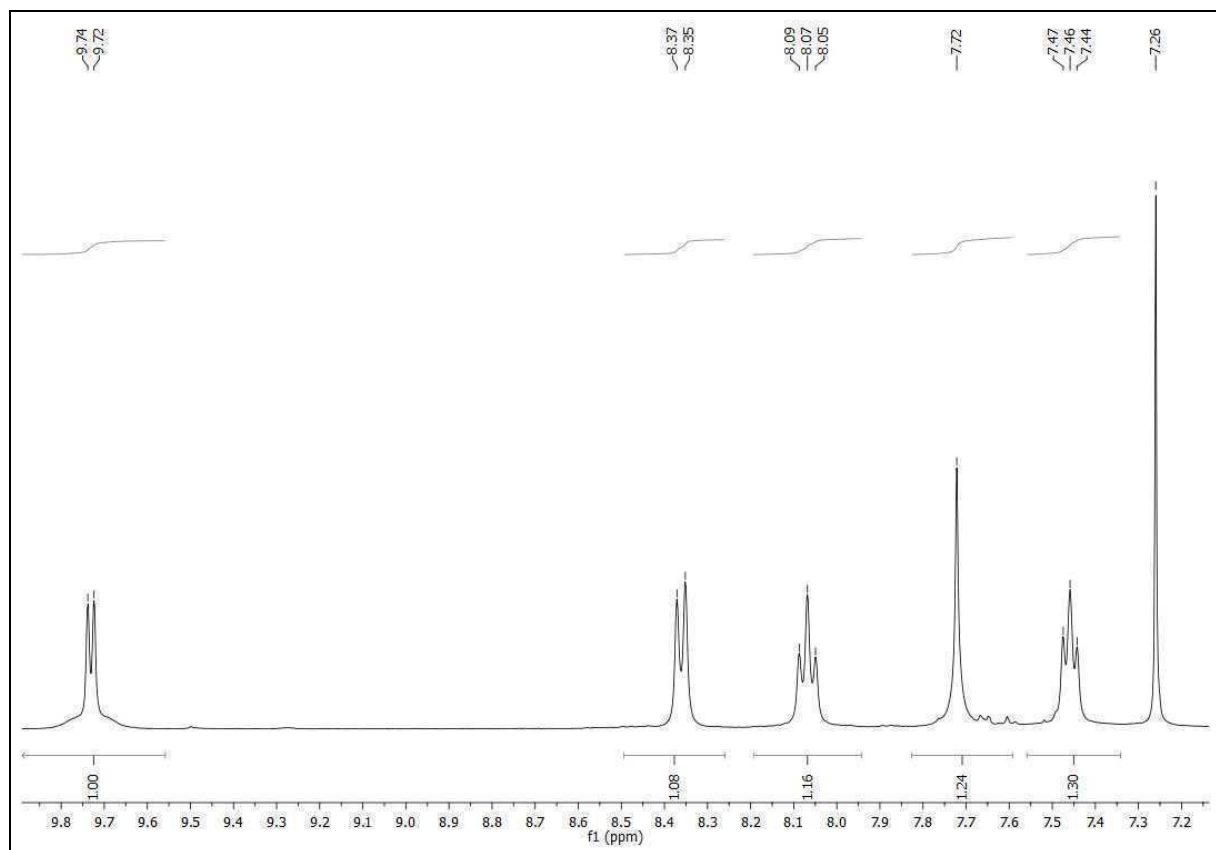
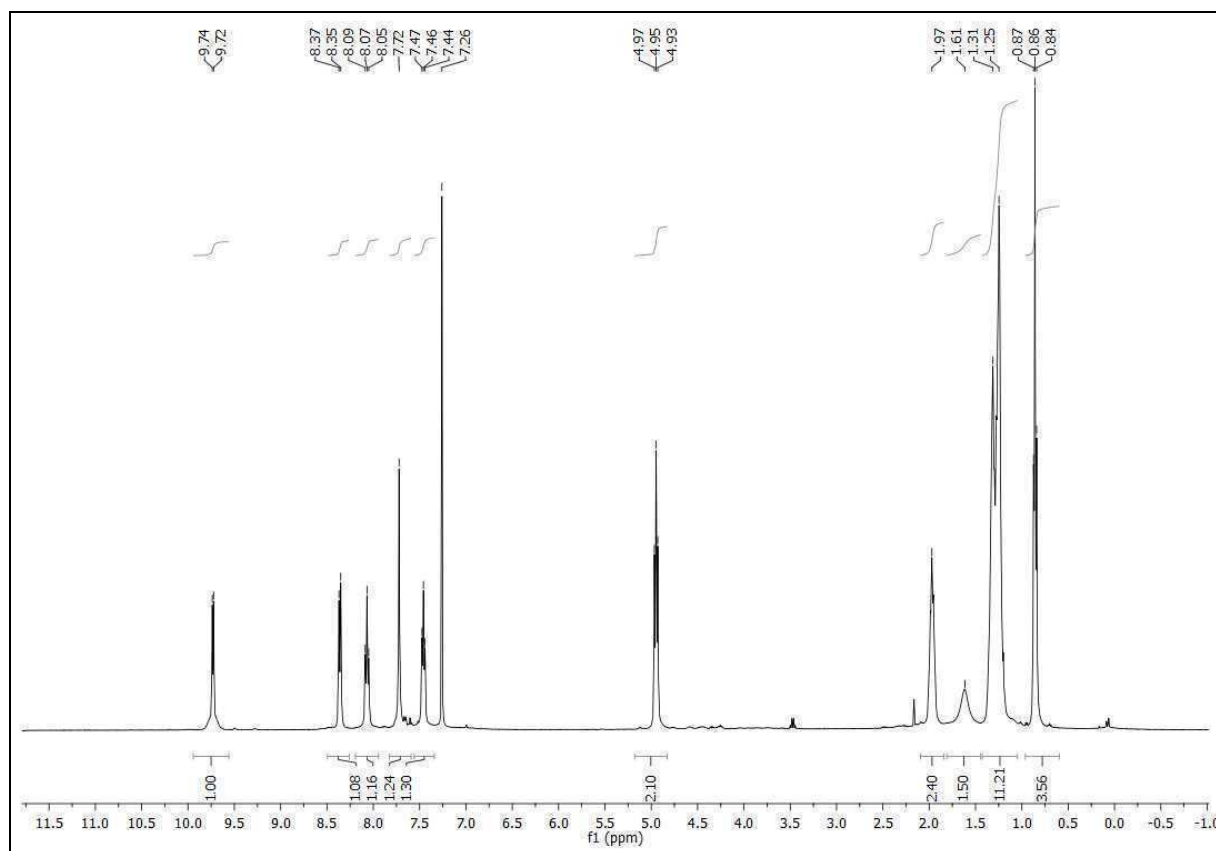
Hmbcgpndqf-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 / 40.54 MHz (¹H / ¹⁵N)): [2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6cw**



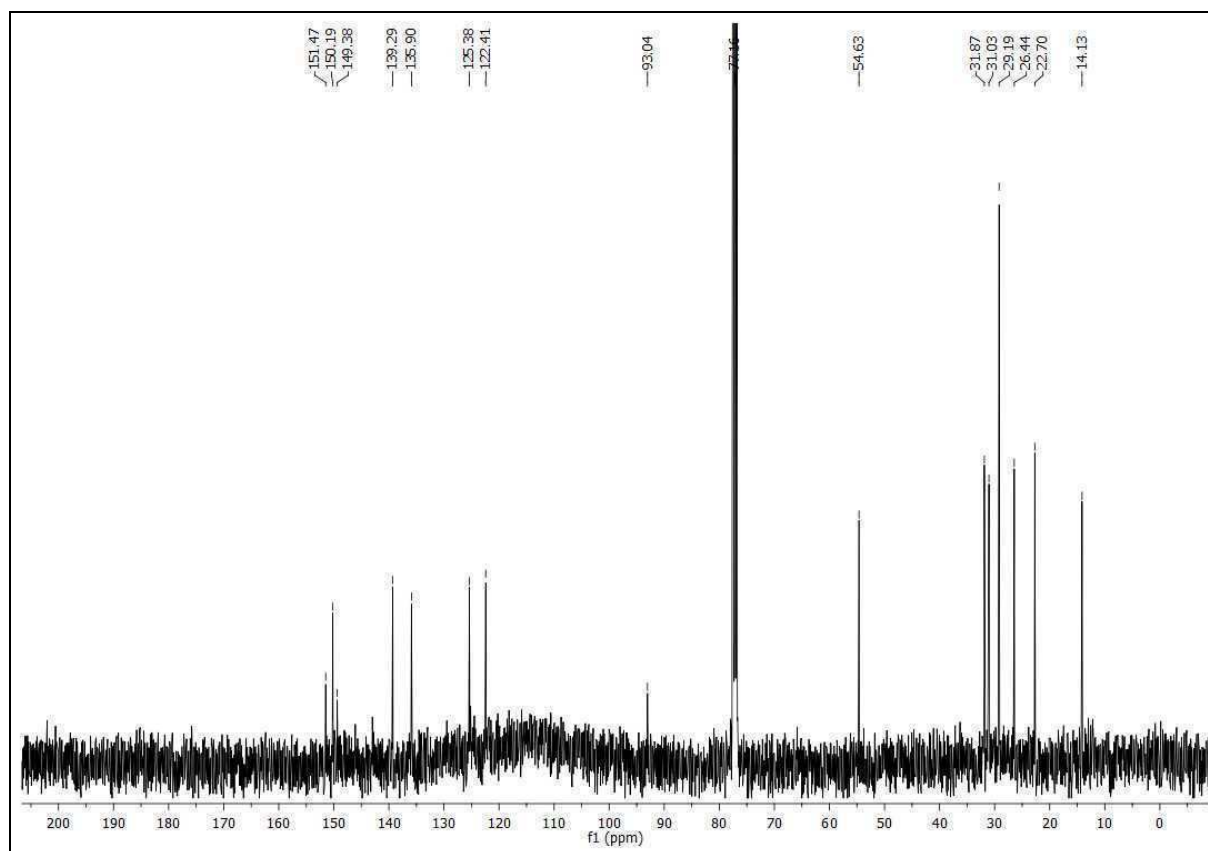
^{195}Pt -NMR Spektrum (CDCl_3 , 129.01 MHz): [2-(1-Octyl-5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]-dichloroplatin(II) **6cw**



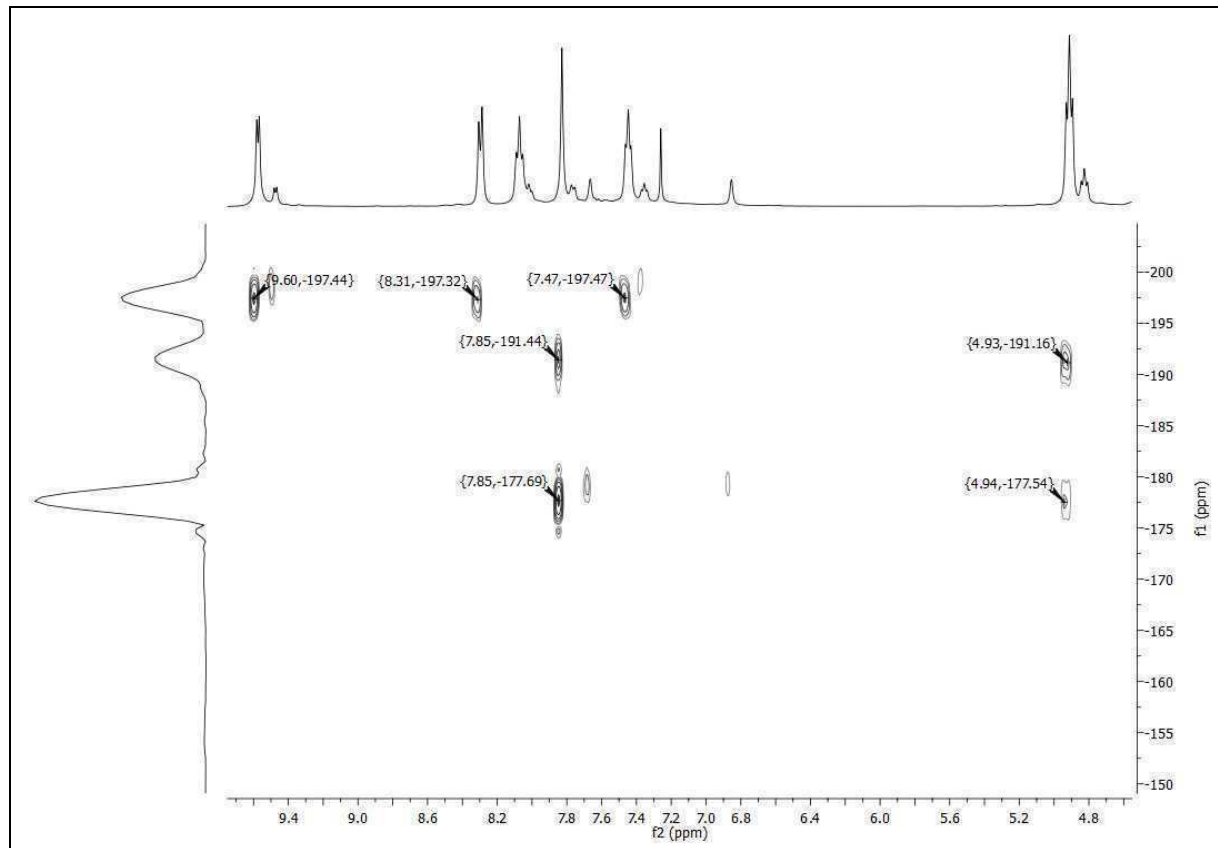
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): [2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6gw**



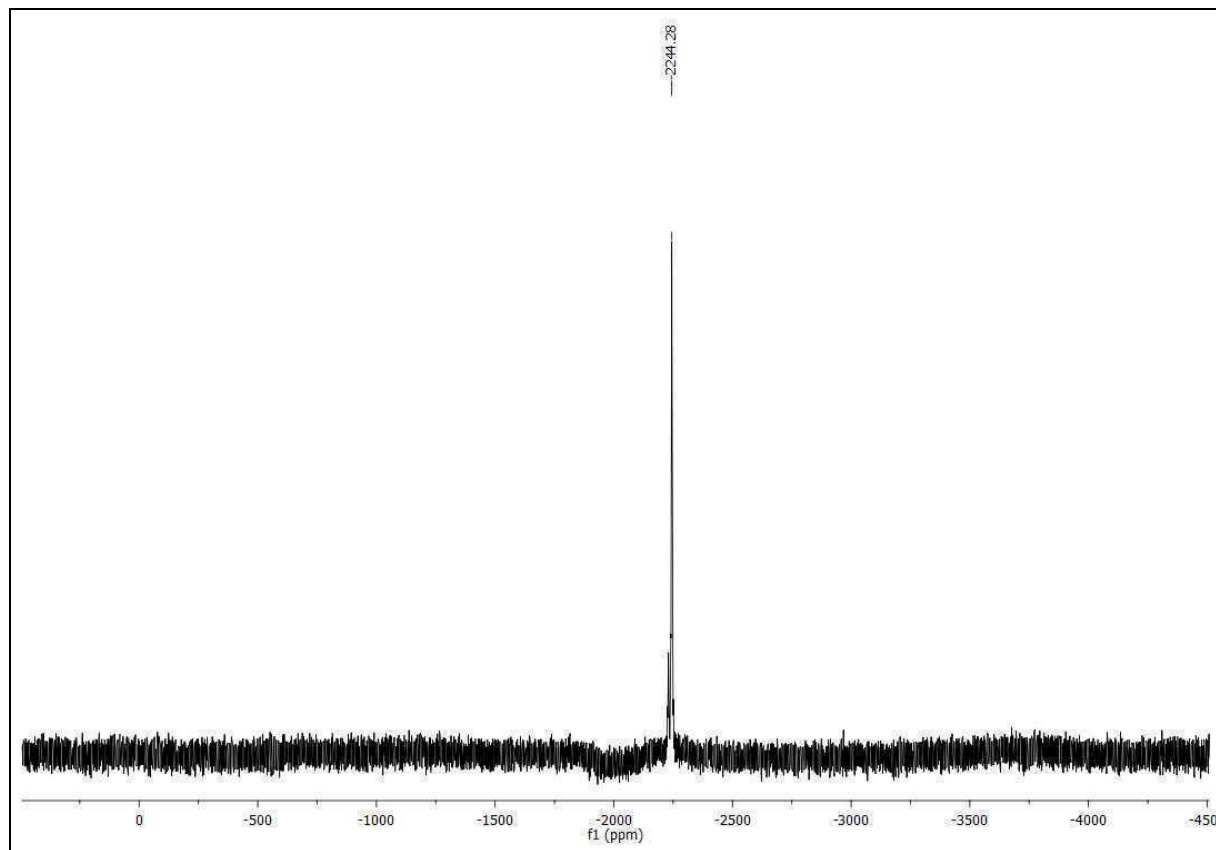
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 100.62 MHz): 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6gw**



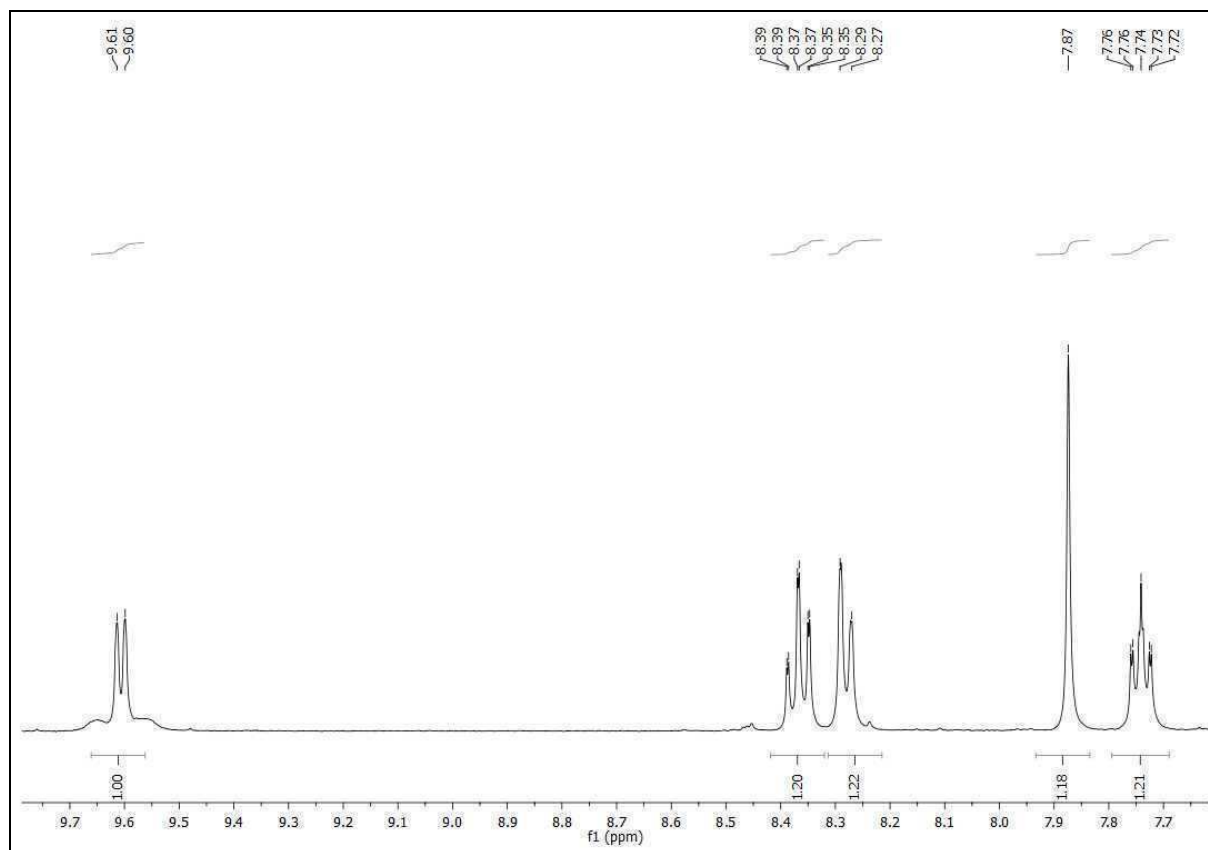
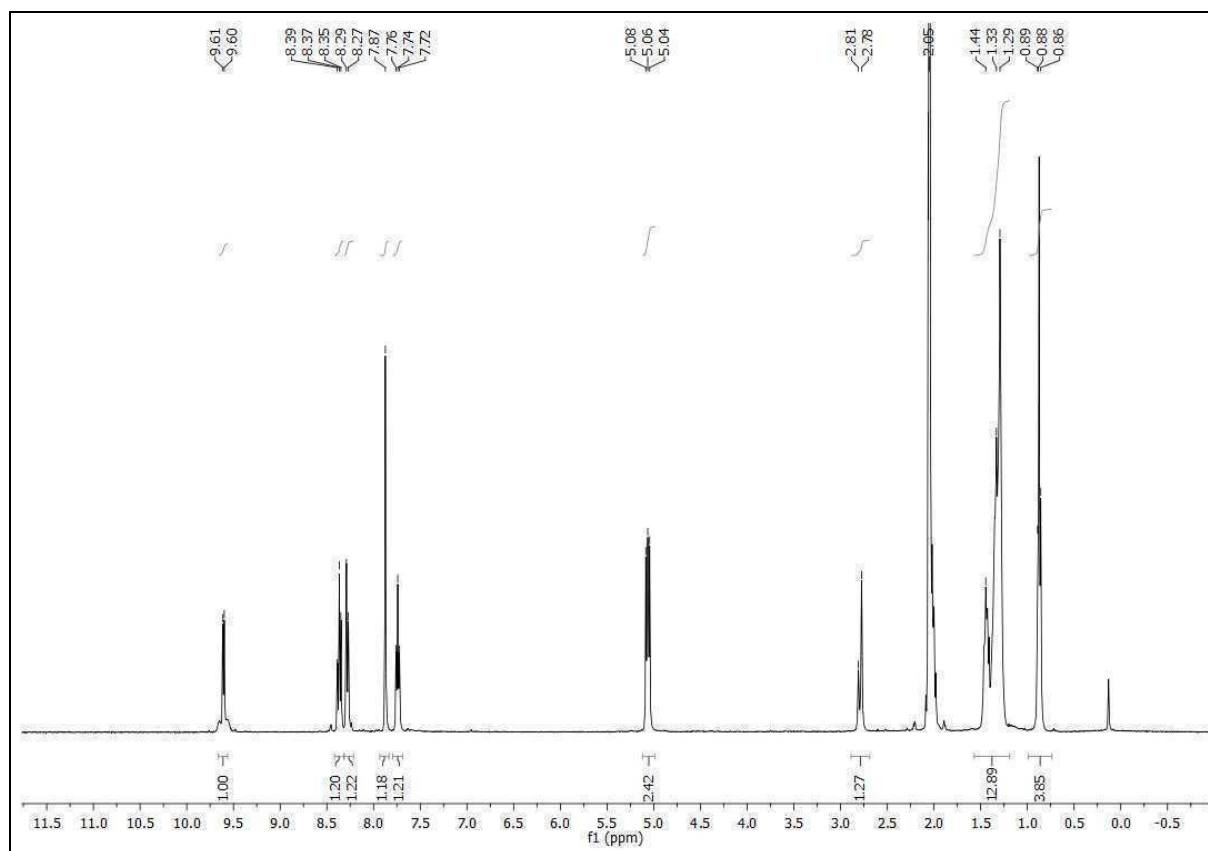
Hmbcgpndqf-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 / 40.54 MHz (¹H / ¹⁵N)): 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6gw**



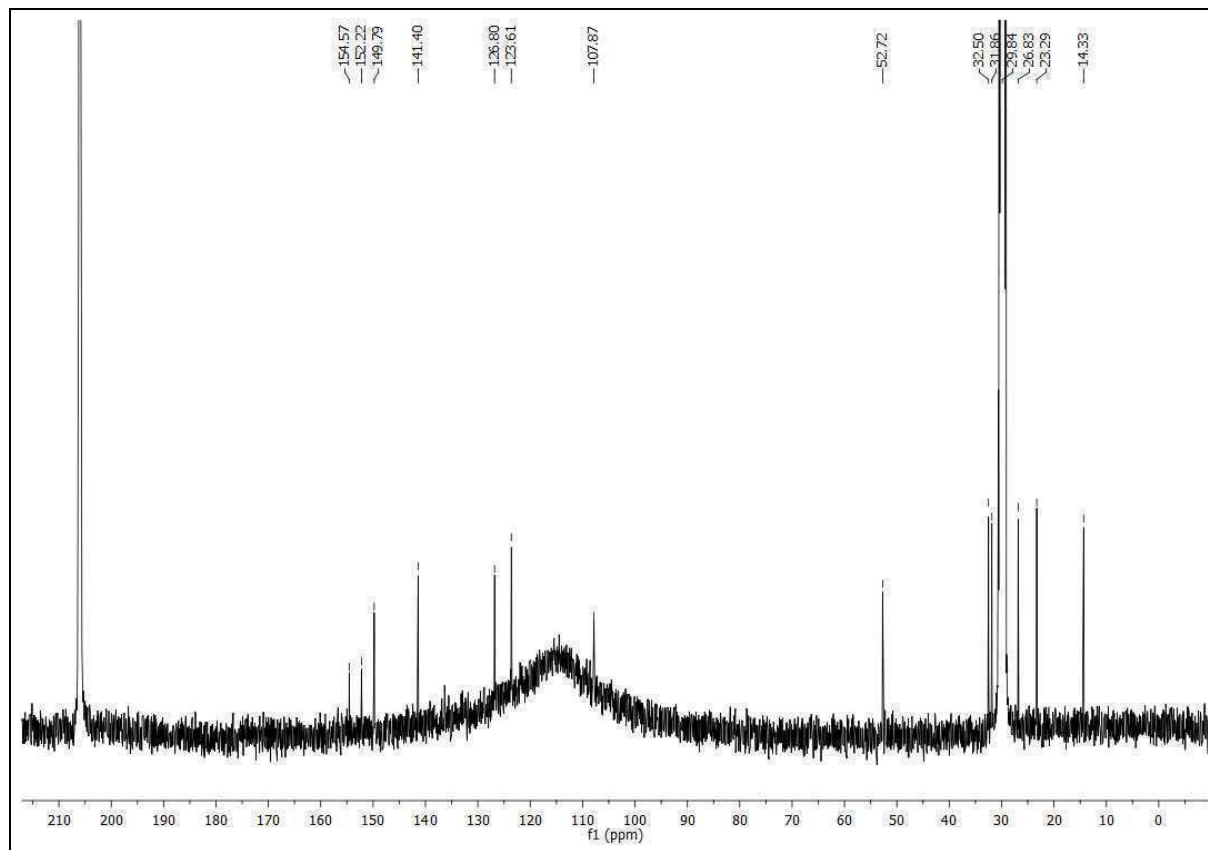
^{195}Pt -NMR Spektrum (CDCl_3 , 129.01 MHz): 2-(1-Octyl-4-bromopyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6gw**



