

Dissertation

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung
des akademischen Grades 'Doktor der Naturwissenschaften'

genehmigte Dissertation

D 386

Aminopyrimidinylsubstituierte
N-heterocyclische Carbene
und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen

vorgelegt von

Frau Dipl.-Chem. Agnes Fizia

Betreuer:

Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der Aussprache:

27.11.2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von Oktober 2011 bis November 2015 angefertigt.

Finanziell unterstützt wurde diese Arbeit von der bischöflichen Studienförderung Cusanuswerk im Rahmen eines Promotionsstipendiums über 3 Jahre.

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im November 2015 als Dissertation vorgelegt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.11.2015

Dekan Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Vorsitzender der Prüfungskommission Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst

1. Berichterstatter Prof. Dr. Werner R. Thiel
2. Berichterstatter Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | <i>N</i> -heterocyclische Carbene | 1 |
| 1.2 | <i>NHC</i> -Übergangsmetallkomplexe in homogen katalysierten Kreuzkupplungen | 6 |
| 1.3 | Homogen katalytische Transferhydrierung | 9 |
| 1.4 | Intramolekulare C-H-Aktivierung in Liganden | 12 |
| 2 | Motivation und Zielsetzung | 14 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 17 |
| 3.1 | Synthese von Pyrimidinderivaten | 17 |
| 3.1.1 | Syntheserouten ausgehend von 2-Thiouracil | 19 |
| 3.1.2 | Methylether als Schutzgruppe für 2,4-Dichlorpyrimidin | 26 |
| 3.1.3 | Benzylether als Schutzgruppe für 2,4-Dichlorpyrimidin | 29 |
| 3.1.4 | Substitution der 2-Position mit verschiedenen Aminoresten | 36 |
| 3.1.5 | Abspaltung der Benzyletherschutzgruppe | 41 |
| 3.1.6 | Chlorierung des Hydroxyrestes | 46 |
| 3.2 | Synthese von einfach substituierten Imidazolderivaten | 50 |
| 3.3 | Synthese der ionischen Ligandenvorstufen | 51 |
| 3.3.1 | Darstellung von methylthioethersubstituierten Ligandenvorstufen | 52 |
| 3.3.2 | Darstellung von mesitylsubstituierten Ligandenvorstufen | 55 |
| 3.3.3 | Weitere Ligandenvorstufen | 59 |
| 3.4 | Silber(I)- <i>NHC</i> -Komplexe | 67 |
| 3.5 | Palladium(II)-Komplexe aus der Transmetallierung mit Ag(I)-Komplexen | 74 |
| 3.6 | C-H-aktivierte Palladiumkomplexe | 78 |
| 3.6.1 | C-H-aktivierte Palladiumkomplexe mit Pyridin | 79 |
| 3.6.2 | NMR-Experimente zur C-H-Aktivierung | 90 |
| 3.6.3 | Zweikernige Komplexe | 97 |
| 3.6.4 | C-H-aktivierte Komplexe mit anderen Pyridinderivaten | 100 |
| 3.6.5 | Weitere Pd(II)-Komplexe | 108 |
| 3.6.6 | CID-Experimente | 126 |
| 3.7 | C-H-aktivierte Ruthenium(II)-Komplexe | 130 |
| 3.8 | C-H-aktivierte Iridium(III)-Komplexe | 145 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.9 | Experimente zur palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung | 151 |
| 3.9.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen | 153 |
| 3.9.2 | Katalyse unter optimierten Bedingungen..... | 159 |
| 3.9.3 | Erweiterte Substratbreite der Suzuki-Kupplung | 162 |
| 3.9.4 | Weitere Experimente zur Suzuki-Kupplung | 166 |
| 3.10 | Experimente zur ruthenium- und iridiumkatalysierten Transferhydrierung | 169 |
| 3.10.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen | 169 |
| 3.10.2 | Vergleich der Katalysatoraktivität unter optimierten Bedingungen | 170 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 173 |
| 5 | Experimenteller Teil | 178 |
| 5.1 | Pyrimidinderivate..... | 180 |
| 5.1.1 | Synthese von 2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (1) | 180 |
| 5.1.2 | Synthese von 2-Methylthio-4-chloropyrimidin (2) | 181 |
| 5.1.3 | Synthese von 2-Methylsulfonyl-4-chloropyrimidin (3)..... | 182 |
| 5.1.4 | Synthese von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (4)..... | 183 |
| 5.1.5 | Synthese von 2-Chloro-4-Methoxypyrimidin (6)..... | 183 |
| 5.1.6 | Synthese von 4-Methoxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (7) | 184 |
| 5.1.7 | Synthese von 2-Diethylamino-4-methoxypyrimidin (8) | 185 |
| 5.1.8 | Synthese von 4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin (9)..... | 186 |
| 5.1.9 | Synthese von 2-Benzyloxy-4-chloropyrimidin (10) | 187 |
| 5.1.10 | Synthese von 2,4-Dibenzyloxy-4-chloropyrimidin (11)..... | 188 |
| 5.1.11 | Synthese von 4-Benzyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (12)..... | 189 |
| 5.1.12 | Synthese von 4-Benzyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (13) | 190 |
| 5.1.13 | Synthese von 4-Benzyloxy-2-diethylaminopyrimidin (14) | 191 |
| 5.1.14 | Synthese von 4-Benzyloxy-2-dimethylaminopyrimidin (15) | 192 |
| 5.1.15 | Synthese von 4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (17) | 193 |
| 5.1.16 | Synthese von 4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (18) | 194 |
| 5.1.17 | Synthese von 2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin (19) | 195 |
| 5.1.18 | Synthese von 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (20) | 196 |
| 5.1.19 | Synthese von 4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (21) | 198 |
| 5.1.20 | Synthese von 4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (22)..... | 199 |
| 5.1.21 | Synthese von 4-Chloro-2-diethylaminopyrimidin (23)..... | 200 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.1.22 | Synthese von 4-Chloro-2-dimethylaminopyrimidin (24) | 201 |
| 5.1.23 | Synthese von 4-Chloro-2-aminopyrimidin (25) | 202 |
| 5.2 | Imidazolderivate | 203 |
| 5.2.1 | Synthese von 1-Mesityl-1 <i>H</i> -imidazol (26) | 203 |
| 5.2.2 | Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol (27) | 204 |
| 5.2.3 | Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-1 <i>H</i> -imidazol (28) | 205 |
| 5.2.4 | Synthese von 1-Octylimidazol (29) | 206 |
| 5.3 | Ligandensynthese | 207 |
| 5.3.1 | Synthese von 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{Thio}I_{Me}Cl , 30) | 207 |
| 5.3.2 | Synthese von 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-octyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{Thio}I_{Oc}Cl , 31) | 208 |
| 5.3.3 | Synthese von 3-(2-(1-Piperidinyl)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{Pip}I_{Mes}Cl , 32) | 209 |
| 5.3.4 | Synthese von 3-(2-(Pyrrolidin-1-yl)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{Py}I_{Mes}Cl , 33) | 210 |
| 5.3.5 | Synthese von 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{DiE}I_{Mes}Cl , 34) | 211 |
| 5.3.6 | Synthese von 3-(2-(Dimethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{DiMe}I_{Mes}Cl , 35) | 212 |
| 5.3.7 | Synthese von 3-(2-Aminopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{Am}I_{Me}Cl , 36) | 213 |
| 5.3.8 | Synthese von 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (P_{DiE}I_{Me}Cl , 37) | 214 |
| 5.3.9 | Synthese von 2-Dimethylamino-4-imidazolylidenylpyrimidin (38) | 214 |
| 5.3.10 | Synthese von 1,3-Bis-(2-(dimethylamino)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid (39) | 215 |
| 5.3.11 | Synthese von 4-Imidazolylidenyl-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (40) | 216 |
| 5.4 | Silber(I)-NHC-Komplexe | 217 |
| 5.4.1 | Synthese von AgCl(P_{Pip}I_{Mes}) (42) | 217 |
| 5.4.2 | Synthese von AgCl(P_{Pyr}I_{Mes}) (43) | 218 |
| 5.4.3 | Synthese von AgCl(P_{DiE}I_{Mes}) (44) | 219 |
| 5.4.4 | Synthese von AgCl(P_{DiMe}I_{Mes}) (45) | 220 |
| 5.5 | Palladium(II)-Komplexe | 221 |
| 5.5.1 | Synthese von PdCl ₂ (P_{Pip}I_{Mes}) (47) | 221 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.5.2 | Synthese von PdCl ₂ (P _{Py} I _{Mes}) (48) | 222 |
| 5.5.3 | Synthese von PdCl ₂ (P _{DiMe} I _{Mes}) (49)..... | 223 |
| 5.5.4 | Synthese von PdCl(P _{Pip} I _{Mes})Pyridin (51)..... | 224 |
| 5.5.5 | Synthese von PdCl(P _{Py} I _{Mes})Pyridin (52)..... | 225 |
| 5.5.6 | Synthese von PdCl(P _{DiE} I _{Mes})Pyridin (53) | 226 |
| 5.5.7 | Synthese von PdCl(P _{DiMe} I _{Mes})Pyridin (54) | 227 |
| 5.5.8 | Synthese von [PdCl(P _{Pip} I _{Mes})] ₂ (56)..... | 228 |
| 5.5.9 | Synthese von PdCl(P _{Pip} I _{Mes})(3-Chlorpyridin) (57)..... | 228 |
| 5.5.10 | Synthese von PdCl(P _{Pip} I _{Mes})(2-Methylpyridin) (58) | 230 |
| 5.5.11 | Synthese von PdCl(P _{Py} I _{Mes})(2-Methylpyridin) (59) | 231 |
| 5.5.12 | Synthese von PdCl ₂ (P _{Thio} I _{Me})Pyridin (60) | 232 |
| 5.5.13 | Synthese von PdCl ₂ (P _{Thio} I _{Oc})Pyridin (61) | 233 |
| 5.5.14 | Synthese von PdCl ₂ (P _{DiE} I _{Mes})Pyridin (62)..... | 234 |
| 5.5.15 | Synthese von PdCl ₂ (P _{DiMe} I _{Mes})Pyridin (63)..... | 235 |
| 5.5.16 | Synthese von PdCl ₃ (P _{Pip} I _{Mes}) (64) | 236 |
| 5.5.17 | Synthese von PdCl ₃ (P _{Py} I _{Mes}) (65) | 237 |
| 5.5.1 | Synthese von PdCl ₃ (P _{DiE} I _{Mes}) (66)..... | 238 |
| 5.6 | Ruthenium(II)-Komplexe..... | 239 |
| 5.6.1 | Synthese von RuCl(<i>p</i> -Cymen)(P _{Pip} I _{Mes}) (70)..... | 239 |
| 5.6.2 | Synthese von RuCl(<i>p</i> -Cymen)(P _{Py} I _{Mes}) (71) | 240 |
| 5.6.3 | Synthese von RuCl(<i>p</i> -Cymen)(P _{DiE} I _{Mes}) (72) | 241 |
| 5.6.4 | Synthese von RuCl(<i>p</i> -Cymen)(P _{DiMe} I _{Mes}) (73) | 242 |
| 5.7 | Iridium(III)komplexe | 243 |
| 5.7.1 | Synthese von [Ir(Cp*)Cl ₂] ₂ (74) | 243 |
| 5.7.2 | Synthese von IrClCp*(P _{Pip} I _{Mes}) (75) | 244 |
| 5.7.3 | Synthese von IrClCp*(P _{Py} I _{Mes}) (76) | 245 |
| 5.7.4 | Synthese von IrClCp*(P _{DiE} I _{Mes}) (77)..... | 246 |
| 5.7.5 | Synthese von IrClCp*(P _{DiMe} I _{Mes}) (78)..... | 247 |
| 5.8 | Suzuki-Kupplung | 248 |
| 5.8.1 | Synthese von 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat (79) | 248 |
| 5.8.2 | Optimierte Durchführung der Katalyseexperimente..... | 249 |
| 5.8.3 | Charakterisierung von 4-Methylbiphenyl (80)..... | 249 |
| 5.8.4 | Charakterisierung von 4-Phenylpropiophenon (81)..... | 250 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.8.5 | Charakterisierung von 4-Phenylacetophenon (82) | 251 |
| 5.8.6 | Charakterisierung von 1-Phenylnaphthalin (83)..... | 251 |
| 5.8.7 | Charakterisierung von 2-Phenylquinolin (84) | 252 |
| 5.8.8 | Charakterisierung von 4-Methoxy-1,1'-biphenyl (85) | 252 |
| 5.8.9 | Charakterisierung von 1,1,1-Trifluormethansulfonsäure-[1,1'-biphenyl]-4-ylester (86) | 253 |
| 5.8.10 | Charakterisierung von 1-(4-Methylphenyl)naphthalin (87) | 253 |
| 5.8.11 | Charakterisierung von 1-[4-(Naphthanyl)phenyl]propanon (88) | 254 |
| 5.8.12 | Charakterisierung von 1-[4-(1-Naphthanyl)phenyl]ethanon (89)..... | 255 |
| 5.8.13 | Charakterisierung von 1,1'-Binaphthalin (90)..... | 255 |
| 5.8.14 | Charakterisierung von 2,1'-Naphthalinquinolin (91) | 256 |
| 5.8.15 | Charakterisierung von 1-(4-Methoxyphenyl)naphthalin (92)..... | 256 |
| 5.8.16 | Charakterisierung von 2,4',6'-Trimethyl-1,1'-biphenyl (93) | 257 |
| 5.8.17 | Charakterisierung von 1-(2',6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-propanon .. | 258 |
| 5.8.18 | Charakterisierung von 1-(2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-ethanon..... | 258 |
| 5.8.19 | Charakterisierung von 1-(2,6-Dimethylphenyl)naphthalin (96)..... | 259 |
| 5.8.20 | Charakterisierung von 2-(2,6-Dimethylphenyl)quinolin (97) | 259 |
| 5.8.21 | Charakterisierung von 4'-Methoxy-2,6-dimethyl-1,1'-biphenyl (98) | 260 |
| 5.8.22 | Charakterisierung von 2-(4-Methylphenyl)naphthalin (99) | 260 |
| 5.8.23 | Charakterisierung von 1-[4-(2-Naphthyl)phenyl]propanon (100)..... | 261 |
| 5.8.24 | Charakterisierung von 1-[4-(2-Naphthyl)phenyl]ethanon (101) | 261 |
| 5.8.25 | Charakterisierung von 1,2'-Binaphthalin (102) | 262 |
| 5.8.26 | Charakterisierung von 2-(2-Naphthyl)quinolin (103) | 263 |
| 5.8.27 | Charakterisierung von 2-(4-Methoxyphenyl)naphthalin (104) | 263 |
| 5.8.28 | Charakterisierung von 4-Chlorbiphenyl (105) | 264 |
| 5.8.29 | Charakterisierung von 1-(4-Chlorphenyl)naphthalin (106) | 264 |
| 5.8.30 | Charakterisierung von 4'-Chlor-2,6-dimethyl-1,1'-biphenyl (107) | 265 |
| 5.8.31 | Charakterisierung von 2-(4-Chlorphenyl)naphthalin (108) | 266 |
| 5.9 | Transferhydrierung | 266 |
| 5.9.1 | Durchführung der Katalyseexperimente..... | 266 |
| 5.9.2 | Charakterisierung von Acetophenon (109) | 268 |
| 5.9.3 | Charakterisierung von 1-Phenylethanol (110) | 268 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 269 |

| | | |
|----------|---|---|
| 7 | Anhang | 277 |
| 7.1 | Allgemeines zu Kristallstrukturen | 277 |
| 7.1.1 | Kristallstrukturdaten von 9 | 278 |
| 7.1.2 | Kristallstrukturdaten von 30 | 279 |
| 7.1.3 | Kristallstrukturdaten von 36 | 280 |
| 7.1.4 | Kristallstrukturdaten von 51 | 281 |
| 7.1.5 | Kristallstrukturdaten von 53 | 283 |
| 7.1.6 | Kristallstrukturdaten von 54 | 284 |
| 7.1.7 | Kristallstrukturdaten von 58 | 285 |
| 7.1.8 | Kristallstrukturdaten von 59 | 286 |
| 7.1.1 | Kristallstrukturdaten von 60 | 288 |
| 7.1.1 | Kristallstrukturdaten von 62 | 289 |
| 7.1.2 | Kristallstrukturdaten von 63 | 290 |
| 7.1.3 | Kristallstrukturdaten von 70 | 291 |
| 7.1.4 | Kristallstrukturdaten von 72 | 293 |
| 7.1.5 | Kristallstrukturdaten von 76 | 294 |
| 7.2 | Eidesstattliche Erklärung | 296 |
| 7.3 | Dank..... | 297 |
| 7.4 | Lebenslauf..... | Fehler! Textmarke nicht definiert. |

Abkürzungen

| Abkürzung | Benennung |
|------------|---|
| A | Ampere |
| Å | Ångström |
| Abb. | Abbildung |
| ACN | Acetonitril |
| Ad | Adamantylrest |
| Äq. | Moläquivalente |
| ber. | Berechnete Werte |
| °C | Grad Celsius |
| Cp* | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl |
| CHN | Quantitative Elementaranalyse |
| CID | Collision-induced dissociation |
| CV | Cyclovoltammetrie |
| DCM | Dichlormethan |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| ESI-MS | Elektrosprayionisation mit anschließender Massenspektrometrie |
| GC-MS | Gaschromatographie mit Massenspektrometri-Kopplung |
| Gew.% | Gewichtsprozent |
| gef. | Experimentell bestimmte Werte |
| HPLC | Hochleistungsflüssigchromatographie |
| +I bzw. -I | Positiver bzw. negativer induktiver Effekt |
| LC-MS | Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung |
| +M bzw. -M | Positiver bzw. negativer mesomerer Effekt |
| MeNC | Methylisocyanid |
| Mes | 1,3,5-Trimethylbenz-2-yl |
| mol% | Molprozent |
| MPLC | Mitteldruckflüssigchromatographie |
| <i>NHC</i> | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |

| Abkürzung | Benennung |
|-----------------|---|
| NMP | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NP | Nebenprodukt |
| Ph | Phenylrest |
| R, R' | Organischer Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| Sdp | Siedepunkt |
| S _{Ni} | Nucleophile Substitution mit intramolekularem Mechanismus |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOF | Turnover Frequency |
| TON | Turnover Number |
| USD | US Dollar, \$ |
| V | Volt |

Im Zusammenhang mit NMR-Spektroskopie

| Abkürzung | Benennung |
|-----------|---|
| 2D-NMR | 2 Dimensional Nuclear Magnetic Resonance |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| HMBC | Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence spectroscopy |
| ppm | parts per million |
| Hz | Hertz |
| δ | Chemische Verschiebung in ppm |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante in Hz |
| <i>s</i> | Singulett |
| <i>d</i> | Dublett |
| <i>t</i> | Triplett |
| <i>q</i> | Quartett |
| <i>m</i> | Multiplett |

| Abkürzung | Benennung |
|---------------------------------|------------------------------|
| <i>br s</i> | Breites Singulett |
| CDCl ₃ | Chloroform, deuteriert |
| CD ₂ Cl ₂ | Dichlormethan, deuteriert |
| DMSO-d ₆ | Dimethylsulfoxid, deuteriert |
| D ₂ O | Wasser, deuteriert |
| MeOD | Methanol, deuteriert |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| <i>Abbildung 1.1: Die ersten Carbenkomplexe: Tschugajeffs „rotes und gelbes Salz“ (I und II), das erste Fischer- (III) und Schrock-Carben (IV).</i> | <i>1</i> |
| <i>Abbildung 1.2: Polarität im Komplex und Aufspaltung der MO zu verschiedenen Grundzuständen in Fischer- und Schrock-Carbenen.</i> | <i>2</i> |
| <i>Abbildung 1.3: Das erste freie NHC (V) und mesomere Effekte im heterocyclischen Diaminocarben mit den daraus resultierenden, mesomeren Grenzstrukturen.</i> | <i>4</i> |
| <i>Abbildung 1.4: Der erste NHC-Komplex (VI) und ein dank Wanzliks NHC-Forschung dargestellter, freier NHC (VII).</i> | <i>4</i> |
| <i>Abbildung 1.5: Synthesemöglichkeiten für freie NHCs und NHC-ÜM-Komplexe.</i> | <i>5</i> |
| <i>Abbildung 1.6: Ausgewählte Beispiele für palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungen.</i> | <i>7</i> |
| <i>Abbildung 1.7: Allgemeiner Katalysemechanismus einer palladiumvermittelten Kreuzkupplung. ...</i> | <i>8</i> |
| <i>Abbildung 1.8: Der Monohydridmechanismus verläuft entweder über die „inner sphere“- (oben) oder „outer sphere“ Route (unten).</i> | <i>10</i> |
| <i>Abbildung 1.9: Neuer Monohydrid-„outer sphere“-Mechanismus für 2-Aminosubstituierte Pyrimidinliganden mit intramolekularer C-H-Aktivierung.</i> | <i>11</i> |
| <i>Abbildung 1.10: Intramolekulare C-H-Aktivierung mit 2-aminosubstituierten Pyrimidinliganden IX.</i> | <i>12</i> |
| <i>Abbildung 1.11: Reversible C-H-Aktivierung im NHC-Liganden bei der Transferhydrierung mit XI.</i> | <i>13</i> |
| <i>Abbildung 1.12: C-H-Aktivierung in Liganden von Ir(III)- und Rh(III)-NHC-Komplexen und die Darstellung und Zersetzung von Nickelkomplex XII.</i> | <i>14</i> |
| <i>Abbildung 2.1: Das Grundgerüst des neuen Ligandensystems P_{NR2}I_R.</i> | <i>15</i> |
| <i>Abbildung 3.1: Ladungsverteilung und Resonanzen im Pyrimidinring bei einem nucleophilen Angriff.</i> | <i>18</i> |

| | |
|--|----|
| Abbildung 3.2: Syntheseroute vor 2-Amino-4-pyrimidinylsubstituierten NHC-Vorstufe ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin | 18 |
| Abbildung 3.3: Ligandensyntheseroute ausgehen von 2-Thiouracil..... | 20 |
| Abbildung 3.4: Tautomere von 1..... | 21 |
| Abbildung 3.5: Alternative Ligandensyntheseroute ausgehend von 2-Thiouracil. | 22 |
| Abbildung 3.6: Die 6 Tautomere des 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (4)..... | 22 |
| Abbildung 3.7: ¹ H-NMR-Spektrum (200 MHz, gemessen in DMSO-d ₆) von 4. | 23 |
| Abbildung 3.8: ¹³ C-NMR-Spektrum (50 MHz, gemessen in DMSO-d ₆) von 4..... | 24 |
| Abbildung 3.9: Reaktion von 1 mit Dimethylamin..... | 25 |
| Abbildung 3.10: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, gemessen in D ₂ O) der Umsetzung von 1 mit Dimethylamin zu NP 5. | 25 |
| Abbildung 3.11: Geplante Syntheseroute ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin mit Schutzgruppe in der reaktiven 4-Position..... | 26 |
| Abbildung 3.12: Reaktionen von 2,4-Dichlorpyrimidin zu geschütztem Produkt 6 und substituierten Produkten 7 und 8. | 27 |
| Abbildung 3.13: Nummerierte Strukturformeln von 6 – 8..... | 28 |
| Abbildung 3.14: Mechanismus der Abspaltung der Methoxyschutzgruppe mit Trimethylsilyliodid. 29 | |
| Abbildung 3.15: Mögliche Substitutionsprodukte der Umsetzung von 2,4-Dichlorpyrimidin mit Phenylmethanolat..... | 30 |
| Abbildung 3.16: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, gemessen in CDCl ₃) von Produktgemisch aus 9 und 10..... | 31 |
| Abbildung 3.17: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, gemessen in CDCl ₃) von 11..... | 33 |
| Abbildung 3.18: Strukturformeln von 9 – 11. | 34 |
| Abbildung 3.19: ¹ H, ¹³ C-HMBC-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl ₃) von 9..... | 35 |
| Abbildung 3.20: Festkörperstruktur von 9. | 35 |
| Abbildung 3.21: Synthese von 2-Amino-4-benzyloxy-pyrimidin Derivaten 12 – 15..... | 37 |
| Abbildung 3.22: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz) von 13..... | 38 |
| Abbildung 3.23: ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 100.6 MHz) von 13. | 38 |
| Abbildung 3.24: Nummerierte Strukturformeln von 9 und dem pyrrolidinsubstituierten Produkt 13..... | 39 |
| Abbildung 3.25: Nebenreaktion mit Monomethylamin in wässriger Lösung zum doppelt methylaminosubstituierten Pyrimidinderivat 16. | 40 |
| Abbildung 3.26: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz) von 16..... | 40 |
| Abbildung 3.27: Katalytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe zu 2-Amino-4-hydroxypyrimidinderivaten 17 – 20..... | 42 |
| Abbildung 3.28: ¹ H-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl ₃ , 400 MHz) von 19..... | 42 |
| Abbildung 3.29: Enol-Keto-Tautomerie von 19. | 44 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 3.30: ^{13}C -NMR (gemessen in CDCl_3 , 101 MHz) von 19. | 45 |
| Abbildung 3.31: $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Mechanismus der Chlorierung von 17 – 20 mit POCl_3 | 46 |
| Abbildung 3.32: Nummerierte Strukturformeln der 2-Amino-4-chlorpyrimidinderivate 21 – 25. ... | 47 |
| Abbildung 3.33: ^1H -NMR (200 MHz, gemessen in DMSO-d_6) von Produktgemisch bei Chlorierung von 4 mit POCl_3 | 49 |
| Abbildung 3.34: Reaktionsführung von Methode I zur Chlorierung von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin. | 49 |
| Abbildung 3.35: Reaktionsführung von Methode II zur Chlorierung von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin über das Zwischenprodukt Isocytosinsulfat. | 50 |
| Abbildung 3.36: Allgemeine Imidazolsynthese nach Radziszewski. | 50 |
| Abbildung 3.37: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in D_2O) von 30. | 53 |
| Abbildung 3.38: Direkt nach der Zugabe von D_2O : aromatischer Bereich im ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 400.1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 100.6 MHz) von 30. ... | 54 |
| Abbildung 3.39: 30 Minuten nach der Zugabe von D_2O : aromatischer Bereich im ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 400.1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 100.6 MHz) von 30. | 54 |
| Abbildung 3.40: Festkörperstruktur von 30. | 55 |
| Abbildung 3.41: Ausschnitt des aromatischen Bereiches des ausgewerteten ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in MeOD) von 32. | 56 |
| Abbildung 3.42: Reaktion von 2-Amino-4-chlorpyrimidinen 21 – 24 mit Mesitylimidazol 26 zu Ligandenvorstufen 32 – 35. | 57 |
| Abbildung 3.43: Reaktion von 25 mit verschiedenen substituierten Imidazolderivaten. | 59 |
| Abbildung 3.44: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD , 400.1 MHz) von 36. | 60 |
| Abbildung 3.45: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD , 101 MHz) von 36. | 61 |
| Abbildung 3.46: Festkörperstruktur von 36 in wellenartiger Packung. | 62 |
| Abbildung 3.47: Nummerierte Strukturformeln von 37. | 62 |
| Abbildung 3.48: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 400 MHz) von 37. | 63 |
| Abbildung 3.49: Syntheserouten zu Bis-(2-aminopyrimidinyl)imidazoliumchloriden am Beispiel von 39. | 64 |
| Abbildung 3.50: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD , 400.1 MHz) von 39. | 65 |
| Abbildung 3.51: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD , 101 MHz) von 39. | 65 |
| Abbildung 3.52: Reaktionen von piperidinylsubstituiertem Chlorpyrimidin 21 zu den ionischen Ligandenvorstufen 41 und 32. | 66 |
| Abbildung 3.53: Nummerierte Strukturformel von $\text{Ag}(\text{I})\text{Cl}(\text{P}_{\text{Pyr}}\text{I}_{\text{Mes}})$ 43. | 69 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 3.54: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3 , 151 MHz) von 43. | 70 |
| Abbildung 3.55: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3 , 600 MHz) von 43. | 70 |
| Abbildung 3.56: Nummerierte Strukturformel von $\text{Ag}(\text{I})\text{Cl}(\text{P}_{\text{Pyr}}\text{I}_{\text{Mes}})$ 43. | 71 |
| Abbildung 3.57: Nummerierte Strukturformel der $\text{Ag}(\text{I})$ -Komplexe 42 – 45. | 72 |
| Abbildung 3.58: ^{109}Ag -NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3 , 27.9 MHz) von 43. | 73 |
| Abbildung 3.59 Festkörperstruktur von 45. | 73 |
| Abbildung 3.60: Syntheseroute der NHC-Pd(II)-Komplexe 47 – 50 durch Transmetallierung aus den NHC-Ag(I)-Komplexen 42 – 45. | 75 |
| Abbildung 3.61: ^1H -NMR (400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 47. | 76 |
| Abbildung 3.62: ^{13}C -NMR (100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 47. | 76 |
| Abbildung 3.63: Nummerierte Strukturformel der Pd(II)-Komplexe 47 – 49. | 77 |
| Abbildung 3.64: Synthese und allgemeine Strukturformel der PEPPSI-Komplexe. | 79 |
| Abbildung 3.65: Nummerierte Strukturformel von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51). | 80 |
| Abbildung 3.66: ^1H -NMR-Spektrum (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51). | 80 |
| Abbildung 3.67: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (51). | 82 |
| Abbildung 3.68: : Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51). | 83 |
| Abbildung 3.69: : ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51). | 83 |
| Abbildung 3.70: Nummerierte Strukturformel der $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ -Komplexe 51 – 54. | 85 |
| Abbildung 3.71: Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von 51, 52 und 54. | 86 |
| Abbildung 3.72: Strukturformel der C-H-aktivierten Komplexe 51 – 54 des Typs $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ | 87 |
| Abbildung 3.73: Nummerierte Festkörperstrukturen der C-H-aktivierten NHC-Pd(II)-Komplexe 51, 53 und 54. | 87 |
| Abbildung 3.74: Symmetrische Anordnung zu dreiseitiger Säule mit Wasserstoffbrücken in der Festkörperstruktur von 53. | 89 |
| Abbildung 3.75: Größerer Ausschnitt aus der symmetrischen triklinen Anordnung in der Festkörperstruktur von 53. | 90 |
| Abbildung 3.76: NMR-Experimente zur reversiblen C-H-Aktivierung. | 91 |
| Abbildung 3.77: Relevanter Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in Pyridin-D_5) der Reaktion von 47 (orange) nach 16 h bei 82 °C zu 51 (grün). | 91 |
| Abbildung 3.78: Auswertung des NMR-Experimentes zur C-H-Aktivierung von 47 zu 51. | 92 |

| | |
|---|------------|
| <i>Abbildung 3.79: Reaktion von 51 bei verschiedenen pH-Werten.....</i> | <i>93</i> |
| <i>Abbildung 3.80: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) der Reaktionsmischung von 51 (grün) und 55 (lila) bei pH = 4.</i> | <i>93</i> |
| <i>Abbildung 3.81: a): Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum der Reaktionsmischung.....</i> | <i>94</i> |
| <i>Abbildung 3.82: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) der Reaktionsmischung von 47 (orange) und 55 (lila) bei pH = 2.</i> | <i>95</i> |
| <i>Abbildung 3.83: Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum von 48 in ACN.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Abbildung 3.84: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrums von 56 (schwarz). Zum direkten Vergleich ist das Spektrum mit dem ¹³C-NMR-Spektrum von 51 überlagert (blau).....</i> | <i>97</i> |
| <i>Abbildung 3.85: Ausschnitt aus dem aliphatischen Bereich des ¹³C-Festkörper-NMR-Spektrums von 56 (schwarz). Zum direkten Vergleich ist das Spektrum mit dem ¹³C-NMR-Spektrum von 51 überlagert (blau).....</i> | <i>98</i> |
| <i>Abbildung 3.86: Reversible Reaktion von pyridinfreien, zweikernigen Komplex (PdCl(P_{Pip}I_{Mes}))₂ (56) zur pyridinkoordinierten Spezies PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(Pyridin) (51).</i> | <i>98</i> |
| <i>Abbildung 3.87: links : zweikerniger Komplexe (PdCl(P_{NR2}I_{Mes}))₂, Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum.....</i> | <i>99</i> |
| <i>Abbildung 3.88: Nummerierte Strukturformel von 57.</i> | <i>100</i> |
| <i>Abbildung 3.89: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ¹H,¹³C-HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ¹H-NMR: 400.1 MHz, ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) von 57.</i> | <i>101</i> |
| <i>Abbildung 3.90: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ¹H,¹³C-HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ¹H-NMR: 400.1 MHz, ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) von 57.</i> | <i>101</i> |
| <i>Abbildung 3.91: Vergleich der Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren (Messfrequenz 600.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) bei verschiedenen Temperaturen der Probe.....</i> | <i>102</i> |
| <i>Abbildung 3.92: Vergleich der Ausschnitte aus den temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren (Messfrequenz 600.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂).</i> | <i>103</i> |
| <i>Abbildung 3.93: Nummerierte Strukturformel von 58 und dem pyrrolidinsubstituierten Derivat 59.....</i> | <i>104</i> |
| <i>Abbildung 3.94: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ¹H,¹³C-HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ¹H-NMR: 400.1 MHz, ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) von 58.....</i> | <i>105</i> |
| <i>Abbildung 3.95: Ausschnitt des ¹H,¹³C-HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ¹H-NMR: 400.1 MHz, ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) von 58.</i> | <i>106</i> |
| <i>Abbildung 3.96: Festkörperstrukturen von 2-Methylpyridinkoordinierten, C-H-aktivierten NHC-Pd(II)-Komplexen 58 und 59.</i> | <i>106</i> |
| <i>Abbildung 3.97: Reaktion der methylthioethersubstituierten Liganden 30 und 31 zu NHC-Pd(II)-Komplexen 60 und 61 mit einem Pyridinliganden analog zu PEPPSI-Komplexen.</i> | <i>108</i> |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 3.98: ^1H -NMR (Messfrequenz: 400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 60..... | 109 |
| Abbildung 3.99: ^{13}C -NMR (Messfrequenz: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) und nummerierte Strukturformel von 60. | 110 |
| Abbildung 3.100: Festkörperstruktur von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Thio}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (60)..... | 111 |
| Abbildung 3.101: Nebenreaktion bei der Synthese der C-H-aktivierten Komplexe zu den trans-Pyridin-koordinierten NHC-Pd(II)-Komplexen 62 und 63..... | 112 |
| Abbildung 3.102: ^1H -NMR (Messfrequenz: 400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 62..... | 113 |
| Abbildung 3.103: ^{13}C -NMR (Messfrequenz: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 62. | 114 |
| Abbildung 3.104: Strukturformeln des methylthioethersubstituierten Pd(II)-Komplexen 60, dem diethylaminosubstituierten Strukturanaloga 62, dem C-H-aktivierten Vergleichskomplex 53 und dem PEPPSI-Komplex XIII [238] mit entsprechend nummerierten Positionen für den Vergleich der spektroskopischen Daten in Tabelle 3.14. | 114 |
| Abbildung 3.105: Festkörperstruktur von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (62)..... | 117 |
| Abbildung 3.106: Festkörperstruktur von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (63)..... | 117 |
| Abbildung 3.107: Nummerierte Festkörperstrukturen von 60, 54 und XIII. [234]..... | 118 |
| Abbildung 3.108: Reaktionsführung für die Synthese der Pd(II)-Komplexe 64 – 66 aus den entsprechenden Ligandenvorstufen..... | 120 |
| Abbildung 3.109: Pyrrolidinylsubstituierter Vergleichskomplex 48..... | 120 |
| Abbildung 3.110: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 400.1 MHz) von 65..... | 121 |
| Abbildung 3.111: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 100.6 MHz) von 65..... | 122 |
| Abbildung 3.112: Nummerierte Strukturformel der Komplexe 64 – 66 des Typs $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$.. | 122 |
| Abbildung 3.113: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 400.1 MHz) von 66..... | 124 |
| Abbildung 3.114: Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von 64 - 66..... | 125 |
| Abbildung 3.115: CID-Fragmentierungs-Spektrum der einfach negativ geladenen Komplexfragmente von $\text{Pd(II)Cl}_3(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$ 64 – 66..... | 126 |
| Abbildung 3.116: Strukturformeln der $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ -Komplexe 51 – 53 und $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{ACN})$ -Komplexe 67 - 69..... | 127 |
| Abbildung 3.117: CID-Fragmentierungs-Spektren der einfach protonierten Komplexionen der pyridinhaltigen Derivate 51 – 53 (links) und der acetonitrilkoordinierten Analoga 67 – 69 (rechts). | 128 |
| Abbildung 3.118: CID-Fragmentierungs-Spektren der einfach protonierten Precursor der pyridinhaltigen Derivate 51 – 53 (links) und der acetonitrilkoordinierten Analoga 67 – 69 (rechts), aufgespalten in verschiedenen Fragmentierungskanäle. | 129 |
| Abbildung 3.119: Synthese von $\text{Ru(II)Cl}(\text{p-Cymen})(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$ -Komplexen 70 – 73. | 131 |
| Abbildung 3.120: Nummerierte Strukturformel vom dimethylaminosubstituierten Ru(II)-Komplex 73. | 131 |
| Abbildung 3.121: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 400.1 MHz) von 73..... | 132 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 3.122: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 100.6 MHz) von 73..... | 133 |
| Abbildung 3.123: Ausschnitt aus dem H,H-COSY- (links) und HMQC-NMR-Spektrum (rechts) von 72..... | 134 |
| Abbildung 3.124: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 72. | 134 |
| Abbildung 3.125: Nummerierte Strukturformeln der C-H-aktivierten NHC-Ru(II)-Komplexe 70 – 73. | 135 |
| Abbildung 3.126: Nummerierte Strukturformel der Ru(II)-Komplexe 70 – 73..... | 137 |
| Abbildung 3.127: Festkörperstrukturen der C-H-aktivierten Komplexe 70 und 72..... | 138 |
| Abbildung 3.128: Benennung des Kohlenstoffatoms in der Diskussion der Festkörperstrukturen von 70 und 72. | 138 |
| Abbildung 3.129: Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von 70 - 72..... | 140 |
| Abbildung 3.130: CV-Kurven von 70 (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM 70, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+. | 142 |
| Abbildung 3.131: CV-Kurven von 71 (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM 71, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+. | 142 |
| Abbildung 3.132: CV-Kurven von 72 (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM 72, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+. | 142 |
| Abbildung 3.133: Strukturformel der Rutheniumkomplexe 70 – 72..... | 143 |
| Abbildung 3.134: CID-Fragmentierungs-Spektren des Precursoren der Rutheniumkomplexe 70 – 72: aufsummiert im direkten Vergleich (oben links) und aufgespalten in verschiedenen Fragmentierungskanäle jeweils für die einzelnen Verbindungen. | 143 |
| Abbildung 3.135: Synthese von Ru(II)Cl(<i>p</i> -Cymen)($\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}}$)-Komplexen 70 – 73. | 145 |
| Abbildung 3.136: Nummerierte Strukturformel von 78 | 146 |
| Abbildung 3.137: Relevante Ausschnitte aus dem aromatischen (links) und aliphatischen (rechts) Bereich des ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 78. | 146 |
| Abbildung 3.138: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 78. | 147 |
| Abbildung 3.139: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 78. | 148 |
| Abbildung 3.140: Nummerierte Strukturformel der C-H-aktivierten NHC-Ir(III)-Komplexe 75 – 78..... | 149 |
| Abbildung 3.141: Nummerierte Festkörperstruktur von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (76). | 150 |

| | |
|---|-----|
| <i>Abbildung 3.142: Schematischer Katalysemechanismus zur Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit PEPPSI-Komplexen.</i> | 152 |
| <i>Abbildung 3.143 : Testreaktion zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der Suzuki-Kupplung</i> | 154 |
| <i>Abbildung 3.144 : Verwendete Katalysatoren 51 – 53.</i> | 157 |
| <i>Abbildung 3.145 : Ausbeuten an 82 und dem Nebenprodukt der Homokupplung mit den Katalysatoren 51 – 53 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Weitere Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1,2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% Katalysator, 2 Äq. K_3PO_4, 30 min.</i> | 158 |
| <i>Abbildung 3.146 In der Suzuki-Kupplung unter optimierten Bedingungen eingesetzte Pd(II)-Komplexe</i> | 160 |
| <i>Abbildung 3.147 : Suzuki-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure durch verschiedenen Pd(II)-Komplexe unter optimierten Bedingungen. Ausbeuten von 82 per GC-MS ermittelt.</i> | 160 |
| <i>Abbildung 3.148 Reaktionsbedingungen der durchgeführten Suzuki-Kupplungen mit verschiedenen Chloraryl- und Boronsäurederivaten</i> | 162 |
| <i>Abbildung 3.149 Suzuki-Kupplungsprodukte von elektronisch aktivierte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren</i> | 163 |
| <i>Abbildung 3.150 Suzuki-Kupplungsprodukte von elektronisch desaktivierte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren</i> | 164 |
| <i>Abbildung 3.151 Suzuki-Kupplungsprodukte von sterisch gehinderte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren</i> | 165 |
| <i>Abbildung 3.152 : Reaktionsverlauf der Suzuki-Kupplung von 1 Äq. 4-Chlorpropiophenon mit 1,2 Äq. Phenylboronsäure und 2 Äq. K_3PO_4 in $iPrOH/H_2O$ bei 50 °C mit einer Katalysatorkonzentration von 0,5 mol% an 53. Oben: Reaktionsverlauf der ersten 60 min. Unten: Reaktionsverlauf innerhalb von 168 h</i> | 168 |
| <i>Abbildung 3.153 : Optimierte Reaktionsbedingungen für die Durchführung der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon</i> | 170 |
| <i>Abbildung 3.154: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Rutheniumkomplexen 70 – 73 unter optimierten Reaktionsbedingungen</i> | 171 |
| <i>Abbildung 3.155: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Iridiumkomplexen 75 – 78 unter optimierten Reaktionsbedingungen</i> | 171 |
| <i>Abbildung 3.156: Transferhydrierung mit 3 Mal neuer Zugabe von 1 Äquivalent Edukt</i> | 172 |
| <i>Abbildung 4.1: Schematisch dargestellte Syntheseroute der ionischen Vorstufe der neuen 2-Amino-4-(imidazolylidenyl)pyrimidinliganden</i> | 173 |
| <i>Abbildung 4.2: Verschieden koordinierte Pd(II)-Komplexe der neuen Liganden durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der Komplexsynthese</i> | 174 |
| <i>Abbildung 4.3: C-H-aktivierte Ru(II)- und Ir(III)-Halbsandwichkomplexe der neuen Liganden</i> . 175 | |
| <i>Abbildung 5.1: GC-MS Beispielspektren einer katalytischen Transferhydrierung von</i> | |

| | |
|--|-----|
| <i>Acetophenon</i> | 267 |
| <i>Abbildung 5.2: Massenspektren zu Abbildung 5.1: Edukt 109 (unten) und Produkt 110 (oben)...</i> | 267 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| <i>Tabelle 3.1: Vergleich der Ausbeuten und chemischen Verschiebung von ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen von 1 - 3.</i> | 20 |
| <i>Tabelle 3.2: Vergleich der Ausbeuten und chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 6 - 8.</i> | 27 |
| <i>Tabelle 3.3: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 12 – 15.</i> | 37 |
| <i>Tabelle 3.4: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen der 4-Hydroxypyrimidin Derivate 17 – 20 und 4.</i> | 43 |
| <i>Tabelle 3.5: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 21 - 25.</i> | 47 |
| <i>Tabelle 3.6: Ausbeute der Imidazolderivate 26 - 29.</i> | 51 |
| <i>Tabelle 3.7: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 32 - 35.</i> | 57 |
| <i>Tabelle 3.8: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 42 – 45.</i> | 72 |
| <i>Tabelle 3.9: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 47 - 49.</i> | 77 |
| <i>Tabelle 3.10: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 51 - 54.</i> | 85 |
| <i>Tabelle 3.11: Masse zu Ladungsverhältnis des Molekülpeaks [M+H]⁺ in den ESI-MS-Spektren von 51, 52 und 54 und den Summenformel der simulierten Isotopenverteilungen.</i> | 86 |
| <i>Tabelle 3.12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und – winkel [°] der Festkörperstrukturen von 51, 53 und 54.</i> | 88 |
| <i>Tabelle 3.13: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und – winkel [°] der Festkörperstrukturen von 58, 59 und dem pyridinkoordinierten, piperidinylsubstituierten Analogon 51.</i> | 107 |
| <i>Tabelle 3.14: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ausgewählter Atome in 60, 62, 53 und XIII.</i> | 115 |
| <i>Tabelle 3.15: Vergleich der Bindungslängen und –winkel der Festkörperstrukturen von 60, 62, 63, 54 und dem PEPPSI-Komplex XIII.</i> | 118 |
| <i>Tabelle 3.16: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von</i> | |

| | |
|--|------------|
| 64 – 66..... | 123 |
| <i>Tabelle 3.17: Masse-zu-Ladungsverhältnis des Molekülpeaks [M-H] in den ESI-MS-Spektren von 64 – 66 und die Summenformeln der in b) simulierten Isotopenverteilungen.....</i> | <i>125</i> |
| <i>Tabelle 3.18: Chemische Verschiebungen der p-Cymenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum der Ru(II)-Komplexe 70 – 73 und des Metallprecursors Dichloro(p-cymen)ruthenium(II)dimer.....</i> | <i>135</i> |
| <i>Tabelle 3.19: Chemische Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome des p-Cymenliganden im ¹³C-NMR-Spektrum der Ru(II)-Komplexe 70 – 73 und des Metallprecursors Dichloro(p-Cymen)ruthenium(II)dimer.....</i> | <i>136</i> |
| <i>Tabelle 3.20: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen des Carbanion-NHC-Liganden in den Ru(II)-Komplexen 70 - 73.....</i> | <i>137</i> |
| <i>Tabelle 3.21: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von 70 und 72.....</i> | <i>139</i> |
| <i>Tabelle 3.22: Masse-zu-Ladungsverhältnis des Molekülpeaks [M]⁺ in den ESI-MS-Spektren von 70 - 72 und die Summenformeln der zugehörigen simulierten Isotopenverteilungen.....</i> | <i>141</i> |
| <i>Tabelle 3.23: E^{1/2} Werte aus den CV-Messungen der Verbindungen 70 – 72.....</i> | <i>141</i> |
| <i>Tabelle 3.24: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 75 - 78.....</i> | <i>149</i> |
| <i>Tabelle 3.25: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Festkörperstruktur von 76.....</i> | <i>151</i> |
| <i>Tabelle 3.26: Optimierung des Mischungsverhältnisses des Lösungsmittels mit Wasser. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% 51, 2 Äq. K₃PO₄, 80 °C, 1 h.....</i> | <i>155</i> |
| <i>Tabelle 3.27: Testreaktionen mit verschiedenen Basen. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% 51, 2 Äq. Base, ⁱPrOH/H₂O 2:1 (v/v), 80 °C, 1 h.....</i> | <i>156</i> |
| <i>Tabelle 3.28: Testreaktion mit Ausbeutebestimmung nach unterschiedlicher Reaktionsdauer. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% 51, 2 Äq. K₃PO₄, ⁱPrOH/H₂O 2:1 (v/v).....</i> | <i>157</i> |
| <i>Tabelle 3.29: Verschiedene Katalysatorkonzentrationen bei 70 °C und 80 °C Reaktionstemperatur. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 2 Äq. K₃PO₄, 80 °C, 1 h.....</i> | <i>159</i> |
| <i>Tabelle 3.30: Ergebnisse des Quecksilbertest mit 52 und 53.....</i> | <i>166</i> |
| <i>Tabelle 3.31: Vergleichsmessungen bei 50 °C.....</i> | <i>167</i> |
| <i>Tabelle 3.32: Errechnete TOF [s⁻¹] über die ersten 14 h der Transferhydrierung von Acetophenon.....</i> | <i>171</i> |
| <i>Tabelle 7.33: Crystal data and structure refinement for 4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin (9).....</i> | <i>278</i> |
| <i>Tabelle 7.34: Crystal data and structure refinement for P_{Thio}I_{Me}Cl (30).....</i> | <i>279</i> |

| | |
|---|-----|
| <i>Table 7.35: Crystal data and structure refinement for $P_{Am}I_{Me}Cl$ (36).</i> | 280 |
| <i>Table 7.36: Crystal data and structure refinement for $PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(Pyridin)$ (51).</i> | 281 |
| <i>Table 7.37: Crystal data and structure refinement for $P_{DiE}I_{Mes}PdCl(Pyridin)$ (53).</i> | 283 |
| <i>Table 7.38: Crystal data and structure refinement for $P_{DiMe}I_{Mes}PdCl(Pyridin)$ (54).</i> | 284 |
| <i>Table 7.39: Crystal data and structure refinement for $P_{Pip}I_{Mes}PdCl(2-Methylpyridin)$ (58).</i> | 285 |
| <i>Table 7.40: Crystal data and structure refinement for $P_{Py}I_{Mes}PdCl(2-Methylpyridin)$ (59).</i> | 286 |
| <i>Table 7.41: Crystal data and structure refinement for $PdCl_2(P_{Thio}I_{Me})(Pyridin)$ (60).</i> | 288 |
| <i>Table 7.42: Crystal data and structure refinement for $P_{DiE}I_{Mes}PdCl_2(Pyridin)$ (62).</i> | 289 |
| <i>Table 7.43: Crystal data and structure refinement for $PdCl_2(P_{DiMe}I_{Mes})(Pyridin)$ (63).</i> | 290 |
| <i>Table 7.44: Crystal data and structure refinement for $RuCl(p-Cymen)(P_{Pip}I_{Mes})$ (70).</i> | 291 |
| <i>Table 7.45: Crystal data and structure refinement for $RuCl(p-Cymen)(P_{DiE}I_{Mes})$ (72).</i> | 293 |
| <i>Table 7.46: Crystal data and structure refinement for $IrClCp^*(P_{Py}I_{Mes})$ (76).</i> | 294 |

Chemikalienverzeichnis

- 1 2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin
- 2 2-Methylthio-4-chloropyrimidin
- 3 2-Methylsulfonyl-4-chloropyrimidin
- 4 2-Amino-4-hydroxypyrimidin
- 5 2-Methylthio-4-dimethylaminopyrimidin
- 6 2-Chloro-4-methoxypyrimidin
- 7 4-Methoxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin
- 8 2-Diethylamino-4-methoxypyrimidin
- 9 4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin
- 10 2-Benzoyloxy-4-chloropyrimidin
- 11 2,4-Dibenzoyloxypyrimidin
- 12 4-Benzoyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin
- 13 4-Benzoyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin
- 14 4-Benzoyloxy-2-diethylaminopyrimidin
- 15 4-Benzoyloxy-2-dimethylaminopyrimidin
- 16 2,4-Di-monomethylaminopyrimidin
- 17 4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin
- 18 4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin
- 19 2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin
- 20 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin
- 21 4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin
- 22 4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin
- 23 4-Chloro-2-diethylaminopyrimidin
- 24 4-Chloro-2-dimethylaminopyrimidin
- 25 2-Amino-4-chloropyrimidin
- 26 1-Mesityl-1*H*-imidazol
- 27 1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol
- 28 1-*tert*-Butyl-1*H*-imidazol
- 29 1-Octylimidazol
- 30 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Thio}I_{Me}Cl**)
- 31 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-octyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Thio}I_{oc}Cl**)

-
- 32 3-(2-(1-Piperidiny)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Pip}I_{Mes}Cl**)
- 33 3-(2-(1-Pyrrolidiny)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Py}I_{Mes}Cl**)
- 34 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{DiE}I_{Mes}Cl**)
- 35 3-(2-(Dimethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{DiMe}I_{Mes}Cl**)
- 36 3-(2-Aminopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Am}I_{Me}Cl**)
- 37 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{DiE}I_{Me}Cl**)
- 38 2-Dimethylamino-4-imidazolylidenylpyrimidin
- 39 1,3-Bis-(2-(dimethylamino)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid
- 40 4-Imidazolylidenyl-2-(1-piperidiny)pyrimidin
- 41 1,3-Bis-(2-(1-piperidiny)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid
- 42 AgCl(**P_{Pip}I_{Mes}**)
- 43 AgCl(**P_{Py}I_{Mes}**)
- 44 AgCl(**P_{DiE}I_{Mes}**)
- 45 AgCl(**P_{DiMe}I_{Mes}**)
- 47 PdCl₂(**P_{Pip}I_{Mes}**)
- 48 PdCl₂(**P_{Py}I_{Mes}**)
- 49 PdCl₂(**P_{DiMe}I_{Mes}**)
- 50 PdCl₂(**P_{DiE}I_{Mes}**)
- 51 PdCl(**P_{Pip}I_{Mes}**)Pyridin
- 52 PdCl(**P_{Py}I_{Mes}**)Pyridin
- 53 PdCl(**P_{DiE}I_{Mes}**)Pyridin
- 54 PdCl(**P_{DiMe}I_{Mes}**)Pyridin
- 55 PdCl₂(**P_{Py}I_{Mes}**)Pyridin
- 56 (PdCl(**P_{Pip}I_{Mes}**))₂
- 57 PdCl(**P_{Pip}I_{Mes}**)(3-Chlorpyridin)
- 58 PdCl(**P_{Pip}I_{Mes}**)(2-Methylpyridin)
- 59 PdCl(**P_{Py}I_{Mes}**)(2-Methylpyridin)
- 60 PdCl₂(**P_{Thio}I_{Me}**)Pyridin

- 61 PdCl₂(P^{Thio}I_{Oc})Pyridin
- 62 PdCl₂(P^{DiE}I_{Mes})Pyridin
- 63 PdCl₂(P^{DiMe}I_{Mes})Pyridin
- 64 PdCl₃(P^{Pip}I_{Mes})
- 65 PdCl₃(P^{Py}I_{Mes})
- 66 PdCl₃(P^{DiE}I_{Mes})
- 67 PdCl(P^{Pip}I_{Mes})(ACN)
- 68 PdCl(P^{Py}I_{Mes})(ACN)
- 69 PdCl(P^{DiE}I_{Mes})(ACN)
- 70 RuCl(*p*-Cymen)(P^{Pip}I_{Mes})
- 71 RuCl(*p*-Cymen)(P^{Py}I_{Mes})
- 72 RuCl(*p*-Cymen)(P^{DiE}I_{Mes})
- 73 RuCl(*p*-Cymen)(P^{DiMe}I_{Mes})
- 74 [IrCl₂Cp*]₂
- 75 IrClCp*(P^{Pip}I_{Mes})
- 76 IrClCp*(P^{Py}I_{Mes})
- 77 IrClCp*(P^{DiE}I_{Mes})
- 78 IrClCp*(P^{DiMe}I_{Mes})

1 Einleitung

1.1 N-heterocyclische Carbene

Carbene, definiert als neutrale Verbindungen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom, welches nur sechs Valenzelektronen besitzt, faszinieren Chemiker seit mehr als 180 Jahren.^[1-3] Selbst ohne die erfolgreiche Synthese oder den Nachweis freier Carbene waren Carbenkomplexe bereits vor hundert Jahren bekannt. Schon 1915 synthetisierte Tschugajeff durch Umsetzung von Tetrachloridoplatinat(II) mit Methylisocyanid und Hydrazin sein „rotes Salz“ (**I**), welches in einer reversiblen Reaktion mit verdünnter Salzsäure zu „gelbem Salz“ (**II**) umgewandelt wurde.^[4] (siehe Abbildung 1.1) Aber erst 55 Jahre später konnten die Strukturen der Verbindungen durch neue analytische Methoden bestimmt und als Diaminocarbenkomplexe formuliert werden.^[5-7]

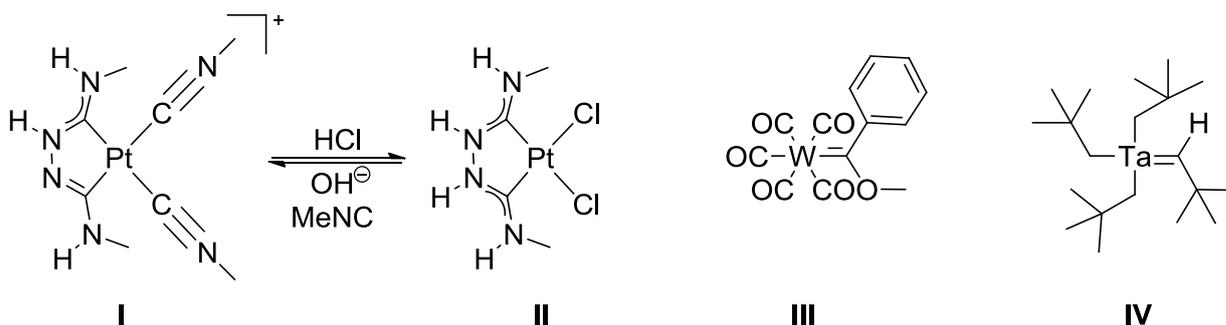


Abbildung 1.1: Die ersten Carbenkomplexe: Tschugajeffs „rotes und gelbes Salz“ (**I** und **II**), das erste Fischer- (**III**) und Schrock-Carben (**IV**).

So publizierte 1964 Fischer den ersten, voll charakterisierten Carben-Metall-Komplex (**III**), den er durch die nucleophile Addition von Phenyllithium an einen Carbonylliganden von Wolframhexacarbonyl, gefolgt von einer Methylierung am Sauerstoffatom, dargestellt hatte.^[8]

10 Jahre später folgte Schrock mit einer anderen Klasse von Carben-Metall-Komplexen: zum ersten Mal wurde ein Komplex vorgestellt, dessen Carbenkohlenstoffatom ein α -Wasserstoffatom statt eines Heteroatoms trug.^[9] Dargestellt wurde **IV** durch die Reaktion von Tris(neopentyl)tantal(V)dichlorid mit doppeltem molarem Überschuss an Neopentyllithium. Dabei entsteht das Intermediat Penta(neopentyl)tantal(V), welches

unter Eliminierung von Neopentan zu **IV** weiterreagiert. Zu Ehren ihrer Entdecker wurden diese Carben-Untergruppen Fischer- und Schrock-Carbene genannt. Entscheidend bei der Einteilung ist die Multiplizität des Grundzustandes (siehe Abbildung 1.2), der die Eigenschaften und Reaktivität der Carbene maßgeblich beeinflusst.^[10,11] Der energetische Abstand zwischen σ - und p_{π} -Orbital, der wiederum von den elektronischen Eigenschaften der α -Substituenten abhängt,^[12] ist dabei für die Multiplizität entscheidend.

Fischer-Carbene finden sich mit Metallzentren mittlerer und später Übergangsmetalle mit niedriger Oxidationsstufe. Die Hinbindung erfolgt aus dem doppelt besetzten σ -Orbital des sp^2 -hybridisierten Carbenkohlenstoffatoms. Die Rückbindung des Metallorbitals findet mit dem nichtbesetzten p_{π} -Orbital statt. Dieser Singulett-Grundzustand 1A_1 wird durch σ -elektronenziehende und π -elektronenschiebende Substituenten am Carbenkohlenstoffatom stabilisiert, da dadurch der energetische Abstand zwischen σ - und p_{π} -Orbital vergrößert wird. Auch die π -Donoreigenschaften des Metalls spielen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung. Durch die Polarität der Carben-Metallbindung wird das Carbenkohlenstoffatom zwar positiv polarisiert, hat aber einen ambiphilen Charakter. So können Fischer-Carbene nucleophil mit dem doppelt besetzten σ - und elektrophil mit dem unbesetzten p_{π} -Orbital reagieren. Wie stark der jeweilige Charakter ausgeprägt ist hängt unter anderem von α -Heteroatom ab. Elektronisch gesehen verhalten sich Singulett-Carbene wie Carbeniumionen.

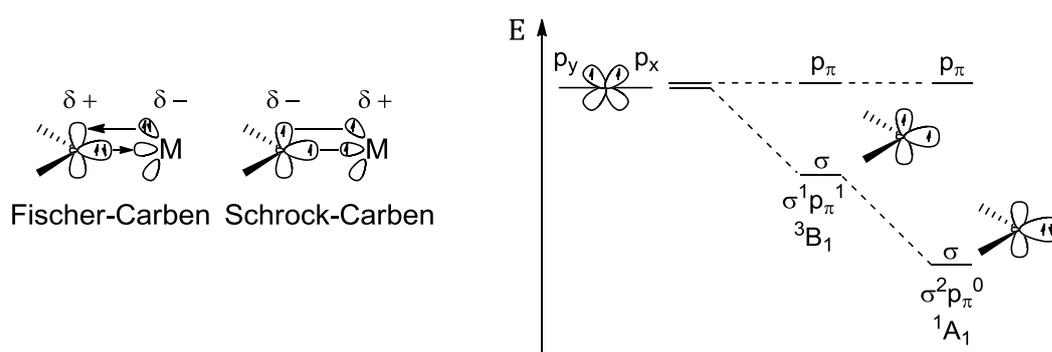


Abbildung 1.2: Polarität im Komplex und Aufspaltung der MO zu verschiedenen Grundzuständen in Fischer- und Schrock-Carbene.^[12]

Bei Schrock-Carbene ist die Polarität der Bindung umgekehrt. Das Carbenkohlenstoffatom ist negativ polarisiert, also nucleophil. Schrock-Carbene treten bei frühen Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen auf. In der Bindung zum Metall

verhalten sich Schrock-Carbene elektronisch gesehen wie Diradikale. Sowohl das σ -Orbital als auch das p_{π} -Orbital sind mit Elektronen paralleler Spin-Ausrichtung einfach besetzt. Dieser Triplett-Grundzustand 3B_1 wird durch σ -elektronenschiebende und π -elektronenziehende Substituenten am Carbenkohlenstoffatom stabilisiert.

Das Rennen um die Synthese des ersten freien, stabilen Carbens ging Ende der Achtziger Jahre in seine finale Runde: Zwar publizierten Betrand *et al.* 1988 die Struktur eines freien λ^3 -Phosphinocarbenes, jedoch konnte dieses nicht als Ligand fungieren.^[13] So gilt heute Arduengo III. als der große Gewinner. Mit der Deprotonierung von 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid gelang ihm 1991 die Darstellung des ersten freien *N*-heterocyclischen Carbens (*NHC*) **V**.^[14] (siehe **Abbildung 1.3**) Die Isolierung von **V** bewies, dass freie Carbene keine unveränderlich instabilen Intermediate darstellten, sondern mit den richtigen Substituenten unter bestimmten Bedingungen dauerhaft stabilisiert werden konnten. Die Stabilität von *NHCs* geht auf die π -Donor- und σ -Akzeptoreigenschaften der Stickstoffatome im Zyklus zurück. Diese eliminieren den Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom durch ihren positiven mesomeren Effekt (+M) mit einer π -Orbitalinteraktion zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoff- und dem leeren p_{π} -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms und heben dieses energetisch leicht an. Gleichzeitig wird durch den schwach negativen induktiven Effekt (-I) das σ -Orbital energetisch abgesenkt und der Singulett-Grundzustand 1A_1 (siehe Abbildung 1.2) stabilisiert.^[15,16] Die 5-Ringstruktur begünstigt durch die Krümmung der Bindungen die sp^2 -Hybridisierung des Carbenkohlenstoffatoms im Gegensatz zur linearen Ausrichtung des unhybridisierten Grundzustandes. Auch die partielle Aromatizität und damit einhergehende Mesomerie der Imidazol-2-ylidene sind stark stabilisierend.^[17-18]

Zwar spielt die Sperrigkeit der Substituenten bei **V** gegenüber den elektronischen Effekten nur eine untergeordnete Rolle, jedoch stabilisieren die sterisch anspruchsvollen Adamantylreste das Carben kinetisch und wirken der Dimerisierung zum entsprechenden Olefin entgegen, dem s.g. Wanzlik-Gleichgewicht.^[20-22] All diese stabilisierenden Effekte sind auf jedes *NHC* übertragbar. Jedoch variiert die Ausprägung von Verbindung zu Verbindung, z. B. je nach Art und Anzahl der Heteroatome und Substituenten am Ring. Die Bindungssituation und die elektronischen Eigenschaften in 5-gliedrigen *NHCs* wurden seit ihrer erfolgreichen Synthese in zahlreichen Publikationen und Reviews diskutiert.^[23-27]

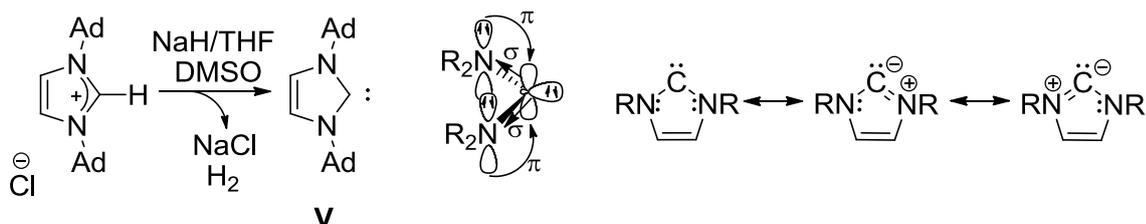


Abbildung 1.3: Das erste freie *NHC* (V) und mesomere Effekte im heterocyclischen Diaminocarben mit den daraus resultierenden, mesomeren Grenzstrukturen.

Übergangsmetallkomplexe von Imidazol-2-ylidenen wurden bereits 23 Jahre vor dem ersten freien *NHC* bekannt. Unabhängig von einander erhielten Wanzlik^[28] und Öfele^[29] 1968 die ersten *NHC*-Komplexe. Wanzlik synthetisierte **VI** durch die Deprotonierung des quartären 1,3-Diphenylimidazoliumsalzes mit Quecksilber(II)acetat. (siehe Abbildung 1.2) Er versuchte sich ebenfalls lange an der Synthese freier *NHC*s. Auch wenn ihm die Darstellung nicht gelang, waren seine Erkenntnisse bahnbrechend für die *NHC*-Forschung. 30 Jahre später gelang Arduengo die Deprotonierung von Tetraphenylimidazoliumperchlorat mit Kalium-*tert*-butanolat zum freien *NHC* (**VII**) mit einer ursprünglich von Wanzlik vorgeschlagenen Reaktionsführung.^[30]

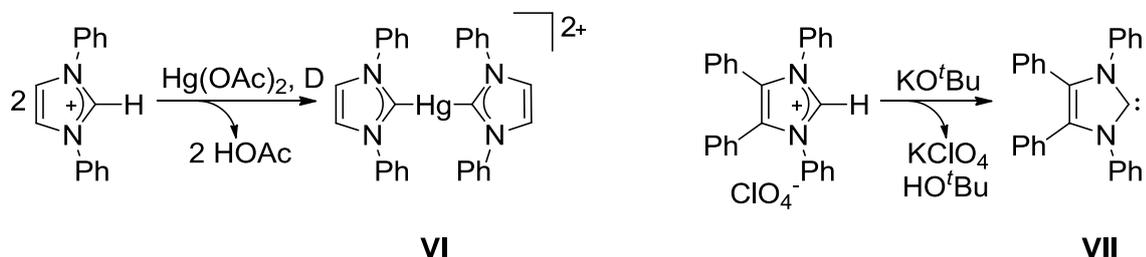


Abbildung 1.4: Der erste *NHC*-Komplex (**VI**) und ein dank Wanzliks *NHC*-Forschung dargestellter, freier *NHC* (**VII**).

Die Synthese von freien und Übergangsmetallkoordinierten *NHC*-Verbindungen ist seit diesen Zeiten ein intensiv erforschtes Feld geblieben.^[31] So ist heute ein großer Katalog an Syntheserouten für stabile *NHC*-Vorstufen bekannt.^[32,33] Diese werden anschließend zu *in situ* oder dauerhaft stabilen Carbenen umgesetzt. Dabei ist die Bildung eines freien Carbens generell keine Voraussetzung für die Koordination an ein Übergangsmetall. Meist werden die *NHC*-Vorstufen in Anwesenheit einer geeigneten Übergangsmetallvorstufe nach den in Abbildung 1.5 dargestellten Methoden *in situ* generiert. Eine beliebte Methode geht von den gut zugänglichen Imidazoliumsalzen aus,

welche mit starken Basen, z.B. Kalium-*tert*-butanolat, zu den entsprechenden *NHCs* deprotoniert werden.^[34] Die Alkohol-,^[35] Chloroform- oder Pentafluorphenyladdukte^[36] lassen sich durch thermisch induzierte α -Eliminierung in die entsprechenden *NHCs* überführen. Die Thioharnstoffderivate können mit elementarem Kalium reduziert werden.^[37] Jedoch ist diese Methode aufgrund der heftigen Reaktionsbedingungen nur eingeschränkt anwendbar. In flüssigem Ammoniak ist eine Deprotonierung unter sehr milden Bedingungen möglich, so dass auch empfindlichere Verbindungen umgesetzt werden können.^[38] Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung von *NHC*-Silber(I)- und *NHC*-Kuper(I)-Komplexen als Carben-Transferreagenzien auf andere Übergangsmetalle.^[39] (siehe Kapitel 3.4)

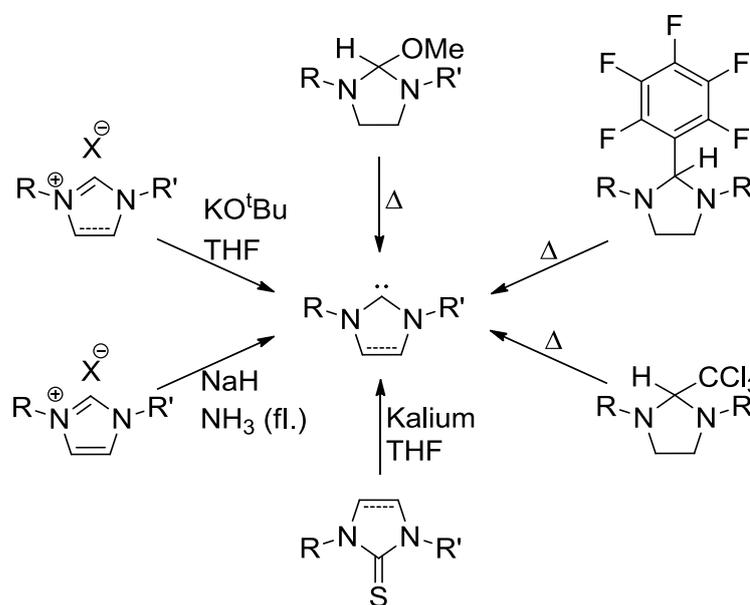


Abbildung 1.5: Synthesemöglichkeiten für freie *NHCs* und *NHC*-ÜM-Komplexe.

Üblicherweise wird die Metall-*NHC*-Bindung mit einer Einfach- statt mit einer Doppelbindung dargestellt. Der π -Anteil wird dabei auf die Delokalisierung im Ring beschränkt. Dies wird teilweise durch eine gebogene Linie zwischen den Ringheteroatomen betont (siehe VI in Abbildung 1.4). Einerseits berücksichtigt diese Darstellung die experimentell beobachtete Möglichkeit zur Rotation um die Metall-Carben-Bindung herum, die nötig ist um eine eventuelle sterische Abstoßung zu anderen Liganden zu minimieren. Andererseits unterstreicht es den Unterschied von *NHC*-Komplexen zu klassischen Fischer-Carbenen.^[40] *NHCs* sind ausgezeichnete σ -Donorliganden und verhalten sich chemisch also eher wie Ether, Amine, Phosphane und andere klassische Zweielektronenliganden.^[41] Durch strukturelle und

thermodynamische Studien^[42,43] konnte belegt werden, dass *NHCs* generell noch bessere σ -Donoren sind als die besten phosphorbasierten Donorliganden wie z.B. Tricyclohexylphosphan.^[44] Dies führt zu thermodynamisch stabileren Bindungen, was sich in einer höheren Bindungsdissoziationsenergie und kurzen Bindungslängen widerspiegelt. Deshalb sind *NHC*-Übergangsmetallkomplexe in der Regel stabiler als Phosphanübergangsmetallkomplexe gegen thermische und oxidative Zersetzung.^[45] Der π -Rückbindungsanteil ist bei *NHC*-Liganden zwar geringer als der σ -Anteil, aber nicht vernachlässigbar.^[46] So wurde für Übergangsmetalle der Gruppe 11 ein π -Anteil von ungefähr 20 % an der Gesamtbindungsenergie zwischen Übergangsmetall und Carbenkohlenstoffatom berechnet.^[47] *NHC*-Liganden können unabhängig von der Oxidationsstufe mit nahezu jedem Übergangsmetall Komplexe bilden.^[33,48-50]

Allerdings werden mit der wachsenden Anzahl der dargestellten *NHC*-Komplexe auch vorher unbekannte *NHC*-basierte Zersetzungs- und Nebenreaktionen entdeckt.^[45] In einigen Fällen erwies sich die *NHC*-Übergangsmetallbindung als unerwartet labil.^[51-55] Auch die Abspaltung des *NHC*-Liganden über eine reduktive Eliminierung zum Imidazoliumsalz wurde beobachtet.^[56-59] Im *NHC*-Liganden selbst kann es z. B. zur Abspaltung der *N*-Substituenten kommen.^[60,61] Eine Vielzahl von Zersetzungs- und Nebenreaktionen verlaufen über intramolekulare, übergangsmetallkatalysierte C-H-Aktivierungen in den *N*-Substituenten oder im Heterocyclus selbst. (siehe Kapitel 1.4)

1.2 *NHC*-Übergangsmetallkomplexe in homogen katalysierten Kreuzkupplungen

Heutzutage sind *NHC*-Übergangsmetallkomplexe die bevorzugten Katalysatoren in einer Vielzahl von katalytischen Anwendungen in Industrie und Forschung.^[41,48,62,63] Dank erhöhter Katalysatorstabilität aufgrund der stärkeren Metall-Ligand-Bindung kommt seltener zu Zersetzungs- und Desaktivierungsreaktionen, so dass mit geringerer Katalysatorkonzentration höhere TONs (*engl.* Turnover number) erreicht werden können.^[40] Durch die hohe Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum aktivieren und stabilisieren *NHC*-Übergangsmetallkomplexe eine Vielzahl von katalytischen Zwischenschritten in organischen Synthesen. Da sie eine höhere Stabilität und Aktivität

zeigen, haben *NHCs* viele etablierte Organophosphanliganden in metallorganischen Katalysatoren ersetzt.^[41,64]

Die allererste beschriebene homogenkatalytische Anwendung von *NHC*-Übergangsmetallkomplexen vor 20 Jahren war eine palladiumvermittelte C-C-Kreuzkupplungsreaktion.^[65] Unter einer Kreuzkupplung allgemein versteht man die Verknüpfung zweier organischer Verbindungen durch die Bildung einer neuen Bindung unter Verwendung eines Katalysators.^[66] Die Bedeutung dieser Reaktionsklasse wurde zuletzt durch den Nobelpreis des Jahres 2010 an Heck^[67], Suzuki^[68] und Negishi^[69] hervorgehoben. Grob zusammenfassen lässt sich die Entwicklung der C-C-Kreuzkupplungsreaktionen in drei Abschnitten:^[70] Anfangs die Untersuchung der Metallkatalysatoren, die die Reaktion selektiv vermitteln können. Neben Palladium zeigen auch Nickel-^[71] und Eisenkomplexe^[72] eine hohe Aktivität in Kreuzkupplungsreaktionen. Anschließend die Vergrößerung des Spektrums an einsetzbaren Kupplungsreagenzien und schließlich der kontinuierlich andauernde Abschnitt der Verbesserung und Erweiterung der einzelnen Kreuzkupplungsarten durch Variation der Liganden und Optimierung der Reaktionsbedingungen.^[48,62,64,73] Einige Beispiele für palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungen sind schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt.

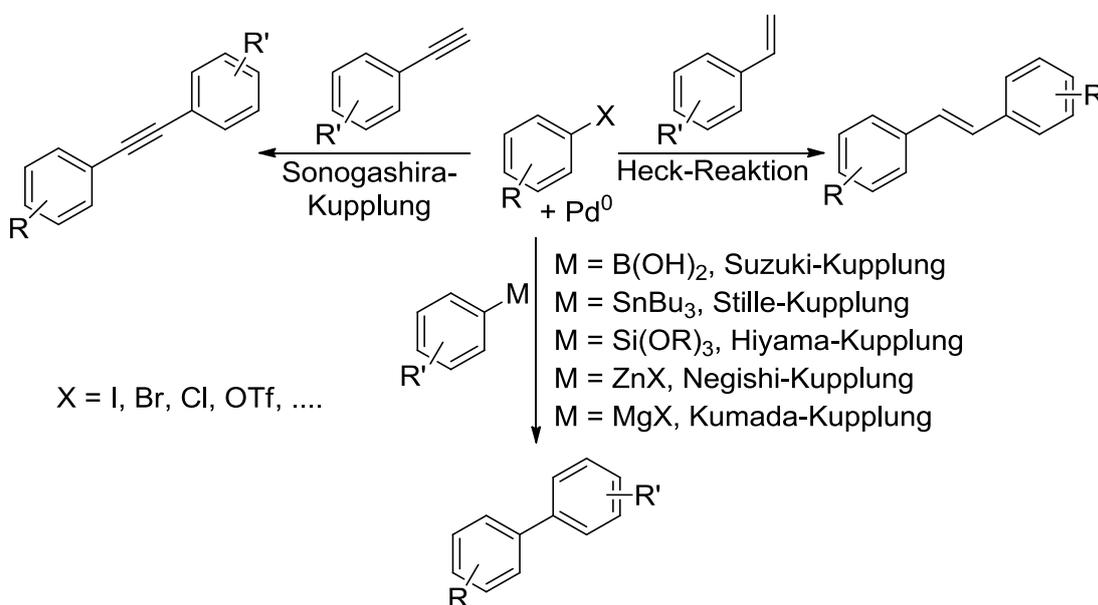


Abbildung 1.6: Ausgewählte Beispiele für palladiumkatalysierte C-C-Kreuzkupplungen.

Der σ -Donor Charakter der *NHC*-Liganden führt zu einer hohen Elektronendichte am Palladium, das so für die oxidative Addition in die Kohlenstoff-Halogen- und

Kohlenstoff-Pseudohalogen-Bindung der Edukte aktiviert wird (siehe Abbildung 1.7). So können auch besonders stabile Substrate wie Chloraryle umgesetzt werden. Die sterische Hinderung durch die Reste der *NHC*-Liganden wiederum fördert den Reaktionsschritt der reduktiven Eliminierung. Diese Effekte tragen auch zur Stabilisierung der ungesättigten, katalytisch aktiven Pd^0 -Spezies bei, so dass die Zersetzung zu *palladium black* (Palladiumnanopartikel) unterbunden werden kann.

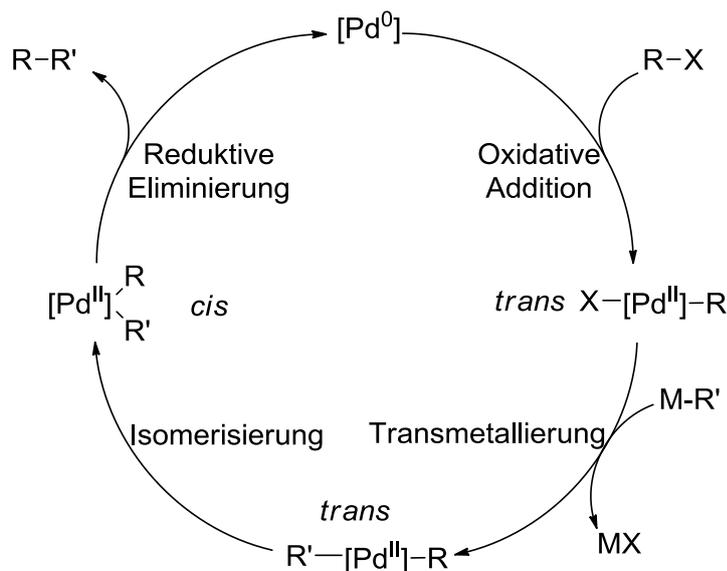


Abbildung 1.7: Allgemeiner Katalysemechanismus einer palladiumvermittelten Kreuzkupplung.

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung ist eine intensiv erforschte Kreuzkupplung und wird oft als Testreaktion für die katalytische Aktivität neu entwickelter Palladium-*NHC*-Komplexe verwendet^[74]. Bei dieser speziellen Kupplung werden Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden zu neuen Biphenylen umgesetzt (siehe Abbildung 1.6, Suzuki-Kupplung). Im Vergleich zu den anderen Abgangsgruppen (mit M dargestellt) besitzen die Boronsäurederivate die geringste Reaktivität in Kreuzkupplungsreaktionen. Gleichzeitig stellen sie günstige und kommerziell gut verfügbare Ausgangsverbindungen dar, die sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Luft, Temperatur und Feuchtigkeit auszeichnen. Dadurch sind die lagerfähigen, wenig toxischen, borbasierten Substrate leicht zu handhaben und können sogar in wässrigem Medium umgesetzt werden. Außerdem zeichnet sie eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.^[75]

1.3 Homogen katalytische Transferhydrierung

Eine weitere homogen katalytische Anwendung, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird, ist die Übergangsmetall-vermittelte Transferhydrierung. Die Transferhydrierung ist eine in der Medikamenten-,^[76-78] Naturstoff-^[79] und Feinchemikaliensynthese^[80-83] oft verwendete, milde Methode^[84] für die Reduktion von Iminen und Ketonen bzw. die Oxidation von Alkoholen und Aminen.^[85] Allgemein wird sie definiert als die katalytische Übertragung von Wasserstoff (formal H₂) zwischen einem als Wasserstoffdonor fungierenden Reagenz, welches kein gasförmiger, molekularer Wasserstoff ist, und einem ungesättigten Wasserstoffakzeptor.^[86] Als Wasserstoffquelle werden dabei oft 2-Propanol oder Ameisensäure genutzt, welche auch gleichzeitig als Lösungsmittel der Reaktion fungieren können. Die Transferhydrierung ist im Vergleich zur klassischen Hydrierung mit leicht entzündlichem, gasförmigem, molekularem Wasserstoff, eine sicherere, atomökonomisch verbesserte und umweltverträglichere Alternative.^[87]

In zahlreichen Studien^[86-89] wurden in den letzten Jahren verschiedene Theorien zu den katalytischen Reaktionsmechanismen der Transferhydrierung aufgestellt und diskutiert. Für Hauptgruppenmetalle wird dabei ein direkter Wasserstofftransfer angenommen,^[90,91] während für Übergangsmetalle von einer Metallhydridzwischenstufe^[92,93] ausgegangen wird. Durch die Zugabe bereits geringer Mengen an Base, wie NaOH, KOH und KO^tBu, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit von rutheniumkatalysierten Transferhydrierungen unter wesentlich mildereren Reaktionsbedingungen enorm gesteigert werden. Dies wurde auf die *in situ* Bildung der hochreaktiven Metallhydridspezies durch die Reaktion des Katalysators mit der externen Base zurückgeführt.^[94,95] Auch der direkte Einsatz von hochempfindlichen Rutheniumhydridkomplexen ohne Basenzugabe bestätigte diese Ergebnisse.^[96-99] Für iridium- und rhodiumkatalysierte Transferhydrierungen wurde der gleiche aktivitätssteigernde Effekt bei Basenzugabe beobachtet, wenn auch nicht im selben Ausmaß.^[100-102] Durch Versuche mit deuterierten Edukten wurde für katalytisch aktive Komplexe aller drei Übergangsmetalle der Monohydridmechanismus, im Gegensatz zur Dihydridzwischenstufe, bestätigt.^[86,103] Dieser kann über eine so genannte „inner sphere“-^[104] oder „outer sphere“-Route verlaufen, je nachdem ob der Ligand mit in die Hydridübertragung einbezogen wird oder nicht.