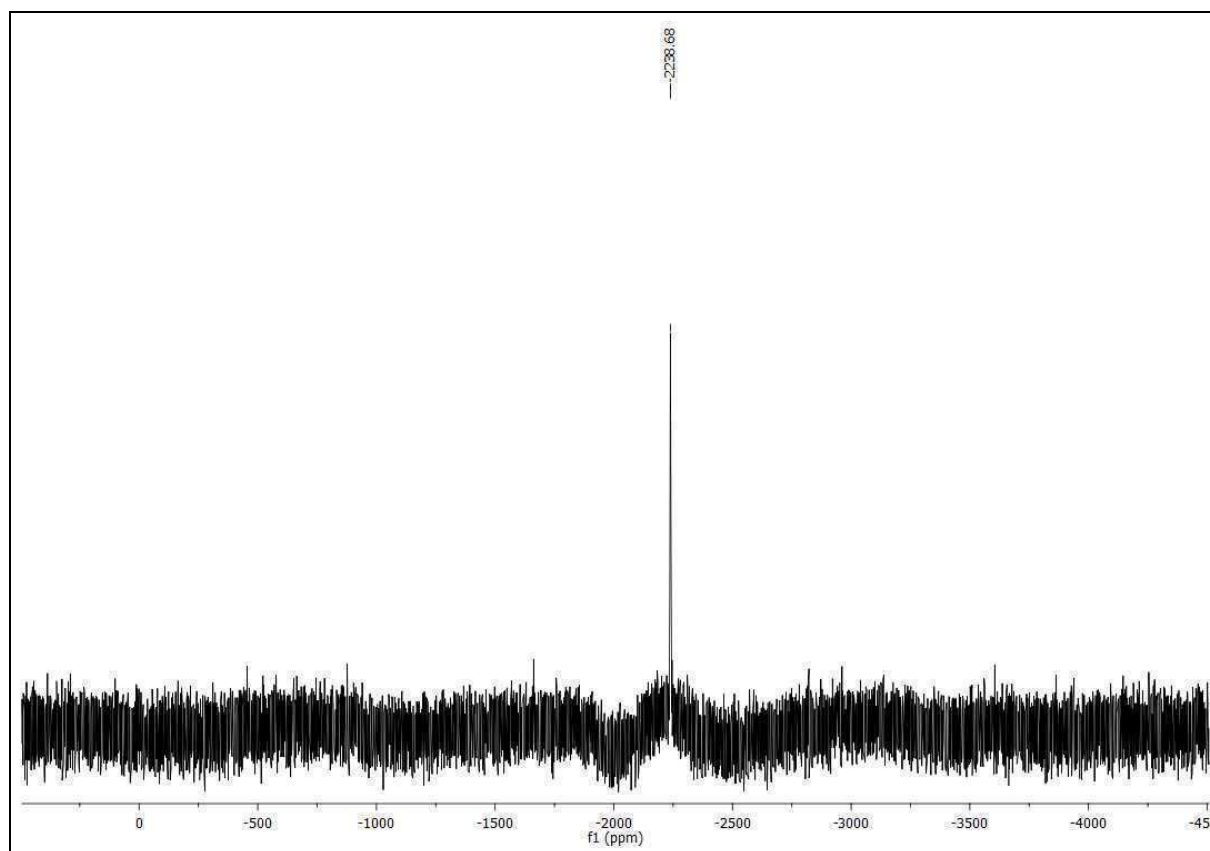
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (d^6 -Aceton, 400.13 MHz): [2-(1-Octyl-5-trifluormethylpyrazol-3-yl)-pyridin]dichloroplatin(II) **6fw**



^{13}C -NMR Spektrum (d^6 -Aceton, 100.62 MHz): [2-(1-Octyl-5-trifluormethylpyrazol-3-yl)pyridin]dichloroplatin(II) **6fw**

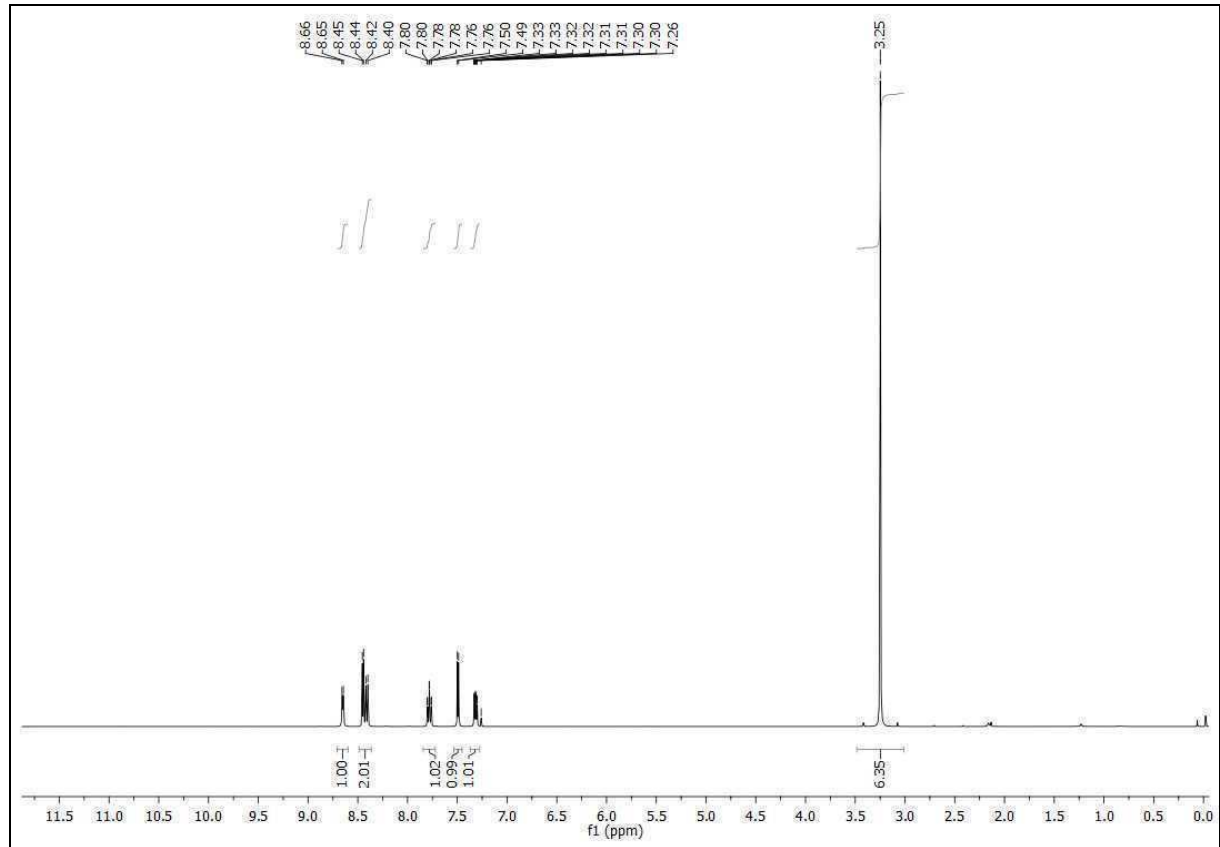


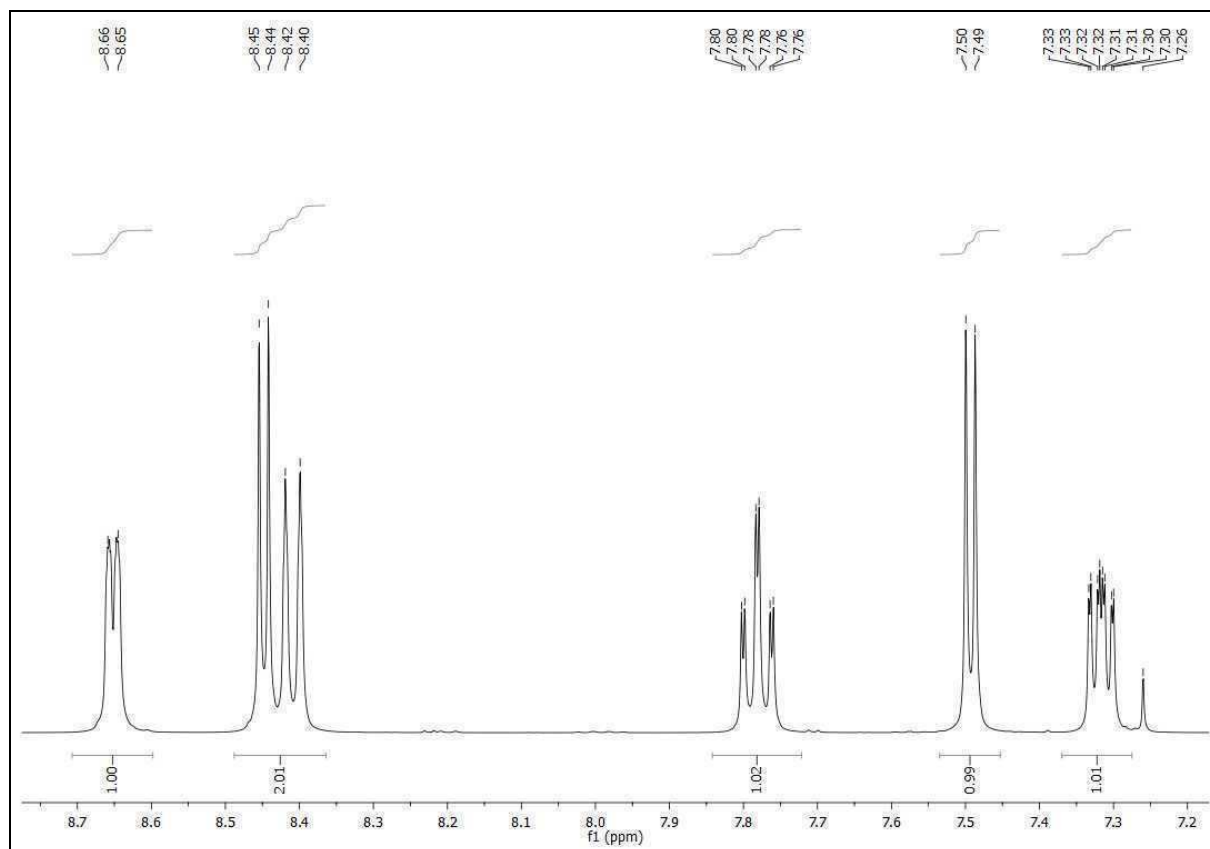
^{195}Pt -NMR Spektrum (CDCl_3 , 129.01 MHz): [2-(1-Octyl-5-trifluormethylpyrazol-3-yl)-pyridin]dichloroplatin(II) **6fw**



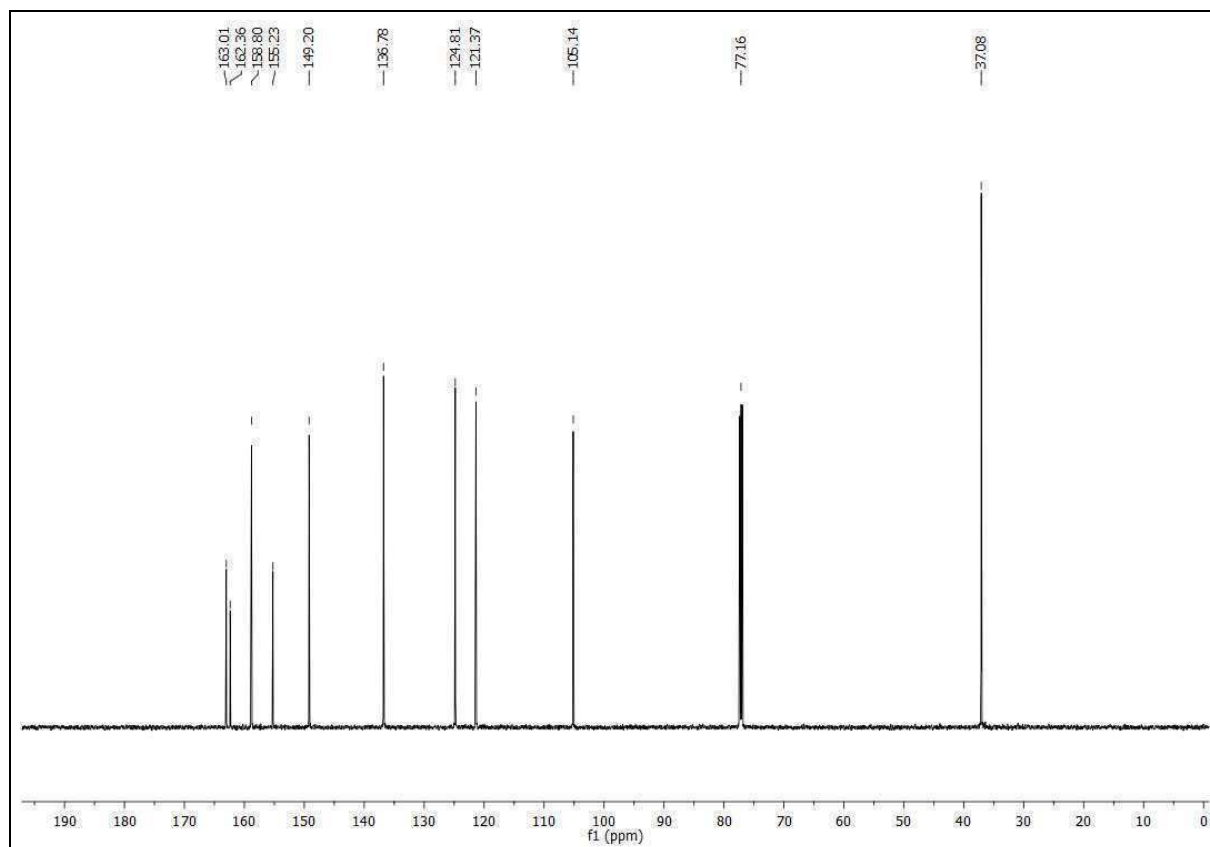
Pyridinylpyrimidine

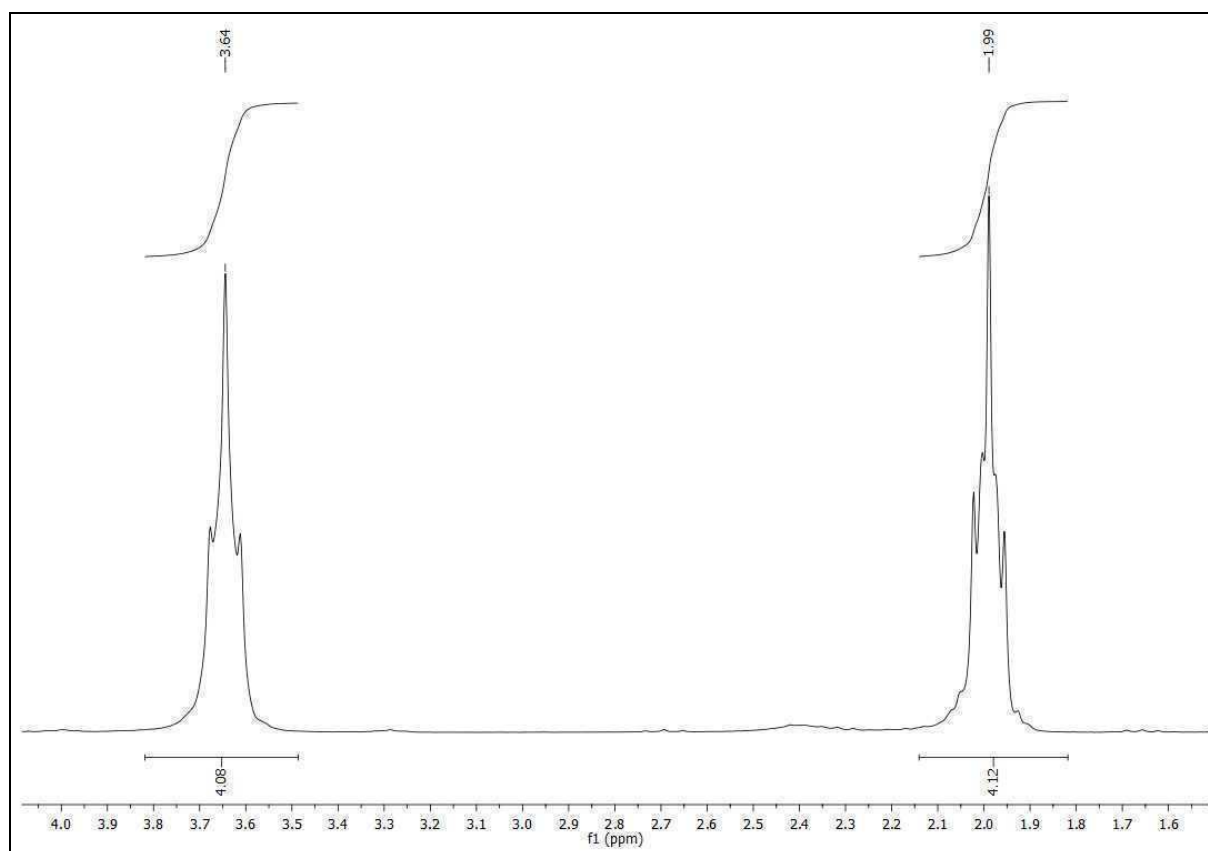
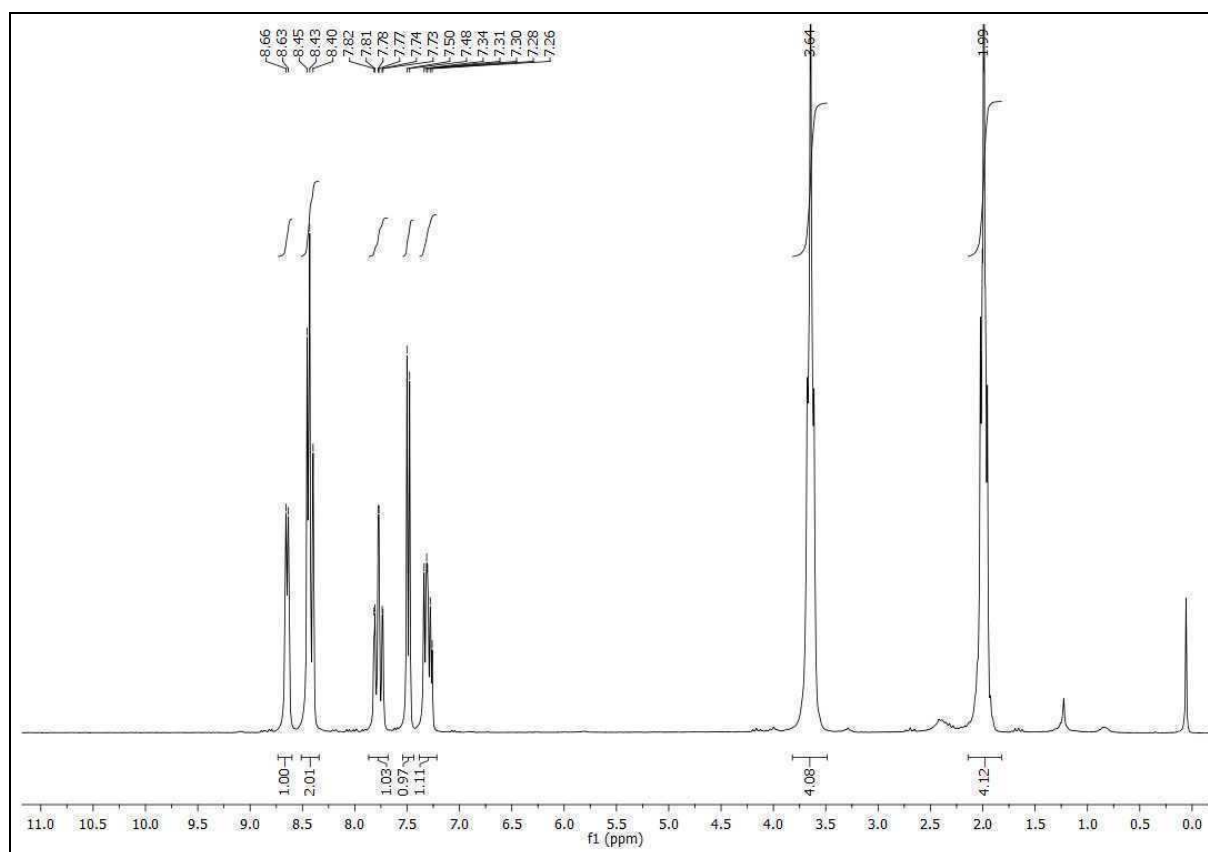
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-*N,N*-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9aI**

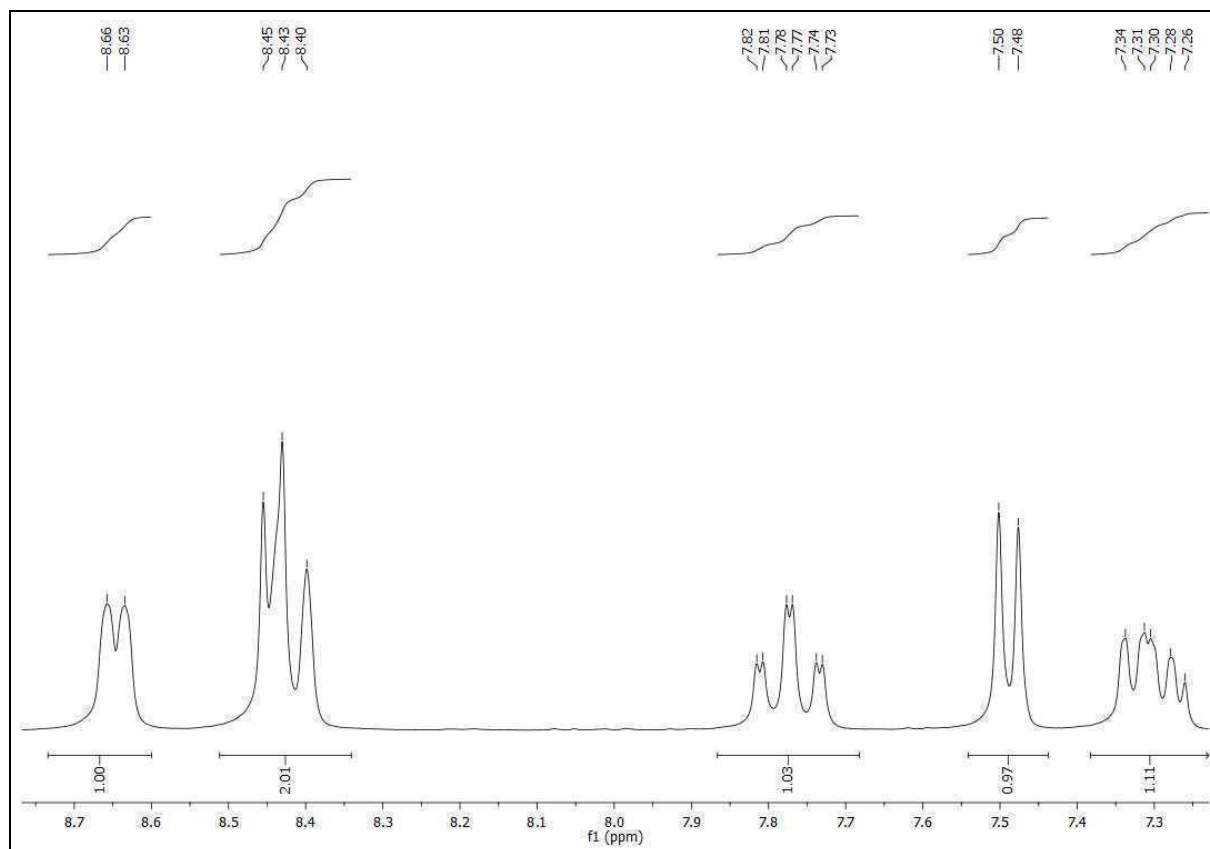




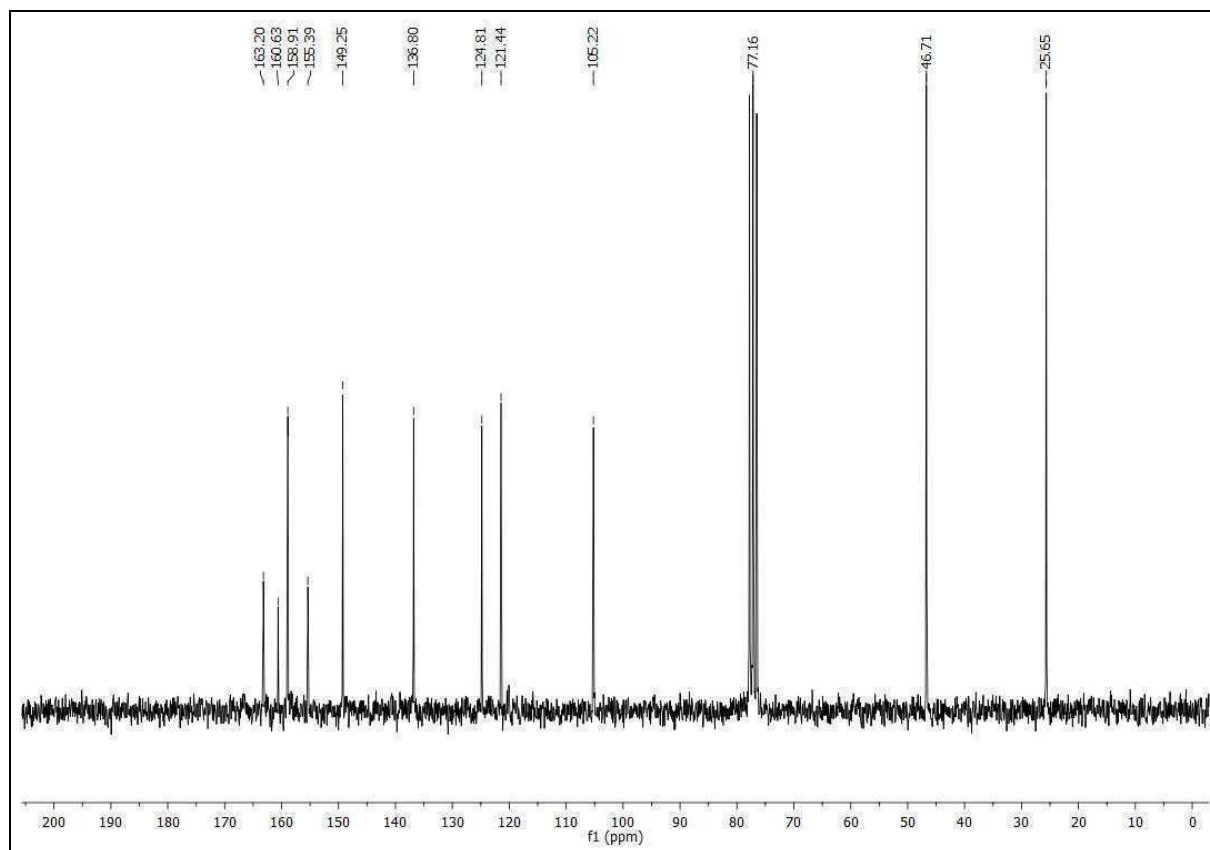
¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃, 100.62 MHz): 2-N,N-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9al**



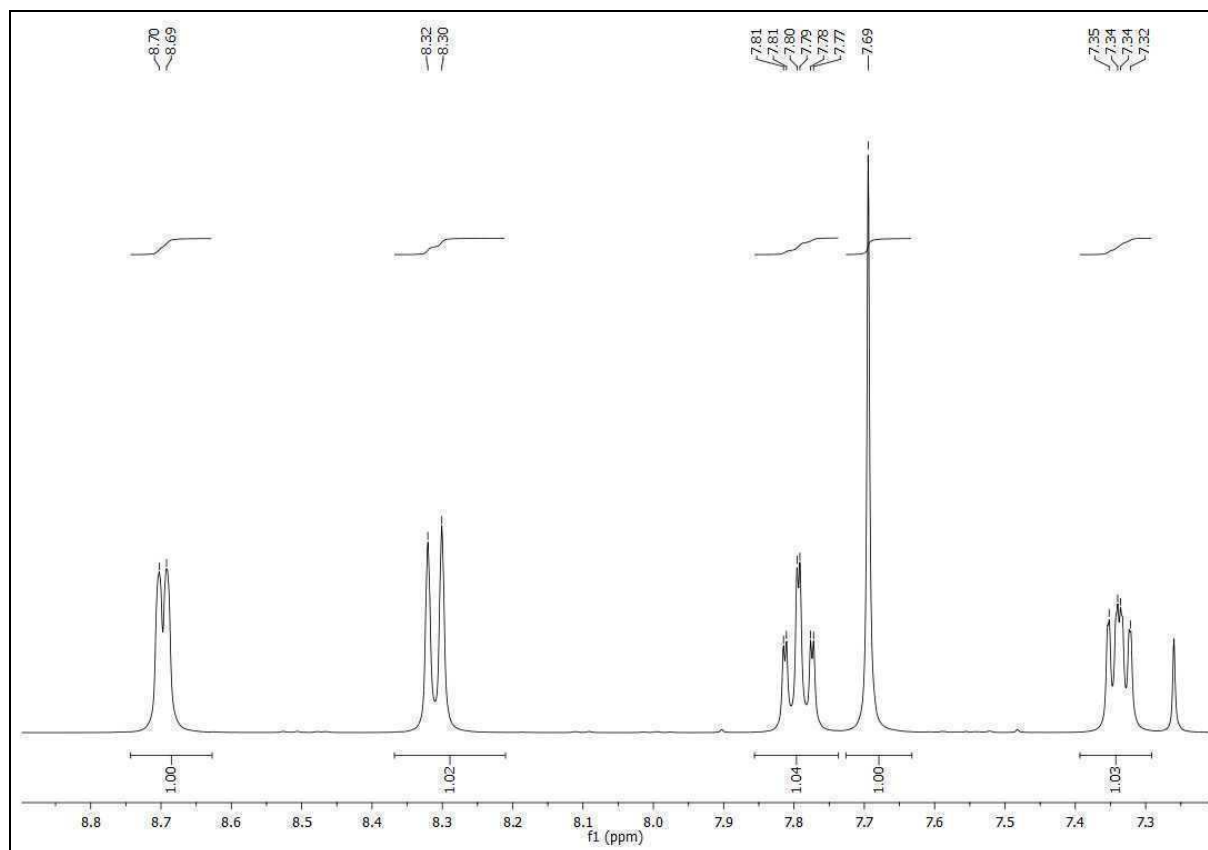
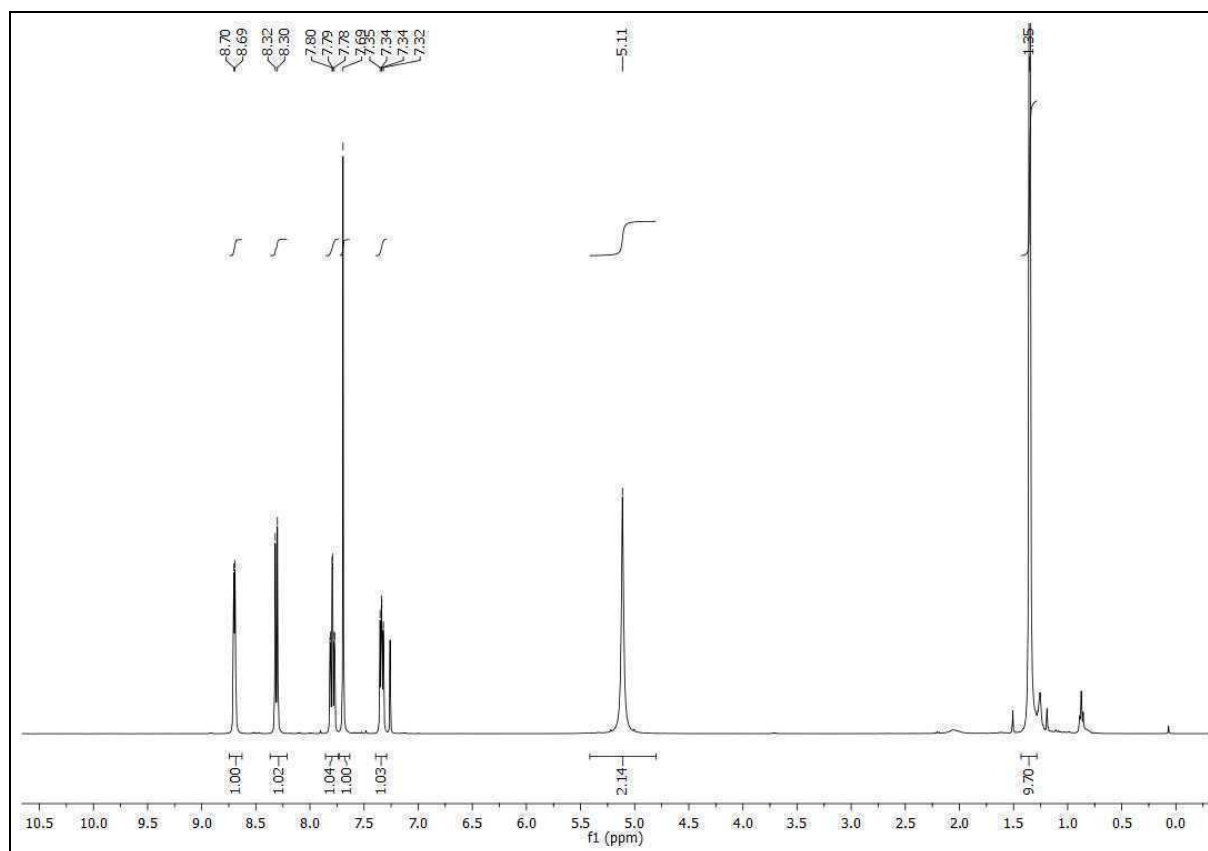
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 200.13 MHz): 2-Pyrrolidinyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9am**



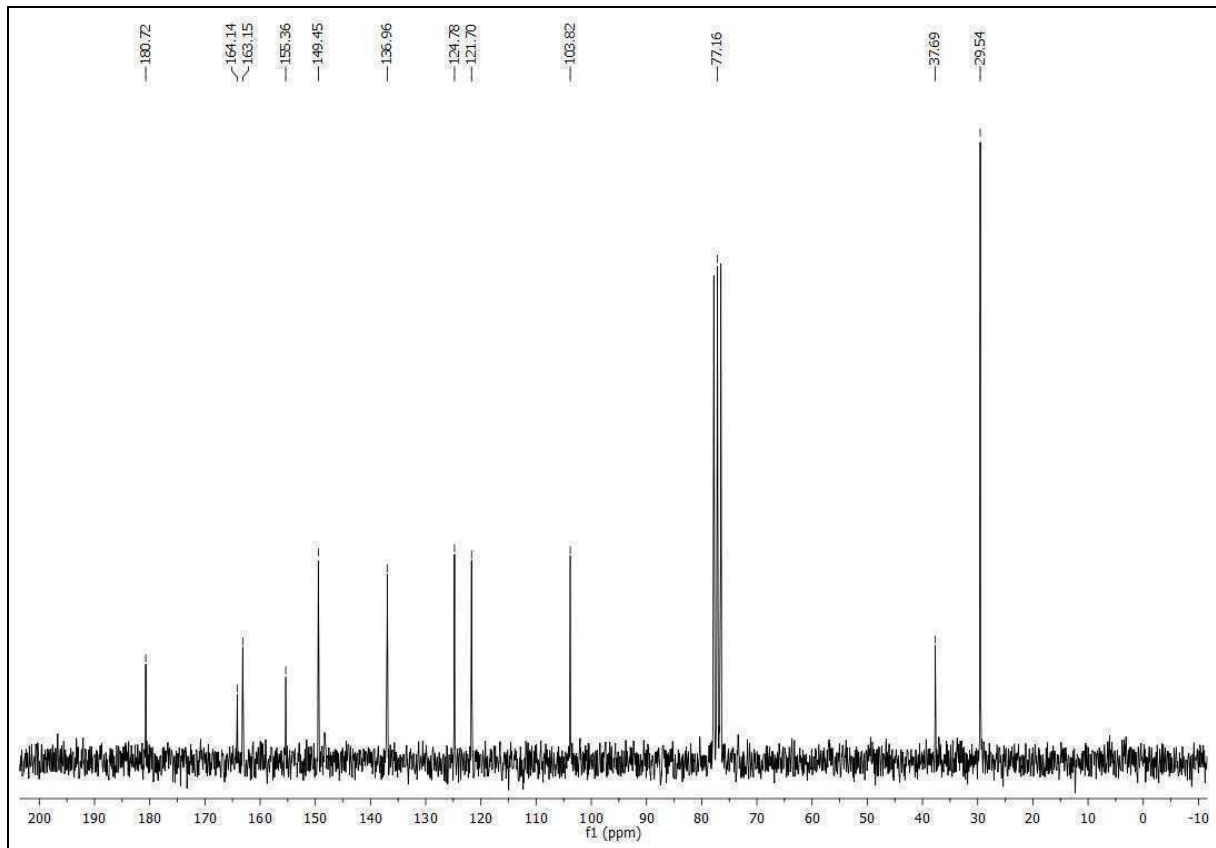
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 50.32 MHz): 2-Pyrrolidinyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9am**



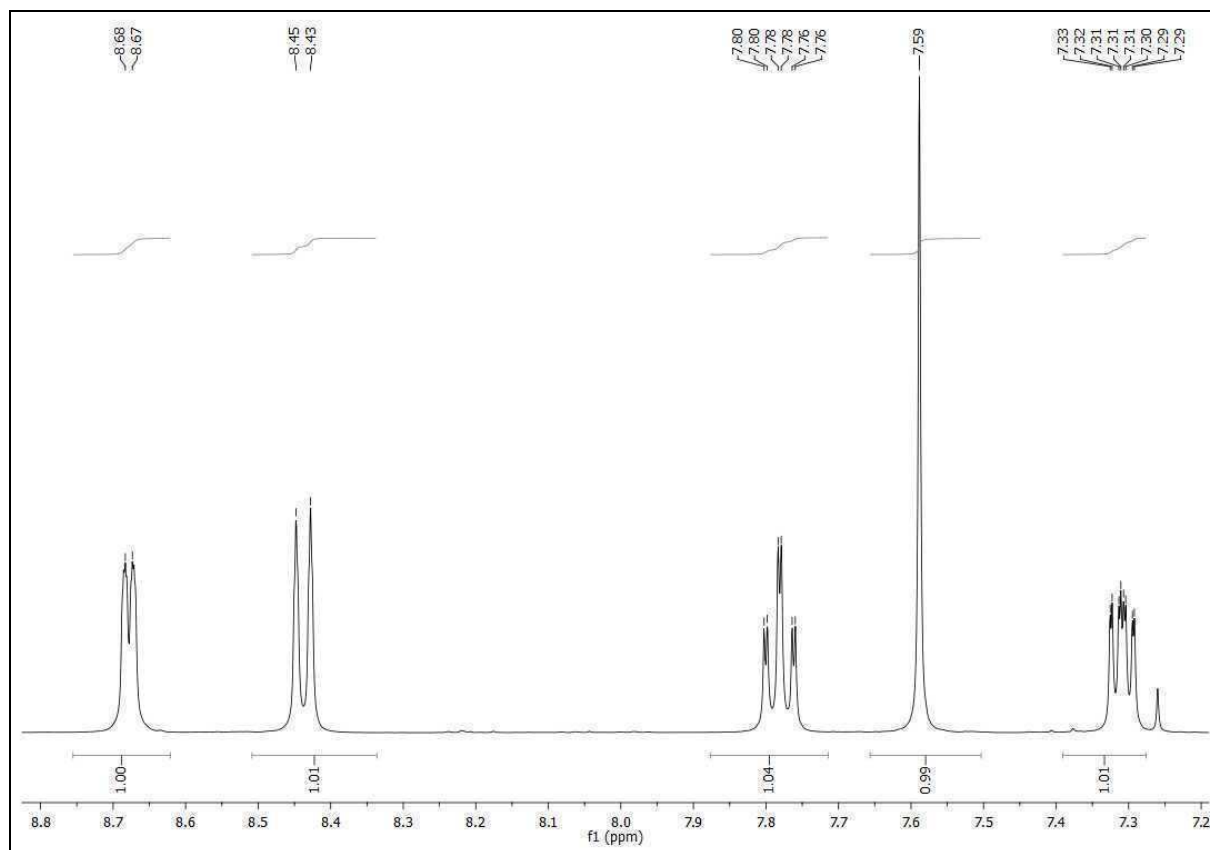
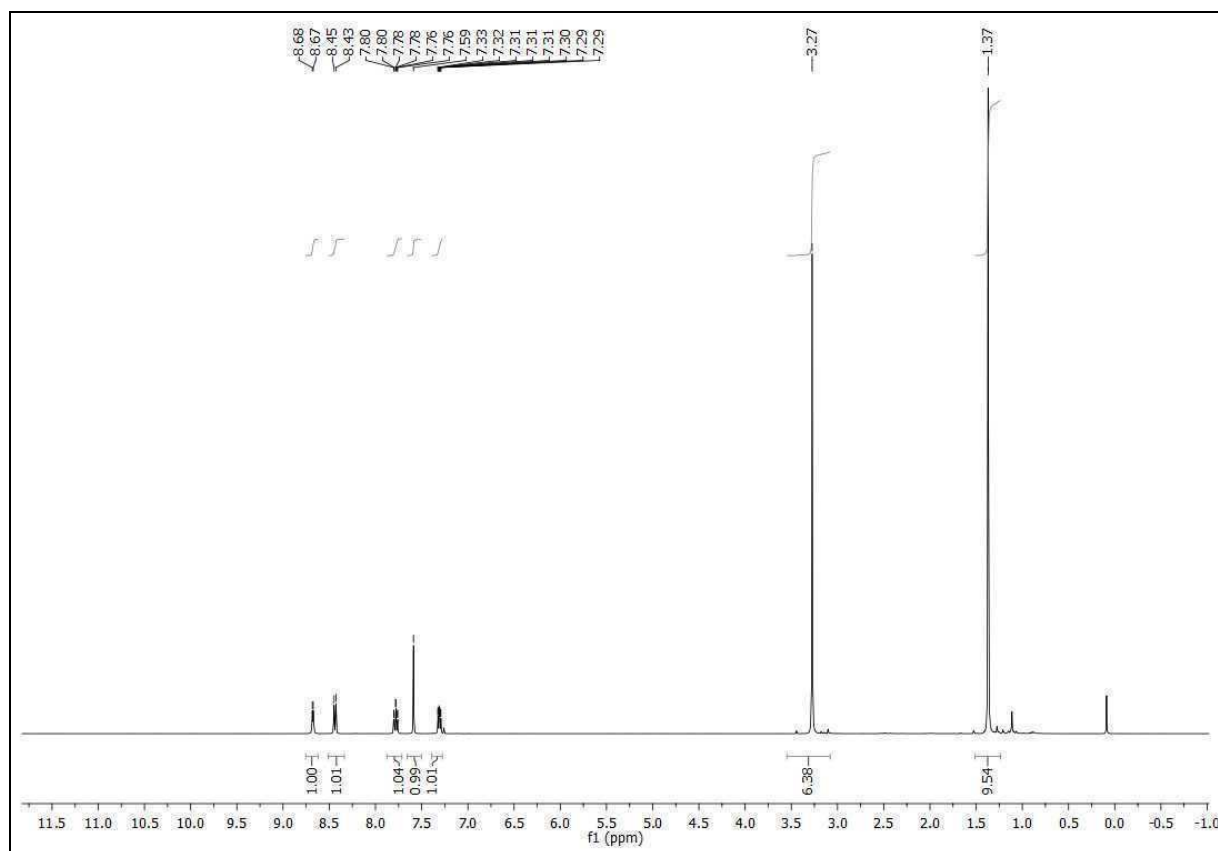
¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 400.13 MHz): 2-*N,N*-Amino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert.*-butyl)-pyrimidin **9dk**



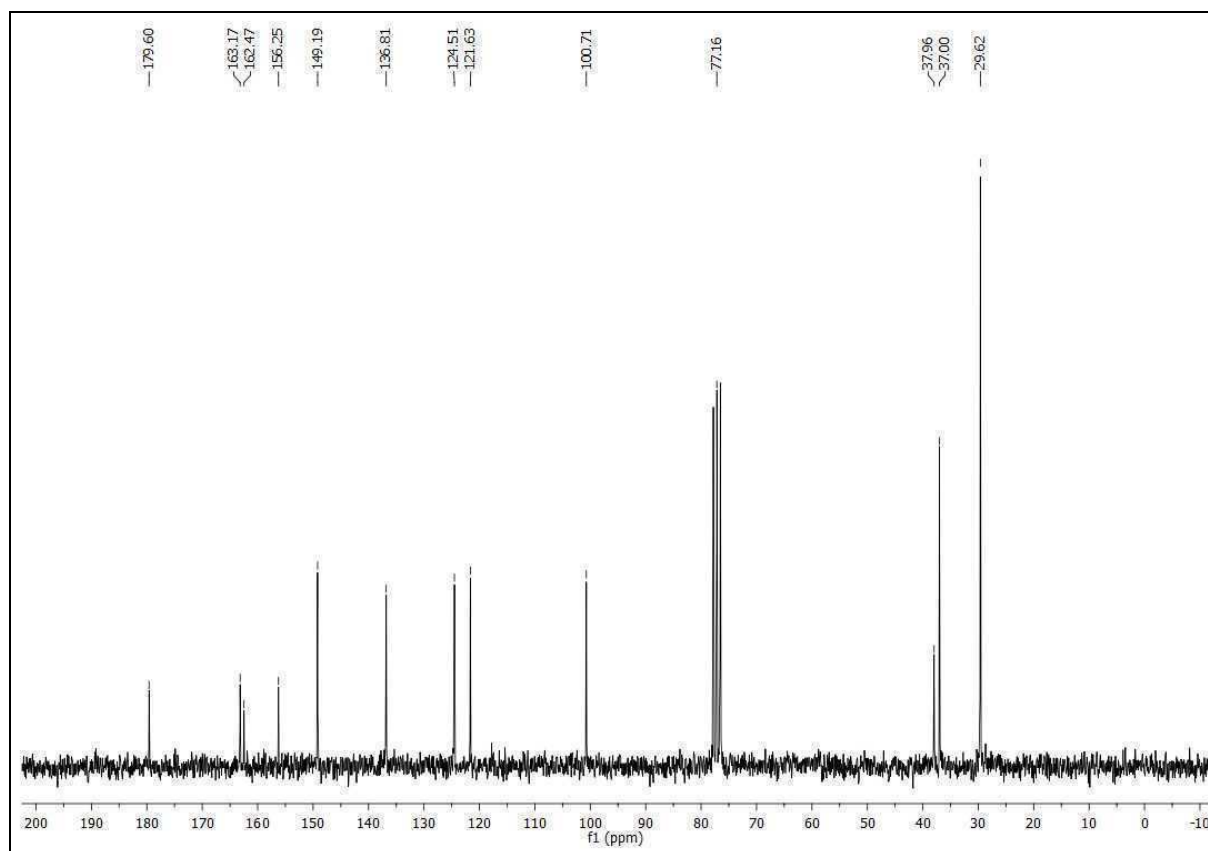
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.32 MHz): 2-*N,N*-Amino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert.*-butyl)-pyrimidin **9dk**



$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 400.13 MHz): 2-*N,N*-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin **9dl**

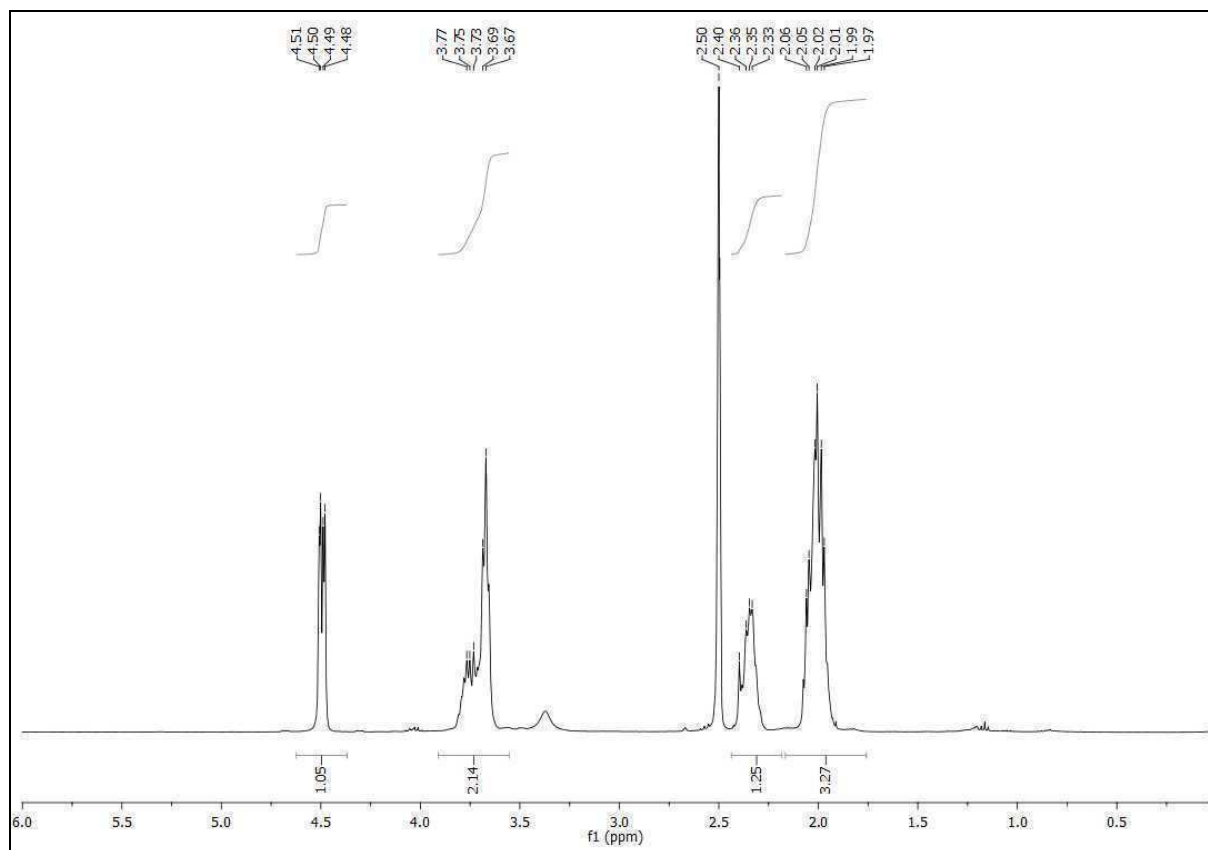
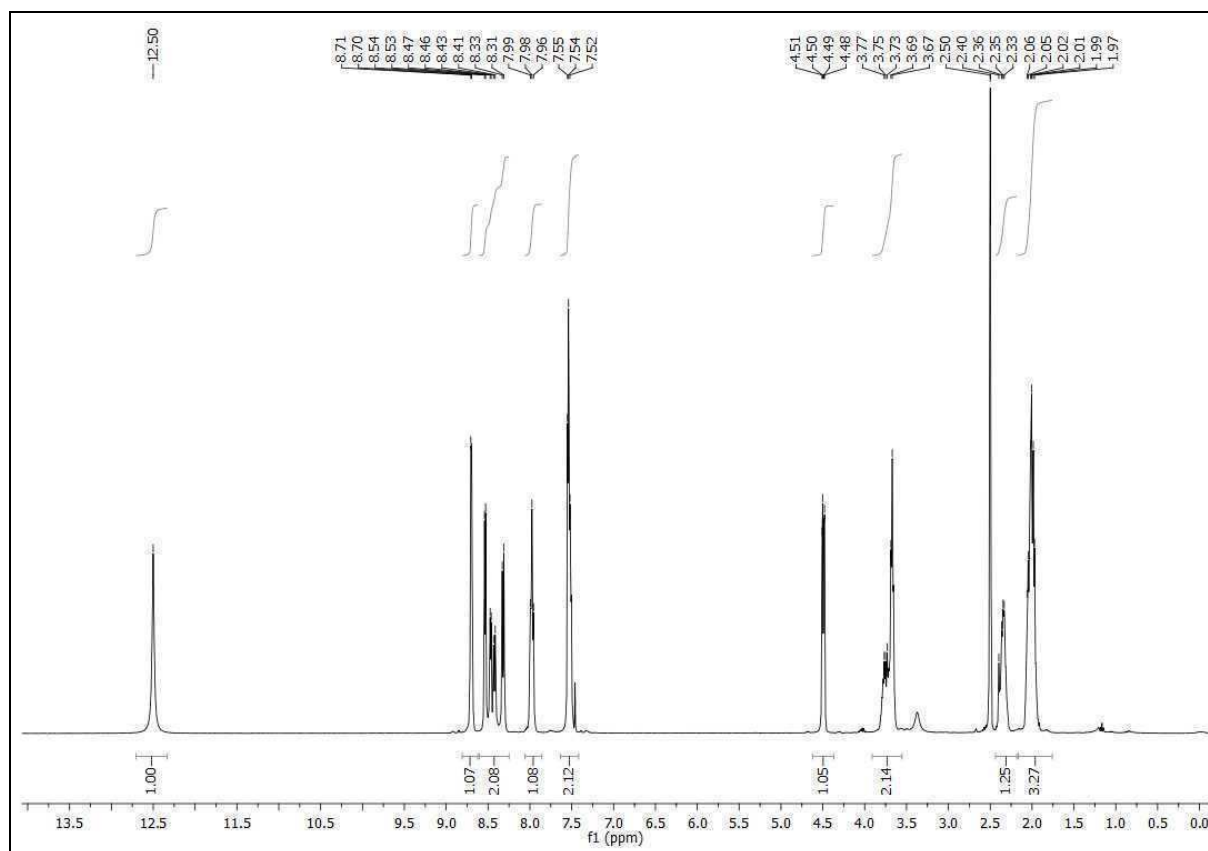