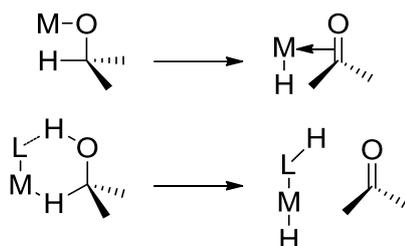


Abbildung 1.8: Der Monohydridmechanismus verläuft entweder über die „inner sphere“- (oben) oder „outer sphere“-Route (unten).

Für **VIII** (siehe Abbildung 1.9) wurde im AK Thiel eine hohe Reaktivität in der Transferhydrierung von Acetophenon auch ohne Zugabe einer zusätzlichen Base gefunden.^[105] Eine erfolgreiche Transferhydrierung ohne externe Base wurde schon früher im Zusammenhang mit C-H-Aktivierungen im Ligandensystem beobachtet.^[106-108] (siehe Kapitel 1.4) Aufgrund der nachgewiesenen C-H-Aktivierung im Ligandenrückgrat, welche thermisch induziert werden kann, wurde für den Komplex ein Monohydrid-„outer sphere“-Mechanismus postuliert. Im Gegensatz zum klassischen „outer sphere“-Mechanismus wie er z.B. für Noyori's bifunktionelle Katalysatoren^[96,109-111] angenommen wird, verläuft dieser nicht über einen sechsgliedrigen, zyklischen Übergangszustand mit dem wasserstoffhaltigen Stickstoffrest des Liganden. Die C-H-aktivierte Position des Liganden wird als interne Basenfunktion ausgenutzt und der Ligand als Zwischenschritt in die nicht C-H-aktivierte Form umgewandelt (siehe Kapitel 1.4). Dieser Mechanismus konnte durch die Isolierung der nicht C-H-aktivierten Rutheniumhydridspezies (in Abbildung 1.9 im Katalysezyklus unten) bestätigt werden.^[105]

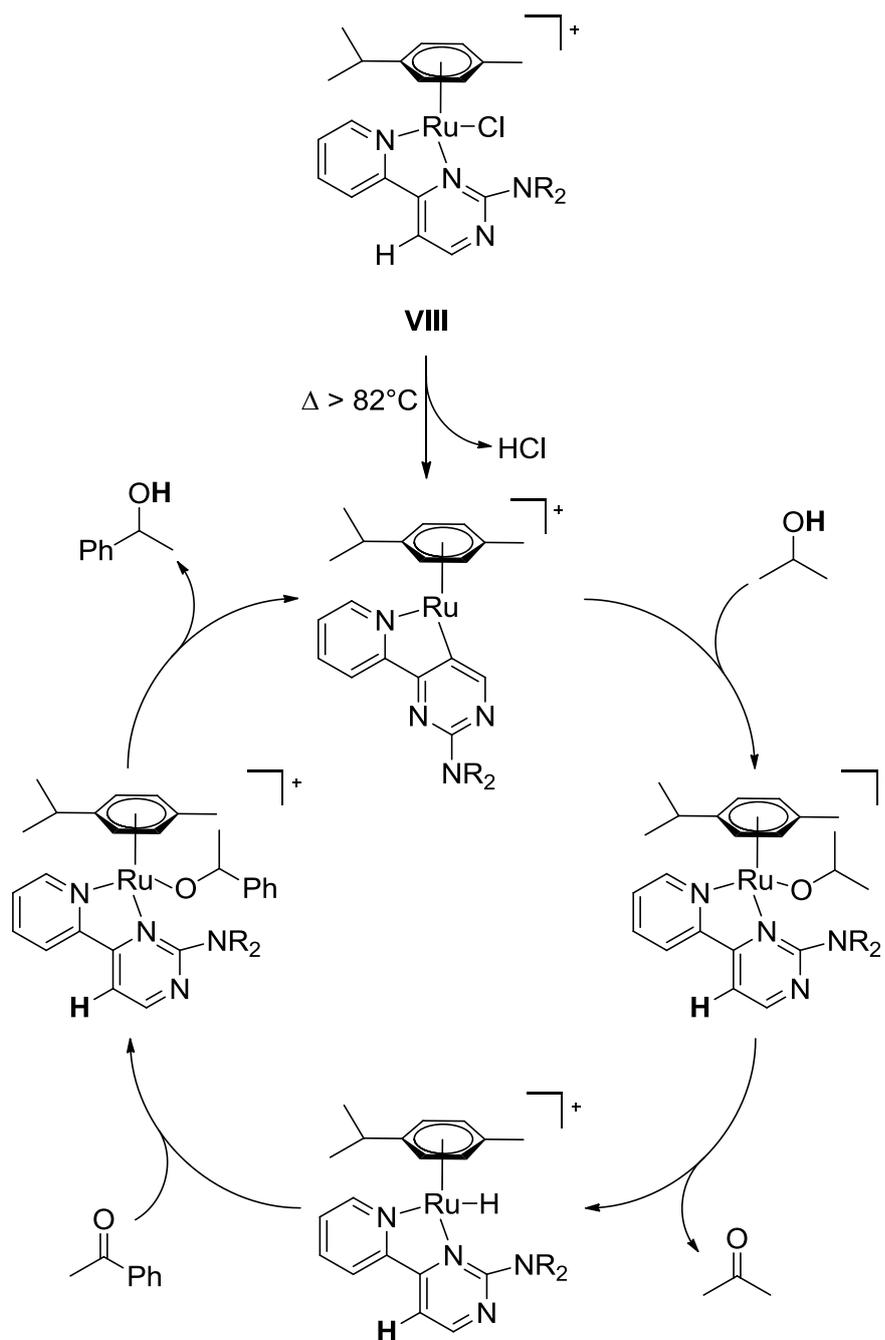


Abbildung 1.9: Neuer Monohydrid-, „outer sphere“-Mechanismus für 2-Aminosubstituierte Pyrimidinliganden mit intramolekularer C-H-Aktivierung.^[105]

1.4 Intramolekulare C-H-Aktivierung in Liganden

Von einer intramolekularen C-H-Aktivierung wird gesprochen, wenn durch Umlagerungen im Liganden, katalysiert durch das Übergangsmetall des Komplexes, eine vorher unreaktive C-H-Bindung aktiviert und gespalten wird. Als Folgeschritt kann eine Reduktion des Metalls unter Abspaltung des aktivierten Wasserstoffs mit einer anionischen Abgangsgruppe erfolgen, wie in Abbildung 1.10 am Beispiel der Palladium(II)komplexe des im AK Thiel entwickelten Aminopyrimidinylphosphanliganden **IX** zu sehen ist.^[112] Dieser phosphanbasierte Ligand zeigt in der Pyrimidineinheit eine zu **VIII** (siehe Abbildung 1.9) ähnliche Reaktivität.

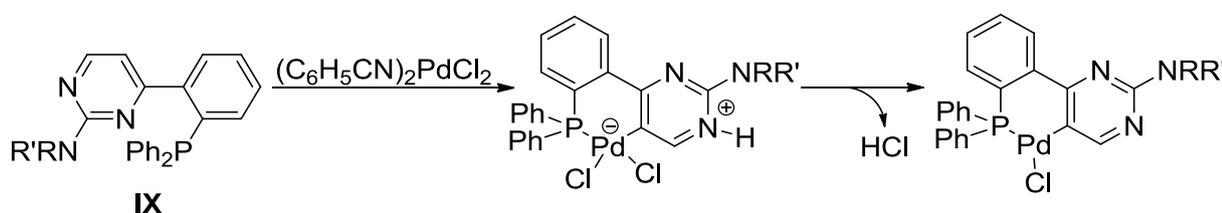


Abbildung 1.10: Intramolekulare C-H-Aktivierung mit 2-aminosubstituierten Pyrimidinliganden **IX**.

Je nach Substitutionsgrad des Aminosubstituenten NRR' in der 2-Position des Pyrimidinringes wurden unterschiedlich koordinierte Palladium(II)komplexe erhalten: für primäre und sekundäre Aminoreste wurde die erwartete P,N-Koordination beobachtet. Für tertiäre Aminoreste entstand durch C-H-Aktivierung eine Phosphor-Carbanion-koordinierte Zwitterionenspezies, welche im Anschluss eine HCl-Eliminierung zum neutralen Komplex durchläuft. Die C-H-aktivierten Komplexe weisen eine wesentlich höhere Aktivität in der Suzuki-Kupplung von Brombenzol mit Phenylboronsäure auf als die P,N-koordinierten Analoga.^[112]

Um die C-H-Aktivierung in den 2-aminosubstituierten pyrimidinhaltigen Liganden genauer zu untersuchen, wurde eine Reihe kollisionsinduzierter Fragmentierungs- (CID, vom engl. *collision-induced dissociation*) Experimente in der Gasphase der Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) mit **VIII** durchgeführt. Unter milden Bedingungen ohne CID wurden nur die entsprechend substituierten Kationen **VIII** detektiert. Durch eine Steigerung des elektrischen Feldes wurde die Kollisionsrate der

Kationen mit den neutralen Atomen des Trägergases He schrittweise erhöht. Die ab einer gewissen Spannung beobachtete HCl-Eliminierung fand, wie Experimente mit deuterierten Spezies bestätigten, ausschließlich mit dem Proton der 5-Position des Pyrimidinrings statt. Außerdem wurde für die HCl-Eliminierung aus Derivaten von **VIII** mit primären und sekundären Aminosubstituenten in 2-Position des Pyrimidinrings eine wesentlich höhere Energie benötigt als mit tertiären Aminosubstituenten. Mit Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Berechnungen konnte dieser experimentelle Energieunterschied verifiziert werden. Für die HCl-Eliminierung zur 16 Valenzelektronenspezies (16-VE) wurde ein Mechanismus über mehrere Übergangszustände errechnet, bei denen sich für tertiär substituierte Pyrimidinliganden durchgehend niedrigere Energien ergeben als für primäre und sekundäre Aminoreste. Dabei haben sterische Effekte wohl einen größeren Einfluss als elektronische.^[105]

Für *NHC*-Liganden werden sowohl C-H-Aktivierungen im Heterocyclus selbst, als auch in den *N*-Substituenten des Imidazolyliidenyls beobachtet. Eine Reaktion mit den aziden Protonen im Imidazolyliidenring kann, gezielt oder unwillentlich, zu abnormal koordinierten, katalytisch weniger aktiven Komplexen führen.^[113-115] Häufig wird die Bildung von Metallacyclen unter C-H-Aktivierung in den aliphatischen^[116-120] und aromatischen^[54,121-125] *N*-Substituenten der *NHC*-Liganden beobachtet. Die C-H-Aktivierung im Mesitylrest des *NHC*-Liganden von **XI** (siehe Abbildung 1.11) konnte bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden und ist innerhalb von wenigen Tagen unter H₂-Atmosphäre vollständig reversibel.^[126] Dies ermöglichte den Einsatz von **XI** als Katalysator in Transferhydrierungsreaktionen. Als Wasserstoffdonoren konnten sowohl sekundäre Alkohole, als auch H₂ verwendet werden und es wurde keine externe Base benötigt.^[107,127,128]

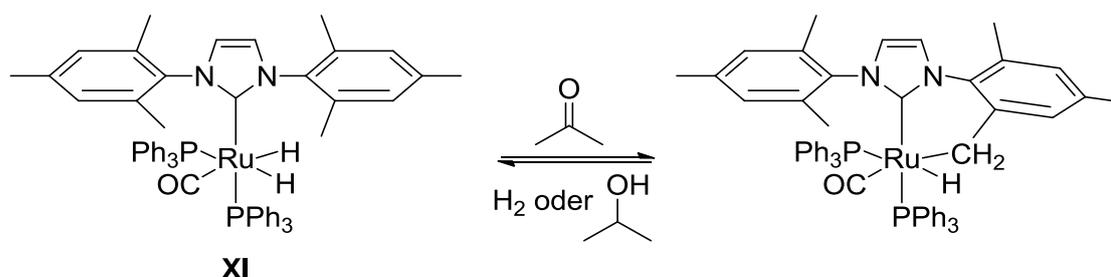


Abbildung 1.11: Reversible C-H-Aktivierung im *NHC*-Liganden bei der Transferhydrierung mit **XI**.

Durch intramolekulare C-H-Aktivierung im aliphatischen *tert*-Butylsubstituenten konnten aus *NHC*-Komplexen von Ir (I) und Rh (I) die ungesättigten 16-VE-Spezies mit Rhodium (III) und Iridium (III) isoliert werden (siehe Abbildung 1.12). An diesen Komplexen wurde durch DFT-Berechnungen die stabilisierende Wirkung der *NHC*-Liganden auf die ungesättigten Metallzentren nachgewiesen. Die Bildung von Rhodium(III) wird als Schlüsselschritt für die Rh-katalysierte Funktionalisierung von C-H-Bindungen angenommen.^[116,117]

Auch mit Nickel kann bei *NHC*-Liganden eine intramolekulare C-H-Aktivierung der Seitenketten beobachtet werden (siehe **XII** in Abbildung 1.12). Für katalytische Anwendungen als 14-VE Nickelspezies konnte der Komplex **XII** wegen seiner Temperaturempfindlichkeit und Instabilität in Lösung bisher jedoch nicht verwendet werden.^[125]

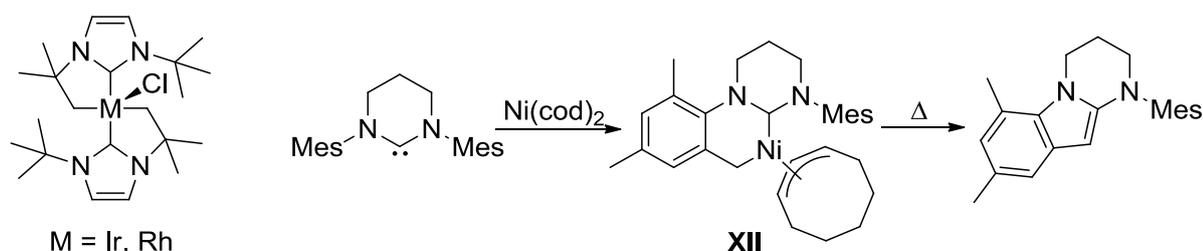


Abbildung 1.12: C-H-Aktivierung in Liganden von Ir(III)- und Rh(III)-*NHC*-Komplexen und die Darstellung und Zersetzung von Nickelkomplex XII.

2 Motivation und Zielsetzung

Schon jetzt durchlaufen mehr als vier von fünf chemischen Produkten bei der Herstellung einen Katalysezyklus. In zunehmendem Maße findet man katalytische Anwendungen neben dem Einsatz in der Synthesechemie auch in den Biowissenschaften, beim Klima- und Umweltschutz sowie zur Energieversorgung.^[129] Durch die Optimierung bekannter und die Erforschung neuer Katalysatorsysteme werden wo immer möglich Energie, Kosten und Abfallprodukte eingespart. So wundert es nicht, dass Katalysatorforschung eines der am schnellsten wachsenden Teilgebiete der Chemie ausmacht.^[130] Die Entwicklung von sauberer und effizienter Chemie ist durch

die steigende Nachfrage nach umweltschonenden, selektiven chemischen Prozessen^[86] zu einem der großen Ziele der chemischen Forschung geworden.^[131]

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer 2-Amino-4-(imidazolyliidenyl)pyrimidinliganden (siehe Abbildung 2.1) und die Darstellung, Charakterisierung und katalytische Anwendung ihrer Übergangsmetallkomplexe. Im Folgenden werden die neuen Liganden mit $\mathbf{P}_{\mathbf{NR}_2\mathbf{I}R'}$ entsprechend ihrer Reste abgekürzt. Das Subskript von \mathbf{P} , in diesem Fall der allgemeine tertiäre Aminorest \mathbf{NR}_2 , bezieht sich dabei immer auf den Substituenten in 2-Position des Pyrimidinrings. Entsprechend kennzeichnet das Subskript von \mathbf{I} , in diesem Fall der allgemeine organische Rest \mathbf{R}' , den Imidazolylidensubstituenten.

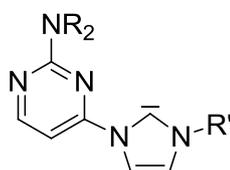


Abbildung 2.1: Das Grundgerüst des neuen Ligandensystems $\mathbf{P}_{\mathbf{NR}_2\mathbf{I}R'}$.

Für zweizählige, pyrimidinhaltige Ligandensysteme wie **VIII** und **IX** ist aus anderen Forschungsarbeiten der AG Thiel eine interessante C-H-Aktivierung bekannt (siehe Abbildung 1.9 und Abbildung 1.10). Diese sollte im Rahmen dieser Forschungstätigkeit an Palladium(II)-, Ruthenium(II)- und Iridium(III)komplexen von $\mathbf{P}_{\mathbf{NR}_2\mathbf{I}R'}$ genauer untersucht werden. Bei C-H-aktivierten Komplexen von **VIII** konnte der sterische Einfluss des 2-Aminosubstituenten der Pyrimidineinheit in der Katalyse und in CID Experimenten beobachtet werden. Bei **IX** ist der sterische Anspruch der Reste sogar entscheidend für den Koordinationsmodus an das Übergangsmetallzentrum. Durch Variationen der 2-Aminosubstituenten und der verschiedenen Reste an der Imidazolylideneinheit sollte der Einfluss dieser Positionen auf C-H-Aktivierung, Koordination, Stabilität, Reaktionsverhalten und katalytische Aktivität in den Übergangskomplexen der neuen Ligandengruppe untersucht werden.

Das Phänomen der übergangsmetallkatalysierten C-H-Aktivierung in aromatischen Substituenten wurde bereits für eine Reihe von *NHC*-Liganden beobachtet (siehe Kapitel 1.4). Während dieses bei rutheniumbasierten Metathesekatalysatoren zu einer Desaktivierung des Katalysators führt und deshalb durch gerichtetes Ligandendesign zu verhindern versucht wird,^[123,132,133] wurde die reversible C-H-Aktivierung bei der rutheniumkatalysierten Transferhydrierung mit **VIII** als interne Basenfunktion

ausgenutzt, so dass auf eine externe Base vollständig verzichtet werden konnte und so z.B. Nebenreaktionen mit basenempfindlichen Substraten und korrosive Prozesse verhindert werden. (siehe Kapitel 1.3 und Abbildung 1.9).

Außerdem zeigen die C-H-aktivierten Komplexe von **IX** und **VIII** sehr gute Aktivitäten in verschiedenen katalytischen Anwendungen. Dies kann auf die hohe Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum durch die Koordination des Carbanions zurückgeführt werden. Durch den starken σ -Donorcharakter des *NHC* in **P_{NR2}IR'** sollte sich die Elektronendichte auf den Übergangsmetallzentren noch weiter erhöhen und die katalytische Aktivität in entsprechenden Reaktionen weiter gesteigert werden. Für Palladium(II)-Komplexe von **P_{NR2}IR'** wurde als Testreaktion die Suzuki-Miyaura-Kupplung und für Ruthenium(III)- und Iridium(III)-Komplexe die Transferhydrierung von Acetophenon gewählt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn des Diskussionsteils wird die Darstellung verschiedener Pyrimidinderivate (Kapitel 3.1) im Zusammenhang der entsprechenden potentiellen Syntheserouten für die 2-Amino-4-pyrimidinylsubstituierten *NHC*-Vorstufen beschrieben. Danach wird die Darstellung verschiedenen Imidazolderivate (Kapitel 3.2) und anschließend die Synthesen der verschiedenen Ligandenvorstufen (Kapitel 3.3) näher behandelt. Mit diesen Ligandenvorstufen wurden verschiedene übergangsmetallhaltige Komplexe dargestellt. Nach der Diskussion der Ag(I)- (Kapitel 3.4) und durch Transmetallierung erhaltenen Pd(II)-Komplexe (Kapitel 3.5), werden weitere, teilweise C-H-aktivierte Pd(II)-Komplexe besprochen und die beobachtete C-H-Aktivierung weitergehend untersucht (Kapitel 3.6). Anschließend an die Diskussion der dargestellten Ru(II)- (Kapitel 3.7) und Ir(III)-Komplexe (Kapitel 3.8) werden die durchgeführten Katalysereaktionen beschrieben. Mit den Pd(II)-basierten Komplexen wurde die Suzuki-Miyaura-Kupplung als Testreaktion durchgeführt (Kapitel 3.9), während die katalytische Aktivität der Ru(II)- und Ir(III)-Komplexen in der Transferhydrierung von Acetophenon getestet wurde (Kapitel 3.10).

3.1 Synthese von Pyrimidinderivaten

Der Name „Pyrimidin“^[134] und die intensive Erforschung von Pyrimidinderivaten begann um 1885 mit Pinner.^[135,136] Pyrimidinbasierte Verbindungen sind heute in der organischen und pharmazeutischen Chemie allgegenwärtig.^[137] In Vitamin B1 sind sie für die Funktion des Nervensystems unentbehrlich und bilden mit den Nukleinbasen Uracil, Cytosin und Thymin in DNA und RNA die Grundlage allen Lebens. Seit langem werden sie in der Medizin genutzt, wie z.B. Barbitursäurederivate als Schlafmittel^[138] und das HIV-Medikament Zidovudin.^[139] Auch verschiedene amino- und imidazolsubstituierte Pyrimidine haben in der medizinischen Forschung ihren festen Platz, wie bei Alloxan,^[140] welches gezielt Diabetes in Versuchstieren auslösen kann, oder in der Arthritistherapie.^[141] Dementsprechend groß ist der Katalog an Synthesemöglichkeiten für unterschiedlich substituierte Pyrimidinderivate.^[142]

Pyrimidin an sich ist ein sechsgliedriger, aromatischer, *N*-heterocyclischer Ring mit zwei Stickstoffatomen in 1- und 3-Position. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind nicht in die π -Orbitale des Ringes eingebunden. Sie können Lewis-basisch reagieren und an Übergangmetallzentren koordinieren. Durch die Elektronegativitätsdifferenz ziehen die Stickstoffatome induktiv Elektronendichte von den benachbarten Kohlenstoffatomen. In der Resonanz ergibt sich dadurch eine positive Teilladung an allen Kohlenstoffatomen in direkter Nachbarschaft zu den Heteroatomen (siehe Abbildung 3.1). Dadurch sind diese Positionen für einen nucleophilen Angriff aktiviert. Dieser Effekt kann durch elektronenziehende Reste (engl. electron withdrawing group, EWG) an diesen Positionen verstärkt werden. Während der nucleophilen Substitution wird der Übergangszustand durch eine einem Meisenheimer-Komplex analoge Ladungsverteilung über die Stickstoffatome stabilisiert.

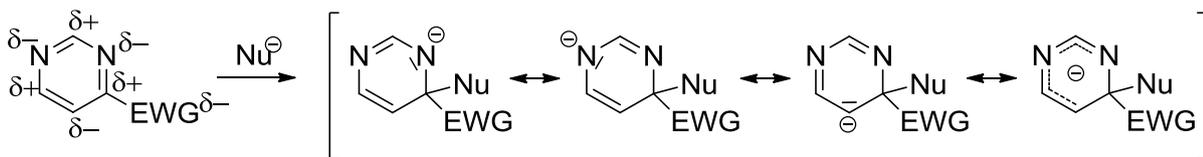


Abbildung 3.1: Ladungsverteilung und Resonanzen im Pyrimidinring bei einem nucleophilen Angriff.

Für die Synthese eines in 2- und 4-Position substituierten Pyrimidins wäre ein in diesen Positionen durch eine gute, elektronenziehende Abgangsgruppe substituiertes Derivat wie 2,4-Dichlorpyrimidin eine naheliegende Ausgangsverbindung.

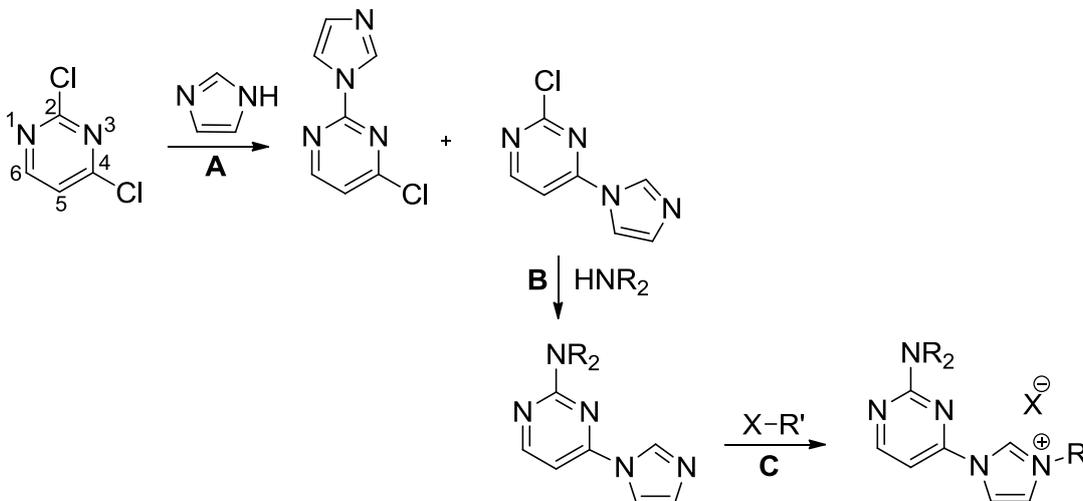


Abbildung 3.2: Syntheseroute vor 2-Amino-4-pyrimidinylsubstituierten *NHC*-Vorstufe ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin.

Die 4-Position weist eine etwas höhere Aktivität für nucleophile Angriffe von Aminen auf. Deshalb wird bei einer direkten Umsetzung von 2,4-Dichlorpyrimidin mit tertiären und sekundären Aminen zum Großteil das 4-substituierte Produkt erhalten.^[141] Die direkte Umsetzung mit Imidazol (siehe Abbildung 3.2, Reaktion **A**) hingegen führt zu einem aufwendig auftrennbaren Gemisch beider Substitutionsprodukte. Selbst wenn unter hohen Ausbeuteverlusten eine Trennung der Regioisomere erreicht wird, ist die folgende Reaktion mit tertiärem Amin (**B**) ebenfalls sehr unspezifisch: Neben der Abspaltung des Imidazolrestes werden weitere Nebenreaktionen bis hin zum doppelt aminosubstituierten Pyrimidin beobachtet. Die Ausbeuten an gewünschtem 2-amino-4-imidazolsubstituierten Derivat fallen entsprechend schlecht aus.^[143] Durch die anschließende Reaktion **C** ließe sich der gewünschte Imidazolium-Precursor der 2-Amino-4-imidazolyliidenylpyrimidinliganden darstellen. Aufgrund der bereits beschriebenen Nachteile, wie Nebenreaktionen und schlechte Ausbeuten wurde diese Syntheseroute verworfen und nach alternativen Wegen zur Synthese der Ligandenvorstufen gesucht.

3.1.1 Syntheserouten ausgehend von 2-Thiouracil

Eine andere Möglichkeit geht vom günstigen 2-Thiouracil aus und ist in Abbildung 3.3 dargestellt: Bei den Reaktionsschritten **D**,^[141,144-147] **E**^[141] und **G**^[141,148] handelt es sich um literaturbekannte Verfahren. **D** wurde erfolgreich durchgeführt und durch gründliches Waschen des Rohproduktes mit Wasser und Acetonitril konnte die Ausbeute bei sehr guter Reinheit von **1** deutlich von 72 % auf 93 % gesteigert werden. Auch für Reaktion **E** konnte durch Optimierungen in der Aufarbeitung, wie der zügigen Neutralisation der Reaktionsmischung vor dem organischen Extrahieren, die Ausbeute von **2** bei sehr guter Reinheit auf 95 % gesteigert werden. Die Umsetzung **G** zu **3** wurde erfolgreich gemäß der Literatur durchgeführt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für **1** bis **3** sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Man beobachtet für alle Verbindungen, wie erwartet, die Signale der Ringprotonen als Dubletts. Für **1** wurde als zusätzliches Signal ein breites Singulett bei $\delta = 13.51$ ppm detektiert, welches dem stickstoffgebundenen Proton zugeordnet werden konnte. Durch die Tautomerie von **1** (siehe Abbildung 3.4), welches in Lösung dominant in den Ketoformen vorliegt, wirkt auf die Ringatome kein anisotroper Effekt, so dass die

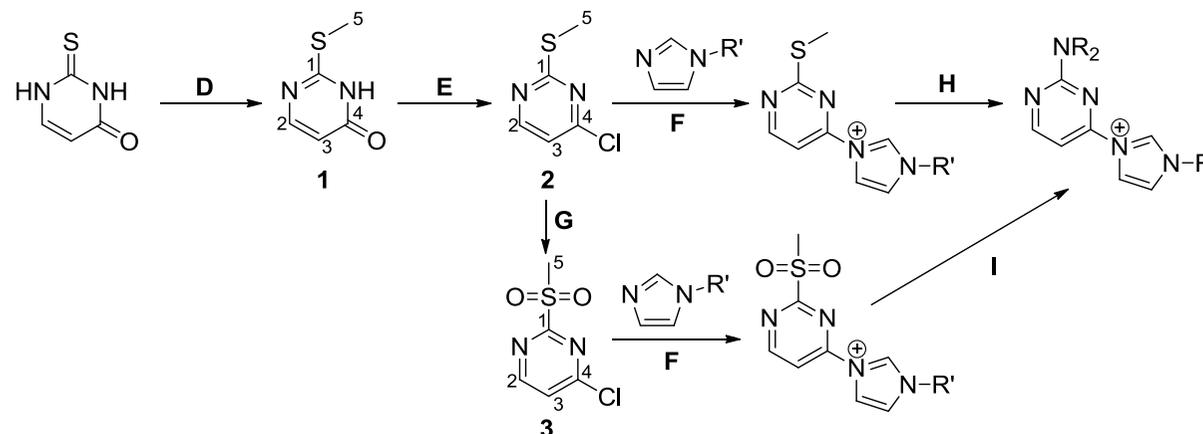


Abbildung 3.3: Ligandensyntheseroute ausgehen von 2-Thiouracil.

Tabelle 3.1: Vergleich der Ausbeuten und chemischen Verschiebung von ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 1 - 3.

| Verbindung | Ausbeute | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|------------|----------|--|--|------|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | | H-2 | H-3 | H-5 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 1 | 93 % | 7.88 $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ | 6.24 $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ | 2.58 | 162.8 | 155.1 | 111.0 | 165.0 | 13.4 |
| 2 | 95 % | 8.54 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 7.27 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 2.49 | 172.7 | 158.9 | 116.6 | 160.0 | 13.7 |
| 3 | 72 % | 8.82 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 7.60 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 3.38 | 174.6 | 158.7 | 122.2 | 162.7 | 40.0 |

Alle Werte in ppm, gemessen in CDCl_3 , Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz

Signale der Ringprotonen hochfeldverschoben detektiert werden im Vergleich zu **2** und **3**. Die Bindung zwischen C-2 und C-3 hat mehr olefinischen als aromatischen Charakter. Deshalb ist die Kopplungskonstante von C-2 und C-3 bei **1** größer als bei **2** und **3**.

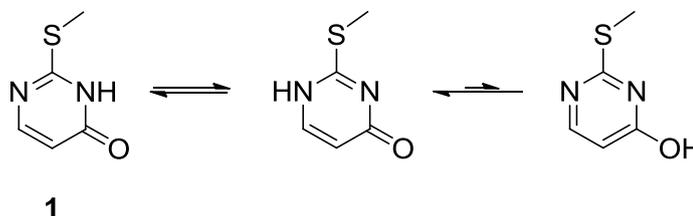


Abbildung 3.4: Tautomere von **1**.

Durch die nucleophile Substitution mit Chlor (Reaktion **E**) wurde die Aromatizität im Pyrimidinring wieder hergestellt. Durch den anisotropischen Effekt werden die Signale aller Ringatome tieffeldverschoben beobachtet. Nur für C-4 wird durch den Chlorsubstituenten die Abschirmung des Kohlenstoffatoms im Vergleich zur Ketogruppe von **1** erhöht und das Signal hochfeld verschoben. Durch die anschließende Oxidation des Methylthioethers zum Methylsulfonylrest wird die Seitenkette zu einem stärker elektronenziehenden Rest und die Signale im gesamten Ring tieffeldverschoben. Am stärksten macht sich dieser Effekt am paraständigen C-3 bemerkbar, wo eine Verschiebung um 6 ppm detektiert wurde. Am aliphatischen Seitenkettenkohlenstoffatom C-5 wirkt sich die Entschirmung durch eine Tieffeldverschiebung von $\delta = 13.7$ ppm auf $\delta = 40.0$ ppm aus.

Für die Syntheseschritte **F** (siehe Kapitel 3.3) und **H**^[149-152] wurden literaturbekannte Methoden für chemisch ähnliche Verbindungen herangezogen. Reaktion **H** konnte trotz vielfacher Variationen der Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Entweder wurde nur das Edukt zurück gewonnen oder Zersetzungsreaktionen beobachtet. In einigen Quellen wurden bereits Probleme mit Substitutionsreaktion an quartären Imidazoliumverbindungen beschrieben.^[153] Deshalb wurde auf die alternative Syntheseroute **G** über Produkt **3** und Reaktion **I**^[141,154] zurückgegriffen. Durch die bessere Abgangsgruppe und polarere Bindung des Methylsulfonylrestes sollte die Substitutionsreaktion unter mildereren Bedingungen funktionieren. Jedoch konnte aus der Reaktion von **3** mit verschiedenen Imidazolderivaten kein isolierbares Produkt erhalten werden. Auch die direkte Umsetzung von **3** mit Piperidin und Diethylamin führte selbst bei Raumtemperatur nur zum in 4-Position aminosubstituierten Derivat.

Da über diese Syntheserouten keine vollständige Ligandensynthese durchgeführt werden konnte, wurde ein anderer Reaktionsweg geplant (siehe Abbildung 3.5): Ausgehend von **1** sollte die unreaktive Ketogruppe in 4-Position ausgenutzt werden und als erstes der Aminosubstituent in 2-Position eingeführt werden, bevor durch Chlorierung (Reaktion **K**) und weitere Funktionalisierung der 4-Position in Reaktion **L** die ionische Vorstufe der Imidazolylidenpyrimidinliganden dargestellt werden würde.

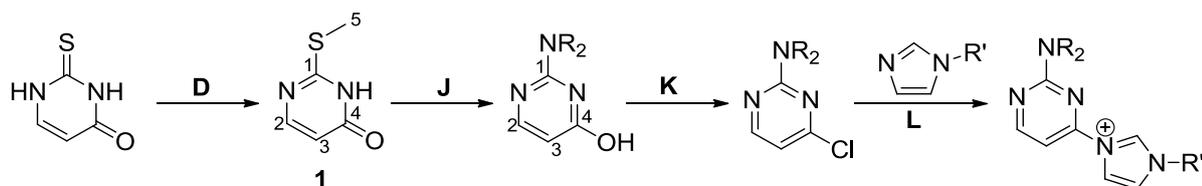


Abbildung 3.5: Alternative Ligandensyntheseroute ausgehend von 2-Thiouracil.

Durch die Umsetzung von **1** mit Ammoniumacetat in der Schmelze konnte 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (**4**) (R = H) erfolgreich in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden.^[145,155] Für 2-Amino-4-hydroxypyrimidin werden vereinfacht 6 Tautomere angenommen, bei denen sich die zwei Protonen zwischen den vier Heteroatomen bewegen: zwei Ketoamine, ein Ketoimin, ein Hydroxyamin und zwei Hydroxyimine (siehe Abbildung 3.6). Je nach Publikation werden aber auch 9 oder sogar 21 verschiedene Tautomere gezählt.^[156] In Lösung liegen die beiden Ketoamine im Verhältnis 1:1 dominant vor.^[157]

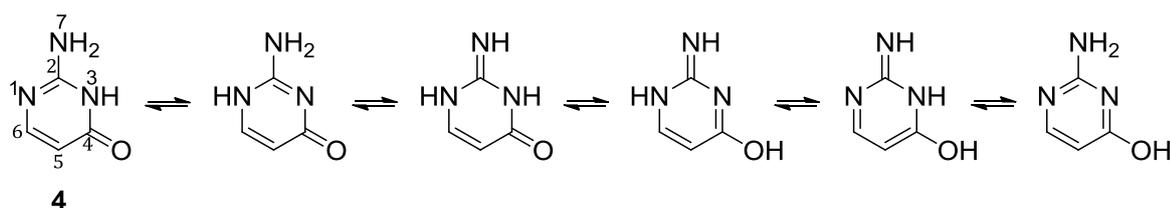


Abbildung 3.6: Die 6 Tautomere des 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (**4**).

Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.7) werden deshalb die Dubletts der Pyrimidin-Ringprotonen H-5 und H-6 bei $\delta = 6.82$ ppm und $\delta = 5.51$ ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu anderen aromatischen Pyrimidinverbindungen beobachtet (siehe z.B. Tabelle 3.3), bei denen der anisotropische Effekt die Protonen tieffeld verschiebt. Außerdem zeigt sich das stickstoffgebundene Proton, welches sich im vorliegenden Tautomerengleichgewicht zwischen N-1 und N-3 bewegt, als sehr breites Singulett bei

$\delta = 9 - 13$ ppm im Tieffeldbereich des Spektrums. Die Protonen H-7 des Aminorestes werden als breites Singulett bei $\delta = 6.82$ ppm detektiert. Alle Signale stimmen mit literaturbekannten Daten überein.^[145,155]

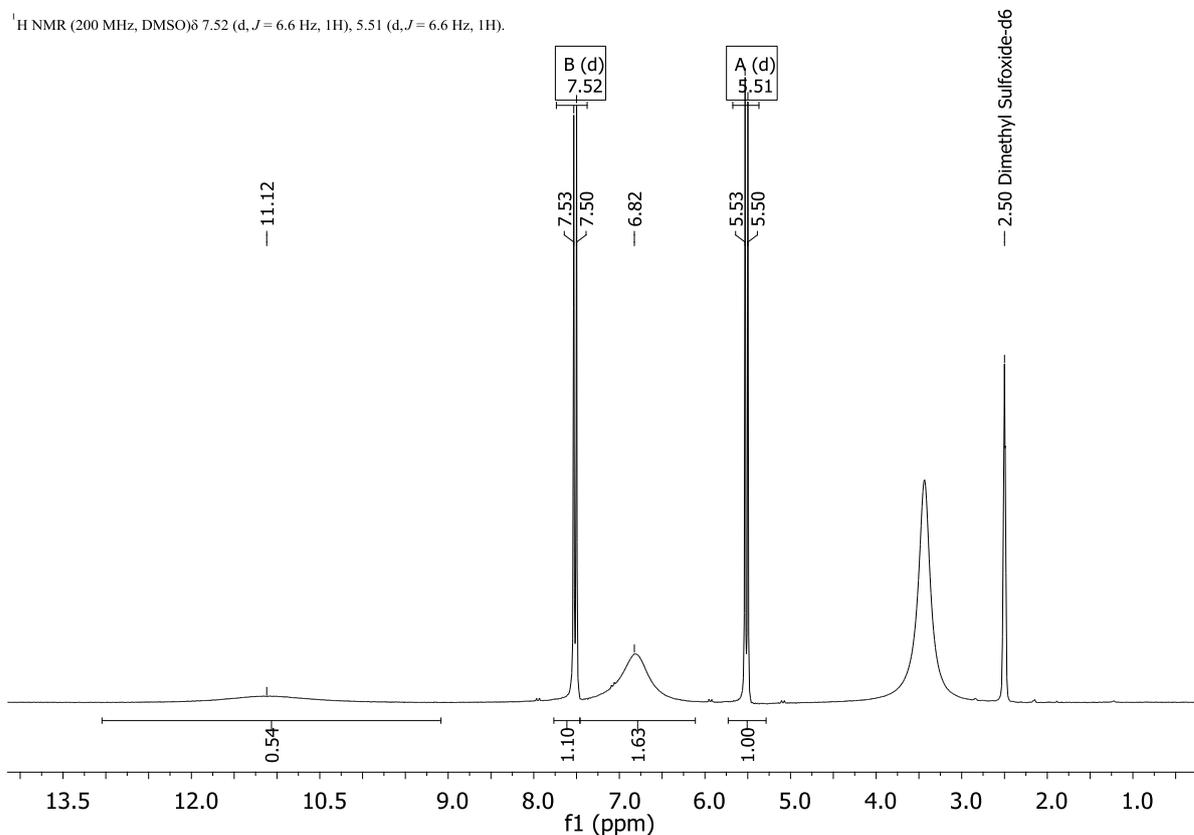


Abbildung 3.7: ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, gemessen in DMSO-d₆) von 4.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.8) können wegen der größeren Intensität die tertiären Kohlenstoffatome C-5 und C-6 bei $\delta = 156.7$ ppm und $\delta = 102.5$ ppm eindeutig von den quartären Kohlenstoffatomen C-2 und C-4 unterschieden werden. Durch die starke Abschirmung der Ketogruppe, bei der der $-I$ und $-M$ Effekt des Oxosubstituenten elektronenziehend wirken, wird das Singulett von C-4 bei $\delta = 163.5$ ppm weiter im Tieffeld des Spektrums beobachtet als das Signal von C-2 bei $\delta = 155.5$ ppm, bei welchem sich trotz der drei benachbarten, elektronenziehenden Stickstoffatome N-1, N-3 und N-7 der elektronenschiebende $+M$ -Effekt des Aminorestes auswirkt.

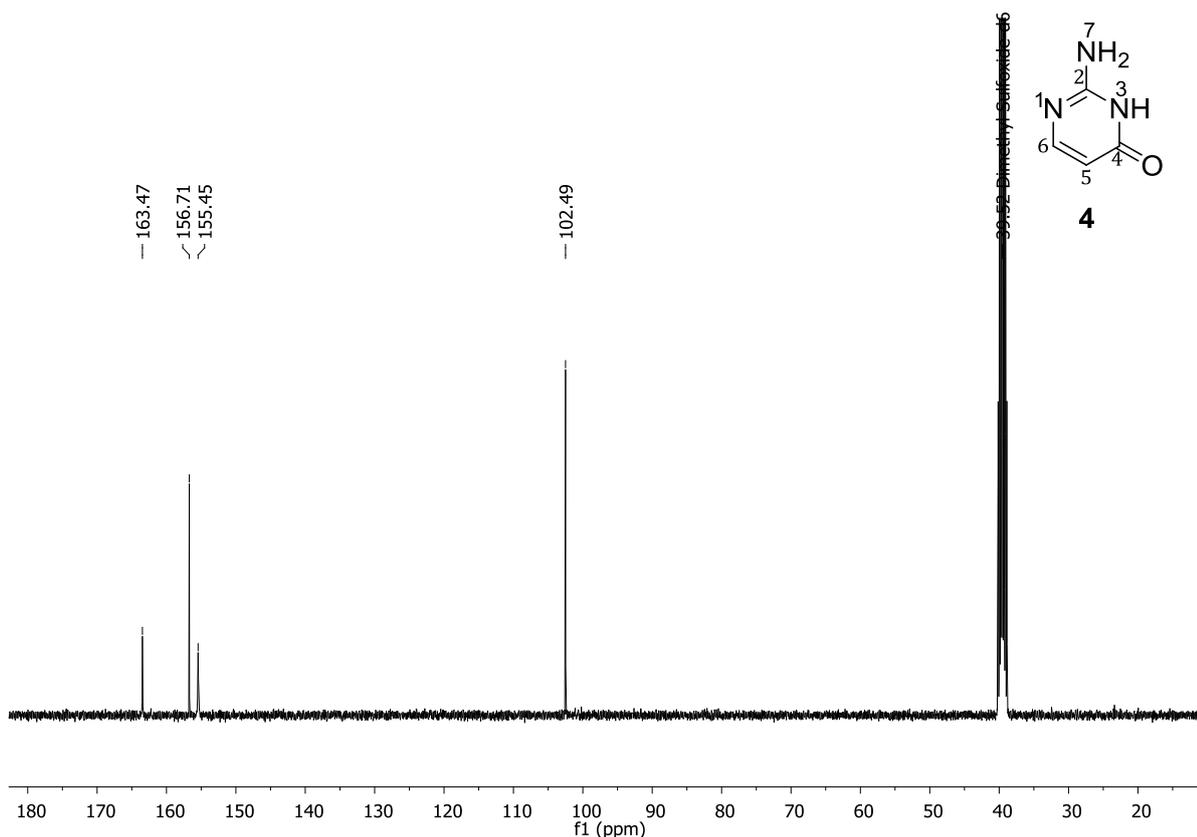


Abbildung 3.8: ^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz, gemessen in DMSO-d_6) von **4**.

Für die Substitution mit den bei Raumtemperatur flüssigen tertiären Aminen Piperidin, Pyrrolidin und Diethylamin wurden **1** in wenig Ethanol gelöst und mit einem großen Überschuss des jeweiligenamins versetzt. Unter Rühren wurde anschließend langsam in einer Rate von $10\text{ }^\circ\text{C}$ pro Stunde die Reaktionstemperatur hochgesetzt. Nachdem die Mischung kräftig bei der Siedetemperatur des jeweiligenamins refluxierte wurde die Temperatur für bis zu 48 h gehalten. Während der gesamten Reaktionsdauer wurden in unregelmäßigen Abständen Proben der Reaktionsmischung entnommen, verdünnt und mittels GC-MS untersucht um den Fortschritt der Umsetzung zu beobachten. Mit Piperidin konnte nach 48 h bei $108\text{ }^\circ\text{C}$ nur 8 % Ausbeute erhalten werden. Bei den durch die geringeren Siedepunkte von Pyrrolidin ($87\text{ }^\circ\text{C}$) und Diethylamin ($56\text{ }^\circ\text{C}$) bedingten Reaktionstemperaturen konnte mit den entsprechenden Aminen keine Umsetzung erreicht werden.

Mit dem leicht azideren Dimethylamin in ethanolischer Lösung wurde unter Reaktionsbedingungen von $135\text{ }^\circ\text{C}$ für 16 h im Hochdruckautoklaven nur eine Mischung aus Edukt **1** und in 4-Position substituiertem Nebenprodukt **5** erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.10) erkennt man neben den Signalen von **1** die zwei aromatischen Dubletts des Pyrimidinringes des Nebenproduktes **5** bei $\delta = 7.47\text{ ppm}$ und

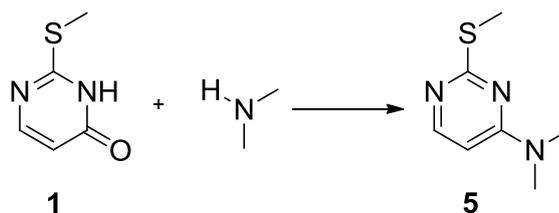


Abbildung 3.9: Reaktion von 1 mit Dimethylamin.

$\delta = 5.73$ ppm. Außerdem wird weiterhin das Singulett der Methylgruppe des Thioetherrestes in 2-Position bei $\delta = 2.67$ ppm und die zwei Methylgruppen des Dimethylaminorestes in 4-Position bei $\delta = 3.01$ ppm beobachtet. Interessant ist allenfalls, wie sich die Einführung eines tertiären Aminorestes in 4-Position auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen auswirkt. Da der stark elektronenziehenden Oxorest mit $-I$ und $-M$ -Effekt durch einen elektronenschiebenden Aminorest mit $+M$ -Effekt substituiert wurde, ist eine Hochfeldverschiebung von ungefähr 0.3 ppm für beide Dubletts der Ringprotonen zu beobachten, obwohl wegen dem anisotropischen Effekt durch die Aufhebung der Tautomerie im Vergleich zur Ketoform von **1** eine Tieffeldverschiebung erwartet werden würde.

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ 7.74 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 6.07 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 5.73 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H).

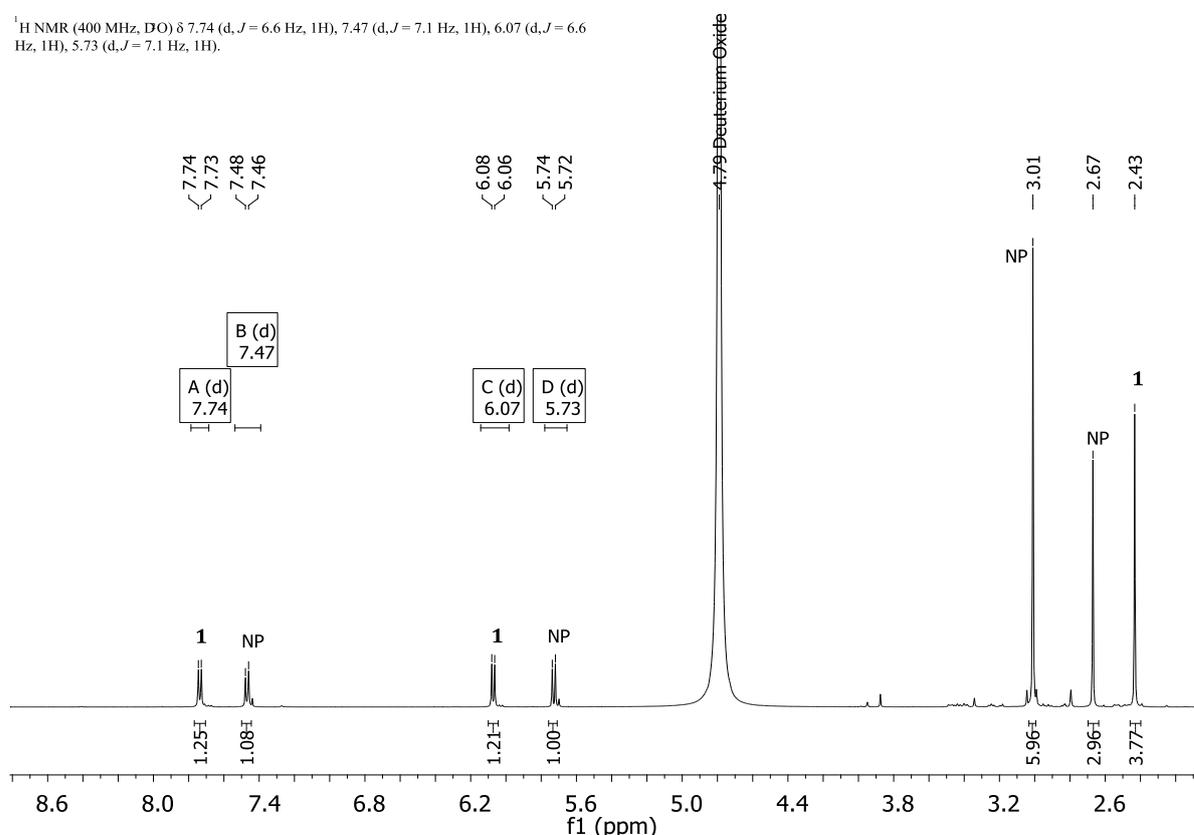


Abbildung 3.10: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, gemessen in D₂O) der Umsetzung von **1** mit Dimethylamin zu NP **5**.

Die gleiche Reaktion wurde mit Monomethylamin im Hochdruckautoklaven beobachtet. Nach diesen Ergebnissen wurde eine Syntheseroute ausgehend von 2-Thiouracil, außer für **4**, verworfen. Zur Einführung von tertiären Aminoresten in 2-Position des Pyrimidinringes ist eine bessere Abgangsgruppe in 2- und ein gegen nucleophilen Angriff stabiler Rest in 4-Position nötig.

3.1.2 Methylether als Schutzgruppe für 2,4-Dichlorpyrimidin

Für eine Synthese ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin, bei der zuerst der Aminorest eingeführt werden soll, ist eine Schutzgruppe für die reaktive 4-Position nötig (Reaktion **M**). Nach Einführen des Aminorestes in 2-Position (Reaktion **N**) muss die 4-Position wieder entschützt werden (Reaktion **O**). Die folgende Chlorierung (Reaktion **P**) konnte bereits erfolgreich mit **2** durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.1.1). Durch die anschließende Umsetzung mit einfach *N*-substituierten Imidazolen sollte die ionische Vorstufe der Pyrimidin-*NHC*-Liganden zugänglich sein.

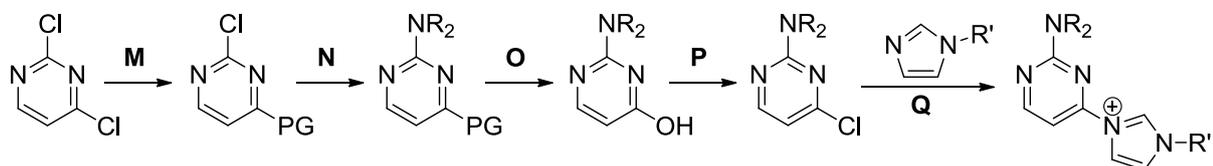


Abbildung 3.11: Geplante Syntheseroute ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin mit Schutzgruppe in der reaktiven 4-Position.

Im Bezug auf Beständigkeit und simpler Einführung gibt es nur wenige Schutzgruppen für phenolische OH-Funktionen, die den Methylether übertreffen.^[158,159] Außerdem kann die Methoxygruppe durch niedrige Reaktionstemperaturen selektiv in 4-Position von 2,4-Dichlorpyrimidin eingeführt werden.^[160] Wie in Abbildung 3.12 dargestellt, wurde dazu 2,4-Dichlorpyrimidin bei 0°C in Methanol mit Natriummethanolat umgesetzt. Über eine nucleophile Substitutionsreaktion wurde 2-Chloro-4-methoxypyrimidin (**6**) in einer Ausbeute von 89 % erhalten.

Da die Reaktion von chlosubstituierten Pyrimidinen mit Piperidin spontan und exotherm verläuft,^[152] wurden **6** in Methanol gelöst und unter Eisbadkühlung eine Lösung von Piperidin in Methanol über einen Zeitraum von 45 min zu getropft. Nach

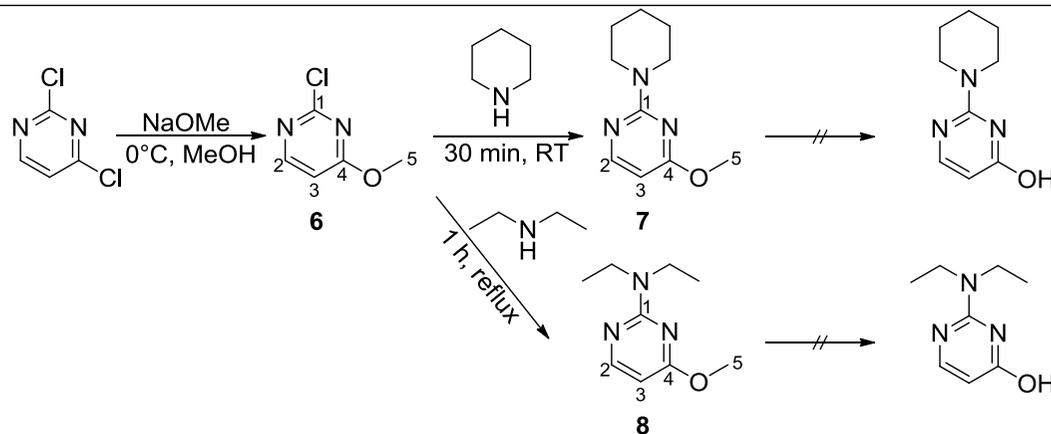


Abbildung 3.12: Reaktionen von 2,4-Dichlorpyrimidin zu geschütztem Produkt 6 und substituierten Produkten 7 und 8.

Tabelle 3.2: Vergleich der Ausbeuten und chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 6 - 8.

| Verbindung | Ausbeute | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|------------|----------|--|--|------|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | | H-2 | H-3 | H-5 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 6 | 89 % | 8.27 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 6.66 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 4.00 | 160.4 | 158.7 | 107.3 | 170.9 | 54.7 |
| 7 | 73 % | 8.00 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.89 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 3.85 | 161.8 | 158.0 | 95.7 | 169.9 | 52.9 |
| 8 | 92 % | 7.96 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.84 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 3.79 | 161.0 | 158.0 | 95.2 | 169.6 | 52.5 |

Alle Werte in ppm, gemessen in CDCl_3 , Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz

30 min Umsetzung bei Raumtemperatur konnte 4-Methoxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**7**) durch organische Extraktion in einer Ausbeute von 73 % isoliert werden. Bei der Umsetzung von Diethylamin mit **6** wurde ohne weitere Lösungsmittelzugabe gearbeitet und 2-Diethylamio-4-methoxypyrimidin (**8**) bereits nach 1 h refluxieren in einer Ausbeute von 92 % isoliert. Die Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für **6**, **7** und **8** sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum von **6** werden zusätzlich die Resonanzen der entsprechenden Aminoreste im aliphatischen Bereich der Spektren von **7** und **8** beobachtet. Für den cyclischen Pyrimidinrest von **7** werden die Signale in Form eines Triplets bei $\delta = 3.47$ ppm und zweier Multipletts bei $\delta = 1.63$ ppm und $\delta = 1.55$ ppm im Verhältnis 4:2:4 im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. Dabei sind die Protonen in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom deutlich tieffeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden im Vergleich zu **6** drei neue Singulets bei $\delta = 44.9$, 25.8 und 25.0 ppm detektiert. Für den Diethylaminorest von **8** werden ein Quartett bei $\delta = 3.53$ ppm und ein Triplett bei $\delta = 1.11$ ppm im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums beobachtet. Die Kopplungskonstante beträgt 7.0 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum entsprechen die Signale bei $\delta = 41.9$ und 13.1 ppm der Ethylgruppe. Während alle anderen chemischen Verschiebungen der Pyrimidineinheit ähnlich zu **6** beobachtet werden, werden mit der Einführung des Aminorestes an C-1 für **7** und **8** die Signale des *para* ständigen C-3 um ca. 12 ppm, und H-3 um ca. 0.8 ppm hochfeldverschoben. Dies lässt sich durch die erhöhte Elektronendichte in dieser Position erklären. Statt des stark elektronenziehenden Chlorsubstituenten mit -I Effekt wurde ein elektronenschiebender Aminosubstituent mit +M Effekt eingeführt. Eine leichte Hochfeldverschiebung um 0.3 ppm ist auch für die Resonanz von H-2 von **7** und **8** im Vergleich zum entsprechenden Proton von **6** zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen von **7** und **8** untereinander sind sehr ähnlich. Es lässt sich kaum ein Einfluss der verschiedenen Aminosubstituenten auf die Signale der Pyrimidinatome erkennen.

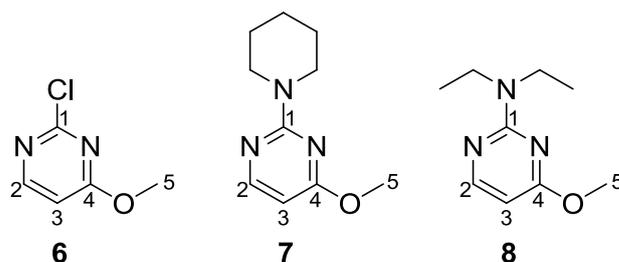


Abbildung 3.13: Nummerierte Strukturformeln von 6 – 8.

Die Entschützung der Hydroxygruppe wird üblicherweise durch eine Umsetzung mit *in situ* erzeugtem Trimethylsilyliodid und anschließender wässriger Aufarbeitung durchgeführt.^[161]

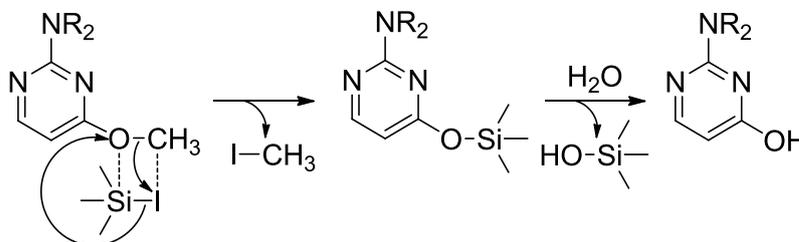


Abbildung 3.14: Mechanismus der Abspaltung der Methoxyschutzgruppe mit Trimethylsilyliodid.

Die Reaktion wurde sowohl bei 0°C in Tetrahydrofuran als auch in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt. Unter beiden Reaktionsbedingungen konnte keine Umsetzung beobachtet und nur das methylethergeschützte Edukt zurück gewonnen werden. Eine direkte Hydrierung mit Palladium auf Aktivkohlematrix in H₂ im Hochdruckautoklaven blieb ebenfalls erfolglos. Auch nach mehreren Stunden bei 30 bar Wasserstoffüberdruck und 5 % Katalysatorbeladung konnte erneut nur das Edukt erhalten werden. Als letzte Variante wurde die Entschützung mit Bortribromid in Dichlormethan durchgeführt. Die Lewisäure wurde bei einer Starttemperatur von - 80 °C zum Edukt gegeben und der Ansatz anschließend unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der wässrigen Aufarbeitung konnte jedoch wieder nur Edukt isoliert werden.

3.1.3 Benzylether als Schutzgruppe für 2,4-Dichlorpyrimidin

Da mit dem Methylethersubstituenten als Schutzgruppe der 4-Position keine vollständige Ligandensynthese durchgeführt werden konnte, wurde stattdessen die Benzylethergruppe^[161] gewählt. Die Reihenfolge der Reaktionsschritte verblieb analog der allgemeinen Syntheseroute mit Schutzgruppe (siehe Abbildung 3.11 und Kapitel 3.1.2). Über eine nucleophile Substitutionsreaktion würde dabei der Chlorsubstituent in 4-Position gegen eine Benzyloxygruppe getauscht (Verbindung **9** in Abbildung 3.15). Der Nachteil der Benzyletherschutzgruppe ist die Empfindlichkeit gegen saures Milieu und die schlechte Regioselektivität bei der Reaktion mit

2,4-Dichloropyrimidin. Als Nebenprodukte entstehen das in 2-Position substituierte Regioisomer **10** und das doppelt substituierte Nebenprodukt **11**.

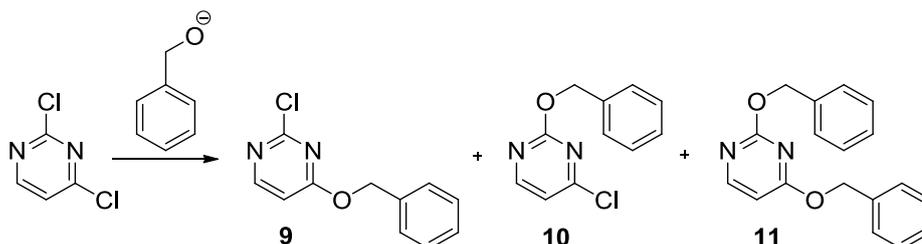


Abbildung 3.15: Mögliche Substitutionsprodukte der Umsetzung von 2,4-Dichloropyrimidin mit Phenylmethanolat.

Es finden sich seit 2010 fünf Patente und Publikationen zur Darstellung von **9**. Das Produkt wird in der Pharmazie als Grundchemikalie zum Aufbau pyrimidinhaltiger Komponenten verwendet. Es ist kommerziell zu einem Preis > 300 USD/g erhältlich, dies jedoch nur in Reinheiten < 95 %.

Bei drei Methoden^[162-164] wird [18]-Krone-6 als Phasentransferkatalysator verwendet um die Konzentration an Phenylmethanolat in der 2,4-dichloropyrimidinhaltigen Phase gering zu halten. Durch keine der Methoden lässt sich ein besseres Verhältnis von **9:10** als 75:25 erreichen. Da nicht **9** das gewünschte Zielprodukt der Synthesen ist, werden die Mischungen in den Versuchsvorschriften ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt und mehrere Reaktionsstufen später die Regioisomere voneinander getrennt. Bei den anderen Durchführungen wird zuerst durch Refluxieren von Benzylalkohol mit einer starken Base *in situ* Phenylmethanolat erzeugt, welches anschließend mit 2,4-Dichloropyrimidin umgesetzt wird. Bei M. Burger und M. Lindvall^[165] erfolgt die Zugabe mittels Spritzenpumpe über 1 h hinweg bei 1 °C und anschließender Umsetzung für 2.5 h bei 1°C. Durch die angegebene Aufreinigung via Säulenchromatographie ließ sich keine Trennung der Regioisomere **9** und **10** erreichen. Ebenfalls wurde keine Trennung mit Gradienten von *n*-Hexan gegen jeweils Methanol, Ethylacetat und Dichlormethan, Petrolether jeweils gegen Methanol, Ethylacetat und Dichlormethan, Ethylacetat gegen Methanol und Beimischung von Triethylamin zum jeweils polarerem Lösungsmittel erreicht. Die im Patent verwendete Charakterisierung der einzelnen Produkte mittels GC-MS ist in keinsten Weise zur Unterscheidung von **9** und **10** geeignet und lässt darauf schließen, dass das Nebenprodukt **10** nicht abgetrennt und mit zur Ausbeute von **9** gezählt wurde. Bei der Reaktionsführung unter diesen Parametern wurde zum Großteil

das Nebenprodukt **10** in einem Verhältnis von **9:10** = 23:77 erhalten (siehe Abbildung 3.16). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Signale der Pyrimidinringprotonen von **10** im Vergleich zu **9** tieffeldverschoben. Die Signale der Schutzgruppe hingegen unterscheiden sich für beide Isomere in ihren chemischen Verschiebungen kaum.

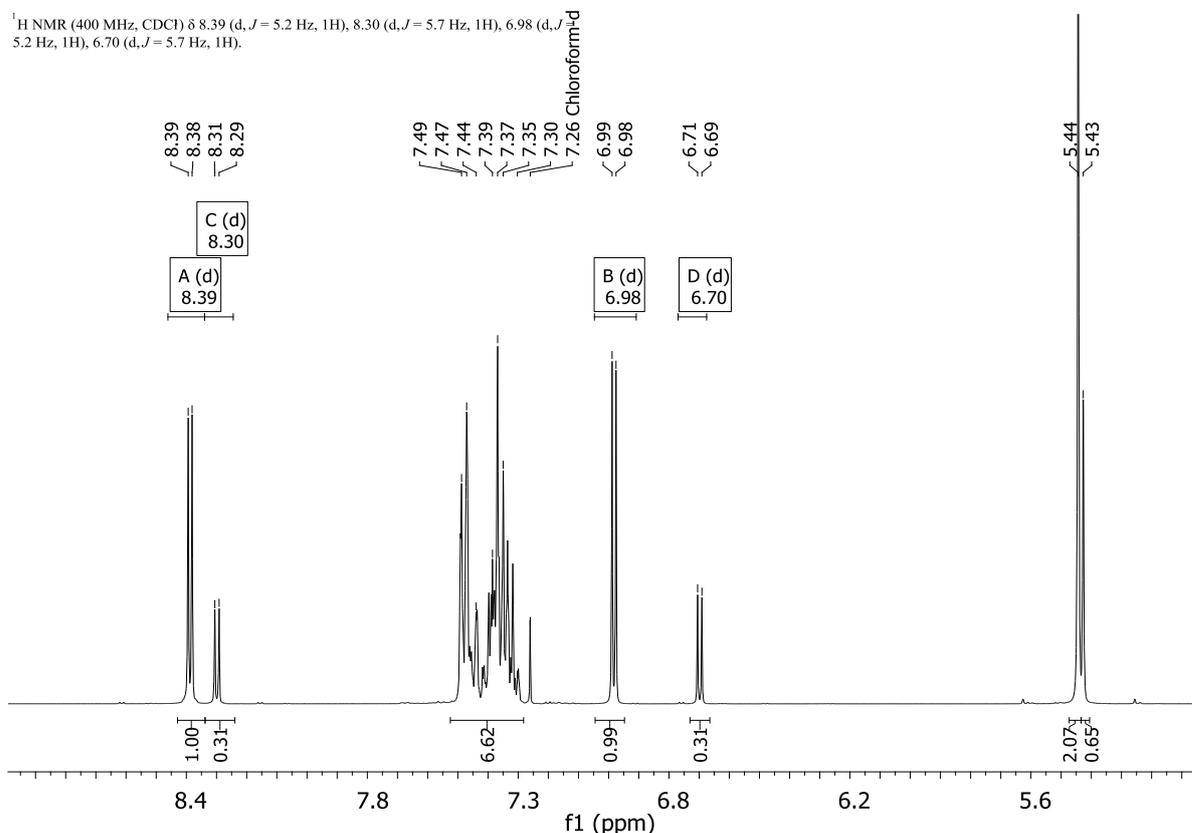


Abbildung 3.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, gemessen in CDCl_3) von Produktgemisch aus **9** und **10**.

Beim Patent von Wang und Tiansheng^[166] wird ebenfalls zuerst durch Refluxieren von Benzylalkohol mit der Base Natrium-*tert*-butoxid *in situ* Phenylmethanolat dargestellt, welches anschließend zu einer Lösung von 2,4-Dichlorpyrimidin in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter starkem Rühren bei -78 °C zu getropft wird. Diese Reaktionsführung ist wegen dem Gefrierpunkt von DMF bei -61 °C nicht sinnvoll. Auch wird im Folgenden keinerlei Auftrennung des Isomerengemischs aus **9** und **10** durchgeführt und die Charakterisierung erfolgt nur mittels LC-MS. Wahrscheinlich wurde hier ebenfalls das Nebenprodukt **10** nicht abgetrennt und mit zur Ausbeute von **9** gezählt.

Aufgrund der unzureichenden Versuchsvorschriften wurde eine neue Syntheseroute basierend auf der Methode von Wang und Tiansheng^[166] erarbeitet und bis zu einer Ausbeute von 76 % an **9** mit einer Reinheit von > 98 % optimiert. Die

Optimierungsversuche ließen mehrere Trends in der Regioselektivität der Reaktion erkennen:

- Je höher die Reaktionstemperatur desto größer der Anteil an **10**.

Dies ließ sich bereits mit den experimentellen Ergebnissen nach der Methode von M. Burger und M. Lindvall^[165] erkennen. Dort wurde die Reaktionsmischung bei knapp über 0 °C umgesetzt und ein sehr hoher Anteil an **10** erhalten. Als optimale Reaktionstemperatur hat sich -50 °C erwiesen. Dadurch konnte DMF als Lösungsmittel beibehalten werden. In den niedriger gefrierenden Lösungsmitteln Aceton, Ethylacetat, Tetrahydrofuran und Dichlormethan wurden geringere Ausbeuten erhalten.

- Auch ein geringer molarer Überschuss an Benzylalkohol gegenüber 2,4-Dichlorpyrimidin reagiert zum doppelsubstituierten Nebenprodukt **11** weiter.

Durch einen doppelten molaren Überschuss an Benzylalkohol ließ sich **11** als einziges Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute in hoher Reinheit erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.17) sind alle aromatischen Signale im Vergleich zu **9** und **10** leicht hochfeldverschoben. Neben dem doppelten, aromatischen Signalsatz der Benzyletherschutzgruppe und den zwei Dubletts der Pyrimidinringprotonen sind auch zwei Singulets für die jeweiligen aliphatischen Protonen des Benzyletherrestes zu erkennen.

- Die Aufarbeitung nach der Umsetzung von 2,4-Dichlorpyrimidin mit Phenylmethanolat hat keinen Einfluss mehr auf das Produktverhältnis von **9:10:11** und führt nur zu geringfügigen Ausbeuteverlusten im Vergleich zu einander.

Die Mischung konnte ohne Ausbeuteverluste vor dem wässrigen Quenchen für mindestens 48 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Durch Refluxieren der Mischung für 30 min bei 65 °C konnte keine Ausbeutesteigerung erzielt werden. Nach dem wässrigen Quenchen der Reaktionsmischung konnte bereits 15 min nach der Zugabe

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.23 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H).

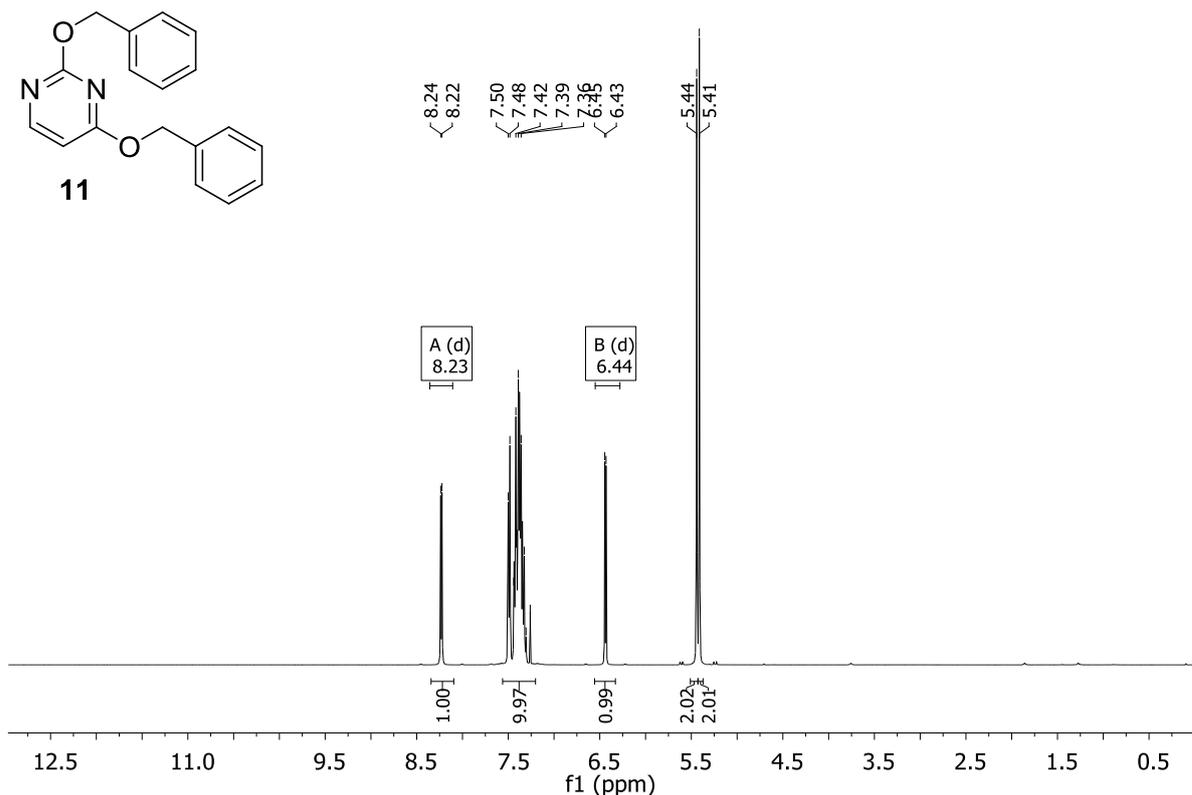


Abbildung 3.17: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, gemessen in CDCl₃) von **11**.

von Eiswasser organisch extrahiert werden. Alle Produkte waren aber ebenfalls über Nacht im wässrigen, basischen Medium stabil.

- Die beste Auftrennung von **9** und **10** lässt sich durch Umkristallisieren aus Methanol erreichen.

Durch das Umkristallisieren aus Methanol lässt sich die Konzentration von **10** unter 1 % laut Integration im ¹H-NMR-Spektrum senken. Wiederum lässt sich bei einem Verhältnis von ungefähr 2:1 der Komponenten keine weitere Auftrennung mehr erreichen. **9** kristallisiert also bei geringen Konzentrationen von **10** als Reinkristall aus. Ab einer gewissen Konzentration von **10** kommt es zur Ko-Kristallisation der Komponenten. In einer Versuchsreihe wurde die Mischung aus **9** und **10** ohne Auftrennung weiter umgesetzt. In keinem der folgenden Reaktionsschritte konnte so einfach eine so gründliche Auftrennung der Regioisomere erreicht werden wie an diesem Punkt der Synthese per Umkristallisation aus Methanol.



Abbildung 3.18: Strukturformeln von 9 – 11.

Die eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen von **9**, **10** und **11** in ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erwies sich anfangs aufgrund von widersprüchlichen Daten und der unzureichenden Charakterisierung in den zugänglichen Publikationen als schwierig. Außerdem wird für alle Verbindungen das gleiche Aufspaltungsmuster und die gleiche Anzahl der Signale erhalten. Durch die Integration der detektierten Signale im ^1H -NMR-Spektrum und die Daten der CHN-Analyse konnte **11** eindeutig von **9** und **10** unterschieden werden. Um die detektierten Signale eindeutig einem der Regioisomere zuordnen zu können, wurde sich der 2D-NMR-Methode HMBC (*engl.* heteronuclear multiple bond correlation) bedient. Hierbei werden die chemischen Verschiebungen unterschiedlicher, miteinander skalar koppelter Kerne über mehrere Bindungen korreliert.

Durch die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-2 zu H-2 und die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-2 zu H-3 kann das Signal von C-2 auch unabhängig von der größeren Intensität eindeutig zugeordnet werden. Außerdem ist eine eindeutige Unterscheidung der chemischen Verschiebung von C-1 und C-4 möglich: Für C-1 wird nur eine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit H-2 beobachtet. Für C-4 hingegen können die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zu H-2 und die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung zu H-3 detektiert werden. Durch diese Zuordnung weist die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zwischen C-4 und H-5 die vermessene Verbindung eindeutig als das Isomer **9** aus. Auch alle weiteren detektierten Kopplungen konnten **9** eindeutig zugeordnet werden.

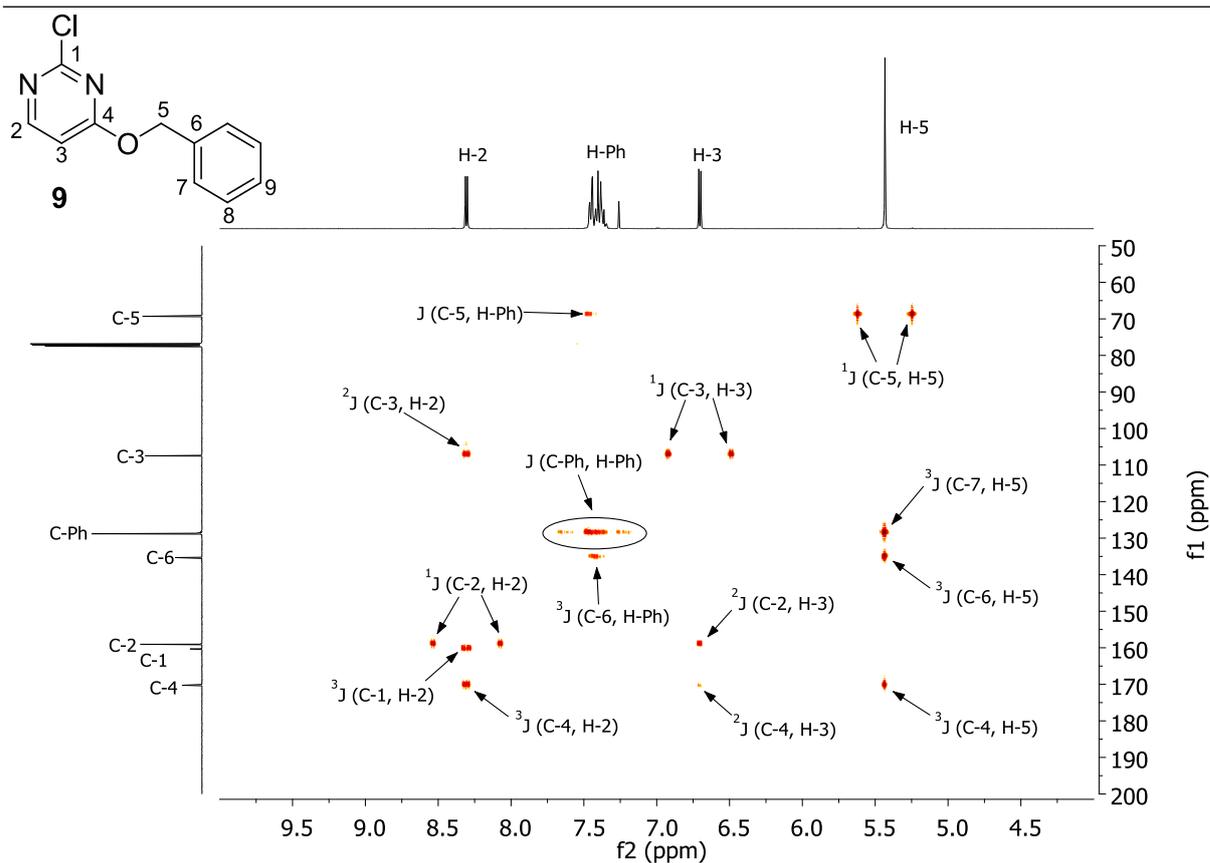


Abbildung 3.19: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3) von **9**.

Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten, methanolischen Lösung konnten Kristalle von **9** in Form von farblosen Nadeln für die Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden (siehe **Abbildung 3.20**). **9** kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der Elementarzelle sind jeweils zwei gegeneinander verdrehte Moleküle mit den aromatischen Ringen parallel zueinander ausgerichtet. Zwischen den Molekülen sind schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Atomen H-5a des einen und O-1 des parallel ausgerichteten Moleküls zu beobachten. Ebenso werden schwache Wasserstoffbrücken zwischen H-5b und dem Pyrimidinstickstoffatom N-1 der nächsten Elementarzelle ausgebildet.

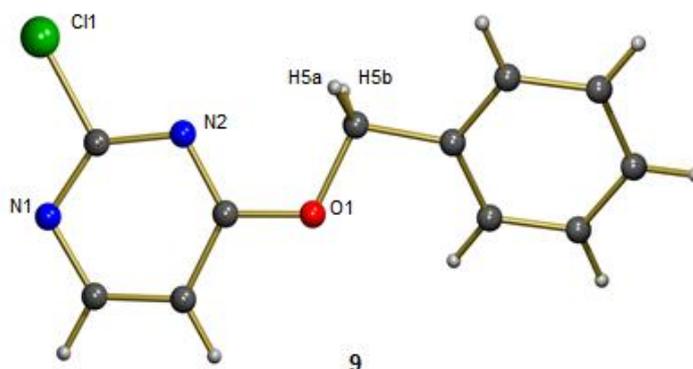


Abbildung 3.20: Festkörperstruktur von **9**.

3.1.4 Substitution der 2-Position mit verschiedenen Aminoresten

Bei der Umsetzung von **9** mit einem Überschuss an sekundärem Amin (siehe Abbildung 3.21) handelt es sich um eine nucleophile aromatische Substitution. Durch die Schutzgruppe in 4-Position findet die Substitution ausschließlich in der 2-Position statt. Um die stark exotherme Reaktion bei der Zugabe von Piperidin und Pyrrolidin zu kontrollieren, wurde unter Eisbadkühlung und mit verdünnten Lösungen in Tetrahydrofuran gearbeitet. Die Substitutionsreaktionen verliefen bereits bei Raumtemperatur in 16 h zu nahezu quantitativen Ausbeuten (siehe Tabelle 3.3). Diese cyclischen sekundären Amine weisen neben einer höheren Basizität^[167] einen wesentlich stärkeren nucleophilen Charakter auf als die nicht cyclischen Analoga.^[168,169] Entsprechend verlief die Umsetzung mit Diethylamin bei Raumtemperatur nur sehr langsam. Um die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung zu verringern, wurde die Reaktionsmischung für 3 h refluxiert. Durch den Überschuss an eingesetztem Amin wurde die bei der Reaktion entstehende Salzsäure direkt als Ammoniumsalz abgefangen, welches durch Zugabe des unpolaren Lösungsmittels Diethylether ausgefällt und durch Filtration abgetrennt werden konnte.

Für das bei Raumtemperatur gasförmige Dimethylamin wurde eine andere Reaktionsführung gewählt: Eine Lösung von **9** in Acetonitril wurde mit einer ethanolischen Lösung von Dimethylamin für 1.5 h im Hochdruckautoklaven bei 100 °C umgesetzt.^[170] Anschließend wurde das relativ unpolare Produkt **15** organisch aus der wässrigen Phase extrahiert und in sehr guter Reinheit in guter Ausbeute erhalten.

Im Folgenden werden beispielhaft für die NMR-Spektren der Produkte **12** – **15** (siehe Tabelle 3.3) die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des pyrrolidinsubstituierten Derivates **13** diskutiert (siehe Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23).

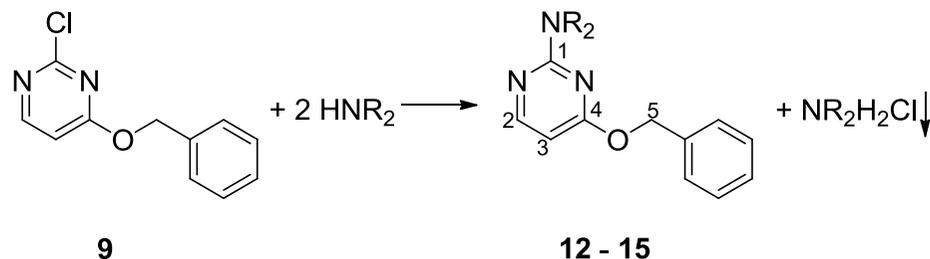


Abbildung 3.21: Synthese von 2-Amino-4-benzoyloxypyrimidin Derivaten 12 – 15.

Tabelle 3.3: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 12 – 15.

| Verbindung | NR ₂ = | Ausbeute | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|------------|-------------------|----------|--|--|------|----------------------|-------|------|-------|------|
| | | | H-2 | H-3 | H-5 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 12 | Piperidinyl | 99 % | 8.07 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.99 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.35 | 162.0 | 158.1 | 96.0 | 169.2 | 67.1 |
| 13 | Pyrrolidinyl | 99 % | 7.91 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.84 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.22 | 160.2 | 157.9 | 95.7 | 169.0 | 66.9 |
| 14 | Diethylamino | 85 % | 8.08 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 6.01 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.37 | 161.0 | 158.1 | 95.6 | 169.1 | 66.9 |
| 15 | Dimethylamino | 91 % | 7.98 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.90 $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ | 5.27 | 162.2 | 158.0 | 95.8 | 169.1 | 67.3 |

Alle Werte in ppm, gemessen in CDCl₃, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.84 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 3.40 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 1.87 – 1.69 (m, 4H).

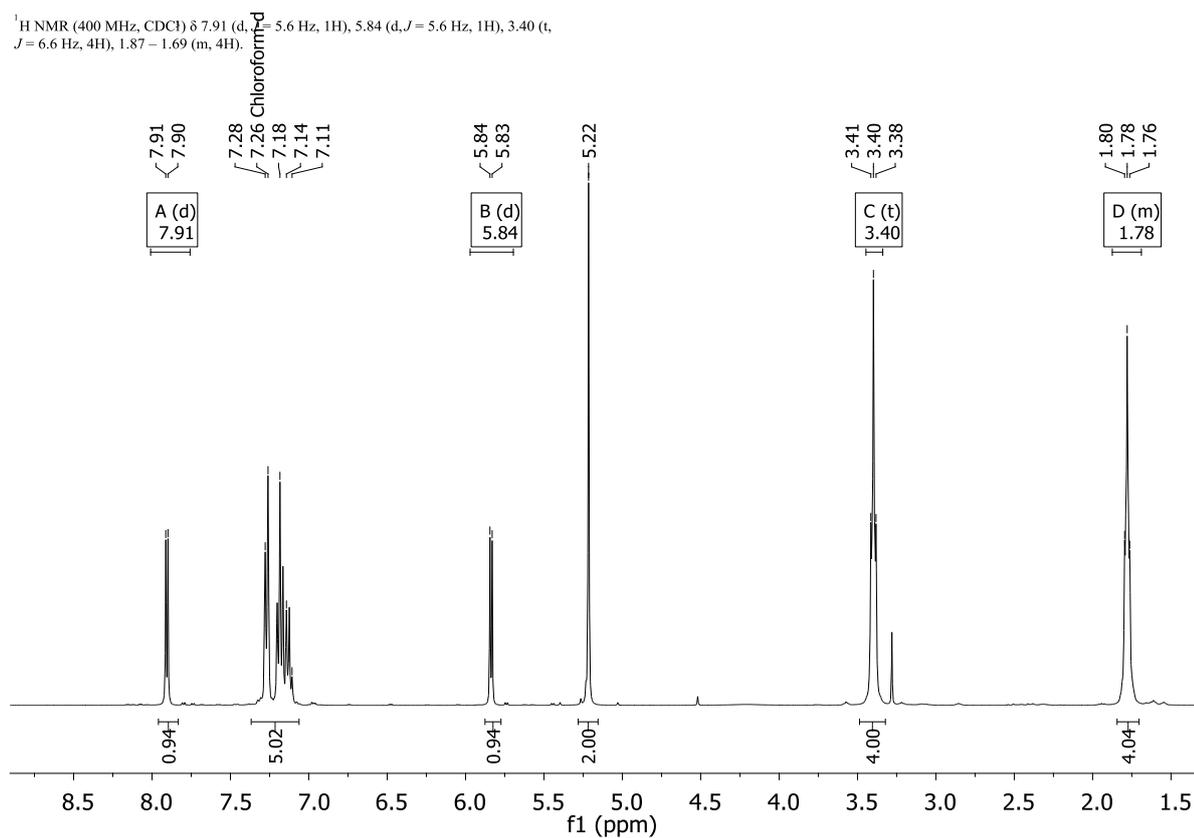


Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz) von 13.

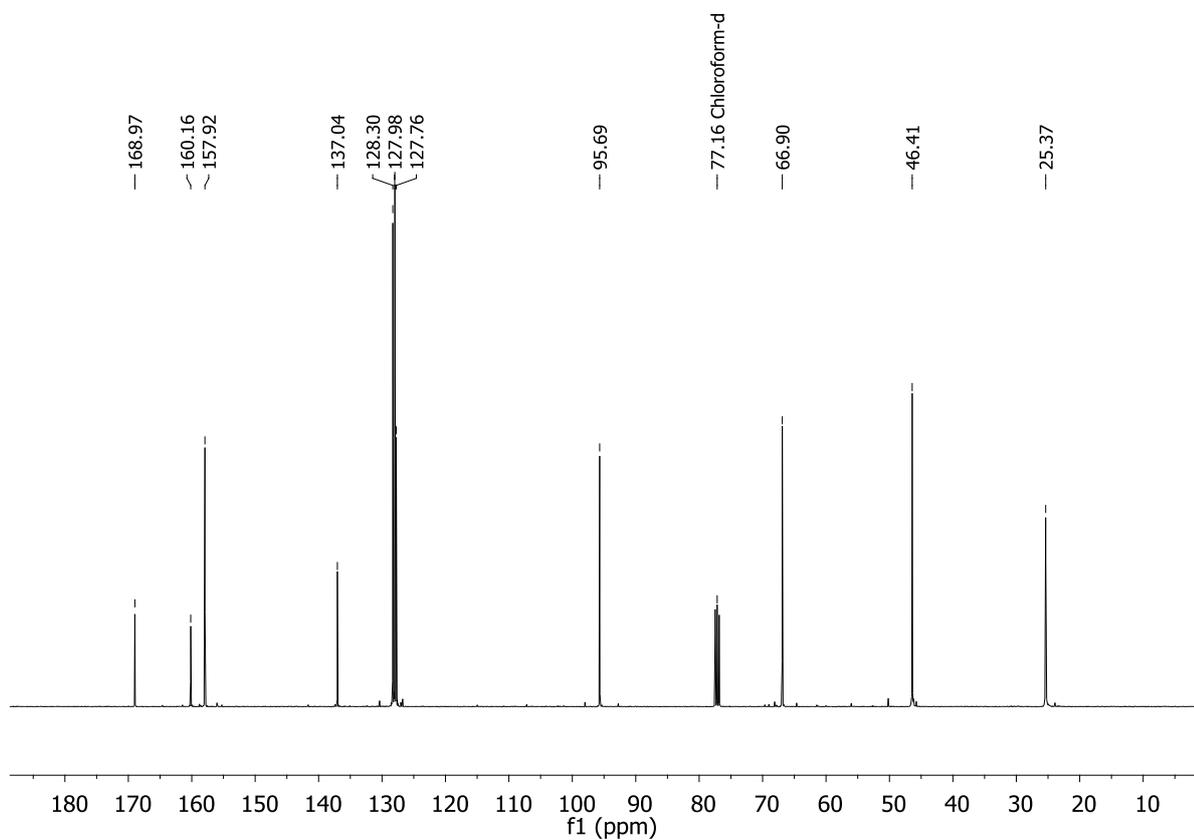


Abbildung 3.23: ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz) von 13.

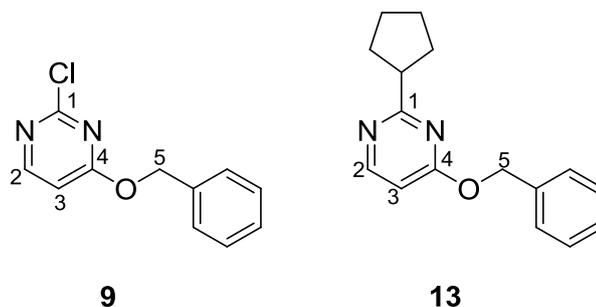


Abbildung 3.24: Nummerierte Strukturformeln von **9** und dem pyrrolidinsubstituierten Produkt **13**.

Im Vergleich zu den NMR-Spektren von **9** (siehe Kapitel 3.1.3) werden zusätzlich die Resonanzen der entsprechenden Aminoreste im aliphatischen Bereich der Spektren beobachtet. Für den cyclischen Pyrrolidinrest von **13** werden diese Signale in Form eines Triplets bei $\delta = 3.40$ ppm und eines Multipletts bei $\delta = 1.78$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und den Singulets bei $\delta = 46.4$ ppm und $\delta = 25.4$ ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum detektiert.

Während alle anderen chemischen Verschiebungen ähnlich zu **9** beobachtet werden, werden mit der Einführung des Aminorestes an C-1 die Signale des *para* ständigen C-3 um ca. 12 ppm, und H-3 um ca. 0.86 ppm hochfeldverschoben detektiert. Dies lässt sich durch die erhöhte Elektronendichte in dieser Position erklären. Statt des stark elektronenziehenden Chlorosubstituenten mit -I Effekt wurde ein elektronenschiebender Aminosubstituent mit +M Effekt eingeführt. Eine leichte Hochfeldverschiebung um 0.4 ppm ist auch für die Resonanz von H-2 im Vergleich zum entsprechenden Proton von **9** zu beobachten. Eine Hochfeldverschiebung um die gleichen Werte wurde bereits bei **7** und **8** mit der Einführung des Aminorestes beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der 2-aminosubstituierten Derivate **12** -**15** sind untereinander sehr ähnlich (siehe Tabelle 3.3).

Analog zur Reaktion der wässrigen Lösung von Dimethylamin im Autoklaven zu **15** wurde versucht den sekundären Monomethylaminorest über Methylamin in wässriger Lösung einzuführen. Nachdem unter gleichen Reaktionsbedingungen (100 °C, 1.5 h) keine Umsetzung beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionsdauer auf 16 h erhöht. Dies führte zu einem Gemisch aus dem Edukt **9**, Spuren des gewünschten einfach methylaminosubstituierten Produktes, verschiedenen nicht isolierbaren Zersetzungsprodukten, und dem doppelt substituierten Nebenprodukt 2,4-Dimethylaminopyrimidin (**16**) (siehe Abbildung 3.25). In einer säurekatalysierten Folgereaktion mit den leicht aciden Protonen des Methylammoniumions im wässrigen

Medium wurde die Benzylschutzgruppe vorzeitig abgespalten und durch einen Methylaminorest substituiert. Diese Nebenreaktion wurde bereits bei der Umsetzung von **1** mit Di- und Monomethylamin im Autoklaven beobachtet (siehe Kapitel 3.1.1 und Abbildung 3.9).

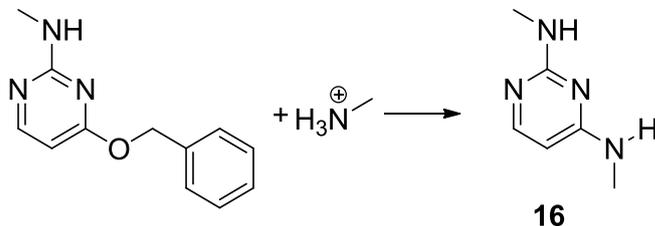


Abbildung 3.25: Nebenreaktion mit Monomethylamin in wässriger Lösung zum doppelt methyaminosubstituierten Pyrimidinderivat **16**.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben einem doppelten Signalsatz für zwei chemisch nicht äquivalente Methylgruppen, die beide durch die benachbarten Stickstoffprotonen zum Dublett aufgespalten werden, die Dubletts der Pyrimidinringprotonen und ein breites Multiplett für die Stickstoffprotonen von **16** zu erkennen. Außerdem werden keine Resonanzen der Benzylschutzgruppe mehr im aromatischen Bereich des Spektrums beobachtet.

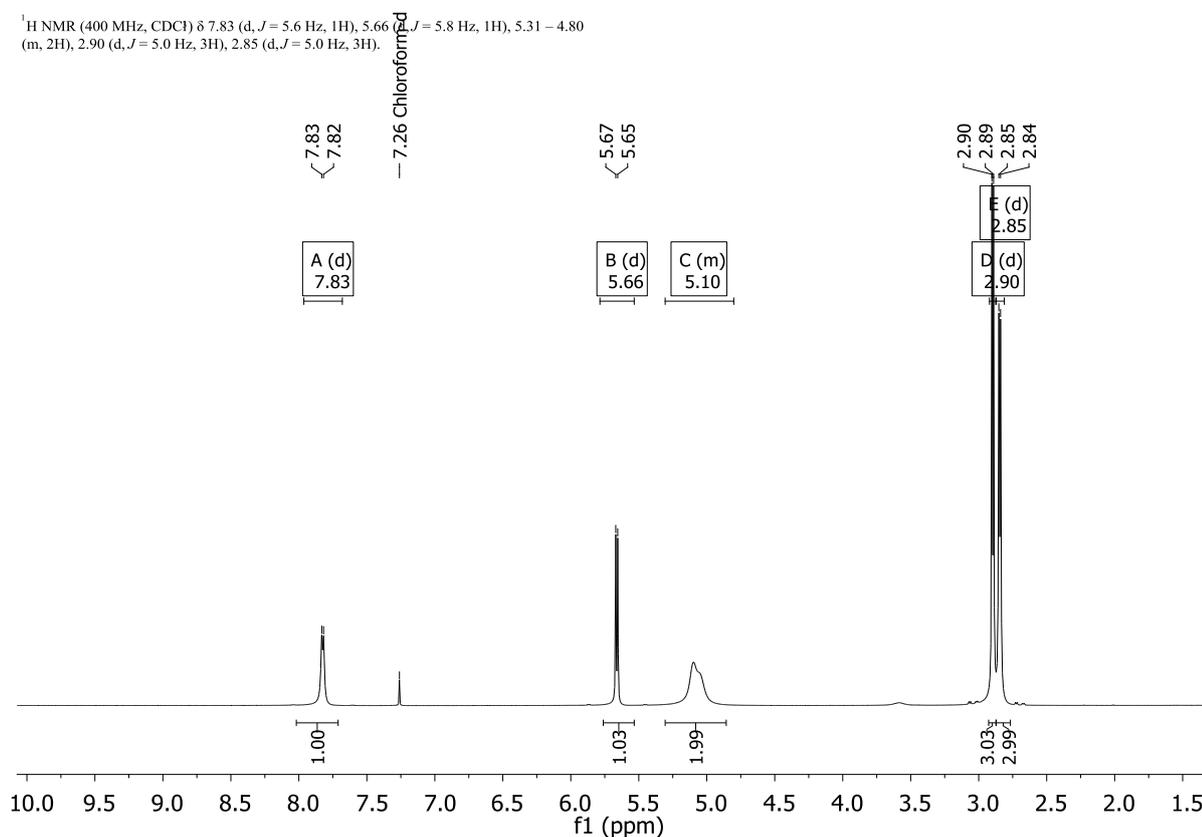


Abbildung 3.26: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz) von **16**.

Auch mittels Elementaranalyse konnte **16** eindeutig zugeordnet werden.

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 49.28 | H: 12.41 | N: 38.31 |
| | gef.: | C: 49.17 | H: 12.59 | N: 38.22 |

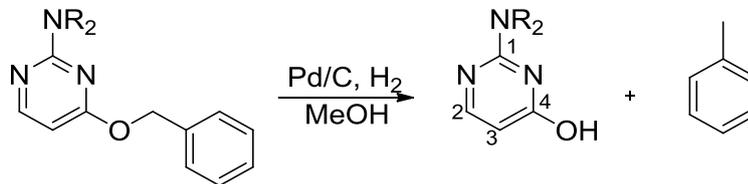
Diese Folgereaktion wurde ebenfalls in einigen Ansätzen mit Diethylamin nach langer Reaktionsdauer beobachtet und beeinträchtigte dort die Ausbeuten. Da in trockenem Tetrahydrofuran keine Weiterreaktion zum doppelt diethylaminosubstituierten Pyrimidinderivat gefunden wurde, scheint Wasser in der Reaktionsmischung an der unerwünschten Abspaltung der Schutzgruppe beteiligt zu sein. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, muss für das bei Raumtemperatur gasförmige Monomethylamin ein anderer Zugang gefunden werden als über eine wässrige Lösung. In der Literatur finden sich Reaktionsführungen ähnlicher Substitutionsreaktionen, bei denen gasförmige Amine direkt durch ethanolische Lösungen von chloresubstituierten Pyrimidinen und Pyridinen geleitet wurden.^[171] Außerdem sind Methylaminlösungen in Ethanol und Tetrahydrofuran kommerziell verfügbar.

3.1.5 Abspaltung der Benzyletherschutzgruppe

Zum Entfernen der hydrolyseempfindlichen Benzyletherschutzgruppe wurde anfangs eine saure Abspaltung mit Trifluoressigsäure getestet. Die starke Säure schien wegen der freien Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln und der Verwendung in der organischen Synthese z.B. zur Hydrolyse von Proteinen, für den Syntheseschritt geeignet. Jedoch lieferte die Umsetzung lediglich ein nicht auftrennbares Produktgemisch, in welchem das gewünschte Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

Die reduktive, katalytische Hydrierung von **12** – **15** hingegen lieferte die gewünschten Produkte **17** - **20** in nahezu quantitativen Ausbeuten (siehe Abbildung 3.27). Für die Reaktion im Hochdruckautoklaven wurde das jeweilige Edukt in Methanol gelöst und mit 0.5 mol% Palladium auf Aktivkohlematrix in H₂-Überdruck von ca. 3 bar für 16 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wurden Ausbeuteverluste aufgrund von Wasserverunreinigungen und der damit verbundenen Desaktivierung des

feuchtigkeitsempfindlichen Katalysators beobachtet. Da es mit dem Katalysator zu einer Entzündung des leicht brennbaren Methanols in Anwesenheit von Sauerstoff kommen kann, wurde in entgastem, getrocknetem Lösungsmittel unter N₂-Atmosphäre gearbeitet.



12 NR₂ = Piperidin
 13 NR₂ = Pyrrolidin
 14 NR₂ = Diethylamino
 15 NR₂ = Dimethylamino

17 NR₂ = Piperidin
 18 NR₂ = Pyrrolidin
 19 NR₂ = Diethylamino
 20 NR₂ = Dimethylamino

Abbildung 3.27: Katalytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe zu 2-Amino-4-hydroxypyrimidinderivaten 17 – 20.

Im Folgenden werden beispielhaft für die NMR-Spektren der Produkte **17** – **20** (siehe Tabelle 3.5) die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des diethylaminosubstituierten Derivates **19** diskutiert (siehe Abbildung 3.28 und Abbildung 3.30).

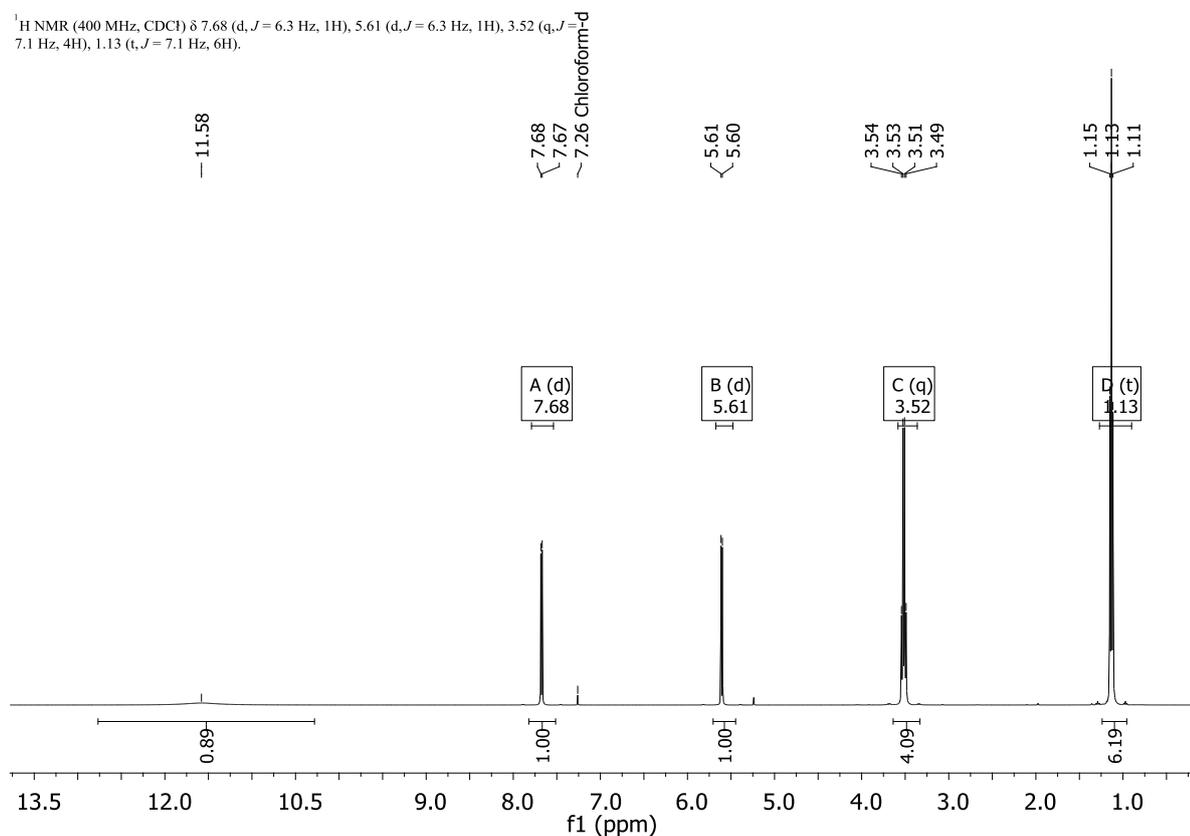


Abbildung 3.28: ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl₃, 400 MHz) von 19.

Tabelle 3.4: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen der 4-Hydroxypyrimidin Derivate 17 – 20 und 4.

| Verbindung | NR ₂ = | Ausbeute | ^1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | | |
|-------------|-------------------|----------|--|--|----------------------|-------|-------|-------|
| | | | H-2 | H-3 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 |
| 17 | Piperidinyl | 100 % | 7.73 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 5.68 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 154.6 | 157.3 | 101.8 | 166.0 |
| 18 | Pyrrolidinyl | 96 % | 7.72 $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ | 5.66 $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ | 153.3 | 157.4 | 101.3 | 165.9 |
| 19 | Diethylamino | 99 % | 7.86 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 5.61 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 153.3 | 157.3 | 101.0 | 166.2 |
| 20 | Dimethylamino | 96 % | 7.75 $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$ | 5.71 $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ | 155.3 | 157.2 | 101.6 | 165.8 |
| 4(a) | Amino | | 7.52 $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ | 5.51 $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ | 155.5 | 156.7 | 102.5 | 163.5 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CDCl_3 , (a) gemessen in DMSO-d_6 .

Die aliphatischen Protonen des Diethylaminorestes H-11 und H-12 werden, wie erwartet, zu einem Triplet und Quartett aufgespalten, im Hochfeldbereich des Spektrums detektiert. Wegen dem elektronenziehenden Effekt des Stickstoffatoms wird das Signal der benachbarten Protonen H-11 etwas tieffeldverschoben bei $\delta = 3.52$ ppm beobachtet. Die Signale der aromatischen Protonen liegen bei ähnlichen Werten wie die chemischen Verschiebungen von **4** (siehe Tabelle 3.4). Daraus lässt sich schließen, dass **19** in Lösung ebenfalls hauptsächlich in Form der Keto-Tautomere vorliegt (siehe Kapitel 3.1.1).^[157]

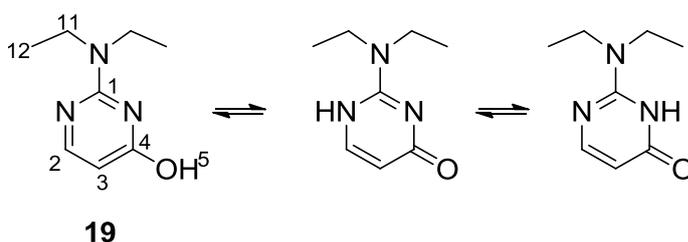


Abbildung 3.29: Enol-Keto-Tautomerie von 19.

Bei den Keto-Tautomeren ist die Aromatizität im Ring aufgehoben, so dass kein anisotroper Effekt mehr auf die Ringprotonen wirkt. Aus diesem Grund wird eine Hochfeldverschiebung der Dubletts von H-2 und H-3 zu $\delta = 7.86$ ppm und 5.61 ppm beobachtet. Der olefinische Charakter der Bindung wirkt sich ebenfalls auf die Kopplungskonstante der Protonen aus. Das Signal des stickstoffgebundenen Ringprotons, welches sich im vorliegenden Tautomerengleichgewicht zwischen den Heteroringatomen bewegt, wird als breites Singulett im Bereich zwischen 10 und 13 ppm beobachtet.

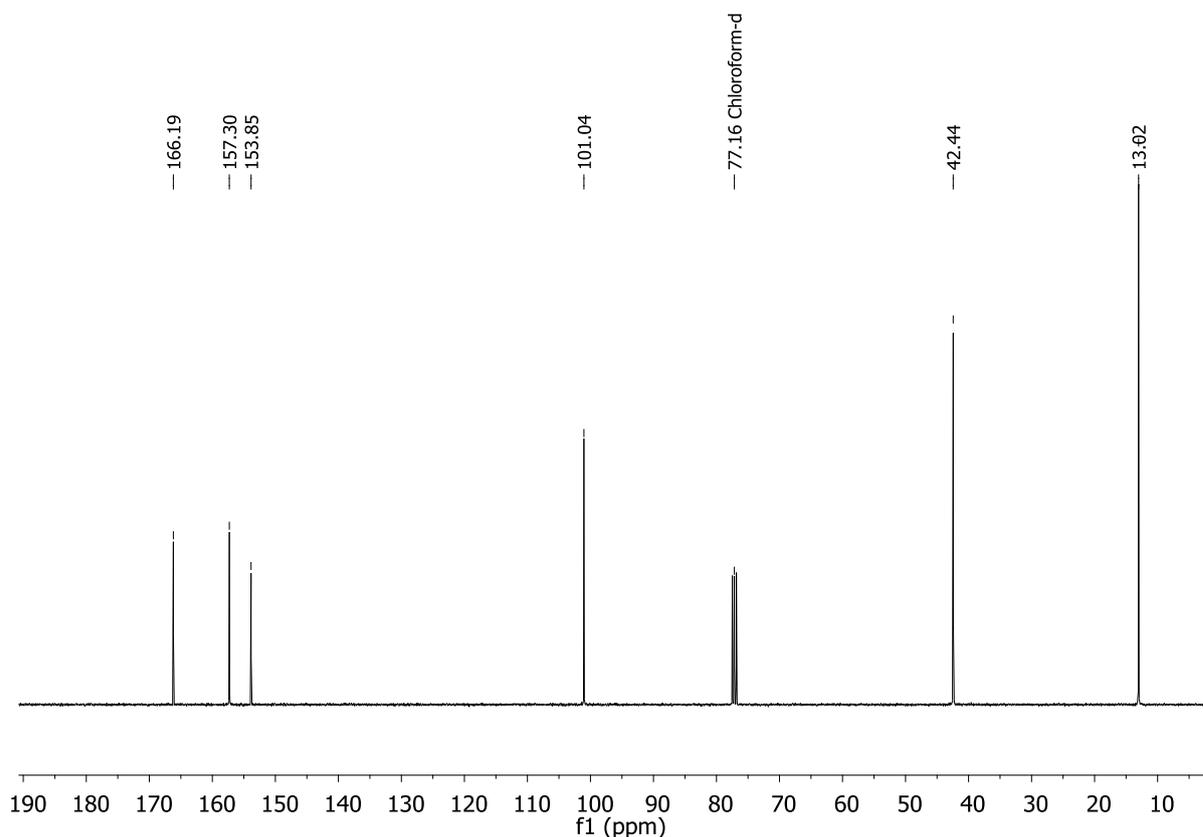


Abbildung 3.30: ^{13}C -NMR (gemessen in CDCl_3 , 101 MHz) von **19**.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale von C-1, C-2 und C-4 im Vergleich zum Edukt **14** hochfeldverschoben. Nur für C-3 wird durch die Keto-Tautomerie eine stärkere Entschirmung beobachtet, die sich in einer leichten Tieffeldverschiebung des Singuletts zeigt. Im Vergleich der chemischen Verschiebungen der Produkte **17** – **20** (siehe Tabelle 3.5) in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren untereinander ist kein Einfluss der tertiären Aminosubstituenten auf die Signale der Ringatome zu erkennen. Nur im Vergleich zu **4**, welches einen primären Aminorest trägt, zeigt sich eine durchgehende Tieffeldverschiebung der Signale für H-5 und H-6 und eine kleinere Kopplungskonstante der Ringprotonen.

Durch Umkristallisation aus Ethylacetat konnte die Reinheit der Rohprodukte dieses Reaktionsschrittes ohne große Ausbeuteverluste enorm verbessert werden. Die Aufreinigung der Hydroxyderivate hat sich als entscheidend für eine hohe Ausbeute im nächsten Reaktionsschritt heraus gestellt. Verunreinigungen aus der katalytischen Hydrierung führten in der folgenden Chlorierung zu Neben- und Zersetzungsreaktionen.

3.1.6 Chlorierung des Hydroxyrestes

Phosphoroxychlorid ist ein literaturbekanntes Chlorierungsreagens.^[141,145,171] Für die Chlorierung in 4-Position wurden die Edukte **17** – **20** in Phosphoroxychlorid gelöst und für 16 h bei 80 °C umgesetzt. Die Reaktion verläuft nach dem Mechanismus einer inneren nucleophilen Substitution, einer sogenannten S_{Ni} -Reaktion (siehe Abbildung 3.31). Dabei greift zuerst das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms nucleophil am Phosphoratom des Phosphoroxychlorids an. Im gleichen Schritt wird ein Chlorid erzeugt, welches mit dem phenolische Proton als Chlorwasserstoff abgespalten wird. Im nächsten Schritt erfolgt die innere nucleophile Substitution, bei welcher letztlich ein Chlorid nucleophil am Aromaten angreift und formal das Oxidchlorid PO_2Cl abgespalten wird.

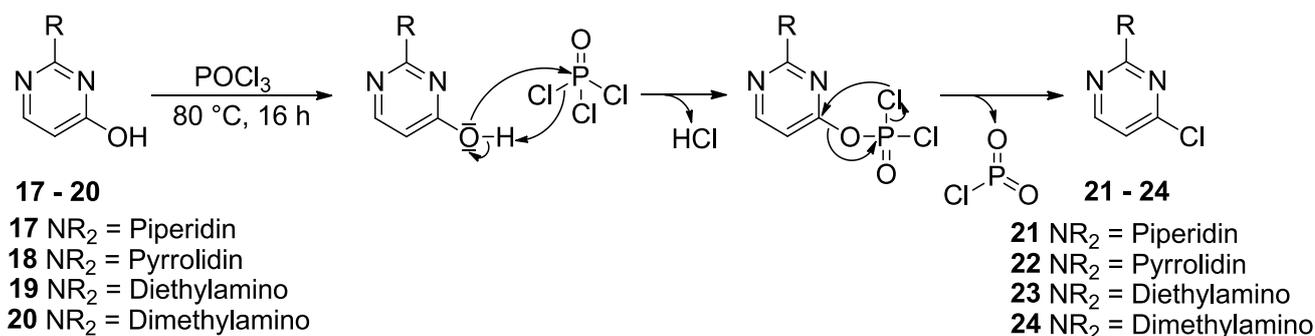
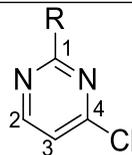


Abbildung 3.31: S_{Ni} -Mechanismus der Chlorierung von **17** – **20** mit $POCl_3$.

Die ersten Versuche gemäß den Literaturvorschriften^[141,145,171] führten zu unzureichenden und nicht reproduzierbaren Ausbeuten mit schlechter Reinheit. Deshalb wurde eine Optimierung der Aufarbeitungsprozedur nötig. Es wurde eine Folgereaktion der Produkte im stark sauren Milieu, welches durch Quenchen des überschüssigen Phosphoroxychlorid zu Salz- und Salpetersäure mit Wasser erzeugt wurde, festgestellt. Durch das Entfernen des überschüssigen Phosphoroxychlorid im Vakuum konnte die Säuremenge reduziert und die heftig exotherme Reaktion abgemildert werden. Der Rückstand wurde vorsichtig in Eiswasser getropft und kurz gerührt, um die nicht abgedampften Rückstände an Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Dieses Gemisch wurde zügig mit NH_3 -Lösung. (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur per Eisbad unter 25 °C gehalten wurde. Dadurch konnte nicht nur die Produktzersetzung unterbunden, sondern auch ionisches Produkt wieder deprotoniert und so für die organisch Extraktion im Folgeschritt leichter zugänglich gemacht werden.



21 - 25

Abbildung 3.32: Nummerierte Strukturformeln der 2-Amino-4-chlorpyrimidinderivate 21 – 25.

Tabelle 3.5: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 21 - 25.

| Verbindung | R = | Ausbeute | ^1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | | |
|------------|---------------|----------|--|--|----------------------|-------|-------|-------|
| | | | H-2 | H-3 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 |
| 21 | Piperidinyl | 93 % | 8.10 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 6.41 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 158.8 | 161.2 | 108.3 | 161.5 |
| 22 | Pyrrolidinyl | 80 % | 8.14 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 6.46 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 158.8 | 160.3 | 108.3 | 160.3 |
| 23 | Diethylamino | 89 % | 7.99 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 6.29 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 158.6 | 160.8 | 108.0 | 161.0 |
| 24 | Dimethylamino | 95 % | 8.15 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 6.74 $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$ | 158.7 | 161.1 | 108.4 | 162.2 |
| 25(a) | Amino | 76 % | 8.18 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 6.65 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 160.0 | 160.2 | 109.0 | 163.6 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CDCl_3 , (a) gemessen in DMSO-d_6 .

Die entstandene Suspension mit neutralem Produkt wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und daraus die gewünschten chloresubstituierten Derivate **21** - **24** als Feststoffe in guten Ausbeute bei zufriedenstellender Reinheit erhalten. Auch für die Chlorierung von **2** (siehe Kapitel 3.1.1) ließ sich die Ausbeute durch die optimierte Aufarbeitung weiter steigern.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte **21** - **24** (siehe Tabelle 3.5) sind die gleichen Effekte wie bei der Chlorierung von **1** zu **2** zu beobachten (siehe Kapitel 3.1.1). Durch die Aromatizität im Ring und den damit verbundenen anisotropischen Effekt werden die Ringprotonen tieffeldverschoben im Vergleich zu den Edukten beobachtet. Außerdem wirkt der stark elektronenziehende Charakter des Chloresubstituenten weiter entschirmend. Nur für C-4 wird eine Hochfeldverschiebung beobachtet. Für 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (**4**) wurde mit dieser Reaktionsführung stets ein Produktgemisch erhalten, obwohl es sich um eine literaturbekannte Synthese handelt.^[145] Neben dem gewünschten Produkt **25** mit einem Dublett bei $\delta = 8.18$ ppm, einem breiten Singulett bei $\delta = 7.19$ ppm, und dem zweiten Ringprotonendublett bei $\delta = 6.65$ ppm, wurde die anionische Form^[157] des 2-Amino-4-hydroxypyrimidins mit Signalen bei $\delta = 12.52$ ppm (*brs*), 7.71 ppm (*d*) und 5.85 ppm (*d*) und ein weiteres Nebenprodukt mit chemischen Verschiebungen von $\delta = 8.63$ ppm (*brs*), 8.50 ppm (*d*) und 7.18 ppm (*d*) gefunden. Nach der optimierten Aufreinigung wurden auf diesem Weg nur ungenügenden Ausbeuten von maximal 18 % des gewünschten Produktes **25** erhalten.

Die Reaktivität von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (**4**) ist mit der Reaktivität der tertiär aminosubstituierten Derivate **21** - **24** nur bedingt vergleichbar. Der primäre Aminorestes wird in die Tautomerie des Heteroaromaten mit einbezogen.^[156] In Lösung liegt **4** als ein über Wasserstoffbrücken gebundenes dimeres Addukt vor.^[172] Außerdem kann **4** als Säure und Base fungieren ($\text{p}K_s = 4.0$ und 9.6)^[173] und bildet stabile Kationen und Anionen. Diese Reaktivitäten aufgrund der primären Aminoseitenkette scheinen die Chlorierung mit Phosphoroxychlorid negativ zu beeinflussen. Deshalb wurde auf weitere, optimierte, literaturbekannte Methoden zurückgegriffen:

¹H NMR (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8.50 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 5.7 Hz, 3H), 6.65 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 5.87 (d, J = 7.7 Hz, 1H).

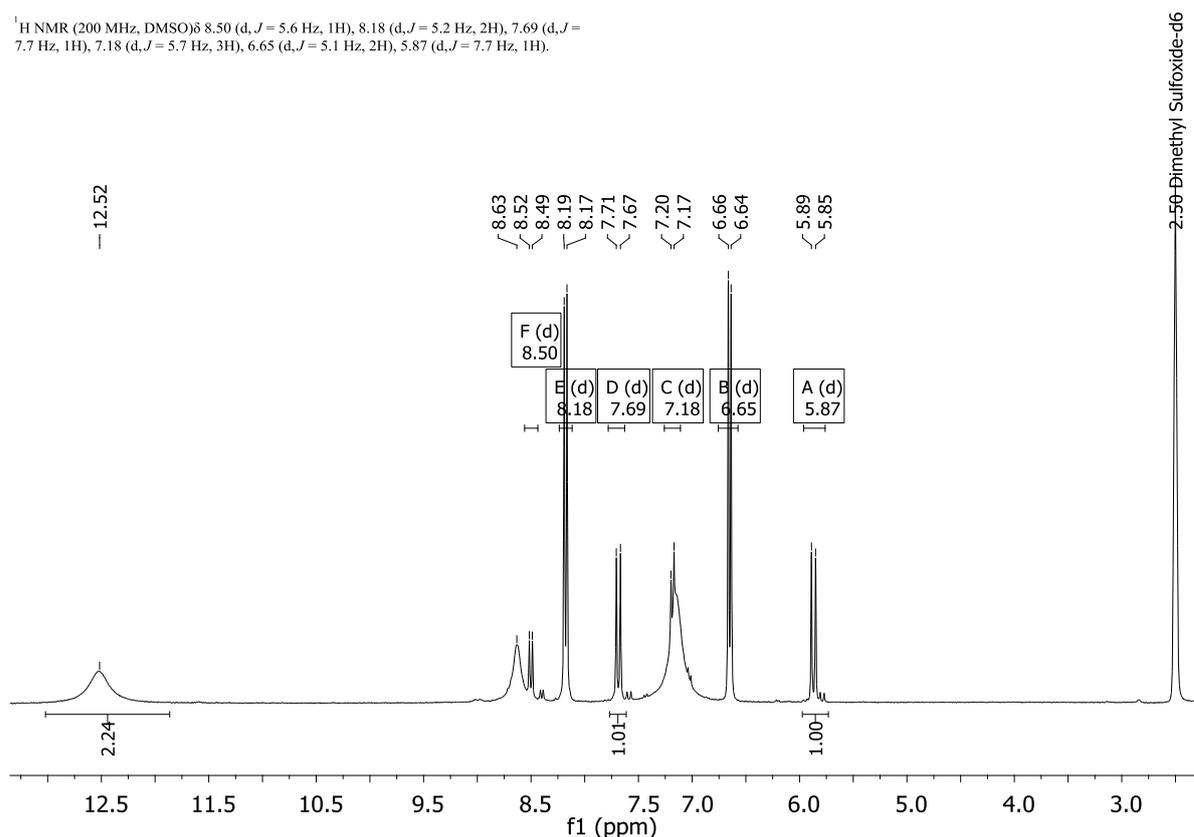


Abbildung 3.33: ¹H-NMR (200 MHz, gemessen in DMSO-d₆) von Produktgemisch bei Chlorierung von **4** mit POCl₃.

Bei *Methode I*^[174] wurde **4** mit einem Äquivalent Phosphoroxychlorid in Pyridin gelöst und bei 180 °C für 2 h im Hochdruckautoklaven umgesetzt. Durch das basische Pyridin, die kurze Reaktionsdauer und die äquimolare Menge an Phosphoroxychlorid sollten Neben- und Zersetzungsreaktionen unterbunden werden. Unter diesen Bedingungen wurde nur ein schwarzer, fester Rückstand erhalten, welcher weder aufgearbeitet noch näher charakterisiert werden konnte.

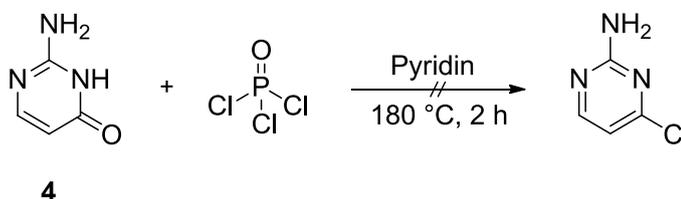


Abbildung 3.34: Reaktionsführung von Methode I zur Chlorierung von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin.

Bei *Methode II*^[175] wurde **4** zunächst mit verdünnter Schwefelsäure zu Isocytosinsulfat umgesetzt. Dieses wurde in einem Ansatz isoliert, aufgereinigt und anschließend weiter umgesetzt. In einem zweiten Ansatz wurde auf den Waschvorgang verzichtet. Das

Zwischenprodukt wurde in einem Überschuss an Phosphoroxchlorid für 3 h bei 95 °C refluxiert. Der zweite, nicht aufgereinigte Ansatz führte zu einer besseren Gesamtausbeute an **25** von 23 %.

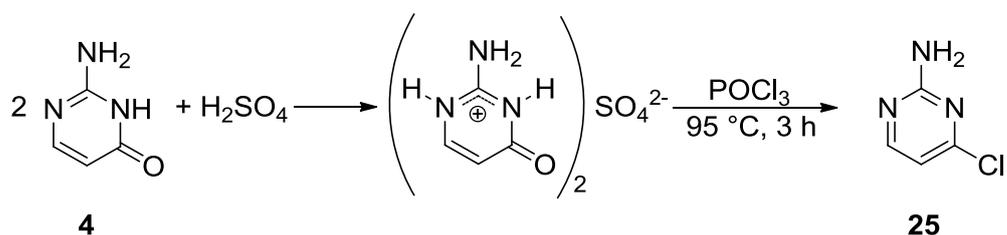


Abbildung 3.35: Reaktionsführung von Methode II zur Chlorierung von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin über das Zwischenprodukt Isocytosinsulfat.

Bei *Methode III*^[176] wurde **4** in einem Überschuss an Phosphoroxchlorid gelöst und die Mischung mit einer katalytischen Menge an Chlorsulfonsäure versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei 95 °C refluxiert. Damit konnte nach der optimierten Aufarbeitungsmethode **25** in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 73 % erhalten werden.

3.2 Synthese von einfach substituierten Imidazolderivaten

Um den Imidazolgrundkörper aufzubauen, wurde eine modifizierte Radziszewski-Synthese eingesetzt.^[177-179] Dazu wurde unter Wasserabspaltung Glyoxal (**A**) mit Ammoniumchlorid (**B**) und dem entsprechend substituierten Amin (**C**) intermediär zu einem Diimin umgesetzt. Anschließend wurden durch einen nucleophilen Angriff an Formaldehyd (**D**) die monosubstituierten Imidazole **26** – **28** gebildet.

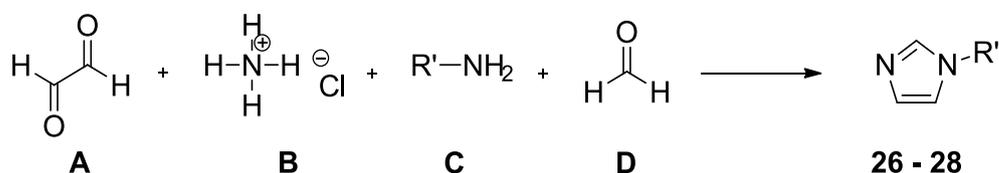


Abbildung 3.36: Allgemeine Imidazolsynthese nach Radziszewski.

Für die Synthese von **29** wurde auf eine alternative Syntheseroute zurückgegriffen. Hierbei wurde entsprechend der Literatur^[148,180] die Octylierung von Imidazol mit Bromoctan mittels des Phasentransferkatalysators Tetraethylammoniumiodid in Anwesenheit von Kaliumhydroxid ohne weitere Lösungsmittelzugabe in der Schmelze

durchgeführt. Durch einen Überschuss der Base wurde das Gleichgewicht der Substitutionsreaktion auf die Seite des frei werdenden Bromanions verschoben. Außerdem wurde das durch Deprotonierung des Imidazols gebildete Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt, was die Solvatisierung eines, durch eine unerwünschte Folgereaktion gebildeten Imidazoliumsalzes verhinderte.

Tabelle 3.6: Ausbeute der Imidazolderivate 26 - 29.

| Verbindung | R' = | Ausbeute |
|-------------------|------------------------|-----------------|
| 26 | 1-Mesityl | 57 % |
| 27 | 1-(2,6-Dimethylphenyl) | 10 % |
| 28 | 1- <i>tert</i> -Butyl | 29 % |
| 29 | 1-Octyl | 39 % |

Die Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Kapitel 5.2) stimmen mit den literaturbekannten chemischen Verschiebungen der Imidazolderivate überein.^[148,181-184]

3.3 Synthese der ionischen Ligandenvorstufen

Im letzten Schritt der Synthese zum Zielligandensystem wurden in Substitutionsreaktionen die Chlorpyrimidine **21** – **25** mit verschiedenen, einfach substituierten Imidazolen umgesetzt. Dabei substituiert das nucleophile Imidazol mit dem freien Elektronenpaar des partiell negativ teilladenen, unsubstituierten Stickstoffatoms den stark elektronenziehenden Chloridrest am Pyrimidinring in der aktivierten, elektrophilen 4-Position zum 3-pyrimidinylsubstituierten Imidazoliumchlorid. Es handelt sich um eine polare Reaktion, die durch polare aprotische Lösungsmittel^[185] zwar gefördert wird, jedoch trotzdem hohe Reaktionstemperaturen oder eine lange Reaktionsdauer erfordert. In unpolaren Lösungsmitteln, fällt das ionische Produkt als feiner, kristalliner Feststoff aus der Reaktionsmischung aus und kann sehr einfach durch Filtration von Eduktresten und Nebenprodukten abgetrennt werden.^[186-188] In polaren Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt gestaltet sich die Aufarbeitung deutlich aufwendiger. Die Reaktion kann

auch ohne Lösungsmittel in der Schmelze^[189] durchgeführt werden. Bei zu hohen Reaktionstemperaturen oder einer zu langen Reaktionsdauer wurden in einigen Ansätzen Zersetzungsreaktionen beobachtet. Außerdem führten Verunreinigungen in den Edukten zu teilweise enormen Ausbeuteverlusten und einer schlechten Reproduzierbarkeit der Reaktion. Vor allem mit dem primären Aminorest von **25** wurde oft die Abspaltung der -NH₂ Gruppe beobachtet. Diese stellt, als NH₃, eine sehr gute Abgangsgruppe dar. Auch wurden mit aromatischen Substituenten am Imidazol deutlich bessere Ergebnisse als mit aliphatischen Derivaten erzielt.

3.3.1 Darstellung von methylthioethersubstituierten Ligandenvorstufen

Um eine größere Bandbreite an potentiellen Liganden zu erhalten, wurde auch das methylthioethersubstituierte Chlorpyrimidine **2** mit verschiedenen Imidazolderivaten umgesetzt. Im Gegensatz zu den aminosubstituierten Verbindungen **21** – **24** reagierte **2** erfolgreich mit den aliphatisch substituierten Imidazolderivaten Methylimidazol und **29** zu den ionischen *NHC*-Vorstufen 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Thio}IMeCl**, **30**) und 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-octyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Thio}IOcCl**, **31**). Durch Refluxieren in 1,2-Dichlorbenzol (*o*-DCB) für 1.5 h bei 185 °C wurden **30** mit 81 % und **31** mit 76 % Ausbeute als farblose kristalline Feststoffe erhalten. Durch den Vergleich der aliphatischen Bereiche der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **30** und **31** konnten die chemischen Verschiebungen von C-9 und H-9 eindeutig zugeordnet und von den Signalen des Imidazolsubstituenten C-8 und H-8 unterschieden werden. Um die aromatischen NMR-Signale von **30**, und damit des Pyrimidinylimidazoliumgrundkörpers aller Liganden, eindeutig zuordnen zu können, wurde sich der 2D-NMR-Methode HMQC (*engl.* heteronuclear multiple-quantum correlation) bedient. Hierbei werden die chemischen Verschiebungen unterschiedlicher, direkt miteinander verbundener Kerne korreliert.

Neben den erwarteten Dubletts der Pyrimidinringprotonen mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, werden im Tieffeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums zwei neue Dubletts mit einer deutlich kleineren Kopplungskonstante von $^3J_{HH} = 2.1$ Hz beobachtet. Diese können den Imidazoliumprotonen H-6 und H-7

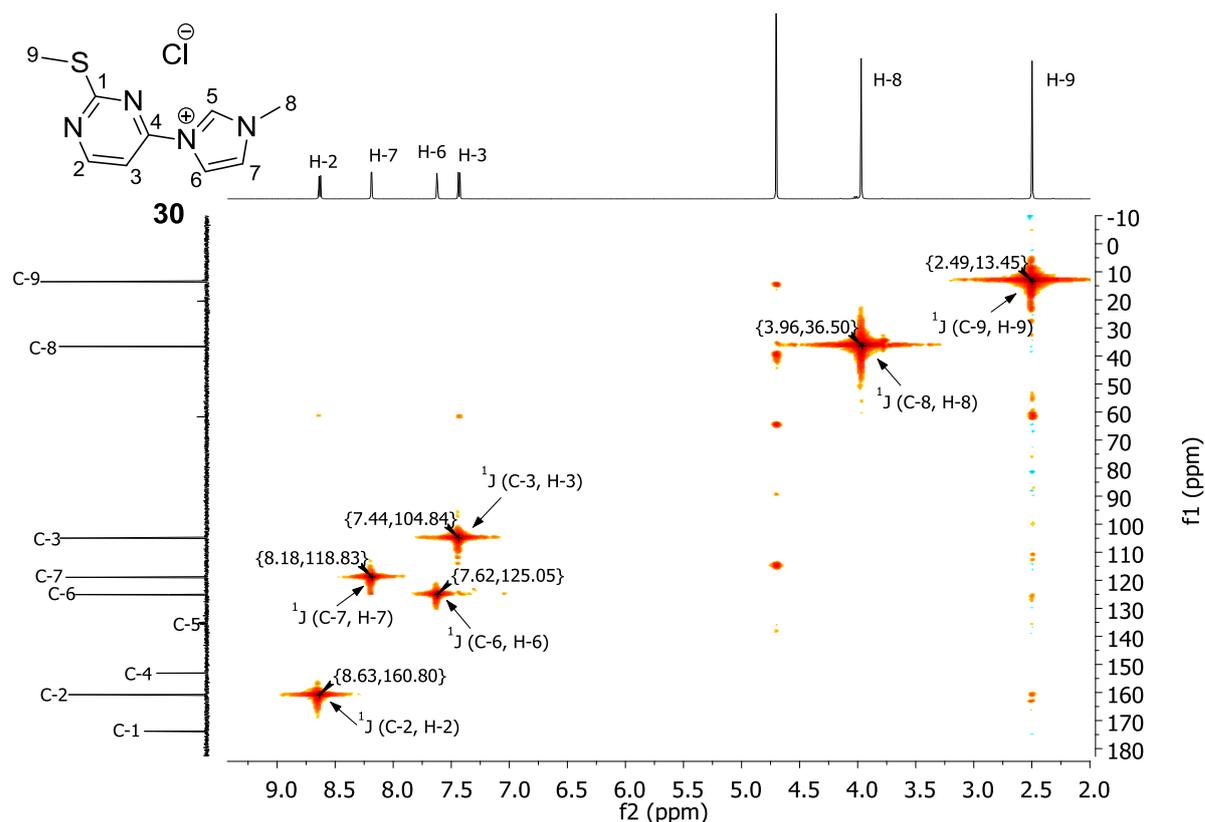


Abbildung 3.37: ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in D_2O) von 30.

zugeordnet werden. Über die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen im HMQC-Spektrum ergeben sich damit eindeutige Zuordnungen für die Signale aller protonenträgenden Kohlenstoffatome. Wie erwartet werden für H-5 keine Resonanzen beobachtet. Auch für C-5 wird kein Singulett mit einer Intensität vergleichbar zu den Singulett der Signale von C-6 und C-7 detektiert. Dies ist mit dem bekannten Phänomen^[190,191] des H,D-Austausches in ungesättigten heterocyclischen Azoliumkationen zu erklären. Die Stickstoffatome des benachbarten Pyrimidinringes katalysieren als intramolekulare Base den H,D-Austausch mit dem deuterierten, protischen Lösungsmitteln der NMR-Proben. Der Austausch wurde sowohl in D_2O , als auch in MeOD beobachtet. In NMR-Spektren, welche direkt nach der Zugabe des deuterierten Lösungsmittels, hier D_2O , gemessen wurden (siehe Abbildung 3.38), lässt sich für H-5 im ^1H -NMR-Spektrum ein deutliches Signal bei $\delta = 9.76$ ppm detektieren. Die Resonanzen aller Imidazolprotonen werden als breite Singulett beobachtet, welche eigentlich nicht feinaufgespaltenen Triplett entsprechen. Für C-5 lässt sich im entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 135.6$ ppm erkennen, welches im Laufe der Messungen bereits deutlich an Intensität verliert. Bei einer Probe, die 30 min nach der Zugabe von D_2O vermessen wurde, kann im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.39) bereits keinerlei Resonanz mehr oberhalb von 8.8 ppm

beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist eine Triplettaufspaltung des Signals von C-5 zu erkennen. Die Kopplungskonstante dieser Aufspaltung liegt bei sämtlichen dargestellten Liganden zwischen 34 und 37 Hz und damit im typischen Bereich von C-D-Kopplungen in Imidazoliumverbindungen.^[190,191]

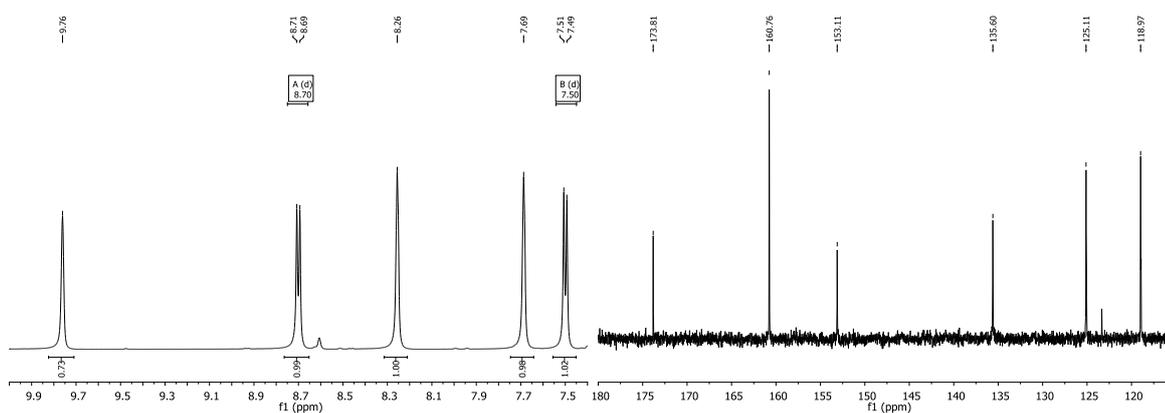


Abbildung 3.38: Direkt nach der Zugabe von D_2O : aromatischer Bereich im ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 400.1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 100.6 MHz) von **30**.

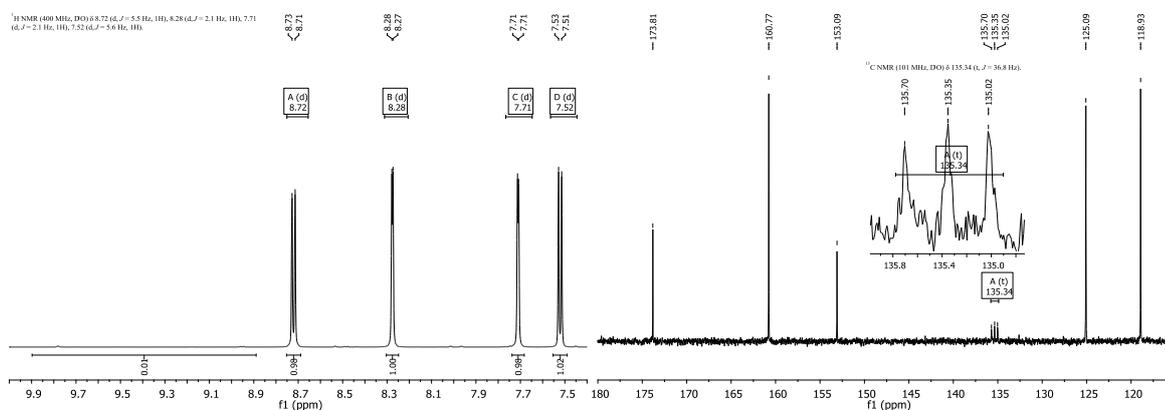


Abbildung 3.39: 30 Minuten nach der Zugabe von D_2O : aromatischer Bereich im ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 400.1 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in D_2O , 100.6 MHz) von **30**.

Die ^1H -NMR-Signale der entsprechenden Atome von **31** werden durchgehend um ca. 0.1-0.25 ppm leicht tieffeldverschoben im Vergleich den Resonanzen von **30** detektiert. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist eine Tieffeldverschiebung aller vergleichbaren Signale um ca. 1-2 ppm zu beobachten. Die Resonanzen des aliphatischen Octylrestes werden im ^1H -NMR-Spektrum in 3 Multipletts und einem Triplett der endständigen $-\text{CH}_3$ Gruppe, im ^{13}C -NMR-Spektrum als 8 Singulets im Hochfeldbereich detektiert.

Durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung in Wasser/Methanol konnten messbare Kristalle von **30** für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

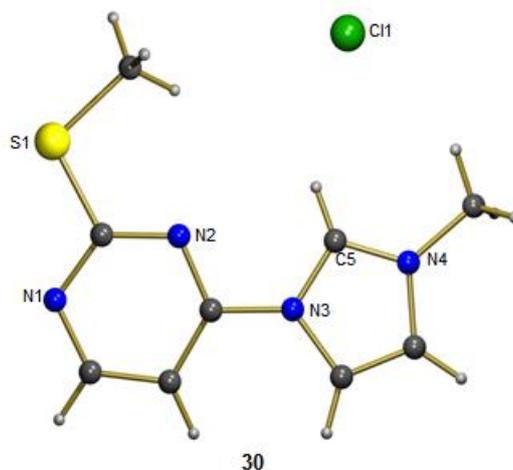


Abbildung 3.40: Festkörperstruktur von **30**.

$P_{\text{ThioImeCl}}$ (**30**) kristallisiert in farblosen Nadeln mit der Raumgruppe *Pbca* in einem orthorhombischen Kristallsystem. Die Bindungslängen im kationischen Imidazoliumring N3-C5 mit 1.350 Å und N4-C5 mit 1.322 Å sind deutlich kürzer und haben einen stärkeren C-N-Doppelbindungscharakter als die Bindungen N3-C7 und N4-C6, beide mit 1.395 Å, welche näher an der Bindungslänge einer C-N-Einfachbindung liegen.^[192] Die Länge der Bindung C6-C7 liegt mit 1.352 Å zwar leicht über der Länge einer isolierten C-C-Doppelbindung, jedoch kann nur von einer sehr schwachen Aromatizität und π -Delokalisierung über den Imidazol-2-ylidenring von **30** gesprochen werden.

3.3.2 Darstellung von mesitylsubstituierten Ligandenvorstufen

Die mit tertiären Aminoresten substituierten Chlorpyrimidine **21** – **24** wurden in sehr guten Ausbeuten mit **26** zu den Imidazoliumverbindungen **32** – **35** umgesetzt (siehe Abbildung 3.42 und Tabelle 3.7). Die höchsten Ausbeuten ließen sich durch Refluxieren in *o*-DCB erzielen. Dabei fielen die gewünschten ionischen Ligandenvorstufen aus dem unpolaren Lösungsmittel aus und konnten durch Filtration aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Durch anschließendes, wiederholtes Aufheizen der Reaktionslösung für je 1.5 h wurde für jeden Ansatz die maximale Umsetzung sichergestellt. Die Ausbeuten schwankten jedoch teilweise stark zwischen den einzelnen Ansätzen. Dies konnte auf Verunreinigungen der chlorierten Pyrimidinvorstufen zurückgeführt

werden. Bei guter Reinheit der Edukte konnten die hohen Ausbeuten reproduziert werden. Durch Umkristallisation aus Methanol wurden alle Verbindungen als farblose, kristalline Feststoffe erhalten, die an Luft stabil gelagert werden konnten. Die chemischen Verschiebungen aller Pyrimidinyl- und Imidazoliumatome von **32** - **35** werden bei ähnlichen Werten unabhängig vom jeweiligen Aminorest detektiert (siehe Tabelle 3.7). Deshalb wird im Folgenden beispielhaft das 2D-NMR-Spektrum des piperidiny substituierten **32** dargestellt und diskutiert. Zur eindeutigen Zuordnung der Signale wurde sich der 2D-NMR-Methode *HMBC* bedient. Hierbei werden die chemischen Verschiebungen unterschiedlicher, miteinander skalar koppelter Kerne über mehrere Bindungen korreliert.

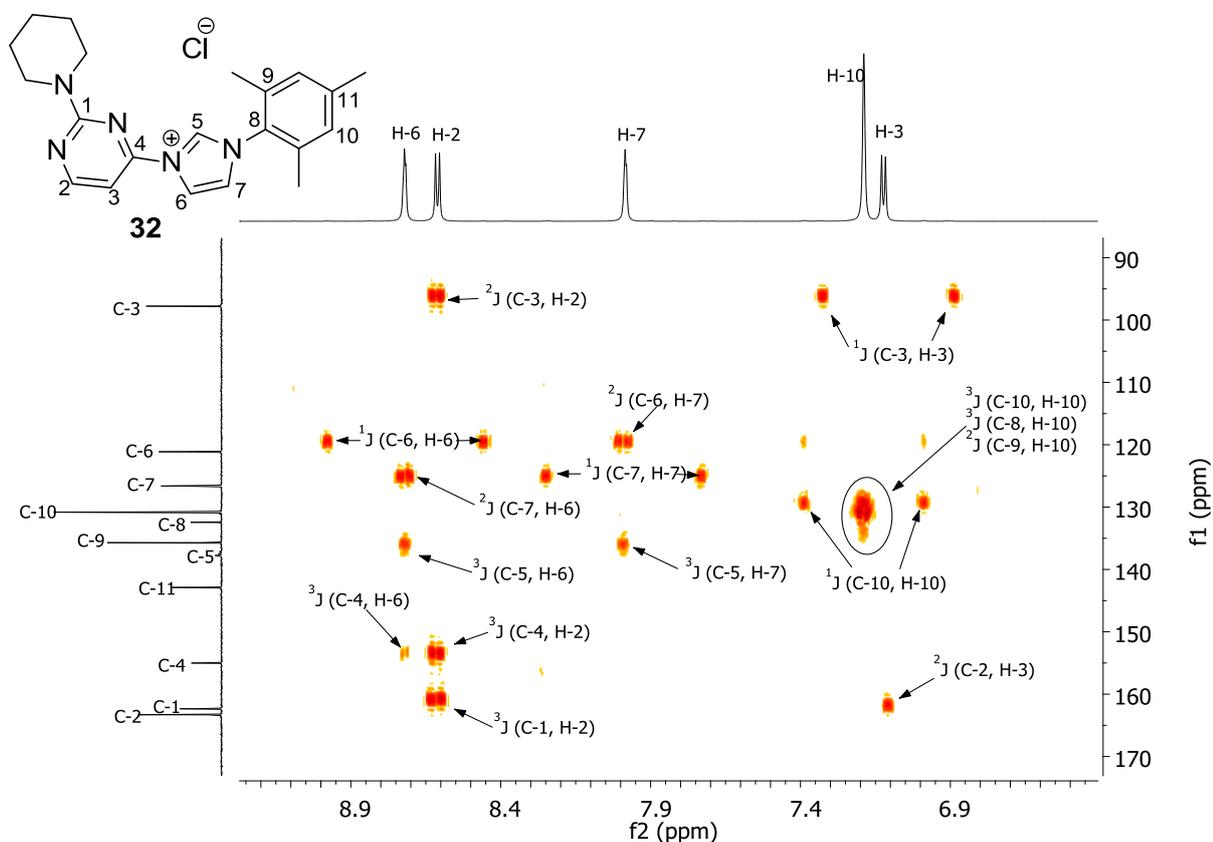


Abbildung 3.41: Ausschnitt des aromatischen Bereiches des ausgewerteten ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in MeOD) von **32**.

Über die detektierten $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen können alle Signale von wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen der Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Pyrimidinringkohlenstoffatome C-1 und C-4, welche beide über drei Bindungen mit H-2 koppeln, können über die $^3\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen von C-4 zu H-6 und die nicht dargestellten

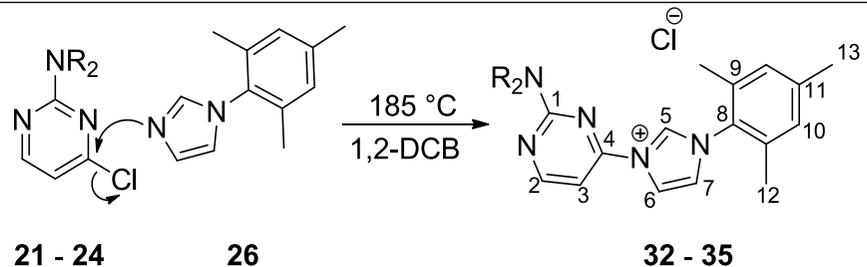


Abbildung 3.42: Reaktion von 2-Amino-4-chloropyrimidinen 21 – 24 mit Mesitylimidazol 26 zu Ligandenvorstufen 32 – 35.

Tabelle 3.7: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 32 - 35.

| Verbind- ung | NR ₂ = | Aus- beute | ^1H -NMR | | ^{13}C -NMR | | | | |
|-----------------|--------------------|---------------|--|--|----------------------|-------|------|-------|--|
| | | | H-2 | H-3 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 32 | Piperidinyl | 91 % | 8.48 $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ | 6.95 $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ | 163.3 | 162.4 | 97.8 | 155.0 | 137.7 $^1J_{\text{CD}} = 34.8 \text{ Hz}$ |
| 33 | Pyrrolidinyl | 87 % | 8.42 $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ | 6.96 $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$ | 163.0 | 161.1 | 97.7 | 154.9 | 137.6 $^1J_{\text{CD}} = 34.6 \text{ Hz}$ |
| 34 | Diethyl- amino | 82 % | 8.44 $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$ | 6.94 $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$ | 163.2 | 162.1 | 97.7 | 155.0 | 137.5 $^1J_{\text{CD}} = 34.5 \text{ Hz}$ |
| 35 | Dimethyl- amino | 98 % | 8.43 $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$ | 6.98 $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$ | 163.2 | 162.1 | 97.6 | 154.9 | 137.6 $^1J_{\text{CD}} = 34.3 \text{ Hz}$ |

Alle Werte in ppm, ^1H -NMR: 400.1 MHz in D₂O, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz in MeOD.

Kopplungen von C-1 zum aliphatischen Piperidinyrest eindeutig zugeordnet und unterschieden werden. Eine Kopplung von C-4 zu H-5 kann nach dem H/D-Austausch dieser Position nicht mehr beobachtet werden. Jedoch ist weiterhin die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-5 zu den Imidazoliumprotonen H-6 und H-7 erkennbar. Die Signale der Kohlenstoffatome des Mesitylrestes lassen sich alle durch Kopplungen mit den aliphatischen Methylgruppen und H-10 eindeutig zuordnen. Im Vergleich mit **30** (siehe Abbildung 3.39) werden die Signale von C-3 um ca. 7 ppm und H-3 um 0.55 ppm hochfeld verschoben beobachtet. Die im Vergleich zum Methylthioetherrest stark elektronenschiebenden tertiären Aminosubstituenten erhöhen trotz -I-Effekt durch ihren +M-Effekt die Elektronendichte auf der *para*-ständigen Position im Pyrimidinring. An der substituierten C-1-Position ist dies an einer Hochfeldverschiebung der Resonanz um ca. 10 ppm im Vergleich zu **30** zu erkennen. Die $^1J_{\text{CD}}$ -Kopplungskonstante von C-5 fällt bei **32** – **35** um etwa 2 Hz kleiner aus als bei **30**. Im Vergleich zu den Vorstufen **21** – **24** werden die Signale der Protonen im Pyrimidinring tieffeldverschoben detektiert. Bei einer um etwa 0.4 Hz größeren Kopplungskonstante verschieben sich die Resonanzen von H-2 um 0.3 ppm und H-3 um etwa 0.5 ppm. Die Signale des Kohlenstoffatoms C-3 erfährt durch die Reaktion mit **26** jedoch bei allen Verbindungen eine deutliche Hochfeldverschiebung um ca. 10 ppm. Beim imidazoliumsubstituierten α -Kohlenstoffatom C-4 ist die größere Abschirmung durch eine Hochfeldverschiebung um ca. 6 - 7 ppm erkennbar. Durch die stark verminderte Elektronendichte im Imidazoliumkation im Vergleich zu **26** verschiebt sich die Resonanz des durch die Delokalisierung der positiven Ladung betroffenen H-5 bei **32** – **35**, wenn detektiert, deutlich um etwa 2.5 ppm in den Tieffeldbereich des Spektrums. Auch die Signale von H-6 und H-7 werden um 1.0 ppm bzw. 1.4 ppm tieffeldverschoben beobachtet.

3.3.3 Weitere Ligandenvorstufen

Das mit einem primären Aminorest substituierte **25** konnte erfolgreich mit Methylimidazol zu 3-(2-Aminopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Am}ImeCl**, **36**) umgesetzt werden. Bei 155 °C in frisch destilliertem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) fiel die Ligandenvorstufe innerhalb von 10 min aus der Lösung aus. Die geringe Ausbeute von 39 % ließ sich jedoch weder durch höhere Reaktionstemperatur, noch durch eine längere Reaktionsdauer steigern. In vielen Ansätzen wurden, wie bei allen Umsetzungen von **25** mit dem mesitylsubstituierten **26**, nur Neben- und Zersetzungsreaktionen von **25** beobachtet. Das nicht umgesetzte Mesitylimidazol (**26**) konnte nach Abdampfen des Lösungsmittels aus allen Ansätzen zu großen Teilen zurückgewonnen werden. Dies wurde für Umsetzungen von **25** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen sowohl in NMP, als auch in *o*-DCB beobachtet. Eine Testreaktion ohne Lösungsmittel bei 100 °C führte bei einer geringen Umsetzung zum doppelt mesitylimidazoliumsubstituierten Pyrimidinderivat, welches per GC-MS nachgewiesen wurde. Die gleiche Nebenreaktion konnte ebenfalls in einem Ansatz in *o*-DCB beobachtet werden.

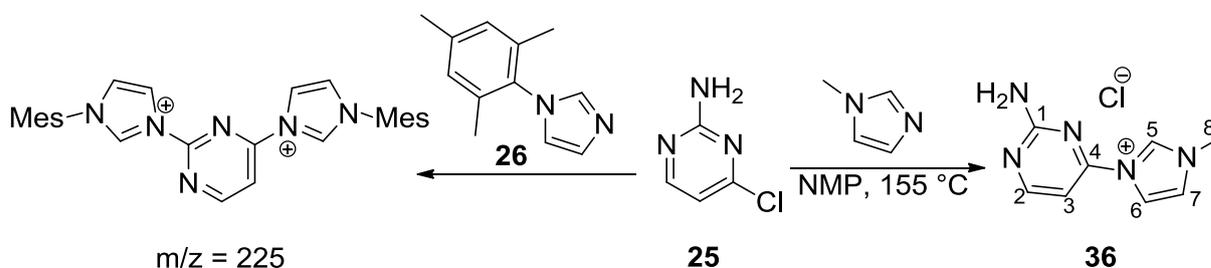


Abbildung 3.43: Reaktion von **25** mit verschieden substituierten Imidazolderivaten.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **36** (siehe Abbildung 3.44) zeigt sich im Vergleich zum ebenfalls methylimidazoliumsubstituierten **30** (siehe Abbildung 3.39) eine Hochfeldverschiebung der Pyrimidinringprotonen H-2 und H-3 um 0.2 ppm bzw. 0.45 ppm zu $\delta = 8.51$ ppm bzw. 7.07 ppm. Die elektronenschiebende Aminogruppe erhöht im Vergleich zur Methylthioethergruppe die Elektronendichte dieser Positionen deutlich.

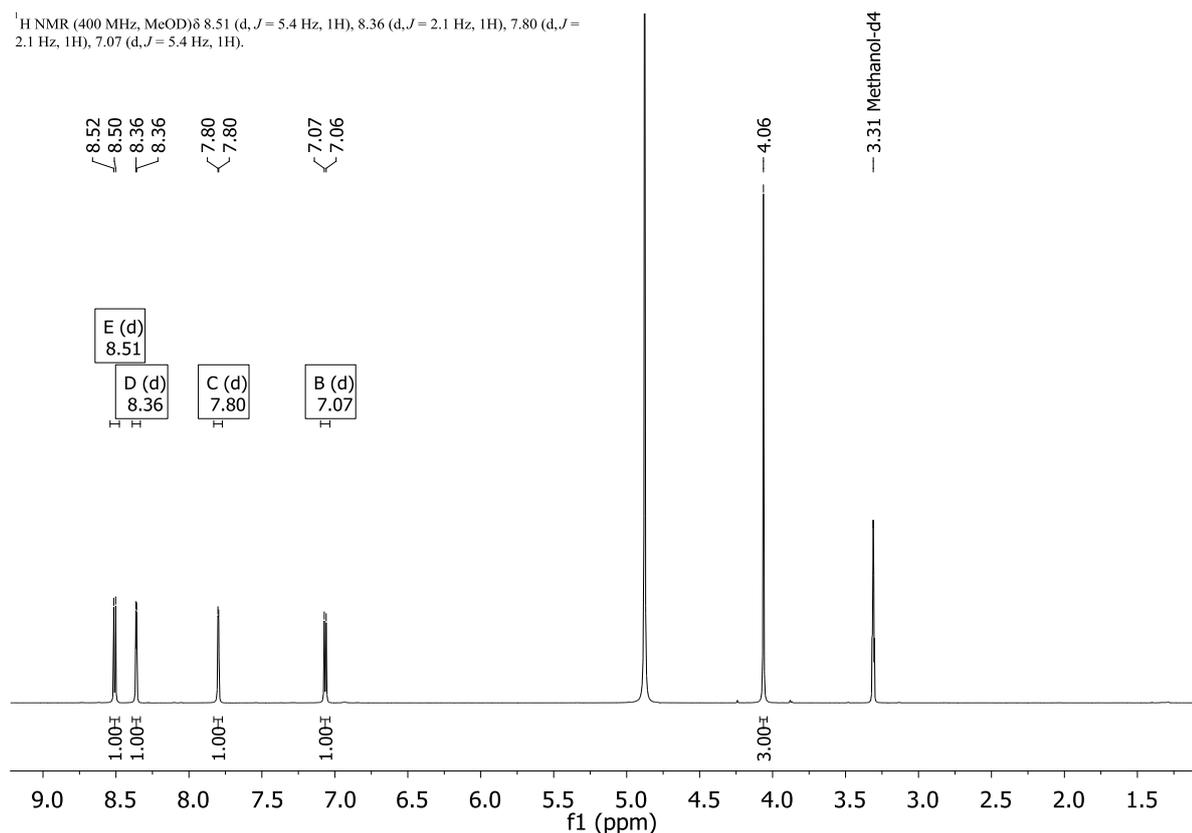


Abbildung 3.44: ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in MeOD, 400.1 MHz) von 36.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.51) lässt sich dies durch die Hochfeldverschiebung der Resonanzen von C-1 um 9 ppm zu $\delta = 165.2$ ppm und C-3 um 6 ppm zu $\delta = 98.8$ ppm erkennen. Der Methylrest beider Imidazoliumchloride wird bei der gleichen chemischen Verschiebung detektiert: im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 4.06$ ppm und im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 37.2$ ppm.

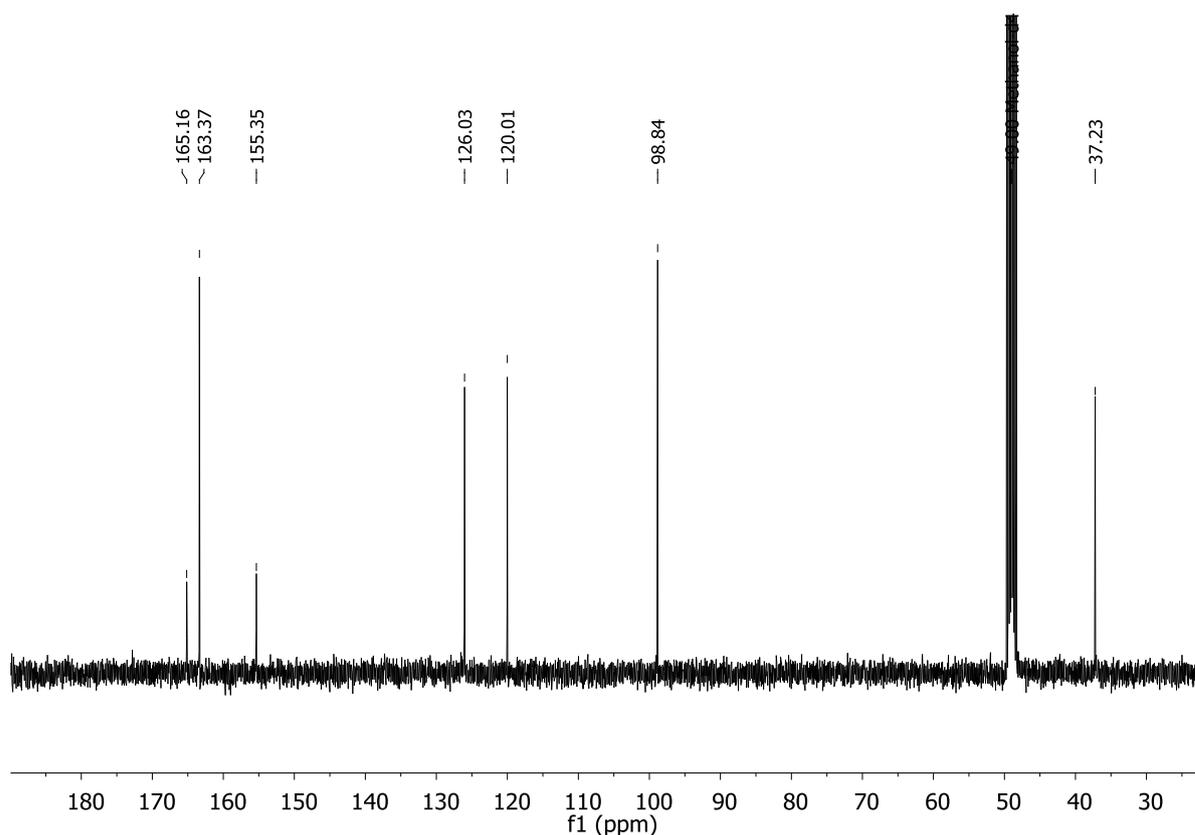


Abbildung 3.45: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD, 101 MHz) von **36**.

Durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **36** in Methanol/Wasser konnten messbare Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. **36** kristallisiert mit je zwei Teilen Wasser in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1*. Im Kristall wird eine regelmäßige, wellenartige Anordnung der Moleküle mit Wasserstoffbrücken zwischen je einem Chloridion und drei Protonen von drei benachbarten Wassermolekülen gefunden. Außerdem werden Wasserstoffbrücken zwischen je einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls mit einem Proton der Aminogruppe von **36** beobachtet, wobei sich die Pyrimidinyimidazoliummoleküle in zueinander parallel ausgerichteten Ebenen anordnen mit je einer $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ -Einheit oberhalb und unterhalb der Molekülebene.

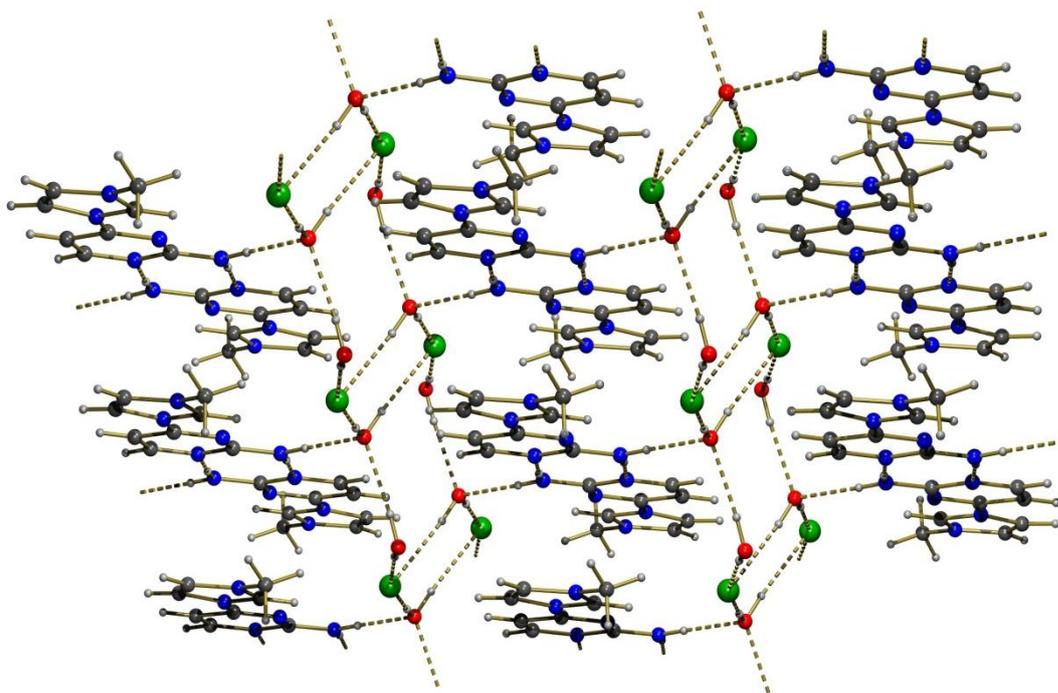
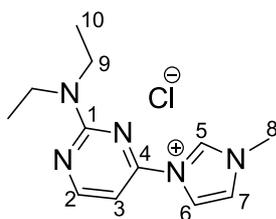


Abbildung 3.46: Festkörperstruktur von **36** in wellenartiger Packung.

Mit **36** konnten keine isolier- und charakterisierbaren Komplexe erhalten werden. Die Umsetzung mit Ag_2O , PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{Bzn})_2\text{Cl}_2$, $(\text{RuCl}_2(\text{p-Cymen}))_2$, und $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ in zahlreichen Variationen der Reaktionsbedingungen, mit verschiedenen Basen und neben Pyridin auch anderen Lösungsmitteln, führte zur Zersetzung der Übergangsmetallvorstufen und zu nicht auftrennbaren Gemischen. Deshalb werden die Komplexsynthesen mit **36** in den entsprechenden Kapiteln zur Komplexsynthese nicht weiter diskutiert. Grund für diese Reaktivität könnten die Protonen des primären Aminorestes sein, welche unter basischen Reaktionsbedingungen azide reagieren und so zu Neben- und Zersetzungsreaktionen mit den Metallvorstufen führen könnten.

Außerdem gelang in einem Ansatz die Umsetzung von Methylimidazol mit dem diethylaminosubstituierten **23** in *o*-DCB zu 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid ($\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Me}}\text{Cl}$, **37**).



37

Abbildung 3.47: Nummerierte Strukturformeln von **37**.

Die Reaktion ließ sich nicht reproduzieren und die geringe Ausbeute von 5 % ließ sich auch durch eine längere Reaktionsdauer von bis zu 2 Wochen nicht steigern. Die stabilisierende Wirkung des konjugierten, aromatischen Mesitylrestes auf die gebildete Imidazoliumspezies scheint die Reaktion maßgeblich zu beeinflussen.

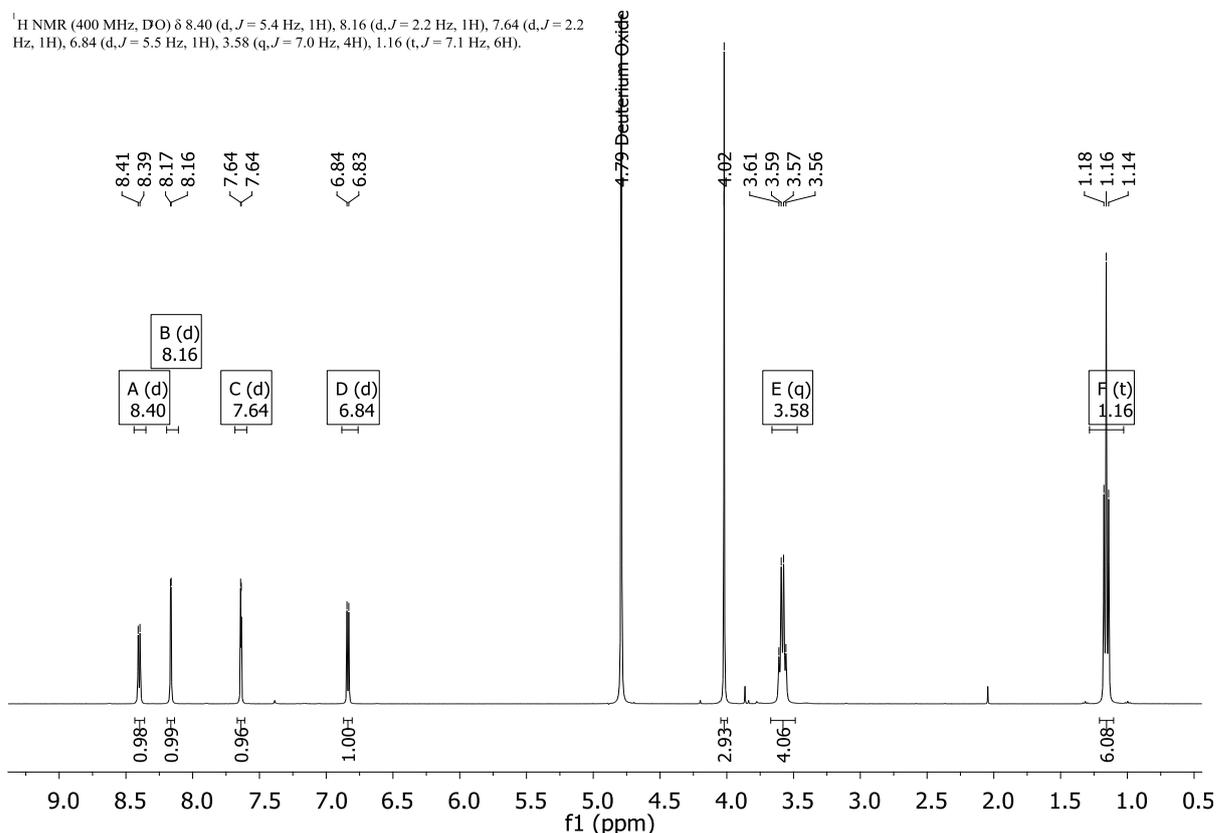


Abbildung 3.48: ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in D₂O, 400 MHz) von **37**.

Im Vergleich zum ¹H-NMR-Spektrum von **36** lässt sich bei **37** eine leichte Hochfeldverschiebung aller Signale erkennen. Besonders erhöht wird die Elektronendichte am zum Aminorest *para*-ständigen Proton H-3. Das Dublett von H-3 bei $\delta = 6.84$ ppm wird durch den Unterschied zwischen primärem und tertiärem Aminorest um 0.23 ppm hochfeldverschoben detektiert. Auch im Imidazoliumring ist eine Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen H-6 bei $\delta = 7.14$ ppm und H-7 bei $\delta = 8.16$ ppm um ca. 0.2 ppm zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden alle Signale im Vergleich zu **36** um wenige ppm hochfeldverschoben detektiert. Durch den direkten Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **37** mit dem mesitylsubstituierten Derivat **34** lässt sich der Einfluss des Substituenten am Imidazolium auf die elektronische Situation in der ionischen Vorstufe des Ligandengrundkörpers erkennen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37** kann die stärkere Abschirmung von H-7 an einer Hochfeldverschiebung des Dubletts um ca. 0.4 ppm zu $\delta = 8.16$ ppm beobachtet werden. Die restlichen Protonensignale werden bis zu 0.1 ppm hochfeldverschoben detektiert. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **37** ist außer einer geringen Hochfeldverschiebung von C-6 und C-7 um ca. 2 ppm keine Auswirkung des aliphatischen Methylrestes im Vergleich zum elektronenziehenden, aromatischen Mesitylsubstituenten erkennbar.

Unsubstituiertes Imidazol wurde erfolgreich mit dem 2-amino-4-chlorosubstituierten Pyrimidinderivat **24** zu 2-Dimethylamino-4-imidazolylidenylpyrimidin (**38**) umgesetzt. Durch Refluxieren über Nacht in DMF konnte **38** in einer Ausbeute von 65 % in guter Reinheit erhalten werden. In einigen Ansätzen wurde eine durch Spuren von Wasser katalysierte Nebenreaktionen von **24** mit dem feuchten DMF zum doppelt substituierten 2,4-Bis-(dimethylamino)pyrimidin beobachtet, die sich negativ auf die Ausbeute auswirkte.

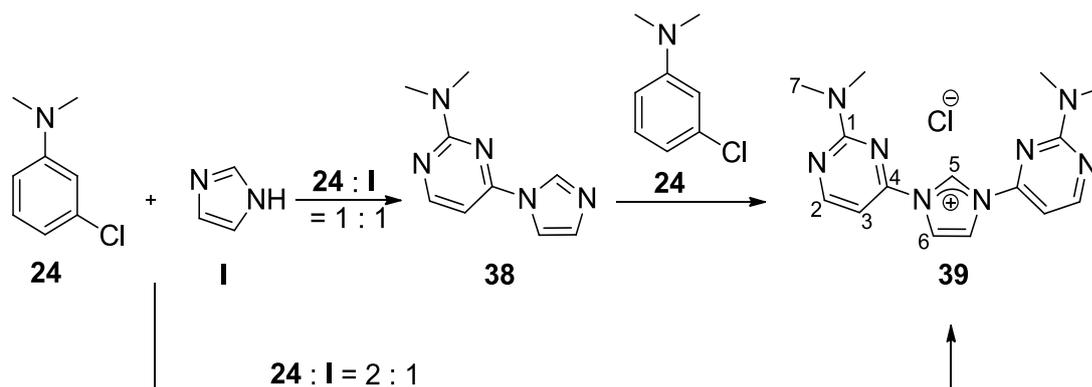


Abbildung 3.49: Syntheserouten zu Bis-(2-aminopyrimidinyl)imidazoliumchloriden am Beispiel von **39**.

Eine Umsetzung von **38** und **24** bei 100 °C in der Schmelze führte in nahezu quantitativer Ausbeute zum doppelt substituierten, dreizähligen Liganden Bis-(2-dimethylaminopyrimidinyl)imidazoliumchlorid **39**. Das Produkt wurde ebenfalls mit 87 % Ausbeute bei einer direkten Umsetzung von Imidazol mit 2 Äquivalenten **24** unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagert das Dublett von H-2 bei $\delta = 8.63$ ppm das Singulett von H-6. Wegen der symmetrischen Substitution und der Delokalisierung der positiven Ladung im Imidazoliumgerüst wird für die Ringprotonen nur noch ein einzelnes Singulett beobachtet. Das bedeutet für die Resonanz des einen Protons im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mesitylsubstituierten **35** eine Tieffeldverschiebung um ca. 0.8 ppm. Das Signal von H-5 ist nach dem vollständigen H/D-Austausch nicht mehr detektierbar. Dafür ist wieder

^1H NMR (400 MHz, MeOD) δ 8.63 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H).

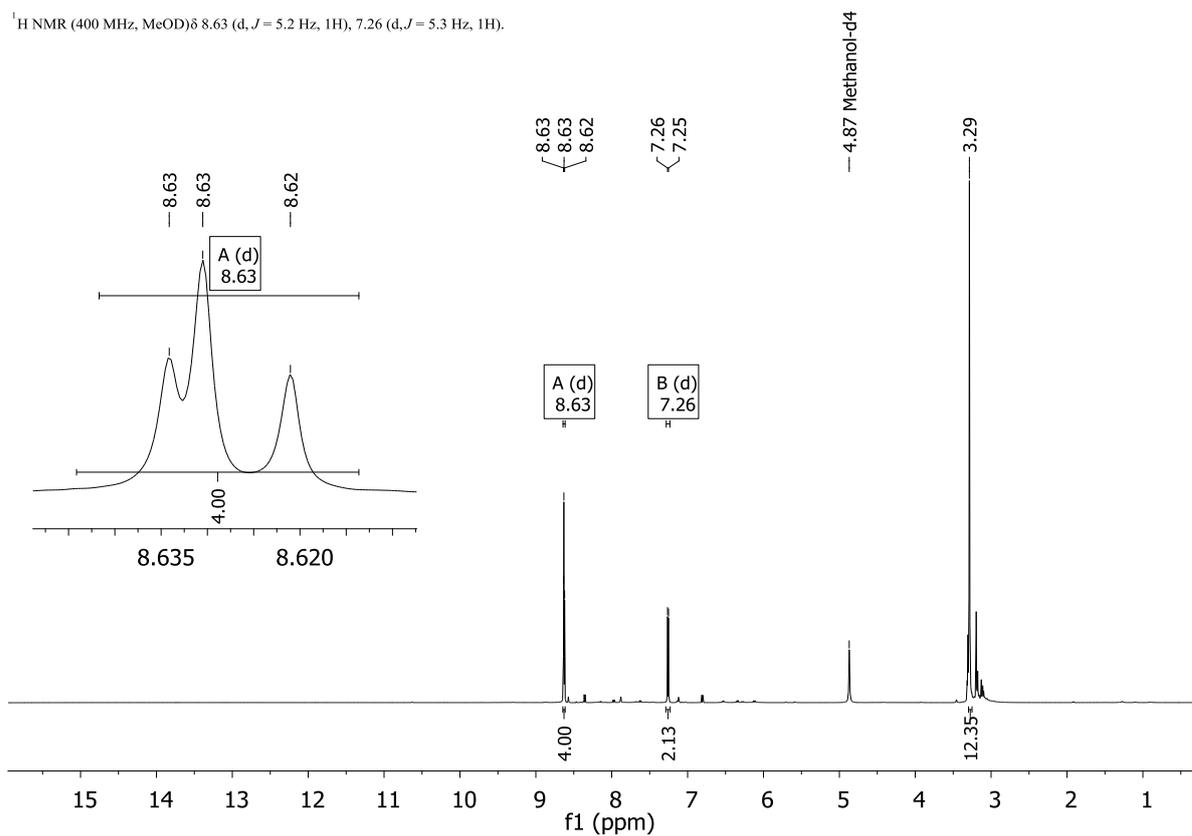


Abbildung 3.50: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD, 400.1 MHz) von 39.

^{13}C NMR (101 MHz, MeOD) δ 134.93 (t, $J = 35.1$ Hz).

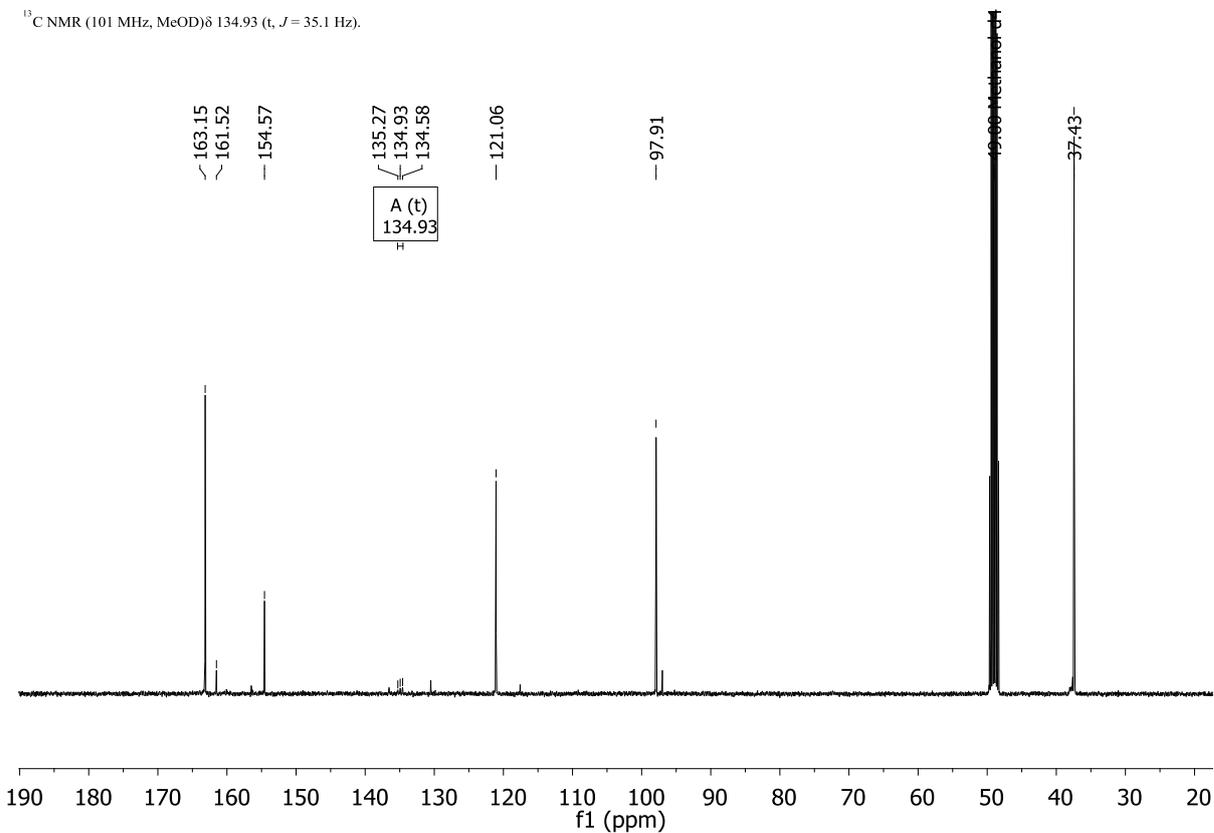


Abbildung 3.51: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD, 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in MeOD, 101 MHz) von 39.

eine Aufspaltung des Signals von C-5 in ein Triplett bei $\delta = 134.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{CD} = 35.1$ Hz erkennbar. Damit liegt die $^1J_{CD}$ -Kopplung im selben Bereich wie die Kopplung der anderen, dargestellten Imidazoliumverbindungen (siehe Tabelle 3.7).

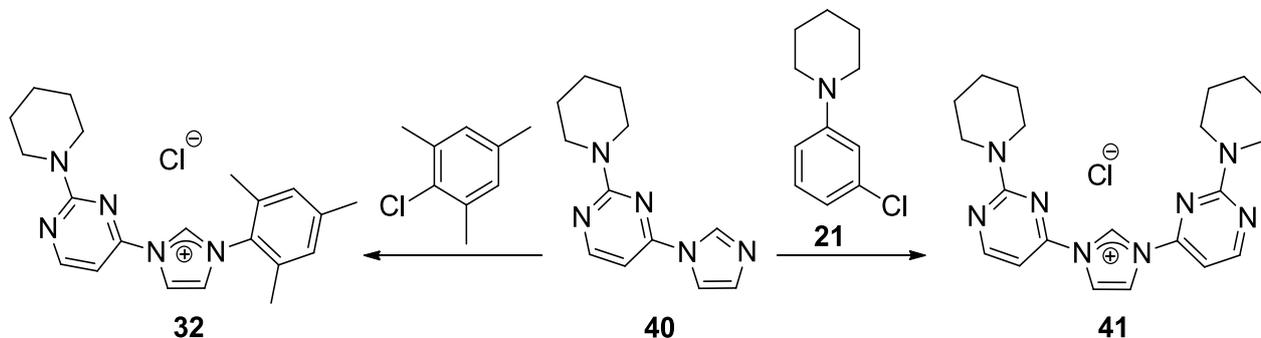


Abbildung 3.52: Reaktionen von piperidinylsubstituiertem Chlorpyrimidin **21** zu den ionischen Ligandenvorstufen **41** und **32**.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde das piperidinylsubstituierte Chlorpyrimidinderivat **21** mit Imidazol zu 4-Imidazolylidenyl-2-pyrimidinylpyrimidin (**40**) und Bis-(2-piperidinylpyrimidinyl)-imidazoliumchlorid (**41**) umgesetzt. Jedoch konnte für **41** keine vollständige Umsetzung und keine Abtrennung der Eduktreste durch Umkristallisation aus Methanol erreicht werden. Eine vollständige Charakterisierung war deshalb nicht möglich. Eine Testreaktion von **40** mit 2-Chlormesitylen bei 100 °C führte zum Imidazoliumchlorid **32** in einer Ausbeute von 68 %. Die ionische Ligandenvorstufe fiel während der Reaktion direkt aus der Schmelze aus. Es konnte jedoch keine vollständige Umsetzung unter diesen Reaktionsbedingungen erreicht werden, trotz einer Reaktionsdauer von 3 d bei 100 °C. Über den gesamten Reaktionszeitraum war eine flüssige Phase aus Eduktresten erkennbar, welche sich durch Zersetzungsprodukte mit der Zeit verdunkelte. Eine Abtrennung von Eduktresten und Zersetzungs- bzw. Nebenprodukten wurde durch zweifache Umkristallisation aus Methanol erreicht. Die Gesamtausbeute an **32** fällt über diese Syntheseroute jedoch deutlich schlechter aus als die Kupplung von **21** mit **26** (siehe Abbildung 3.42 und Tabelle 3.7). Trotzdem ist über diese Reaktion ein Zugang zu Ligandenvorstufen mit weiteren Variationen im Imidazolrest erschlossen. Auch die Darstellung von symmetrisch und asymmetrisch substituierten Bispyrimidinylimidazoliumderivaten, als potentielle Vorstufen von dreizähligen, doppelt C-H-aktivierten *NHC*-Liganden, ist über diese Route möglich.

3.4 Silber(I)-NHC-Komplexe

Die beliebte und etablierte Methode^[193-199] der Transmetallierung mit Ag(I)-NHC-Komplexen zur Darstellung von verschiedenen NHC-Übergangsmetallkomplexen geht auf die bahnbrechende Arbeit von Lin und Wang Ende der Neunziger Jahre zurück.^[39] Seitdem haben Ag(I)-NHC-Komplexe eine Vielzahl von weiteren Anwendungen gefunden, z. B. als Katalysatoren,^[196,200] antimikrobielle Wirkstoffe und metallbasierte Medikamente, besonders in der Krebsforschung^[201-204] und als Lichtemitter in organischen Leuchtdioden (OLED, *engl.* organic light-emitting diodes).^[196,205-207]

Die als Ag₂O-Methode bezeichnete Reaktion von Imidazoliumverbindungen mit Ag₂O zu Ag(I)-NHC-Komplexen hat viele Vorteile:^[195,196]

- die Reaktion kann an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt werden
- die Lösungsmittel müssen nicht vorbehandelt werden
- Ag₂O ist relativ stabil, leicht zugänglich und nicht zu teuer
- es ist keine zusätzliche Base erforderlich
- die Deprotonierung erfolgt normalerweise regiospezifisch am Carbenkohlenstoffatom (C-5)
- die Toleranz der Reaktion gegenüber vielen funktionellen Gruppen und aktivierten Wasserstoffatomen

In den meisten Fällen wird mit einem Überschuss an Silberoxid und unter Lichtausschluss gearbeitet,^[39] auch wenn diese Maßnahme manchmal als unnötig beschrieben wird. [194] Die Reaktion hat eine einfache Stöchiometrie:^[197] zwei Äquivalente Imidazoliumsalz reagieren mit einem Äquivalent Silberoxid und erzeugen dabei ein Äquivalent Wasser und zwei Äquivalente Ag(I)-NHC-Komplex. Die Mehrheit der Komplexe wird in fester Form in einer der zwei folgenden Strukturen vorgefunden: entweder als (NHC)AgX Komplex oder als (NHC)₂Ag⁺ Kation zusammen mit einem Ag₂X⁻ Anion.^[196] In Lösung liegen beide Formen in einem dynamischen Gleichgewicht vor. Welche Form in Lösung vorwiegend vorliegt und als Festkörperstruktur im Kristall erhalten wird, hängt hauptsächlich vom sterischen Anspruch der N-Substituenten des NHC Liganden und der Polarität des Lösungsmittels ab. Auch das Gegenion hat einen

geringen Einfluss. Für Halogenidverbindungen lässt sich jedoch allgemein sagen: Je sterisch anspruchsvoller der Ligand und unpolarer das Lösungsmittel, desto wahrscheinlicher die neutrale Form $(NHC)AgX$.^[194] Es finden sich aber auch Beispiele mit anderen Stöchiometrien und daraus resultierenden anderen Grundstrukturen der $Ag(I)$ - NHC -Komplexe.^[197]

Die Effizienz der Ag_2O Methode hängt von der Azidität und sterischen Hinderung des Imidazoliumsalzes und der Nucleophilie des gebildeten $NHCs$ ab.^[196] Aber auch Neben- und Zersetzungsreaktionen können die Ausbeute stark beeinflussen. Bei einem zu großen Überschuss an Ag_2O kann über die Reaktionsdauer eine intensiver werdende, gelbe Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Dies wird auf die Bildung von Silbernanopartikeln in der Reaktionsmischung zurückgeführt.^[208] In verschiedenen Nebenreaktionen, wie der Abspaltung der N -Substituenten,^[114] können elektronenreiche Imidazoliumhalogenide selbst als Reduktionsmittel der Silberionen fungieren.^[209] Auch der Imidazolring kann in einer basischen Hydrolysereaktion zu den entsprechenden N -substituierten Formamiden zersetzt werden und dabei elementares Silber freisetzen.^[210] Je nach Reaktionsbedingungen ist die Reduktion der $Ag(I)$ -Spezies an der Gelbfärbung der Lösung, braunem Niederschlag oder einem Silberspiegel an der Reaktionsgefäßwand zu erkennen.

Die Ag_2O Methode wurde in verschiedenen Variationen mit unterschiedlichem Erfolg mit allen vorhandenen Ligandenvorstufen durchgeführt. In einigen Ansätzen konnte eindeutig elementares Silber in Form einer goldgelben Färbung der Reaktionsmischung, braunem, nicht charakterisierbarem Feststoff oder einem Silberspiegel an der Gefäßwand, beobachtet werden. Auch unter Hitzeeinwirkung bildete sich sofort ein Silberspiegel. In diesen Ansätzen wurden sehr geringe oder gar keine Ausbeuten am gewünschten $Ag(I)$ - NHC -Komplex erhalten und die Ligandenvorstufe konnte nicht zurückgewonnen werden. In THF wurden diese Nebenreaktionen häufiger beobachtet als in DCM. Bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss konnten die tertiär amino- und mesitylsubstituierten Pyrimidinylimidazoliumverbindungen **32** – **35** in DCM erfolgreich zu den $Ag(I)$ - NHC -Komplexen **42** – **45** umgesetzt und isoliert werden (siehe Tabelle 3.8). Da die chemischen Verschiebungen von **42** - **45** in 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei ähnlichen Werten unabhängig vom jeweiligen Aminorest detektiert wurden, werden im Folgenden beispielhaft die NMR-Spektren des pyrrolidiny-substituierten Komplexes **43** dargestellt und diskutiert.

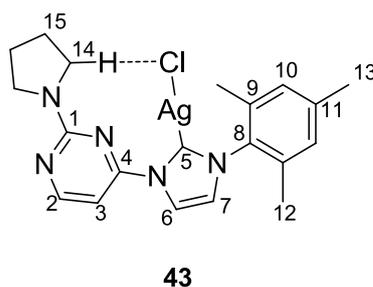
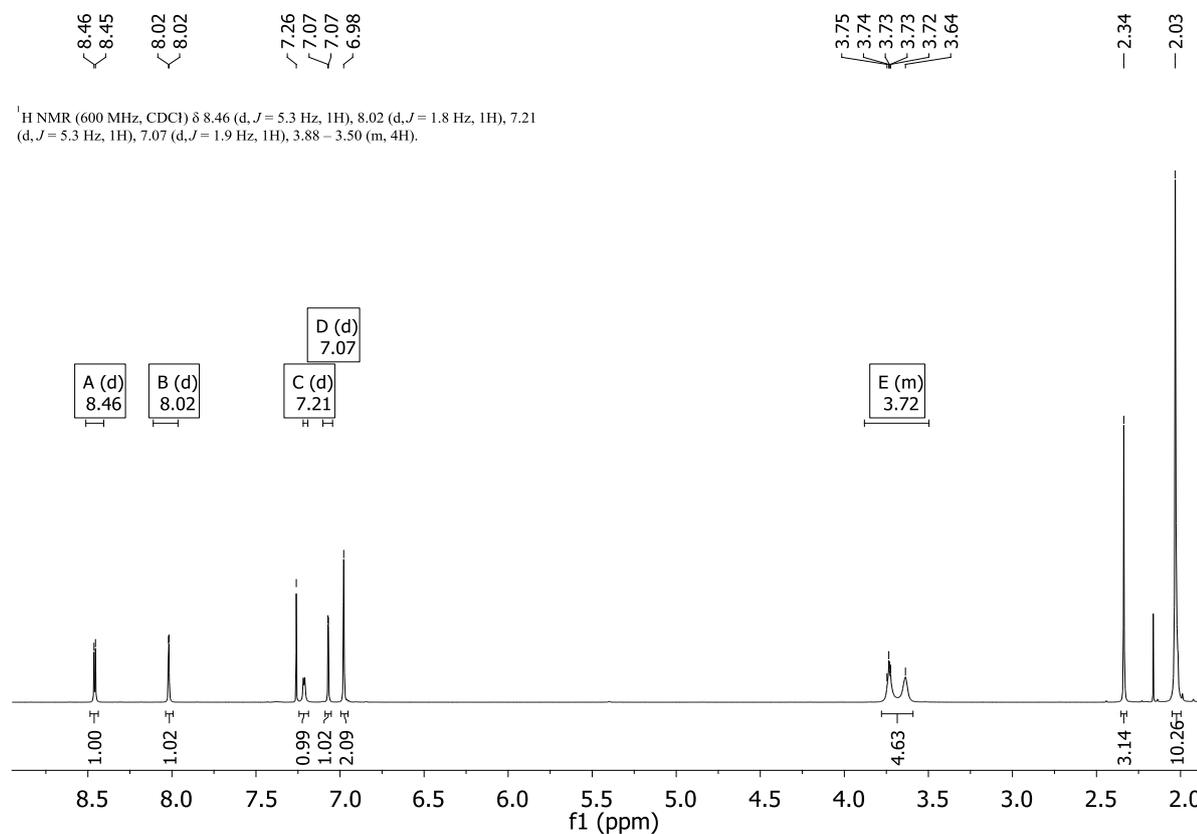
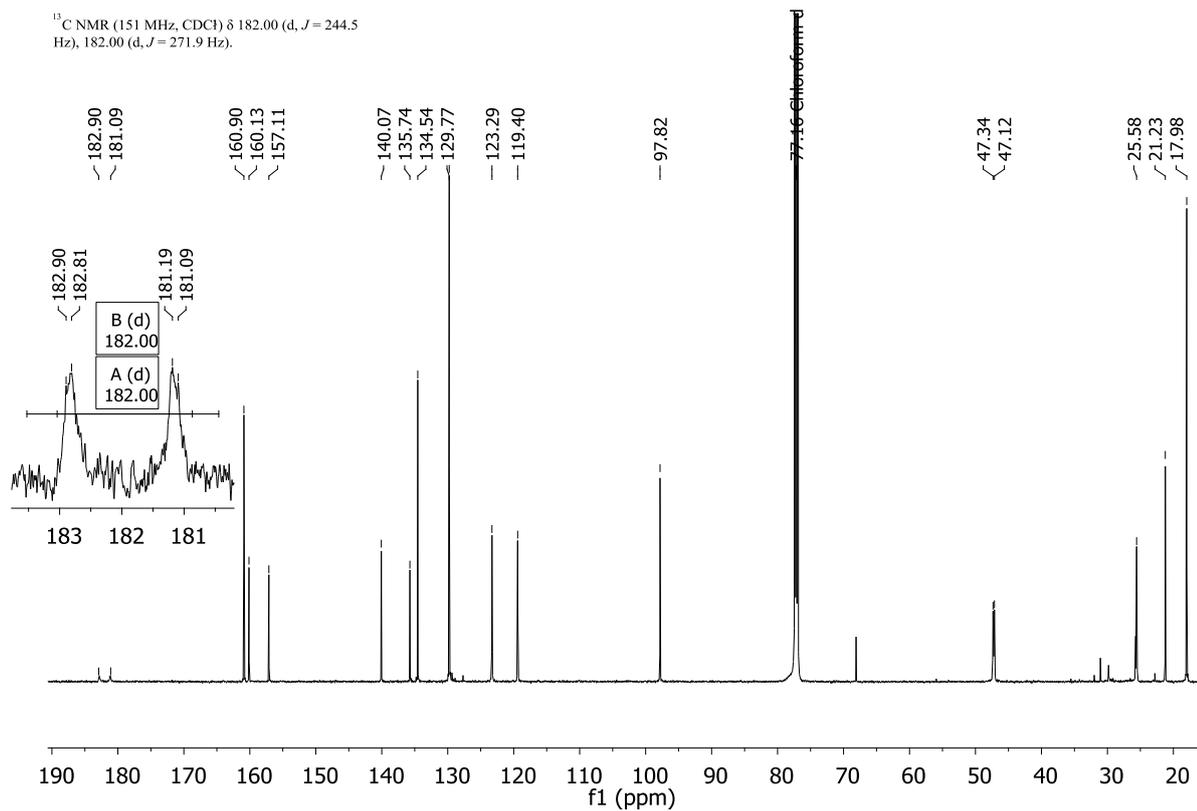


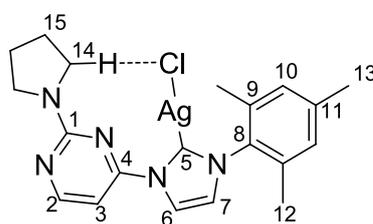
Abbildung 3.53: Nummerierte Strukturformel von $\text{Ag(I)Cl(P}_{\text{Pyr}}\text{I}_{\text{Mes}})$ **43**.

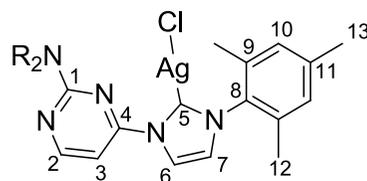
Durch die Abspaltung von H-5 und Koordination an das Ag(I) -Metallzentrum wird aus dem Imidazoliumkation ein koordinierter, neutraler *NHC*-Ligand. Dies verändert die Polarität und Elektronendichte der Imidazolringatome (siehe Kapitel 1.1 und Abbildung 1.3). Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **33** (siehe Tabelle 3.7) werden alle Signale des Pyrimidinrings des Komplexes **43** (siehe Abbildung 3.54) bei ähnlichen δ -Werten detektiert. Die chemischen Verschiebungen der Atome im Imidazolring werden dagegen, wie erwartet, stark beeinflusst: das Signal des koordinierenden Carbonsstoffatoms C-5 wird von 137.6 ppm zu einem δ -Wert von 182.8 ppm tieffeldverschoben. Dies entspricht einer für *N*-mesitylsubstituierte *NHC*-Liganden typischen Resonanz.^[186,189,211] Durch die zwei natürlich vorkommenden Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag , beide mit einem Spin von $\frac{1}{2}$, werden zwei unterschiedlich aufgespaltenen Dubletts nahezu gleicher Intensität mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{AgC}} = 244.5 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{AgC}} = 271.9 \text{ Hz}$ beobachtet. Die Größenordnung der Kopplungskonstanten lässt auf einen neutralen Silberkomplex der Struktur $(\text{NHC})\text{AgX}$ schließen.^[212]

Das Signal des Ringkohlenstoffatoms C-6 wird um ca. 7 ppm zu einem δ -Wert von 119.4 ppm hochfeldverschoben detektiert. An dieser Position, die vorher durch die positive Ladung im Imidazoliumkation entschirmt wurde, ist die Elektronendichte durch die Abspaltung von H-5 und die Komplexierung an das Ag(I) -Zentrum erhöht worden. Das Singulett von C-7 erfährt nur eine leichte Hochfeldverschiebung um ca. 2 ppm und wird bei einem δ -Wert von 123.3 ppm detektiert.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 3.55) wirkt sich die veränderte, elektronische Umgebung am stärksten auf das Signal von H-7 aus. Dieses wird im Vergleich zur Resonanz dieser Position in **33** um 1.42 ppm stark hochfeldverschoben bei $\delta = 7.07$ ppm beobachtet. Außerdem wird das Dublett mit einer kleineren Kopplungskonstante von 1.8 Hz aufgespalten. Das Dublett von H-6 wird wiederum um 0.25 ppm tieffeldverschoben bei $\delta = 8.02$ ppm detektiert. Auch am direkt zum Imidazolsubstituenten benachbarten Pyrimidinringproton H-3 ist eine stärkere Entschirmung zu beobachten: Im Gegensatz zur chemischen Verschiebung der Ligandenvorstufe **33** wird das Signal um 0.25 ppm tieffeldverschoben bei $\delta = 7.21$ ppm detektiert. Eine C-H-Aktivierung am Pyrimidinring kann anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eindeutig ausgeschlossen werden, da die Signale beider Pyrimidinringprotonen unverändert als Dubletts beobachtet werden. Nach der Komplexbildung wird eine Aufspaltung der vorher chemisch äquivalenten Atome im Pyrrolidinsubstituenten von **43** detektiert. Durch eine Wasserstoffwechselwirkung mit dem anionischen Chloridoliganden wird die Rotation um die C1-N_{py}-Achse eingeschränkt. Dadurch werden für C-14 ein doppelter Signalsatz bei ca. 47 ppm und für C-15 eine deutliche Verbreiterung des detektierten Singulett bei $\delta = 25.6$ ppm im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Signale der vier H-14-Protonen zu zwei breiten Multipletts im Bereich um $\delta = 3.72$ ppm, je mit einem Integral von zwei Protonen, aufgespalten, während für H-15 wieder ein breiteres Singulett, überlagert vom aliphatischen Methylrest H-12 des Mesitylsubstituenten, bei $\delta = 2.03$ ppm detektiert wird.

**43****Abbildung 3.56: Nummerierte Strukturformel von $\text{Ag(I)Cl(P}_{\text{Pyr}}\text{I}_{\text{Mes}}$) **43**.**



42 - 45

Abbildung 3.57: Nummerierte Strukturformel der Ag(I)-Komplexe 42 – 45.

Tabelle 3.8: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 42 – 45.

| Verbin- dung | NR ₂ = | Aus- beute | ^1H -NMR | | | | ^{13}C -NMR | | | |
|-----------------|-------------------|---------------|--|--|--|--|----------------------|-------|------|-------|
| | | | H-2 | H-3 | H-6 | H-7 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 |
| 42 | Piperidinyl | 72 % | 8.44 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 7.27 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 8.03 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 7.07 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 161.4 | 161.0 | 98.1 | 157.4 |
| 43 | Pyrrolidinyl | 74 % | 8.46 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 7.21 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 8.02 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 7.07 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 160.1 | 160.9 | 97.8 | 157.1 |
| 44 | Diethylamino | 66 % | 8.44 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 7.31 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 8.09 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 7.13 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 161.5 | 161.2 | 98.3 | 157.8 |
| 45 | Dimethylamino | 65 % | 8.46 $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 7.19 $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 8.04 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 7.14 $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 162.1 | 161.1 | 98.4 | 157.8 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2

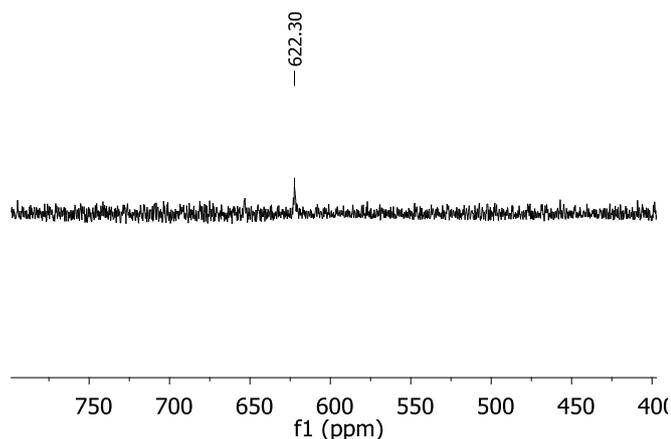


Abbildung 3.58: ^{109}Ag -NMR-Spektrum (gemessen in CDCl_3 , 27.9 MHz) von **43**.

Da die Intensität der Dubletts von C-5 sehr gering ist, und die Detektion dieser Signalsätze eine sehr lange Messdauer des ^{13}C -NMR-Spektrums erfordert, wurde die Resonanz bei den Komplexen **42**, **44** und **45** nicht bestimmt. Aus den gleichen Gründen wurde nur von **43** ein ^{109}Ag -NMR-Spektrum gemessen. In diesem (siehe Abbildung 3.58) wird das Signal nur einer Silberspezies beobachtet. Die chemische Verschiebung von $\delta = 622.3$ ppm liegt im erwarteten Bereich eines neutralen $(\text{NHC})\text{Ag}(\text{I})\text{Cl}$ -Komplexes.^[194]

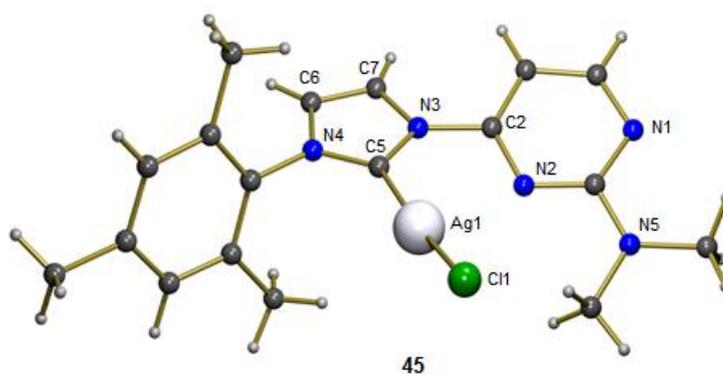


Abbildung 3.59 Festkörperstruktur von **45**.

Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **45** in Dichlormethan unter Lichtausschluss konnten farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. **45** kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$. Das $\text{Ag}(\text{I})$ -Zentrum ist nahezu linear koordiniert mit einem Bindungswinkel von $\text{C}5\text{-Ag}1\text{-Cl}1 = 169.95^\circ$. Die Bindungslängen $\text{C}5\text{-Ag}1 = 2.085 \text{ \AA}$ und $\text{Ag}1\text{-Cl}1 = 2.3416 \text{ \AA}$ liegen im erwarteten Bereich für einen neutralen $\text{Ag}(\text{I})$ -Komplex der Form $(\text{NHC})\text{AgX}$.^[194,196]

Für die Transmetallierung von Ruthenium(II)- und Iridium(III)-Vorstufen (siehe Kapitel 3.7 bzw. Kapitel 3.8) wurden die Ag(I)-*NHC*-Komplexe nur *in situ* dargestellt und ohne Isolierung und Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt. Für Pd(II)-Verbindungen konnten mit dieser Reaktionsführung keine Pd(II)-*NHC*-Komplexe erhalten werden. Unabhängig vom verwendeten Pd(II)-Precursor wurde eine Zersetzung der Komponenten zu elementarem Silber und Palladium beobachtet. Mit isolierten und aufgereinigte Ag(I)-*NHC*-Komplexen jedoch konnte die Transmetallierung auch mit Pd(II)-Vorstufen erfolgreich durchgeführt werden. (siehe Kapitel 3.5)

3.5 Palladium(II)-Komplexe aus der Transmetallierung mit Ag(I)-Komplexen

Die direkte Umsetzung von Imidazoliumverbindungen mit Pd(II)(OAc)₂ ist eine etablierte Methode zur Darstellung von Pd(II)-*NHC*-Komplexen.^[65,213] Durch den basischen Acetatrest, der die kationische Vorstufe des *NHC in situ* deprotonieren kann, ist keine zusätzliche Basenzugabe erforderlich. Es wurden aber in einigen Fällen eine Ausbeutesteigerung oder veränderte Koordinationsmodi der Produktkomplexe nach Zugabe einer externen Base festgestellt.^[214]

Die Reaktion der Imidazoliumchloride **32** – **36** mit Pd(II)(OAc)₂ führte in allen Ansätzen, ob mit oder ohne externe Base, zur Zersetzung der Edukte. Die Bildung eines Pd(II)-*NHC*-Komplexes konnte auch durch NMR-spektroskopische Methoden nicht nachgewiesen werden. Für die Reaktion ähnlicher, mesitylsubstituierter *NHC*-Ligandenvorstufen mit Pd(II)(OAc)₂ ist eine Nebenreaktion zum abnormal gebundenen *NHC* mit anschließender Zersetzung des Liganden beobachtet worden.^[214] Der gleiche Zersetzungsmechanismus wäre auch für die ionischen Ligandenvorstufen **32** – **35** möglich. Weitere Zersetzungsreaktionen, wie die Abspaltung der N-Substituenten,^[60,61] ist ebenfalls denkbar. Es wurden keine weitergehenden Untersuchungen der Zersetzungsreaktion von **32** – **36** mit Pd(II)(OAc)₂ durchgeführt. Da mit Pd(II)(OAc)₂ keine Pd(II)-*NHC*-Komplexe erhalten werden konnten, wurde diese Syntheseroute verworfen und die Transmetallierung mit Ag₂O durchgeführt. Mit den isolierten Ag(I)-*NHC*-Komplexen **42**, **43** und **45** konnte mit den Palladiumvorstufen Pd(II)Cl₂(Bzn)₂ und Pd(II)Cl₂ die Palladiumkomplexe **47** – **49** in guten Ausbeuten erhalten werden (siehe

Tabelle 3.9). Für den diethylaminosubstituierten Liganden **44** konnte der entsprechende Komplex $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiE}}\text{IMes})$ (**50**) nicht sauber isoliert und deshalb nicht eindeutig charakterisiert werden, obwohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung durchaus zu **47** – **49** vergleichbare chemische Verschiebungen zu erkennen und deshalb die Bildung des Komplexes **50** nicht ausgeschlossen werden sollte.

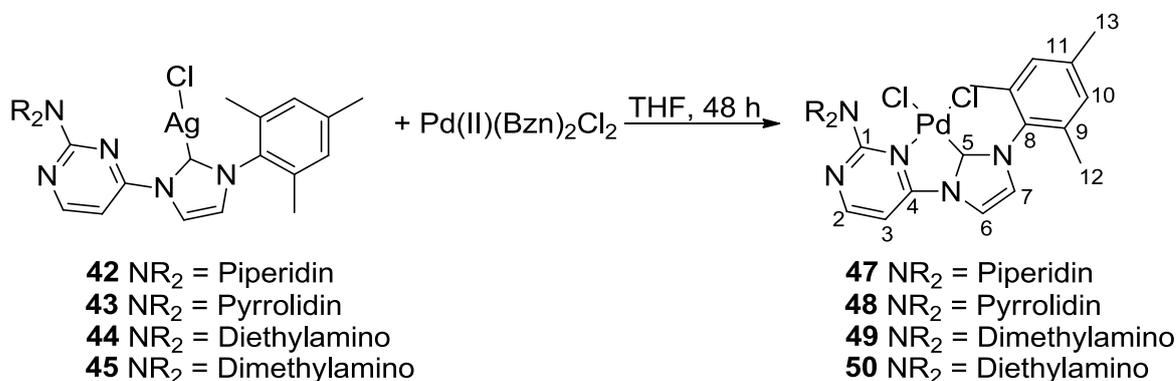


Abbildung 3.60: Syntheseroute der *NHC*-Pd(II)-Komplexe **47** – **50** durch Transmetallierung aus den *NHC*-Ag(I)-Komplexen **42** – **45**.

Beim direkten Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des piperidiny substituierten Ag(I)-NHC - (**42**) (siehe Tabelle 3.8) und Pd(II)-NHC -Komplexes (**47**) (siehe Abbildung 3.61 und Tabelle 3.9) fällt die starke Tieffeldverschiebung der Signale von H-2 und H-3 auf. Durch die Koordination des Pyrimidinstickstoffatoms an das Pd(II) -Zentrum vermindert sich die Elektronendichte im aromatischen Ring. Beim *para*-ständigen H-2 wird die Resonanz dadurch um 1.1 ppm verschoben bei $\delta = 9.57$ ppm detektiert. Das Dublett von H-3 wird noch stärker entschirmt und um ca. 1.9 ppm tieffeldverschoben bei $\delta = 9.18$ ppm beobachtet. Eine C-H-Aktivierung im Liganden kann durch dieses Aufspaltungsmuster eindeutig ausgeschlossen werden. Die Dubletts werden mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz aufgespalten, was eine Differenz von 1.1 Hz zur kleineren Kopplungskonstante von **42** bedeutet. Die Signale der Imidazolprotonen H-6 und H-7 werden bei nahezu der gleichen chemischen Verschiebung wie in Komplex **42** detektiert. Im Mesitylsubstituenten wirkt sich der Wechsel von Ag(I) zu Pd(II) mit einer leichten Tieffeldverschiebung der Signale der aromatischen H-10 um ca. 0.15 ppm zu $\delta = 7.13$ ppm und der aliphatischen Methylprotonen H-12 und H-13 um etwa 0.3 ppm bzw. 0.1 ppm zu $\delta = 2.29$ ppm bzw. $\delta = 2.43$ ppm aus. Im Piperidinyrest ist kein Einfluss erkennbar.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.57 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 9.18 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.07–3.93 (m, 3H), 1.78–1.52 (m, 6H).

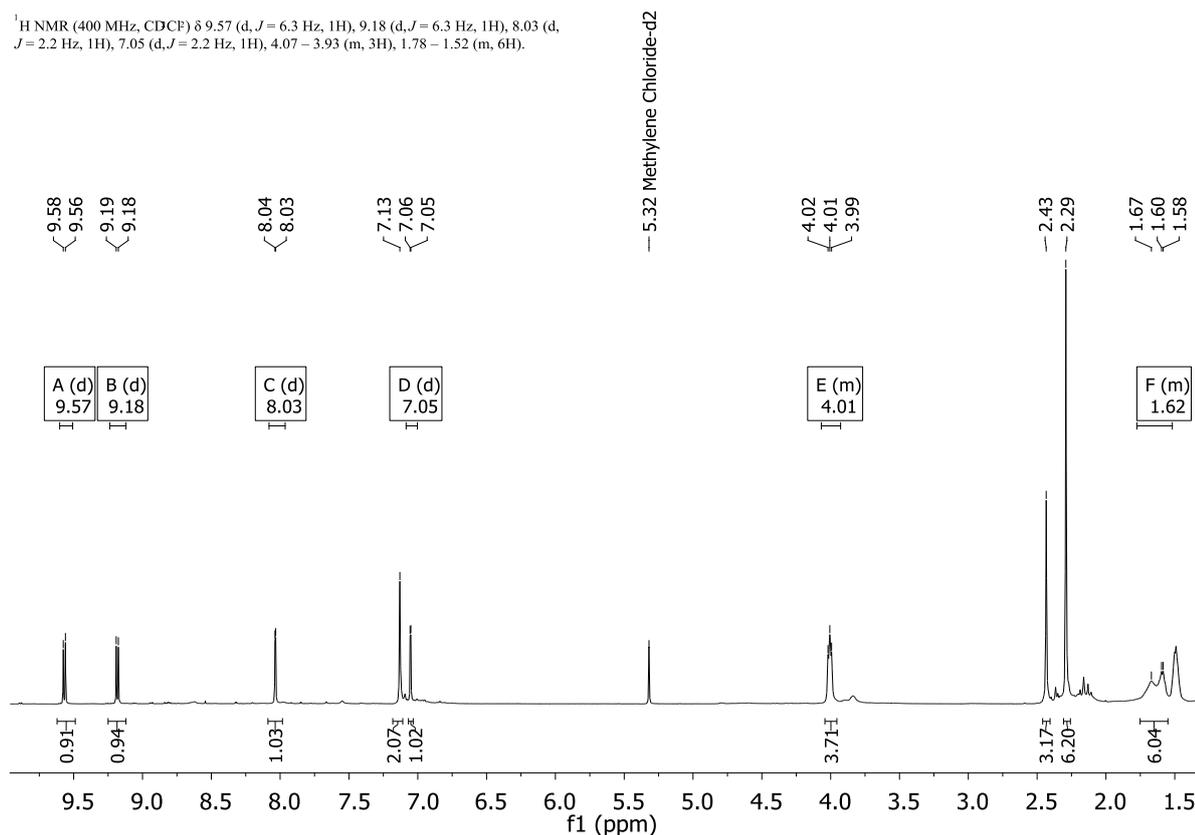


Abbildung 3.61: ^1H -NMR (400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 47.

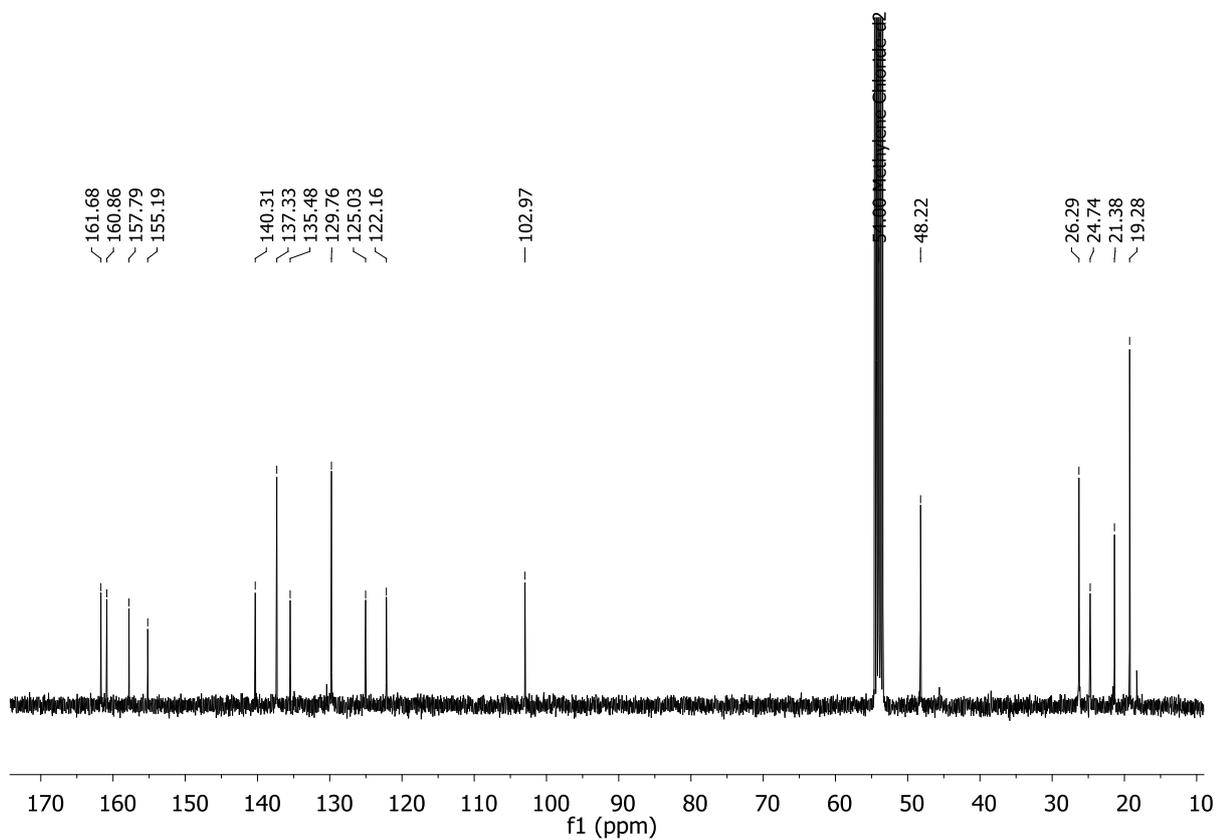
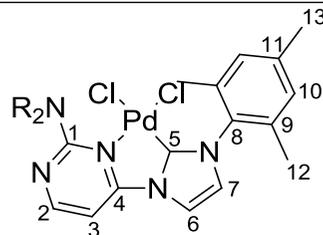


Abbildung 3.62: ^{13}C -NMR (100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 47.



47 - 49

Abbildung 3.63: Nummerierte Strukturformel der Pd(II)-Komplexe 47 – 49.

Tabelle 3.9: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 47 - 49.

| Verbin- dung | $\text{NR}_2 =$ | Aus- beute | ^1H -NMR | | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|-----------------|-----------------|---------------|--|--|--|--|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | H-2 | H-3 | H-6 | H-7 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 47 | Piperidinyl | 87 % | 9.57 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 9.18 $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ | 8.03 $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ | 7.05 $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ | 157.8 | 160.9 | 103.0 | 155.2 | 161.9 |
| 48 | Pyrrolidinyl | 95 % | 9.99 $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ | 9.33 $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ | 8.08 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.98 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 156.9 | 158.0 | 102.3 | 155.7 | 161.4 |
| 49 | Dimethylamino | 87 % | 9.67 $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{Hz}$ | 9.25 $^3J_{\text{HH}} = 6.3\text{Hz}$ | 7.89 $^3J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$ | 6.83 $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ | 158.0 | 160.3 | 102.7 | 155.2 | 161.8 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2 .

Im Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren (**42**: siehe Tabelle 3.8, **47**: siehe Abbildung 3.62) fällt eine starke Hochfeldverschiebung des Signals von C-5 auf. Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms, welche im Ag(I)-Komplex noch mit einem Dublett um $\delta = 182$ ppm detektiert wurde, verschiebt sich durch die Transmetallierung an das Pd(II)-Zentrum um ca. 20 ppm zu $\delta = 161.9$ ppm. Die chemische Verschiebung liegt im erwarteten Bereich für das Carbenkohlenstoffatom eines mesityl- und pyrimidinsubstituierten *NHC*-Liganden in einem *C,N*-koordinierten Pd(II)Cl₂-Komplex.^[186,189,211]

3.6 C-H-aktivierte Palladiumkomplexe

Durch eine Besetzung von vier freien Koordinationsstellen um ein Pd-Übergangsmetallzentrum der Oxidationsstufen 0 oder +II werden stabile, koordinativ gesättigte 18- oder 16-Elektronenkomplexe gebildet. Der generelle Trend umfassender Studien zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung zeigt: je sperriger die *N*-Substituenten im *NHC*-Liganden in unmittelbarer Umgebung zum Pd-Zentrum, desto höher die Aktivität, Vielseitigkeit und Stabilität des Pd-Katalysators in Kreuzkupplungsreaktionen.^[215-219] Die *NHC*-Liganden stabilisieren besonders gut die reaktive, koordinativ ungesättigte, katalytisch aktive Pd(0) Spezies, analog zu sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden,^[220] welche ebenfalls sehr gute Aktivitäten in Kreuzkupplungsreaktionen zeigen. Folglich kann bereits ein sperriger *NHC* Liganden für eine hohe katalytische Aktivität des Pd-Komplexes ausreichend sein, so dass drei Koordinationsstellen mit anderen, vorteilhaften oder leicht austauschbaren Liganden besetzt werden können.^[217] Die Eigenschaften dieser Liganden können die Stabilität des Komplexes, die Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum, aber vor allem die Aktivierung der Pd-*NHC*-Vorstufe zur katalytisch aktiven Spezies beeinflussen, welche ein entscheidender Faktor für den erfolgreichen katalytischen Prozess ist. Auch wenn die katalytisch aktive Spezies in den Kreuzkupplungsreaktionen die Oxidationsstufe Pd(0) enthält, sind Pd(II)-Komplexe als langfristig lagerbare, luft-, feuchtigkeits- und temperaturbeständige Katalysatorvorstufen vorteilhafter.^[221]

In den letzten 15 Jahren ist eine Vielzahl von einfach *NHC*-gebundenen Pd(II)-Komplexen mit hoher katalytischer Aktivität in Kreuzkupplungsreaktionen dargestellt

und untersucht worden, z. B. von Caddick und Cloke,^[51] Bellemin-Laponnaz und Gade^[222], Nolan,^[223-226] Beller^[227] und Herrmann.^[228] 2006 stellte Organ *et al.* ein neues Koordinationsmuster mit einem Pyridinliganden *trans*-ständig zu einem symmetrisch substituierten *NHC* vor.^[229] Durch systematische Variationen der elektronischen und sterischen Eigenschaften am Palladiumzentrum wurde eine große Bandbreite von Vertretern dieser Katalysatorfamilie, der s.g. PEPPSI-Komplexe (PEPPSI für pyridine enhanced precatalyst preparation, stabilization and initiation), synthetisiert und für verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen optimiert.^[217,221,230-232] Die simple Darstellung der PEPPSI-Komplexe erfolgt durch Erhitzen der entsprechenden Imidazoliumvorstufe mit Pd(II)Cl₂ und K₂CO₃ an Luft im entsprechenden unverdünnten Pyridinderivat. Der Überschuss an Pyridin kann im Anschluss durch Destillation rückgewonnen werden.

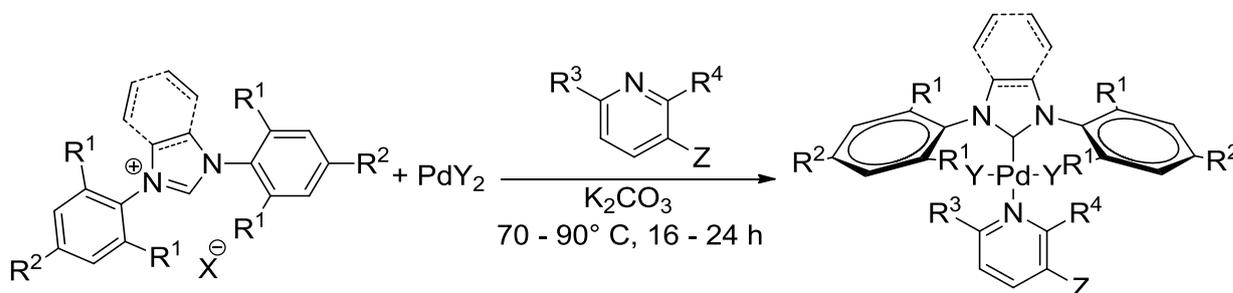


Abbildung 3.64: Synthese und allgemeine Strukturformel der PEPPSI-Komplexe.^[233]

Der austauschbare Pyridinligand, auch als „Wegwerf-Ligand“ bezeichnet, spielt eine wichtige Rolle in der schnellen Aktivierung der Katalysatorvorstufe: Er stabilisiert den Pd(II)-PEPPSI-Komplex und dissoziiert leicht nach der *in situ* Reduktion zur katalytisch aktiven, *NHC*-stabilisierten Pd(0)-Spezies.^[229]

3.6.1 C-H-aktivierte Palladiumkomplexe mit Pyridin

Analog zu den PEPPSI-Komplexen wurden die Imidazoliumverbindungen **32** - **35** mit PdCl₂ und K₂CO₃ in Pyridin umgesetzt. Nach 16 h bei 80 °C konnten mit allen Ligandenvorstufen erfolgreich die entsprechenden Komplexe der Form PdCl(P_{NR2}I_{Mes})(Pyridin) erhalten werden. Bei den neuen Komplexen **51** - **54** (siehe Tabelle 3.10) wurde im aromatischen Bereich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren im Vergleich zu den Spektren der Palladiumkomplexe **47** - **50** ein ungewöhnliches

Aufspaltungsmuster erhalten, welches auf eine C-H-Aktivierung im Pyrimidinring der Liganden schließen lässt, aber eine eindeutige Zuordnung der Signale erschwert. Auch konnten die Signale des Pyridinliganden im aromatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht auf Anhieb zugeordnet werden. Deshalb wurden zur Zuordnung aller Signale verschiedene 2D-NMR Methoden herangezogen. Im Folgenden werden beispielhaft die NMR-Spektren von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (**51**) diskutiert. Die chemischen Verschiebungen der Komplexe **51** – **54** sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

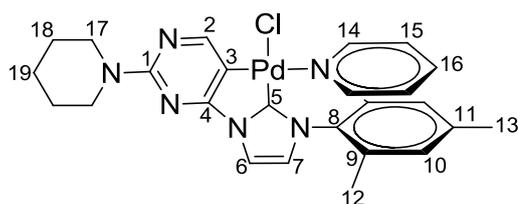


Abbildung 3.65: Nummerierte Strukturformel von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (**51**).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **51** (siehe Abbildung 3.66) sind keine zwei Dubletts mehr für die Pyrimidinprotonen H-2 und H-3 zu erkennen. Stattdessen wird ein Singulett bei $\delta = 8.66$ ppm im Tieffeldbereich des Spektrums beobachtet. Die Dubletts der Imidazolringprotonen H-6 und H-7 lassen sich aufgrund der charakteristischen kleineren Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz zuordnen. Für den Pyridinliganden werden drei Multipletts mit der Intensitätsverteilung 2:1:2 detektiert.

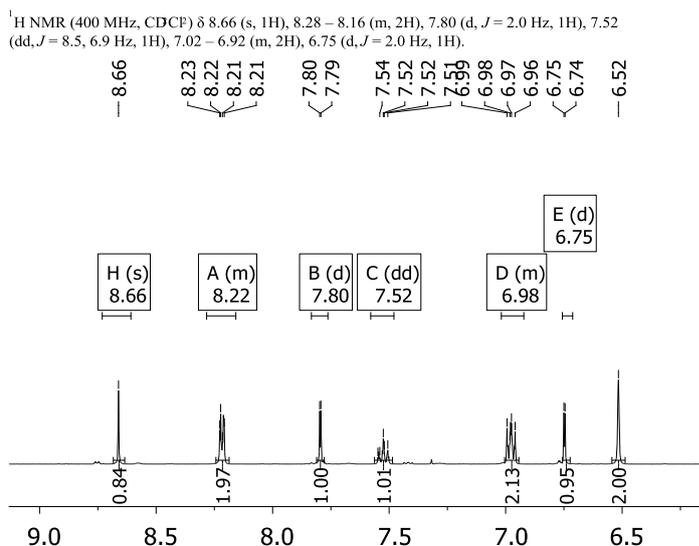


Abbildung 3.66: ^1H -NMR-Spektrum (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (**51**).

Durch die 2D-NMR Methode HMQC können die chemischen Verschiebungen direkt miteinander verbundener ^1H - und ^{13}C -Kerne korreliert und die Signale der

protonenträgenden Kohlenstoffatome identifiziert werden. Im HMQC-Spektrum von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (**51**) ist eine C-H-Aktivierung, wie sie bei den pyrimidinhaltigen Liganden **VIII** und **IX** beobachtet wurde (siehe Abbildung 1.9 und Abbildung 1.10), eindeutig zu erkennen: Das im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Singulett im aromatischen Bereich des Spektrums ist dem Pyrimidinproton H-2 zuzuordnen. Es wird eine deutliche $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit C-2 im HMQC-Spektrum detektiert. Das Proton H-3 wurde abgespalten und mit einem Chloridoliganden als HCl eliminiert, so dass im ^1H -NMR-Spektrum keine Resonanz mehr für H-3 und keine skalare Kopplung mehr mit H-2 beobachtet wird. Ebenfalls wird im HMQC-Spektrum keine $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung zu C-3 detektiert. Die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung der Imidazolringprotonen H-6 und H-7 erlaubt jeweils die Zuordnung des zugehörigen ^{13}C -Signale C-6 und C-7. Ebenso identifiziert die $^1J_{\text{CH}}(\text{C-10},\text{H-10})$ -Kopplung eindeutig die Signale der protonenträgenden, aromatischen Mesitylkohlenstoffatome C-10. Über die Integrale der drei Multipletts mit der Intensitätsverteilung 2:1:2 im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich H-16 von H-14 und H-15 unterscheiden und führt durch die $^1J_{\text{CH}}(\text{C-16},\text{H-16})$ -Kopplung im HMQC-Spektrum zur chemischen Verschiebung von C-16. Die Multipletts der Pyridinringprotonen H-14 und H-15 lassen sich über die Hochfeldverschiebung von H-14 durch die direkte Nachbarschaft zum elektronenziehenden Stickstoffatom im Ring unterscheiden und ermöglichen so über die $^1J_{\text{CH}}(\text{C-15},\text{H-15})$ - und $^1J_{\text{CH}}(\text{C-14},\text{H-14})$ -Kopplungen die Zuordnung der direkt verbundenen Kohlenstoffatome C-15 bzw. C-14.

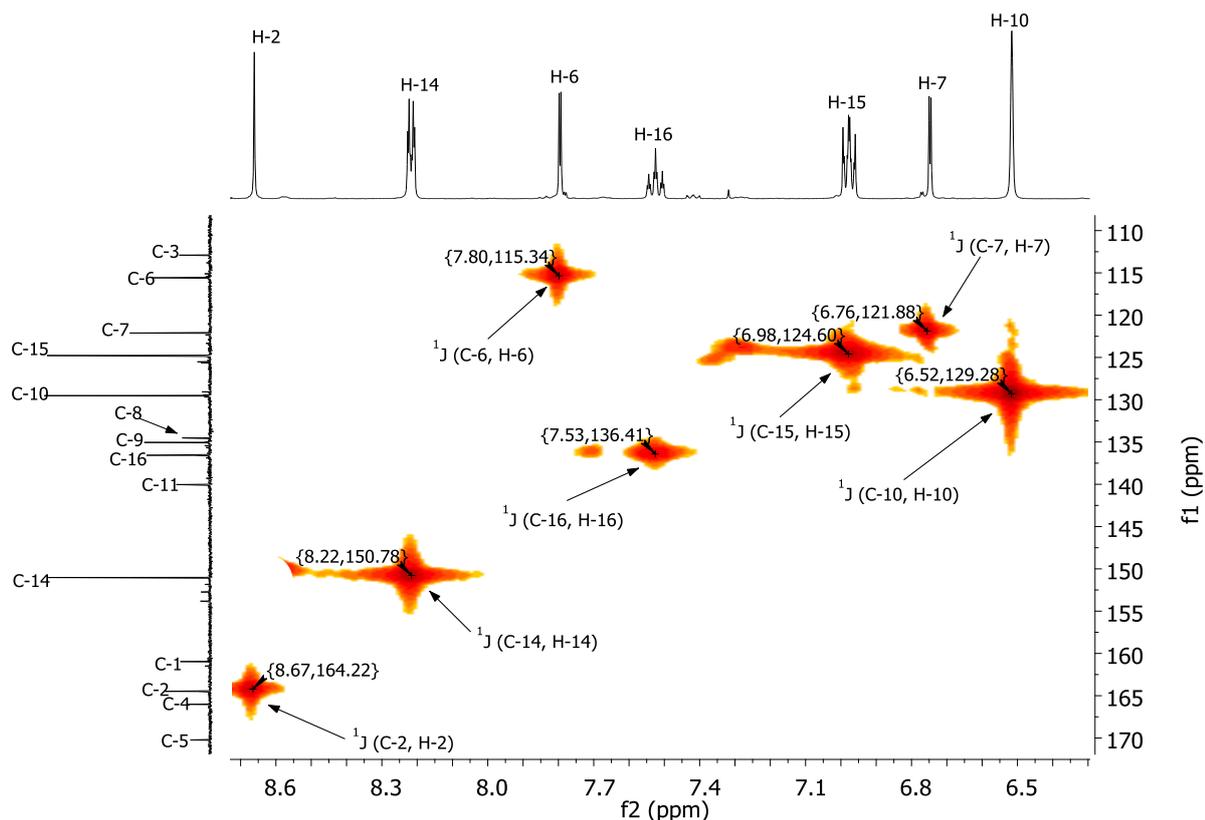


Abbildung 3.67: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (**51**).

Zur eindeutigen Zuordnung der restlichen Signale wurde sich der 2D-NMR-Methode HMBC bedient. Hierbei werden die chemischen Verschiebungen unterschiedlicher, miteinander skalar koppelter Kerne über mehrere Bindungen korreliert. Im Tieffeldbereich des HMBC-Spektrums von **51** (für vergrößerten Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich siehe Abbildung 3.68, für das gesamte Spektrum Abbildung 3.69) lassen sich die Resonanzen von C-8 und C-9 über die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit H-10 zuordnen. Da diese Kopplung jedoch für die Signale beider Positionen beobachtet wird, ist für eine Unterscheidung die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-8 mit H-12 und die $^4J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-9 mit H-13 nötig. Das Signal von C-5 kann durch die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit H-6 und H-7 eindeutig zugeordnet werden, wie auch das Signal von C-3 durch die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit H-2 eindeutig zu identifizieren ist. Sowohl für das Signal von C-1 als auch für das Singulett von C-4 wird eine $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit H-2 beobachtet. Eine Unterscheidung ist jedoch durch die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung von C-1 mit H-17 möglich. Auf diese Weise können alle Signale und Kopplungen entsprechenden Atomen im neuen, C-H-aktivierten Komplex **51** eindeutig zugewiesen werden.

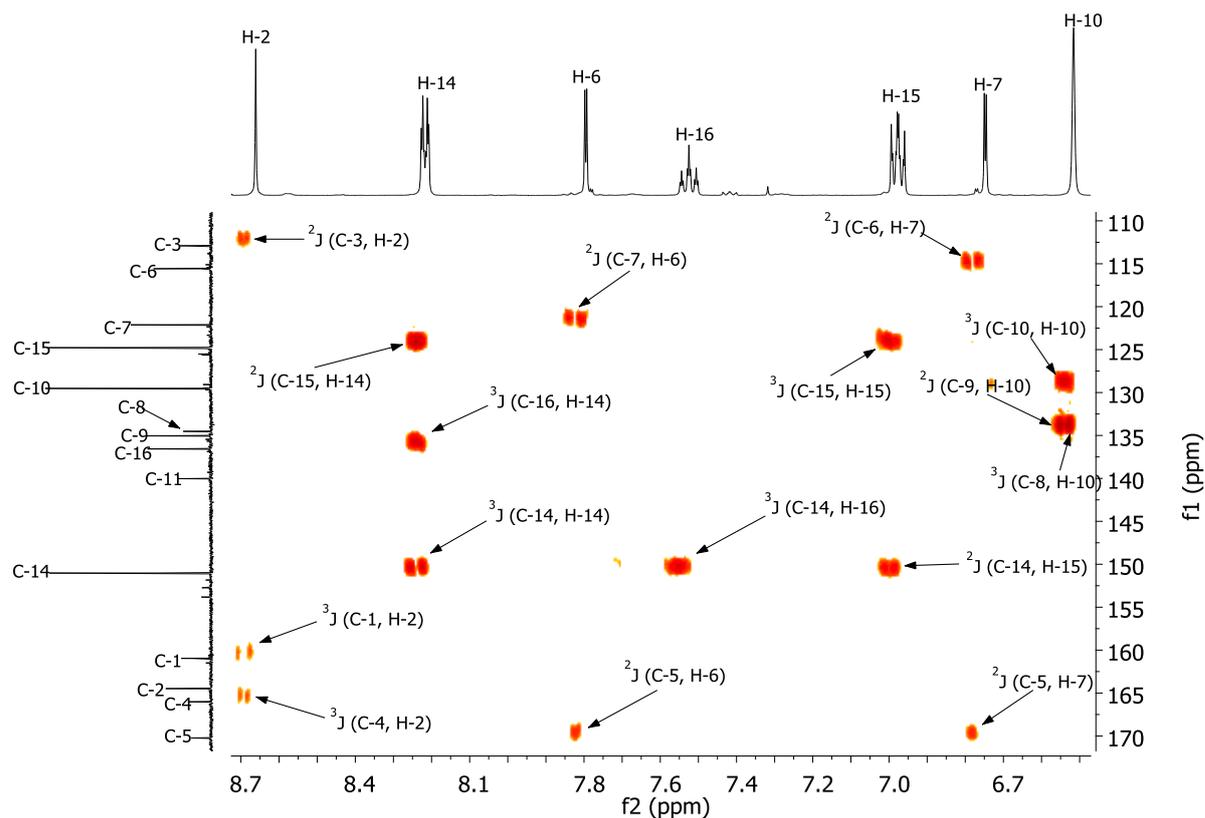


Abbildung 3.68: : Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51).

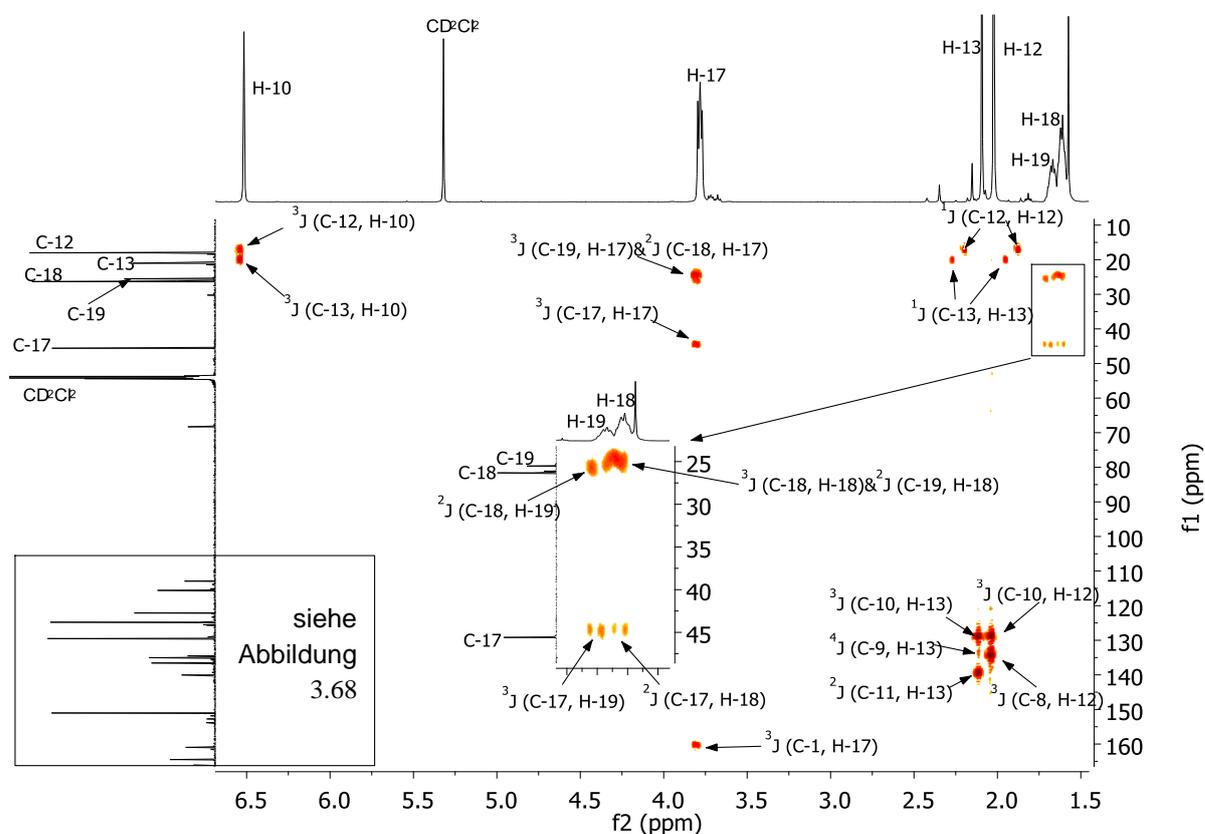
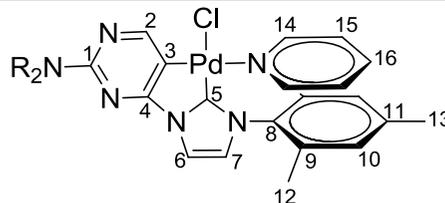


Abbildung 3.69: : ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(\text{Pyridin})$ (51).

Im Vergleich zum ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**47**) (siehe Abbildung 3.61 und Abbildung 3.62) wird das Signal von H-2 um 0.5 ppm hochfeld verschoben und nicht mehr zum Dublett aufgespalten. Das Signal von C-2 erfährt durch die benachbarte Koordination zum Pd(II) eine Tieffeldverschiebung um ca. 4 ppm. Für H-3 wird durch die C-H-Aktivierung keinerlei Resonanz mehr detektiert und das Signal von C-3 wird um 10 ppm tieffeldverschoben beobachtet. Zwar wird die Elektronendichte dieser Position durch die C-H-Aktivierung zum Carbanion stark erhöht, aber durch die dative Bindung zum Übergangsmetall auf das Pd(II)-Zentrum des Komplexes übertragen. Auch in der 4-Position des Pyrimidinrings wird die Elektronendichte durch die Carbanionkoordination verringert. Das Signal von C-4 wird um 11 ppm tieffeldverschoben detektiert. Durch die Drehung des Pyrimidinringes bei der C-H-Aktivierung und dem damit verbundenen geänderten Koordinationsmodus, wird der Piperidinyrest aus der direkten Umgebung des Chloridoliganden bewegt. Die Effekte, welche durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Chloridoliganden und H-17 in **47** verursacht wurden, wie der doppelte Signalsatz für C-17 und eine Tieffeldverschiebung für die Resonanz von H-17, sind in **51** nicht mehr zu beobachten.