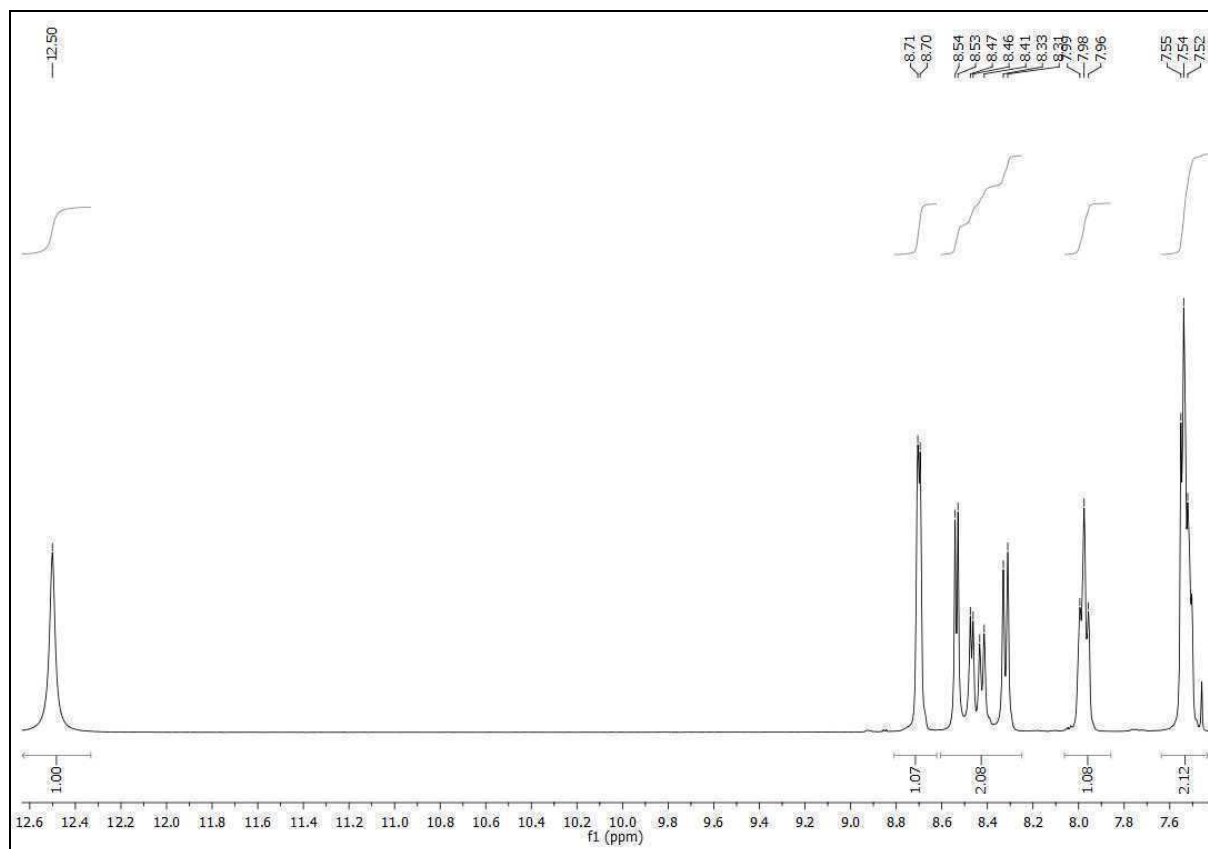
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.32 MHz): 2-*N,N*-Dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)-6-(*tert*-butyl)pyrimidin **9dl**



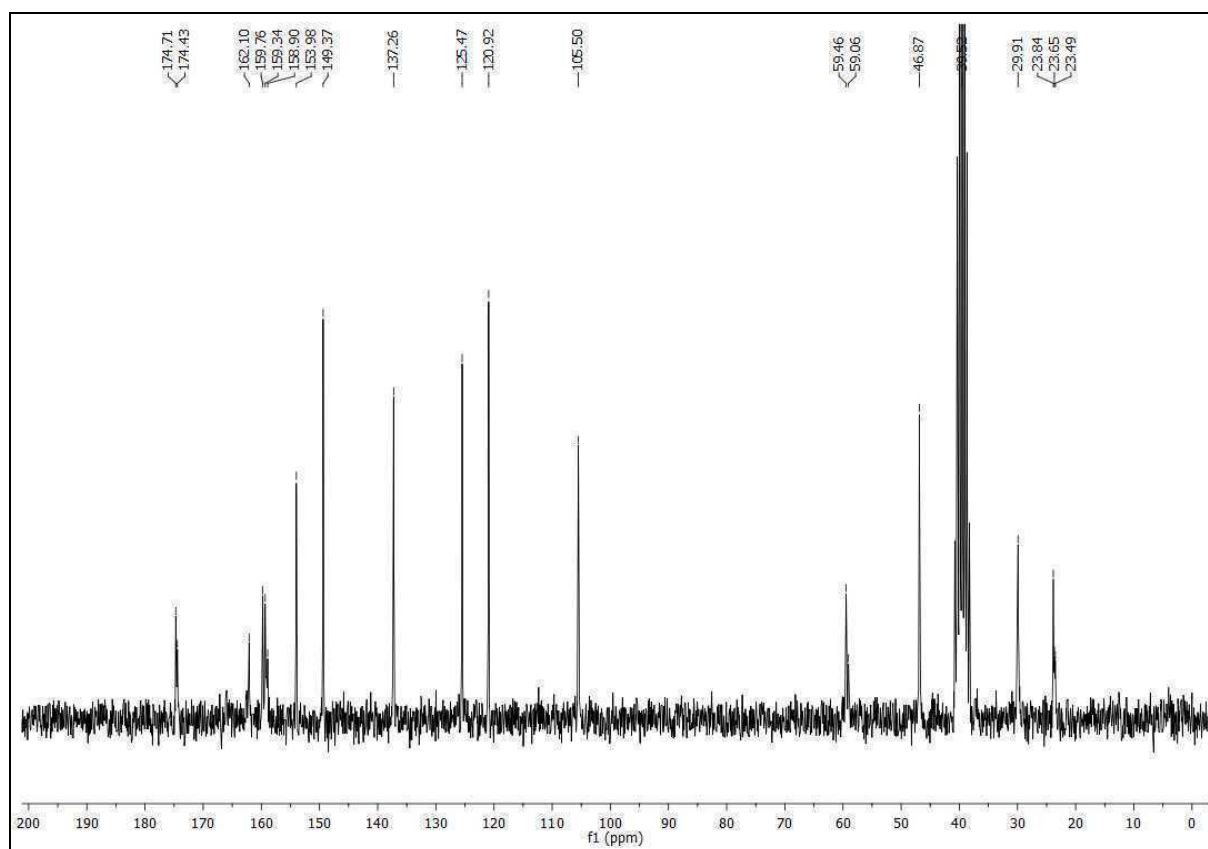
¹H-NMR Spektrum (d⁶-DMSO, 200.13 MHz): 2-(L-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin

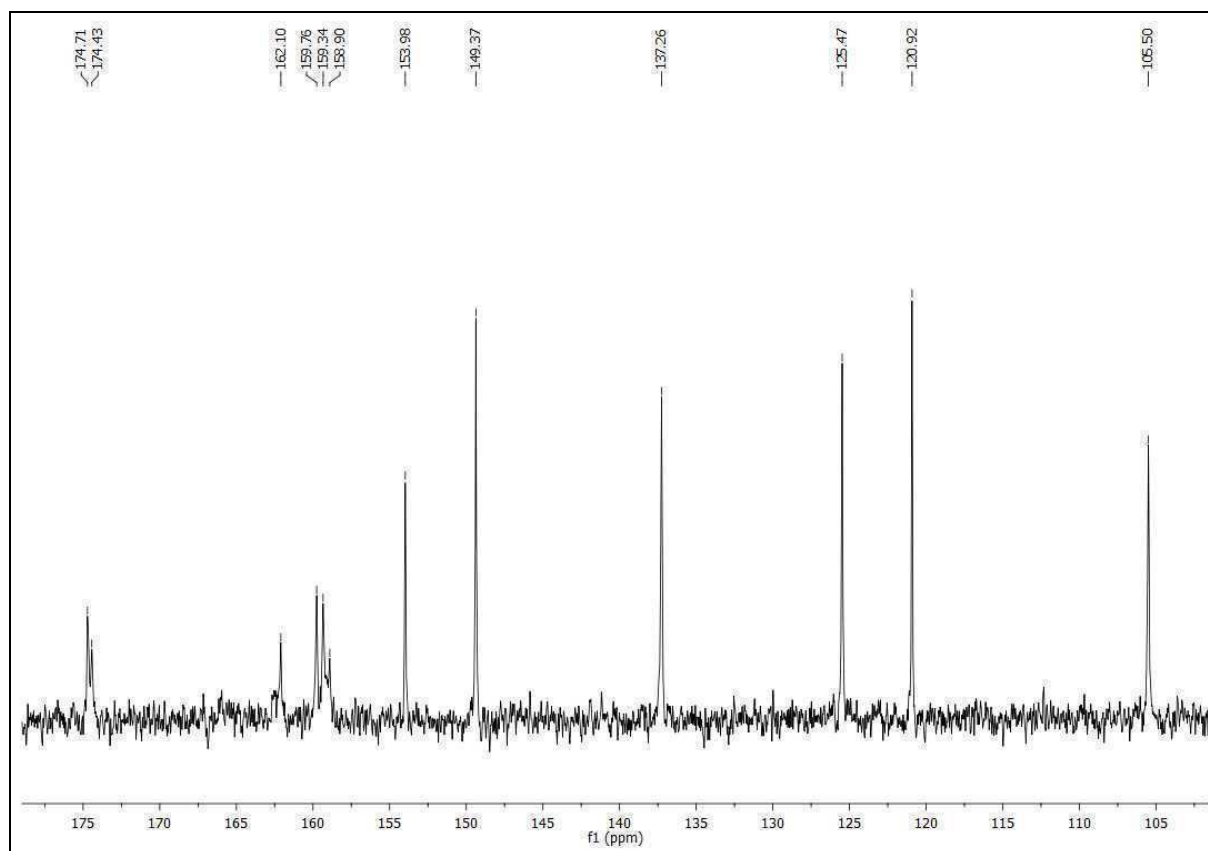
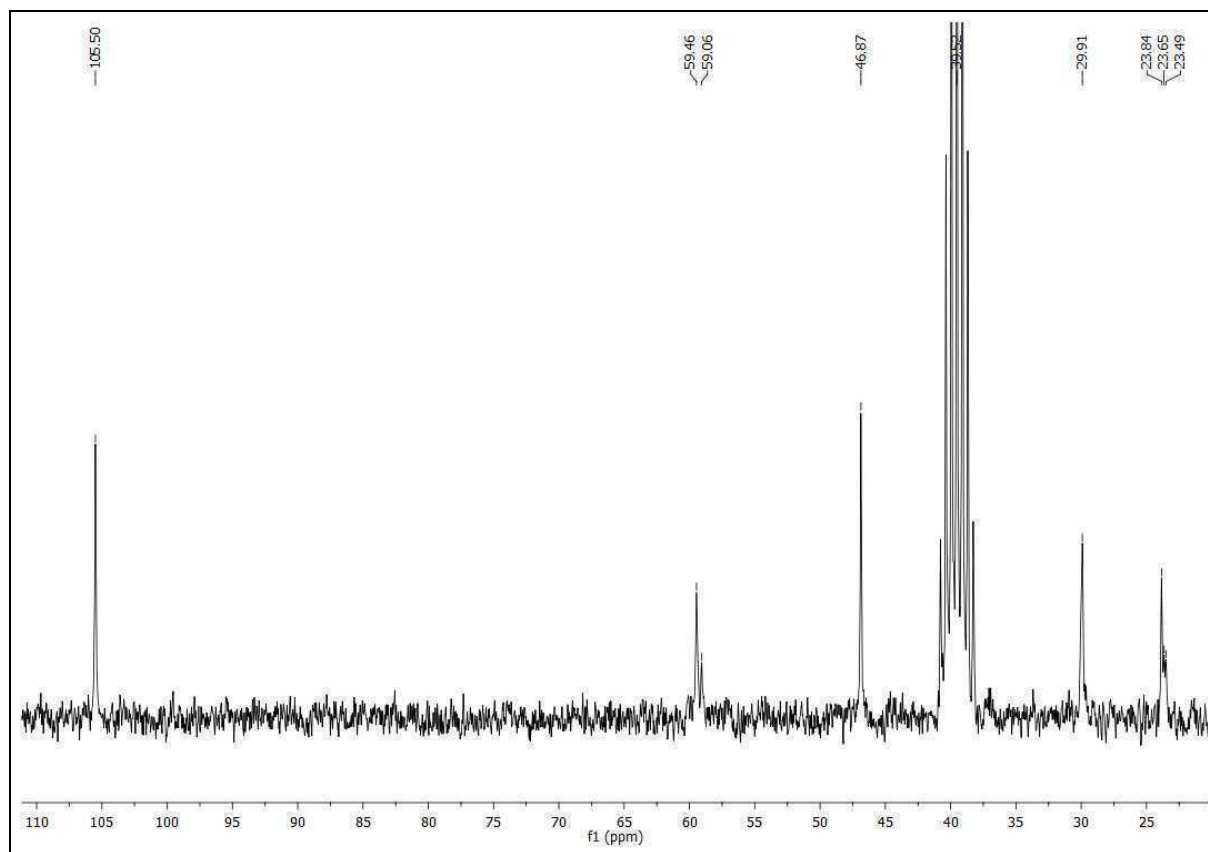
9an



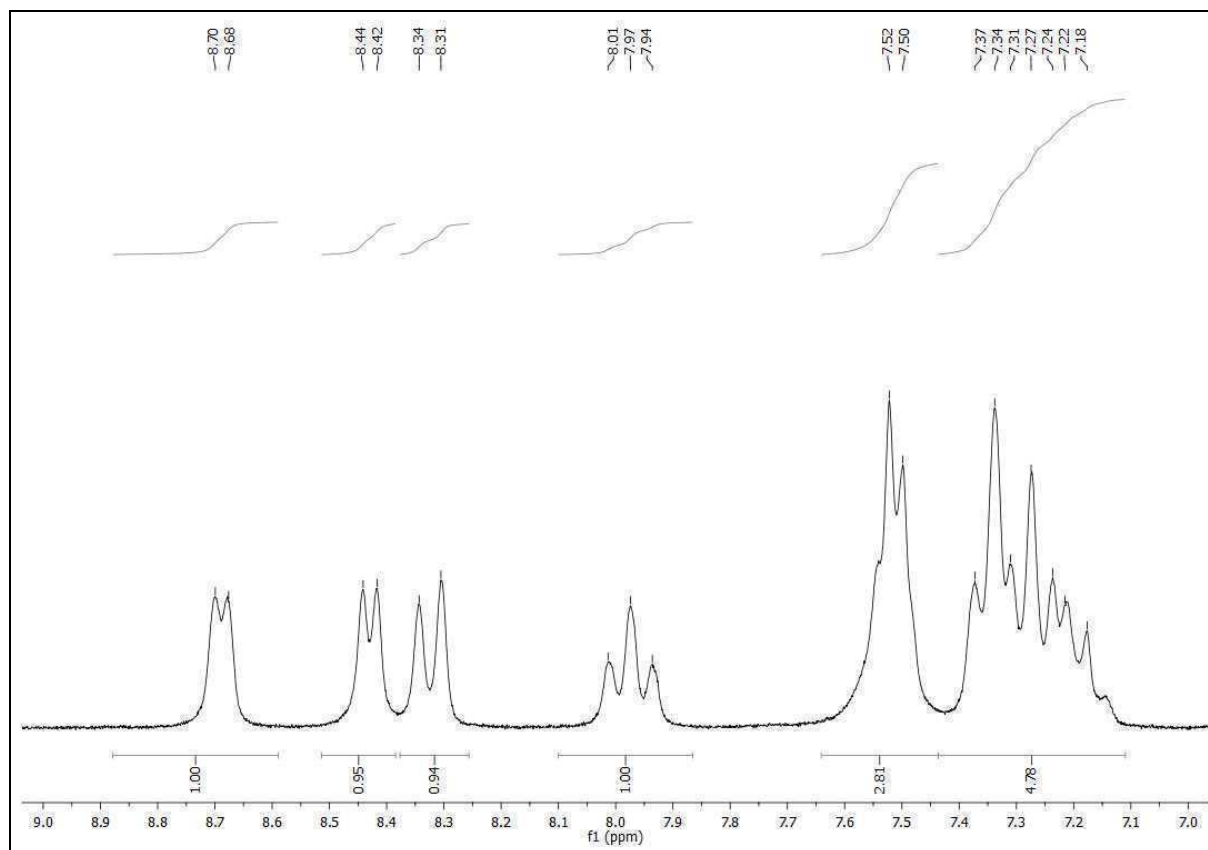
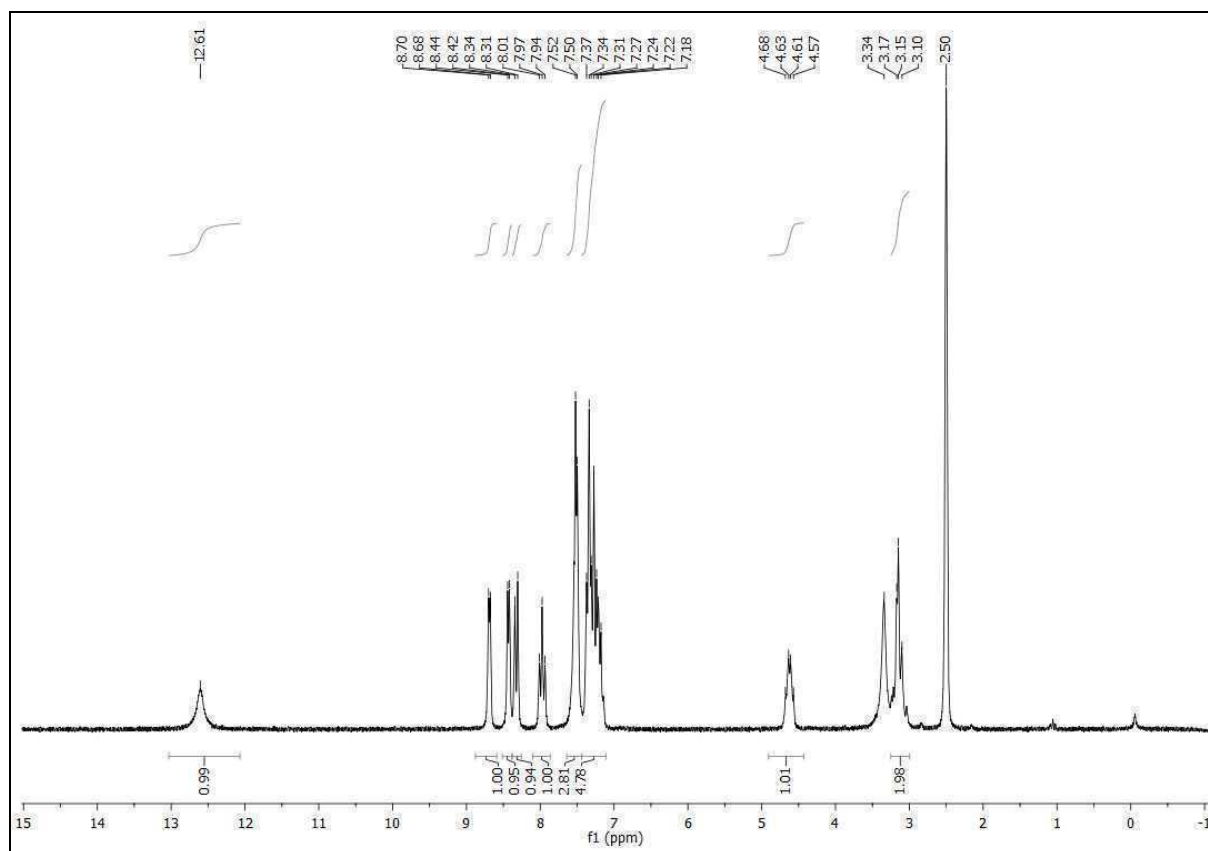


^{13}C -NMR Spektrum (d^6 -DMSO, 50.32 MHz): 2-(L-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin 9an

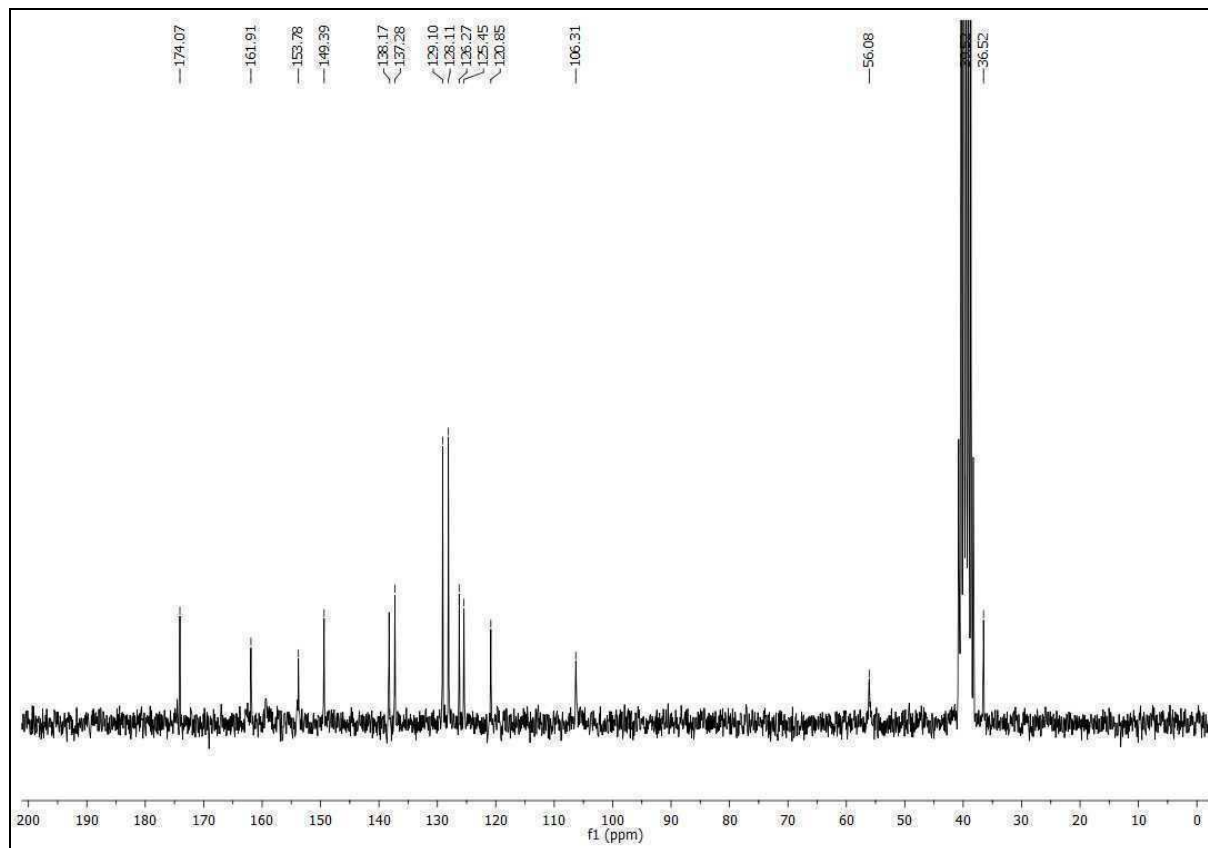




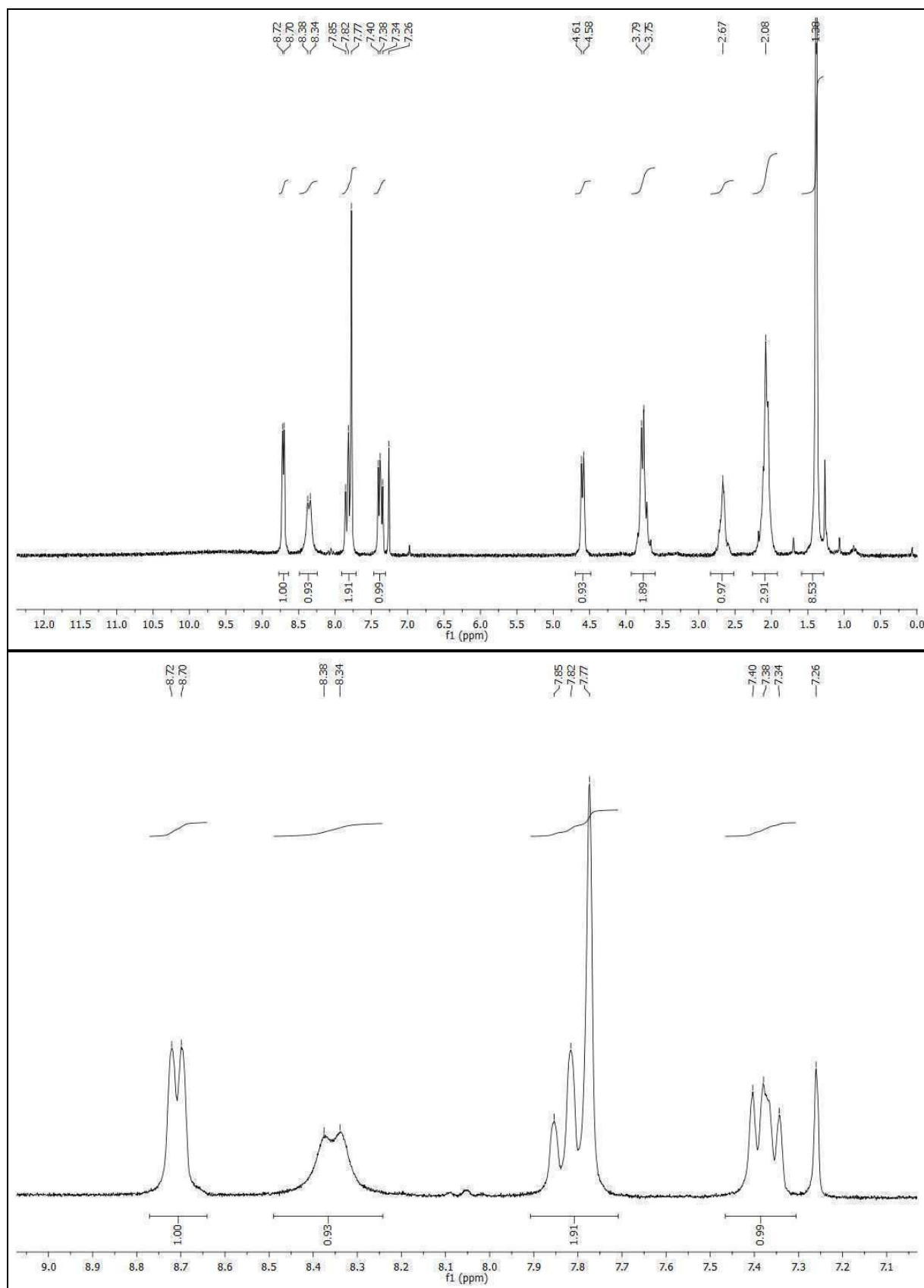
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (d^6 -DMSO, 200.13 MHz): 2-(L-Phenylalanin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin **9ao**



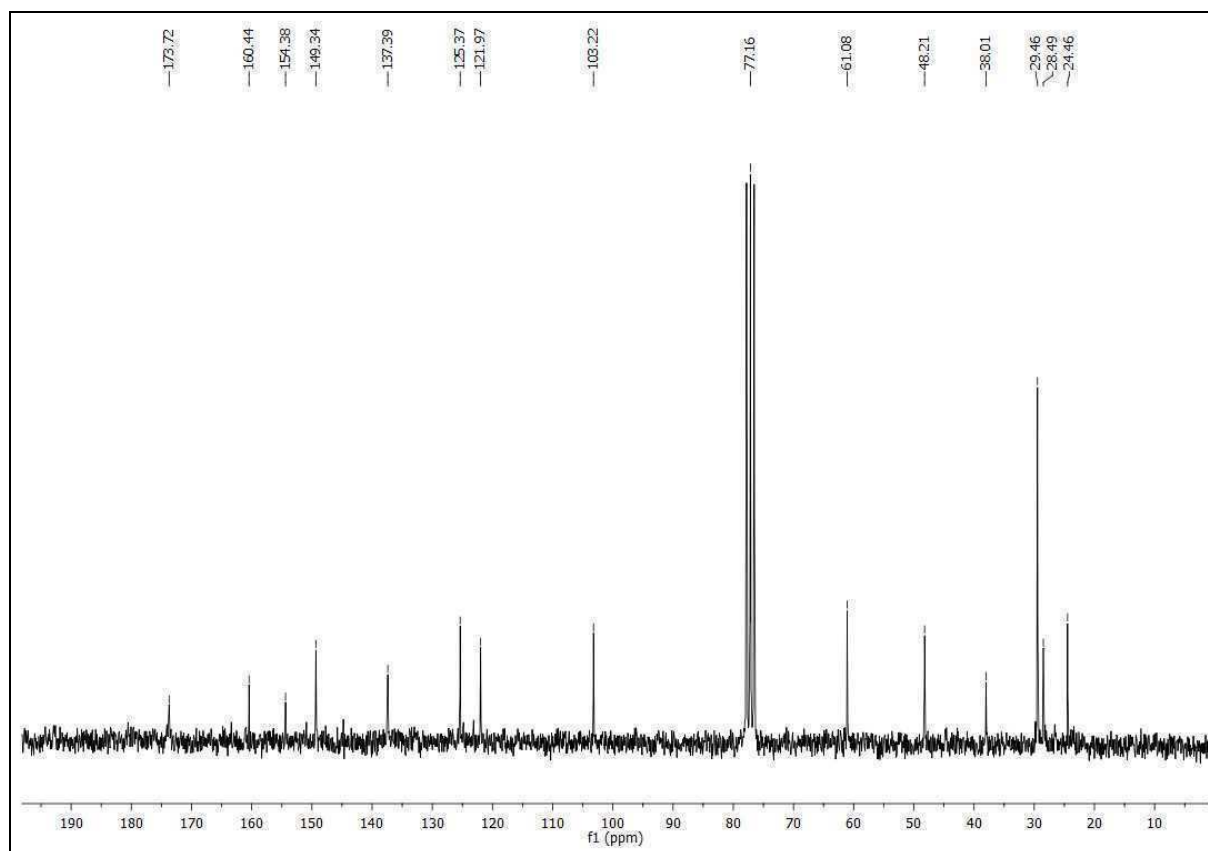
^{13}C -NMR Spektrum (d^6 -DMSO, 50.32 MHz): 2-(*L*-Phenylalanin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)-pyrimidin **9ao**



¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, 200.13 MHz): 2-(*L*-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)-6-tert-butylpyrimidin **9dn**

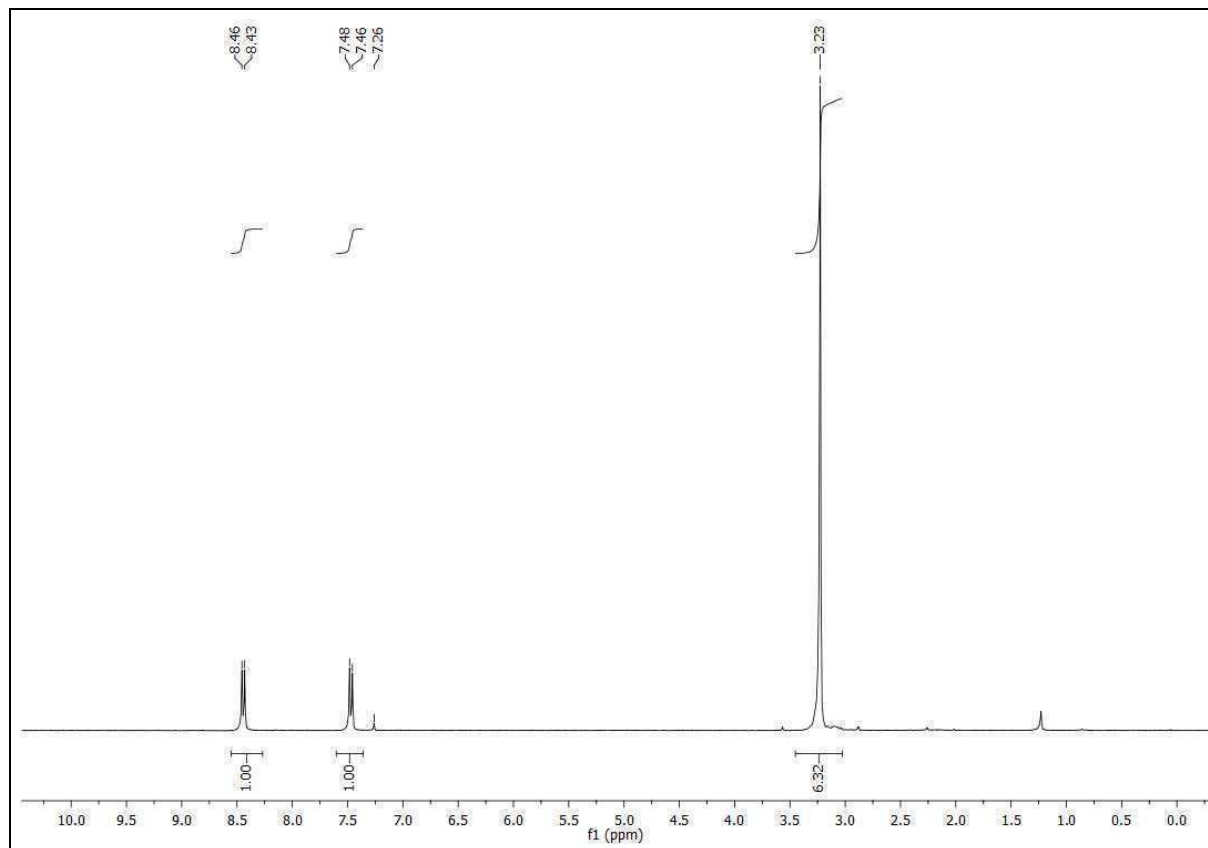


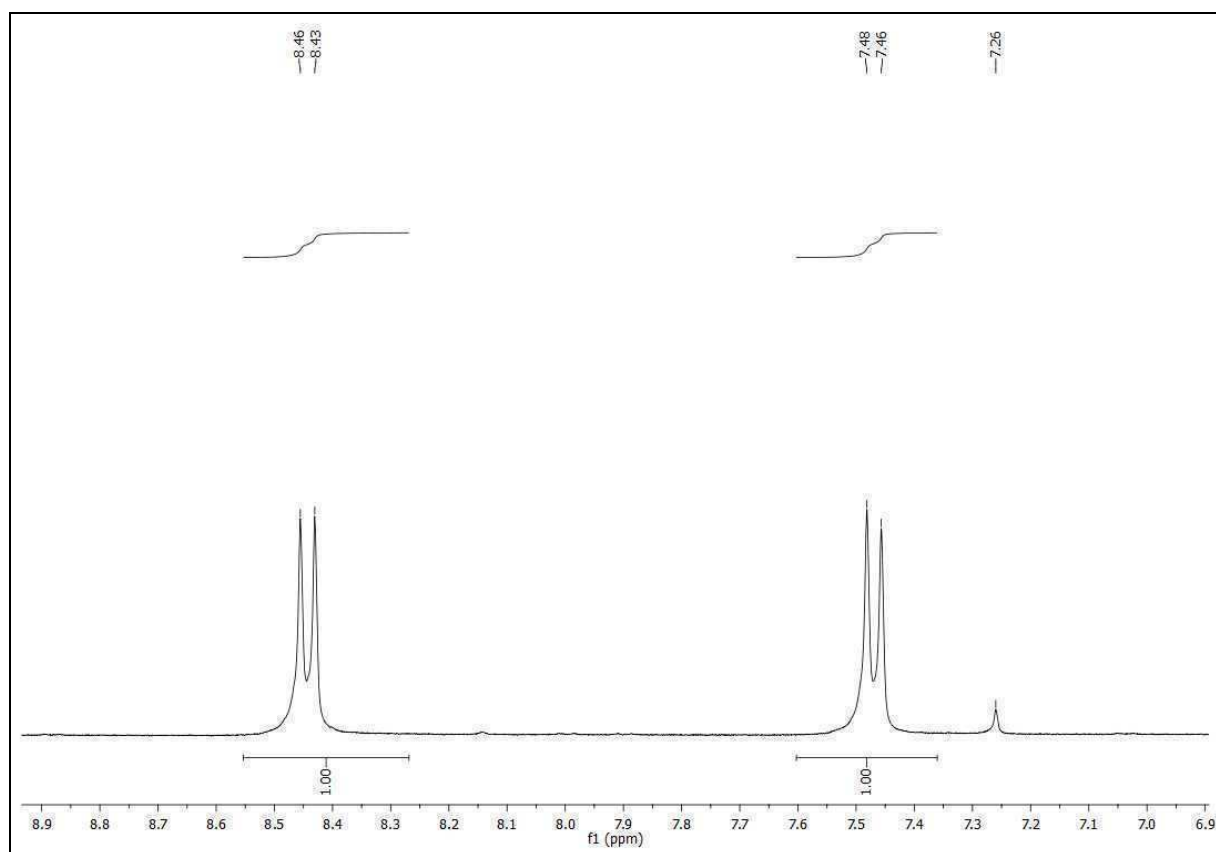
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.32 MHz): 2-(*L*-Prolin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)-6-tert-butylpyrimidin **9dn**



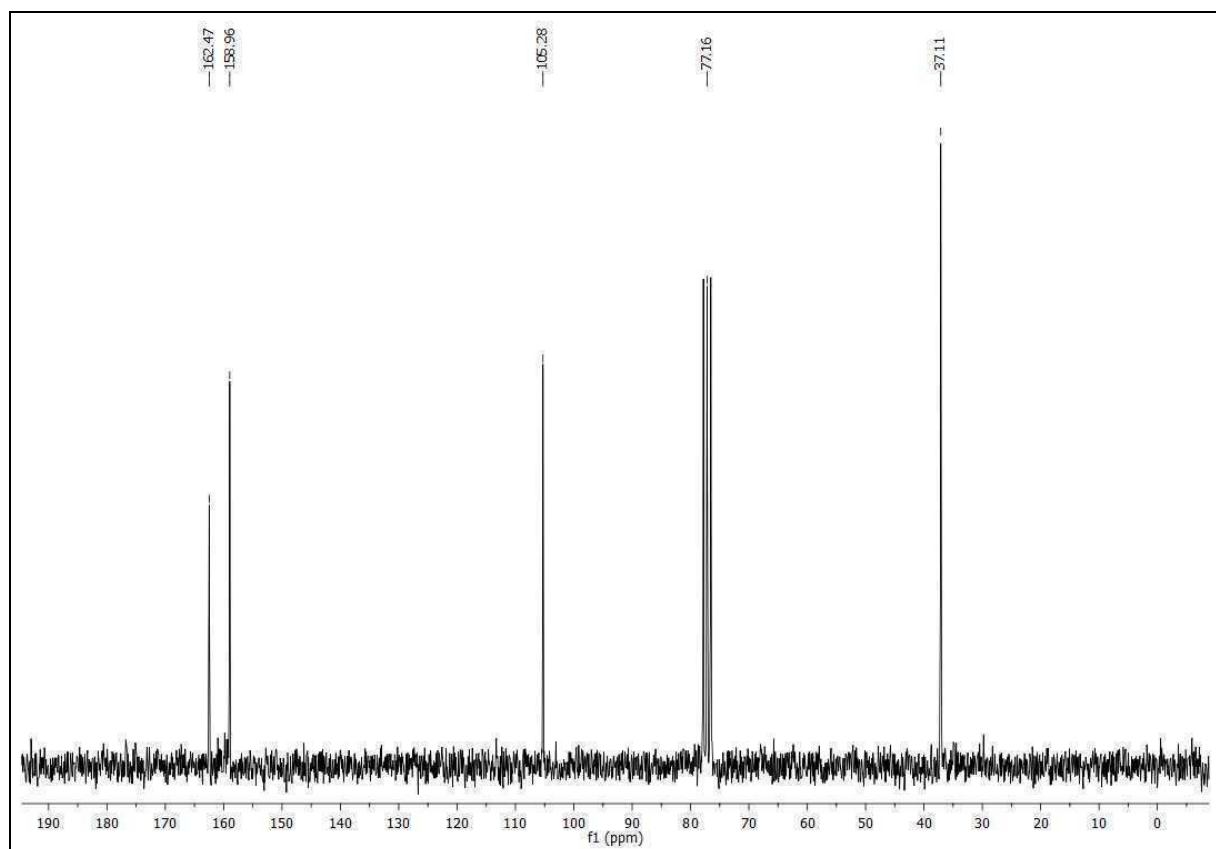
Bipyrimidine

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 200.13 MHz): 2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-4,4'-bipyrimidin **12aI**

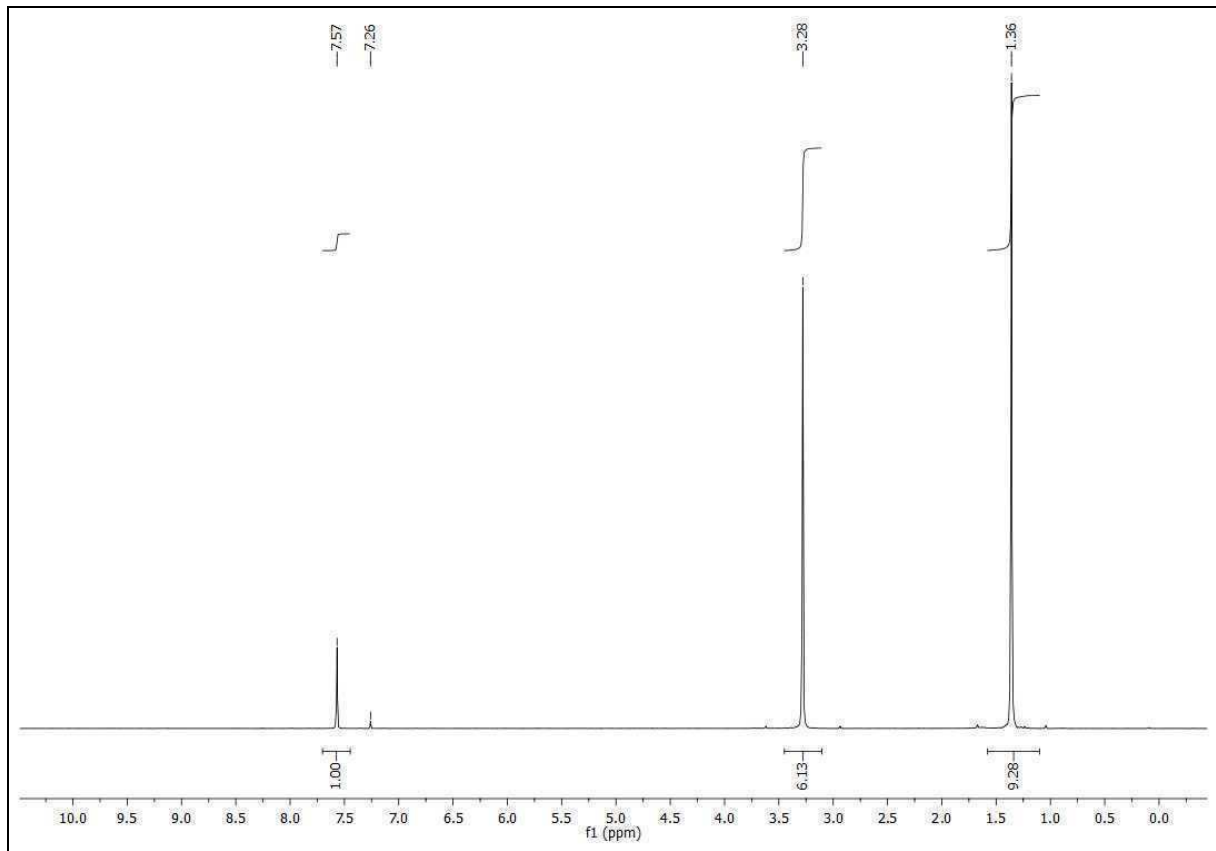




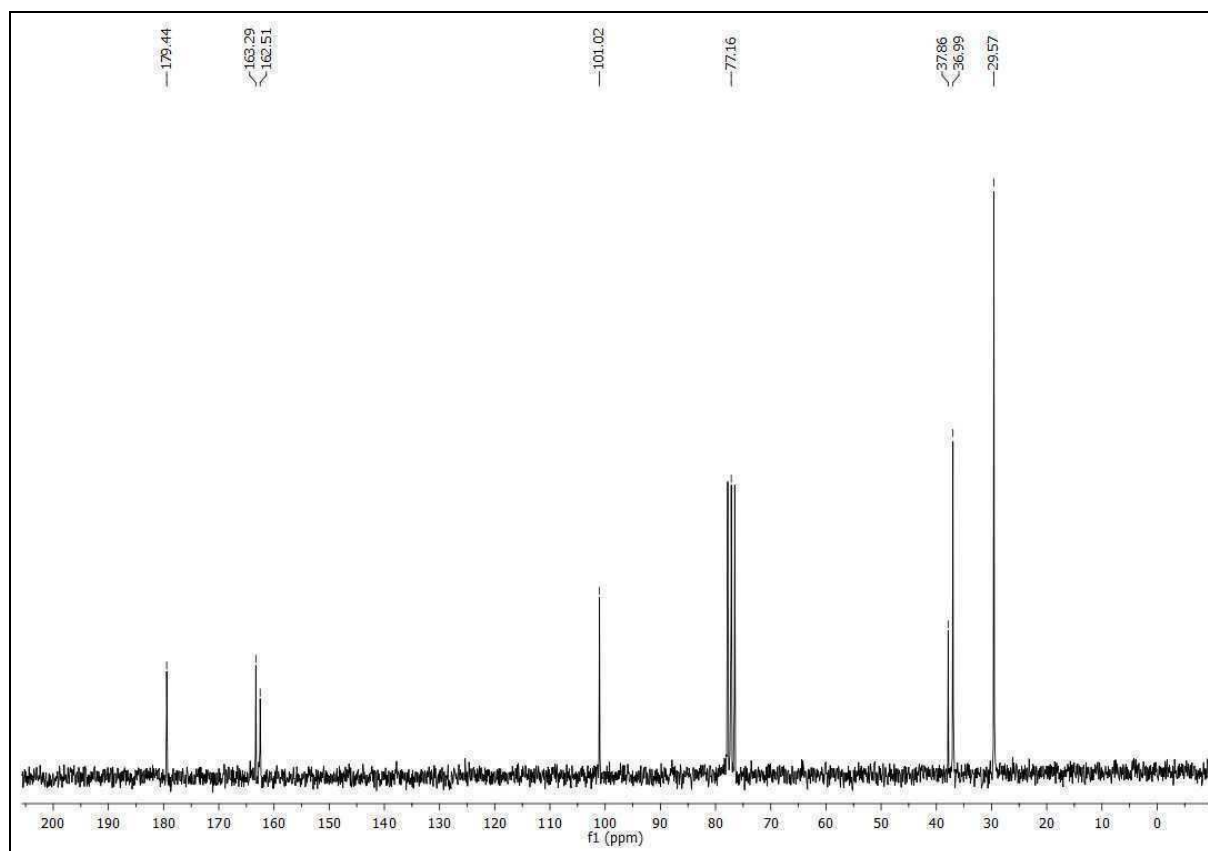
^{13}C -NMR Spektrum (CDCl₃, 50.32 MHz): 2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-4,4'-bipyrimidin **12aI**

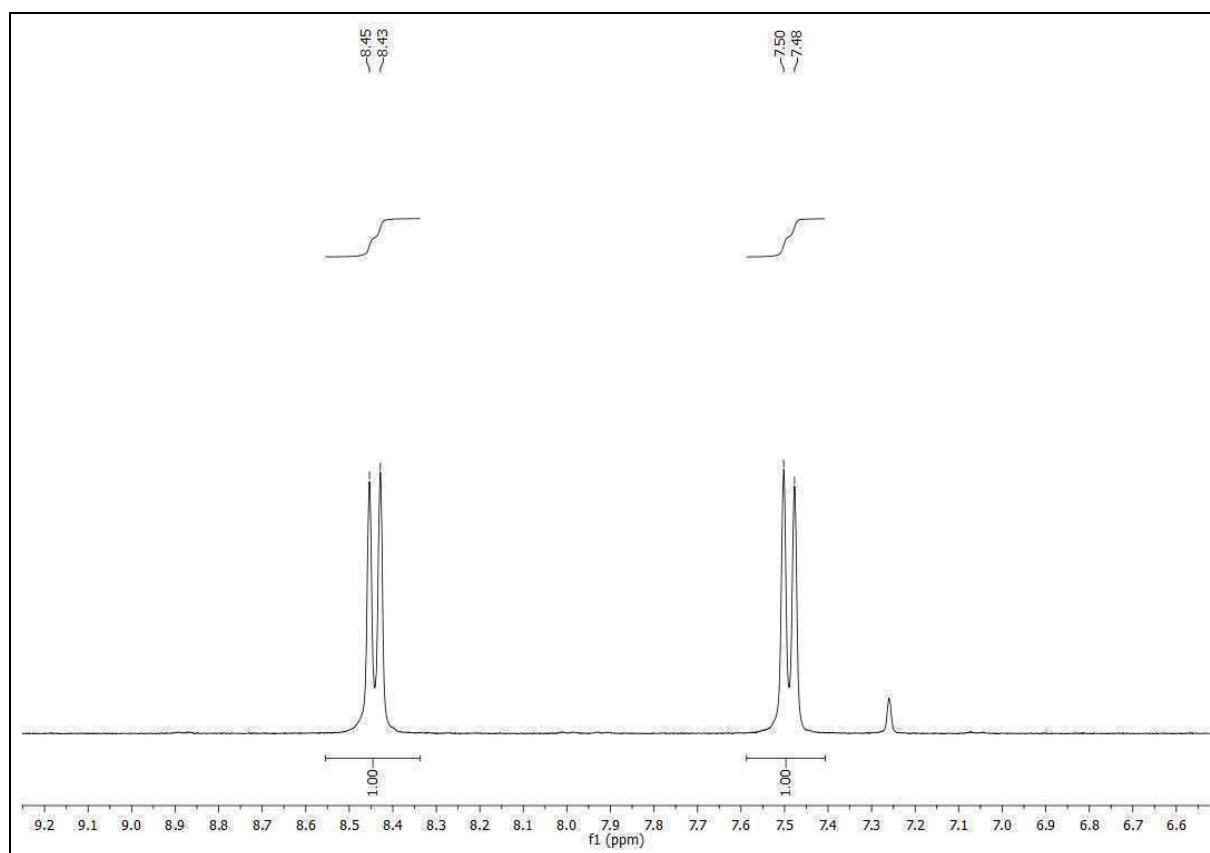
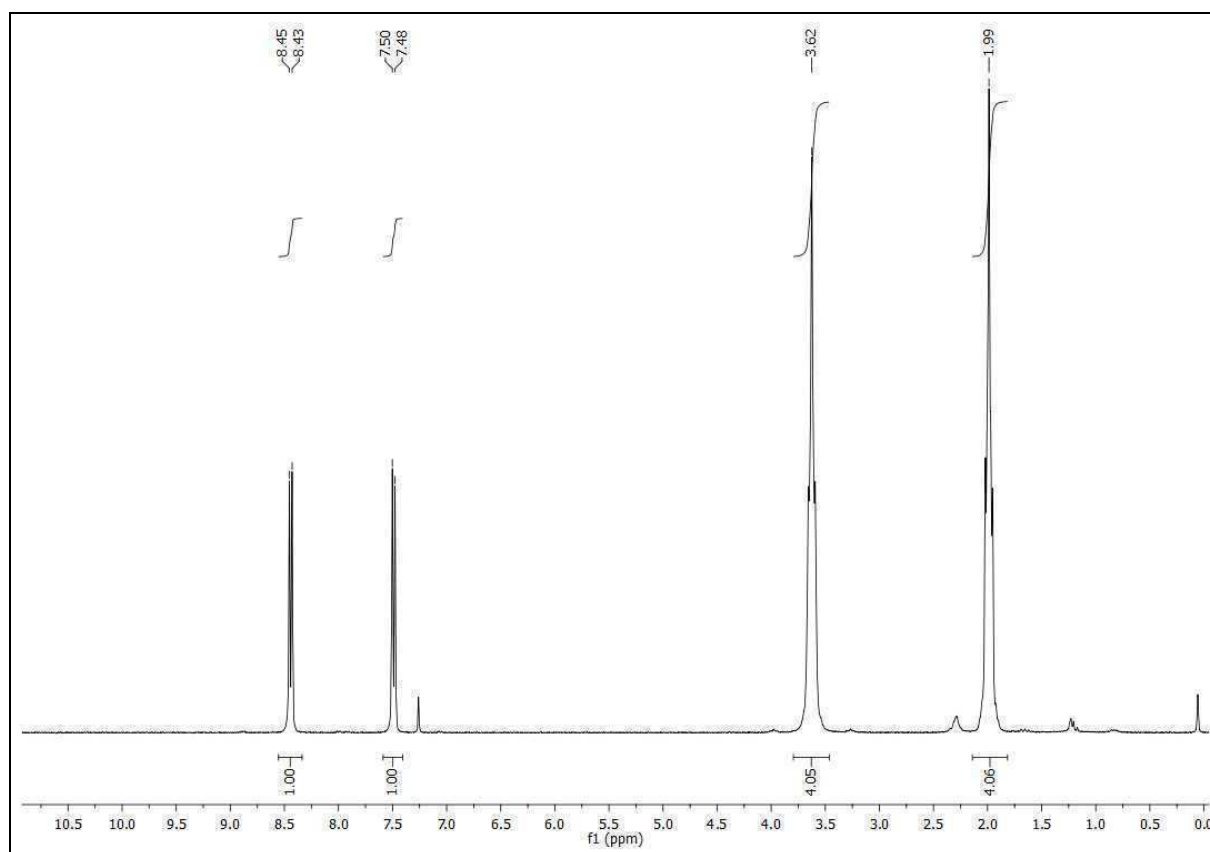