Abbildung 3.70: Nummerierte Strukturformel der PdCl(P_{NR₂IMes})(Pyridin)-Komplexe 51 – 54.Tabelle 3.10: Vergleich der chemischen Verschiebung von ¹H und ¹³C-NMR-Resonanzen von 51 - 54.

| Verbin- dung | NR ₂ = | Abkürzung | Aus- beute | ¹ H-NMR | | | ¹³ C-NMR | | | | |
|-----------------|--------------------|--|---------------|--------------------|---|---|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | H-2 | H-6 | H-7 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 51 | Piperi- dinyl | PdCl(P_{Pip}IMes)Pyridin | 87 % | 8.66 | 7.80 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 6.75 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 161.0 | 165.0 | 112.9 | 166.0 | 170.2 |
| 52 | Pyrroli- dinyl | PdCl(P_{Py}IMes)Pyridin | 88 % | 8.66 | 7.81 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 6.75 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 159.6 | 164.4 | 112.2 | 165.9 | 170.3 |
| 53 | Diethyl- amino | PdCl(P_{DiE}IMes)Pyridin | 95 % | 8.66 | 7.79 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 6.77 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 160.1 | 166.0 | 112.0 | 164.5 | 170.2 |
| 54 | Dimethyl- amino | PdCl(P_{DiMe}IMes)Pyridin | 78 % | 8.67 | 7.81 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 6.76 ³ J _{HH} = 2.0 Hz | 160.3 | 165.9 | 112.4 | 164.3 | 170.2 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ¹H-NMR: 400.1 MHz, ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂.

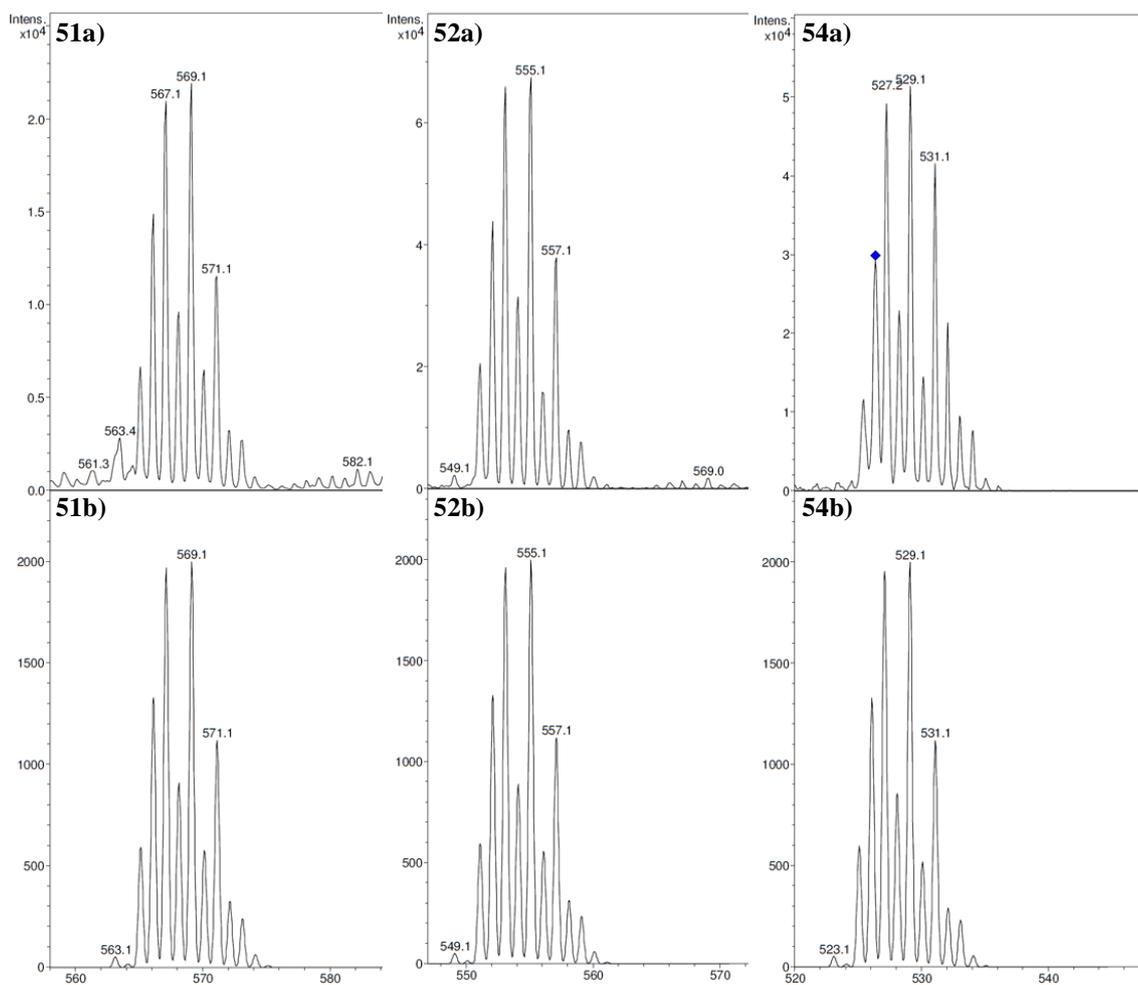
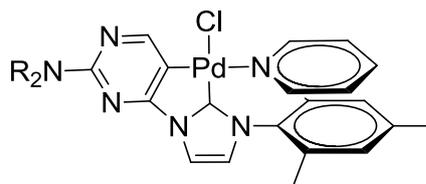


Abbildung 3.71: a): Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von **51**, **52** und **54**
 b): simulierte Isotopenverteilung $m/z = [M+H]^+$ des jeweiligen Komplex.

Tabelle 3.11: Masse zu Ladungsverhältnis des Molekülpeaks $[M+H]^+$ in den ESI-MS-Spektren von **51**, **52** und **54** und den Summenformel der simulierten Isotopenverteilungen.

| Verbindung | a): $m/z = [M+H]^+$ | b): Simulierte Isotopenverteilung |
|------------|---------------------|-----------------------------------|
| 51 | 567.13 | $C_{26}H_{30}ClN_6Pd$ |
| 52 | 553.11 | $C_{25}H_{28}ClN_6Pd$ |
| 54 | 527.09 | $C_{23}H_{26}ClN_6Pd$ |

In den ESI-MS-Spektren der C-H-aktivierten Pd(II)-Komplexe **51**, **52** und **54** wurden neben dem einfach protonierten Molekülpeak, welcher sich in allen Fällen sehr gut mit dem simulierten Isotopenmuster deckte, ebenfalls mit großer Häufigkeit die einfach protonierte Spezies ohne Pyridinliganden und eine zweikernige, chloridoverbrückte, pyridinfreie Spezies beobachtet (siehe Kapitel 3.6.3, insbesondere Abbildung 3.87).



- 51** NR₂ = Piperidin
52 NR₂ = Pyrrolidin
53 NR₂ = Diethylamino
54 NR₂ = Dimethylamino

Abbildung 3.72: Strukturformel der C-H-aktivierten Komplexe **51** – **54** des Typs PdCl₂(P_{NR₂}I_{Mes})(Pyridin).

Durch Diffusion von Pentan zu einer konzentrierten Lösung der Komplexe in Pyridin konnten messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **51**, **53** und **54** erhalten werden.

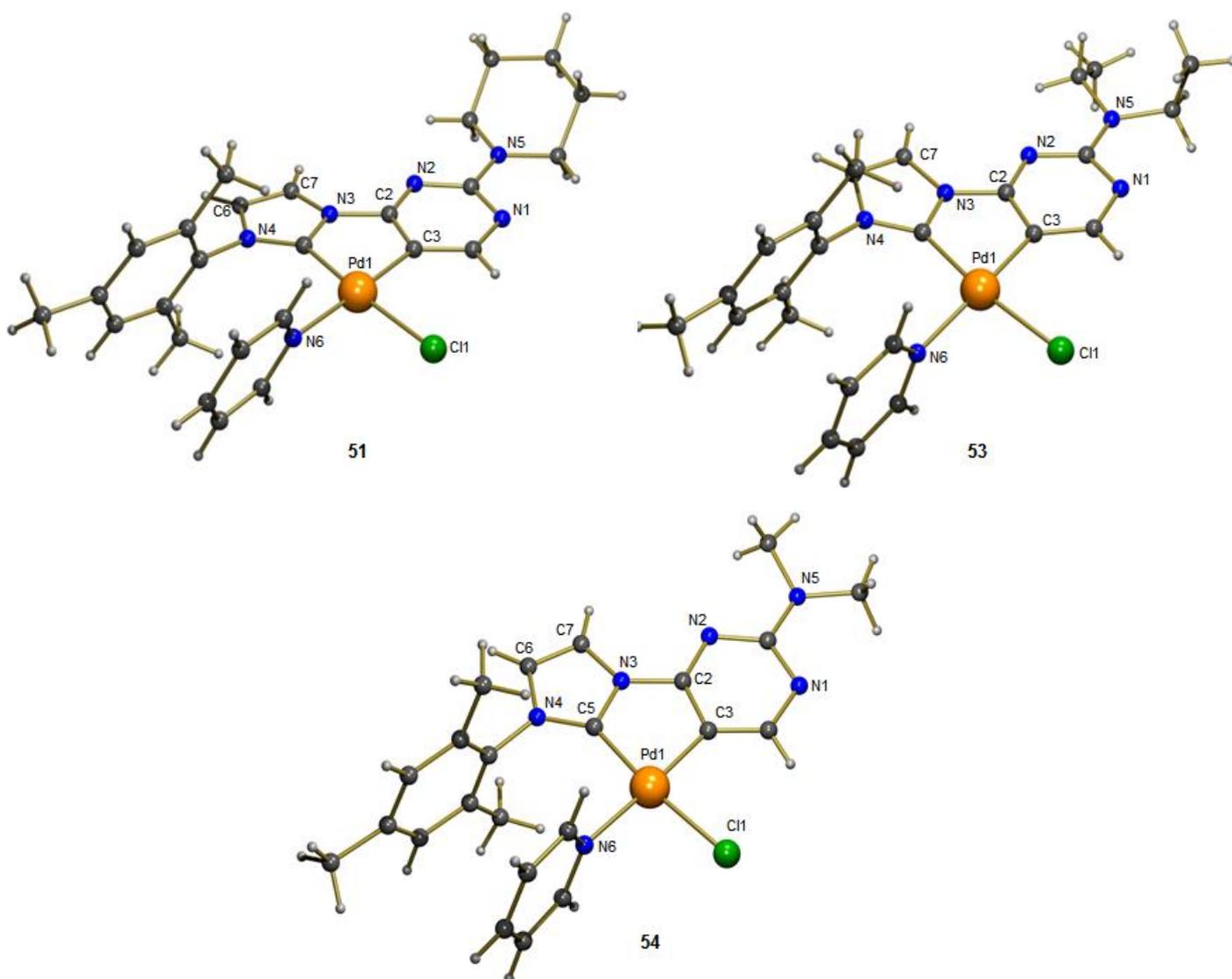


Abbildung 3.73: Nummerierte Festkörperstrukturen der C-H-aktivierten NHC-Pd(II)-Komplexe **51**, **53** und **54**.

51 kristallisiert in gelben Nadeln in einem monoklinen Kristallsystem mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Durch feuchtes Lösungsmittel wurden von **53** gelbe Kristalle mit einem Äquivalent Wasser je Komplexmolekül erhalten. Diese kristallisieren in einem trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe $P-3$. Für **54** wurden gelbe Kristalle mit zwei unabhängigen Molekülen in einer Einheit in einem triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P-1$ erhalten.

In den Festkörperstrukturen von **51**, **53** und **54** ist das Pd(II)-Zentrum in der typischen, verzerrten quadratisch planaren Koordinationsgeometrie von einem Pyridinliganden, dem entsprechend aminosubstituierten, zweizähligen *NHC*-Carbanion- und einem Chloridliganden, welcher *trans*-ständig zum Carbenkohlenstoffatom C5 angeordnet ist, koordiniert.

Tabelle 3.12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **51**, **53** und **54**.

| | 51 | 53 | 54 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------------|
| Pd1-N6 | 2.1254 | 2.1287 | 2.131 / 2.117 |
| Pd1-Cl1 | 2.347 | 2.353 | 2.333 / 2.335 |
| Pd1-C3 | 2.004 | 1.999 | 2.004 / 1.993 |
| Pd1-C5 | 1.991 | 1.987 | 1.987 / 1.993 |
| C5-Pd1-Cl1 | 171.45 | 172.58 | 173.11 / 172.18 |
| C5-Pd1-C3 | 79.51 | 79.72 | 80.7 / 79.1 |
| N6-Pd1-Cl1 | 88.85 | 89.87 | 88.60 / 88.23 |
| N6-Pd1-C3 | 178.33 | 174.96 | 176.42 / 177.3 |
| Cl1-Pd1-C3 | 92.81 | 92.93 | 92.44 / 93.3 |
| C5-Pd1-N6 | 98.84 | 97.54 | 98.29 / 99.5 |

Für die Palladium-Carbanion-Bindung Pd1-C3 und Palladium-Carben-Bindung Pd1-C5 werden für alle Komplexe sehr ähnliche Bindungslängen von ca. 2 Å beobachtet. Die Palladium-Pyridinbindung Pd1-N6 ist um etwa 0.1 Å länger als bei literaturbekannten PEPPSI-Komplexen.^[234] Dies ist auf die schwächere π -Akzeptorstärke des *trans*-ständigen Carbanions C3 im Vergleich zu den in PEPPSI-Komplexen *trans*-ständigen

NHC-Liganden zurück zu führen.^[235] Für den dimethylaminosubstituierten Komplex **54** wird eine etwas verkürzte Pd1-Cl1 Bindung beobachtet. Ansonsten ist kein Substituenteneinfluss in den Bindungslängen und- winkeln erkennbar.

Interessant ist die räumliche Anordnung der Moleküle von **53**, welche durch feuchtes Lösungsmittel erhalten wurde. Im Kristall ordnen sich je drei Komplexmoleküle mit Wasser zu einer symmetrischen, trigonalen Einheit in einer Ebene mit Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen der Wassermoleküle zu jeweils einem Chloridoliganden und dem Sauerstoffatom eines weiteren Wassermoleküls an. Durch eine parallele Anordnung dieser Einheiten entstehen größere symmetrische Untereinheiten aus dreieitigen „Säulen“ (siehe Abbildung 3.74), welche von jeweils drei weiteren „Säulen“ umgeben werden, wobei zwischen den trigonalen, linearen Untereinheiten die Mesitylreste der *NHC*-Liganden orthogonal zur Ebene der Wasserstoffbrücken ausrichten und sich parallel zu den Mesitylresten der jeweils benachbarten „Säule“ anordnen.

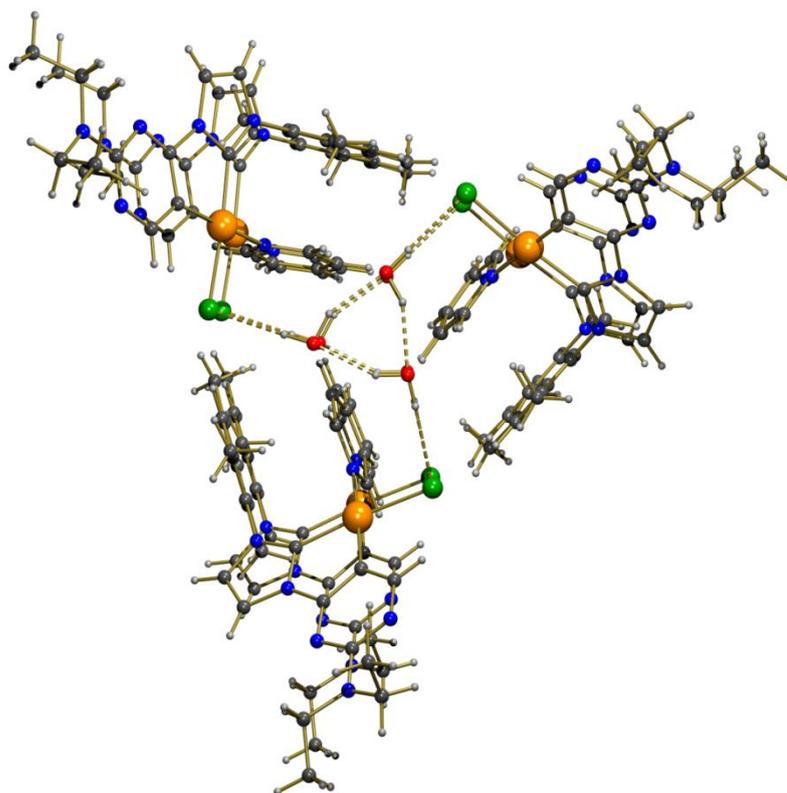


Abbildung 3.74: Symmetrische Anordnung zu dreieitiger Säule mit Wasserstoffbrücken in der Festkörperstruktur von **53**.

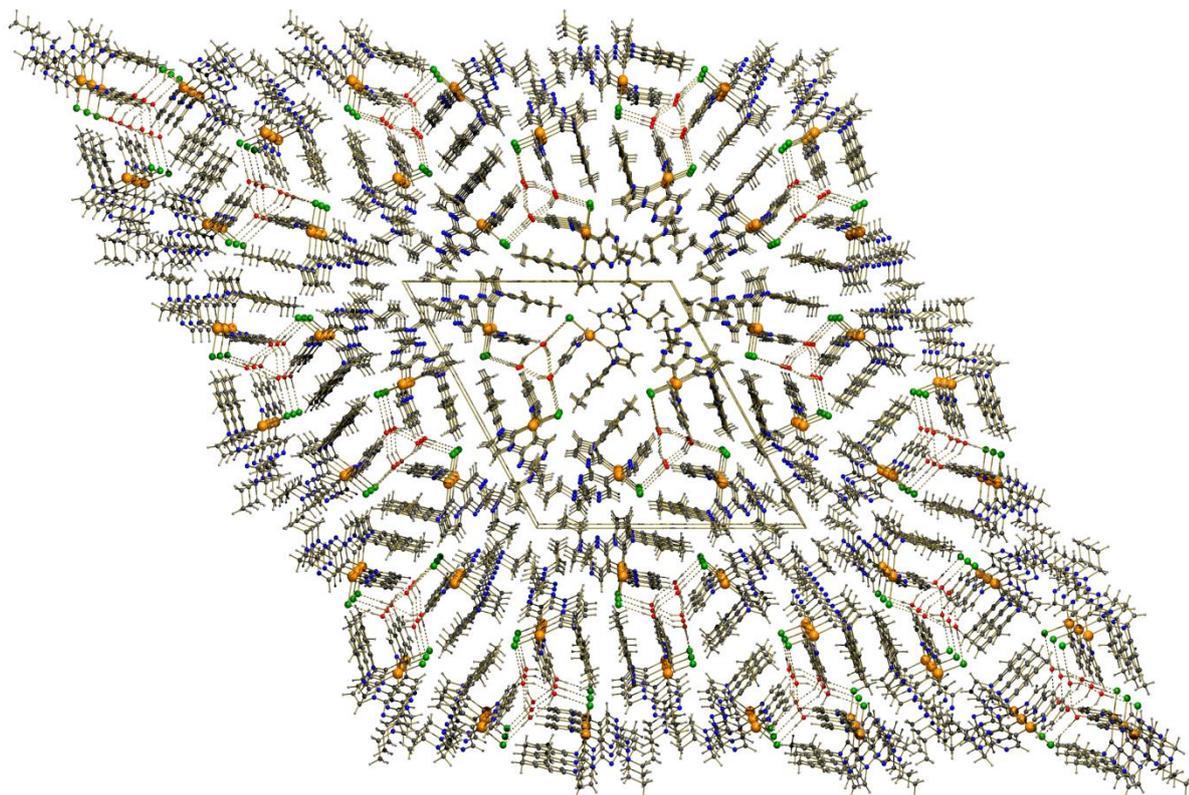


Abbildung 3.75: Größerer Ausschnitt aus der symmetrischen triklinen Anordnung in der Festkörperstruktur von **53**.

3.6.2 NMR-Experimente zur C-H-Aktivierung

Da abhängig von den Reaktionsbedingungen sowohl C-H-aktivierte, C,C-koodinierte, als auch nicht aktivierte, C,N-koodinierte Pd(II)-Komplexe mit den Ligandenvorstufen **32** – **35** erhalten wurden, wurden Experimente durchgeführt um die C-H-Aktivierung dieser Ligandengruppe weiter zu untersuchen. Nach vielversprechenden Vorversuchen wurde eine Messreihe von temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **47** mit sechs Äquivalenten K_2CO_3 in Pyridin- D_5 aufgenommen, um die C-H-Aktivierung zu **51_D** *in situ* zu beobachten.

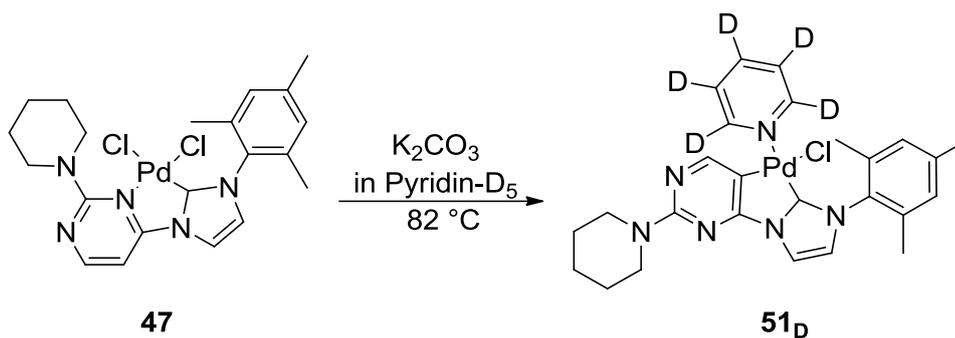


Abbildung 3.76: NMR Experimente zur reversiblen C-H-Aktivierung.

Die Ausbeute der jeweiligen Verbindung wurde über das Verhältnis der Integrale des Dubletts von H-6 im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.77) errechnet. Für **47** wird das hier orange markierte Signal in Pyridin-D₅ bei $\delta = 8.44$ ppm, für **51_D**, hervorgehoben durch ein grünes Oval, bei $\delta = 8.13$ ppm detektiert.

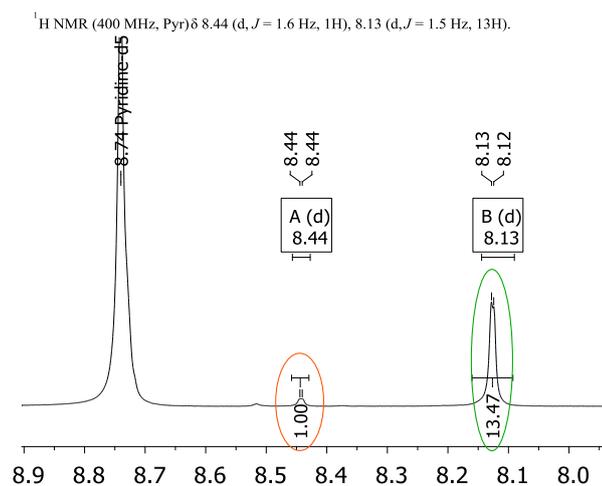


Abbildung 3.77: Relevanter Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in Pyridin-D₅) der Reaktion von **47** (orange) nach 16 h bei 82 °C zu **51** (grün).

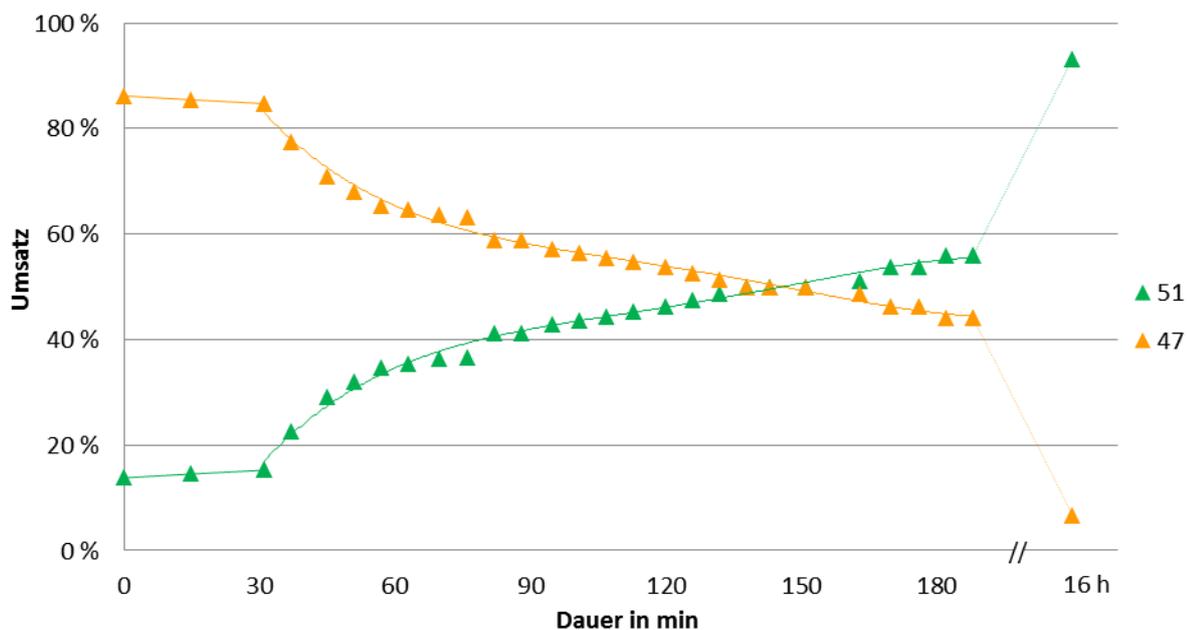


Abbildung 3.78: Auswertung des NMR-Experimentes zur C-H-Aktivierung von 47 zu 51.

In einem Vorversuch konnte bei Raumtemperatur auch nach 24 h keine Reaktion beobachtet werden. Zu Beginn der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurde die Probe schrittweise hochgeheizt und alle 5 °C vermessen. Nach 30 min wurde bei 82 °C die gewünschte Reaktion beobachtet. Die Reaktionstemperatur von 82 °C wurde für 3 h gehalten und alle 5 min ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen um den Reaktionsfortschritt zu beobachten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für weitere 13 h in einem temperierten Ölbad bei 82 °C umgesetzt und dann erneut vermessen. Wie in Abbildung 3.78 zu erkennen, reagiert 47 (orange) im basischen Milieu in Pyridin langsam zu 51_D (grün). Nach 16 h bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C ist 47 fast vollständig zu 51_D abreagiert. Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung eine weitere Spezies detektiert.

Um zu untersuchen, ob und unter welchen Reaktionsbedingungen die C-H-Aktivierung reversibel verlaufen kann, wurde 51 in einer zweiphasigen Mischung aus DCM und gesättigter NH_4Cl (aq.) gelöst, der pH-Wert mit verdünnter HCl auf pH = 4 eingestellt und die Mischung für 24 h unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend wurde aus der organischen Phase eine Probe entnommen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in CD_2Cl_2 aufgenommen und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die übrige Reaktionsmischung wurden mit HCl auf pH = 2 eingestellt und

weiter umgesetzt. Nach einer erneuten Probenentnahme wurde die übrige Reaktionsmischung für weitere 24 h bei pH = 2 umgesetzt.

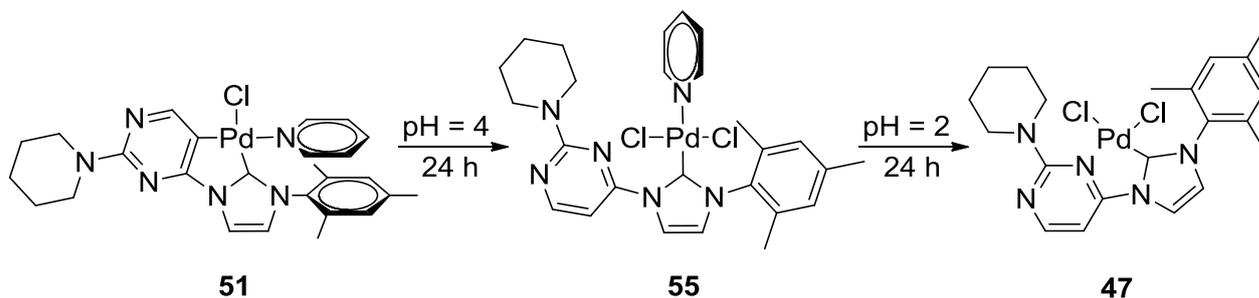


Abbildung 3.79: Reaktion von **51** bei verschiedenen pH-Werten.

Nach 24 h bei pH = 4 wurde eine Mischung aus dem Edukt **51** und der neuen Spezies **55** beobachtet (siehe Abbildung 3.79 und Abbildung 3.80).

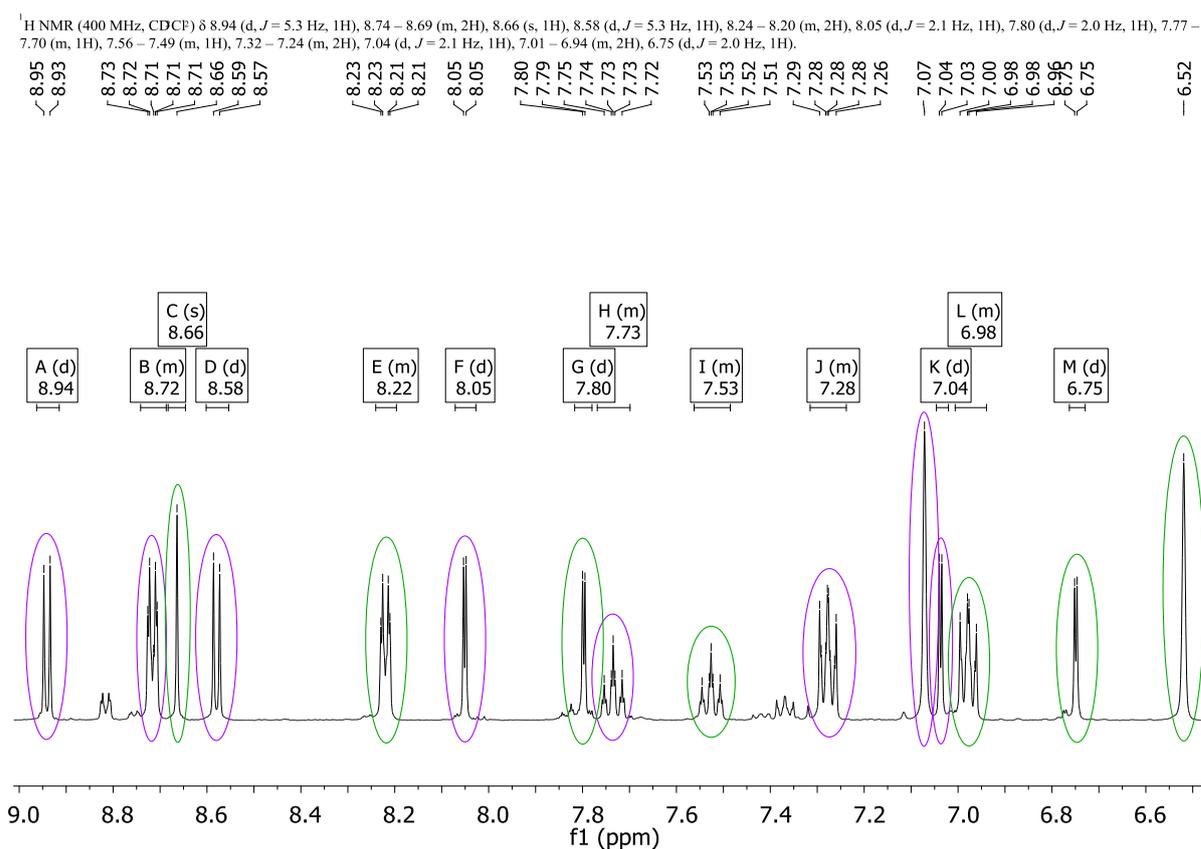


Abbildung 3.80: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) der Reaktionsmischung von **51** (grün) und **55** (lila) bei pH = 4.

Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung nach 24 h bei pH = 4 (siehe Abbildung 3.80) sind neben den für **51** bekannten (siehe Kapitel 3.6.1 und

Abbildung 3.66) sieben Signalsätzen, markiert mit grünen Ovalen, acht neue Signale, hervorgehoben in lila, zu erkennen, welche dem Komplex **55** zugeordnet werden können. Neben den zwei Dubletts der Imidazolprotonen bei $\delta = 8.05$ ppm und 7.05 ppm mit einer skalaren Kopplung von ${}^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, den drei Multipletts des Pyridinliganden mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:2 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.72$ ppm, 7.73 ppm und 7.28 ppm, werden für die Pyrimidinringprotonen zwei Dubletts bei $\delta = 8.94$ ppm und 8.58 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz detektiert. Bei **55** muss es sich folglich um einen pyridinhaltigen, nicht C-H-aktivierten Komplex handeln. Im ESI-MS-Spektrum der Reaktionsmischung konnte neben **51** und den zugehörigen Fragmenten, eine pyridinhaltige Spezies bei $m/z = 603$ detektiert werden. Dieser Signalsatz deckt sich sowohl mit dem Masse/Ladungsverhältnis, als auch mit dem simulierten Isotopenmuster des Fragments $[\text{M}+\text{H}]^+$ der in Abbildung 3.79 postulierten Strukturformel von **55**.

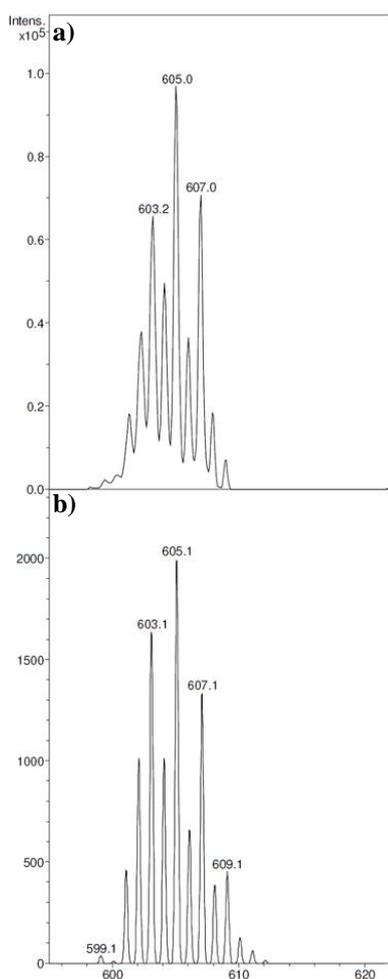


Abbildung 3.81: a): Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum der Reaktionsmischung
b): simulierte Isotopenverteilung von $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Pd}+\text{H}^+$, $m/z = 603.10$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Weitere zu **55** strukturanaloge Komplexe werden in Kapitel 3.6.5 diskutiert.

Nach weiteren 24 h bei pH = 2 konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 3.82) keine Signale mehr für **51** detektiert werden. Neben dem Zwischenprodukt **55** (lila) wurden die bereits bekannten Signale von **47** (orange) beobachtet. Nach 48 h bei pH = 2 konnten ausschließlich Zersetzungsprodukte und freies Pyridin im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert werden.

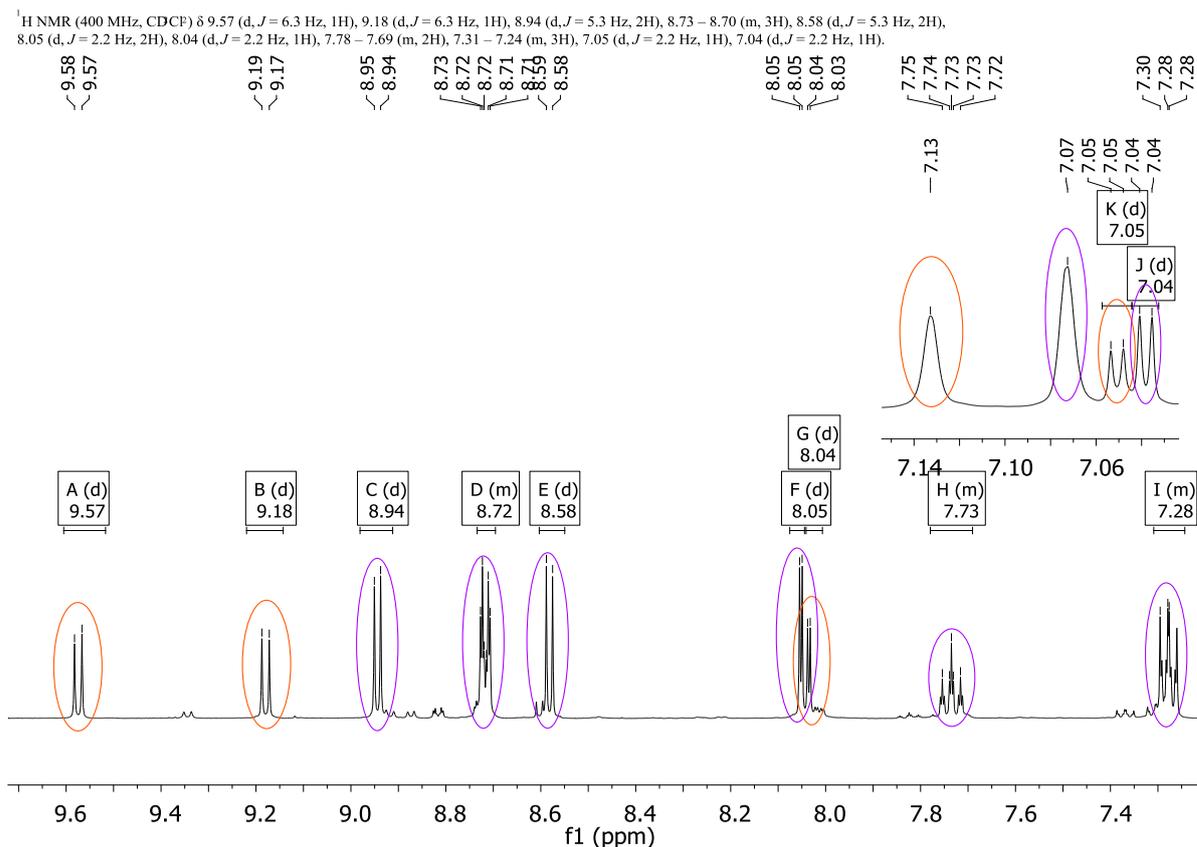


Abbildung 3.82: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Messfrequenz 400.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) der Reaktionsmischung von **47** (orange) und **55** (lila) bei pH = 2.

Die C-H-Aktivierung von Pd(**P**_{Pip}**I**_{Mes})Cl₂ (**47**) mit Koordination eines labilen, stabilisierenden *N*-Liganden wurde auch mit den Pyridinderivaten 3-Chlorpyridin und 2-Picolin als Lösungsmittel in basischem Milieu ab einer Temperatur von 80 °C beobachtet. Ebenfalls wurde der entsprechende acetonitrilkoordinierte, C-H-aktivierte Komplex Pd(**P**_{Py}**I**_{Mes})Cl(ACN) aus einer konzentrierten Lösung von Pd(**P**_{Py}**I**_{Mes})Cl₂ (**48**) im ESI-MS-Spektrum (siehe Abbildung 3.83) und mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen.^[236]

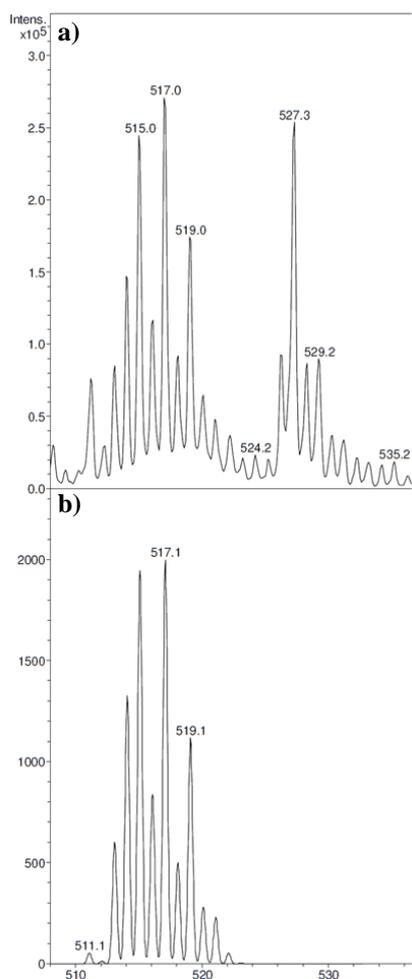


Abbildung 3.83: a): Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum von 48 in ACN

b): simulierte Isotopenverteilung von $C_{20}H_{22}ClN_5Pd(CH_3CN)+H^+$, $m/z = 515.09 [M+H]^+$.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die C-H-Aktivierung in einem stabilisierenden, koordinierenden Lösungsmittel bei Basenzugabe zwar temperaturabhängig, jedoch auf direktem Reaktionsweg abläuft, während die Rückreaktion von $Pd(P_{Pip}I_{Mes})Cl(Pyridin)$ (**51**) unter sauren Bedingungen in Anwesenheit von Chloridanionen über die stabile Zwischenstufe $Pd(P_{Pip}I_{Mes})Cl_2(Pyridin)$ (**55**) zu $Pd(P_{Pip}I_{Mes})Cl_2$ (**47**) verläuft. Allerdings scheint keine der Verbindungen dauerhaft säurestabil zu sein. Bei verschiedenen Experimenten zur Reversibilität der C-H-Aktivierung, aber auch in anderen Zusammenhängen konnte die Zersetzung der Pd(II)-Komplexe in saurem Milieu beobachtet werden.

3.6.3 Zweikernige Komplexe

Für Lösungen der Komplexe **51** – **54** wurde bei Raumtemperatur in schwach koordinierenden, organischen Lösungsmitteln innerhalb von kurzer Zeit die Bildung eines unlöslichen, schwach gelben Feststoffs beobachtet. Durch Erhitzen der Lösungen wurde die Reaktion beschleunigt. Da der feine Feststoff sich in keinem gängigen, deuterierten Lösungsmittel zu lösen schien, wurde ein ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum der Verbindungen **56**, filtriert aus einer erhitzten Suspension von **51** in THF und im Vakuum getrocknet, aufgenommen.

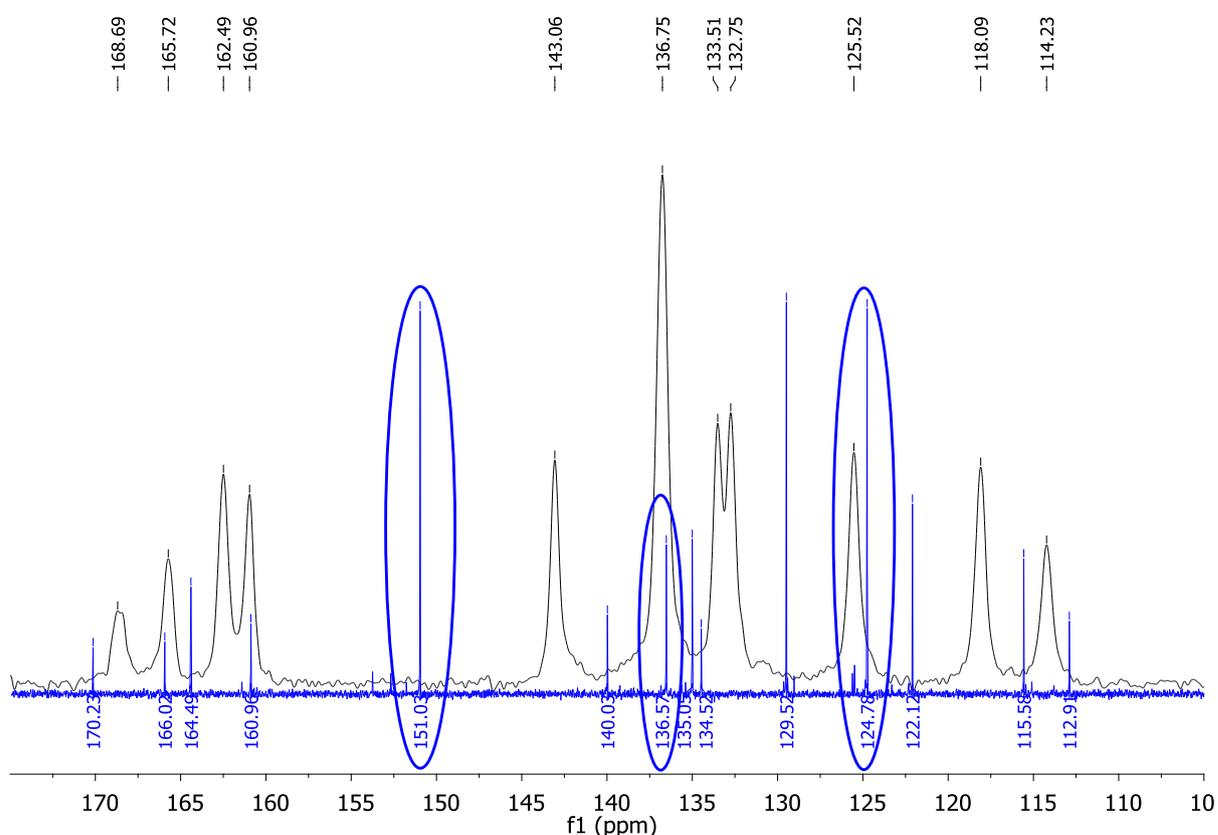


Abbildung 3.84: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums von **56** (schwarz). Zum direkten Vergleich ist das Spektrum mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** überlagert (blau).

Im Festkörper-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.84 und Abbildung 3.85) wurden Signale für alle Kohlenstoffatome des $\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Me}_5}$ -Liganden bei ähnlichen Verschiebungen wie im ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 detektiert: eine Gruppe von vier Signalen im Tieffeldbereich >160 ppm für C-5, C-4, C-2 und C-1, sieben Signale der restlichen aromatischen Kohlenstoffatome C-3 und C-6 – C-11 im Bereich 145 ppm $< \delta < 110$ ppm und, neben den Signalen der Methylgruppen C-12 und C-13 im Methylsubstituenten, drei

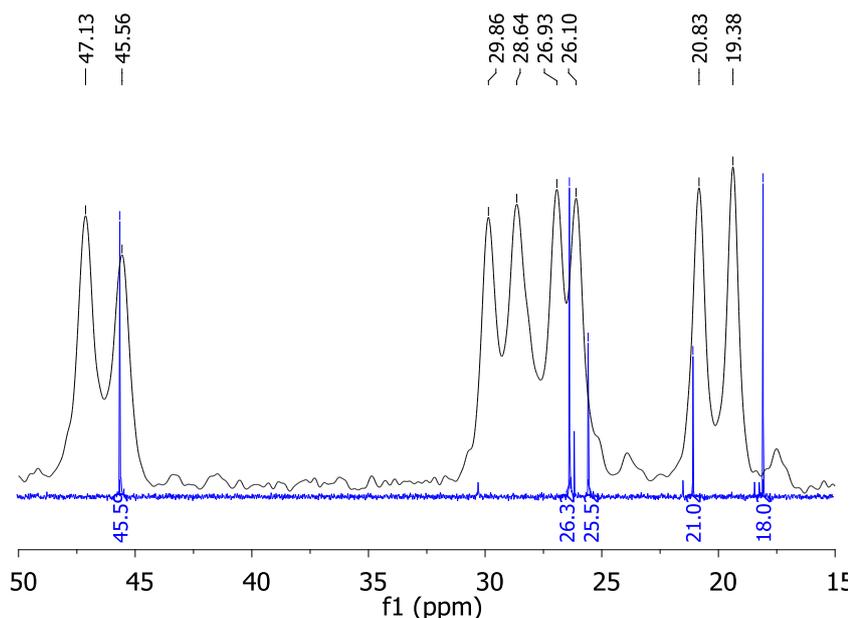


Abbildung 3.85: Ausschnitt aus dem aliphatischen Bereich des ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrums von **56** (schwarz). Zum direkten Vergleich ist das Spektrum mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** überlagert (blau).

zu Dubletts aufgesplante Signalsätze des Piperidinsubstituenten C-14 – C-16, ebenfalls bei vergleichbaren chemischen Verschiebungen wie im Ausgangskomplex **51**. Eine Zersetzung des Liganden konnte dementsprechend ausgeschlossen werden, ebenso wie eine Rückreaktion zur Imidazoliumverbindung, wie sie manchmal für *NHC*-Komplexe beobachtet wird (siehe Kapitel 1.1), da diese eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln aufweisen würde. Im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum konnten zugleich keine Signale mehr für die Kohlenstoffatome des Pyridinliganden beobachtet werden (siehe blaue Ovale in Abbildung 3.84). Passend zur CHN-Analyse der schwach gelben Verbindung wurde die dimere Struktur $(\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{IMes}))_2$ (**56**) postuliert (siehe Abbildung 3.86). Diese Struktur konnte bestätigt werden, als durch kurzes Erhitzen in Pyridin das lösliche **51** in quantitativer Ausbeute zurück gewonnen wurde.

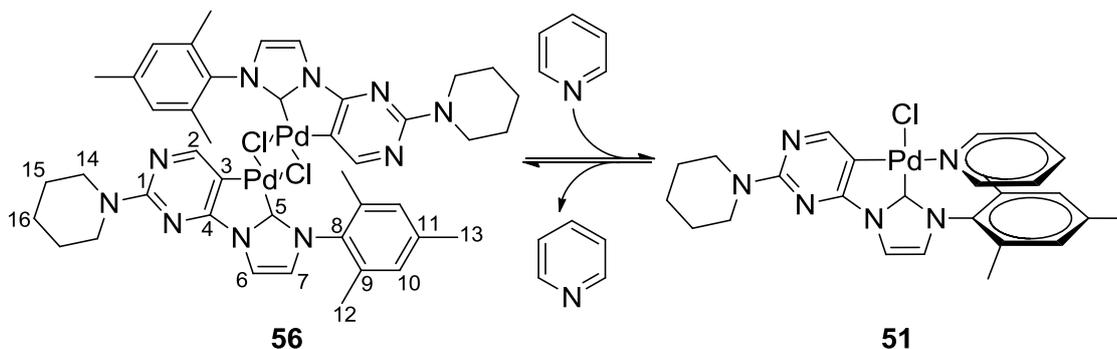


Abbildung 3.86: Reversible Reaktion von pyridinfreien, zweikernigen Komplex $(\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{IMes}))_2$ (**56**) zur pyridinkoordinierten Spezies $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{IMes})(\text{Pyridin})$ (**51**).

Auch in ESI-MS-Spektren von **51** und **52** konnte das pyridinfreie, zweikernige Derivat als zweithäufigste Spezies im Spektrum detektiert werden.

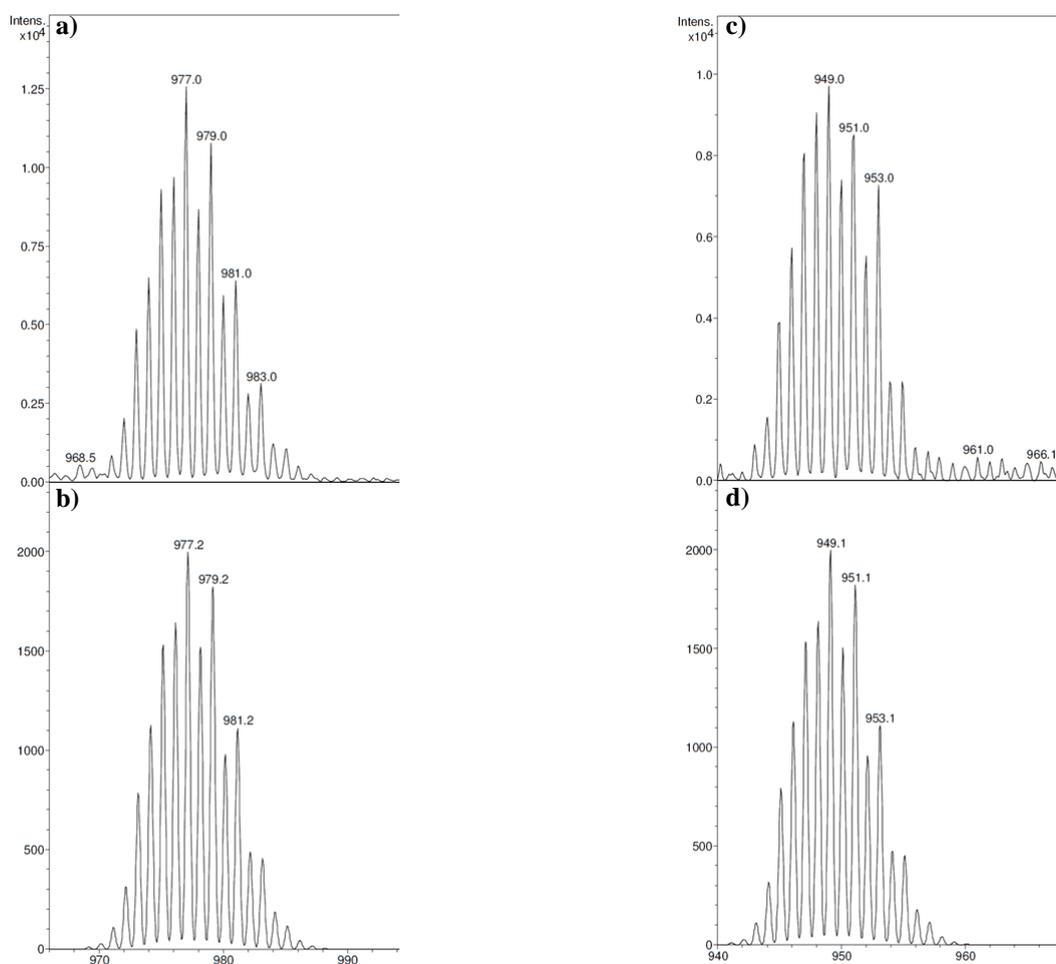


Abbildung 3.87: links : zweikerniger Komplex **56**, ($\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})_2$), a): Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum von **51**, b): simulierte Isotopenverteilung von $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Pd}_2+\text{H}^+$, $m/z = 975.16$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ rechts : zweikernigen Komplex aus **52**, ($\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})_2$), c): Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum von **52**, d): simulierte Isotopenverteilung: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Pd}_2+\text{H}^+$, $m/z = 948.14$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Ebenfalls erkennbar ist die Labilität des Pyridinliganden am vollständigen Austausch von Pyridin gegen ACN, wie er in Proben von **51** – **54** in ACN innerhalb von 48 h beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.6.6).^[236]

3.6.4 C-H-aktivierte Komplexe mit anderen Pyridinderivaten

Durch Erhitzen des unlöslichen, dimeren Komplexes **56** in koordinierenden Lösungsmitteln lassen sich die entsprechend substituierten Analoga von **51** darstellen. Die vollständige Umsetzung der Reaktion wird erreicht, sobald keine ungelösten Spuren des schwach gelben, zweikernigen Komplexes mehr in der Reaktionsmischung ausgemacht werden können. Durch Erhitzen von **56** in unverdünntem 3-Chlorpyridin erhält man in quantitativer Ausbeute PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(3-Chlorpyridin) (**57**).

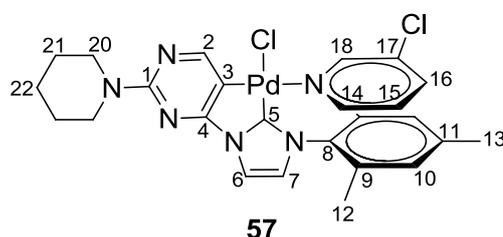


Abbildung 3.88: Nummerierte Strukturformel von **57**.

Durch die asymmetrische Substitution mit Chlor in der 3-Position des Pyridinliganden ergibt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Aufspaltung der Pyridinprotonensignale in 4 Multipletts für die chemisch nicht mehr äquivalenten Pyridinprotonen H-14, H-15, H-16 und H-18. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die Resonanzen von sechs nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen detektiert. Zur eindeutigen Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Atomkernen wurde sich verschiedener 2D-NMR-Methoden bedient. Durch die Korrelation aller direkt miteinander verbundener ^1H - und ^{13}C -Kerne konnten aus den im HMQC-Spektrum (siehe Abbildung 3.89) detektierten $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen die Signale aller protonenträgenden Kohlenstoffatome des 3-Chlorpyridinliganden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum identifiziert werden. Durch Korrelation der unterschiedlichen, miteinander skalar koppelnden Kerne über mehrere Bindungen im HMBC-Spektrum (siehe Abbildung 3.90) konnten schließlich alle Signale im ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Im Vergleich zu den ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des pyridinkoordinierten Derivats **51** (siehe Kapitel 3.6.1) wird das Signal des *ortho*-ständigen Protons H-18 und das des chloresubstituierten Kohlenstoffatoms um 0.15 ppm bzw. ca. 7 ppm zum Tieffeld des Spektrums verschoben. Dies ist durch den starken $-I$ -Effekt des Chloresubstituenten zu erklären. Durch den asymmetrischen 3-Chlorpyridinliganden wird die Symmetrieebene im Mesitylsubstituenten aufgehoben.

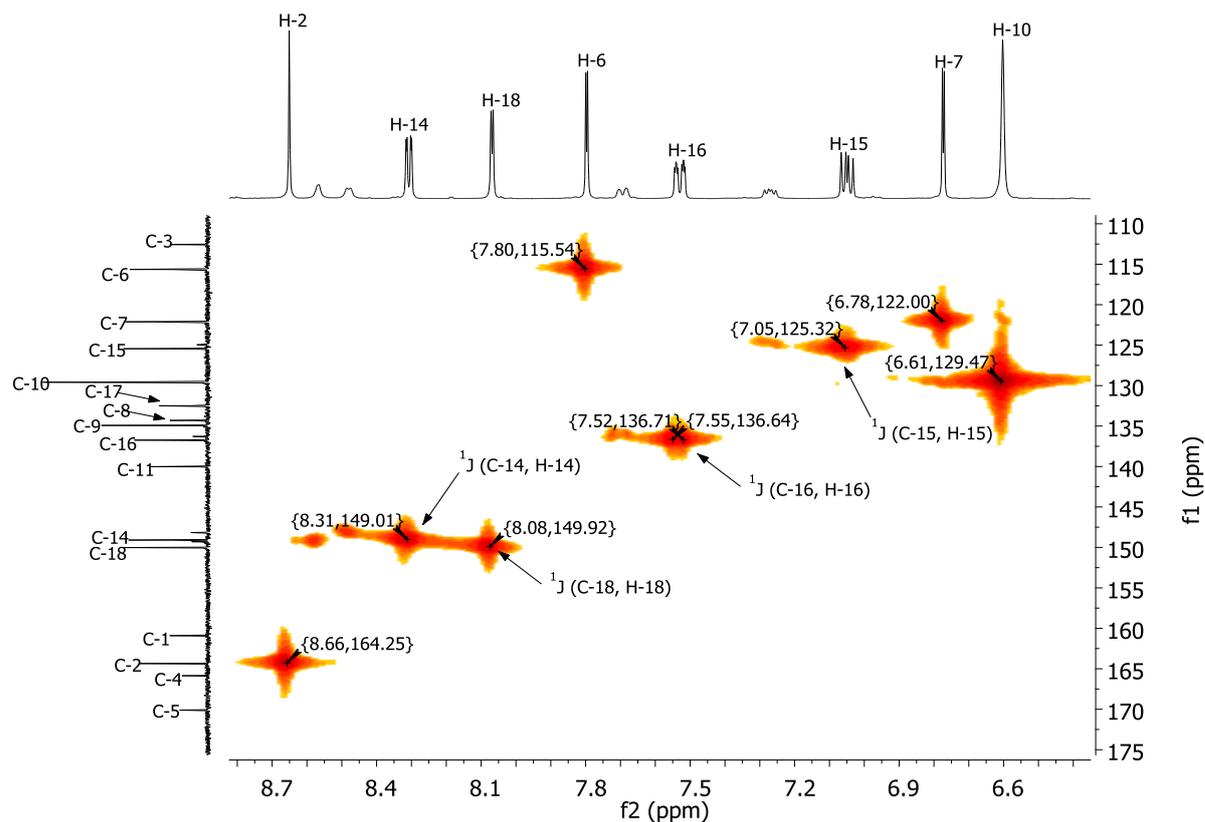


Abbildung 3.89: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 57.

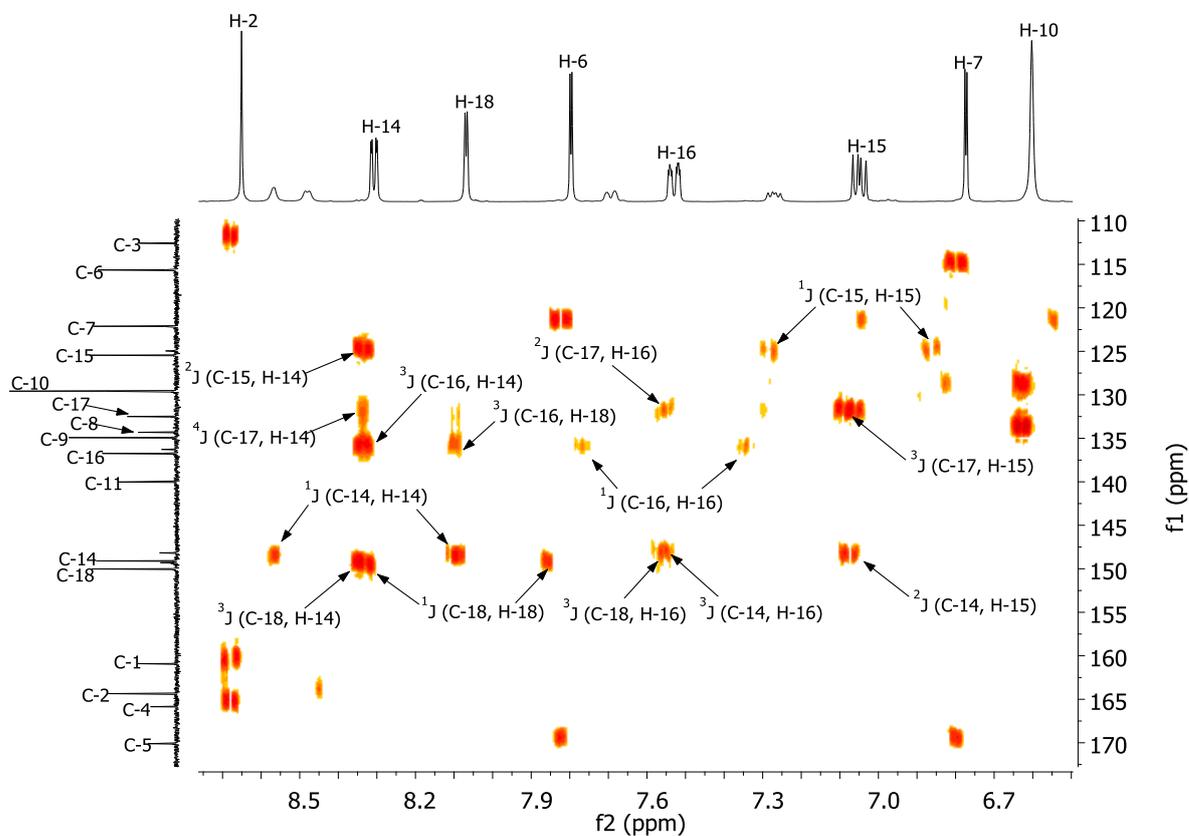


Abbildung 3.90: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 57.

Die Atome sind durch die unterschiedliche Nähe zum Chlorsubstituenten nicht mehr chemisch äquivalent. Durch die schnelle Rotation des Mesitylsubstituenten um die N-C-8 Bindung bei Raumtemperatur wird dennoch nur ein Signal für die H-10 a/b Protonen und für die Protonen der Methylgruppen H-12 a/b im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. In temperaturabhängigen ^1H -NMR-Messungen kann die Rotation bei tiefen Temperaturen verlangsamt werden, so dass jeweils doppelte Signalsätze dieser Protonen beobachtet werden.

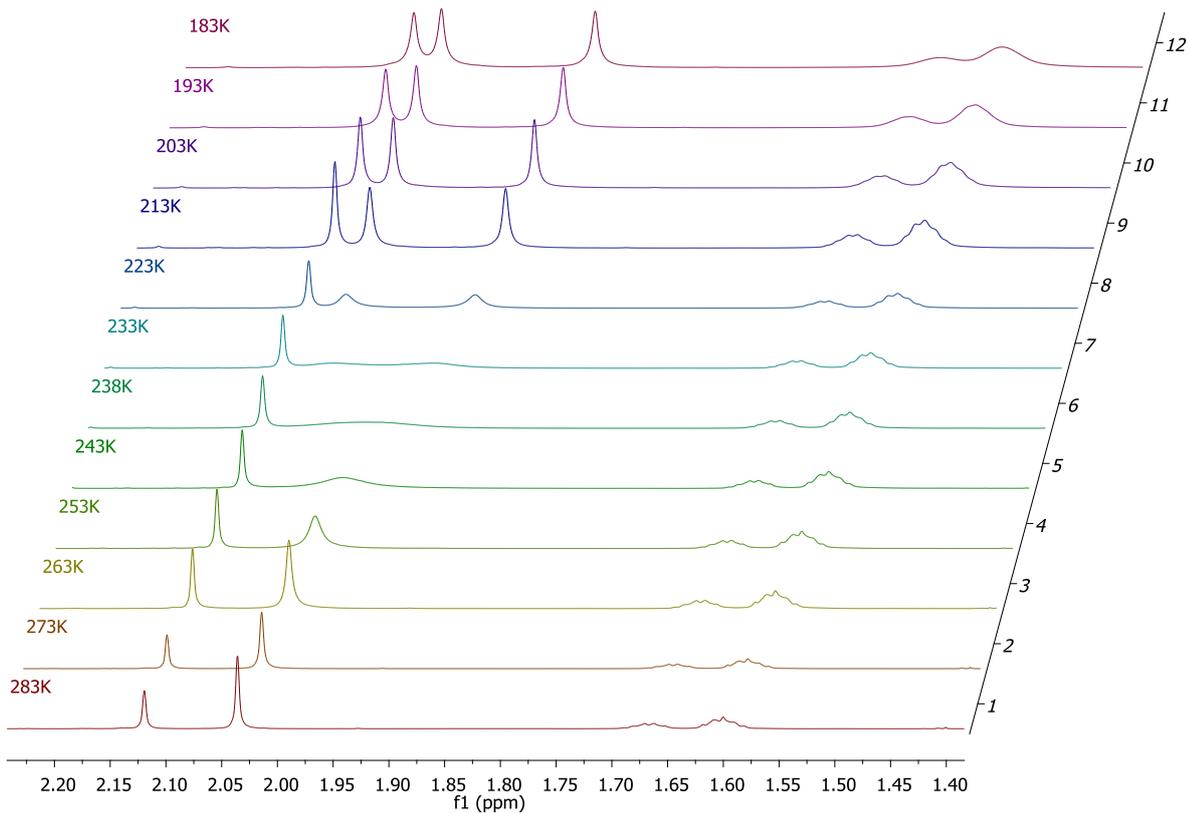


Abbildung 3.91: Vergleich der Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (Messfrequenz 600.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) bei verschiedenen Temperaturen der Probe.

Im Tieftemperaturbereich $T < 223 \text{ K}$ ist die Rotation des Mesitylringes „eingefroren“, obwohl sie nur sehr langsam relativ zur NMR-Zeitskala verläuft, so dass je ein Singulett für H-12a und H-12b, beide mit einer Intensität von drei Wasserstoffatomen, detektiert werden. Im Koaleszenzbereich $223 \text{ K} < T < 243 \text{ K}$ werden die Signale der Methylprotonen H-12 a/b mit zunehmender Temperatur stark verbreitert, wandern aufeinander zu und verschmelzen schließlich bei der Koaleszenztemperatur T_c . Bei weiterer Temperaturerhöhung bilden sie ein breites Durchschnittssignal, welches sich im Hochtemperaturbereich $T > 243 \text{ K}$ verschmälert und schließlich als Signal mit natürlicher Linienbreite und ohne koaleszenzbedingte Verbreiterung detektiert wird.

Ähnliche Beobachtungen können auch für die Signale der Mesitylringprotonen H-10 a/b gemacht werden (siehe Abbildung 3.92). Der Koaleszenzbereich wird hier über einen größeren Temperaturbereich, $233\text{ K} < T < 263\text{ K}$, mit einer Koaleszenztemperatur von $T_c = 253\text{ K}$ beobachtet.

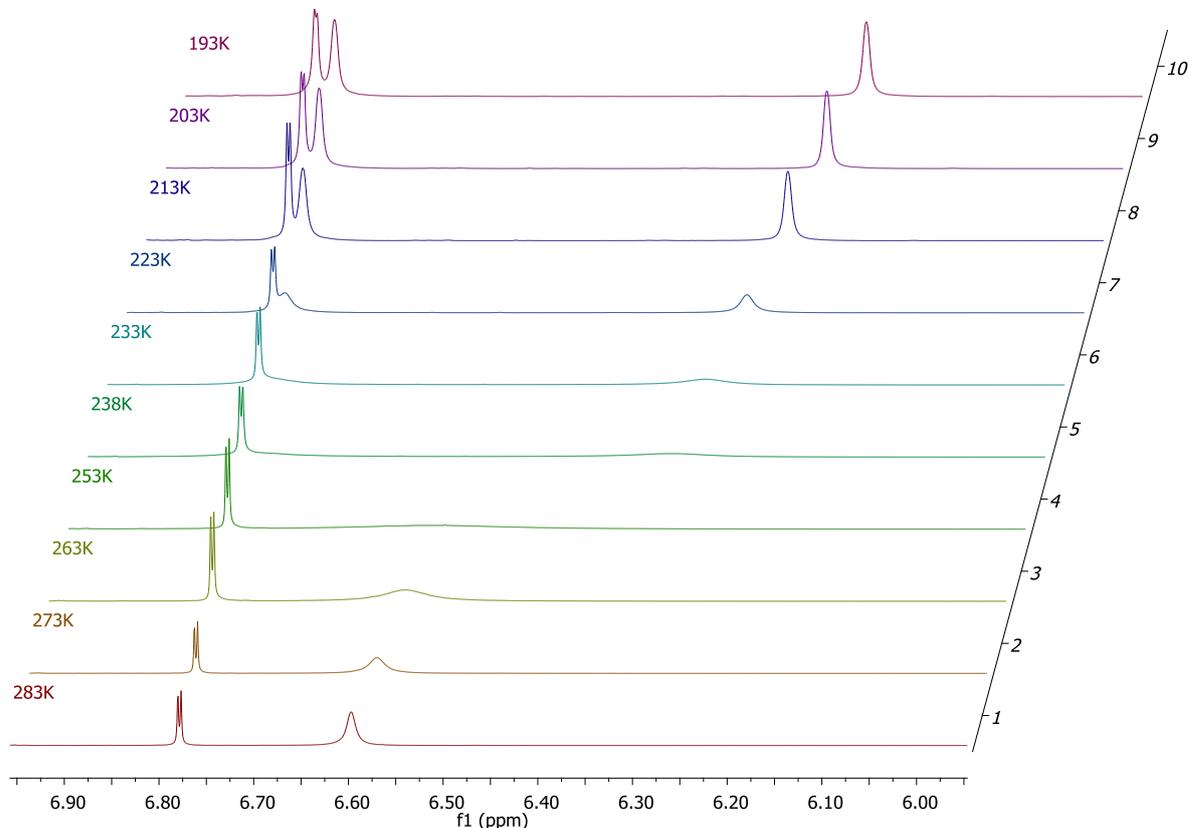


Abbildung 3.92: Vergleich der Ausschnitte aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (Messfrequenz 600.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2).

Mit der genäherten Formel (3.1),^[237] lässt sich die Energie der Rotationsbarriere ΔG_c^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur berechnen. Dazu benötigt man eine möglichst exakte Koaleszenztemperatur T_c und den Abstand der Signale $\Delta\nu$ im Tieftemperaturbereich, wo nur ein langsamer Austausch stattfindet.

$$\Delta G_c^\ddagger = RT_c \cdot [22.96 + \ln(T_c/\Delta\nu)] \quad (3.1)$$

ΔG_c^\ddagger Energiebarriere in $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

R Universelle Gaskonstante in $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

T_c Koaleszenztemperatur in K

$\Delta\nu$ Differenz der chemischen Verschiebung in Hz

C-17 im HMBC-Spektrum (siehe Abbildung 3.95), lassen sich diese chemischen Verschiebungen von den anderen detektierten Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden und eindeutig zuordnen.

Durch den größeren sterischen Anspruch des Methylsubstituenten im Vergleich zum Chloridatom in **57** wird die Rotation des Mesitylsubstituenten so stark gehindert, dass im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** bereits bei Raumtemperatur einzelne Singulets für H-10a/b und entsprechend C-10a/b detektiert werden. Auch für die Signale der Methylgruppen 12a/b werden zwei Signalsätze beobachtet.

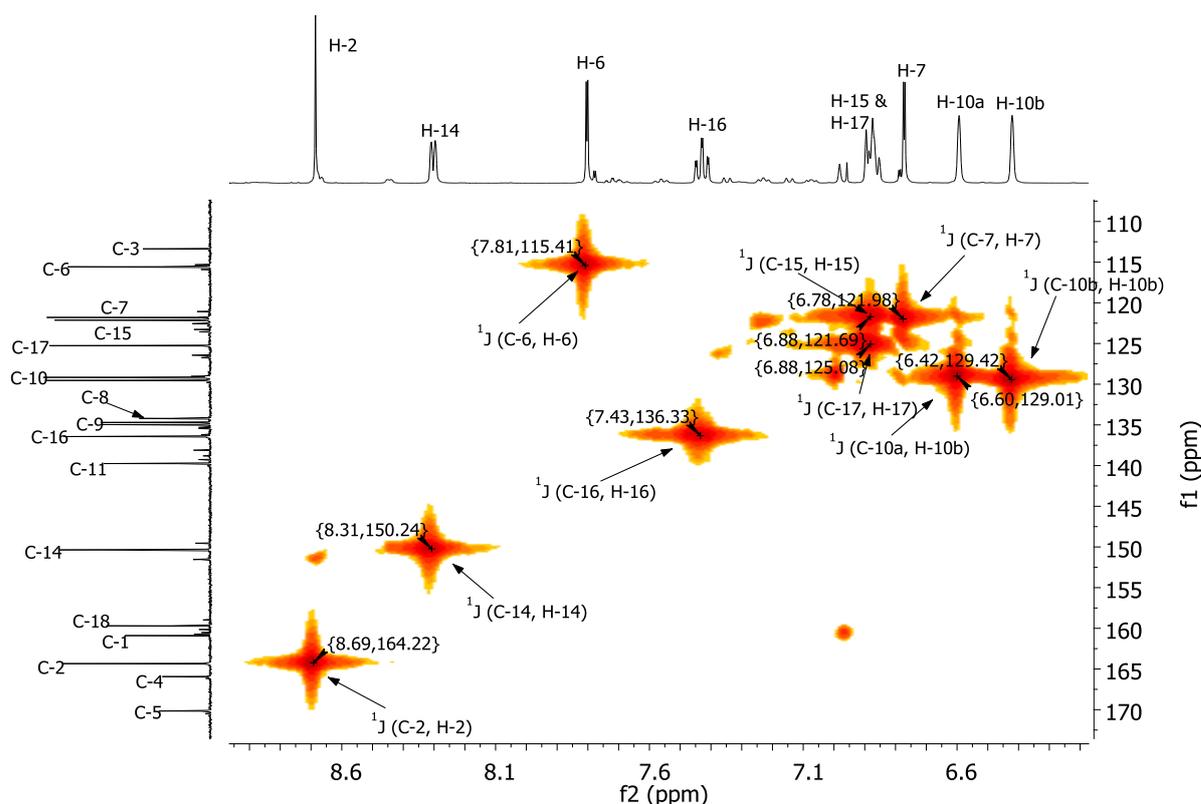


Abbildung 3.94: Ausschnitt aus dem Tieffeldbereich des ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **58**

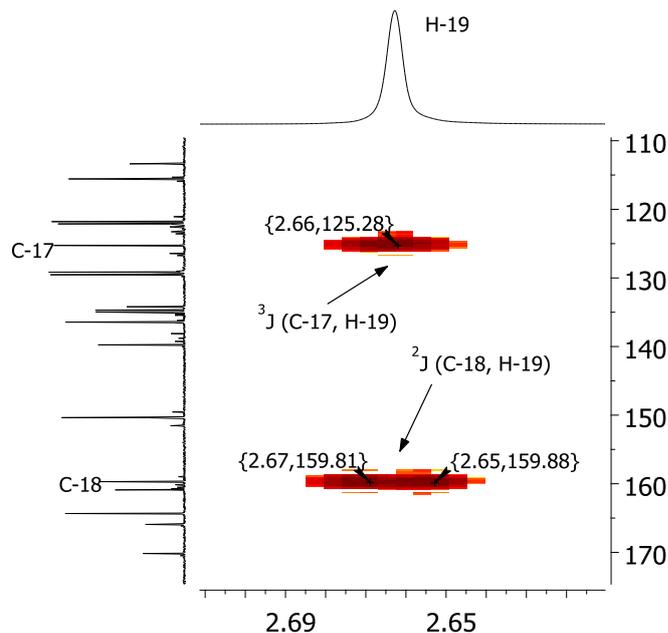


Abbildung 3.95: Ausschnitt des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **58**.

Analog zu **58** wurde die pyrrolidinylsubstituierte Verbindung $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Py}}\text{IMes})(2\text{-Methylpyridin})$ (**59**) dargestellt und vollständig charakterisiert (siehe Experimenteller Teil, Kapitel 5.5.11). Von beiden Verbindungen konnte durch Etherdiffusion zu einer konzentrierten Lösung in 2-Methylpyridin messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

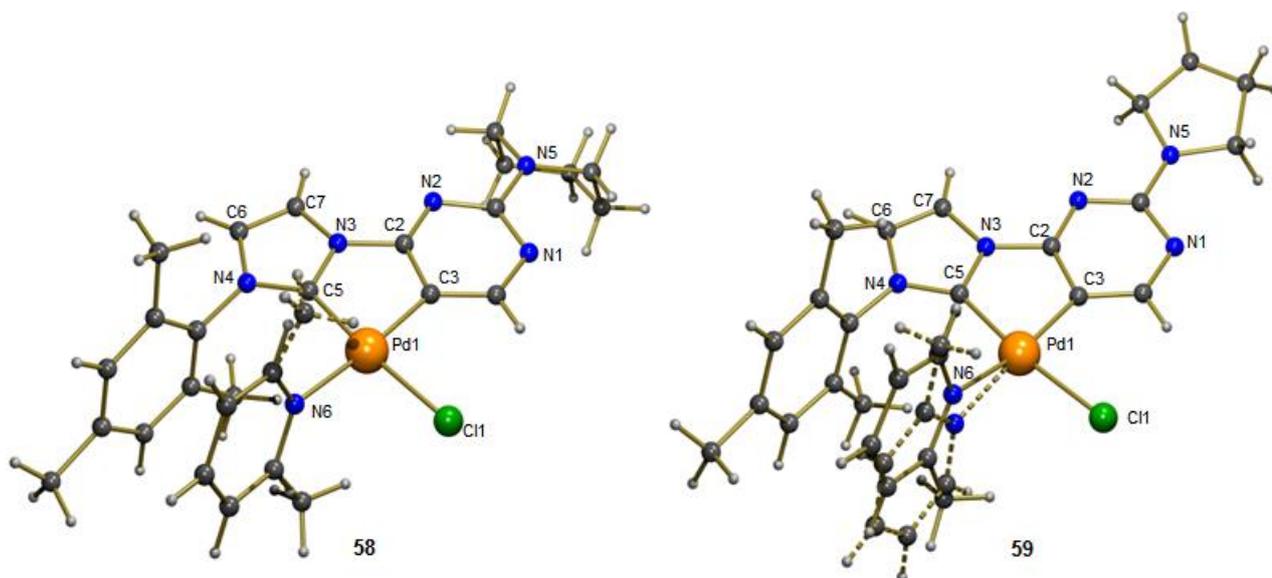


Abbildung 3.96: Festkörperstrukturen von 2-Methylpyridinkoordinierten, C-H-aktivierten NHC -Pd(II)-Komplexen **58** und **59**.

Beide Komplexe kristallisieren in gelben Nadeln in einem monoklinen Kristallsystem, **58** in der Raumgruppe $P2_1/c$, **59** in der Raumgruppe $P2_1/n$. In beiden Festkörperstrukturen wird eine Fehlordnung des 2-Methylsubstituenten im Pyridinliganden beobachtet. Während für **58** die zwei verschiedenen Ausrichtungen des Methylsubstituenten durch eine Drehung um die Pd(1)-N(6)-Achse direkt ineinander überführt werden können, werden in der Festkörperstruktur von **59** je nach Stellung des Methylsubstituenten zwei unabhängige Pyridinringe in verschiedenen Anordnungen beobachtet. Wie schon beim pyridinkoordinierten Analogon PdCl(P_{Pip}I_{Mes})Pyridin (**51**) ist das Pd(II)-Zentrum in einer quadratisch planaren Koordinationsgeometrie von einem N-koordinierten Pyridinderivat, dem entsprechend aminosubstituierten zweizähligen NHC-Carbanion- und einem Chloridoliganden, welcher *trans*-ständig zum Carbenkohlenstoffatom C5 angeordnet ist, koordiniert. Durch den Methylrest in 2-Position des Pyridinliganden wird die Komplexgeometrie um das Pd(II)-Zentrum jedoch stärker verzerrt. Außerdem wird durch die Fehlstellung eine verlängerte Pd(1)-N(6)-Bindung mit einer großen Standardabweichung erhalten. Auf die *trans*-ständige Palladium-Carbanion-Bindung Pd(1)-C(3) ist keine Einfluss durch den 2-Methylpyridinliganden im Vergleich zum unsubstituierten Pyridinliganden in **51** feststellbar.

Tabelle 3.13: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Festkörperstrukturen von **58, **59** und dem pyridinkoordinierten, piperidinylsubstituierten Analogon **51**.**

| | 58 | 59 | 51 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Pd1-N6 | 2.131 | 2.155 | 2.1254 |
| Pd1-Cl1 | 2.3414 | 2.3438 | 2.347 |
| Pd1-C3 | 1.996 | 1.997 | 2.004 |
| Pd1-C5 | 1.981 | 1.989 | 1.991 |
| C5-Pd1-Cl1 | 172.49 | 172.13 | 171.45 |
| C5-Pd1-C3 | 79.77 | 79.58 | 79.51 |
| N6-Pd1-Cl1 | 88.45 | 86.41 | 88.85 |
| N6-Pd1-C3 | 173.92 | 175.3 | 178.33 |
| Cl1-Pd1-C3 | 93.35 | 92.56 | 92.81 |
| C5-Pd1-N6 | 98.70 | 101.40 | 98.84 |

3.6.5 Weitere Pd(II)-Komplexe

Mit den methylthioethersubstituierten Imidazoliumverbindungen **30** und **31** wurden unter den Reaktionsbedingungen der PEPPSI-Komplex-Synthese (siehe Abbildung 3.97) ein Produktgemisch erhalten, welches durch Umkristallisation in THF nicht zufriedenstellend aufgereinigt werden konnte. Durch Auftrennung mittels MPLC mit einem Gradienten von *n*-Hexan gegen Ethylacetat konnte in der Hauptfraktion bei 32 % *n*-Hexan das zu **55** strukturanaloge PdCl₂(P^{Thio}I_{Me})Pyridin (**60**) in einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Im entsprechenden Ansatz mit **31** konnte in der MPLC-Hauptfraktion bei 58 % *n*-Hexan das Analogon PdCl₂(P^{Thio}I_{Oc})Pyridin (**61**) als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Auch mit der stärkeren Base KO^tBu, einer Reaktionsdauer von 72 h und einer Reaktionstemperatur von 110 °C konnten für die methylthioethersubstituierten *NHC*-Liganden **30** und **31** keine C-H-aktivierten Pd(II)Komplexe im ¹H-NMR-Spektrum der Rohprodukte beobachtet werden.

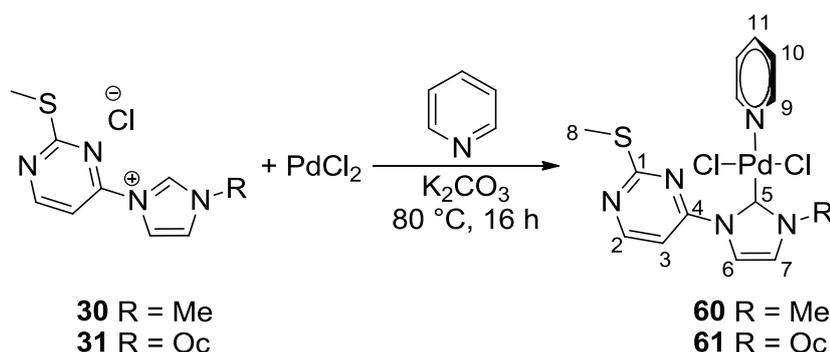


Abbildung 3.97: Reaktion der methylthioethersubstituierten Liganden **30** und **31** zu *NHC*-Pd(II)-Komplexen **60** und **61** mit einem Pyridinliganden analog zu PEPPSI-Komplexen.

Da die spektroskopischen Daten der Komplexe **60** und **61** keinen Einfluss des aliphatischen Imidazolsubstituenten R auf die chemischen Verschiebungen der restlichen Positionen erkennen lassen, werden im Folgenden nur die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindung **60** diskutiert. Durch das Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 3.98) ist auf den ersten Blick erkennbar, dass es sich nicht um einen C-H-aktivierten Komplex handelt. Die Pyrimidinprotonen H-2 und H-3 werden zu Dubletts aufgespalten im aromatischen Bereich des Spektrums bei $\delta = 9.64$ ppm und 8.79 ppm detektiert. Am *NHC*-Ringproton H-6, welches sich in der ionischen Ligandenvorstufe **30** in direkter Nachbarschaft zum kationischen Stickstoffatom befindet, wird durch die Deprotonierung und Reaktion zum

neutralen *NHC*-Liganden die Elektronendichte erhöht und das Dublett um 1.12 ppm hochfeldverschoben bei einem δ -Wert von 7.15 ppm beobachtet. Im Gegensatz zum Signal des *NHC*-Ringprotons H-7, welches im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum der Ligandenvorstufe **30** (siehe Abbildung 3.39) leicht tieffeldverschoben bei $\delta = 7.98$ ppm detektiert wird. Im *NHC* wird der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom C-5 durch eine starke π -Orbitalinteraktion zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem leeren p_π -Orbital von C-5 eliminiert (siehe Kapitel 1.1). Dies führt zu einer geringeren Elektronendichte im restlichen Imidazol-2-yliden und damit zu einer Entschirmung von H-7.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.64 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 9.02 – 8.91 (m, 2H), 8.79 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.93 – 7.76 (m, 1H), 7.47 – 7.36 (m, 2H), 7.15 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H).

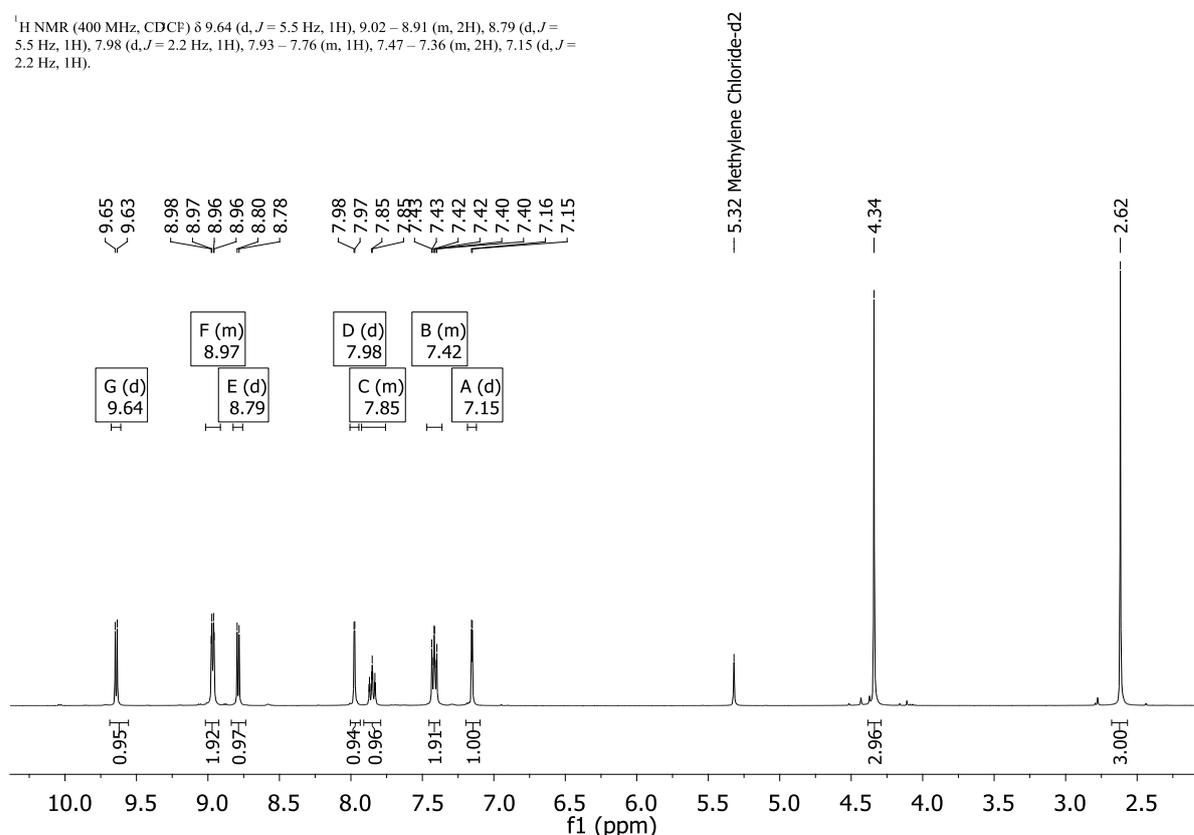


Abbildung 3.98: ^1H -NMR (Messfrequenz: 400.1 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **60**.

Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum der ionischen Ligandenvorstufe **30** (siehe Abbildung 3.39) wird für Komplex **60** (siehe Abbildung 3.99) das Signal des koordinierenden Carbenkohlenstoffatoms C-5 von 135.6 ppm zu 173.8 ppm stark tieffeldverschoben beobachtet. Dies belegt eindeutig die Abspaltung von H-5 und die Komplexierung des neutralen *NHC*-Liganden an das Pd(II)-Zentrum. Das Signal des Ringkohlenstoffatoms C-6 wird dadurch um ca. 0.5 ppm zu einem δ -Wert von 124.5 ppm hochfeldverschoben detektiert. An dieser Position, welche vorher durch die positive Ladung im Imidazoliumkation entschirmt wurde, wird analog

zum Proton H-6 eine leichte Erhöhung der Elektronendichte beobachtet. Anders als das Singulett von C-7, welches aufgrund der veränderten Bindungssituation im *NHC* eine leichte Tieffeldverschiebung um ca. 2.3 ppm im Vergleich zu **30** erfährt und bei einem δ -Wert von 121.2 ppm detektiert wird. Auch die Kohlenstoffatome der *N*-gebundenen Reste des Imidazol-2-ylidens werden aufgrund der stärkeren Lokalisierung der π -Elektronen der Stickstoffatome zu C-5 entschirmt. So wird im Vergleich der Signale der entsprechenden Positionen mit den chemischen Verschiebungen von **30** das aliphatische Methylkohlenstoffatom C-12 um ca. 3 ppm tieffeldverschoben bei 39.7 ppm

beobachtet und das aromatische Pyrimidinkohlenstoffatom C-4 um ca. 1.4 ppm bei einem δ -Wert von 154.5 ppm detektiert.

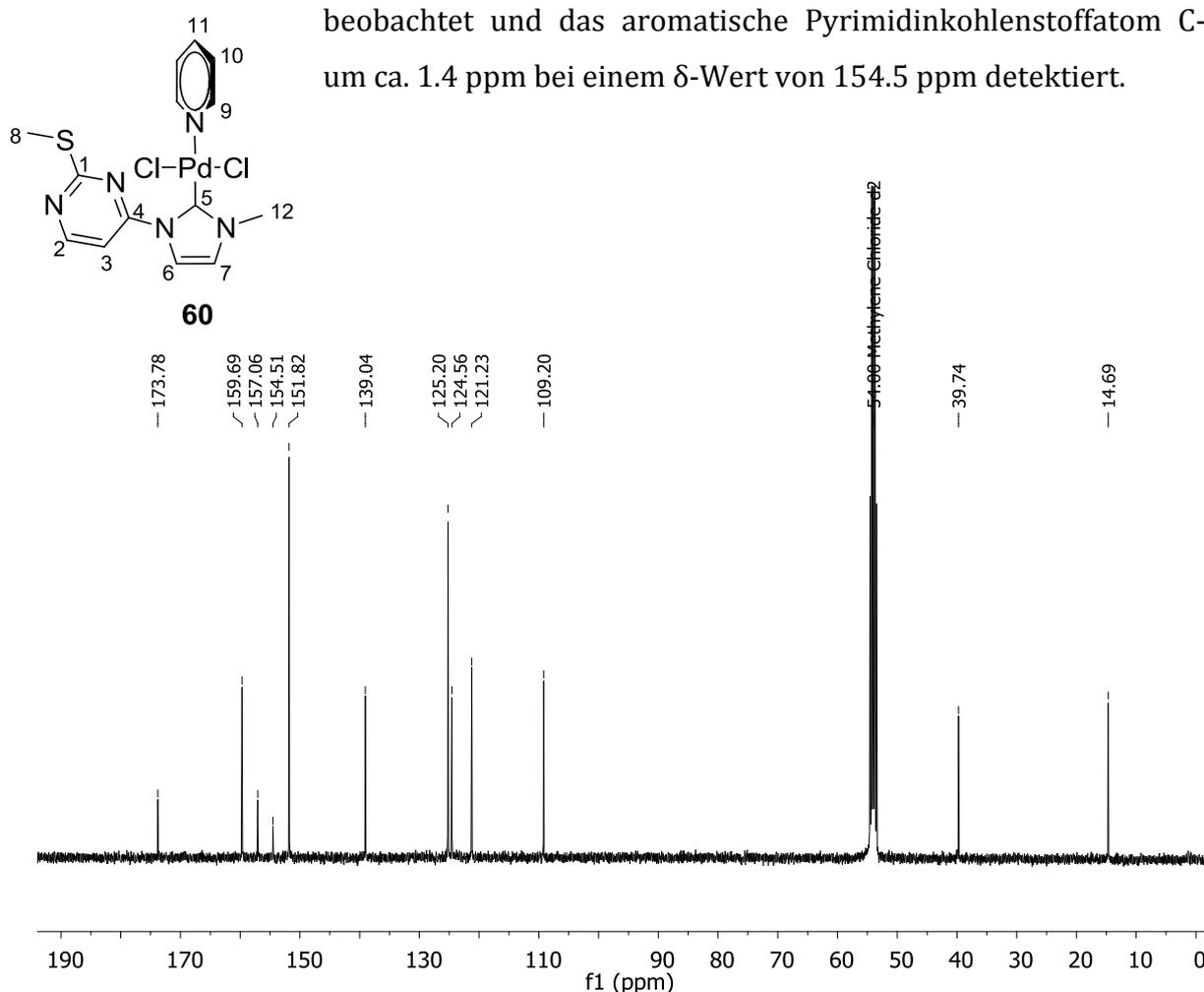


Abbildung 3.99: ¹³C-NMR (Messfrequenz: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) und nummerierte Strukturformel von **60**.

Durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung von **60** in Ethylacetat/*n*-Hexan konnten messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden (siehe Abbildung 3.100). PdCl₂(P_{Thio}Ime)Pyridin (**60**) kristallisiert in gelben Plättchen mit der Raumgruppe *P*-1 in einem triklinen Kristallsystem. Das Palladium(II)zentrum ist leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert, wobei der Pyridinligand *trans*-ständig zum *NHC*

angeordnet und der sperrige Methylthioetherrest durch die Stellung des Pyrimidinrings von Palladiumatom abgewendet ist. Die Bindungslängen der Stickstoff-Carbenkohlenstoff-Bindungen N3-C5 mit 1.366 Å und N4-C5 mit 1.377 Å sind deutlich kürzer und haben einen stärkeren C-N-Doppelbindungscharakter als die Bindungen N3-C7 mit 1.401 Å und N4-C6 mit 1.387 Å, welche näher an der Bindungslänge einer C-N-Einfachbindung liegen.^[192] Auch die Länge der Bindung C6-C7 liegt mit 1.337 Å im Bereich einer isolierten, statt einer delokalisierten Doppelbindung. Mit anderen Worten wird eine reduzierte π -Delokalisierung über den Imidazol-2-ylidenring von **60** und eine starke π -Donorbindung der Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoffatom C5 hin beobachtet. Auch der um 2.5° kleinere N3-C5-N4 Winkel von 104.9° im Vergleich zur Festkörperstruktur der ionischen Ligandenvorstufe **30** (siehe Abbildung 3.40) bestätigt diese Bindungssituation,^[12] welche sich ebenfalls in den chemischen Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **60** widerspiegelt.

Weitere Bindungswinkel und -längen werden im Vergleich zu analogen Festkörperstrukturen im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert und in Tabelle 3.15 aufgeführt.

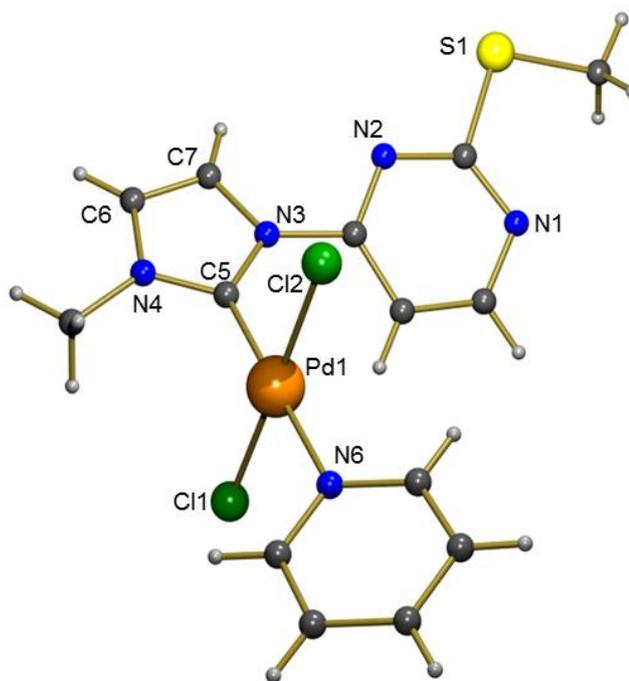


Abbildung 3.100: Festkörperstruktur von PdCl₂(P_{Thio}Ime)Pyridin (**60**).

In einigen Ansätzen zur Synthese der diethyl- (**53**) und dimethylaminosubstituierten, C-H-aktivierten Komplexe (**54**), konnte bei geringer Basenkonzentration, z. B. durch schlechte Durchmischung oder bei Verklumpen des K_2CO_3 , ein ligandenhaltiges Nebenprodukt im 1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes beobachtet werden, welches über MPLC mit einem Gradienten von *n*-Hexan gegen Ethylacetat in der ersten Fraktion isoliert und so vom C-H-aktivierten Hauptprodukt abgetrennt werden konnten. Diese Nebenprodukte wurden als *trans*-NHC-Pyridin-koordinierte Komplexe $Pd(II)Cl_2(P_{DiEt}I_{Mes})(Pyridin)$ (**62**) und $Pd(II)Cl_2(P_{DiMe}I_{Mes})(Pyridin)$ (**63**) identifiziert (siehe Abbildung 3.101). Die Struktur ist zu den methylthioethersubstituierten Komplexen **60** und **61** analog. Das pyridinkoordinierte Derivat (**55**) mit dem gleichen Aufspaltungsmuster und ähnlichen chemischen Verschiebungen wurde bereits im leicht sauren Milieu der NMR-Experimente zur C-H-Aktivierung beobachtet (siehe Kapitel 3.6.2), jedoch nicht isoliert und charakterisiert.

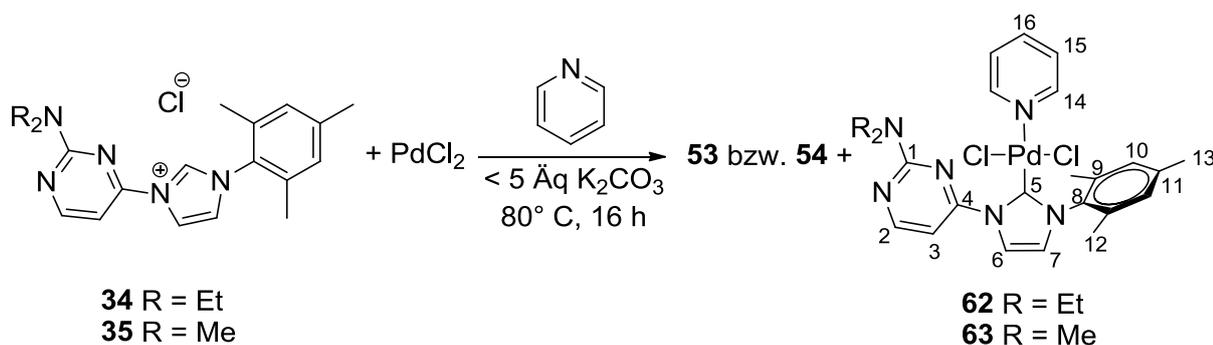


Abbildung 3.101: Nebenreaktion bei der Synthese der C-H-aktivierten Komplexe zu den *trans*-Pyridin-koordinierten NHC-Pd(II)-Komplexen **62** und **63**.

Im Folgenden werden beispielhaft für die aminosubstituierten Pd(II)-NHC-Komplexe mit *trans*-ständigem Pyridinliganden die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des diethylaminosubstituierten Derivates **62** diskutiert. Im aromatischen Bereich des 1H -NMR-Spektrums werden zwei Dubletts für die Pyrimidinringprotonen H-2 und H-3 bei $\delta = 9.14$ ppm und 8.59 ppm mit einer skalaren Kopplung von $^3J_{HH} = 5.3$ Hz detektiert. Dies schließt eine C-H-aktivierte Spezies und eine Carbanionkoordination über C-3 aus. Durch den tertiären Diethylaminorest von **62**, im Gegensatz zum stark elektronenziehenden Methylthioethersubstituenten des strukturanalogen Komplexes **60**, wird die Elektronendichte im Pyrimidinring erhöht und die Signale der Pyrimidinprotonen H-2 und H-3 werden um ca. 0.5 ppm bzw. 0.2 ppm hochfeldverschoben beobachtet. Die Protonen des Imidazol-2-ylidens H-6 und H-7

werden bei $\delta = 8.10$ ppm und 7.04 ppm mit einer Feinaufspaltung von $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz als Dubletts detektiert. Außer den Signalen des pyrimidinsubstituierten *NHC*-Liganden, werden im aromatischen Bereich des Spektrums die drei Signalgruppen eines koordinierten Pyridinliganden bei $\delta = 8.72$ ppm, 7.74 ppm und 7.28 ppm beobachtet. Im aliphatischen Bereich werden neben den zu einem Quartett und Triplet feinaufgespaltenen Signalen des Diethylaminorestes die Methylprotonen des Mesitylrestes H-12 und H-13 detektiert.

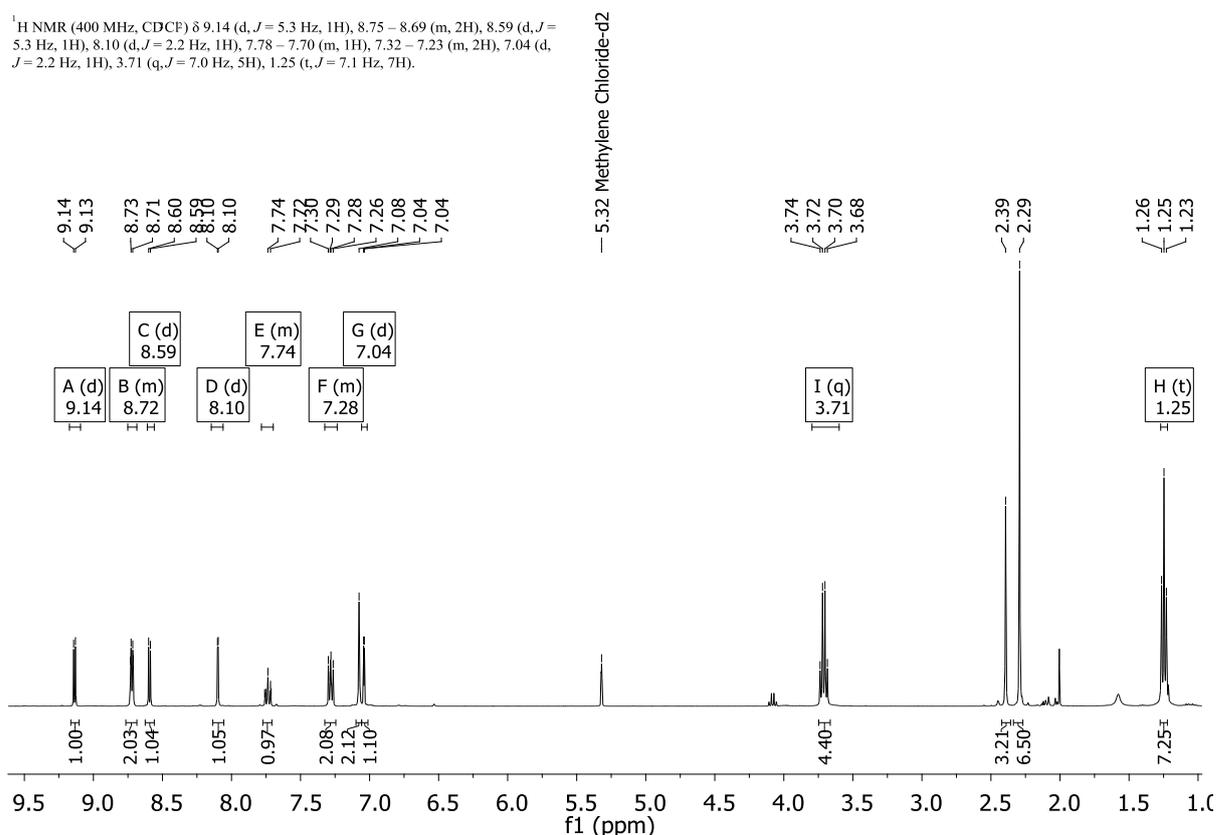


Abbildung 3.102: ¹H-NMR (Messfrequenz: 400.1 MHz, gemessen in CD₂Cl₂) von **62**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **62** wird das Signal des Carbenkohlenstoffatoms C-5 bei 161.4 ppm als Singulett detektiert. Auch diese Tieffeldverschiebung im Vergleich zur Ligandenvorstufe **34** belegt die Bildung des *NHC*-Liganden. Im Vergleich zum C-H-aktivierten Derivat **53** werden die Signale der Kohlenstoffatome im Pyrimidinring C-1 bis C-4 alle, wie erwartet, leicht hochfeldverschoben detektiert. Durch die fehlende Koordination zum Pd(II)-Atom wird keine Elektronendichte aus dem aromatischen Ring auf das Übergangsmetallzentrum übertragen.

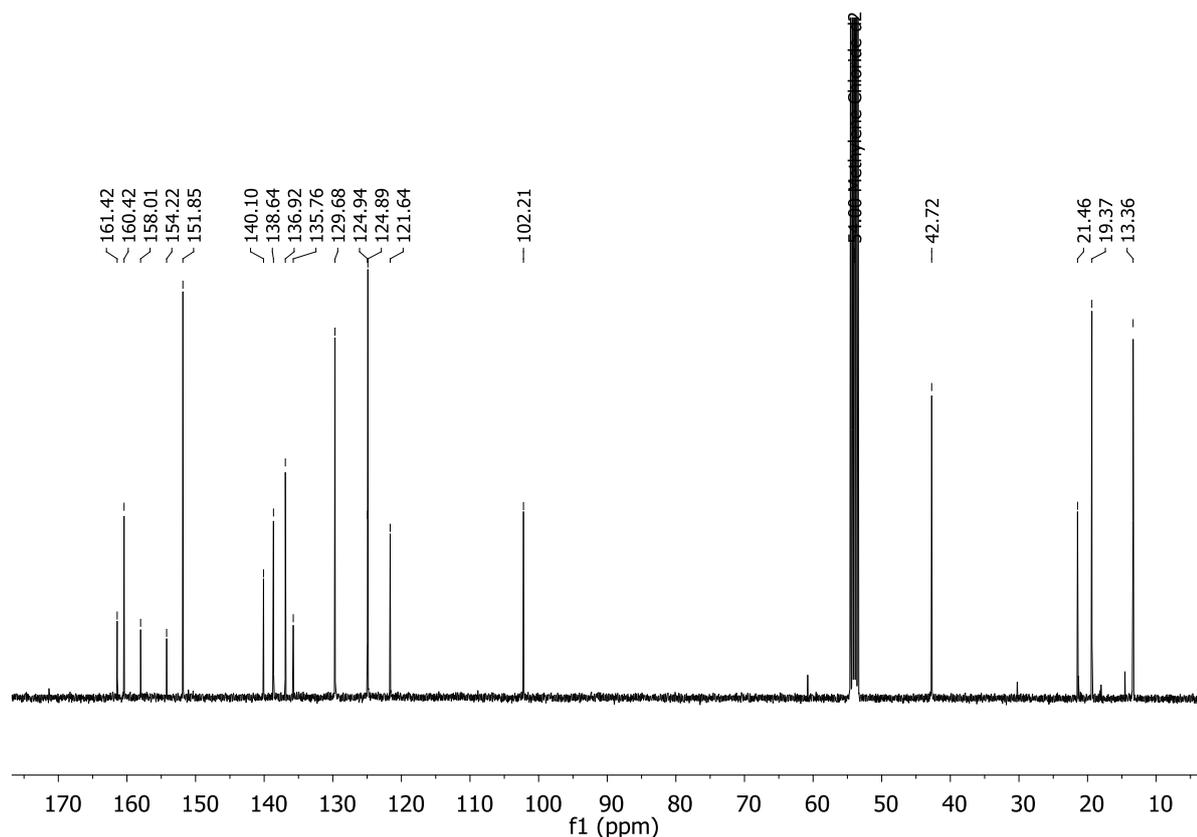


Abbildung 3.103: ^{13}C -NMR (Messfrequenz: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **62**.

Zur direkten Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **60**, **62**, **63** und **53** mit den entsprechenden Daten des literaturbekannten PEPPSI-Komplexes *trans*-(1,3-Bismesitylimidazolylden)(Pyridin)Pd(II)Cl₂^[238] (**XIII**) (siehe Abbildung 3.104) sind die δ -Werte der vergleichbaren Positionen in Tabelle 3.14 aufgeführt.

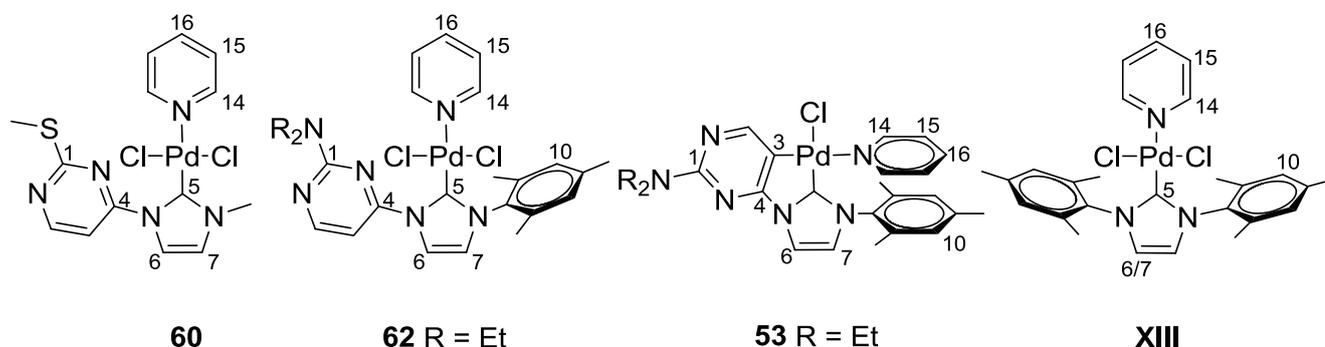


Abbildung 3.104: Strukturformeln des methylthioethersubstituierten Pd(II)-Komplexen **60**, dem diethylaminosubstituierten Strukturanaloga **62**, dem C-H-aktivierten Vergleichskomplex **53** und dem PEPPSI-Komplex **XIII**^[238] mit entsprechend nummerierten Positionen für den Vergleich der spektroskopischen Daten in Tabelle 3.14.

Tabelle 3.14: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter Atome in **60, **62**, **53** und **XIII**.**

| | 60 | 62 | 53 | XIII(a)[238] |
|--------------|---|---|---|---------------------|
| H 6/7 | 7.98 / 7.15 $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ | 8.10 / 7.04 $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ | 7.79 / 6.77 $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ | 7.06 |
| H-14 | 8.97 | 8.71 | 8.22 | 8.51 |
| H-15 | 7.42 | 7.28 | 6.97 | 7.10 |
| H-16 | 7.85 | 7.74 | 7.51 | 7.54 |
| H-10 | / | 7.08 | 6.51 | 7.06 |
| C-5 | 173.8 | 161.4 | 170.2 | 152.9 |
| C 6/7 | 124.6/121.3 | 124.9/121.6 | 122.1/115.5 | 124.0 |

Alle Werte in ppm; Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2 ;

(a) Messfrequenz ^1H -NMR: 300 MHz, ^{13}C -NMR: 75 MHz, gemessen in CDCl_3 .

Insgesamt sind die die Signale der Pyridinprotonen H-14, H-15 und H-16 der Komplexe **60**, **62** und **XIII**, bei denen sich der Pyridinligand *trans*-ständig zum Carbenkohlenstoffatom C-5 befindet, stärker zum Tieffeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums hin verschoben als bei Komplex **53**, wo eine *trans*-Koordination zum Carbanion vorliegt. Auch der stärker elektronenziehenden Pyrimidinsubstituent am Imidazol-2-yliden, im Gegensatz zum Mesitylrest von **XIII**, wirkt sich bis in den Pyridinliganden aus: Im Vergleich der Signalen der H-14, H-15 und H-16 in den pyrimidinsubstituierten Komplexen **60** und **62** mit **VIII** wird eine Entschirmung für alle Pyridinprotonen beobachtet.

Obwohl die Festkörperstruktur von **60** (siehe Abbildung 3.100) keine räumliche Nähe des Methylthioethersubstituenten zum Pyridinliganden zeigt, ist eine Wechselwirkung des Methylthioetherrestes mit dem Pyridinliganden in Lösung durch die freie Drehbarkeit um die C-4-N_{Imidazol}-Achse möglich. Dies könnte der Grund für die Tieffeldverschiebung der Protonensignale H-14, H-15 und H-16 des Pyridinliganden bei **60** im Vergleich zur strukturanalogen Verbindungen **62** mit tertiärem Aminosubstituenten an C-1 sein. Dabei erfährt H-14 die stärkste Entschirmung und wird um ca. 0.25 ppm tieffeldverschoben bei 8.97 ppm beobachtet. Auch für H-15 bzw. H-16 wird eine Verschiebung in den Tieffeldbereich um ca. 0.15 ppm bzw. 0.11 ppm im Vergleich zu **62** detektiert.

Für die Protonen des Mesitylsubstituenten H-10 wird für **XIII** eine ähnliche chemische Verschiebung wie in **62** beobachtet, während der C-H-aktivierte Komplex **53** eine höhere Elektronendichte dieser Positionen zeigt. Für das Carbenkohlenstoffatom C-5 von **53** wird hingegen durch die C-H-Aktivierung und Carbanionkoordination eine deutliche Verminderung der Elektronendichte im Vergleich zu **62** und dem doppelt mesitylsubstituierten Analogon **XIII** beobachtet. So wird das Signal von C-5 in **53** um 17 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zum entsprechenden Signal von **XIII** und um 9 ppm tieffeldverschoben zu C-5 in **62** detektiert. Für die Kohlenstoffatome C-6/C-7 im *NHC*-Rückgrat allerdings wird durch die C-H-Aktivierung bei **53** eine erhöhte Elektronendichte beobachtet, welche die Atome stärker abschirmt und ihre Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zu **62** und **XIII** zum Hochfeldbereich des Spektrums hin verschiebt. Für die Signale der zugehörigen Protonen H-6/H-7 wird durch die asymmetrische Substitution in **60**, **62** und **53** eine Aufspaltung zu 2 Dubletts detektiert. Das zum pyrimidinsubstituierten Stickstoffatom benachbarte Proton H-6 wird bei **53** im Vergleich zum entsprechenden Signal des doppelt mesitylsubstituierten **XIII** um ca. 0.7 ppm, im Komplex **62** sogar um mehr als 1 ppm tieffeld verschoben detektiert, was eine deutlich verminderte Elektronendichte dieser Position durch den Pyrimidinsubstituenten zeigt.

Durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan/Ethylacetat konnten von **62** und **63** messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Das diethylaminosubstituierte Derivat **62** (siehe Abbildung 3.105) kristallisiert in gelben Nadeln in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbca*. Das Pd(II)-Zentrum ist quadratisch planar koordiniert und der Imidazol-2-ylidenylring nahezu orthogonal zur Cl1-Pd1-Cl2 Bindungsachse ausgerichtet. In beiden Komplexen ist das Pyridinstickstoffatom N-6 *trans*-ständig zum Carbenkohlenstoffatom C-5 koordiniert. Das dimethylaminosubstituierte Analogon **63** (siehe Abbildung 3.106) kristallisiert in gelben Plättchen, ebenfalls in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pbca*.

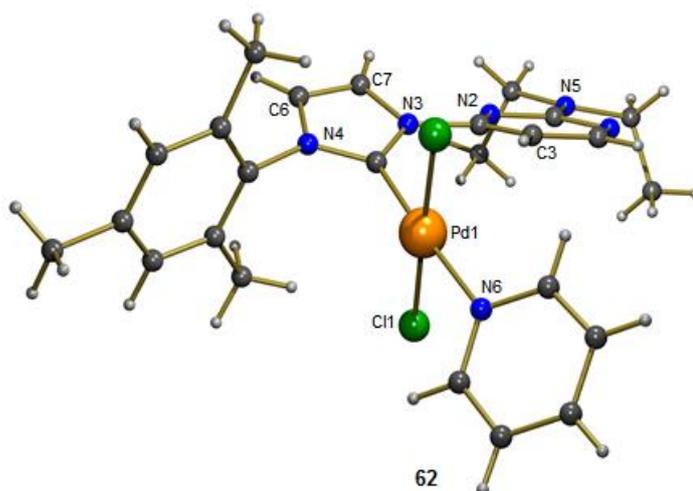


Abbildung 3.105: Festkörperstruktur von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiEIMes}})\text{Pyridin}$ (**62**).

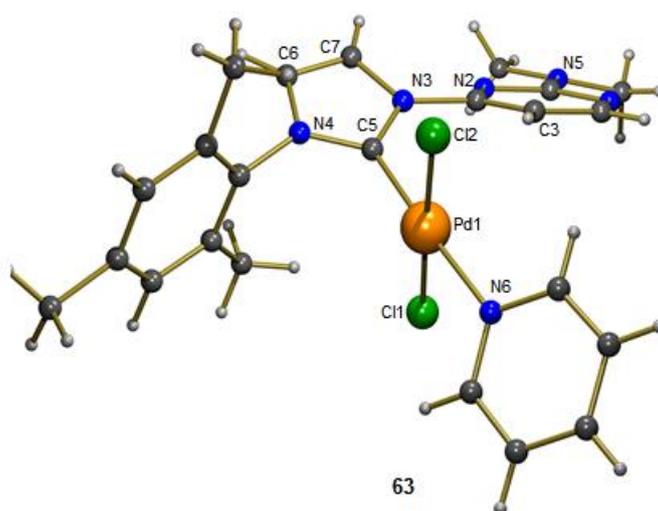


Abbildung 3.106: Festkörperstruktur von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})\text{Pyridin}$ (**63**).

Im Folgenden werden die vergleichbaren Bindungswinkel und -längen der erhaltenen Festkörperstrukturen der Komplexe $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiEIMes}})\text{Pyridin}$ (**62**), $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})\text{Pyridin}$ (**63**), $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIMe}})\text{Pyridin}$ (**60**), dem C-H-aktivierten Vergleichskomplex $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIMe}})\text{Pyridin}$ (**54**) und des literaturbekannten, doppelt mesitylsubstituierten PEPPSI-Komplexes **XIII**^[234] aufgeführt (siehe Tabelle 3.15) und diskutiert.

Alle aufgeführten Pd(II)-Komplexe werden in einer verzerrt quadratisch planaren Koordinationsgeometrie erhalten, wobei für **54** und **XIII** die Bindungswinkel um das Pd(II)-Zentrum am stärksten vom idealen Wert einer planaren Koordination (180°) abweichen.

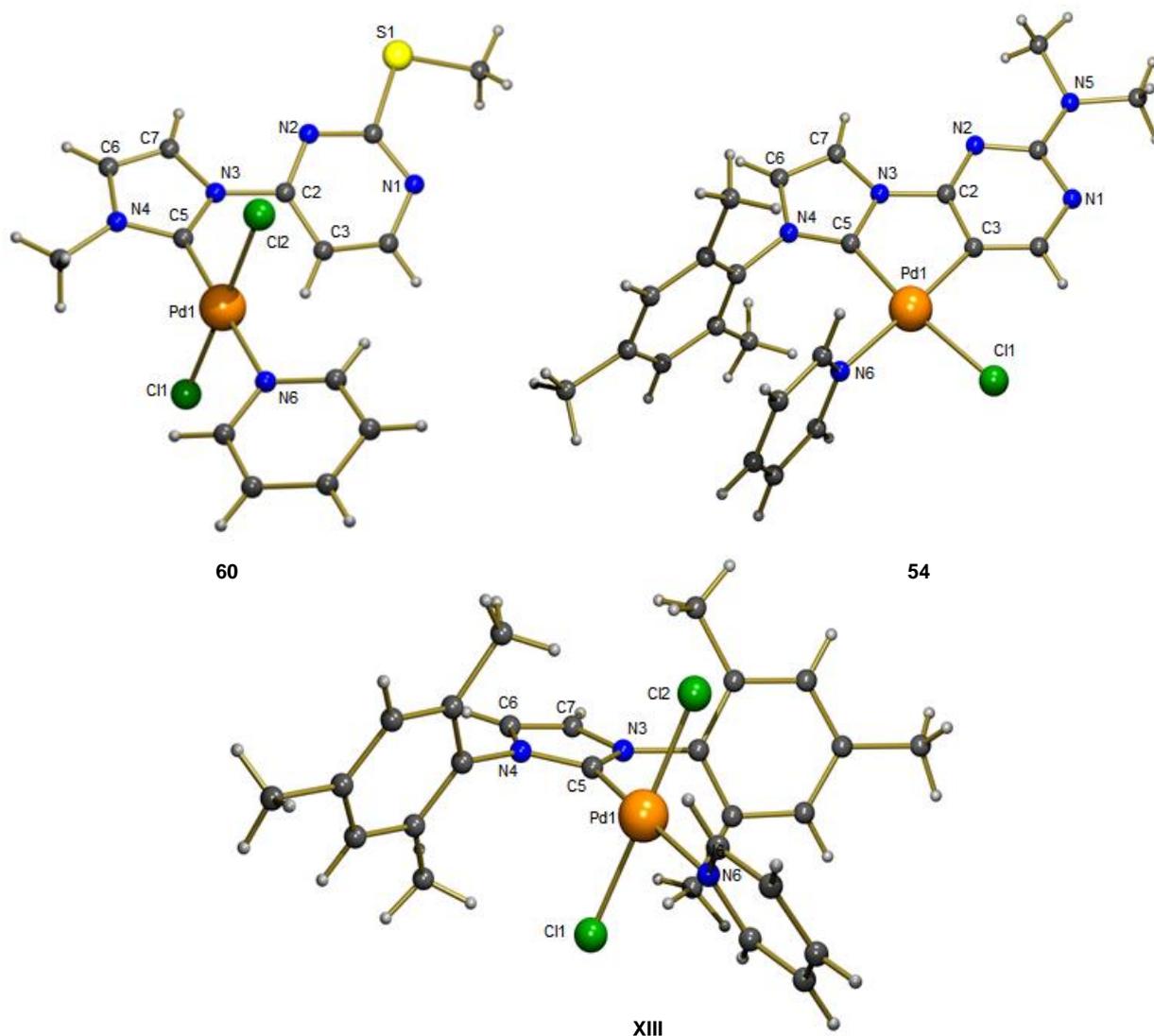


Abbildung 3.107: Nummerierte Festkörperstrukturen von 60, 54 und XIII.^[234]

Tabelle 3.15: Vergleich der Bindungslängen und –winkel der Festkörperstrukturen von 60, 62, 63, 54 und dem PEPPSI-Komplex XIII.

| | 60 | 62 | 63 | XIII ^[234] | 54 ^a |
|----------------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------|
| Pd1-N6 | 2.079 | 2.087 | 2.085 | 2.039 | 2.131 / 2.117 |
| Pd1-Cl1 | 2.302 | 2.296 | 2.289 | 2.300 | 2.333 / 2.335 |
| Pd1-Cl2 | 2.312 | 2.311 | 2.314 | 2.300 | / |
| Pd1-C5 | 1.961 | 1.968 | 1.970 | 1.969 | 1.981 / 1.993 |
| C5-N3 | 1.366 | 1.367 | 1.365 | 1.353 | 1.382 / 1.352 |
| C5-N4 | 1.337 | 1.345 | 1.350 | 1.354 | 1.332 / 1.342 |
| C6-N4 | 1.387 | 1.391 | 1.392 | 1.388 | 1.389 / 1.409 |

| | | | | | |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------------------|
| C7-N3 | 1.401 | 1.389 | 1.384 | 1.391 | 1.382 / 1.374 |
| C6-C7 | 1.337 | 1.333 | 1.343 | 1.330 | 1.355 / 1.343 |
| C5-Pd1-Cl1 | 90.70 | 90.91 | 90.32 | 89.04 | 173.11 / 172.18 |
| C5-Pd1-Cl2^a | 87.94 | 90.03 | 90.66 | 91.87 | 80.7 / 79.1 ^a |
| N6-Pd1-Cl1 | 91.34 | 88.97 | 89.24 | 89.70 | 88.60 / 88.23 |
| N6-Pd1-Cl2^a | 90.01 | 90.03 | 89.70 | 89.95 | 176.42 / 177.3 ^a |
| Cl1-Pd1-Cl2^a | 178.61 | 178.70 | 178.35 | 177.67 | 92.44 / 93.3 ^a |
| C5-Pd1-N6 | 177.63 | 176.28 | 176.71 | 174.58 | 98.29 / 99.5 |

Angaben von Bindungslängen in Ångström (Å) und Bindungswinkeln in Grad (°). Die Werte des zweiten Moleküls in der Einheit werden kursiv angegeben. a) Für **53** werden anstelle von Cl2 die Daten des koordinierten Carbanions C3 in den Bindungswinkeln angegeben.

Die unterschiedlichen Bindungslängen der Pd-Pyridin-Bindung N6-Pd1 deuten auf eine höhere π -Akzeptorstärke im *trans*-ständigen NHC von **XIII** im Vergleich zu **60**, **62** und **63** hin.^[235] Andersherum indiziert die Länge der NHC-Pd-Bindung Pd1-C5 vergleichbar starke σ -Bindungen in diesen Komplexen.^[234] Die abweichende Bindungslänge N6-Pd1 bei **54** könnte eine geringere π -Akzeptorstärke des *trans*-ständige Carbanions im Vergleich zu NHC-Liganden bedeuten. In dieser Verbindung wird durch den zweizähligen Liganden aber auch die größte Verzerrung der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie beobachtet, welche sich ebenfalls auf die Bindungslängen um das Palladiumatom auswirkt. Auch im Imidazol-2-ylidenring werden die größten Abweichungen der Bindungslängen in Komplex **54** erfasst.

Die asymmetrische Substitution am NHC-Liganden von **60**, **62** und **63** führt, im Vergleich zu **XIII**, zu einer leichten Verzerrung im Fünfring. So wird eine größere Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindungslänge C5-N3 auf der pyrimidinsubstituierten Seite als auf der mesitylsubstituierten (C5-N4) beobachtet. Die asymmetrische Substitution führt auch zu einer verkürzten und einer verlängerten Palladium-Chlorid-Bindung in diesen Komplexen.

Unter den in Abbildung 3.108 angegebenen Reaktionsbedingungen werden aus den ionischen Ligandenvorstufen **32** – **33** nach 3 h im Lösungsmittel Tetrahydrofuran eine weitere Art von Pd(II)-Komplexe erhalten. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum wurde für diese Verbindungen die Strukturformel **64** – **66** in Abbildung 3.108 postuliert.

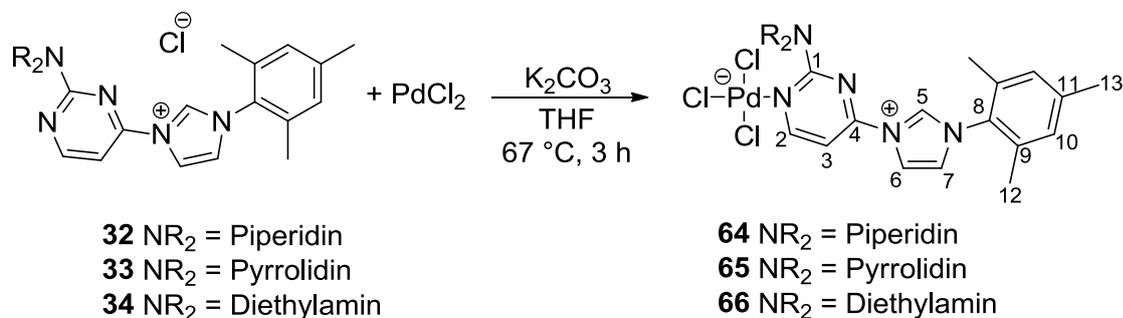


Abbildung 3.108: Reaktionsführung für die Synthese der Pd(II)-Komplexe **64** – **66** aus den entsprechenden Ligandenvorstufen.

Im Folgenden werden die die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des pyrrolidinsubstituierten Derivats **65** dargestellt und mit den chemischen Verschiebungen von PdCl₂(P_{Py}IMes) (**48**, siehe Tabelle 3.9) verglichen. Anschließend sind die Verschiebungen der strukturanalogen Komplexe **64** und **66** tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 3.16).

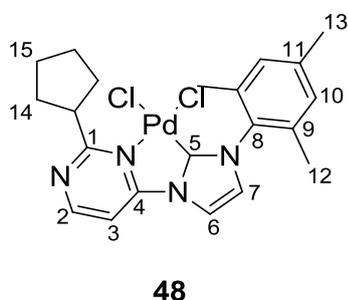


Abbildung 3.109: Pyrrolidinylsubstituierter Vergleichskomplex **48**.

Da im ^1H -NMR-Spektrum von **65** das Signal von H-5 bei $\delta = 11.94$ ppm und die Feinaufspaltung der Imidazoliumprotonen H-6 bei 8.78 ppm, H-7 bei 7.36 ppm und H-5 zu Triplets detektiert wird, kann es sich nicht um eine NHC-koordinierte Spezies handeln. Die Feinaufspaltung zu Triplets mit einer kleinen Kopplungskonstante < 2 Hz wurde ebenfalls im ^1H -NMR-Spektrum des ionischen Edukts **33** vor dem H/D-Austausch dieser Verbindung beobachtet, die Signale der Imidazoliumprotonen werden für **65** jedoch alle tieffeldverschoben im Vergleich zu **33** detektiert.

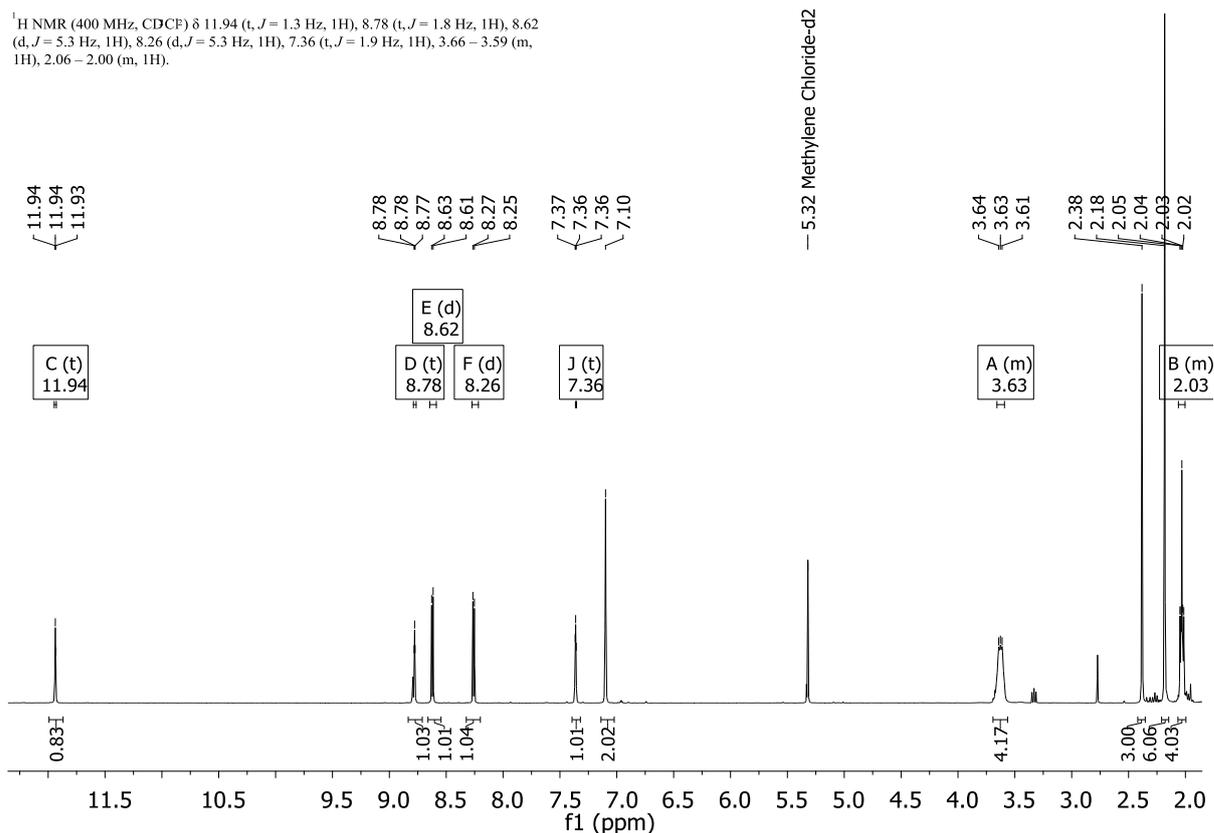


Abbildung 3.110: ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in CD₂Cl₂, 400.1 MHz) von **65**.

Da die NMR-Spektren von **64** – **66** in aprotischem, deuterierten Dichlormethan aufgenommen wurden, findet kein H/D-Austausch von H-5 im Imidazoliumkation statt, wie er in den ionischen Imidazoliumverbindungen **30** – **40** in MeOD und D₂O beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.3.1).^[190,191] Die Dubletts der Pyrimidinringprotonen H-2 und H-3 werden im Vergleich zu **48** hochfeldverschoben bei $\delta = 8.62$ ppm und 8.26 ppm detektiert. Dies könnte auf die negative Teilladung des Zentralatoms in Komplex **65** zurückgeführt werden, aufgrund dessen eine schwächere Ligandenbindung des Pyrimidinrings ausgebildet und weniger Elektronendichte vom aromatischen Ring auf das Pd(II)-Zentrum übertragen wird. Die Signale der Imidazoliumprotonen H-6 und H-7 werden durch die positive Teilladung und dadurch bedingte verminderte Elektronendichte im Fünfring im Vergleich zu **48** um ca. 0.4 ppm und 0.7 ppm tieffeldverschoben detektiert. Außerdem wird neben der unterschiedlichen Feinaufspaltung zu Triplets statt zu Dubletts eine um 0.3 Hz schwächere Kopplung beobachtet. Die Aufspaltung der Signale im Pyrrolidinrest zu jeweils doppelten Signalsätzen H-14a und H14b, bzw. H15a bzw. H-15b wird für **65**, im Gegensatz zu **48** nicht detektiert. Dafür werden die Multipletts von H-14 mit einer chemischen

Verschiebung um 3.53 ppm und H-15 bei 2.03 ppm bei nahezu den gleichen δ -Werten wie H-14a und H-15a im Komplex **48** beobachtet.

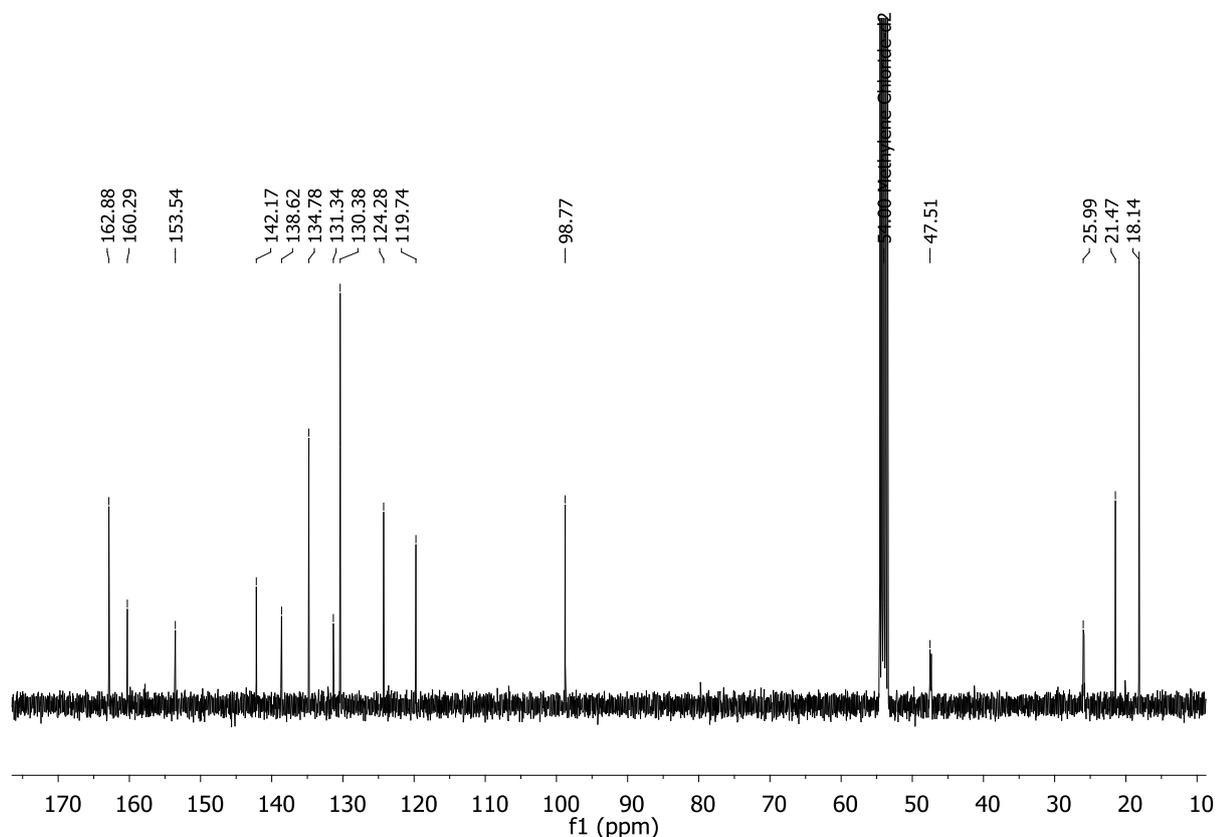
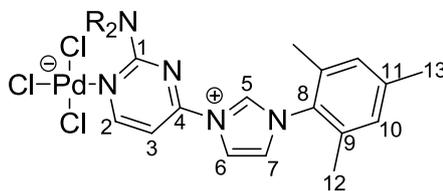


Abbildung 3.111: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 100.6 MHz) von **65**.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal von C-5 bei 138.6 ppm mit der Intensität eines tertiären Kohlenstoffatoms zu beobachten. Dies schließt ebenfalls eindeutig die Bildung des Carbenkohlenstoffatoms und die Koordination dieser Position an das Pd(II)-Zentrum aus.



- 64** NR_2 = Piperidin
65 NR_2 = Pyrrolidin
66 NR_2 = Diethylamin

Abbildung 3.112: Nummerierte Strukturformel der Komplexe **64** – **66** des Typs $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$.

Tabelle 3.16: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **64** – **66**.

| | 64 PdCl₃(P_{Pip}IMes) | 65 PdCl₃(P_{Py}IMes) | 66 PdCl₃(P_{DiE}IMes) |
|------------|---|--|---|
| H-2 | 8.64, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ | 8.62, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 8.60, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$ |
| H-3 | 8.00, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 8.26, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ | 8.18, <i>d</i> $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz}$ |
| H-5 | 11.49, <i>t</i> $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ | 11.94, <i>t</i> $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ | 11.98, <i>s</i> * |
| H-6 | 8.79, <i>t</i> $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 8.78, <i>t</i> $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 8.70, <i>s</i> * |
| H-7 | 7.53, <i>t</i> $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ | 7.36, <i>t</i> $^3J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ | 7.41, <i>s</i> * |
| C-1 | 163.3 | 162.9 | 162.9 |
| C-2 | 161.5 | 160.3 | 161.1 |
| C-3 | 99.2 | 98.8 | 98.6 |
| C-5 | 136.8 | 138.6 | 136.6 |
| C-6 | 125.2 | 124.3 | 124.3 |
| C-7 | 120.7 | 119.7 | 119.5 |

Alle Werte in ppm; Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2 .

Die Resonanzen der Imidazoliumprotonen von **66**, in Tabelle 3.20 mit *s** gekennzeichnet, werden zwar als breite Singulets erfasst, entsprechen aber eigentlich nicht feinaufgespaltenen Triplets (siehe Abbildung 3.113).

Wegen der schlechten Löslichkeit von K_2CO_3 in Tetrahydrofuran, verglichen zum polareren und leicht basischen Pyridin, kann von einer geringen Basenkonzentration in der Reaktionsmischung ausgegangen werden, die nicht zur Abspaltung von H-5 und der Bildung einer *NHC*-koordinierten Spezies ausreicht. Die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln spricht für eine insgesamt neutrale Spezies. In den negativen ESI-MS-Spektren der Verbindungen **64** - **66** wurden jeweils die den Summenformeln der postulierten Struktur minus einer Protonenmasse zugehörigen Massenpeaks als häufigste Spezies detektiert, welche unter HCl-Abspaltung fragmentiert. (siehe Kapitel 3.6.6) Das beobachtete Isotopenmuster deckt sich ebenfalls mit der simulierten Isotopenverteilung der Summenformeln und belegt das Vorkommen eines Palladiumatoms und dreier Chloratome im Komplex.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 11.98 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.60 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.09 (s, 2H), 3.77–3.51 (m, 4H), 2.38 (s, 3H), 2.18 (s, 6H), 1.23 (t, $J = 6.7$ Hz, 7H).

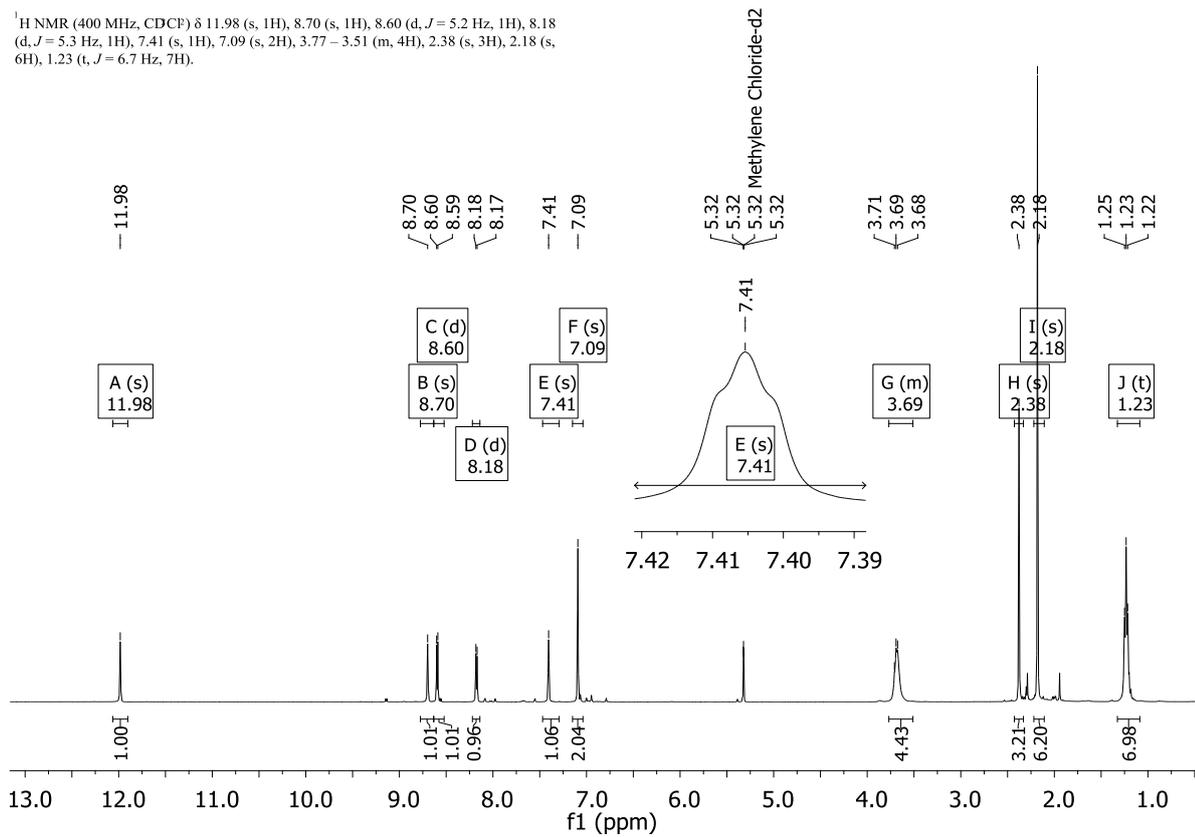
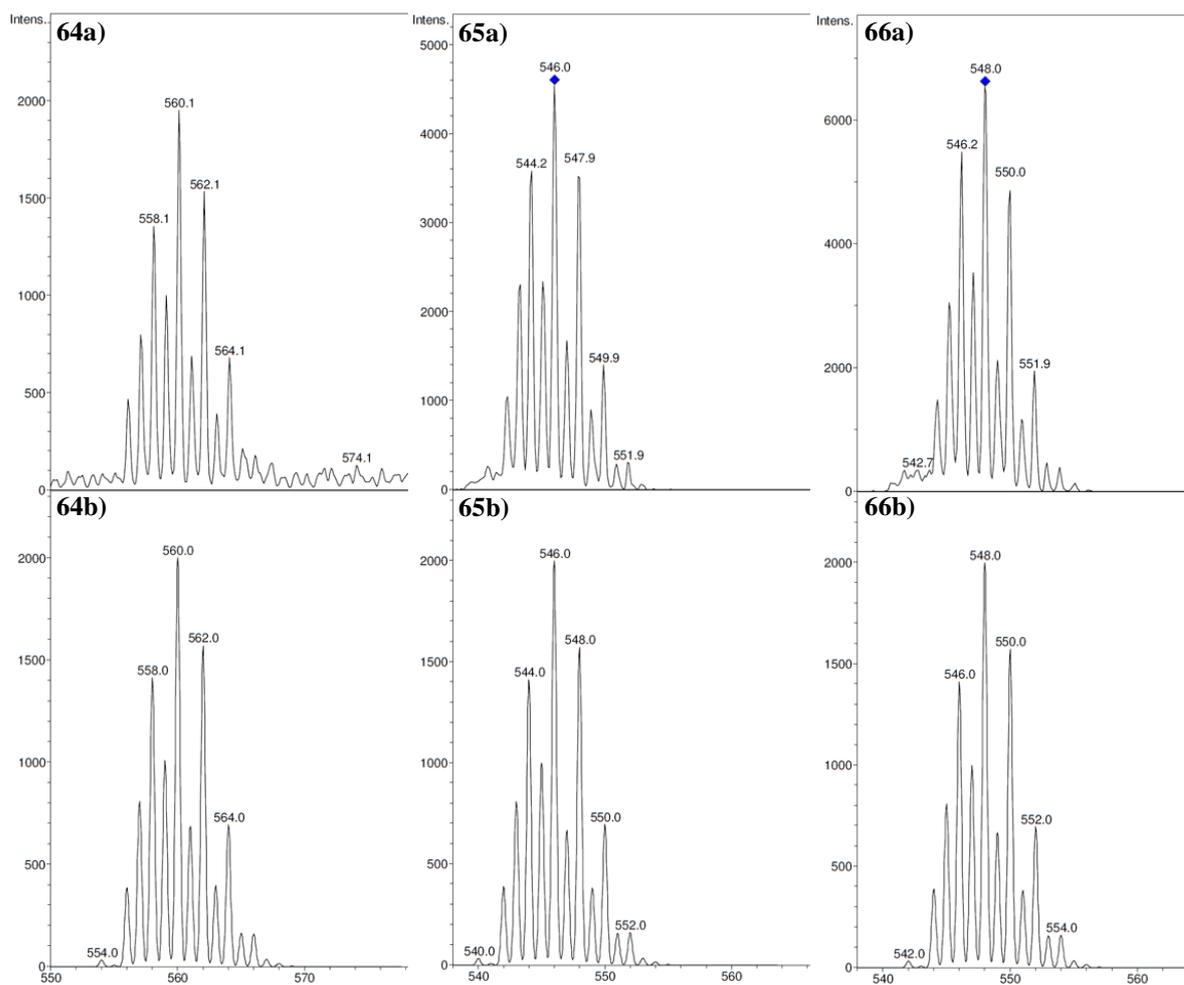


Abbildung 3.113: ^1H -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 400.1 MHz) von 66



**Abbildung 3.114: a): Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von 64 - 66
b): simulierte Isotopenverteilung $m/z = [M-H]^-$ des jeweiligen Komplex.**

Tabelle 3.17: Masse-zu-Ladungsverhältnis des Molekülpeaks $[M-H]^-$ in den ESI-MS-Spektren von 64 – 66 und die Summenformeln der in b) simulierten Isotopenverteilungen.

| Verbindung | a): $m/z = [M-H]^-$ | b): Simulierte Isotopenverteilung |
|------------|---------------------|-----------------------------------|
| 64 | 558.02 | $C_{21}H_{25}Cl_3N_5Pd$ |
| 65 | 544.01 | $C_{20}H_{23}Cl_3N_5Pd$ |
| 66 | 546.02 | $C_{20}H_{25}Cl_3N_5Pd$ |

3.6.6 CID-Experimente

Mit der gezielten Fragmentierung von ausgewählten Molekülonen aus den ESI-MS-Messungen, in diesem Zusammenhang auch Precursor genannt, durch kollisionsinduzierte Dissoziation (*engl. collision-induced dissociation, CID*) können unter anderem weitere Erkenntnisse zu relativen Stabilitäten innerhalb einer Substanzklasse und den Aktivierungsenergien bestimmter Fragmentierungskanäle gewonnen werden. Dabei wird durch Beschleunigung im elektrischen Feld und anschließender Kollision mit neutralen Atomen des Puffergases, in diesem Fall Helium, Energie auf die Molekülonen übertragen. Ein Teil dieser Energie wird als kinetische Energie aufgenommen, während der Rest im Molekül zu einer Erhöhung der inneren Energie und ab einer gewissen Energieschwelle zu weiteren Fragmentierungen führt. Dabei haben unterschiedliche Fragmentierungskanäle verschiedene Aktivierungsenergieschwellen.^[239,240] Die Darstellung der erhaltenen experimentellen Werte erfolgt in diesem Kapitel in Zersetzungsdiagrammen der relativen Häufigkeit des isolierten Precursor als Funktion der relativen, gerätespezifischen Kollisionsenergie, welcher eine willkürliche Einheit a.u. (*engl. arbitrary unit*) zugewiesen wird. Die dadurch erhaltenen $E_{X\%}$ -Werte, also die relativen Energiewerte bei denen X % des Precursors zersetzt wurde, können untereinander verglichen werden.

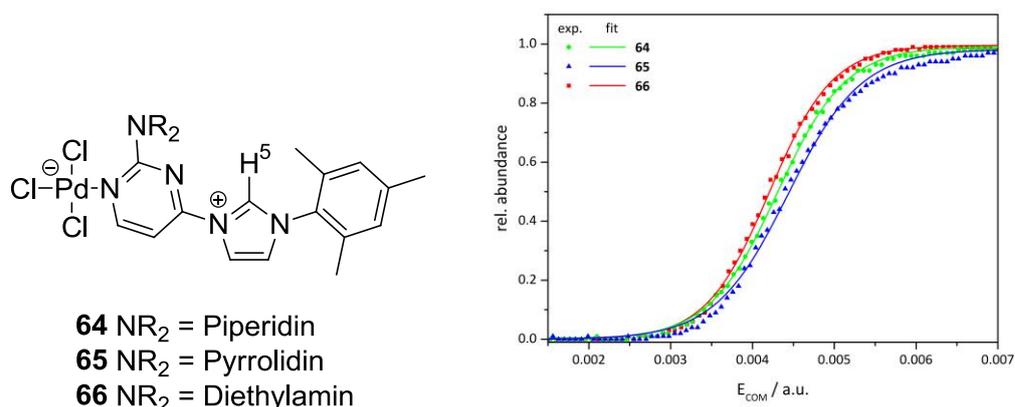


Abbildung 3.115: CID-Fragmentierungs-Spektrum der einfach negativ geladenen Komplexfragmente von $\text{Pd(II)Cl}_3(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$ **64** – **66**.

Für die Komplexe des Typs $\text{Pd(II)Cl}_3(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$ **64** – **66** (siehe Abbildung 3.115) wurden CID-Experimente mit dem durch Protonenabspaltung gebildeten einfach negativ geladenen Komplexfragment ($[\text{M}-\text{H}]^-$) durchgeführt.^[236] Zur weiteren Aufklärung der

Struktur des negativen Precursors wurde gezielt ein deuteriertes Derivat **65-D** mit der in C-5-Position vollständig deuterierten Ligandenvorstufe **33-D** in deuteriertem Lösungsmittel synthetisiert. Im ESI-MS Spektrum von **65-D** wurde allerdings keine einfache Massenverschiebung der Fragmente detektiert. Dies deutet auf eine vollständige Protonenabspaltung in der Position von D-5 hin. Die Precursor von **64** - **66** fragmentierten im CID-Experiment ausschließlich unter HCl-Abspaltung (siehe Abbildung 3.115). Die Abspaltung von HCl wurde für alle Precursoren ab einem relativen Energiewert von $E_{5\%} \sim 3$ a.u. beobachtet, stieg allmählich bei höheren Kollisionsenergiewerten an und erreichte ein Plateau mit der vollständigen Zersetzung des Precursors. Es konnte nur ein geringfügiger Einfluss des Aminosubstituenten auf die Steigung der Fragmentierungskurven beobachtet werden. So wurde für den pyrrolidinsubstituierten Precursor von **65** der stärkste Anstieg der HCl-Eliminierung innerhalb dieser Komplexgruppe aufgezeichnet, gefolgt vom diethylaminosubstituierten Precursor von **66**, welcher wiederum bei geringfügig niedrigeren Energiewerten fragmentierte als der piperidinhaltige Precursor von **64**.

Für Lösungen der C-H-aktivierten Komplexe des Typs $\text{Pd(II)Cl(P}_{\text{NR}_2\text{IMes}}\text{)(Pyridin)}$ **51** – **53** in Acetonitril (ACN) wurde über Nacht ein vollständiger Austausch des labilen Pyridinliganden gegen das Lösungsmittel beobachtet. Zum Vergleich des Einflusses dieser Liganden auf die Komplexstabilität und das Fragmentierungsverhalten wurden CID-Experimente mit der pyridin- und acetonitrilkoordinierten Spezies durchgeführt.

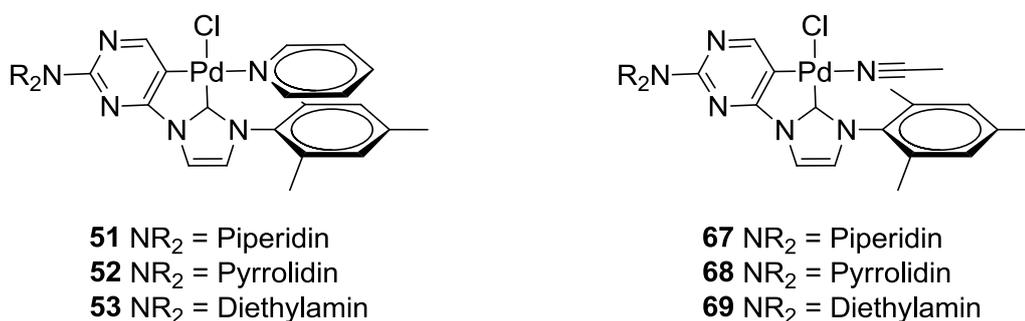


Abbildung 3.116: Strukturformeln der $\text{PdCl(P}_{\text{NR}_2\text{IMes}}\text{)(Pyridin)}$ -Komplexe **51** – **53** und $\text{PdCl(P}_{\text{NR}_2\text{IMes}}\text{)(ACN)}$ -Komplexe **67** - **69**.

Dazu wurde jeweils das einfach protonierte, positiv geladene Komplexfragment ($[\text{M}+\text{H}]^+$) isoliert und vermessen (siehe Abbildung 3.117).^[236] Die Zersetzungskurven

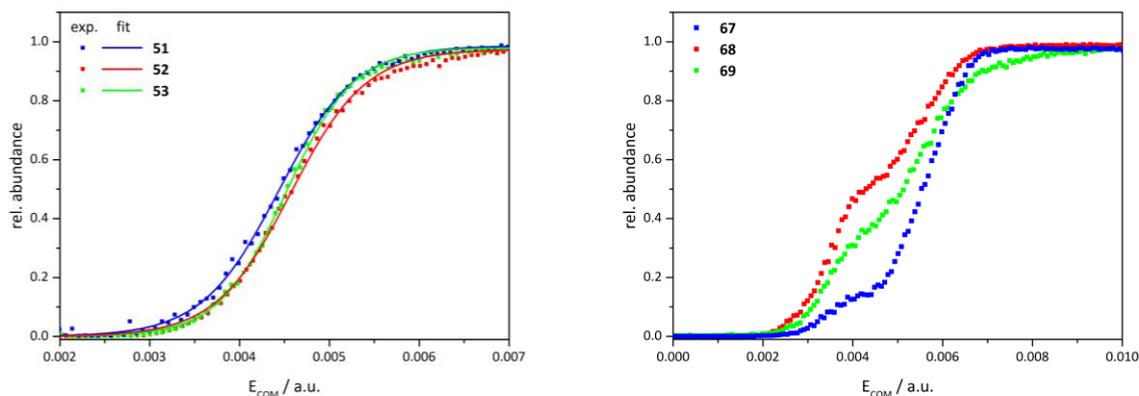


Abbildung 3.117: CID-Fragmentierungs-Spektren der einfach protonierten Komplexionen der pyridinhaltigen Derivate **51 – **53** (links) und der acetonitrilkoordinierten Analoga **67** – **69** (rechts).**

der Precursor der pyridinkoordinierten Komplexe **51** - **53** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (siehe Abbildung 3.117, links). Die Fragmentierung wurde ab einer Aktivierungsenergieschwelle knapp über $E_{5\%} > 3$ a.u. beobachtet, die nahezu vollständige Zersetzung der Precursor wurde bei Werten von $E_{95\%} \sim 6$ a.u. detektiert. Für die Precursor der acetonitrilhaltigen Komplexe **67** – **69** wurde ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten in Abhängigkeit des Aminosubstituenten im Liganden aufgezeichnet (siehe Abbildung 3.117, links). Die Zersetzung wurde für alle Spezies bereits bei Energiewerten $E_{5\%} < 3$ a.u. detektiert. Nach einem ungleich starken Anstieg der Fragmentierungshäufigkeit wurde die Zersetzung des pyrrolidinsubstituierten Precursors von **68** bereits bei geringeren Kollisionsenergiewerten in größerem Ausmaß detektiert. Der piperidiny substituierte Precursor von **67** wies die geringste Zersetzung innerhalb der Komplexgruppe bei gleicher Kollisionsenergie auf. Die Fragmentierungskurven aller Komplexionen erreichten ein Plateau bei einem Wert der relativen Kollisionsenergie von $E \sim 4.3$ a.u. Bei höheren Energiewerten wurde ein erneuter Anstieg der Fragmentierung beobachtet, wobei die Zersetzung des Precursors von **67** die stärkste Zunahme erfuhr und der Verlauf der Fragmentierungskurven von **68** und **69** parallel zueinander detektiert wurde. Eine nahezu vollständige Zersetzung des Precursors wurde für **67** und **68** bei einem $E_{95\%}$ -Wert von ca. 7 a. u. beobachtet, während für **69** ein Wert $E_{95\%} \sim 8$ a.u. detektiert wurde.

Eine detailliertere Betrachtung des Fragmentierungsverhaltens der C-H-aktivierten Komplexe wurde durch die Aufspaltung der Fragmentierung in einzelne Fragmentierungskanäle möglich (siehe Abbildung 3.118). Während für die Ionen der pyridinkoordinierten Komplexe **51** - **53** bei niedrigen Kollisionsenergiewerten die

Abspaltung des Pyridinliganden beobachtet wurde und erst bei Werten $E < 6$ a.u. weitere Fragmentierungskanäle mit HCl-Eliminierung detektiert wurden, konnte für die acetonitrilkoordinierten Precursor **67** und **68** ausschließlich Fragmentierungskanäle mit HCl-Eliminierung aufgezeichnet werden. Lediglich für den dimethylaminosubstituierten Precursor von **69** wurde ebenfalls eine Abspaltung des Acetonitrilliganden ohne gleichzeitige HCl-Eliminierung beobachtet werden.

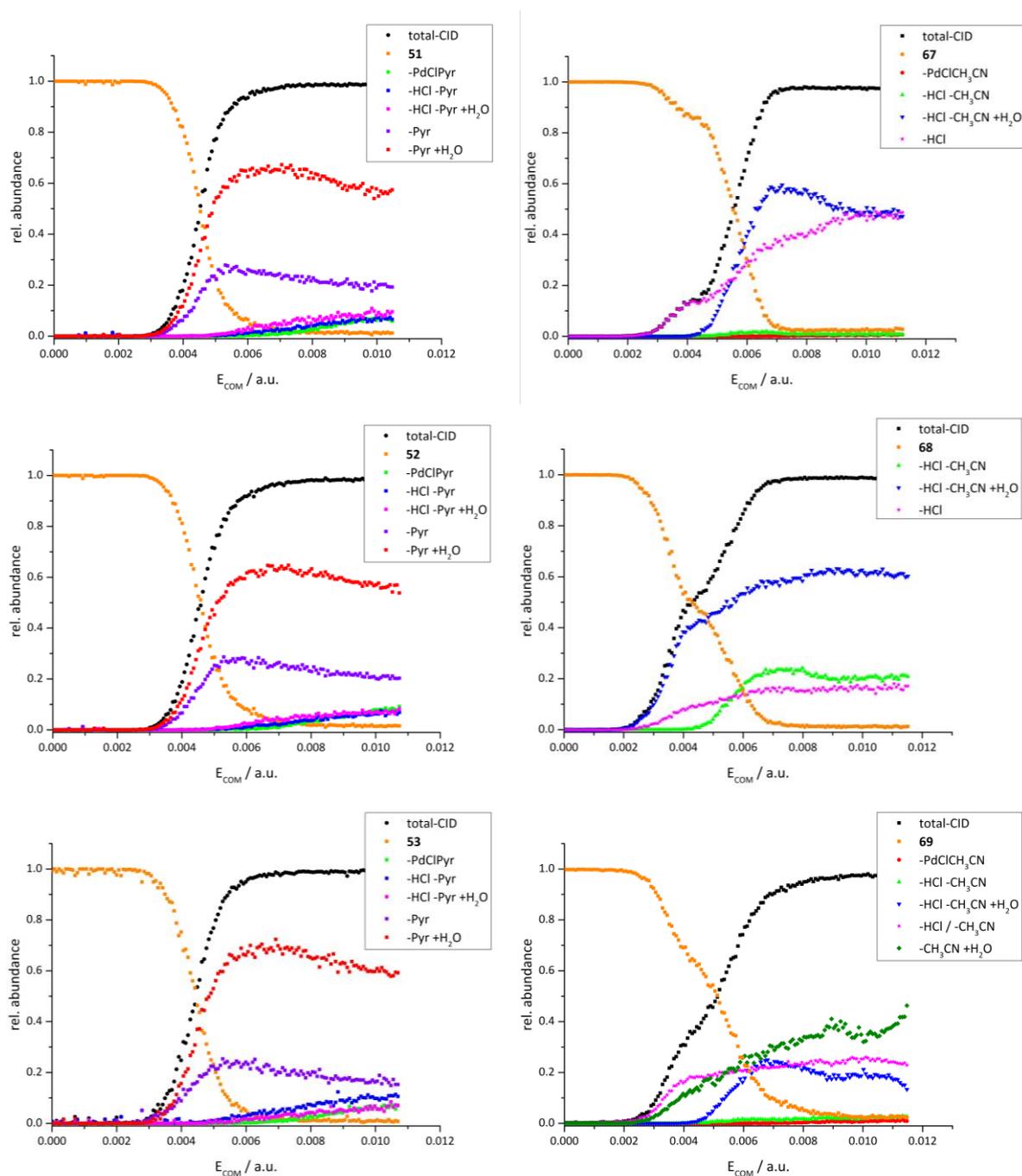


Abbildung 3.118: CID-Fragmentierungs-Spektren der einfach protonierten Precursor der pyridinhaltenen Derivate **51 – 53** (links) und der acetonitrilkoordinierten Analoga **67 – 69** (rechts), aufgespalten in verschiedenen Fragmentierungskanäle.