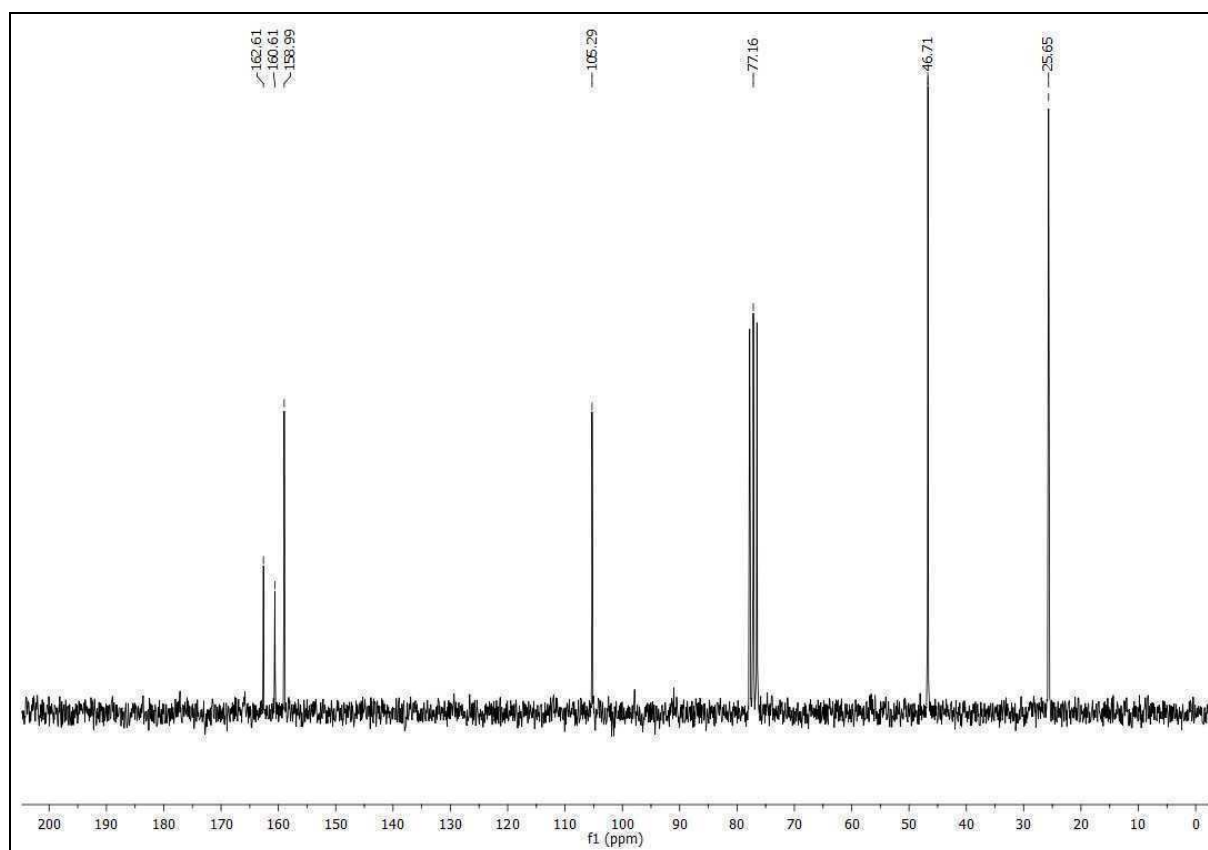
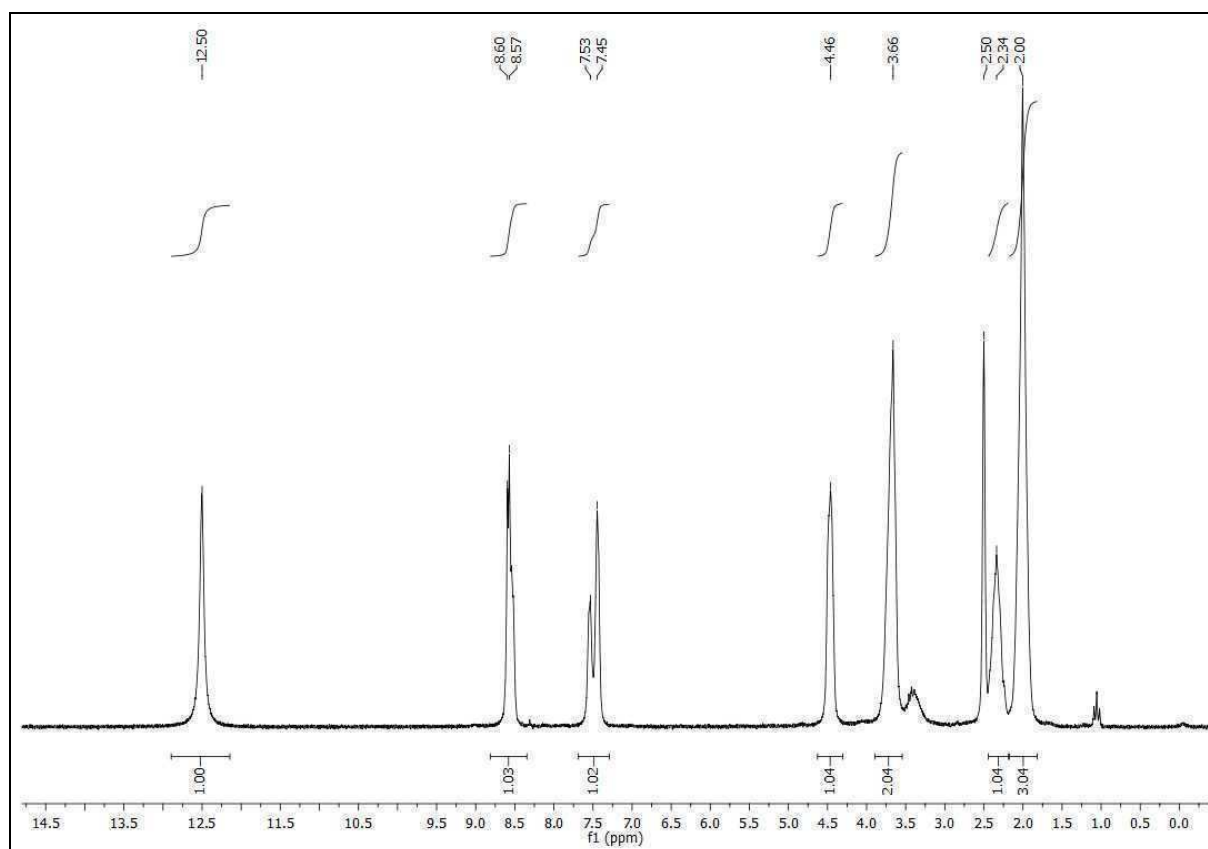
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 200.13 MHz): 2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-6,6'-(di-*tert.*-butyl)-4,4'-bipyrimidin **12dl**

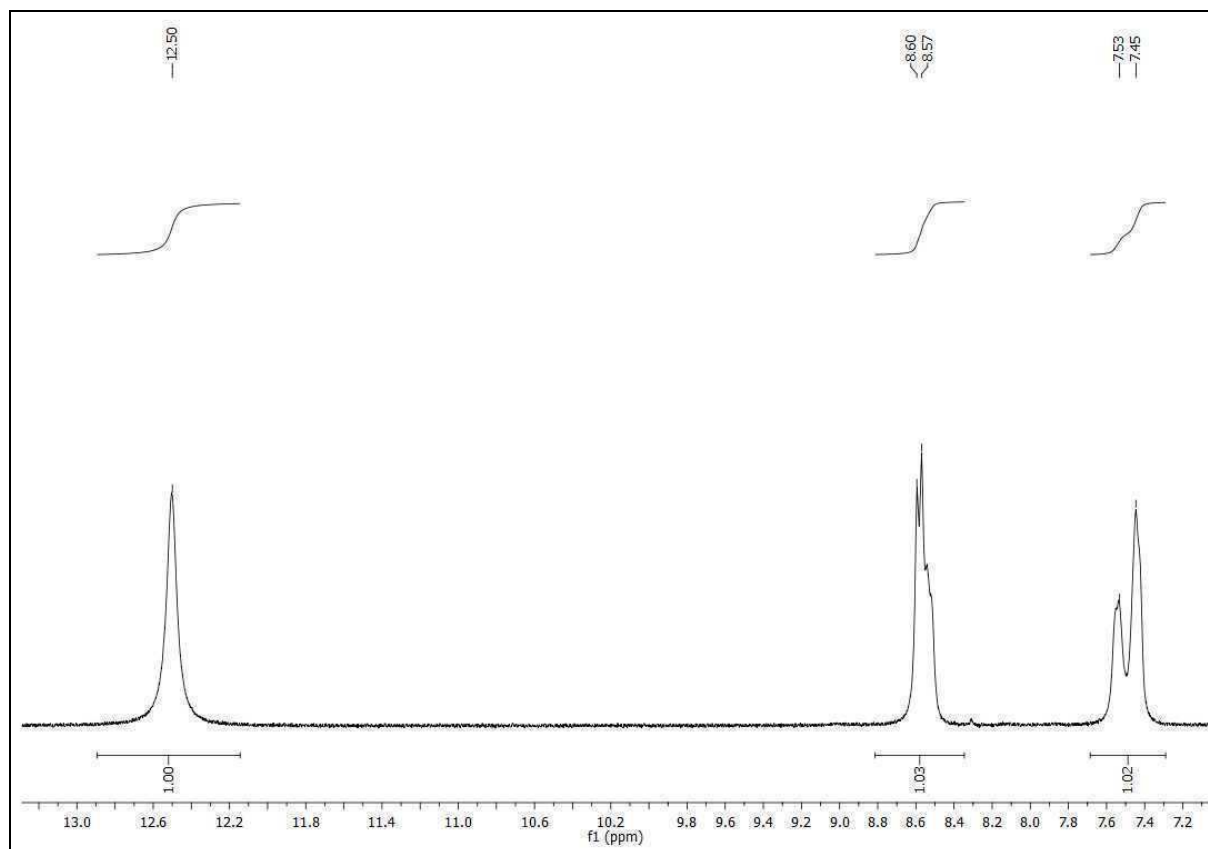


^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.32 MHz): 2,2'-*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamino-6,6'-(di-*tert.*-butyl)-4,4'-bipyrimidin **12dl**

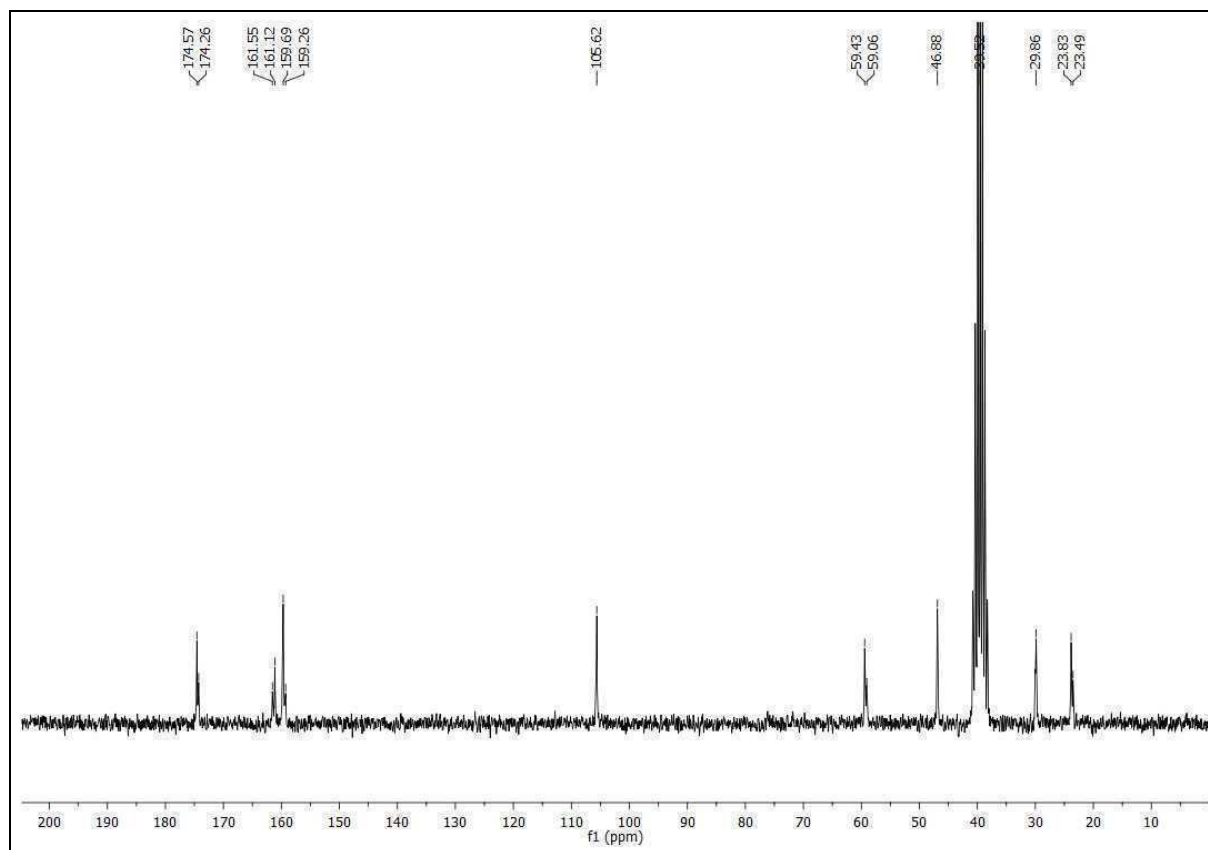


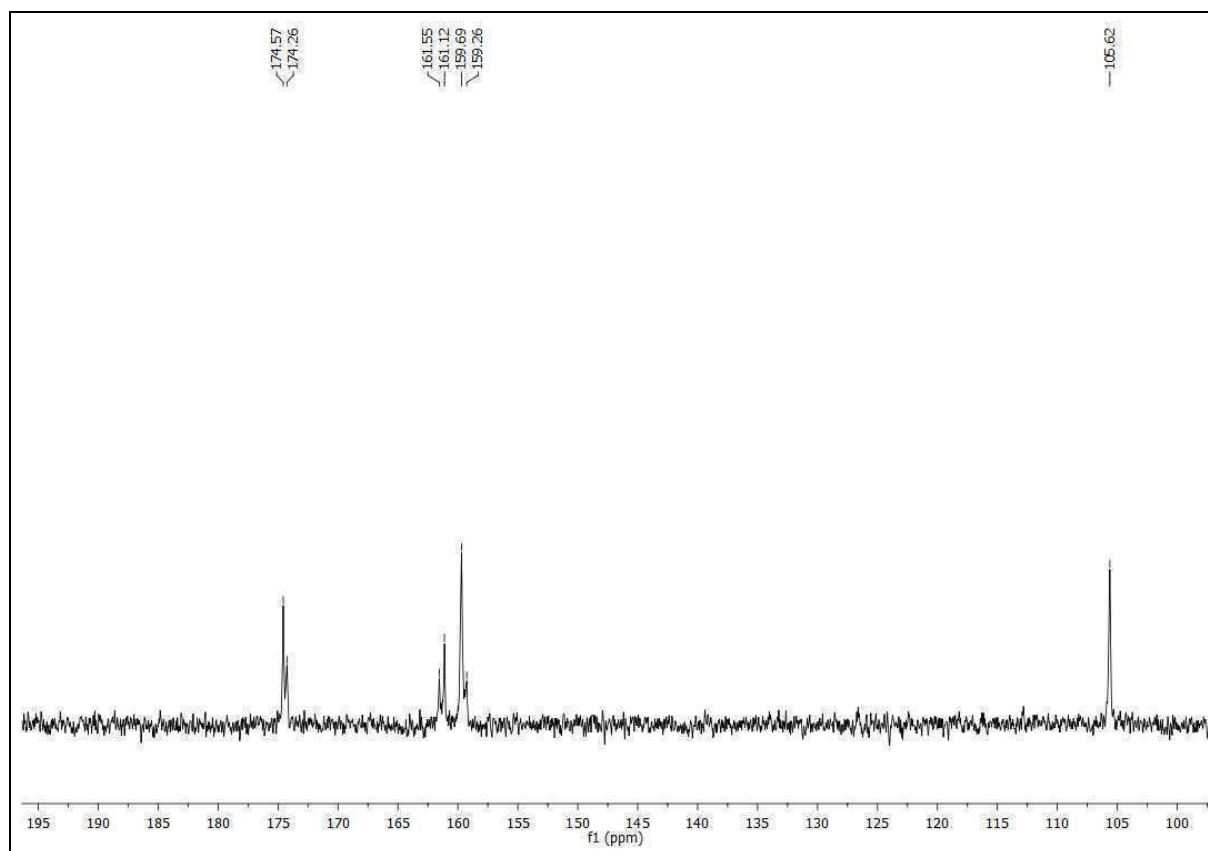
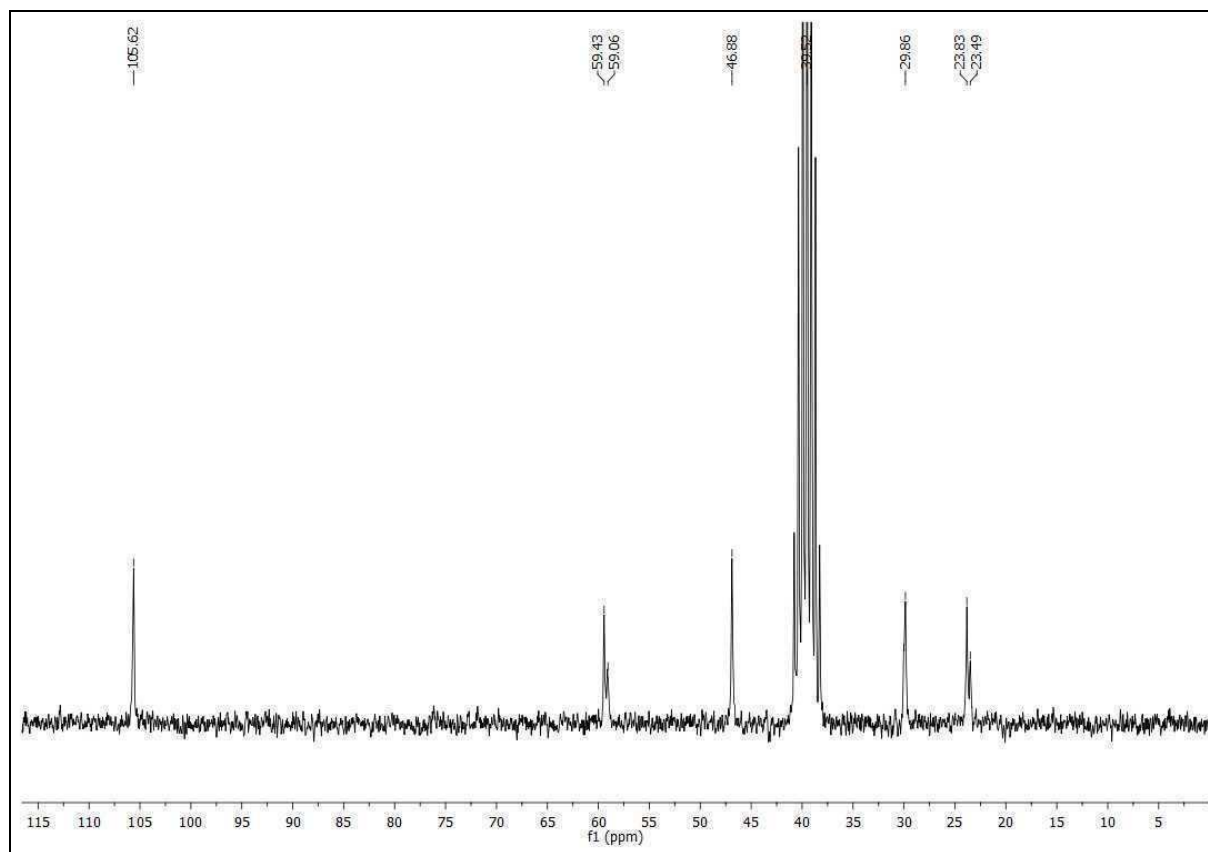
$^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3 , 200.13 MHz): 2,2'-(Pyrrolidin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin **12am**

^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3 , 50.32 MHz): 2,2'-(Pyrrolidin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin **12am** ^1H -NMR Spektrum (d^6 -DMSO, 200.13 MHz): 2,2'-(*L*-prolin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin **12an**



^{13}C -NMR Spektrum (d^6 -DMSO, 50.32 MHz): 2,2'-(*L*-prolin-1-yl)-4,4'-bipyrimidin **12an**





7.3 Röntgenkristallstrukturdaten

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4a

Summenformel	C ₃₂ H ₂₆ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₂ O ₀	
Molmasse	879.35	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ - Rotation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 8.8819(9)$ Å	$\alpha = 85.745(11)^\circ$
	$b = 10.1010(9)$ Å	$\beta = 72.975(11)^\circ$
	$c = 12.4260(12)$ Å	$\gamma = 88.988(11)^\circ$
Zellvolumen	1063.01(18) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.374 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.073 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.42 x 0.28 x 0.18 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.75 bis 26.72°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15108	
Unabhängige Reflexe	4187 (Rint = 0.0592)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.97291 und 0.52170	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4187 / 87 / 281	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1365	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1404	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1056P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.010	
Größtes Maximum und Minimum	0.505 und -0.602 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² 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 F² 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 (CH₃-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.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Bindungslängen und Bindungswinkel für 4a

Cu(1)-N(2)	1.964(3)	N(2)-Cu(1)-N(1)#1	98.21(11)	N(3)-C(8)-C(7)	122.0(5)
Cu(1)-N(1)#1	1.981(3)	N(2)-Cu(1)-N(5)	170.35(12)	N(4)-C(9)-C(10)	107.9(5)
Cu(1)-N(5)	2.022(3)	N(1)#1-Cu(1)-N(5)	91.22(12)	C(9)-C(10)-C(11)	105.6(5)
Cu(1)-N(3)	2.057(3)	N(2)-Cu(1)-N(3)	80.79(12)	N(5)-C(11)-C(10)	108.8(4)
Cu(1)-N(6)	2.304(3)	N(1)#1-Cu(1)-N(3)	170.40(12)	N(5)-C(11)-C(12)	118.9(3)
N(1)-C(1)	1.342(4)	N(5)-Cu(1)-N(3)	90.26(13)	C(10)-C(11)-C(12)	132.3(4)
N(1)-N(2)	1.350(4)	N(2)-Cu(1)-N(6)	101.49(11)	N(6)-C(12)-C(13)	122.5(4)
N(1)-Cu(1)#1	1.981(3)	N(1)#1-Cu(1)-N(6)	95.10(11)	N(6)-C(12)-C(11)	114.5(3)
N(2)-C(3)	1.338(4)	N(5)-Cu(1)-N(6)	75.45(12)	C(13)-C(12)-C(11)	122.9(4)
N(3)-C(8)	1.337(6)	N(3)-Cu(1)-N(6)	94.46(12)	C(14)-C(13)-C(12)	118.6(5)
N(3)-C(4)	1.346(5)	C(1)-N(1)-N(2)	107.3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.5(5)
N(4)-C(9)	1.324(7)	C(1)-N(1)-Cu(1)#1	128.2(3)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(5)
N(4)-N(5)	1.345(5)	N(2)-N(1)-Cu(1)#1	123.9(2)	N(6)-C(16)-C(15)	121.4(5)
N(5)-C(11)	1.318(5)	C(3)-N(2)-N(1)	108.0(3)	F(3A)-B(1)-F(3)	120.4(8)
N(6)-C(16)	1.327(6)	C(3)-N(2)-Cu(1)	115.2(2)	F(3A)-B(1)-F(4)	72.2(8)
N(6)-C(12)	1.351(5)	N(1)-N(2)-Cu(1)	136.1(2)	F(3)-B(1)-F(4)	111.9(6)
C(1)-C(2)	1.367(6)	C(8)-N(3)-C(4)	118.4(4)	F(3A)-B(1)-F(1)	119.3(7)
C(2)-C(3)	1.373(5)	C(8)-N(3)-Cu(1)	128.2(3)	F(3)-B(1)-F(1)	117.9(6)
C(3)-C(4)	1.465(5)	C(4)-N(3)-Cu(1)	113.4(2)	F(4)-B(1)-F(1)	101.0(6)
C(4)-C(5)	1.376(6)	C(9)-N(4)-N(5)	110.7(4)	F(3A)-B(1)-F(2A)	110.2(8)
C(5)-C(6)	1.392(7)	C(11)-N(5)-N(4)	107.0(3)	F(3)-B(1)-F(2A)	59.8(7)
C(6)-C(7)	1.345(8)	C(11)-N(5)-Cu(1)	119.6(3)	F(4)-B(1)-F(2A)	54.2(7)
C(7)-C(8)	1.377(7)	N(4)-N(5)-Cu(1)	133.2(3)	F(1)-B(1)-F(2A)	112.4(7)
C(9)-C(10)	1.353(9)	C(16)-N(6)-C(12)	118.4(4)	F(3A)-B(1)-F(2)	39.5(6)
C(10)-C(11)	1.406(6)	C(16)-N(6)-Cu(1)	130.4(3)	F(3)-B(1)-F(2)	108.9(6)
C(11)-C(12)	1.455(6)	C(12)-N(6)-Cu(1)	111.2(2)	F(4)-B(1)-F(2)	111.2(8)
C(12)-C(13)	1.378(6)	N(1)-C(1)-C(2)	110.4(3)	F(1)-B(1)-F(2)	105.7(6)
C(13)-C(14)	1.368(10)	C(1)-C(2)-C(3)	104.2(3)	F(2A)-B(1)-F(2)	141.1(9)
C(14)-C(15)	1.363(10)	N(2)-C(3)-C(2)	110.0(3)	F(3A)-B(1)-F(4A)	108.7(9)
C(15)-C(16)	1.397(8)	N(2)-C(3)-C(4)	116.4(3)	F(3)-B(1)-F(4A)	44.1(8)
B(1)-F(3A)	1.313(9)	C(2)-C(3)-C(4)	133.5(3)	F(4)-B(1)-F(4A)	153.9(9)
B(1)-F(3)	1.313(7)	N(3)-C(4)-C(5)	122.2(4)	F(1)-B(1)-F(4A)	100.8(7)
B(1)-F(4)	1.315(7)	N(3)-C(4)-C(3)	113.8(3)	F(2A)-B(1)-F(4A)	103.8(9)
B(1)-F(1)	1.327(6)	C(5)-C(4)-C(3)	124.0(4)	F(2)-B(1)-F(4A)	76
B(1)-F(2A)	1.334(8)	C(4)-C(5)-C(6)	118.1(5)		
B(1)-F(2)	1.359(7)	C(7)-C(6)-C(5)	119.7(4)		
B(1)-F(4A)	1.381(9)	C(6)-C(7)-C(8)	119.6(5)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4a

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₂ B ₂ Cu ₂ F ₈ N ₁₂	
Formula weight	1039.60	
Crystal colour and habit	blue prism	
Crystal size (mm)	0.27 x 0.18 x 0.14	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.6193(6) Å	<i>α</i> = 76.454(6)°
	<i>b</i> = 9.7389(6) Å	<i>β</i> = 81.703(5)°
	<i>c</i> = 12.3317(8) Å	<i>γ</i> = 89.156(5)°
Volume (Å ³)	1111.14(12)	
Z	1	
Calculated density (Mg/m ³)	1.554	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.896	
<i>θ</i> -range (°)	5.52/62.72	
Reflections collected	10039	
Independent reflections	3474 (<i>R</i> _{int} = 0.0411)	
Completeness to <i>θ</i> = 62.72°	97.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Data/restraints/parameters	3474/80/326	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0716, <i>wR</i> ₂ = 0.1820	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0837, <i>wR</i> ₂ = 0.1929	
<i>Goof</i>	1.020	
Δρ _{max/min} (e·Å ⁻³)	1.679/-0.743	

Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

Comments:

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model). The counter-anion BF₄⁻ was disordered.