Für die Abspaltung des labilen Pyridinliganden wurde für die Precursor von **51** – **53** sehr ähnliche Aktivierungsenergien unabhängig vom Aminosubstituenten im Ligandenrückgrat der Komplexe beobachtet, weshalb die aufsummierten Fragmentierungskurven keinen Substituenteneinfluss aufweisen. Für die Precursor der Komplexe **67** – **69** wird die Aktivierungsenergieschwelle anderer Fragmentierungskanäle überschritten, bevor eine Abspaltung des Acetonitrilliganden erfolgt. Der Aminosubstituenten im Ligandenrückgrat hat in diesem Fall einen deutlichen Einfluss auf die Aktivierungsenergie der Eliminierung von HCl aus dem Komplexion. Außerdem ist die Bildung einer zweiten, acetonitrilkoordinierten Spezies in der Gasphase möglich. Unter dieser Annahme würde der Kurvenverlauf bei geringeren E-Werten von der einen, und der spätere Kurvenverlauf vom Fragmentierungsverhalten der zweiten Spezies bestimmt werden.^[236]

3.7 C-H-aktivierte Ruthenium(II)-Komplexe

Durch eine *in situ* Transmetallierung mit Ag₂O wurden mit einer Ruthenium(II)-Vorstufe und den ionischen mesitylsubstituierten Ligandenvorstufen **32** – **35** erfolgreich die C-H-aktivierte Rutheniumkomplexe **70** – **73** erhalten (siehe Abbildung 3.119). Dazu wurde ein Äquivalent Dichloro(*p*-cymen)ruthenium(II)dimer mit einem Äquivalent Silber(I)oxid und zwei Äquivalenten des entsprechenden Imidazoliumchlorid in Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss gerührt. Nach 72 h konnte durch Fällung der ionischen Nebenprodukte mit Pentan der gewünschte Ru(II)Cl(*p*-Cymen)(P_{NR₂}IMes)-Komplex in moderaten Ausbeuten aus der Pentanphase erhalten werden.

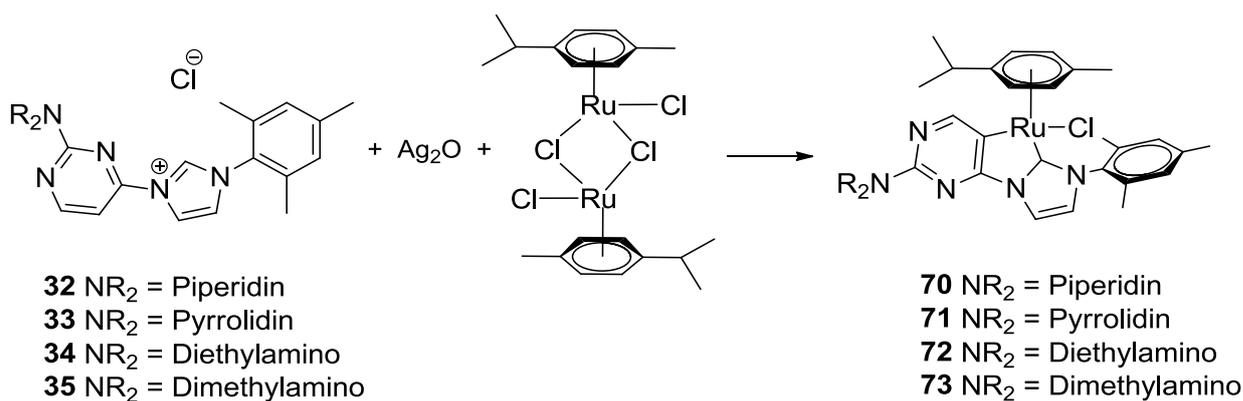
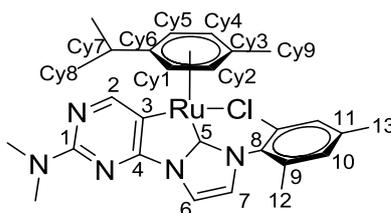


Abbildung 3.119: Synthese von Ru(II)Cl(*p*-Cymen)(P_{NR₂-I_{Mes}})-Komplexen 70 – 73.

Durch die direkte Umsetzung von Dichloro(*p*-cymen)ruthenium(II)dimer mit den ionischen Ligandenvorstufen **32** – **35** konnten weder unter basischen Bedingungen, noch ohne Basenzusatz isolierbare Komplexe erhalten werden. Alle Variationen der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Dauer oder Lösungsmittel, führten entweder zu keiner Umsetzung oder zu Zersetzungsreaktionen.

Im Folgenden werden beispielhaft die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des dimethylaminosubstituierten Komplexes **73** dargestellt. Die chemischen Verschiebungen aller synthetisierten Ru(II)-Komplexe sind im Laufe des Kapitels tabellarisch aufgeführt (für die chemischen Verschiebungen des *p*-Cymenliganden siehe Tabelle 3.18 und Tabelle 3.19, für die δ -Werte des *NHC*-Liganden siehe Tabelle 3.20).



73

Abbildung 3.120: Nummerierte Strukturformel vom dimethylaminosubstituierten Ru(II)-Komplex 73.

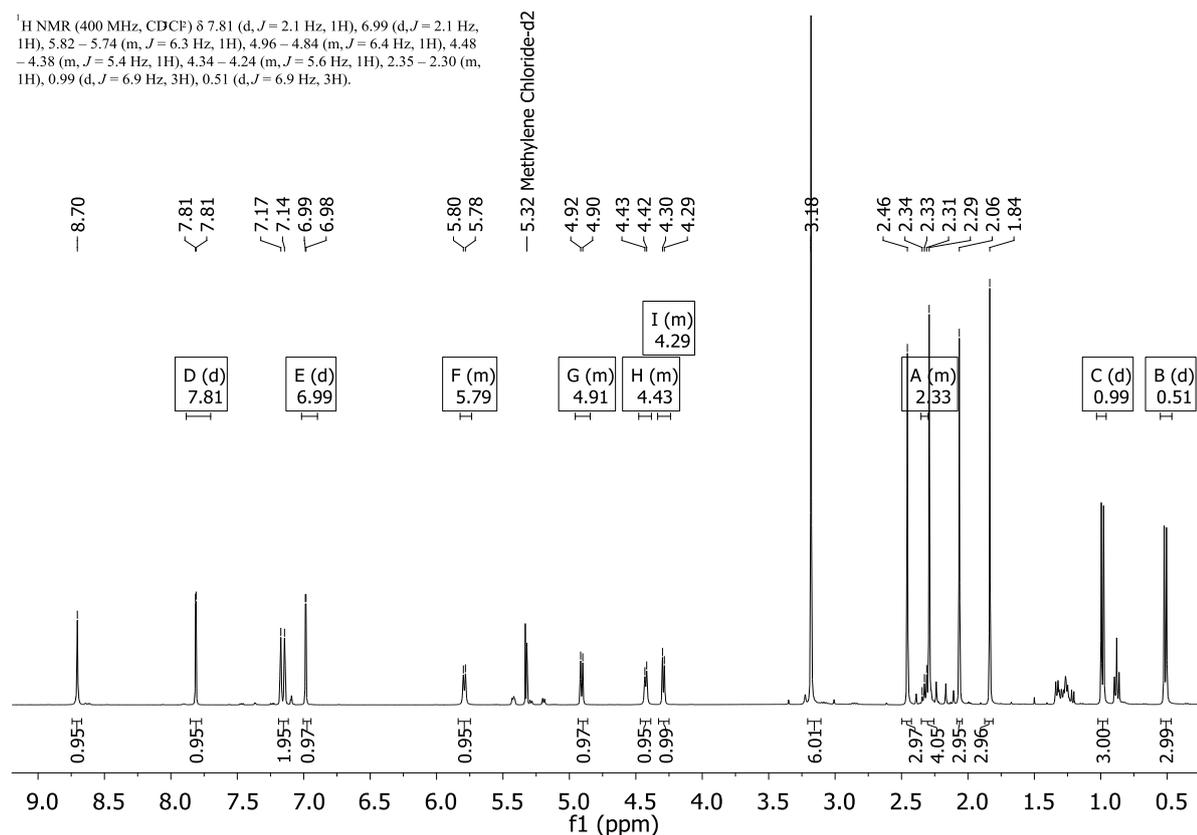


Abbildung 3.121: ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in CD₂Cl₂, 400.1 MHz) von 73.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Chiralität des Ru(II)-Zentrums in den neuen C-H-aktivierten *NHC*-Komplexen durch die Aufspaltung der Signale der *p*-Cymenprotonen in vier chemisch nicht äquivalente, aromatische Ringprotonen mit Multipletts im Bereich $\delta = 5.79 - 4.29$ ppm zu erkennen. Außerdem wird eine Aufspaltung der aliphatischen Signale in zwei diastereotope Methylgruppen Cy8a und Cy8b mit Dubletts bei 0.99 ppm und 0.51 ppm detektiert. Durch die gehinderte Rotation des Mesitylringes im bidenten Carbanion-*NHC*-Liganden wird eine Aufspaltung der Resonanzen der aromatischen Mesitylprotonen in zwei Signalsätze H-10a und H-10b bei $\delta = 7.17$ ppm und $\delta = 7.14$ ppm und im aliphatischen Bereich des Spektrums zwei Singulets für die Protonen der Methylgruppen H-12a bei $\delta = 2.29$ ppm und H-12b bei $\delta = 2.06$ ppm detektiert.

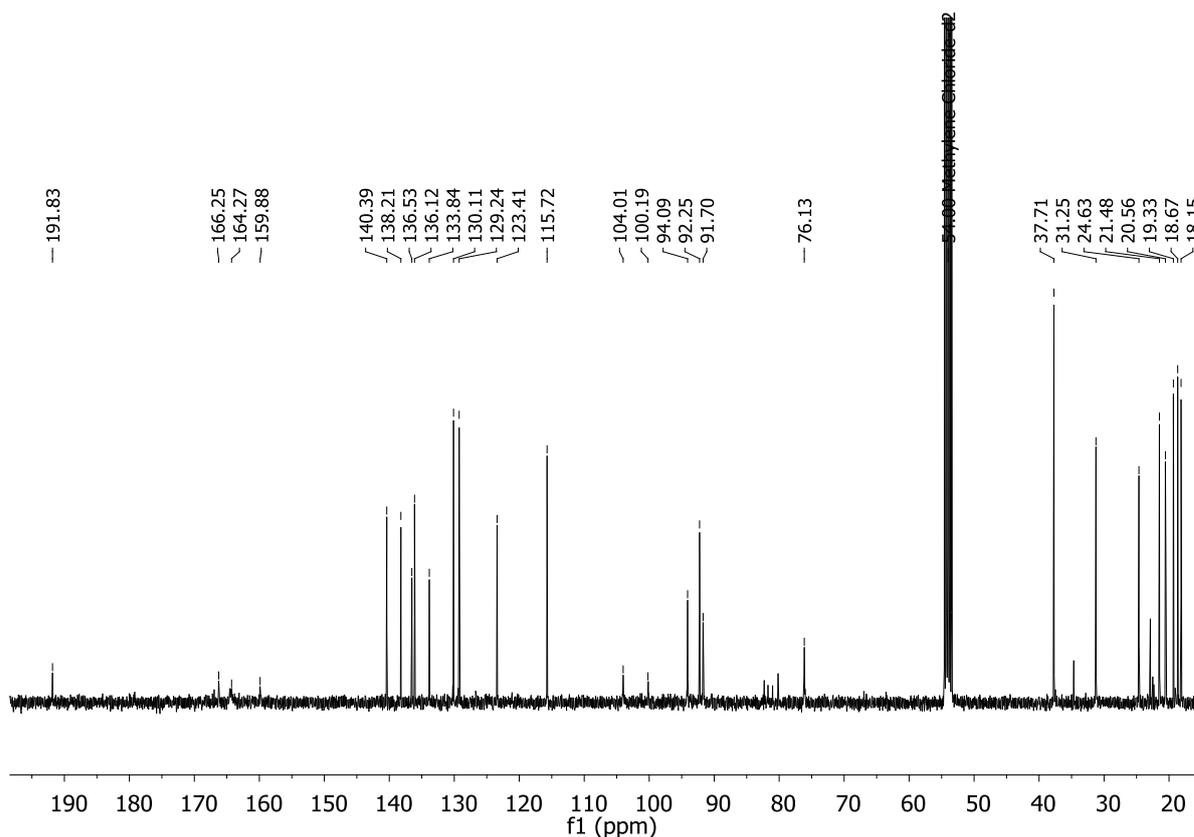


Abbildung 3.122: ^{13}C -NMR-Spektrum (gemessen in CD_2Cl_2 , 100.6 MHz) von **73**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal des Carbenkohlenstoffatoms C-5 durch die ausgeprägte Lewisacidität des Ru(II)-Metallzentrum im Tieffeldbereich des Spektrums bei $\delta = 191.83$ ppm beobachtet. Auch das Singulett des koordinierten Carbanionkohlenstoffatoms C-3 wird mit einem δ -Wert von 133.8 ppm deutlich tieffeldverschoben verglichen zu den dargestellten carbanionkoordinierten Pd(II)- und Ir(III)-Komplexen detektiert. Durch die Chiralität in den Ru(II)-Komplexen **70** – **73** werden 10 Signale für die 10 chemisch nicht mehr äquivalenten Kohlenstoffatome des *p*-Cymenliganden beobachtet.

Da die chemischen Verschiebungen des *p*-Cymenliganden durch die Aufspaltungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nicht auf Anhand den Positionen im Molekül eindeutig zugeordnet werden konnte, wurden Spektren mit verschiedenen 2D-NMR-Methoden von **72** gemessen.

Durch die 2D-NMR-Methode H,H-COSY (engl. correlated spectroscopy) werden skalare Spin-Spin-Kopplungen von direkt miteinander benachbarten Protonen detektiert. Durch die beobachteten Kreuzsignale im H,H-COSY-NMR-Spektrum von **72** (siehe Abbildung 3.123, links) konnten die Multipletts der zwei jeweils direkt benachbarten

p-Cymenprotonen H-Cy4 und H-Cy5 bzw. H-Cy1 und H-Cy2 einander zugewiesen werden.

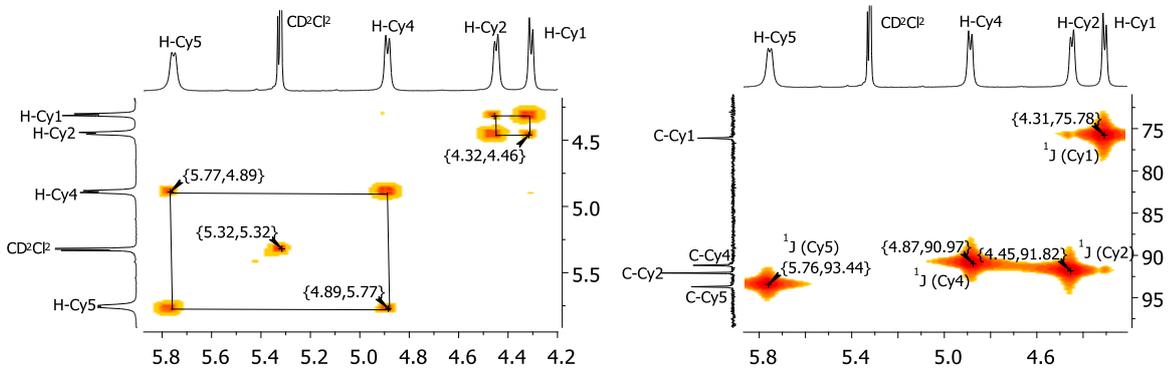


Abbildung 3.123: Ausschnitt aus dem H,H-COSY- (links) und HMQC-NMR-Spektrum (rechts) von 72.

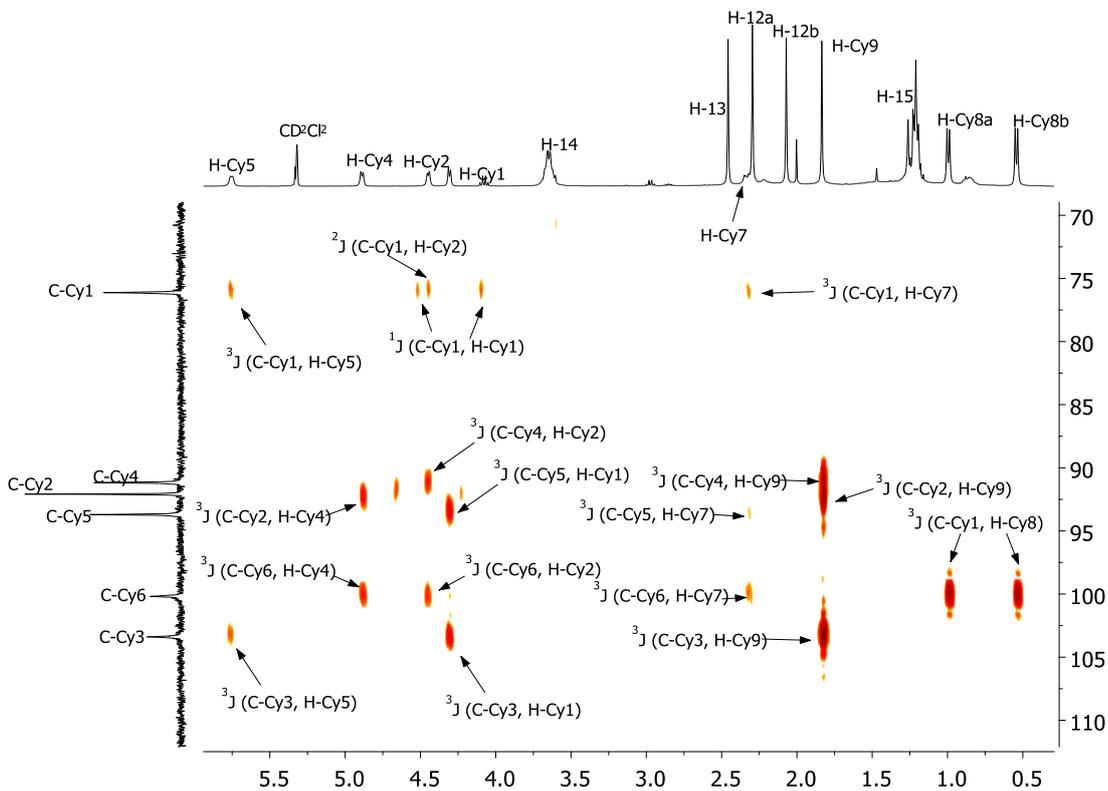


Abbildung 3.124: Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 72.

Durch die Korrelation der Resonanzen von direkt miteinander verbundenen ^1H - und ^{13}C -Kernen im 2D-HMQC-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.123, rechts) konnten die Signale der aromatischen, protonentragenden Cymenkohlenstoffatome C-Cy1, C-Cy2, C-Cy4 und C-Cy5 über die detektierten $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen eindeutig den Multipletts der zugehörigen aromatischen *p*-Cymenprotonen aus dem ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet

Die Resonanzen der direkt benachbarten Protonen einer Seite des *p*-Cymenliganden H-Cy2 und H-Cy1 werden im Vergleich zu den Signalen der jeweils gegenüberliegenden Protonen H-Cy4 und H-Cy5 um ca. 0.47 ppm bzw. ca. 1.51 ppm zum Hochfeldbereich des Spektrums hin verschoben detektiert. Für die diastereotopen Methylgruppen H-Cy8a/b wird für die Signale der Wasserstoffatome im ¹H-NMR-Spektrum eine Aufspaltung mit einer Differenz der δ -Werte von ca. 0.5 ppm beobachtet.

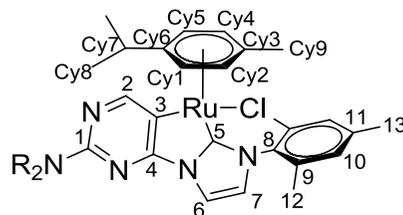
Im ¹³C-NMR-Spektrum werden in Vergleich zum Edukt die Signale von C-Cy1 leicht hochfeldverschoben detektiert, während die Resonanzen der anderen protonentragenden Kohlenstoffatome um ca. 12 ppm in den Tieffeldbereich des Spektrums verschoben beobachtet werden.

Tabelle 3.19: Chemische Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome des *p*-Cymenliganden im ¹³C-NMR-Spektrum der Ru(II)-Komplexe **70 – **73** und des Metallprecursors Dichloro(*p*-Cymen)ruthenium(II)dimer.^[241]**

| Verbindung | C-Cy1 | C-Cy2 | C-Cy3 | C-Cy4 | C-Cy5 | C-Cy6 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 70 | 80.0 | 92.4 | 104.1 | 91.9 | 94.4 | 100.9 |
| 71 | 80.0 | 92.7 | 104.9 | 92.7 | 95.6 | 101.1 |
| 72 | 76.1 | 92.1 | 103.4 | 91.2 | 93.7 | 100.2 |
| 73 | 76.1 | 92.3 | 104.0 | 91.7 | 94.1 | 100.2 |
| Edukt^[241] | 81.4 | 80.3 | 101.2 | 80.3 | 81.4 | 96.7 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ¹³C-NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD₂Cl₂.

Für die Atome der zweizähligen, C-H-aktivierten Carbanion-*NHC*-Liganden in den Komplexen **70** – **73** wird im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum das bereits von den C-H-aktivierten Pd(II)-Komplexen **51** – **54** bekannte Aufspaltungsmuster beobachtet. Durch die Koordination an das stark Lewis-acide Ru(II)-Zentrum wird das Signal des Carbenkohlenstoffatoms C-5 stark in den Tieffeldbereich des Spektrums zu δ -Werten von 191.4 – 193.7 ppm hin verschoben. Auch die chemische Verschiebung des Carbanion-Kohlenstoffatoms C-3 wird im Vergleich zu den Pd(II)-Komplexen wie erwartet stark tieffeldverschoben bei $\delta = 133.0$ – 134.5 ppm beobachtet. Durch die C-H-Aktivierung und Koordination über das Carbanion C-3 wird für den Pyrimidinring nur noch das Signal des aromatischen Wasserstoffatoms H-2 als Singulett bei $\delta = 8.64$ – 8.76 ppm detektiert.



70 - 73

Abbildung 3.126: Nummerierte Strukturformel der Ru(II)-Komplexe 70 – 73.

Tabelle 3.20: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen des Carbanion-NHC-Liganden in den Ru(II)-Komplexen 70 - 73.

| Verbindung | NR ₂ = | Ausbeute | ^1H -NMR | | | ^{13}C -NMR | | | | | | |
|------------|-------------------|----------|-------------------|--|--|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | H-2 | H-6 | H-7 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 |
| 70 | Piperidinyl | 71 % | 8.78 | 7.80 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 7.03 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 161.4 | 163.3 | 134.5 | 167.5 | 192.7 | 115.8 | 123.9 |
| 71 | Pyrrolidinyl | 64 % | 8.64 | 7.80 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 7.01 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 154.1 | 165.5 | 133.9 | 168.9 | 193.7 | 116.1 | 126.7 |
| 72 | Diethylamino | 60 % | 8.66 | 7.80 $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ | 6.98 $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ | 158.4 | 164.6 | 133.0 | 166.1 | 191.4 | 115.5 | 123.2 |
| 73 | Dimethylamino | 55 % | 8.70 | 7.81 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.99 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 159.9 | 164.3 | 133.8 | 166.3 | 191.8 | 115.7 | 123.4 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2 .

Durch Etherdiffusion in eine konzentrierte Lösung in Dichlormethan konnten messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse der pyrrolidinsubstituierten *NHC*-Ru(II)-Komplexes **70** und des diethylaminosubstituierten Derivates **72** erhalten werden.

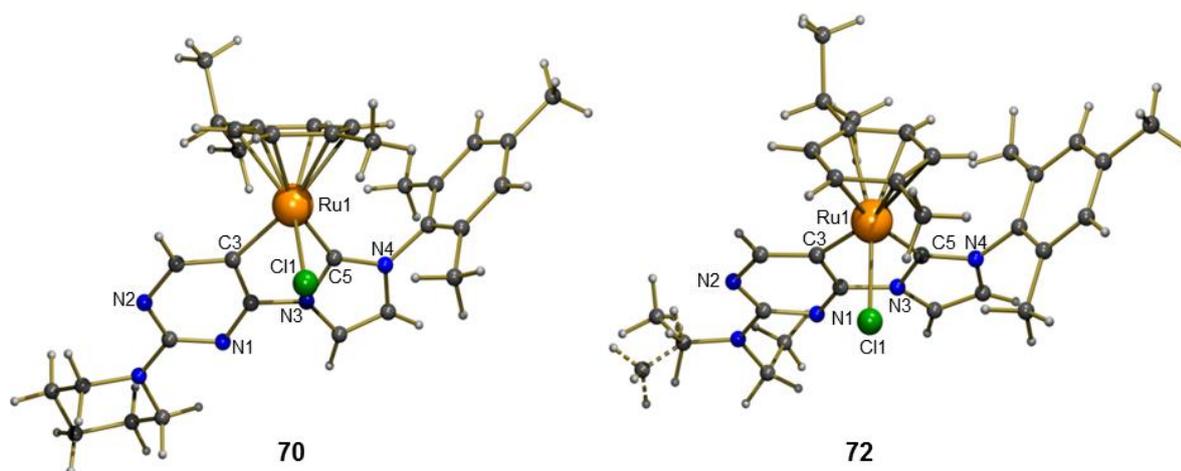


Abbildung 3.127: Festkörperstrukturen der C-H-aktivierten Komplexe **70** und **72** des Typs $\text{Ru(II)Cl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}})$.

Beide Verbindungen kristallisieren zentrosymmetrisch in monoklinen Kristallsystemen, **70** in der Raumgruppe $C2/c$ mit einem Molekül Dichlormethan je Einheit und **72** in der Raumgruppe $P2_1/n$ ohne Lösungsmiteileinschluss. In beiden Festkörperstrukturen ist das Ru(II)-Zentrum in der typischen, leicht verzerrt oktaedrischen Klavierstuhlgeometrie von einem η^6 -koordinierten *p*-Cymen-, dem entsprechend aminosubstituierten, zweizähligen *NHC*-Carbanion- und einem Chloridoliganden koordiniert. In beiden Festkörperstrukturen wird die gleiche Ausrichtung des η^6 -*p*-Cymenliganden beobachtet (siehe Abbildung 3.128).

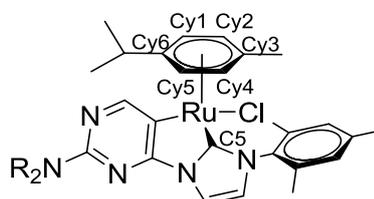


Abbildung 3.128: Benennung des Kohlenstoffatoms in der Diskussion der Festkörperstrukturen von **70** und **72**: Cy6 bezieht sich immer auf das isopropylsubstituierte -, Cy3 auf das methylsubstituierte Kohlenstoffatom; Cy1 und Cy2 befinden sich *trans*-ständig zum *NHC*-Kohlenstoffatom C5.

Die kürzere Bindungslänge der Carbenkohlenstoffatom-Rutheniumbindung C(5)-Ru(1) im Vergleich zur Carbanion-Rutheniumbindung C(3)-Ru(1) deutet auf eine stärkere σ -

Hinbindung des *NHC* hin. Auch im Vergleich mit ähnlich koordinierten literaturbekannten Ru(II)-*NHC*-Komplexen^[242] fällt die C(5)-Ru(1)-Bindung mit 2.02 Å deutlich kürzer aus als normalerweise beobachtet (2.142 – 2.169 Å). Die Bindungslänge Ru(1)-Cl(1) und der Abstand zwischen dem *p*-Cymen-Centroid Cy* liegen im erwarteten Bereich.

Durch die unterschiedlichen Bindungslängen der aromatischen Ringkohlenstoffatome des *p*-Cymenliganden und dem Ru(1)-Zentrum in den Festkörperstrukturen von **70** und **72** lassen sich Rückschlüsse auf die π -Akzeptorstärke der verschiedenen, *trans*-ständigen Liganden ziehen. Dabei ist für beide Festkörperstrukturen der gleiche Trend zu beobachten: Die kürzesten Bindungen werden *trans*-ständig zum Chloridion Cl(1) (2.156 – 2.175 Å) beobachtet. *Trans*-ständig zum Carbenkohlenstoffatom C(5) werden um ca. 0.08 Å längere Bindungen detektiert (2.226 – 2.255 Å) und durch die weniger stark ausgeprägte π -Rückbindung des Carbanionkohlenstoffatoms C(3) verlängern sich die *trans*-ständigen Bindungen wiederum um ca. 0.04 Å (2.265 – 2.287 Å).

Im direkten Vergleich untereinander ist die Bindung C(3)-Ru(1) bei **72** etwas länger als bei **70**. Dafür wird ein geringerer Cy*-Ru(1) Abstand beobachtet. Ansonsten ist kein Einfluss des Aminosubstituenten auf die Bindungslängen und -winkel auszumachen.

Tabelle 3.21: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Festkörperstrukturen von **70** und **72**.

| | | 70 | 72 |
|-------------|-----------------------|-----------|-----------|
| C(3)-Ru(1) | | 2.068 | 2.074 |
| C(5)-Ru(1) | | 2.020 | 2.019 |
| Cl(1)-Ru(1) | | 2.422 | 2.4061 |
| Cy*-Ru(1) | | 1.7239 | 1.7179 |
| Cy1-Ru(1) | <i>trans</i> zu C(5) | 2.236 | 2.226 |
| Cy2-Ru(1) | <i>trans</i> zu C(5) | 2.255 | 2.247 |
| Cy3-Ru(1) | <i>trans</i> zu C(3) | 2.287 | 2.286 |
| Cy4-Ru(1) | <i>trans</i> zu C(3) | 2.266 | 2.265 |
| Cy5-Ru(1) | <i>trans</i> zu Cl(1) | 2.164 | 2.156 |
| Cy6-Ru(1) | <i>trans</i> zu Cl(1) | 2.176 | 2.174 |

| | | |
|------------------|-------|-------|
| C(5)-Ru(1)-C(3) | 76.86 | 76.86 |
| C(5)-Ru(1)-Cl(1) | 86.05 | 85.92 |
| C(3)-Ru(1)-Cl(1) | 84.38 | 84.38 |

Cy* = Centroid *p*-Cymen

In den ESI-MS-Spektren der Komplexe **70** – **72** wurde jeweils das einfach oxidierte Komplexion $[M]^+$ statt der erwarteten, einfach protonierten Spezies $[M+H]^+$ beobachtet. Die simulierten Isotopenverteilungen stimmten in allen Fällen sehr gut mit den experimentellen Isotopenmuster von $[M]^+$ überein. Eine Oxidation des Metallzentrums durch den ESI-Prozess ist nicht ungewöhnlich und deutet auf ein geringes Redoxpotential der Reaktion $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)} + e^-$ der Komplexe **70** – **72** in der Gasphase hin.

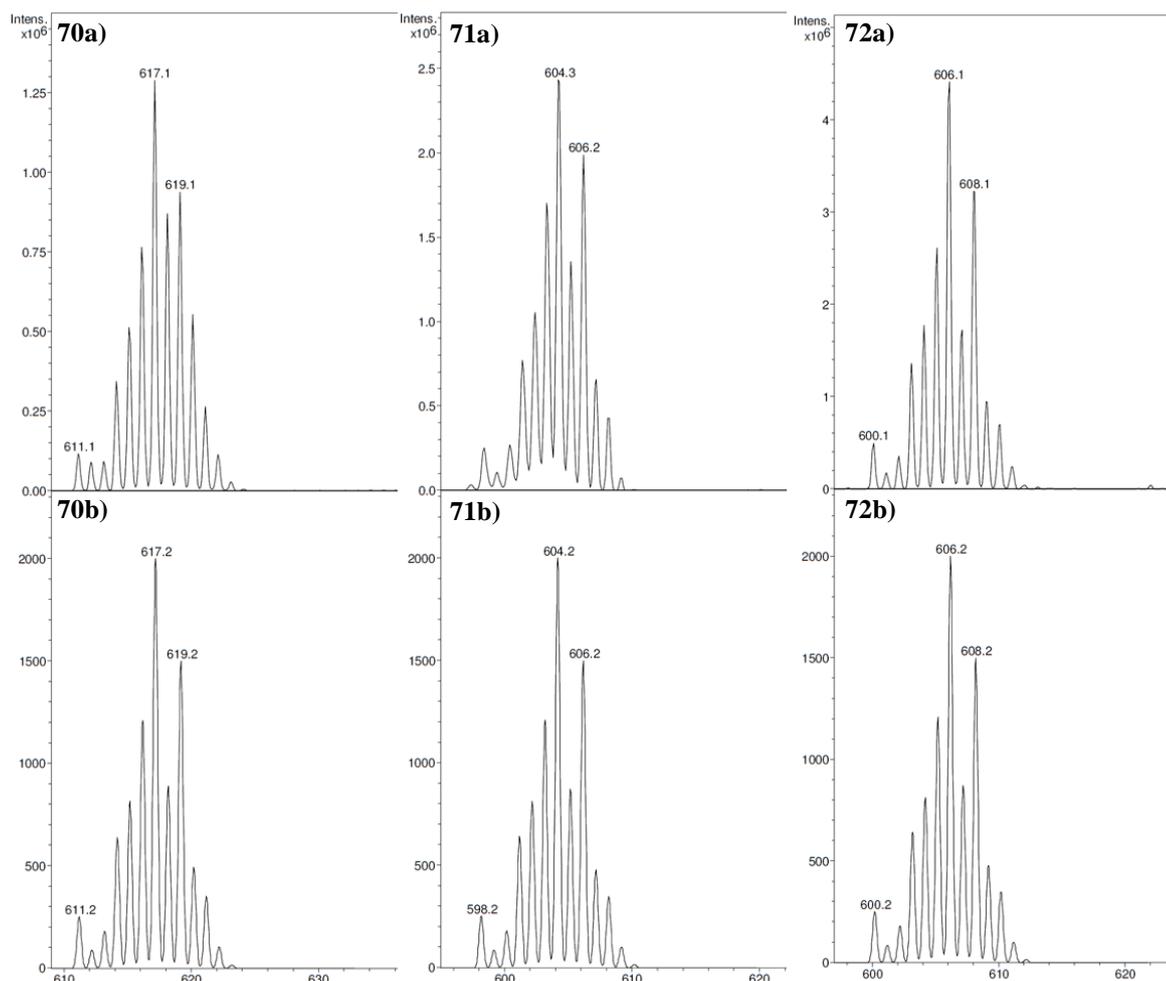


Abbildung 3.129: a): Ausschnitt aus den gemessenen ESI-MS-Spektren von **70** - **72**

b): simulierte Isotopenverteilung $m/z = [M]^+$ des jeweiligen Komplex.

Tabelle 3.22: Masse-zu-Ladungsverhältnis des Molekülpeaks $[M]^+$ in den ESI-MS-Spektren von 70 - 72 und die Summenformeln der zugehörigen simulierten Isotopenverteilungen.

| Verbindung | a): $m/z = [M]^+$ | b): Simulierte Isotopenverteilung |
|------------|-------------------|-----------------------------------|
| 70 | 617.19 | $C_{31}H_{38}ClN_5Ru$ |
| 71 | 604.18 | $C_{30}H_{37}ClN_5Ru$ |
| 72 | 606.19 | $C_{30}H_{39}ClN_5Ru$ |

Aufgrund der beobachteten Oxidation in den ESI-MS-Spektren wurden für die Komplexe **70** - **72** cyclovoltammetrische Messungen (CV) in Lösung durchgeführt (siehe Abbildung 3.130 - Abbildung 3.132). Die Proben wurden jeweils mehrfach und über verschiedene Spannungsbereiche vermessen. Es wurde keine Zersetzung der Metallkomplexe im Laufe der Messungen beobachtet. Aus dem Kurvenverlauf ist erkennbar, dass bei allen Verbindungen im kathodischen Bereich zwei reversible Oxidationsstufen auftreten. Im anodischen Bereich wurden keine reversiblen Elektronentransferschritte detektiert. Im Vergleich der Komplexe untereinander werden die Redoxstufen bei ähnlichen Redoxpotentialen beobachtet. Lediglich die Redoxpotentiale von **72** sind geringfügig zu niedrigerem Potential verschoben ($\Delta E_{1.Stufe} = 35 \text{ mV}$, $\Delta E_{2.Stufe} = 50 \text{ mV}$).

Tabelle 3.23: $E_{1/2}$ Werte aus den CV-Messungen der Verbindungen 70 – 72.

| Verbindung | $E_{1/2}$, 1. Redoxstufe | $E_{1/2}$, 2. Redoxstufe |
|------------|---------------------------|---------------------------|
| 70 | 374 mV | 789 mV |
| 71 | 372 mV | 786 mV |
| 72 | 407 mV | 836 mV |

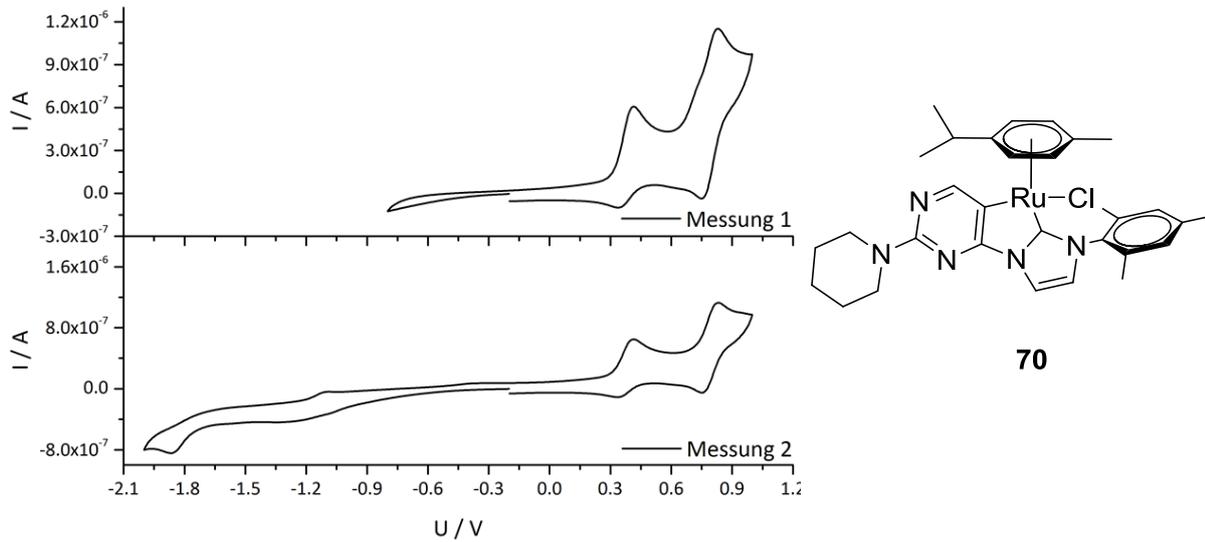


Abbildung 3.130: CV-Kurven von **70** (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM **70**, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+.

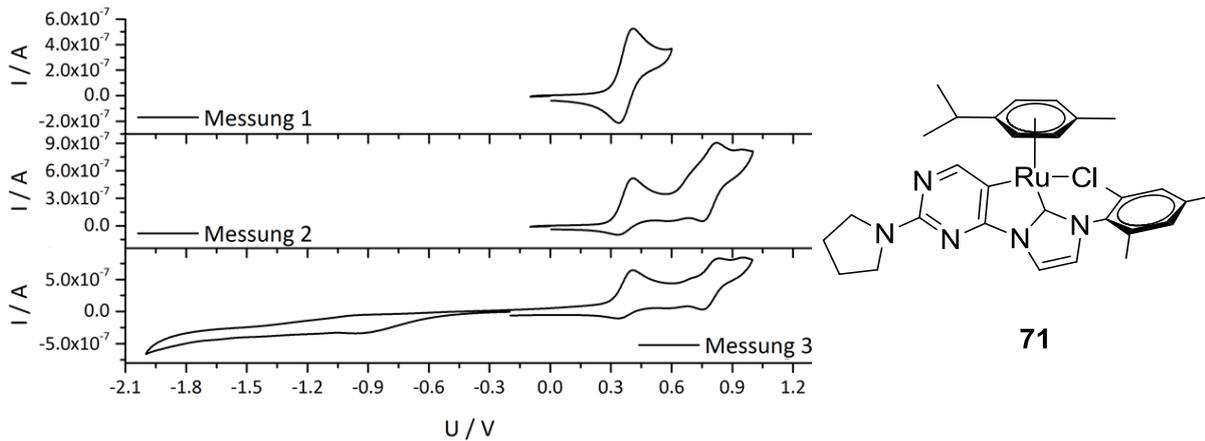


Abbildung 3.131: CV-Kurven von **71** (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM **71**, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+.

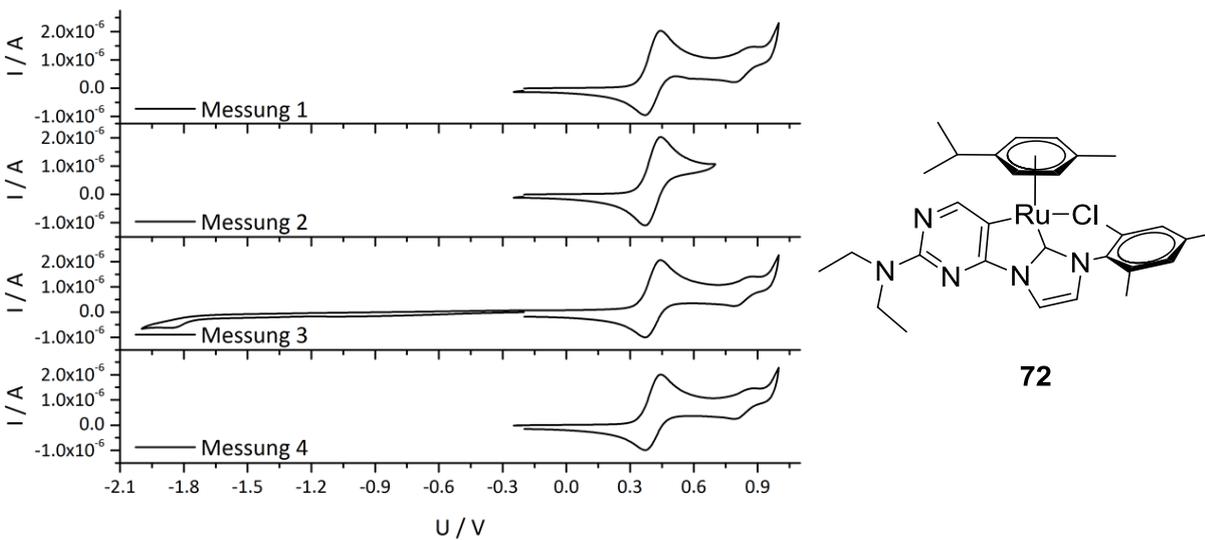
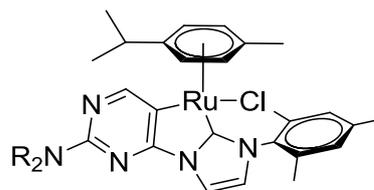


Abbildung 3.132: CV-Kurven von **72** (unter Ar in DCM (abs.), Pt (1 mm Durchmesser), 0.2 M NBu_4PF_6 , 1 mM **72**, Ferrocen als interner Standard nach der Messung zugegeben) gegen Ag / Ag+.

Auch die Molekülonen $[M]^+$ aus den ESI-MS-Spektren der C-H-aktivierten Rutheniumkomplexe **70** – **72** wurden durch Herrn Gaffga der AG Niedner-Schatteburg in CID-Experimenten durch Beschleunigung im elektrischen Feld und Kollision mit den neutralen Atomen des Puffergases Helium gezielt fragmentiert.^[236] Die Darstellung der erhaltenen experimentellen Werte erfolgt in Zersetzungsdiagrammen der relativen Häufigkeit der isolierten Precursoren als Funktion der relativen, gerätespezifischen Kollisionsenergie in der Einheit a.u.



70 NR₂ = Piperidin
71 NR₂ = Pyrrolidin
72 NR₂ = Diethylamin

Abbildung 3.133: Strukturformel der Rutheniumkomplexe **70** – **72**.

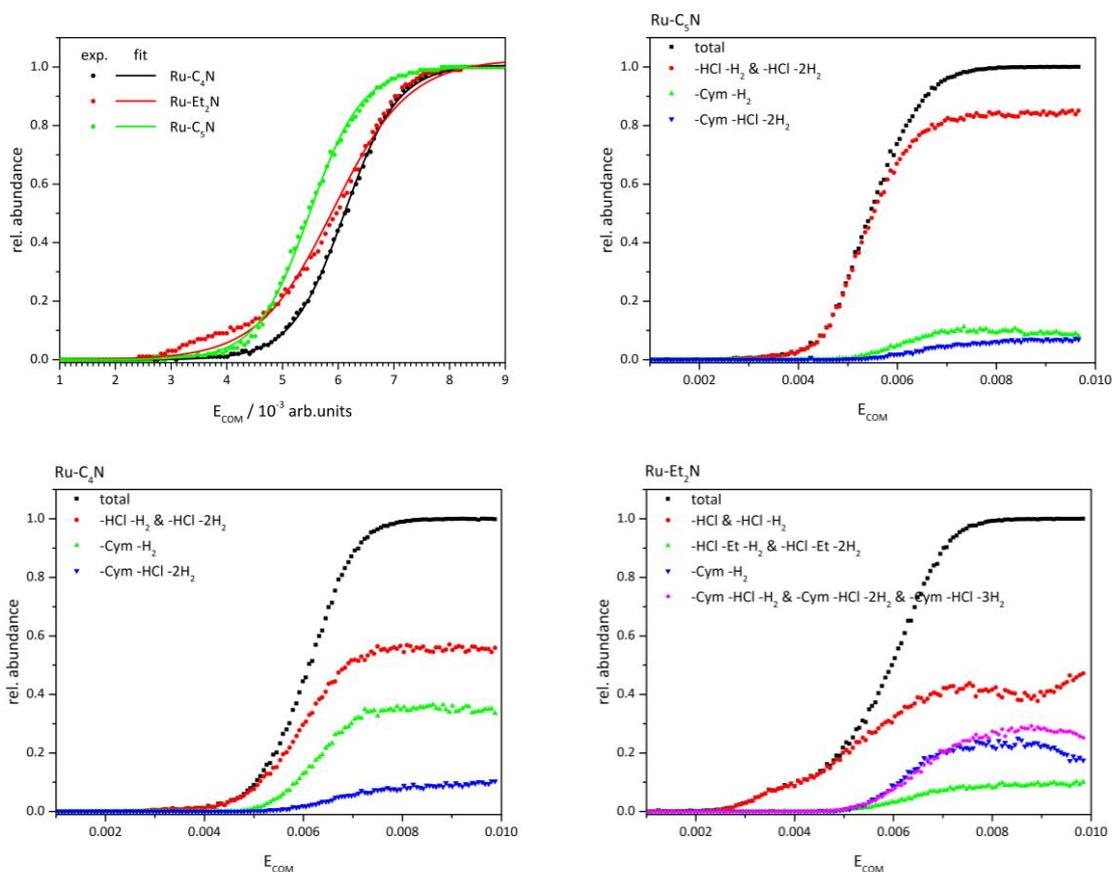


Abbildung 3.134: CID-Fragmentierungs-Spektren des Precursoren der Rutheniumkomplexe **70** – **72**: aufsummiert im direkten Vergleich (oben links) und aufgespalten in verschiedenen Fragmentierungskanäle jeweils für die einzelnen Verbindungen.

Im aufsummierten Direktvergleich der Fragmentierungskurven (siehe Abbildung 3.134, oben rechts) wurde der Beginn der Fragmentierung für den diethylaminosubstituierten Precursor von **72** beim geringste Energiewert beobachtet. Für die mit cyclischen Aminoresten substituierten Precursoren von **70** und **71** wurde eine größere Stabilität im niedrigen Spannungsbereich aufgezeichnet, wobei der pyrrolidinylsubstituierte Precursor die größte Stabilität im direkten Vergleich aufwies. Mit ansteigender Spannung stieg die Fragmentierungshäufigkeit des Precursors von **72** langsamer an als für die Precursoren von **70** und **71**, für die ein nahezu paralleler Kurvenverlauf beobachtet wurde. So wurde die Zersetzung der Hälfte der ausgewählten Molekülonen für den piperidinylsubstituierten Precursor von **70** mit $E_{50\%} \sim 5.5$ a.u. bei einem geringeren Wert als für den Precursor von **72** mit $E_{50\%} \sim 5.9$ a.u. detektiert. Der pyrrolidinylsubstituierte Precursor von **71** wies weiterhin die größte Stabilität in dieser Komplexgruppe mit einem Energiewert von $E_{50\%} \sim 6.1$ a.u. auf. Von einer nahezu vollständigen Zersetzung der ausgewählten Molekülonen wird beim $E_{95\%}$ -Wert gesprochen. Dieser Wert wurde für die Precursoren von **71** und **72** bei $E_{95\%} \sim 7.4$ a.u. erreicht, während für den piperidinylsubstituierten Precursor von **70** auch im hohen Spannungsbereich eine geringere Stabilität beobachtet wurde und die fast vollständige Zersetzung bereits bei einem Energiewert von $E_{95\%} \sim 6.9$ a.u. auftrat.

Die Aufspaltung der Fragmentierung in einzelne Fragmentierungskanäle ermöglichte eine detailliertere Betrachtung der Stabilitäten und Zersetzungen (siehe Abbildung 3.134): Für alle vermessenen Precursoren der Rutheniumkomplexe wurde unabhängig vom Amin substituenten des *NHC*-Liganden bei Energiewerten > 5 a.u. die Energieschwelle für die Abspaltung des *p*-Cymenliganden erreicht. Bei geringerer Spannung wurde das Fragmentierungsverhalten von einer HCl-Eliminierung und der Abspaltung von Wasserstoff aus dem Mesitylrest des *NHC*-Liganden bestimmt. Dabei wurde für den diethylaminosubstituierten Precursor von **72** die geringste Energie benötigt, um die Aktivierungsschwelle für diesen Fragmentierungskanal zu überschreiten. Bereits unter $E < 3$ a.u. war eine Abspaltung von HCl detektierbar. Für die mit cyclischen Aminoresten substituierten Precursoren **70** und **71** wurde die Fragmentierung über HCl-Eliminierung erst bei etwas höheren Energiewerten beobachtet, wie auch der Vergleich der $E_{5\%}$ -Werte zeigt: Wurde 5 % des Precursors von **72** bereits bei $E_{5\%} \sim 3.2$ a.u. durch HCl-Eliminierung fragmentiert, wurde dies für den piperidinylsubstituierten Precursor von **70** erst bei einem Energiewerte von

$E_{5\%}(\mathbf{70}) \sim 4.2$ a.u. detektiert. Für den pyrrolidiny substituierten Precursor von **71** wurde die höchste Aktivierungsenergieschwelle beobachtet mit einem $E_{5\%}$ -Wert von ~ 4.8 a.u.

3.8 C-H-aktivierte Iridium(III)-Komplexe

Die Synthese der verwendeten Iridiumvorstufe $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*\text{Cl}]_2$ (**74**) erfolgte nach literaturbekannten Methoden.^[243-246] Durch eine Transmetallierungsreaktion der *in situ* dargestellten *NHC*-Ag(I)-Komplexe wurden mit **74** aus den ionischen, mesitylsubstituierten Ligandenvorstufen **32** – **35** erfolgreich die C-H-aktivierten Iridiumkomplexe **75** – **78** in sehr guten Ausbeuten erhalten (siehe Abbildung 3.135). Dazu wurde ein Äquivalent $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*\text{Cl}]_2$ (**74**) mit einem Äquivalent Silber(I)oxid und zwei Äquivalenten des entsprechenden Imidazoliumchlorids in Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss bis zum Farbumschlag von rot nach gelb gerührt. Nach 96 h konnte durch Fällung der ionischen Nebenprodukte mit Pentan der gewünschte Ir(III)ClCp*($\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}}$)-Komplex aus der Pentanphase erhalten werden.

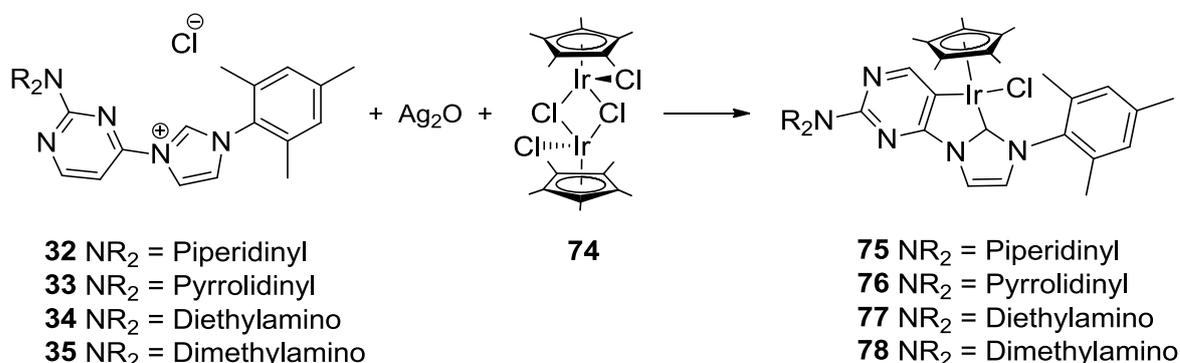


Abbildung 3.135: Synthese von Ru(II)Cl(*p*-Cymen)($\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}}$)-Komplexen **70** – **73**.

Durch die direkte Umsetzung von **74** mit den ionischen Ligandenvorstufen **32** – **35** konnten weder unter basischen Bedingungen, noch ohne Basenzusatz isolierbare Komplexe erhalten werden. Alle Variationen der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Dauer, Art der Base oder des Lösungsmittels, führten entweder zu keiner Umsetzung oder zu Zersetzungsreaktionen.

Zur eindeutigen Zuordnung aller in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen der neuen C-H-aktivierten Ir(III)-Komplexe **75** – **78** wurde mit dem dimethylaminosubstituierten Derivat **78** verschiedene 2D-NMR-Experimente durchgeführt. Die zugeordneten δ -Werte der Komplexe **75** – **77** werden in Tabelle 3.24 aufgeführt. Aus dem bekannten Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums (siehe horizontale ^1H -NMR-Spur der 2D-NMR-Spektren in Abbildung 3.137 und Abbildung 3.138) ist ersichtlich, dass es sich um eine C-H-aktivierte Spezies handelt:

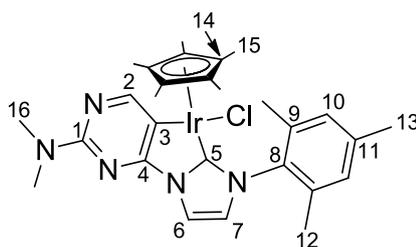


Abbildung 3.136: Nummerierte Strukturformel von **78**

Statt den Dubletts der ionischen Imidazoliumvorstufe **35** wird für das Pyrimidinringproton H-2 ein Singulett bei $\delta = 8.38$ ppm detektiert. Die Dubletts der Imidazolringprotonen H-6 und H-7 werden bei 7.38 ppm und 6.84 ppm mit einer charakteristischen geringen Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz beobachtet. Für die aromatischen Ringprotonen des Mesitylsubstituenten wird ein Pseudodoublett bei $\delta = 7.06$ ppm beobachtet, welches eigentlich zwei Singuletts für die diastereotopen

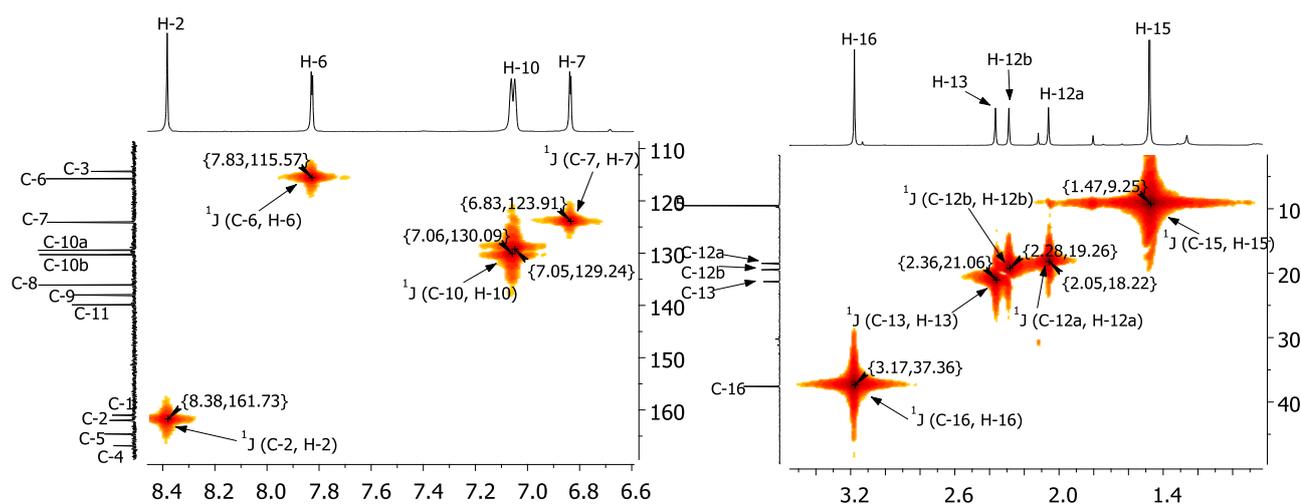


Abbildung 3.137: Relevante Ausschnitte aus dem aromatischen (links) und aliphatischen (rechts) Bereich des ^1H , ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **78**.

Protonen H-10a und H-10b entspricht. Auch im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums wird das für die Übergangsmetallkomplexe von $\text{P}_{\text{NR}_2}\text{I}_{\text{Mes}}$ -Liganden bekannte Aufspaltungsmuster, mit einer Aufspaltung der Singulets der nicht äquivalenten Methylgruppen 12 in zwei Signale H-12a und H-12b, detektiert. Die Signale des Cp^* -Liganden werden als Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 1.48$ ppm beobachtet.

Alle in den 2D-NMR-Spektren detektierten Kopplungen konnten der Struktur von **78** eindeutig zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Resonanz des koordinierten *NHC*-Kohlenstoffatoms C-5 bei 164.6 ppm detektiert, was der erwarteten chemischen Verschiebung dieser Position in *NHC*- Cp^* -Ir(III)-Komplexen entspricht.^[247-249]

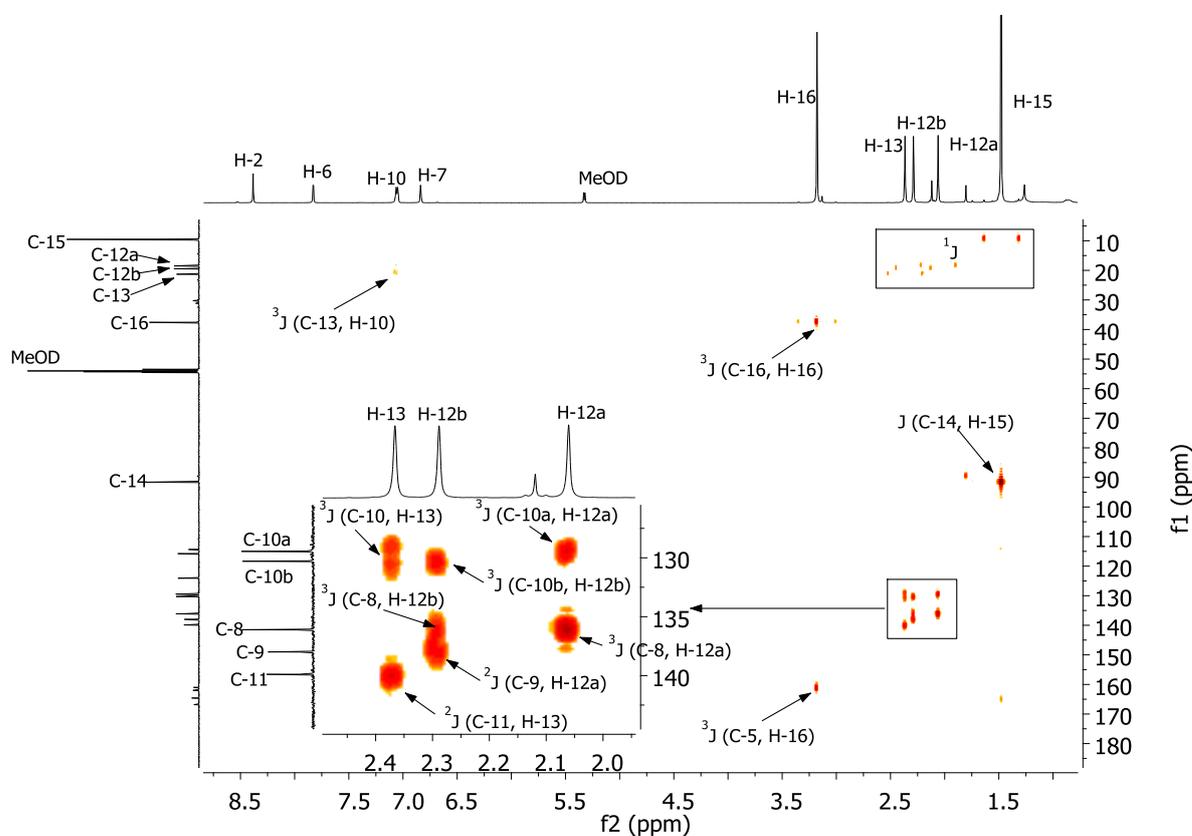


Abbildung 3.138: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von **78**.

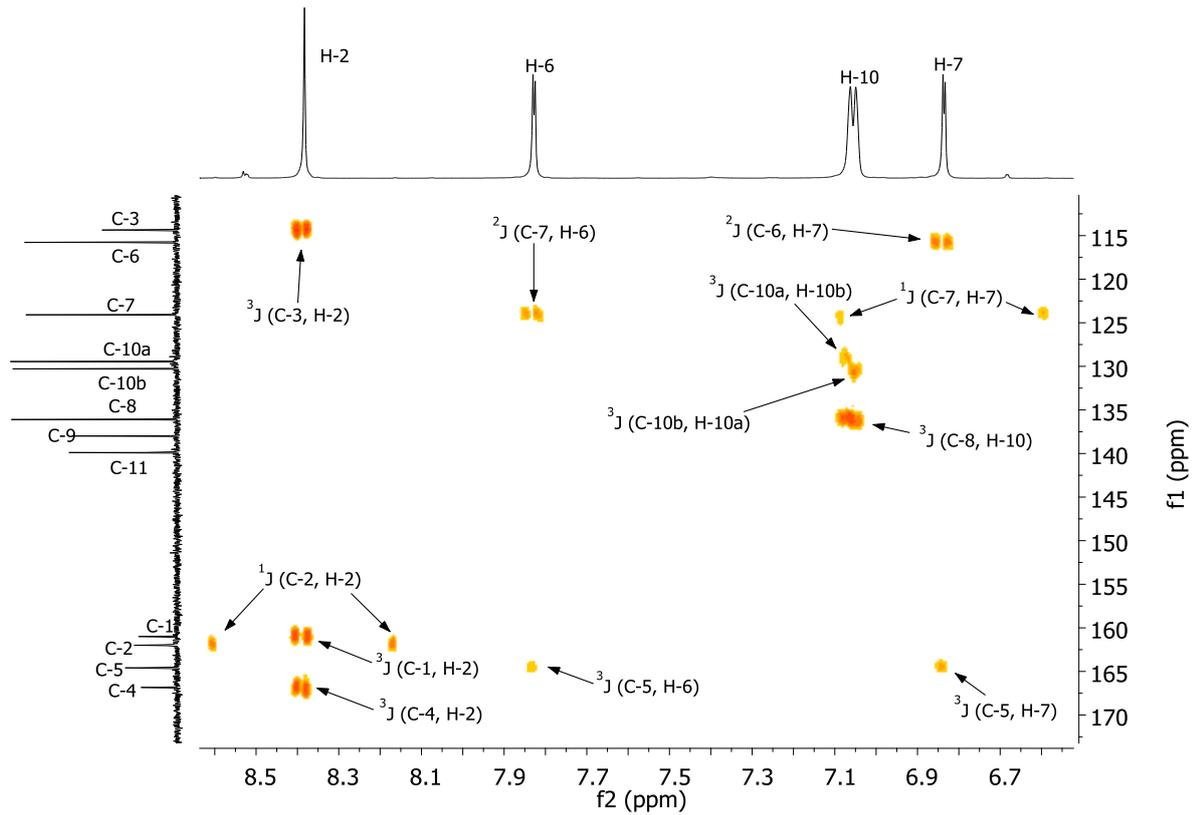
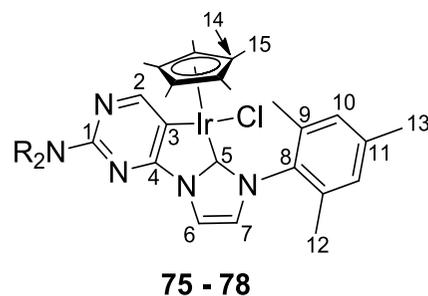


Abbildung 3.139: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrums (Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2) von 78.

Abbildung 3.140: Nummerierte Strukturformel der C-H-aktivierten *NHC*-Ir(III)-Komplexe 75 – 78.Tabelle 3.24: Vergleich der chemischen Verschiebung von ^1H und ^{13}C -NMR-Resonanzen von 75 - 78.

| Verbin- dung | $\text{NR}_2 =$ | Aus- beute | ^1H -NMR | | | | ^{13}C -NMR | | | | |
|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|--|--|------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | H-2 | H-6 | H-7 | H-15 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
| 75 | Piperidinyl | 98 % | 8.37 | 7.81 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.83 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 1.47 | 160.5 | 162.2 | 115.1 | 166.8 | 164.5 |
| 76 | Pyrrolidinyl | 92 % | 8.36 | 7.82 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.83 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 1.47 | 158.4 | 160.6 | 114.0 | 167.3 | 164.9 |
| 77 | Diethylamino | 91 % | 8.36 | 7.81 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.82 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 1.48 | 159.5 | 162.3 | 113.7 | 166.8 | 164.5 |
| 78 | Dimethylamino | 88 % | 8.38 | 7.83 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 6.84 $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ | 1.48 | 161.0 | 162.0 | 114.4 | 166.8 | 164.6 |

Alle Werte in ppm, Messfrequenz ^1H -NMR: 400.1 MHz, ^{13}C -NMR: 100.6 MHz, gemessen in CD_2Cl_2

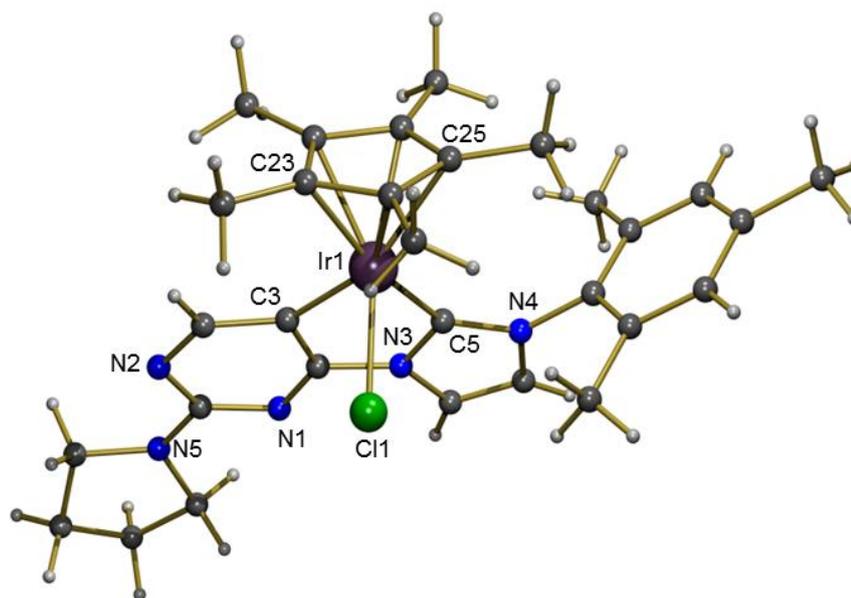


Abbildung 3.141: Nummerierte Festkörperstruktur von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**76**).

Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**76**) in Dichlormethan wurden messbare Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten. **76** kristallisiert in gelben Prismen in einem orthorhombischen Kristallsystem der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$. In der Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle von **76** und ein Molekül des Lösungsmittels Dichlormethan. Die Daten des zweiten Moleküls der Einheit werden im Folgenden *kursiv* angegeben (siehe Tabelle 3.25). Der Abstand zwischen dem Iridium(III)zentralatom und dem Cp^* -Centroid liegt, ebenso wie die Bindungslänge $\text{Ir}(1)\text{-Cl}(1)$, im erwarteten Bereich für $\text{NHC-Cp}^*\text{-Ir(III)}$ -Komplexe während der Iridium-Carben-Abstand mit $2.033 / 2.018 \text{ \AA}$ leicht verkürzt ist.^[247-249] Der Transeffekt, welcher bereits in den Festkörperstrukturen der Rutheniumkomplexe **70** und **72** am *p*-Cymenliganden beobachtet wurde, gibt auch den generellen Trend der Bindungslängen zwischen den Ringkohlenstoffatomen des Cp^* -Liganden und $\text{Ir}(1)$ im Kristall von **76** an. Auch hier werden *trans*-ständig zum Carbanion $\text{C}(3)$ etwas längere Bindungen beobachtet ($2.248 - 2.273 \text{ \AA}$) als *trans*-ständig zum NHC -Kohlenstoffatom ($\text{C}(5)$) ($2.218 - 2.237 \text{ \AA}$). Die kürzesten Bindungen befinden sich erneut *trans*-ständig zum Chloratom $\text{Cl}(1)$ ($2.171 - 2.186$).

Tabelle 3.25: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Festkörperstruktur von 76.

| | 76 |
|------------------|-----------------|
| C(3)-Ir(1) | 2.053 / 2.047 |
| C(5)-Ir(1) | 2.033 / 2.018 |
| Cl(1)-Ir(1) | 2.4047 / 2.4220 |
| Cp*-Ir(1) | 1.8493 / 1.8609 |
| C(5)-Ir(1)-C(3) | 78.03 / 78.11 |
| C(5)-Ir(1)-Cl(1) | 88.05 / 87.11 |
| C(3)-Ir(1)-Cl(1) | 83.58 / 82.53 |

3.9 Experimente zur palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung

In den intensiven und andauernden mechanistischen Untersuchungen zur Suzuki-Miyaura-Kupplung wird sich grundsätzlich auf drei Schritte der Katalyse geeinigt, die für alle palladiumkatalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen angenommen werden: die oxidative Addition (**OA**) an die katalytisch aktive Palladiumspezies, die Transmetallierung (**TM**) und die reduktive Eliminierung (**RE**) des Kupplungsproduktes und Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies. Für die Aktivierung der PEPPSI- und anderer *NHC*-Komplexe wird eine Reduktion zur katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies über eine anfängliche Homokupplung der Boronsäure zum entsprechenden Biaryl angenommen.^[233,250]

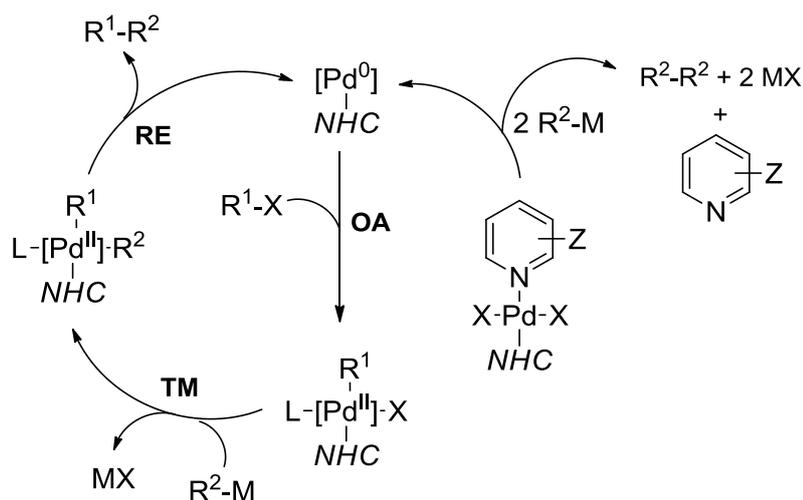


Abbildung 3.142: Schematischer Katalysemechanismus zur Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit PEPPSI-Komplexen.^[233]

Ein allgemeiner Trend in Suzuki-Kupplungen ist die hohe katalytische Aktivität von Palladiumkomplexen mit elektronenreichen, starken σ -Donorliganden, wie *NHCs*, und dadurch elektronenreichen Metallzentren. Dies begünstigt die oxidative Addition des Halogenaryls R^1-X .^[221] Systematische Studien zur Struktur-Reaktivitäts-Beziehung in *NHC*-Liganden zeigen außerdem einen positiven Einfluss von Liganden mit großem sterisch Anspruch am Palladiumzentrum auf die reduktive Eliminierung.^[251]

Zuvor ist jedoch eine Dissoziation von labilen Liganden nötig, um freie Koordinationsstellen für die oxidative Addition zu erzeugen. Die Art dieser labilen Liganden ist ebenfalls ein wichtiger Faktor für die katalytische Aktivität. Bei doppelt *NHC*-koordinierten Pd(II)Komplexen mit überraschend geringer katalytischer Aktivität in Kreuzkupplungsreaktionen wird dies auf die hohe Komplexstabilität, welche die Präformation der katalytisch aktiven Spezies verhindert, zurückgeführt.^[214,221] Bei PEPPSI-Komplexen wird einerseits die Labilität und andererseits der stabilisierende Einfluss des Pyridinliganden während der Aktivierungsphase zur katalytisch aktiven Spezies ausgenutzt.^[233]

Die Insertion in die Bindung von R^1-X verläuft für iodsubstituierte Verbindungen einfacher als für Derivate mit einem Bromsubstituenten oder einem Triflatrest als Abgangsgruppe. Deutlich schwerer erfolgt die oxidative Addition bei chlosubstituierten Edukten. Jedoch sind gerade Chloraryle begehrte Ausgangsverbindungen für industrielle Kreuzkupplungsreaktionen aufgrund ihrer geringen Kosten, großen Verfügbarkeit und besseren Beständigkeit als iod- und bromsubstituierte Aromaten. Deshalb wird nach Katalysatoren gesucht, die auch die unreaktiven Chloraryle umsetzen können.^[252]

3.9.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Suzuki-Kupplung ist stark abhängig von den gewählten Reaktionsparametern.^[221] Neben einer optimalen Ausbeute gilt es durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen der Edukte zu minimieren. Bekannte Nebenreaktionen der Boronsäurederivate in Suzuki-Kupplungen sind z. B. die Homokupplung zum Biaryl, Radikalkupplungen und die Zersetzung der Edukte zu Phenolderivaten.^[253]

Die Wahl des Lösungsmittels kann auf vielfältige Weise die Reaktion beeinflussen. In organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu Wasser oder polaren Alkoholen ist die Löslichkeit der Edukte, des organischen Produktes und von neutralen Palladiumspezies besser. Außerdem wird die freie Phenylboronsäure ebenso wie andere ionische Spezies nicht oder nur schwach solvatisiert und ist damit besser für additive Schritte des Katalysezyklus zugänglich. Andererseits ist die thermodynamische Triebkraft hinter C-C-Kreuzkupplungsreaktionen die Bildung der anorganischen Salze durch die Transmetallierung.^[221] Diese Reaktion wird durch die Stabilisierung und Solvatisierung der ionischen Produkte in Wasser und polaren Lösungsmitteln begünstigt. Auch die angenommene Reaktion der Lewis-aciden Boronsäure mit der stöchiometrisch zugesetzten Base zum für die Transmetallierung aktivierten Boronat würde bevorzugt in polarem Medium stattfinden.^[250] Die bessere Löslichkeit der anorganischen Base und ionischer Palladiumspezies steht wiederum eventuellen Zersetzungs- und Nebenreaktionen des Katalysators und der Edukte mit einem polar protischen Lösungsmittel gegenüber. In zweiphasigen Reaktionsmischungen wird die Reaktion durch die Trennung der ionischen und neutralen Reaktanden auf die Mischphase beschränkt und ist von Diffusion und Durchmischung abhängig, bietet aber sonst die Vorteile beider Phasen und ermöglicht eine einfache Abtrennung der organischen Produkte von den ionischen Nebenprodukten^[254]

Zu Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung mit den C-H-aktivierten *NHC*-Pd(II)-Komplexen wurden verschiedene Reaktionsparameter variiert. Bei allen Optimierungsschritten wurde als Standardreaktion die C-C-Bindungsknüpfung zwischen 4-Chlortoluol und Phenylboronsäure untersucht. Als Katalysator wurde PdCl₂(*PPiP*Me₃)Pyridin (**51**) in einer Konzentration von 1 mol% verwendet. Die Ausbeuten am gewünschten Suzuki-Kupplungsprodukt **82** und dem

durch die Homokupplung der Phenylboronsäure gebildeten Nebenprodukt wurde mittels GC- oder GC-MS-Analyse ermittelt.

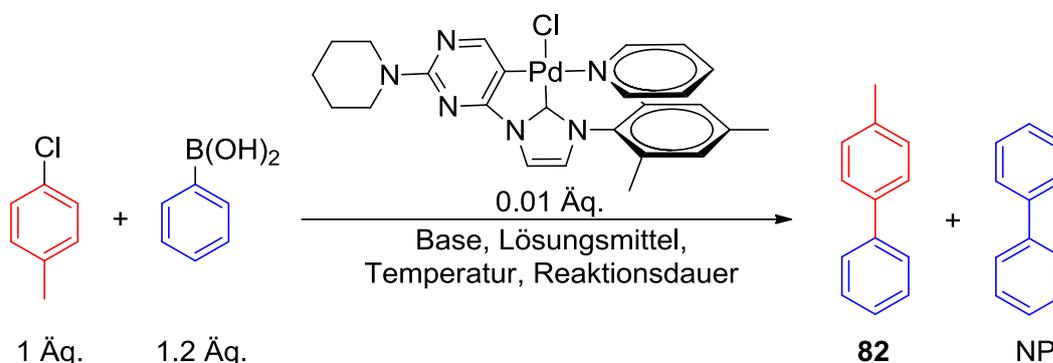


Abbildung 3.143 : Testreaktion zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der Suzukikupplung.

Im ersten groben Optimierungsschritt wurden weitläufig verschiedene Lösungsmittel getestet. Neben den Alkoholen MeOH, EtOH, *i*PrOH und Ethylenglykol wurden auch die aprotischen Lösungsmittel THF, Dioxan und DME eingesetzt. Als Basen wurden jeweils K^tOBu und K_2CO_3 in einem Überschuss von 2 Äq. und als Reaktionstemperaturen 60 °C und 80 °C gewählt. Da die Ausbeuten an **82** nach einer Reaktionsdauer von 1h in den weniger polaren, aprotischen Lösungsmitteln und Ethylenglykol stets weit unter 10 % lagen, wurden lediglich MeOH, EtOH sowie *i*PrOH für den weiteren Optimierungsprozess ausgewählt. Die geringe Umsetzung in den weniger polaren Lösungsmitteln kann sowohl auf die schlechte Löslichkeit der Base und der anorganischen Nebenprodukte der Kupplung zurückgeführt werden,^[250] als auch auf die schlechteren Bedingungen für den katalytischen Schritt der Transmetallierung, welche in polaren Lösungsmitteln begünstigt wird.

In MeOH, EtOH sowie *i*PrOH wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Zusatz von unterschiedlichen Basen (K_2CO_3 , KO^tBu , K_3PO_4 und KOH) in einem molaren Überschuss von 2 Äq. auf die Ausbeute an **82** analysiert. Die Kupplungen wurden jeweils bei 60 °C, 80 °C und 90 °C durchgeführt und nach einer Reaktionsdauer von 1 h abgebrochen. Der allgemeine Trend zeigte, dass die Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Ausbeute zur Folge hatte. Im Vergleich der Basen wurde mit K_3PO_4 das beste Ergebnis erzielt. Im direkten Vergleich der Lösungsmittel konnte kein eindeutiger Trend ausgemacht werden, weshalb der folgende Optimierungsschritt weiterhin in MeOH, EtOH sowie *i*PrOH durchgeführt wurde.

Von allen Alkoholen wurden Mischungen mit Wasser in den Volumenverhältnissen ROH/H₂O = 1:3, 1:2, 1:1 und 2:1 als Lösungsmittel getestet. Als konstante Reaktionsbedingungen wurden 2 Äq. K₃PO₄, eine Reaktionsdauer von 1 h und eine Reaktionstemperatur von 80 °C festgelegt.