Bindungslängen und Bindungswinkel für 4a

C(21)-C(20)	1.521(9)	C(13)-H(13)	0.9500	N(6)-C(12)-C(13)	122.8(5)
C(21)-C(22)	1.534(10)	C(6)-H(6)	0.9500	N(6)-C(12)-C(11)	114.4(4)
C(21)-H(21A)	0.9900	C(8)-N(3)	1.348(6)	C(13)-C(12)-C(11)	122.8(4)
C(21)-H(21B)	0.9900	C(8)-H(8)	0.9500	N(3)-C(4)-C(5)	122.4(4)
C(11)-N(5)	1.334(6)	C(1)-N(1)#1	1.359(5)	N(3)-C(4)-C(3)	113.6(4)
C(11)-C(10)	1.401(6)	C(20)-H(20A)	0.9900	C(5)-C(4)-C(3)	124.0(4)
C(11)-C(12)	1.483(7)	C(20)-H(20B)	0.9900	C(1)-C(2)-C(3)	105.1(4)
C(3)-N(2)	1.354(5)	C(15)-C(14)	1.381(9)	C(1)-C(2)-C(19)	112.8(4)
C(3)-C(2)	1.374(6)	C(15)-H(15)	0.9500	C(3)-C(2)-C(19)	142.1(4)
C(3)-C(4)	1.456(6)	C(14)-H(14)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	105.6(4)
C(12)-N(6)	1.342(6)	N(5)-N(4)	1.363(5)	C(9)-C(10)-C(22)	110.5(5)
C(12)-C(13)	1.375(7)	N(5)-Cu(1)	2.018(3)	C(11)-C(10)-C(22)	143.8(5)
C(4)-N(3)	1.361(6)	N(4)-H(4)	0.8800	C(1)-C(17)-C(18)	102.0(4)
C(4)-C(5)	1.379(7)	N(6)-Cu(1)	2.297(4)	C(1)-C(17)-H(17A)	111.4
C(2)-C(1)	1.370(6)	N(1)-C(1)#1	1.359(5)	C(18)-C(17)-H(17A)	111.4
C(2)-C(19)	1.510(6)	N(1)-N(2)#1	1.368(5)	C(1)-C(17)-H(17B)	111.4
C(10)-C(9)	1.353(8)	N(1)-Cu(1)	1.980(3)	C(18)-C(17)-H(17B)	111.4
C(10)-C(22)	1.508(7)	N(2)-N(1)#1	1.368(5)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.2
C(17)-C(1)	1.504(6)			N(4)-C(9)-C(10)	108.5(4)
C(17)-C(18)	1.561(6)	N(2)-Cu(1)	1.988(3)	N(4)-C(9)-C(20)	136.7(6)
C(17)-H(17A)	0.9900	N(3)-Cu(1)	2.074(3)	C(10)-C(9)-C(20)	114.8(5)
C(17)-H(17B)	0.9900	B(1)-F(1A)	1.363(10)	C(19)-C(18)-C(17)	109.5(4)
C(9)-N(4)	1.343(6)	B(1)-F(4)	1.367(13)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.8
C(9)-C(20)	1.496(7)	B(1)-F(4A)	1.376(10)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.8
C(18)-C(19)	1.549(7)	B(1)-F(1)	1.381(13)	C(19)-C(18)-H(18B)	109.8
C(18)-H(18A)	0.9900	B(1)-F(2)	1.388(6)	C(17)-C(18)-H(18B)	109.8
C(18)-H(18B)	0.9900	B(1)-F(3)	1.400(6)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.2
C(5)-C(6)	1.382(7)			C(4)-C(5)-C(6)	119.4(4)
C(5)-H(5)	0.9500	C(20)-C(21)-C(22)	110.6(5)	C(4)-C(5)-H(5)	120.3
C(16)-N(6)	1.330(6)	C(20)-C(21)-H(21A)	109.5	C(6)-C(5)-H(5)	120.3
C(16)-C(15)	1.380(8)	C(22)-C(21)-H(21A)	109.5	N(6)-C(16)-C(15)	122.6(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21B)	109.5	N(6)-C(16)-H(16)	118.7
C(7)-C(8)	1.373(7)	C(22)-C(21)-H(21B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	118.7
C(7)-C(6)	1.384(7)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.1	C(8)-C(7)-C(6)	119.1(4)
C(7)-H(7)	0.9500	N(5)-C(11)-C(10)	109.7(4)	C(8)-C(7)-H(7)	120.4
C(19)-H(19A)	0.9900	N(5)-C(11)-C(12)	117.3(4)	C(6)-C(7)-H(7)	120.4
C(19)-H(19B)	0.9900	C(10)-C(11)-C(12)	133.0(4)	C(2)-C(19)-C(18)	102.1(4)
C(22)-H(22A)	0.9900	N(2)-C(3)-C(2)	109.4(4)	C(2)-C(19)-H(19A)	111.3
C(22)-H(22B)	0.9900	N(2)-C(3)-C(4)	118.3(4)	C(18)-C(19)-H(19A)	111.3
C(13)-C(14)	1.378(8)	C(2)-C(3)-C(4)	132.3(4)	C(2)-C(19)-H(19B)	111.3

C(18)-C(19)-H(19B)	111.3	C(1)#1-N(1)-N(2)#1	106.3(3)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.2	C(1)#1-N(1)-Cu(1)	131.6(3)
C(10)-C(22)-C(21)	102.4(5)	N(2)#1-N(1)-Cu(1)	122.0(3)
C(10)-C(22)-H(22A)	111.3	C(3)-N(2)-N(1)#1	108.5(3)
C(21)-C(22)-H(22A)	111.3	C(3)-N(2)-Cu(1)	113.5(3)
C(10)-C(22)-H(22B)	111.3	N(1)#1-N(2)-Cu(1)	137.9(3)
C(21)-C(22)-H(22B)	111.3	C(8)-N(3)-C(4)	117.2(4)
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.2	C(8)-N(3)-Cu(1)	129.7(3)
C(12)-C(13)-C(14)	118.7(5)	C(4)-N(3)-Cu(1)	113.0(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.6	N(1)-Cu(1)-N(2)	99.85(14)
C(14)-C(13)-H(13)	120.6	N(1)-Cu(1)-N(5)	92.66(14)
C(5)-C(6)-C(7)	118.7(4)	N(2)-Cu(1)-N(5)	167.42(14)
C(5)-C(6)-H(6)	120.7	N(1)-Cu(1)-N(3)	171.91(15)
C(7)-C(6)-H(6)	120.7	N(2)-Cu(1)-N(3)	81.14(14)
N(3)-C(8)-C(7)	123.2(4)	N(5)-Cu(1)-N(3)	86.67(14)
N(3)-C(8)-H(8)	118.4	N(1)-Cu(1)-N(6)	94.77(14)
C(7)-C(8)-H(8)	118.4	N(2)-Cu(1)-N(6)	101.50(14)
N(1)#1-C(1)-C(2)	110.7(4)	N(5)-Cu(1)-N(6)	75.92(14)
N(1)#1-C(1)-C(17)	136.5(4)	N(3)-Cu(1)-N(6)	92.89(14)
C(2)-C(1)-C(17)	112.8(4)	F(1A)-B(1)-F(4)	90.0(13)
C(9)-C(20)-C(21)	101.0(5)	F(1A)-B(1)-F(4A)	112.1(10)
C(9)-C(20)-H(20A)	111.6	F(4)-B(1)-F(4A)	22.7(12)
C(21)-C(20)-H(20A)	111.6	F(1A)-B(1)-F(1)	20(2)
C(9)-C(20)-H(20B)	111.6	F(4)-B(1)-F(1)	109.4(16)
C(21)-C(20)-H(20B)	111.6	F(4A)-B(1)-F(1)	131.8(17)
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.4	F(1A)-B(1)-F(2)	115.3(17)
C(16)-C(15)-C(14)	118.9(5)	F(4)-B(1)-F(2)	113.6(15)
C(16)-C(15)-H(15)	120.5	F(4A)-B(1)-F(2)	106.2(13)
C(14)-C(15)-H(15)	120.5	F(1)-B(1)-F(2)	102.1(14)
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(5)	F(1A)-B(1)-F(3)	110.6(12)
C(13)-C(14)-H(14)	120.6	F(4)-B(1)-F(3)	118.6(18)
C(15)-C(14)-H(14)	120.6	F(4A)-B(1)-F(3)	103.8(16)
C(11)-N(5)-N(4)	106.2(4)	F(1)-B(1)-F(3)	103.3(17)
C(11)-N(5)-Cu(1)	119.2(3)	F(2)-B(1)-F(3)	108.1(4)
N(4)-N(5)-Cu(1)	132.4(3)		
C(9)-N(4)-N(5)	109.9(4)		
C(9)-N(4)-H(4)	125.0		
N(5)-N(4)-H(4)	125.0		
C(16)-N(6)-C(12)	118.2(4)		
C(16)-N(6)-Cu(1)	129.7(3)		
C(12)-N(6)-Cu(1)	111.6(3)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5at

Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ MoN ₃ O ₅	
Molmasse	411.22	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 6.7838(5) Å	α = 90°
	b = 12.8170(7) Å	β = 92.161(9)°
	c = 17.4297(13) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1514.40(18) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.804 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.899 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.56 x 0.40 x 0.12 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.83 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12756	
Unabhängige Reflexe	3198 (Rint = 0.0318)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.80694 und 0.59935	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3198 / 0 / 217	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0579	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0598	
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0441P) ²] mit P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	0.947	
Größtes Maximum und Minimum	0.276 und -0.382 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² 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. 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

Bindungslängen und Winkel

Mo(1)-O(1)	1.6706(16)	O(1)-Mo(1)-N(1)	93.40(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(3)
Mo(1)-O(3)	1.9092(16)	O(3)-Mo(1)-N(1)	131.57(7)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)
Mo(1)-O(4)	1.9186(15)	O(4)-Mo(1)-N(1)	128.09(6)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(2)
Mo(1)-O(2)	1.9308(15)	O(2)-Mo(1)-N(1)	88.44(7)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(3)
Mo(1)-O(5)	1.9410(15)	O(5)-Mo(1)-N(1)	84.59(6)	C(14)-C(15)-C(10)	120.4(2)
Mo(1)-N(1)	2.2067(16)	O(1)-Mo(1)-N(2)	164.26(7)		
Mo(1)-N(2)	2.3929(16)	O(3)-Mo(1)-N(2)	85.04(6)		
O(2)-O(3)	1.468(2)	O(4)-Mo(1)-N(2)	86.23(6)		
O(4)-O(5)	1.460(2)	O(2)-Mo(1)-N(2)	78.55(6)		
N(1)-C(1)	1.345(2)	O(5)-Mo(1)-N(2)	77.51(6)		
N(1)-C(5)	1.356(3)	N(1)-Mo(1)-N(2)	70.86(5)		
N(2)-C(6)	1.332(2)	O(3)-O(2)-Mo(1)	66.75(9)		
N(2)-N(3)	1.335(2)	O(2)-O(3)-Mo(1)	68.31(9)		
N(3)-C(8)	1.337(3)	O(5)-O(4)-Mo(1)	68.60(8)		
N(3)-C(9)	1.462(2)	O(4)-O(5)-Mo(1)	66.97(9)		
C(1)-C(2)	1.372(3)	C(1)-N(1)-C(5)	118.48(17)		
C(2)-C(3)	1.366(3)	C(1)-N(1)-Mo(1)	120.67(14)		
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(5)-N(1)-Mo(1)	120.79(12)		
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(6)-N(2)-N(3)	105.95(15)		
C(5)-C(6)	1.451(3)	C(6)-N(2)-Mo(1)	114.36(12)		
C(6)-C(7)	1.390(3)	N(3)-N(2)-Mo(1)	139.66(12)		
C(7)-C(8)	1.366(3)	N(2)-N(3)-C(8)	111.01(16)		
C(9)-C(10)	1.503(3)	N(2)-N(3)-C(9)	121.44(17)		
C(10)-C(11)	1.381(3)	C(8)-N(3)-C(9)	127.55(18)		
C(10)-C(15)	1.391(3)	N(1)-C(1)-C(2)	122.0(2)		
C(11)-C(12)	1.389(4)	C(3)-C(2)-C(1)	119.53(19)		
C(12)-C(13)	1.354(5)	C(2)-C(3)-C(4)	119.1(2)		
C(13)-C(14)	1.386(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.3(2)		
C(14)-C(15)	1.374(3)	N(1)-C(5)-C(4)	121.50(18)		
		N(1)-C(5)-C(6)	116.24(16)		
O(1)-Mo(1)-O(3)	106.25(8)	C(4)-C(5)-C(6)	122.24(18)		
O(1)-Mo(1)-O(4)	104.41(8)	N(2)-C(6)-C(7)	110.49(17)		
O(3)-Mo(1)-O(4)	89.72(7)	N(2)-C(6)-C(5)	117.68(16)		
O(1)-Mo(1)-O(2)	101.48(8)	C(7)-C(6)-C(5)	131.82(17)		
O(3)-Mo(1)-O(2)	44.94(7)	C(8)-C(7)-C(6)	104.61(19)		
O(4)-Mo(1)-O(2)	132.75(7)	N(3)-C(8)-C(7)	107.94(19)		
O(1)-Mo(1)-O(5)	101.79(8)	N(3)-C(9)-C(10)	113.00(17)		
O(3)-Mo(1)-O(5)	131.19(7)	C(11)-C(10)-C(15)	119.3(2)		
O(4)-Mo(1)-O(5)	44.44(6)	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)		
O(2)-Mo(1)-O(5)	156.04(7)	C(15)-C(10)-C(9)	121.01(19)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5av

Summenformel	C ₁₁ H ₁₁ MoN ₃ O ₇	
Molmasse	393.17	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 11.3416(7) Å	α = 90°
	b = 9.2538(7) Å	β = 92.008(7)°
	c = 13.3328(8) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1398.46(16) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.867 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.978 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.64 x 0.48 x 0.09 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.68 bis 26.72°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12798	
Unabhängige Reflexe	2843 (Rint = 0.0241)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.708066 und 0.591422	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2843 / 0 / 200	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0614	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0625	
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.048P) ²] mit P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	1.020	
Größtes Maximum und Minimum	0.305 und -0.555 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² 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 (CH₃-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

Ma(1)-O(1)	1.6706(15)	O(2)-Ma(1)-N(1)	88.30(7)
Ma(1)-O(3)	1.9053(16)	O(1)-Ma(1)-N(2)	163.74(8)
Ma(1)-O(4)	1.9080(18)	O(3)-Ma(1)-N(2)	84.63(6)
Ma(1)-O(5)	1.9321(15)	O(4)-Ma(1)-N(2)	87.84(7)
Ma(1)-O(2)	1.9438(15)	O(5)-Ma(1)-N(2)	80.89(6)
Ma(1)-N(1)	2.2022(17)	O(2)-Ma(1)-N(2)	76.74(6)
Ma(1)-N(2)	2.3679(14)	N(1)-Ma(1)-N(2)	70.87(5)
O(2)-O(3)	1.471(3)	O(3)-O(2)-Ma(1)	66.16(8)
O(4)-O(5)	1.457(3)	O(2)-O(3)-Ma(1)	68.93(8)
O(6)-C(10)	1.191(2)	O(5)-O(4)-Ma(1)	68.58(10)
O(7)-C(10)	1.316(3)	O(4)-O(5)-Ma(1)	66.83(9)
O(7)-C(11)	1.448(3)	C(10)-O(7)-C(11)	115.60(19)
N(1)-C(1)	1.344(2)	C(1)-N(1)-C(5)	118.20(19)
N(1)-C(5)	1.355(2)	C(1)-N(1)-Ma(1)	121.38(14)
N(2)-C(6)	1.325(3)	C(5)-N(1)-Ma(1)	120.42(12)
N(2)-N(3)	1.341(2)	C(6)-N(2)-N(3)	105.85(15)
N(3)-C(8)	1.350(3)	C(6)-N(2)-Ma(1)	113.91(11)
N(3)-C(9)	1.445(3)	N(3)-N(2)-Ma(1)	135.38(12)
C(1)-C(2)	1.366(3)	N(2)-N(3)-C(8)	110.64(17)
C(2)-C(3)	1.370(4)	N(2)-N(3)-C(9)	120.31(17)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(8)-N(3)-C(9)	128.03(16)
C(4)-C(5)	1.372(3)	N(1)-C(1)-C(2)	122.4(2)
C(5)-C(6)	1.462(3)	C(1)-C(2)-C(3)	119.4(2)
C(6)-C(7)	1.393(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119.1(2)
C(7)-C(8)	1.362(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.2(2)
C(9)-C(10)	1.508(3)	N(1)-C(5)-C(4)	121.75(18)
		N(1)-C(5)-C(6)	115.28(18)
O(1)-Ma(1)-O(3)	104.32(8)	C(4)-C(5)-C(6)	122.97(18)
O(1)-Ma(1)-O(4)	105.37(9)	N(2)-C(6)-C(7)	111.09(17)
O(3)-Ma(1)-O(4)	90.50(9)	N(2)-C(6)-C(5)	116.98(16)
O(1)-Ma(1)-O(5)	101.70(8)	C(7)-C(6)-C(5)	131.90(19)
O(3)-Ma(1)-O(5)	132.88(8)	C(8)-C(7)-C(6)	104.54(18)
O(4)-Ma(1)-O(5)	44.59(8)	N(3)-C(8)-C(7)	107.86(17)
O(1)-Ma(1)-O(2)	99.83(7)	N(3)-C(9)-C(10)	110.78(15)
O(3)-Ma(1)-O(2)	44.92(8)	O(6)-C(10)-O(7)	25.5(2)
O(4)-Ma(1)-O(2)	133.33(9)	O(6)-C(10)-C(9)	24.0(2)
O(5)-Ma(1)-O(2)	157.63(7)	O(7)-C(10)-C(9)	10.50(16)
O(1)-Ma(1)-N(1)	93.28(8)		
O(3)-Ma(1)-N(1)	131.70(7)		
O(4)-Ma(1)-N(1)	127.89(8)		
O(5)-Ma(1)-N(1)	84.47(7)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5az

Summenformel	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₅ Mo	
Molmasse	361.17	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 12.9589(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.9545(15)$ Å	$\beta = 104.084(13)^\circ$
	$c = 8.2872(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1245.2(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.926 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.078 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.45 x 0.20 x 0.15 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.35 bis 32.37°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22355	
Unabhängige Reflexe	4141 (Rint = 0.0265)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.8551 und 0.6427	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4141 / 0 / 181	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0568	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0588	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0290P)^2+0.8371P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.075	
Größtes Maximum und Minimum	0.577 und -0.820 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² 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 F² 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 (CH₃-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

Bindungslängen und Winkel für 5az

C(1)-N(1)	1.3452(18)	C(1)-N(1)-Mo(1)	121.00(10)
C(1)-C(2)	1.379(2)	C(5)-N(1)-Mo(1)	120.57(10)
C(2)-C(3)	1.384(2)	C(6)-N(2)-N(3)	105.93(13)
C(3)-C(4)	1.379(2)	C(6)-N(2)-Mo(1)	113.75(9)
C(4)-C(5)	1.382(2)	N(3)-N(2)-Mo(1)	137.80(11)
C(5)-N(1)	1.3545(19)	N(2)-N(3)-C(8)	110.61(14)
C(5)-C(6)	1.451(2)	N(2)-N(3)-C(9)	121.02(14)
C(6)-N(2)	1.335(2)	C(8)-N(3)-C(9)	128.00(13)
C(6)-C(7)	1.397(2)	O(3)-O(2)-Mo(1)	69.22(6)
C(7)-C(8)	1.369(2)	O(2)-O(3)-Mo(1)	66.22(6)
C(8)-N(3)	1.348(2)	O(5)-O(4)-Mo(1)	68.40(7)
C(9)-N(3)	1.461(2)	O(4)-O(5)-Mo(1)	66.81(7)
C(9)-C(10)	1.499(2)	O(1)-Mo(1)-O(4)	104.83(6)
C(10)-C(11)	1.312(3)	O(1)-Mo(1)-O(2)	104.04(6)
N(1)-Mo(1)	2.2086(14)	O(4)-Mo(1)-O(2)	89.49(5)
N(2)-N(3)	1.3383(16)	O(1)-Mo(1)-O(5)	101.90(6)
N(2)-Mo(1)	2.3748(13)	O(4)-Mo(1)-O(5)	44.79(5)
O(1)-Mo(1)	1.6718(11)	O(2)-Mo(1)-O(5)	132.01(5)
O(2)-O(3)	1.4685(18)	O(1)-Mo(1)-O(3)	100.61(6)
O(2)-Mo(1)	1.9155(12)	O(4)-Mo(1)-O(3)	131.89(5)
O(3)-Mo(1)	1.9570(12)	O(2)-Mo(1)-O(3)	44.55(5)
O(4)-O(5)	1.4657(17)	O(5)-Mo(1)-O(3)	156.99(5)
O(4)-Mo(1)	1.9123(12)	O(1)-Mo(1)-N(1)	92.37(5)
O(5)-Mo(1)	1.9343(12)	O(4)-Mo(1)-N(1)	131.52(5)
		O(2)-Mo(1)-N(1)	130.19(5)
N(1)-C(1)-C(2)	122.22(14)	O(5)-Mo(1)-N(1)	87.74(5)
C(1)-C(2)-C(3)	119.28(14)	O(3)-Mo(1)-N(1)	86.62(5)
C(4)-C(3)-C(2)	118.86(16)	O(1)-Mo(1)-N(2)	162.89(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.36(15)	O(4)-Mo(1)-N(2)	88.81(5)
N(1)-C(5)-C(4)	121.88(13)	O(2)-Mo(1)-N(2)	86.05(5)
N(1)-C(5)-C(6)	115.35(14)	O(5)-Mo(1)-N(2)	80.35(5)
C(4)-C(5)-C(6)	122.76(14)	O(3)-Mo(1)-N(2)	76.73(5)
N(2)-C(6)-C(7)	111.04(14)	N(1)-Mo(1)-N(2)	70.68(5)
N(2)-C(6)-C(5)	117.67(13)		
C(7)-C(6)-C(5)	131.29(16)		
C(8)-C(7)-C(6)	103.99(15)		
N(3)-C(8)-C(7)	108.42(13)		
N(3)-C(9)-C(10)	111.01(14)		
C(11)-C(10)-C(9)	123.42(17)		
C(1)-N(1)-C(5)	118.38(14)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8n

Empirical formula	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₃
Formula weight	175.19
Crystal colour and habit	colorless prism
Crystal size (mm)	0.45 x 0.32 x 0.25
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	$a = 7.80870(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.6925(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 20.1147(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1679.47(4)
Z	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.386
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.943
F(000)	752
θ -range for data collection (°)	4.68/62.58
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 19$
Reflections collected	5523
Independent reflections	2547 ($R_{int} = 0.0200$)
Completeness to $\theta = 62.58^\circ$	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.74516
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2547/12/254
Goodness-of-fit on F ²	1.110
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0245, wR_2 = 0.0661$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0256, wR_2 = 0.0665$
Absolute structure parameter	0.15(15)
Extinction coefficient	0.0099(8)
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.169/-0.126

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

Notes on the refinement of 07268o.

The hydrogen atoms, which are bound to the nitrogen and oxygen atoms, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its *U*-value to 1.2 times the *U*(eq) value of the corresponding nitrogen or oxygen atom. All the other hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

Bindungslängen und Bindungswinkel für 8n

C(1)-N(1)	1.4594(18)	N(12)-H(12C)	0.854(14)	C(6)-N(1)-C(1)	124.38(12)
C(1)-C(2)	1.531(2)	N(12)-H(12D)	0.915(14)	C(6)-N(1)-C(4)	123.12(12)
C(1)-C(5)	1.538(2)	N(13)-H(13C)	0.875(14)	C(1)-N(1)-C(4)	111.80(11)
C(1)-H(1)	1.0000	N(13)-H(13D)	0.864(15)	C(6)-N(2)-H(2C)	122.3(12)
C(2)-C(3)	1.532(2)	O(3)-H(3E)	0.875(15)	C(6)-N(2)-H(2D)	114.1(12)
C(2)-H(2A)	0.9900	O(3)-H(3F)	0.871(15)	H(2C)-N(2)-H(2D)	121.8(17)
C(2)-H(2B)	0.9900	O(13)-H(13E)	0.848(15)	C(6)-N(3)-H(3C)	119.2(12)
C(3)-C(4)	1.532(2)	O(13)-H(13F)	0.890(15)	C(6)-N(3)-H(3D)	114.9(12)
C(3)-H(3A)	0.9900			H(3C)-N(3)-H(3D)	122.2(17)
C(3)-H(3B)	0.9900	N(1)-C(1)-C(2)	101.56(11)	N(11)-C(11)-C(15)	
C(4)-N(1)	1.4753(19)	N(1)-C(1)-C(5)	111.96(11)		113.42(11)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(2)-C(1)-C(5)	111.49(12)	N(11)-C(11)-C(12)	
C(4)-H(4B)	0.9900	N(1)-C(1)-H(1)	110.5		101.58(12)
C(5)-O(1)	1.2419(18)	C(2)-C(1)-H(1)	110.5	C(15)-C(11)-C(12)	
C(5)-O(2)	1.2604(18)	C(5)-C(1)-H(1)	110.5		110.44(13)
C(6)-N(2)	1.3268(19)	C(1)-C(2)-C(3)	102.61(12)	N(11)-C(11)-H(11)	110.4
C(6)-N(1)	1.3306(19)	C(1)-C(2)-H(2A)	111.2	C(15)-C(11)-H(11)	110.4
C(6)-N(3)	1.334(2)	C(3)-C(2)-H(2A)	111.2	C(12)-C(11)-H(11)	110.4
N(2)-H(2C)	0.894(15)			C(13)-C(12)-C(11)	
N(2)-H(2D)	0.853(14)	C(1)-C(2)-H(2B)	111.2		103.58(13)
N(3)-H(3C)	0.864(15)	C(3)-C(2)-H(2B)	111.2	C(13)-C(12)-H(12A)	111.0
N(3)-H(3D)	0.859(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.2	C(11)-C(12)-H(12A)	111.0
C(11)-N(11)	1.4772(19)	C(4)-C(3)-C(2)	104.70(13)	C(13)-C(12)-H(12B)	111.0
C(11)-C(15)	1.540(2)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.8	C(11)-C(12)-H(12B)	111.0
C(11)-C(12)	1.542(2)	C(2)-C(3)-H(3A)	110.8	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.0
C(11)-H(11)	1.0000	C(4)-C(3)-H(3B)	110.8	C(14)-C(13)-C(12)	
C(12)-C(13)	1.524(2)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.8		103.65(12)
C(12)-H(12)	0.9900	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.9	C(14)-C(13)-H(13A)	111.0
C(12)-H(12B)	0.9900	N(1)-C(4)-C(3)	103.72(12)	C(12)-C(13)-H(13A)	111.0
C(13)-C(14)	1.522(2)	N(1)-C(4)-H(4A)	111.0	C(14)-C(13)-H(13B)	111.0
C(13)-H(13A)	0.9900	C(3)-C(4)-H(4A)	111.0	C(12)-C(13)-H(13B)	111.0
C(13)-H(13B)	0.9900	N(1)-C(4)-H(4B)	111.0	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.0
C(14)-N(11)	1.4663(19)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.0	N(11)-C(14)-C(13)	
C(14)-H(14A)	0.9900	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0		104.05(12)
C(14)-H(14B)	0.9900	O(1)-C(5)-O(2)	125.42(14)	N(11)-C(14)-H(14A)	110.9
C(15)-O(12)	1.2531(18)	O(1)-C(5)-C(1)	116.45(13)	C(13)-C(14)-H(14A)	110.9
C(15)-O(11)	1.2589(17)	O(2)-C(5)-C(1)	118.13(12)	N(11)-C(14)-H(14B)	110.9
C(16)-N(11)	1.327(2)	N(2)-C(6)-N(1)	121.10(13)	C(13)-C(14)-H(14B)	110.9
C(16)-N(12)	1.329(2)	N(2)-C(6)-N(3)	119.25(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.0
C(16)-N(13)	1.333(2)	N(1)-C(6)-N(3)	119.54(13)		

O(12)-C(15)-O(11)	125.36(14)
O(12)-C(15)-C(11)	118.84(12)
O(11)-C(15)-C(11)	115.78(12)
N(11)-C(16)-N(12)	122.22(13)
N(11)-C(16)-N(13)	119.73(14)
N(12)-C(16)-N(13)	118.02(14)
C(16)-N(11)-C(14)	123.49(12)
C(16)-N(11)-C(11)	123.77(12)
C(14)-N(11)-C(11)	112.55(12)
C(16)-N(12)-H(12C)	123.7(13)
C(16)-N(12)-H(12D)	117.1(11)
H(12C)-N(12)-H(12D)	115.6(17)
C(16)-N(13)-H(13C)	118.9(12)
C(16)-N(13)-H(13D)	119.6(13)
H(13C)-N(13)-H(13D)	120.8(17)
H(3E)-O(3)-H(3F)	102.6(17)
H(13E)-O(13)-H(13F)	106.5(18)

Kristalldaten und Struktruverfeinerung für 9an

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂
Formula weight	270.29
Crystal colour and habit	colorless plate
Crystal size (mm)	0.19 x 0.17 x 0.04
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	$a = 5.58540(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3064(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 18.7557(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1289.19(4)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.393
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.797
F(000)	568
θ -range for data collection (°)	7.20/62.54
Index ranges	$-5 \leq h \leq 6, -14 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 21$
Reflections collected	4081
Independent reflections	1897 ($R_{int} = 0.0203$)
Completeness to $\theta = 62.54^\circ$	96.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.89552
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1897/1/185
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0247, wR_2 = 0.0628$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0265, wR_2 = 0.0634$
Absolute structure parameter	0.0(2)
Extinction coefficient	0.0051(5)
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.125/-0.124

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

Notes on the refinement of 0844o.

The hydrogen atom H2O, which is bound to the oxygen atom O2, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its *U*-value to 1.2 times the *U*(eq) value of O2. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

Bindungslängen und Winkel für 9an

C(1)-N(1)	1.3460(18)	C(1)-C(2)-C(3)	118.66(16)	C(11)-C(12)-C(13)	
C(1)-C(2)	1.382(2)	C(1)-C(2)-H(2)	120.7	104.50(11)	
C(1)-C(6)	1.492(2)	C(3)-C(2)-H(2)	120.7	C(11)-C(12)-H(12A)	110.9
C(2)-C(3)	1.382(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.99(17)	C(13)-C(12)-H(12A)	110.9
C(2)-H(2)	0.9500	C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(11)-C(12)-H(12B)	110.9
C(3)-C(4)	1.374(2)	C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(13)-C(12)-H(12B)	110.9
C(3)-H(3)	0.9500	C(3)-C(4)-C(5)	118.75(14)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.9
C(4)-C(5)	1.384(3)	C(3)-C(4)-H(4)	120.6	N(4)-C(13)-C(12)	103.43(11)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(4)-H(4)	120.6	N(4)-C(13)-H(13A)	111.1
C(5)-N(1)	1.341(2)	N(1)-C(5)-C(4)	123.51(15)	C(12)-C(13)-H(13A)	111.1
C(5)-H(5)	0.9500			N(4)-C(13)-H(13B)	111.1
C(6)-N(2)	1.3356(18)	N(1)-C(5)-H(5)	118.2	C(12)-C(13)-H(13B)	111.1
C(6)-C(9)	1.387(2)	C(4)-C(5)-H(5)	118.2	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.0
C(7)-N(4)	1.3466(18)	N(2)-C(6)-C(9)	122.42(13)	O(1)-C(14)-O(2)	124.04(13)
C(7)-N(2)	1.3482(17)	N(2)-C(6)-C(1)	115.87(13)	O(1)-C(14)-C(10)	124.16(13)
C(7)-N(3)	1.3554(18)	C(9)-C(6)-C(1)	121.66(13)	O(2)-C(14)-C(10)	111.75(12)
C(8)-N(3)	1.3343(19)	N(4)-C(7)-N(2)	116.52(12)	C(5)-N(1)-C(1)	116.72(15)
C(8)-C(9)	1.386(2)	N(4)-C(7)-N(3)	118.20(12)	C(6)-N(2)-C(7)	116.90(12)
C(8)-H(8)	0.9500	N(2)-C(7)-N(3)	125.27(13)	C(8)-N(3)-C(7)	115.60(12)
C(9)-H(9)	0.9500	N(3)-C(8)-C(9)	123.66(14)	C(7)-N(4)-C(10)	120.92(11)
C(10)-N(4)	1.4601(18)	N(3)-C(8)-H(8)	118.2	C(7)-N(4)-C(13)	124.74(11)
C(10)-C(14)	1.5211(19)	C(9)-C(8)-H(8)	118.2	C(10)-N(4)-C(13)	113.05(11)
C(10)-C(11)	1.5355(19)	C(8)-C(9)-C(6)	116.00(14)	C(14)-O(2)-H(2O)	107.3(11)
C(10)-H(10)	1.0000	C(8)-C(9)-H(9)	122.0		
C(11)-C(12)	1.524(2)	C(6)-C(9)-H(9)	122.0		
C(11)-H(11A)	0.9900	N(4)-C(10)-C(14)	110.58(12)		
C(11)-H(11B)	0.9900	N(4)-C(10)-C(11)	102.40(10)		
C(12)-C(13)	1.526(2)	C(14)-C(10)-C(11)			
C(12)-H(12A)	0.9900	111.23(11)			
C(12)-H(12B)	0.9900	N(4)-C(10)-H(10)	110.8		
C(13)-N(4)	1.4704(17)	C(14)-C(10)-H(10)	110.8		
C(13)-H(13A)	0.9900	C(11)-C(10)-H(10)	110.8		
C(13)-H(13B)	0.9900	C(12)-C(11)-C(10)			
C(14)-O(1)	1.2086(17)	103.50(12)			
C(14)-O(2)	1.3233(17)	C(12)-C(11)-H(11A)	111.1		
O(2)-H(2O)	0.886(14)	C(10)-C(11)-H(11A)	111.1		
		C(12)-C(11)-H(11B)	111.1		
N(1)-C(1)-C(2)	123.37(14)	C(10)-C(11)-H(11B)	111.1		
N(1)-C(1)-C(6)	115.89(13)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.0		
C(2)-C(1)-C(6)	120.70(13)				

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12dl

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₂ N ₆	
Formula weight	356.52	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.22 x 0.20 x 0.12	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.9639(7) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 10.3817(7) Å	<i>β</i> = 108.024(7)°
	<i>c</i> = 10.3481(6) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume (Å ³)	1017.90(12)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m ³)	1.163	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.561	
<i>θ</i> -range (°)	5.39/62.40	
Reflections collected	2622	
Independent reflections	1215 (<i>R</i> _{int} = 0.0416)	
Completeness to <i>θ</i> = 62.40°	78.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Data/restraints/parameters	1275/0/124	
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0684, <i>wR</i> ₂ = 0.1981	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0836, <i>wR</i> ₂ = 0.2177	
<i>Goof</i>	1.113	
Extinction coefficient	0.008(4)	
Δρ _{max} /min (e·Å ⁻³)	0.465/-0.235	

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:

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

Bindungslängen und Bindungswinkel für 12dl

C(1)-N(1)	1.344(4)	N(2)-C(4)-C(3)	122.0(3)		
C(1)-N(2)	1.344(4)	N(2)-C(4)-C(4)#1	116.4(3)	C(1)-N(2)-C(4)	115.7(3)
C(1)-N(3)	1.359(4)	C(3)-C(4)-C(4)#1	121.6(4)	C(1)-N(3)-C(5)	120.9(3)
C(2)-N(1)	1.332(4)	N(3)-C(5)-H(5A)	109.5	C(1)-N(3)-C(6)	121.6(3)
C(2)-C(3)	1.391(5)	N(3)-C(5)-H(5B)	109.5	C(5)-N(3)-C(6)	117.4(3)
C(2)-C(7)	1.519(4)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5		
C(3)-C(4)	1.384(4)	N(3)-C(5)-H(5C)	109.5		
C(3)-H(3)	0.9500	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5		
C(4)-N(2)	1.347(4)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5		
C(4)-C(4)#1	1.490(7)	N(3)-C(6)-H(6A)	109.5		
C(5)-N(3)	1.444(4)	N(3)-C(6)-H(6B)	109.5		
C(5)-H(5A)	0.9800	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5		
C(5)-H(5B)	0.9800	N(3)-C(6)-H(6C)	109.5		
C(5)-H(5C)	0.9800	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5		
C(6)-N(3)	1.449(4)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5		
C(6)-H(6A)	0.9800	C(10)-C(7)-C(9)	110.6(4)		
C(6)-H(6B)	0.9800	C(10)-C(7)-C(2)	109.4(3)		
C(6)-H(6C)	0.9800	C(9)-C(7)-C(2)	108.3(3)		
C(7)-C(10)	1.509(6)	C(10)-C(7)-C(8)	107.7(3)		
C(7)-C(9)	1.516(5)	C(9)-C(7)-C(8)	108.4(3)		
C(7)-C(8)	1.530(5)	C(2)-C(7)-C(8)	112.5(3)		
C(8)-H(8A)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8A)	109.5		
C(8)-H(8B)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8B)	109.5		
C(8)-H(8C)	0.9800	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5		
C(9)-H(9A)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8C)	109.5		
C(9)-H(9B)	0.9800	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5		
C(9)-H(9C)	0.9800	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5		
C(10)-H(10A)	0.9800	C(7)-C(9)-H(9A)	109.5		
C(10)-H(10B)	0.9800	C(7)-C(9)-H(9B)	109.5		
C(10)-H(10C)	0.9800	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5		
		C(7)-C(9)-H(9C)	109.5		
N(1)-C(1)-N(2)	126.1(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5		
N(1)-C(1)-N(3)	117.0(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5		
N(2)-C(1)-N(3)	116.9(3)	C(7)-C(10)-H(10A)	109.5		
N(1)-C(2)-C(3)	120.8(3)	C(7)-C(10)-H(10B)	109.5		
N(1)-C(2)-C(7)	115.7(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5		
C(3)-C(2)-C(7)	123.4(3)	C(7)-C(10)-H(10C)	109.5		
C(4)-C(3)-C(2)	117.9(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5		
C(4)-C(3)-H(3)	121.0	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		
C(2)-C(3)-H(3)	121.0	C(2)-N(1)-C(1)	117.4(3)		

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12an

Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₄	
Formula weight	384.40	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.15 x 0.11 x 0.10	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4 ₃ 2 ₁ 2	
Unit cell dimensions	$a = 9.07840(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.07840(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 43.9546(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3622.62(12)	
Z	8	
Calculated density (Mg/m ³)	1.410	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.858	
F(000)	1616	
θ -range for data collection (°)	4.02/62.68	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 9, -38 \leq l \leq 50$	
Reflections collected	8456	
Independent reflections	2861 ($R_{int} = 0.0320$)	
Completeness to $\theta = 62.68^\circ$	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.91187	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	2861/0/256	
Goodness-of-fit on F ²	1.103	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0584, wR_2 = 0.1600$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0712, wR_2 = 0.1694$	
Absolute structure parameter	0.4(5)	
Extinction coefficient	0.0008(3)	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.812/-0.283	

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

Notes on the refinement of 0899o.

All hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model). In this structure the absolute configuration could not be reliably determined, probably due to the lack of heavier atoms than Si, even with the CuK α radiation.

Bindungslängen und Bindungswinkel für 12an

C(1)-N(3)	1.348(5)	C(15)-H(15B)	0.9900	C(6)-C(7)-H(7B)	110.5
C(1)-N(1)	1.352(5)	C(16)-C(17)	1.534(6)	C(8)-C(7)-H(7B)	110.5
C(1)-N(2)	1.358(6)	C(16)-H(16A)	0.9900	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.7
C(2)-N(1)	1.330(5)	C(16)-H(16B)	0.9900	N(3)-C(8)-C(7)	102.1(4)
C(2)-C(3)	1.391(5)	C(17)-N(6)	1.469(5)	N(3)-C(8)-H(8A)	111.3
C(2)-C(11)	1.499(6)	C(17)-H(17A)	0.9900	C(7)-C(8)-H(8A)	111.3
C(3)-C(4)	1.402(6)	C(17)-H(17B)	0.9900	N(3)-C(8)-H(8B)	111.3
C(3)-H(3)	0.9500	C(18)-O(3)	1.214(5)	C(7)-C(8)-H(8B)	111.3
C(4)-N(2)	1.322(6)	C(18)-O(4)	1.315(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.2
C(4)-H(4)	0.9500	O(2)-H(2O)	0.8400	O(1)-C(9)-O(2)	127.2(5)
C(5)-N(3)	1.425(6)	O(4)-H(4O)	0.8400	O(1)-C(9)-C(5)	122.5(5)
C(5)-C(6)	1.540(6)			O(2)-C(9)-C(5)	110.3(4)
C(5)-C(9)	1.591(7)	N(3)-C(1)-N(1)	115.9(4)	N(5)-C(10)-N(6)	118.8(3)
C(5)-H(5)	1.0000	N(3)-C(1)-N(2)	117.5(4)	N(5)-C(10)-N(4)	125.5(3)
C(6)-C(7)	1.494(8)	N(1)-C(1)-N(2)	126.6(4)	N(6)-C(10)-N(4)	115.7(3)
C(6)-H(6A)	0.9900	N(1)-C(2)-C(3)	122.9(4)	N(4)-C(11)-C(12)	122.5(4)
C(6)-H(6B)	0.9900	N(1)-C(2)-C(11)	115.5(4)	N(4)-C(11)-C(2)	115.9(3)
C(7)-C(8)	1.519(7)	C(3)-C(2)-C(11)	121.6(3)	C(12)-C(11)-C(2)	121.6(3)
C(7)-H(7A)	0.9900			C(13)-C(12)-C(11)	116.8(4)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(2)-C(3)-C(4)	115.3(4)	C(13)-C(12)-H(12)	121.6
C(8)-N(3)	1.473(6)	C(2)-C(3)-H(3)	122.4	C(11)-C(12)-H(12)	121.6
C(8)-H(8A)	0.9900	C(4)-C(3)-H(3)	122.4	N(5)-C(13)-C(12)	123.0(4)
C(8)-H(8B)	0.9900	N(2)-C(4)-C(3)	124.6(4)	N(5)-C(13)-H(13)	118.5
C(9)-O(1)	1.202(6)	N(2)-C(4)-H(4)	117.7	C(12)-C(13)-H(13)	118.5
C(9)-O(2)	1.264(6)	C(3)-C(4)-H(4)	117.7	N(6)-C(14)-C(15)	102.6(3)
C(10)-N(5)	1.342(5)	N(3)-C(5)-C(6)	104.2(4)	N(6)-C(14)-C(18)	112.6(3)
C(10)-N(6)	1.344(5)	N(3)-C(5)-C(9)	108.4(4)	C(15)-C(14)-C(18)	113.4(3)
C(10)-N(4)	1.360(5)	C(6)-C(5)-C(9)	109.1(4)	N(6)-C(14)-H(14)	109.3
C(11)-N(4)	1.337(5)	N(3)-C(5)-H(5)	111.6	C(15)-C(14)-H(14)	109.3
C(11)-C(12)	1.387(5)	C(6)-C(5)-H(5)	111.6	C(18)-C(14)-H(14)	109.3
C(12)-C(13)	1.369(6)	C(9)-C(5)-H(5)	111.6	C(16)-C(15)-C(14)	105.8(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(7)-C(6)-C(5)	103.3(4)	C(16)-C(15)-H(15A)	110.6
C(13)-N(5)	1.353(5)	C(7)-C(6)-H(6A)	111.1	C(14)-C(15)-H(15A)	110.6
C(13)-H(13)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6A)	111.1	C(16)-C(15)-H(15B)	110.6
C(14)-N(6)	1.458(5)	C(7)-C(6)-H(6B)	111.1	C(14)-C(15)-H(15B)	110.6
C(14)-C(15)	1.509(5)	C(5)-C(6)-H(6B)	111.1	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.7
C(14)-C(18)	1.518(5)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.1	C(15)-C(16)-C(17)	105.1(3)
C(14)-H(14)	1.0000	C(6)-C(7)-C(8)	106.2(4)	C(15)-C(16)-H(16A)	110.7
C(15)-C(16)	1.471(6)	C(6)-C(7)-H(7A)	110.5	C(17)-C(16)-H(16A)	110.7
C(15)-H(15A)	0.9900	C(8)-C(7)-H(7A)	110.5	C(15)-C(16)-H(16B)	110.7

C(17)-C(16)-H(16B)	110.7
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.8
N(6)-C(17)-C(16)	102.8(3)
N(6)-C(17)-H(17A)	111.2
C(16)-C(17)-H(17A)	111.2
N(6)-C(17)-H(17B)	111.2
C(16)-C(17)-H(17B)	111.2
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.1
O(3)-C(18)-O(4)	123.1(3)
O(3)-C(18)-C(14)	122.4(3)
O(4)-C(18)-C(14)	114.4(3)
C(2)-N(1)-C(1)	116.2(4)
C(4)-N(2)-C(1)	114.5(4)
C(1)-N(3)-C(5)	121.5(4)
C(1)-N(3)-C(8)	123.7(4)
C(5)-N(3)-C(8)	113.6(4)
C(11)-N(4)-C(10)	116.3(3)
C(10)-N(5)-C(13)	115.8(3)
C(10)-N(6)-C(14)	121.0(3)
C(10)-N(6)-C(17)	124.6(3)
C(14)-N(6)-C(17)	112.6(3)
C(9)-O(2)-H(2O)	109.5
C(18)-O(4)-H(4O)	109.5

7.4 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, den

Anett Schubert

7.5 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel danke ich für die Bereitstellung der Themen meiner Dissertation, für die bei der wissenschaftlichen Arbeit gewährte Freiheit und den wertvollen Tipps. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, Familie und die Arbeit an der Dissertation sehr gut miteinander zu vereinbaren.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer und seinem Arbeitskreis von der Uni Augsburg möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und ihrem Anteil am Gelingen der elektronischen und theoretischen Ladungsdichtestudie besonders danken.

Sehr dankbar bin ich den Geldgebern, die die Dissertation finanziell ermöglicht haben. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms SPP 1178: "Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen" gefördert haben. Dem Land Rheinland-Pfalz danke ich, dass mir durch das Wiedereinstiegsstipendium für Wissenschaftlerinnen in der Forschung des Landes Rheinland-Pfalz der Wiedereinstieg in die Promotion nach der Geburt und Betreuungszeit von Felix möglich wurde.

Herrn Dr. Gotthelf Wolmershäuser und Herrn Dr. Yu Sun danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Frau Christiane Müller danke ich für die Messung vieler, vieler, vieler NMR-Spektren verschiedenster Art.

Saskia Oswald danke ich, dass sie während meiner Schwangerschaft das praktische Arbeiten im Labor übernommen hat und mir dadurch eine wertvolle Hilfe war. Liebe Saskia ich danke Dir!

Frau Birgit Dusch und Frau Elke Biehl, die die Elementaranalysen durchgeführt haben, gilt mein weiterer Dank.

Den Praktikanten Paul Lange, Isabell Munstein und Gaoping Wang danke ich für ihre Unterstützung im Labor

Frau Anita Lagutschenkov möchte ich herzlich danken, dass sie Zeit, Nerven und Energie in ein Projekt gesteckt hat, dass leider am Gerät gescheitert ist.

Dr. Andreas Reis danke ich für die gemeinsame Laborzeit, wo wir gefachsimpelt, Späße gemacht und uns in wissenschaftlichen Dürrezeiten gegenseitig ermutigt haben. Danke Andreas!

Ezgi Keceli danke ich auch für die schöne gemeinsame Zeit im Labor und für ihre ansteckende fröhliche Art! Vielen Dank liebe Ezgi auch dafür, dass du mir nach meinem Verlassen des Labors noch mit NMR-Röhrchen und anderen Kleinigkeiten ausgeholfen hast.

Dr. Dirk Zabel, Dr. Claudia May und Susann Bergner danke ich, dass sie mir den Einstieg in Kaiserslautern als gutbekannte Mit-Sachsen erleichtert haben, für das schöne, kollegiale Miteinander und die wissenschaftlichen Tipps während unserer gemeinsamen Zeit im Arbeitskreis. Habt vielen Dank ihr Drei!

Allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises Thiel danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die wissenschaftlichen Diskussionen und auch manchem Spaß!

Ebenso möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Krüger und Sitzmann für das angenehme Miteinander im 6. Stock danken.

Mein herzlichster Dank gilt natürlich meinem lieben Mann Falk, der mich unterstützt und wenn immer möglich mir den Rücken frei gehalten hat. Danke mein Schatz!

Meinen beiden Söhnen Jannik und Felix danke ich, dass sie mir immer wieder Momente des Lachens, der Freude und des Schmunzelns schenken. Danke ihr beiden Geschenke des Himmels!

Der Tagesmutter Ingrid Wirt und den Mitarbeitern der ev. KiTa Betzenberg danke ich von Herzen für die wunderbare Betreuung meiner beiden lieben Söhne. Durch eure liebevolle Arbeit habt ihr mich sehr unterstützt!

Meinen Eltern danke ich, dass sie mich in diesem Werdegang immer unterstützt haben!

Allen lieben Menschen der FEG Kaiserslautern danke ich, dass sie uns hier ein Stück Heimat ermöglicht haben. Von Herzen wünsche ich Euch den Segen unseres Herrn!

Zuletzt möchte ich mich bei dir lieber Vater im Himmel bedanken, dass ich wissen darf, dass du in Jesus immer bei mir bist und mir vorangehst!

7.6 Lebenslauf

Name: Anett Schubert (geb. Kather)

Schulbildung

09/85 – 07/88 Polytechnische Oberschule Lauterbach (Krs. Oelsnitz)
09/88 – 07/91 Wilhelm-Pieck Oberschule Oelsnitz (später umbenannt in
Oberschule III)
09/91 – 07/91 Gymnasium Oelsnitz (später umbenannt in Julius-Mosen-
Gymnasium)
07/97 Abitur

Freiwilliges Soziales Jahr

09/97 – 08/98 Freiwilliges Soziales Jahr im Alten- und Pflegeheim Marthaheim
Zwickau unter Trägerschaft der Diakonie Sachsen

Hochschulausbildung

10/98 – 09/2003 Diplomstudiengang Chemie an der TU Chemnitz
Vordiplom Oktober 2000
Diplomarbeit Januar 2003 – September 2003
Thema: Synthese dreizähliger *N*-Donorliganden für die Katalyse
09/2003 Diplom

Promotion

10/2003 – 08/2005 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Chemnitz, davon
ab Mai 2004 Mutterschutz und Elternzeit bis August 2005
09/2005 – 02/2009 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Kaiserslautern
04/2011 – 03/2012 Wiedereinstieg in die Promotion nach Geburt des zweiten Kindes
2009 und Betreuungszeit des Kindes mit einem Wiedereinstiegs-
stipendium für Wissenschaftlerinnen in der Forschung des
Landes Rheinland-Pfalz