Tabelle 3.26: Optimierung des Mischungsverhältnisses des Lösungsmittels mit Wasser. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1,2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% **51, 2 Äq. K₃PO₄, 80 °C, 1 h.**

| Eintrag | Lösungsmittel (v/v) | Ausbeute 82 /% | Ausbeute NP/% |
|---------|--|-----------------------|---------------|
| 1 | ⁱ PrOH/H ₂ O (1:3) | 64 | 8 |
| 2 | ⁱ PrOH/H ₂ O (1:2) | 58 | 7 |
| 3 | ⁱ PrOH/H ₂ O (1:1) | 61 | 7 |
| 4 | ⁱ PrOH/H ₂ O (2:1) | 65 | 8 |
| 5 | EtOH/H ₂ O (1:3) | 19 | 4 |
| 6 | EtOH/H ₂ O (1:2) | 25 | 6 |
| 7 | EtOH/H ₂ O (1:1) | 63 | 12 |
| 8 | EtOH/H ₂ O (2:1) | 44 | 26 |
| 9 | MeOH/H ₂ O (1:3) | 12 | 2 |
| 10 | MeOH/H ₂ O (1:2) | 22 | 3 |
| 11 | MeOH/H ₂ O (1:1) | 25 | 4 |
| 12 | MeOH/H ₂ O (2:1) | 46 | 6 |

Die Optimierungsreihe zeigte, dass die Mischungen aus zwei Anteilen Alkohol mit einem Volumenanteil Wasser in allen Fällen die besten Ausbeuten lieferten. Alle vier Testreaktionen mit MeOH/H₂O-Gemischen fielen in den Ausbeuten von **82** hinter den anderen Mischungen zurück. Dafür wurde in den Reaktionen mit EtOH im Vergleich zu den Ansätzen in ⁱPrOH/H₂O mit steigendem Alkoholanteil eine höhere Ausbeute an Nebenprodukt erhalten. Das beste Ergebnis wurde im Lösungsmittelgemisch ⁱPrOH/H₂O = 2:1 mit einer Ausbeute an **82** von 65 % und 8 % Homokupplungsprodukt erzielt (siehe Eintrag 4). Ein Kontrollversuch in reinem H₂O führte lediglich zu einer Ausbeute von 1.3 % an **82** und < 1 % Ausbeute an Nebenprodukt.

Um auch im neu festgelegten Lösungsmittelgemisch die Auswirkung verschiedener Basen beurteilen zu können, wurden erneut mehrere für Suzuki-Kupplungen beliebte Basen in einem zweifachen molaren Überschuss eingesetzt. Als konstante Reaktionsbedingungen wurde eine Reaktionsdauer von 1 h, das Lösungsmittelgemisch i PrOH/H₂O im Volumenverhältnis 2:1 und eine Reaktionstemperatur von 80 °C festgelegt.

Tabelle 3.27: Testreaktionen mit verschiedenen Basen. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% 51, 2 Äq. Base, i PrOH/H₂O 2:1 (v/v), 80 °C, 1 h.

| Eintrag | Base | Ausbeute 82/% | Ausbeute NP/% |
|---------|--------------------------------|------------------|------------------|
| 1 | K ₃ PO ₄ | 65 | 8 |
| 2 | NaHCO ₃ | 22 | 4 |
| 3 | K ₂ CO ₃ | 55 | 6 |
| 4 | KOH | 16 | 28 |
| 5 | K ^t OBu | 30 | 5 |

Erneut wurde mit K₃PO₄ die beste Ausbeute an **82** bei einem vergleichsweise geringen Anteil an Nebenprodukt erhalten (siehe Eintrag 1). In einer Testreaktion ohne Basenzusatz wurde auch nach einer Reaktionsdauer von 24 h keine Umsetzung beobachtet. In einer Messreihe mit 1 - 5 Äquivalenten an K₃PO₄ wurde für eine Basenkonzentration > 2 Äq. lediglich eine höhere Ausbeute an Nebenprodukt erhalten. Eine geringere Basenkonzentration als 2 Äq. führte zu einer geringeren Umsetzung und weniger Ausbeute an **82**.

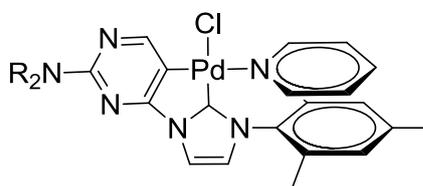
Im nächsten Optimierungsschritt wurde der Einfluss der Reaktionsdauer der Umsetzung auf die Produktausbeute, also die Katalysatoraktivität im Verlauf der Reaktion, untersucht. Die restlichen optimierten Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten.

Tabelle 3.28: Testreaktion mit Ausbeutebestimmung nach unterschiedlicher Reaktionsdauer. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1,2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% **51, 2 Äq. K_3PO_4 , $^iPrOH/H_2O$ 2:1 (v/v), 80 °C.**

| Eintrag | Dauer | Ausbeute 82/% | Ausbeute NP/% |
|---------|--------|------------------|------------------|
| 1 | 5 min | 23 | 4 |
| 2 | 15 min | 42 | 6 |
| 3 | 30 min | 61 | 8 |
| 4 | 60 min | 65 | 8 |
| 5 | 24 h | 66 | 8 |

Die Testreihe mit **51** bei 80 °C zeigte einen konstanten Umsetzungsverlauf innerhalb der ersten 30 min. Danach fiel die Katalysatoraktivität deutlich ab. In der folgenden halben Stunde stieg die Ausbeute nur noch geringfügig an, während nach 60 min Reaktionsdauer keine weitere Umsetzung mehr beobachtet werden konnte. Da bei der relativ hohen Reaktionstemperatur von 80 °C der Katalysator größtenteils innerhalb von 30 min katalytisch aktiv war, bevor er innerhalb von 60 min Reaktionsdauer vollständig zersetzt wurde, wurde eine Reaktionsdauer von 30 min für einen optimalen Katalysatorvergleich festgelegt.

Im anschließenden Optimierungsschritt sollte eine Feinabstimmung der optimalen Reaktionstemperatur unter den übrigen festgelegten Reaktionsbedingungen erfolgen. Die Versuche wurden jeweils mit den Katalysatoren **51** – **53** durchgeführt.



- 51** NR_2 = Piperidin
52 NR_2 = Pyrrolidin
53 NR_2 = Diethylamino

Abbildung 3.144 : Verwendete Katalysatoren **51 – **53**.**

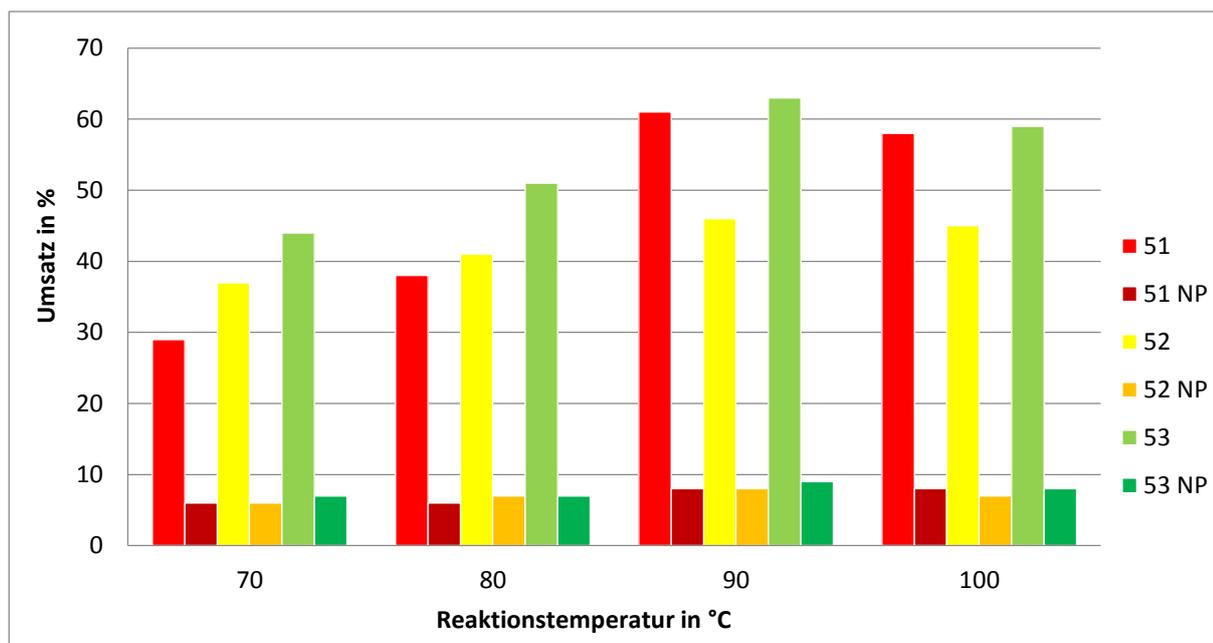


Abbildung 3.145 : Ausbeuten an **82** und dem Nebenprodukt der Homokupplung mit den Katalysatoren **51** – **53** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Weitere Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1,2 Äq. Phenylboronsäure, 1 mol% Katalysator, 2 Äq. K_3PO_4 , 30 min.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Temperaturen zeigt, wie schon in den Vorversuchen, eine deutliche Ausbeutesteigerung des gewünschten Produktes **82** mit steigenden Reaktionstemperaturen. Die Umsetzung zum Homokupplungsprodukt verläuft unter den gewählten Bedingungen nahezu temperaturunabhängig. Bei höheren Temperaturen wird aber auch eine deutlich schnellere Zersetzung der Komplexe, zu Erkennen am Ausfallen von unreaktivem *palladium black* (Palladiumnanopartikel) aus der Reaktionsmischung, beobachtet. Bei 90 °C scheint das beste Verhältnis zwischen beschleunigter Katalysereaktion und der Desaktivierung des Katalysators zu bestehen. Bei weiterer Erhöhung auf 100 °C werden für alle Komplexe gleichbleibende oder etwas geringere Ausbeuten erhalten.

Abschließend wurden die Auswirkungen einer Erhöhung der Katalysatormenge auf die Ausbeute an gewünschtem Produkt **82** und dem Nebenprodukt bei jeweils 70 °C und 80 °C untersucht. Die Ausbeute stieg mit der Erhöhung der Katalysatormenge zwar an, jedoch nicht annähernd um den gleichen Faktor. So liegen die Produktausbeuten bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% lediglich 4 – 11 % über den Ausbeuten bei Verwendung von 1 mol% Katalysator. Auch durch die Steigerung von **51** auf 5 mol% (siehe Eintrag 9) konnte die Ausbeute lediglich um weitere 7 % erhöht werden.

Tabelle 3.29: Verschiedene Katalysatorkonzentrationen bei 70 °C und 80 °C Reaktionstemperatur. Konstante Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlortoluol, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 2 Äq. K₃PO₄, 80 °C, 1 h.

| Eintrag | Temperatur / °C | Katalysator (mol%) | Ausbeute 82 /% | Ausbeute NP/% |
|---------|-----------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| 1 | 70 | 51 (1) | 29 | 6 |
| 2 | 70 | 51 (2) | 38 | 8 |
| 3 | 70 | 52 (1) | 37 | 6 |
| 4 | 70 | 52 (2) | 41 | 8 |
| 5 | 70 | 53 (1) | 51 | 7 |
| 6 | 70 | 53 (2) | 63 | 10 |
| 7 | 80 | 51 (1) | 38 | 6 |
| 8 | 80 | 51 (2) | 44 | 9 |
| 9 | 80 | 51 (5) | 51 | 14 |
| 10 | 80 | 52 (1) | 40 | 6 |
| 11 | 80 | 52 (2) | 52 | 10 |
| 12 | 80 | 53 (1) | 51 | 7 |
| 13 | 80 | 53 (2) | 63 | 10 |

3.9.2 Katalyse unter optimierten Bedingungen

In einer Testreaktion unter den optimierten Bedingungen wurde die katalytische Aktivität der erhaltenen Pd(II)-Komplexe (siehe Abbildung 3.146) in der Suzuki-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure untersucht. Dazu wurden die Edukte mit einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% für 30 min bei 90 °C umgesetzt und die Ausbeute am Suzuki-Kupplungsprodukt **82** mittels GC- und GC-MS-Analyse bestimmt (siehe Abbildung 3.147).

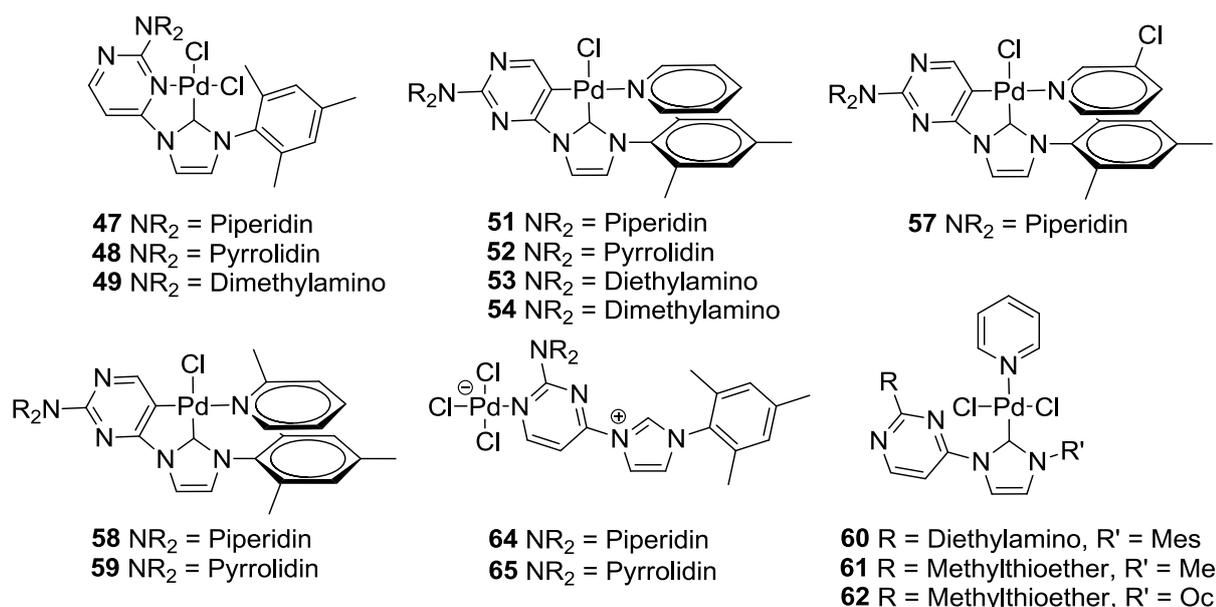
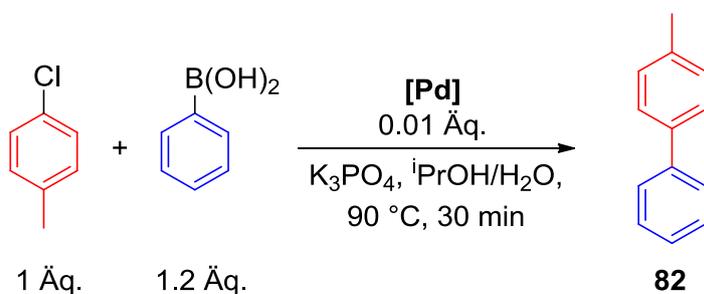


Abbildung 3.146 In der Suzuki-Kupplung unter optimierten Bedingungen eingesetzte Pd(II)-Komplexe.

Außerdem wurde die Testreaktion unter optimierten Bedingungen mit den kommerziell verfügbaren Palladiumkomplexen Palladium(II)dichlorid (PdCl₂), Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid (Pd(PPh₃)₂Cl₂) und Bis(benzonitril)palladium(II)-dichlorid (Pd(BZN)₂Cl₂) durchgeführt.



| | | |
|--|------------------|------------------|
| 47 : 9 % | 51 : 61 % | 57 : 43 % |
| 48 : 6 % | 52 : 48 % | 58 : 51 % |
| 49 : 9 % | 53 : 63 % | 59 : 55 % |
| | 54 : 53 % | |
| PdCl ₂ : 10 % | 60 : 55 % | |
| Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ : 1 % | 64 : 18 % | 61 : 0 % |
| Pd(BZN) ₂ Cl ₂ : 2 % | 65 : 34 % | 62 : 0 % |

Abbildung 3.147 : Suzuki-Kupplung von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure durch verschiedenen Pd(II)-Komplexe unter optimierten Bedingungen. Ausbeuten von 82 per GC-MS ermittelt.

Die nicht C-H-aktivierten *NHC*-Komplexe **47** – **49** fallen im Vergleich der Ausbeuten der Testreaktion deutlich hinter den C-H-aktivierten Komplexen zurück. Das koordinierte Carbanion erhöht weiter die Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum und verbessert deutlich die Stabilität und Aktivität der Komplexe im Vergleich zu den nur *NHC*-koordinierten Verbindungen **47** - **49**. Die C-H-aktivierten Komplexe **51** – **54** zeigen mit größer werdendem sterischen Anspruch des tertiären Aminosubstituenten im Liganden eine leichte Steigerung der katalytische Aktivität in der Test-Kupplung.

Die hohe Ausbeute des Komplexes **60** unter diesen Bedingungen lässt auf eine *in situ* verlaufende C-H-Aktivierung schließen, wie sie bereits im NMR-Experiment zur C-H-Aktivierung beobachtet wurde. Das basische Reaktionsmedium und die Reaktionstemperatur von 90 °C sind hierfür gute Voraussetzungen. Es gibt keine Hinweise für eine ähnliche *in situ* C-H-Aktivierung für die Komplexe **47** – **49**. Dies würde ohne stabilisierendes Pyridin als Lösungsmittel oder Ligand auch sehr überraschen.

DFT-Rechnungen an PEPPSI-Komplexen zufolge dissoziiert der Pyridinligand erst nach der Reduktion des Metallzentrums zu Pd(0) und beeinflusst dadurch deutlich die Präformation der katalytischen aktiven Spezies.^[255] Dies erklärt den Einfluss unterschiedlich substituierter Pyridinliganden auf die Ausbeute, obwohl alle Variationen zur gleichen katalytischen Spezies führen sollten. Mit dem 3-chlorpyridin koordinierte Komplex **57** wurde eine etwas geringere Ausbeute erhalten als mit 2-Methylpyridin (**58** und **59**) und unsubstituiertem Pyridin als labilem Liganden.

Die nicht *NHC*-stabilisierten Komplexen **64** und **65** führen zu etwas besseren Ausbeuten als die nicht C-H-aktivierten Komplexe. Diese zwitterionische Komplexstruktur ohne *NHC*-Stabilisierung führt wahrscheinlich zu einer schnellen Zersetzung im stark polaren Reaktionsmedium. Für alle Ansätze wurde augenblicklich das Ausfallen von schwarzem elementarem Palladium aus der Reaktionsmischung beobachtet.

Mit den Komplexen **61** und **62**, welche methylthioethersubstituierte Liganden enthalten, konnte gar keine Umsetzung zum gewünschten Produkt erhalten werden. Lediglich eine geringe Ausbeute am Homokupplungsprodukt wurde beobachtet. Dieser Substituent führt also zu einer völligen Desaktivierung des Katalysators in Suzuki-Kupplungen unter diesen Bedingungen. Die kommerziell erhältlichen Pd(II)-Verbindungen zeigen unter den gewählten Bedingungen alle deutlich schlechtere katalytische Aktivität in der Testreaktion, selbst mit dem sonst beliebten, sterisch anspruchsvollen PPh₃-Ligand, als die C-H-aktivierten, *NHC*-Carbanion-Komplexe. Im stark polaren Reaktionsmedium

könnte die schlechte Löslichkeit der neutralen katalytischen Spezies dieser Verbindung für die geringen Ausbeuten mit verantwortlich sein.

3.9.3 Erweiterte Substratbreite der Suzuki-Kupplung

Da die C-H-aktivierten Komplexe **51** – **54** alle in der Lage sind das relativ unreaktive 4-Chlortolul in Suzuki-Kupplungen umzusetzen, wurde die Anwendungsbreite der neuen Katalysatoren untersucht. Dazu wurden elektronisch aktivierte und desaktivierte Chloraryle mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäurederivaten unter den ermittelten optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt und die Ausbeuten am Kupplungsprodukt bestimmt.

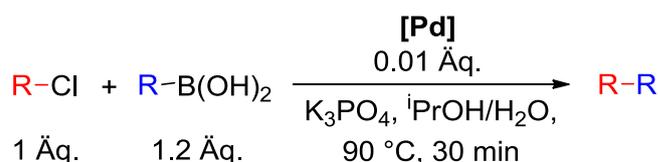


Abbildung 3.148 Reaktionsbedingungen der durchgef\u00fchrten Suzuki-Kupplungen mit verschiedenen Chloraryl- und Borons\u00e4urederivaten.

Durch einen elektronenziehenden Acetophenon- und Propiophenonsubstituenten in *para*-Stellung zum Chloridrest wird der Katalyseschritt der oxidativen Addition beg\u00fcnstigt. Wie erwartet wurden sehr gute Ausbeuten an Kupplungsprodukten mit diesen elektronisch aktivierten Chlorarylen erhalten. Selbst die sterisch stark gehinderte 2,6-Dimethylphenylborons\u00e4ure konnte erfolgreich mit Ausbeuten > 50 % umgesetzt werden.

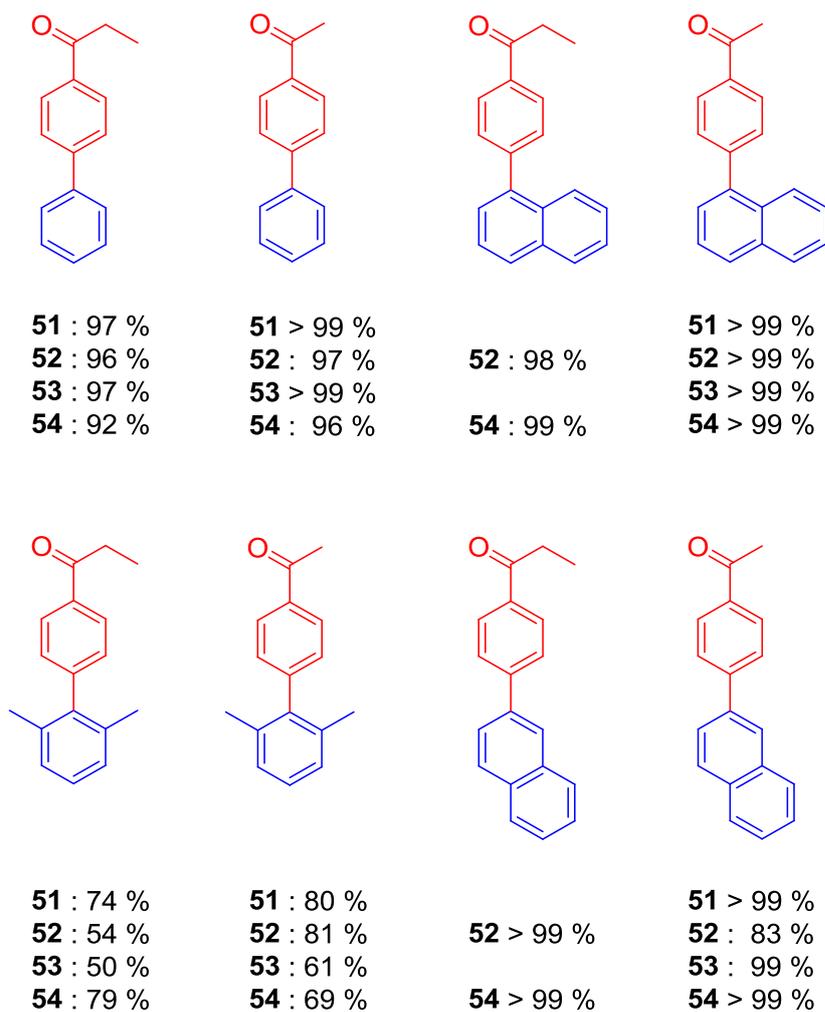


Abbildung 3.149 Suzuki-Kupplungsprodukte von elektronisch aktivierte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren.

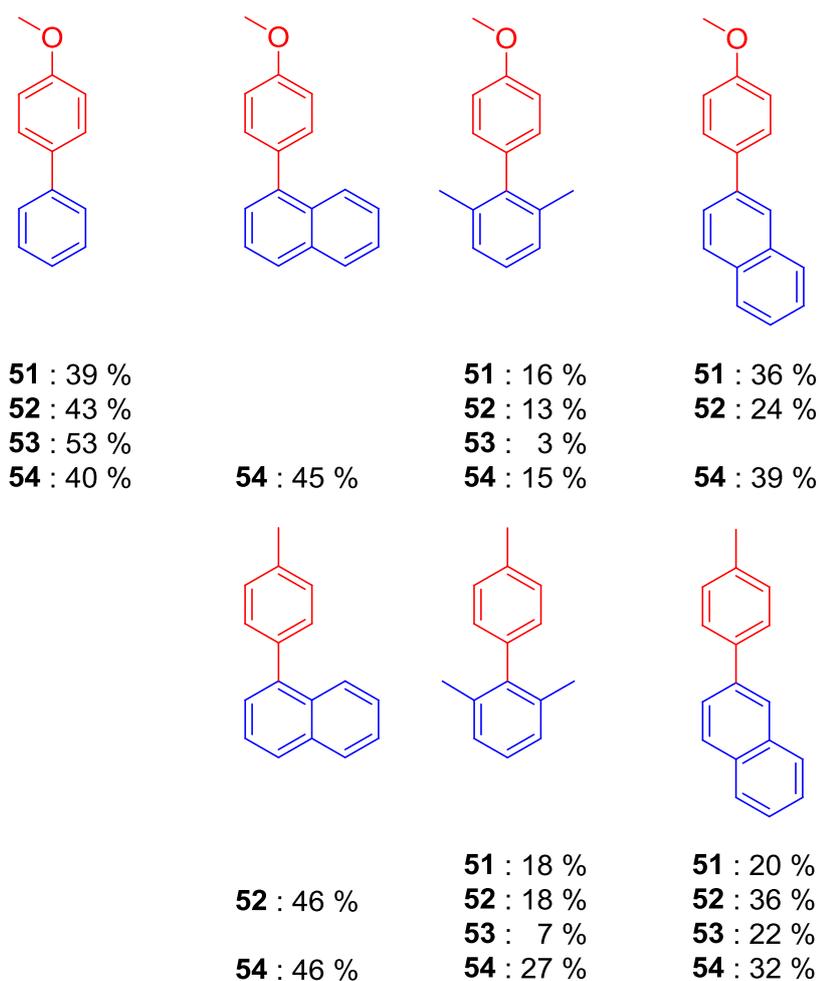


Abbildung 3.150 Suzuki-Kupplungsprodukte von elektronisch desaktivierte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren.

Auch elektronisch desaktivierten Chloraryle, deren oxidative Addition durch einen *para*-ständigen elektronenschiebenden Rest erschwert wird, können mit den C-H-aktivierten Komplexen umgesetzt werden. Zwar werden geringere Ausbeuten mit einem Methylether- und Methylsubstituenten am Chloraryl erhalten, trotzdem zeigen die Komplexe selbst in der sehr anspruchsvollen Kupplung mit der sterisch stark gehinderten 2,6-Dimethylphenylboronsäure noch eine gewisse Umsetzung. Mit dem Komplex **53** werden in diesen gehinderten Kupplungen die schlechtesten Ausbeuten erhalten.

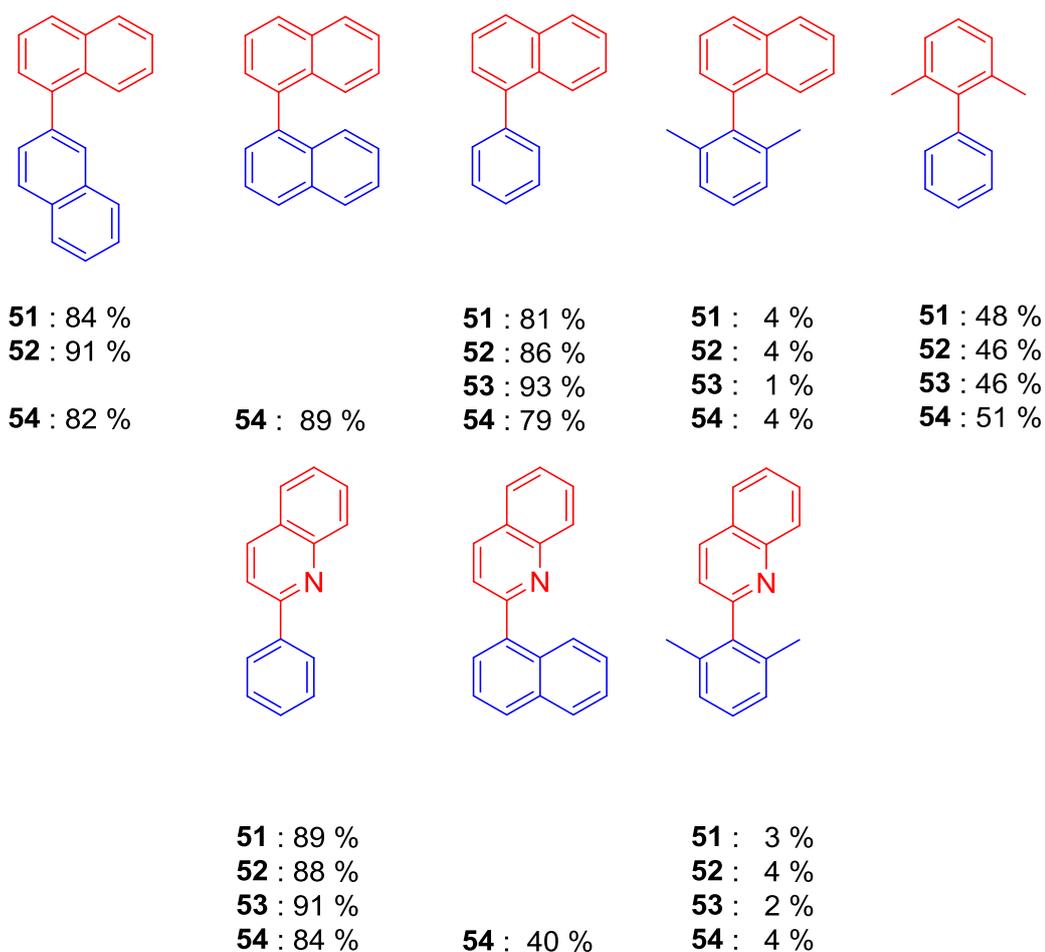


Abbildung 3.151 Suzuki-Kupplungsprodukte von sterisch gehinderte Chlorarylen mit verschiedenen sterisch gehinderten Boronsäuren.

Mit dem sterisch gehinderten 1-Chlornaphthalin und 2-Chlorquinolin wurden mit sterisch ungehinderten und mäßig gehinderten Boronsäurederivaten sehr gute Ausbeuten am Kupplungsprodukt erreicht. Nur mit der sterisch stark gehinderten 2,6-Dimethylphenylboronsäure wurde kaum Umsetzung zum gewünschten Kupplungsprodukt beobachtet. In den anspruchsvollen Kupplungen des sterisch stark gehinderten 2-Chloro-1,3-dimethylbenzol hingegen konnten Ausbeuten von ca. 50 % erhalten werden. Eine sterische Hinderung am Boronsäurederivat wirkt sich in den durchgeführten Versuchen also stärker auf die Ausbeute der Suzuki-Kupplung aus als der gleiche sterische Anspruch am Chloraryl.

3.9.4 Weitere Experimente zur Suzuki-Kupplung

Durch die Zugabe von elementarem Quecksilber zur Reaktionsmischung sollte theoretisch eine Unterscheidung zwischen einer homogenen Katalysatorspezies und freien Palladiumnanopartikeln als heterogene Katalysatorspezies möglich sein.^[256-258] Das elementare Quecksilber im großen Überschuss sollte als Katalysatorgift die Oberfläche der Palladiumnanopartikeln desaktivieren. Ein positiver Quecksilbertest, also eine vollständige Desaktivierung der katalytischen Spezies, wird üblicherweise als Beweis katalytisch aktiver, heterogener Palladiumnanopartikel interpretiert. Ein gewisser Einfluss der Quecksilberzugabe auf die Ausbeute und den Katalyseverlauf ist jedoch unabhängig von der Art der Pd(0)-Spezies immer zu erwarten.^[259]

Tabelle 3.30: Ergebnisse des Quecksilbertest mit 52 und 53. Sonstige Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlorpropiophenon, 1,2 Äq. Phenylboronsäure, 2 Äq. K₃PO₄, 82 °C, 1 h, ⁱPrOH.

| Eintrag | Katalysator (mol%) | Ausbeute / % | Bemerkung |
|---------|--------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | 52 (0.5) | 49 | Blindprobe |
| 2 | 52 (0.5) | 43 | Hg Zugabe nach 0 min |
| 3 | 52 (0.5) | 47 | Hg Zugabe nach 15 min |
| 4 | 52 (0.5) | 37 | 1 h Vorbehandlung mit Hg |
| 5 | 52 (0.5) | 30 | 1 h Vorbehandlung ohne Hg |
| 6 | 53 (1) | 97 | Blindprobe |
| 7 | 53 (1) | 39 | Hg Zugabe nach 0 min |
| 8 | 53 (1) | 41 | Hg Zugabe nach 15 min |

Die Ergebnisse des Quecksilbertest schließen Palladiumnanopartikel als alleinige katalytische Spezies eindeutig aus. Während im Ansatz mit geringerer Katalysatorkonzentration (Eintrag 1 – 5) nur geringe Ausbeuteverluste durch die Zugabe des elementaren Quecksilbers beobachtet wurden, lassen auch die deutlichen Ausbeuteverluste von Eintrag 7 und 8 höchstens auf eine teilweise Katalyse durch Palladiumnanopartikel schließen. Jedoch müsste für ein aussagekräftigeres Ergebnis keine Umsetzung im Ansatz mit sofortiger Zugabe des Quecksilbers (Eintrag 7) festgestellt werden. In den vorbehandelten Ansätzen (siehe Eintrag 4 und 5) wurde erst

nach 1 h kräftigem Rühren bei 82 °C mit und ohne Quecksilberüberschuss 1 Äq. 4-Chlorpropiophenon zugegeben. Die Katalysatorzersetzung unter den Reaktionsbedingungen scheint ohne Quecksilberzugabe sogar schneller zu verlaufen. In keinem der Ansätze zum Quecksilbertest wurde ein vollständiges Erliegen der Katalyse durch die Zugabe des Quecksilbers beobachtet.

Zur weiteren Untersuchung von Reaktionsverlauf und Lebensdauer der C-H-aktivierten Katalysatoren wurden Testreaktionen bei 50 °C durchgeführt, um eine Zersetzung des Katalysators aufgrund der hohen Reaktionstemperatur ausschließen zu können. Mit einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% von **53** konnte bei 50 °C nach 24 h vergleichbar hohe Ausbeuten in der Umsetzung von 4-Chlorpropiophenon mit Phenylboronsäure erreicht werden wie zuvor bei 90 °C innerhalb von 30 min. Damit wird eine gleich bleibende Wechselzahl (TON, engl. Turnover number) unabhängig von der Reaktionstemperatur für **53** erhalten.

Tabelle 3.31: Vergleichsmessungen bei 50 °C, sonstige Bedingungen: 1 Äq. 4-Chlorpropiophenon, 1.2 Äq. Phenylboronsäure, 2 Äq. K₃PO₄, ^tPrOH/H₂O.

| Eintrag | Katalysator (mol%) | Ausbeute / % | Bemerkung |
|----------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| 1 | 53 (1) | 97 | 90 °C 0.5 h |
| 2 | 53 (1) | 94 | 50 °C, 24 h |
| 3 | 53 (0.5) | 46 | 50 °C, 48 h |

In einem weiteren Ansatz mit 0.5 mol% an **53** bei 50 °C wurde in der ersten Stunde der Reaktion alle 5 min eine Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und die Ausbeute am gewünschten Produkt und Homokupplungsprodukt bestimmt. Die Reaktion wurde für insgesamt 168 h umgesetzt.

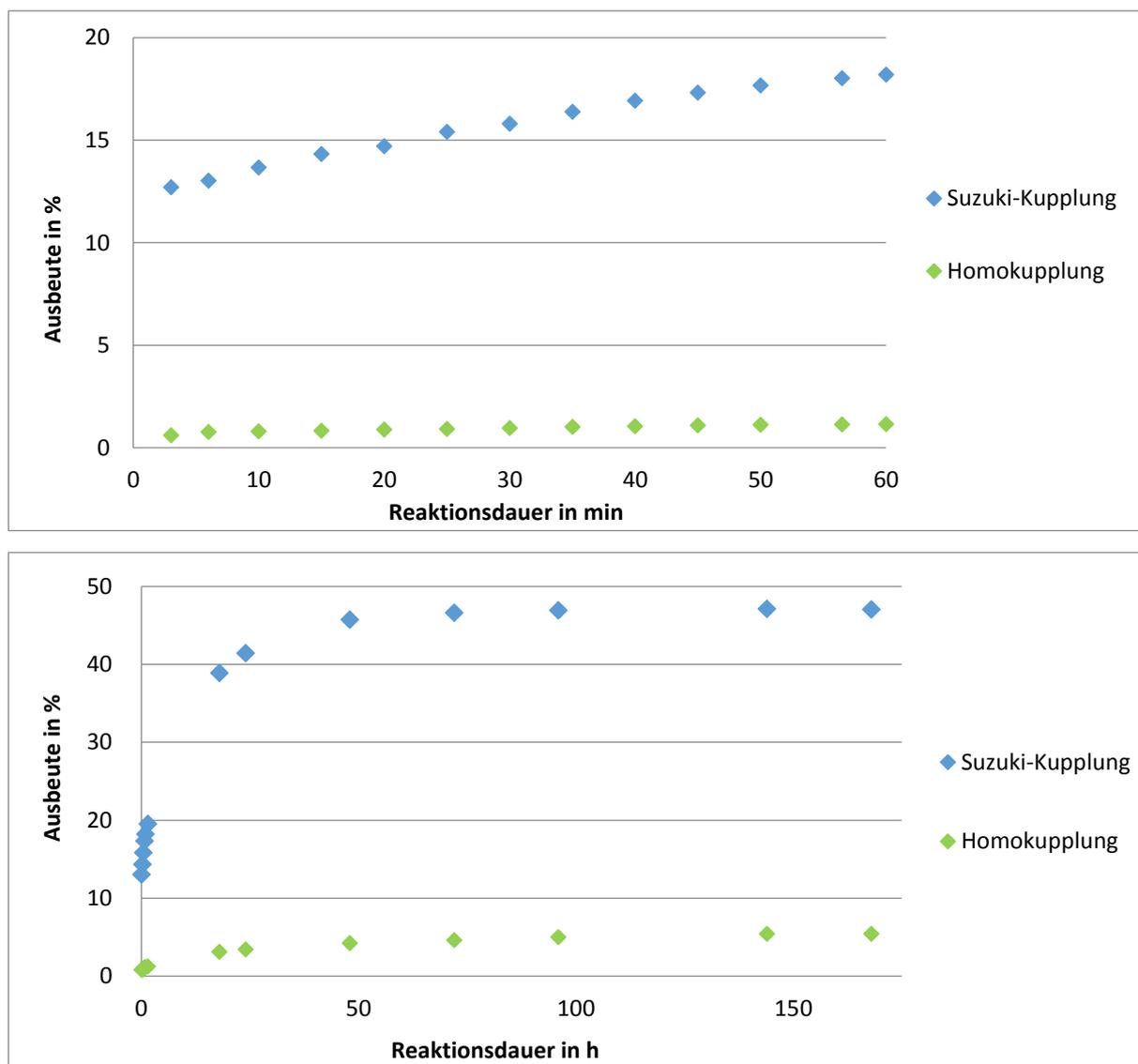


Abbildung 3.152 : Reaktionsverlauf der Suzuki-Kupplung von 1 Äq. 4-Chlorpropiophenon mit 1.2 Äq. Phenylboronsäure und 2 Äq. K_3PO_4 in $iPrOH/H_2O$ bei 50 °C mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% an **53**. Oben: Reaktionsverlauf der ersten 60 min. Unten: Reaktionsverlauf innerhalb von 168 h.

Es wird eine sehr schnelle und vollständige Aktivierung des Katalysators innerhalb der ersten Minuten beobachtet. Bereits bei der ersten Probenentnahme nach 3 min wurde eine Ausbeute von 13 % ermittelt. Anschließend wird ein konstanter Anstieg der Ausbeute am Suzuki-Kupplungsprodukt über die ersten 60 min beobachtet. Nach 24 h ist ein deutlicher Abfall an katalytischer Aktivität in der Reaktionsmischung erkennbar. Nach 48 h kann von einer vollständigen Desaktivierung des Katalysators gesprochen werden. Im Vergleichsansatz mit 1 mol% an **53** (siehe Tabelle 3.31) konnte nach 24 h bei 50 °C eine ca. doppelt so hohe Ausbeute erzielt werden, womit sich auch unter diesen Reaktionsbedingungen ein vergleichbarer Umsatz pro Katalysatormolekül ergibt.

3.10 Experimente zur ruthenium- und iridiumkatalysierten Transferhydrierung

3.10.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Bei der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon wurde *i*PrOH als Lösungsmittel gewählt, da es gleichzeitig als Wasserstoffdonor in der Reaktion fungiert. Die hohe Empfindlichkeit der katalytisch aktiven Metallhydridspezies gegen Spuren von Sauerstoff im Lösungsmittel macht eine gründliche Entgasung des *i*PrOH unumgänglich. Im Vergleich verschiedener Methoden zum Entgasen des Lösungsmittels wurden die besten Ergebnisse in frisch nach der freeze-pump-thaw Methode entgastem *i*PrOH technischer Reinheit erhalten. Alle Katalysereaktionen wurden unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. In einer Versuchsreihe mit dem diethylaminosubstituierten Ru(II)-Katalysator **72** wurden die Basen NaOH, KOH, K₃PO₄ und K^tOBu in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zur Katalysatormenge (1:1 → 1:50) bei Reaktionstemperaturen von 50 °C, 82 °C und Raumtemperatur getestet. Das beste Ergebnis wurde für die Basen NaOH und KOH mit einem starken Basenüberschuss von mindestens 1:40 bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C erhalten. Ohne Basenzugabe wurde bei keiner Reaktionstemperatur eine Umsetzung beobachtet. Ebenso konnte bei Raumtemperatur keine Katalysatoraktivität beobachtet werden. Anschließend wurden unter den gewählten optimierten Reaktionsbedingungen, also mit der Base NaOH im Verhältnis 1:40 zur Katalysatormenge in frisch entgastem *i*PrOH bei 82 °C, verschiedene Katalysatorkonzentration getestet. Dabei wurde für die getesteten Ru(II)-Katalysatoren **70** – **73** bereits bei einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% bei der ersten Probenentnahme nach 1 h eine vollständige Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol beobachtet. Erst durch eine Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 0.15 mol% konnte die Reaktionsdauer bis zur vollständigen Umsetzung auf über 72 h deutlich verlängert werden.

3.10.2 Vergleich der Katalysatoraktivität unter optimierten Bedingungen

Zum Vergleich der katalytischen Aktivität der Ru(II)-Komplexe **70** – **73** und der Ir(III)-Komplexe **75** – **78** wurden jeweils eine Transferhydrierung von Acetophenon unter optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 3.153) durchgeführt, nach je 14 h, 24 h, 38 h, 48 h und 72 h Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und mittels GC-MS analysiert um den Reaktionsverlauf zu beobachten.

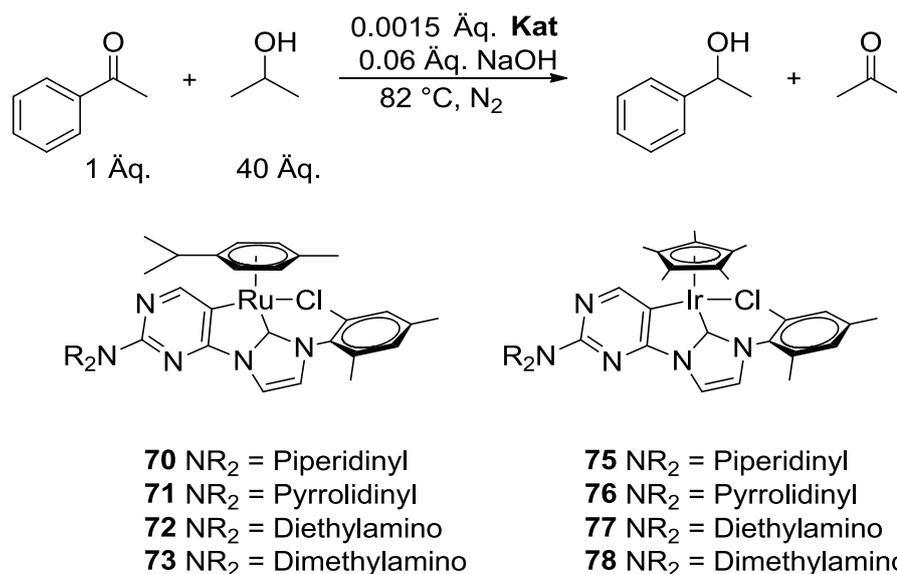


Abbildung 3.153 : Optimierte Reaktionsbedingungen für die Durchführung der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon.

Im Vergleich der C-H-aktivierten *NHC*-Ru(II)-Komplexe **70** – **73** (siehe Abbildung 3.154) und der Ir(III)-Analoge **75** – **78** (siehe Abbildung 3.155) werden für alle Katalysatoren sehr gute Aktivitäten beobachtet. Nach 72 h ist für alle Komplexe eine nahezu vollständige Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol erreicht. In der ersten 14 h ergibt sich aus dem Vergleich der errechneten Wechselzahlen (TOF, engl. Turnover frequency) eine durchweg höhere Effizienz der Ir(III)-Komplexe. Unter den Ru(II)-Komplexen wird für den piperidiny substituierten Komplex **70** die höchste TOF erhalten. **73** zeigt zwar in den ersten 14 h eine ähnlich gute Aktivität, fällt dann aber im weiteren Verlauf des Katalyseexperimentes hinter den restlichen Ru(II)-haltigen Katalysatoren zurück. Nach 48 h werden für **70** – **73** wieder ähnliche Ausbeuten beobachtet. Bei den Ir(III)-Komplexen zeigen die Katalysatoren **75** und **76**, welche mit cyclischen Aminoresten substituierte Liganden enthalten, über die ersten 24 h eine größere Katalysatoraktivität und die größte TOF in den ersten 14 h.

Tabelle 3.32: Errechnete TOF [s^{-1}] über die ersten 14 h der Transferhydrierung von Acetophenon.

| 70 | 71 | 72 | 73 | 75 | 76 | 77 | 78 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.074 | 0.061 | 0.058 | 0.066 | 0.095 | 0.097 | 0.086 | 0.087 |

TON = mmol Produkt / mmol of Katalysator; TOF = TON / Reaktionsdauer in s

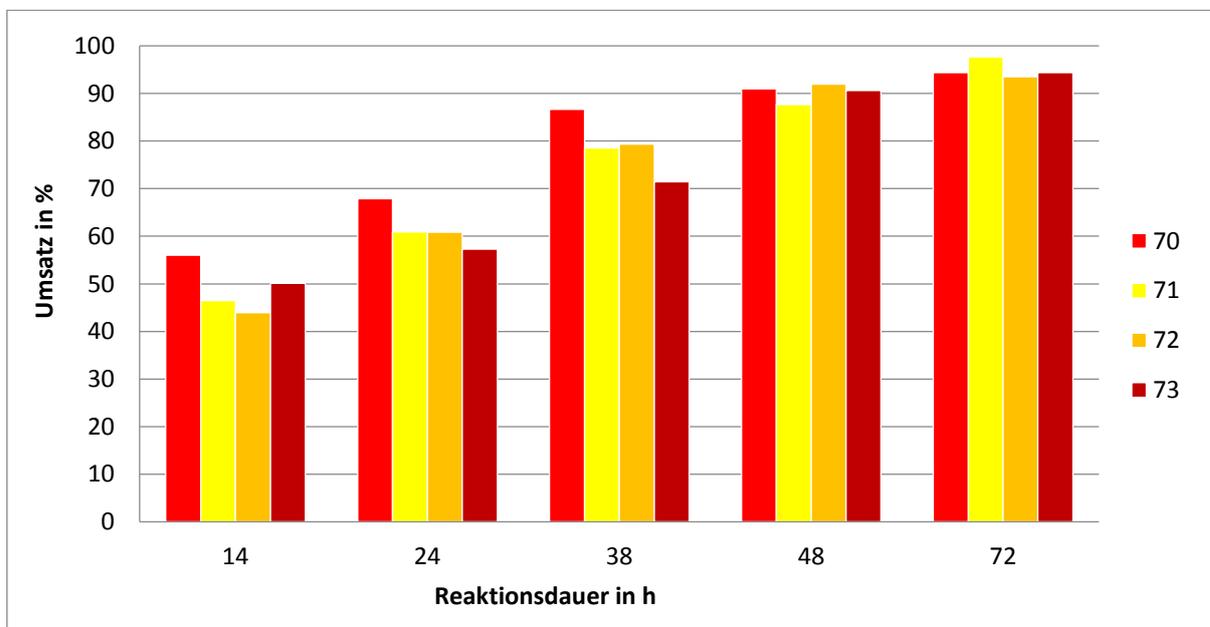


Abbildung 3.154: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Rutheniumkomplexen 70 – 73 unter optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 3.153).

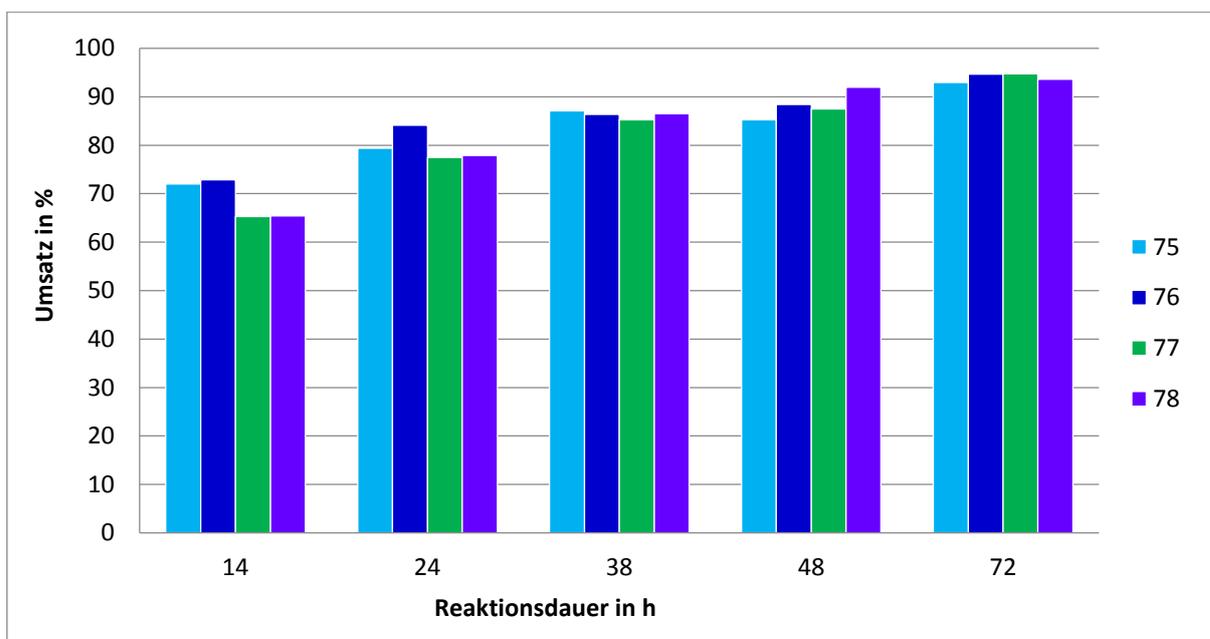


Abbildung 3.155: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Iridiumkomplexen 75 – 78 unter optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 3.153).

Um die Lebensdauer der Katalysatoren zu untersuchen, wurde in einer Versuchsreihe mit dem Ru(II)-basierten Katalysator **71** und den Ir(III)-haltigen Komplex **77** alle 72 h ein weiteres Äquivalent Acetophenon zur Reaktionsmischung zugegeben und der Katalysefortschritt mittels GC-MS beobachtet. Auch nach drei Zyklen wurde keine Katalysatordeaktivierung oder ein Rückgang der Umsetzung festgestellt. Die hohe Katalysatorstabilität führt zu TON (engl. Turnover number) von > 1840 für den Komplexe **71** und > 1880 für **77**.

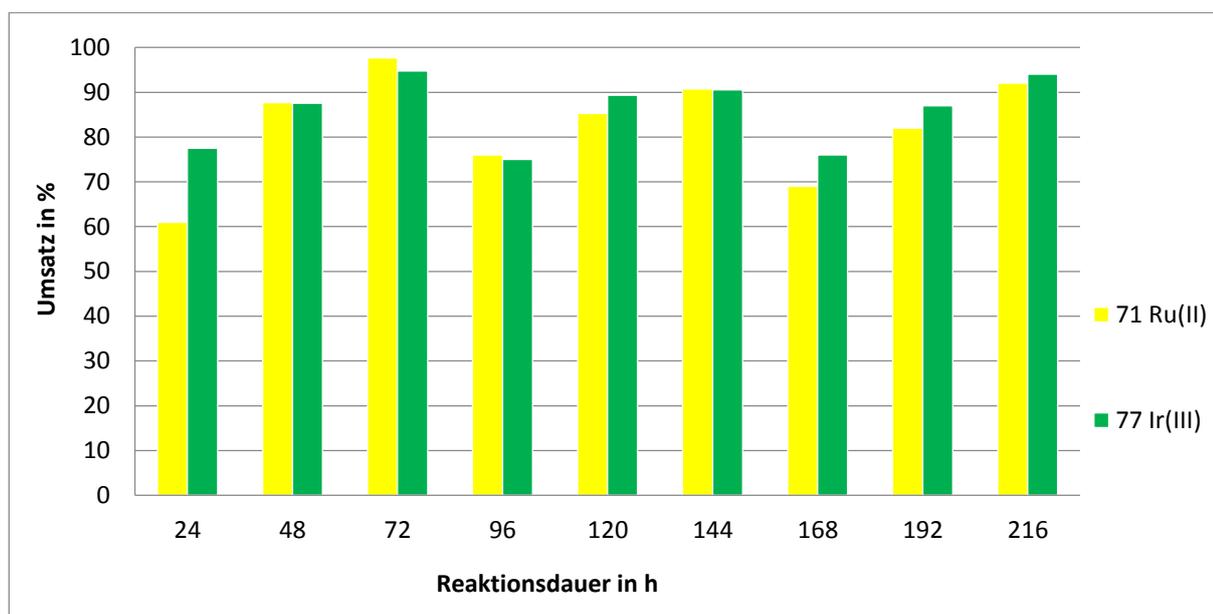


Abbildung 3.156: Transferhydrierung mit 3 Mal neuer Zugabe von 1 Äquivalent Edukt

4 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Darstellung der neuen 2-Amino-4-(imidazolyldenyl)pyrimidinliganden wurde eine erfolgreiche Syntheseroute zu den Imidazoliumvorstufen ausgehend von 2,4-Dichlorpyrimidin mit einer Benzyletherschutzgruppe erarbeitet und optimiert. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zuerst den gewünschte Aminorest in der 2-Position des Pyrimidinrings einzuführen und anschließend die chlorierte Ausgangsverbindung mit einfach substituierten Imidazolderivaten zur ionischen Ligandenvorstufe umzusetzen.

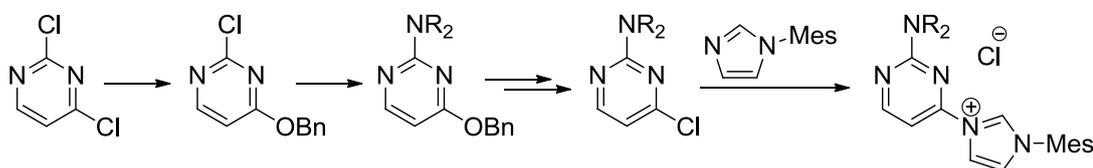


Abbildung 4.1: Schematisch dargestellte Syntheseroute der ionischen Vorstufe der neuen 2-Amino-4-(imidazolyldenyl)pyrimidinliganden.

Über eine alternative Syntheseroute ausgehend von 2-Thiouracil wurden zwei Ligandenvorstufen mit Methylthioetherresten statt tertiären Aminosubstituenten am Pyrimidinring und ein mit primärem Aminorest substituiertes Derivat erhalten.

In Palladium(II)-Komplexen der pyrimidinyl- und mesitylsubstituierten Liganden wurden verschiedene Koordinationsmodi in Abhängigkeit von der verwendeten Synthesemethode beobachtet. Über Silber-Carben-Komplexe **B** als Carben-Transferreagenzien konnten für die verschieden tertiär amino- und mesitylsubstituierten Liganden die nicht C-H-aktivierten, d.h. C,N-koordinierten Palladiumkomplexe **C** dargestellt werden. Eine direkte Umsetzung der ionischen Imidazoliumverbindungen **A** mit Palladiumvorstufen wie PdCl₂ führte in Pyridin und Pyridinderivaten als Lösungsmittel direkt zu einer C-H-Aktivierung im Pyrimidinring des Liganden. Durch Eliminierung von HCl wurden die *NHC*-Palladium(II)-Komplexe **D** mit einer Carben-Carbanion-Koordination gebildet. Der leicht basische Pyrimidinligand stabilisiert während der Komplexbildung die hochreaktive, C-H-aktivierte Spezies und verhindert so Neben- und Zersetzungsreaktionen. Über die Abspaltung des labilen Pyrimidinliganden durch Erhitzen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wurden

die zweikernigen, unlöslichen, pyridinfreien Palladiumkomplexe **E** erhalten und mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese Reaktion ist vollständig reversibel und wurde zum Einführen verschiedener Pyridinderivate als labile Liganden genutzt. In schwach koordinierenden Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt $< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, wie THF, wurde durch eine direkte Umsetzung der ionischen Vorstufen der Liganden mit PdCl_2 eine weitere Art von Pd(II) -Komplexen erhalten, für welche die Strukturformel eines N -koordinierten Palladates **F** postuliert wurde.

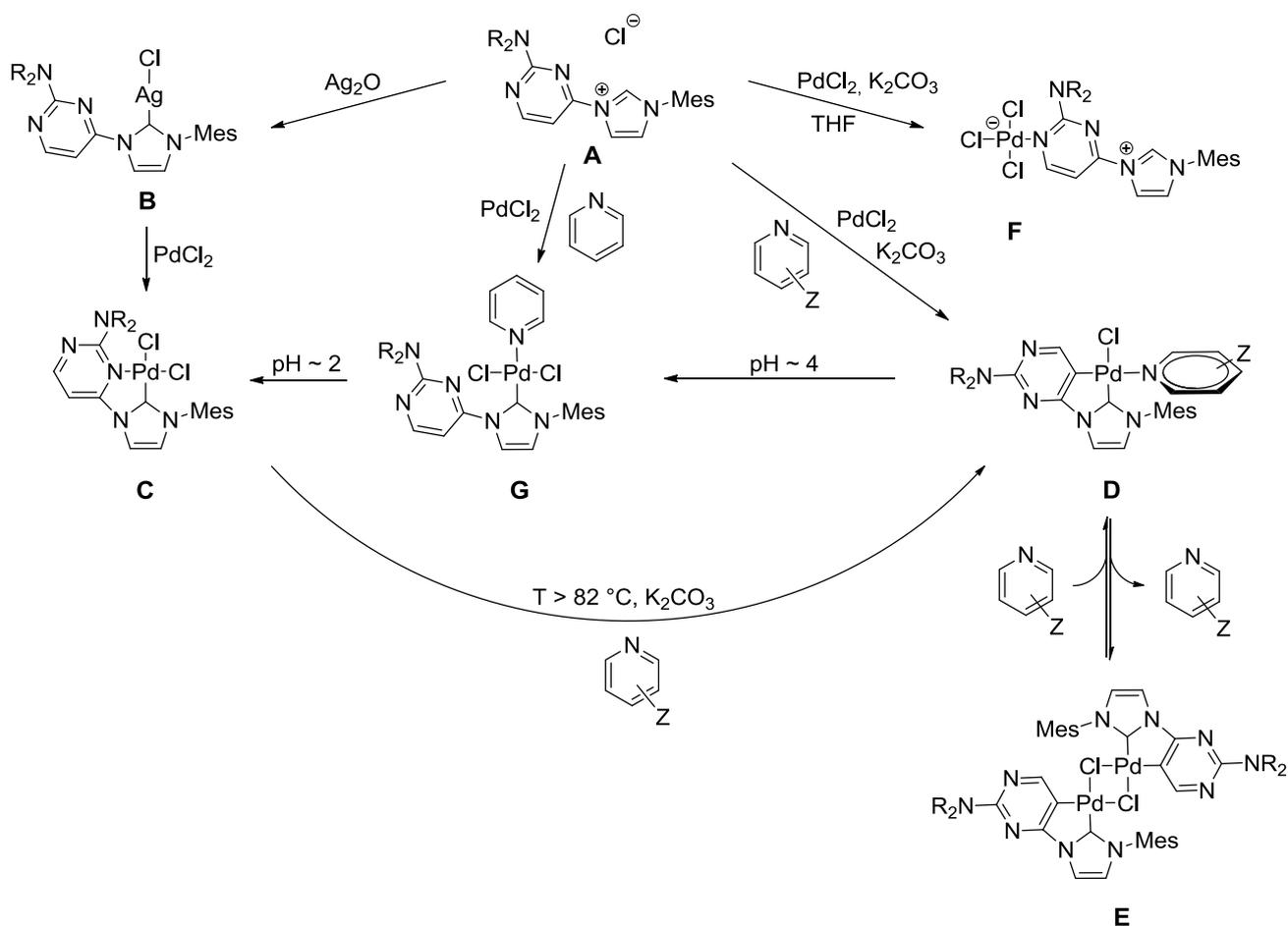


Abbildung 4.2: Verschieden koordinierte Pd(II) -Komplexe der neuen Liganden durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der Komplexsynthese.

In NMR-spektroskopischen Experimenten wurde die Reversibilität der C-H-Aktivierung im Pyrimidinring der Pd(II) -Komplexe in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur nachgewiesen. Unter basischen Bedingungen in Pyridin reagierte der C,N -koordinierten NHC -Komplex ab einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum C-H-aktivierten Analogon. Auch hier erwies sich der stabilisierende Pyridinligand für die C-H-Aktivierung und HCl-Eliminierung als notwendig. Die Rückreaktion wurde unter schwach sauren

Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur über eine *NHC*-gebundene, pyridinhaltige Spezies, strukturanalog der literaturbekannten PEPPSI-Komplexe, beobachtet. Pd(II)-Komplexe der Struktur **G** wurden ebenfalls direkt aus den Ligandenvorstufen mit PdCl₂ in Pyridin bei geringen Basenkonzentrationen erhalten.

Für die stark Lewis-aciden Übergangsmetallzentren Iridium (III) und Ruthenium (II) wurden mit den entsprechenden ionischen Ligandenvorstufen über *in situ* dargestellte Silber-Carben-Komplexe ausschließlich die C-H-aktivierten Halbsandwichkomplexe der neuen 2-Amino-4-(imidazolyliidenyl)pyrimidinliganden erhalten, trotz variiertes Reaktionsbedingungen. Während für die Palladiumkomplexe eine Aktivierungstemperatur von 80 °C bestimmt wurde, erfolgte die C-H-Aktivierung mit HCl-Eliminierung bei diesen Übergangsmetallzentren bereits bei Raumtemperatur irreversibel.

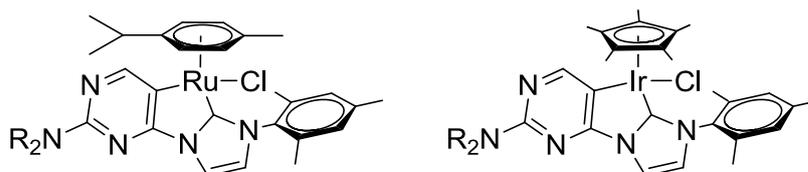


Abbildung 4.3: C-H-aktivierte Ru(II)- und Ir(III)-Halbsandwichkomplexe der neuen Liganden.

In Rahmen dieser Arbeit wurde die Notwendigkeit eines sterisch anspruchsvollen, stabilisierenden Mesitylrestes am *NHC*-Liganden für stabile und isolierbare C-H-aktivierte Komplexe beobachtet. Mit anderen, sterisch weniger anspruchsvollen Resten an dieser Position des Liganden wurden unter den Reaktionsbedingungen für potentielle C-H-Aktivierungen nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Wie in früherer Arbeiten der AG Thiel^[105,112] zeigten die C-H-aktivierten Übergangsmetallkomplexe der neuen Liganden sehr gute Aktivitäten in verschiedenen katalytischen Anwendungen. Dies kann auf die hohe Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum durch die Koordination des Carbanions zurückgeführt werden. Im neuen Ligandensystem wird dieser positive Effekt zusätzlich durch die Koordination eines stabilisierenden *NHC* mit starkem σ -Donorcharakter ergänzt. Unter optimierten Bedingungen wurden in der Suzuki-Miyaura-Kupplung mit geringeren Katalysatorkonzentrationen der C-H-aktivierten Pd(II)-Komplexen statt den reaktiveren

Bromarylen^[112] eine große Bandbreite von sterisch und elektronisch gehinderten Chlorarylen mit verschiedenen Boronsäurederivaten erfolgreich zu Biarylen umgesetzt. Mit den C-H-aktivierten Ru(II)- und Ir(III)-Halbsandwichkomplexen der neuen Liganden wurden in der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon bereits bei geringen Katalysatorkonzentrationen von 0.15 mol% sehr hohe Ausbeuten erhalten. Die katalytisch hochaktiven Komplexe zeichneten sich außerdem durch eine hohe Stabilität unter den optimierten Reaktionsbedingungen aus. Durch wiederholte Zugabe von Acetophenon wurde eine TON von über 1800 bei nahezu gleichbleibenden TOF erreicht. Es wurden keine Hinweise auf eine Reversibilität der C-H-Aktivierung im Pyrimidinring während der Transferhydrierung gefunden. Diese Funktionalität hätte als interne Basenfunktion in der Katalyse ausgenutzt werden können, wie es bereits für andere pyrimidinsubstituierte Ru(II)-Komplexe nachgewiesen wurde.^[105]

Von jedem Komplextyp der neuen C-H-aktivierten Übergangsmetallkomplexe wurden messbare Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten, welche tiefere Einblicke in die Bindungssituation der neuen Liganden ermöglichte. Die variierten tertiären Aminosubstituenten lagen in den C-H-aktivierten Komplexen auf der von den chelatisierenden Carben- und Carbanion-Kohlenstoffatomen abgewandten Seite des Liganden und zeigten dadurch keinen sterischen Einfluss auf das koordinierte Metallzentrum in den Festkörperstrukturen.

Die C-H-Aktivierung wies zwar keine Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der variierten tertiären Aminosubstituenten auf, wurde aber für die anderen Reste in der 2-Position des Pyrimidinrings nicht beobachtet. Weder mit dem elektronenziehenden Methylthioetherrest noch mit einem primären Aminosubstituenten in dieser Position des Liganden konnte eine C-H-Aktivierung beobachtet werden.

Dies wirft die Frage auf, ob, und wenn ja unter welchen Bedingungen, mit anderen stark elektronenschiebenden Resten in der 2-Position des Pyrimidinrings die C-H-Aktivierung gezielt ausgelöst werden kann. Ist die Erhöhung der Elektronendichte in der zum Substituenten *trans*-ständigen Position der ausschlaggebende Faktor für diese Reaktivität in pyrimidinhaltigen Liganden oder spielen auch andere Einflüsse im Ligandenrückgrat eine Rolle? Auch die Auswirkungen der leicht aciden Protonen von sekundäre Aminoreste in dieser Position auf das Reaktionsverhalten, die

Komplexstruktur, die C-H-Aktivierung und die katalytische Aktivität der Übergangsmetallkomplexen dieser Liganden sind von Interesse.

Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität der C-H-aktivierten Ir(III)- und Ru(II)-Komplexe in der durchgeführten Transferhydrierung von Acetophenon sollten die Grenzen der Katalysatoren durch eine Erweiterung der Anwendungsbreite auf die Reduktion von verschiedenen Iminen und Ketonen und die Oxidation von verschiedenen Alkoholen und Aminen untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

Allgemeines zur Durchführung

Alle Synthesen, die Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsausschluss erfordern, wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die hierbei verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, Pentan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden in der Lösungsmitteltrocknungsanlage MBraun MB-SPS der Firma *MBraun Inertgas-Systeme GmbH* getrocknet. Die restlichen Lösungsmittel wurden gemäß den gängigen Standardmethoden getrocknet. Zum Entgasen der Lösungsmittel für sauerstoffempfindliche Reaktionen wurde die freeze-pump-thaw-Technik verwendet.

Verwendete Geräte zur Analytik

NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden folgende Geräte verwendet:

- Bruker AVANCE DPX 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz)
- Bruker AVANCE DPX 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz)
- Bruker AVANCE DPX 600 (^1H : 600.1 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz)

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Als interner Standard bei ^1H -NMR-Spektren dienten die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. bei ^{13}C -NMR-Spektren die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen.^[260] Bei der Angabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, *brs* = breites Singulett. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Daten wurden mit der Software MestrelNova v6.0.2 ausgewertet.

Nummerierung von Strukturen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Nummerierung der Positionen für NMR-Spektren und Festkörperstrukturen nicht immer nach IUPAC. Bei der Verwendung einer

abweichenden Nummerierung ist diese aus den abgebildeten Strukturformeln ersichtlich.

Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel wurde in der analytischen Abteilung der Organischen Chemie von Frau Dusch und Frau Elmer an einem Gerät des Typs *vario Micro cube* der Firma *Elementar Analysetechnik* durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalysen wurden aus Messungen von Einkristallen durch Dr. Yu Sun an einem Röntgen-Diffraktometer der Firma *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* erhalten und anschließend mit der Software *SHELXL-97* gelöst und verfeinert.

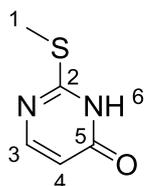
ESI-MS

Mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation Massenspektrometrie (ESI MS) wurden Ionen an einem Bruker Esquire 6000plus mit Ionenfalle im positiven und negativen Modus vermessen. Die Scangeschwindigkeit betrug 13000 m/z /s im Modus mit Standardauflösung (0.3 FWHM/ m/z), der Scanbereich war 15 bis 2800 m/z. Die Probenlösung in Acetonitril mit einer Konzentration von 1×10^{-4} mol wurde ohne weitere Aufreinigung kontinuierlich mit einer Durchflussrate von 2 μ L/min in die ESI-Kammer mittels Spritzenpumpe eingebracht. Alle Spektren wurden für mindestens 2 min gemessen und aufsummiert. Stickstoff diente als Zerstäubungs- und Trockengas (220 °C). Das Trockengas wurde mit einer Durchflussrate von 3.0 L/min verwendet. Die Lösung wurde mit einem Zerstäubedruck von 4 psi versprüht. Die Elektrospraynadel wurde mit einer konstanten Spannung von 4.5 kV verwendet. Zur Bedienung wurde die Software Bruker Esquire Control 6.2 verwendet. Die Daten wurden mit der Software Bruker Data Analysis 4.0 ausgewertet.

5.1 Pyrimidinderivate

5.1.1 Synthese von 2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (**1**)^[145-147]

Natriummethanolat (8.37 g, 155 mmol) wurde in Methanol (30 ml, trocken) gelöst und für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 2-Thiouracil (20.2 g, 155 mmol) zugeben und für 5 min gerührt, bevor Iodmethan (27.3 g, 192 mmol) langsam zum Reaktionsgemisch zu getropft wurde. Die Suspension wurde für 16 h unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser (300 ml) versetzt und bei 0 °C für 30 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mehrfach mit Chloroform extrahiert und die organischen Phasen vereint. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Acetonitril und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. 2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (**1**) wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 93 % (20.5 g, 144 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (**1**)

C₅H₆N₂OS (142.18 g/mol)

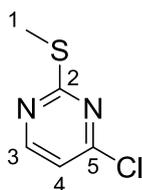
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 13.51 (*br s*, 1 H, H-6), 7.88 (*d*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, H-3), 6.24 (*d*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, H-4), 2.58 (*s*, 3 H, H-1)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 165.03 (C-5), 162.83 (C-2), 155.13 (C-3), 111.00 (C-4), 13.42 (C-1)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 42.24 | H: 4.25 | N: 19.70 | S: 22.55 |
| | gef.: | C: 41.80 | H: 4.31 | N: 19.37 | S: 23.06 |

5.1.2 Synthese von 2-Methylthio-4-chloropyrimidin (**2**)^[141,145]

Phosphoroxchlorid (15 ml, 161 mmol) wurde unter N₂ vorgelegt und anschließend 2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (**1**) (3.90 g, 23 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde für 6 h bei 80 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese eingeengt, vorsichtig auf 100 g Eis gegeben und für 30 min gerührt. Die Mischung wurde im Eisbad mit verdünnter NH₃-Lösung neutralisiert und anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit K₂CO₃-Lsg. gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als gelbes Öl erhalten. Aufreinigung durch Kugelrohrdestillation ergab das gewünschte Produkt 2-Methylthio-4-chloropyrimidin (**2**) als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 95 % (3.5 g, 21.8 mmol).



Charakterisierung:

2-Methylthio-4-chloropyrimidin (**2**)

C₅H₅ClN₂S (160.62 g/mol)

Sdp. 80 °C / 12 mbar

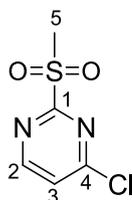
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.1 MHz): δ = 8.54 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 7.27 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-4), 2.49 (*s*, 3 H, H-1)

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100.6 MHz): δ = 172.65 (C-2), 159.98 (C-5), 158.91 (C-3), 116.64 (C-4), 13.68 (C-1),

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 37.39 | H: 3.14 | N: 17.44 | S: 19.96 |
| | gef.: | C: 37.01 | H: 3.44 | N: 17.57 | S: 19.91 |

5.1.3 Synthese von 2-Methylsulfonyl-4-chloropyrimidin (3)^[141,148]

2-Methylthio-4-chloropyrimidin (2) (5.14 g, 32 mmol) wurde unter N₂ in Chloroform (25 ml, abs.) gelöst und 3-Chlorperbenzoesäure (12.1 g, 70.3 mmol), ebenfalls gelöst in Chloroform (15 ml, abs.), langsam zu getropft. Das Gemisch wurde für 5 d bei Raumtemperatur geführt und anschließend mehrfach mit NaHCO₃-Lsg. (150 ml, gesättigt) und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether umkristallisiert, um das gewünschte Produkt 2-Methylsulfonyl-4-chloropyrimidin (3) als farblosen, kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 72 % (4.43 g, 23 mmol) zu erhalten.



Charakterisierung:

2-Methylsulfonyl-4-chloropyrimidin (3)

C₅H₅ClN₂O₂S (192.63 g/mol)

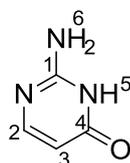
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.82 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-2), 7.60 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 3.38 (*s*, 3 H, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 174.64 (C-1), 162.69 (C-4), 158.67 (C-2), 122.15 (C-3), 40.01 (C-5)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 31.18 | H: 2.62 | N: 14.54 | S: 16.65 |
| | gef.: | C: 30.70 | H: 2.49 | N: 14.87 | S: 17.01 |

5.1.4 Synthese von 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (4)^[145,155]

2-(Methylthio)pyrimidin-4-on (1) (6.90 g, 48.5 mmol) und Ammoniumacetat (44.8 g, 582 mmol) wurden für 1 h auf 160 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser (53 ml) versetzt. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde in Wasser (61 ml) gelöst, erwärmt und mit NaCO₃ auf pH = 8 eingestellt. Die Lösung wurde erneut auf 0 °C abgekühlt und 2-Amino-4-hydroxypyrimidin (4) konnte durch Filtration als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 81 % (4.38 g, 39.4 mmol) erhalten werden.



Charakterisierung:

2-Amino-4-hydroxypyrimidin (4)

C₄H₅N₃O (111.10 g/mol)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.1 MHz): δ = 11.12 (*br s*, 1 H, H-5), 7.52 (*d*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, H-2), 6.82 (*br s*, 2 H, H-6), 5.51 (*d*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, H-3)

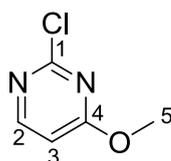
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100.6 MHz): δ = 163.47 (C-4), 156.71 (C-2), 155.45 (C-1), 102.49 (C-3)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 43.24 | H: 4.54 | N: 37.82 |
| | gef.: | C: 43.08 | H: 4.50 | N: 37.96 |

5.1.5 Synthese von 2-Chloro-4-Methoxypyrimidin (6)

2,4-Dichloropyrimidin (12.0 g, 79.0 mmol) wurde unter N₂ in Methanol (75 ml, abs.) suspendiert und bei 0 °C eine Lösung aus Natriummethanolat (4.45 g, 79.0 mmol) in Methanol (100 ml, abs.) über 2 h zu getropft. Nachfolgend wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der

Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, filtriert und der Niederschlag mit Diethylether nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden vereint, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 2-Chloro-4-methoxypyrimidin (**6**) bei Raumtemperatur als farbloses Öl, welches teilweise auskristallisiert, mit einer Ausbeute von 89 % (10.16 g, 70.28 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

2-Chloro-4-methoxypyrimidin (**6**)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}$ (144.56 g/mol)

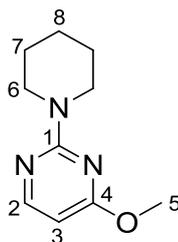
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.27$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1 H, H-2), 6.66 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1 H, H-3), 4.00 (*s*, 3 H, H-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 170.88$ (C-4), 160.43 (C-1), 158.73 (C-2), 107.26 (C-3), 54.73 (C-5)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|----------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 19.38 | H: 41.45 | N: 3.49 |
| | gef.: | C: 19.01 | H: 40.86 | N: 3.62 |

5.1.6 Synthese von 4-Methoxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**7**)

2-Chloro-4-methoxypyrimidin (**6**) (2.30 g, 15.9 mmol) wurde in Methanol (50 ml) suspendiert und bei 0 °C eine Lösung aus Piperidin (5.43 g, 63.8 mmol) in Methanol (100 ml) über 45 min zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 4-Methoxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**7**) als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 73 % (11.6 mmol, 2.25 g) erhalten.

**Charakterisierung:**4-Methoxy-2-(1-piperidiny)pyrimidin (**7**)C₁₀H₁₅N₃O (193.25 g/mol)

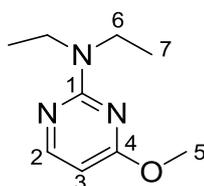
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.00 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 5.89 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 3.85 (*s*, 3 H, H-5), 3.74 (*t*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 4 H, H-6), 1.63 (*m*, 2 H, H-8), 1.55 (*m*, 4 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 169.89 (C-4), 161.80 (C-1), 157.96 (C-2), 95.69 (C-3), 52.87 (C-5), 44.90 (C-6), 25.82 (C-7), 24.98 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|---------|---------|--------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C 21.47 | H 62.15 | N 7.82 |
| | gef.: | C 21.78 | H 62.19 | N 8.02 |

5.1.7 Synthese von 2-Diethylamino-4-methoxypyrimidin (8)

2-Chloro-4-methoxypyrimidin (**6**) (2.17 g, 15.0 mmol) und Diethylamin (4.39 g, 60.0 mmol) wurden für 1 h bei 56 °C refluxiert und anschließend mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 2-Diethylamino-4-methoxypyrimidin (**8**) als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 92 % (2.50 g, 13.8 mmol) erhalten.



Charakterisierung:2-Diethylamino-4-methoxypyrimidin (**8**)C₉H₁₅N₃O (181.23 g/mol)

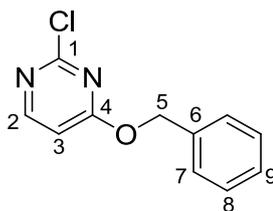
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.96 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 5.84 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 3.79 (*s*, 3 H, H-5), 3.53 (*q*, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-6), 1.11 (*t*, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 169.64 (C-4), 161.03 (C-1), 157.97 (C-2), 95.19 (C-3), 52.51 (C-5), 41.87 (C-6), 13.07 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|----------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 23.19 | H: 59.64 | N: 8.34 |
| | gef.: | C: 22.93 | H: 59.12 | N: 8.08 |

5.1.8 Synthese von 4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin (9)

Kalium-*tert*-butanolat (8.86 g, 79.0 mmol) und Benzylalkohol (17.09 g, 158.0 mmol) wurden unter N₂ in Tetrahydrofuran (50 ml, abs.) suspendiert und für 30 min bei 68 °C refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und langsam zu einer bei -50 °C vorgelegten Suspension aus 2,4-Dichloropyrimidin (12.0 g, 79.0 mmol) in N,N-Dimethylformamid (60 ml, trocken) getropft wobei die Temperatur bei -50 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde für 1 h bei -50 °C kräftig weitergerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Mischung auf Eiswasser (250 ml) gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und der erhaltene farblose Feststoff zur Aufreinigung zweimal aus Methanol umkristallisiert. 4-Benzoyloxy-2-Chloropyrimidin (**9**) wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (9.21 g, 60.0 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:**4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin (**9**)C₁₁H₉ClN₂O (220.65 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 5.43 (s, 2 H, H-5), 6.71 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 7.47 - 7.36 (m, 5 H, H-7 - H-9), 8.31 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 170.27 (C-4), 160.29 (C-1), 159.02 (C-2), 135.29 (C-6), 128.80 (C-8), 128.75 (C-9), 128.69 (C-7), 107.50 (C-3), 69.32 (C-5)

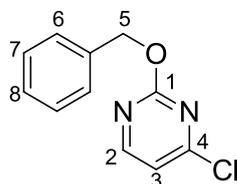
| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 59.88 | H: 4.11 | N: 12.70 |
| | gef.: | C: 60.05 | H: 4.28 | N: 12.73 |

5.1.9 Synthese von 2-Benzyloxy-4-chloropyrimidin (10)

Die Verbindung konnte nicht in Reinform erhalten werden. Die Ausbeutebestimmung erfolgte über Integration der zugeordneten Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

Kalium-*tert*-butanolat (8.86 g, 79.0 mmol) und Benzylalkohol (17.09 g, 158.0 mmol) wurden unter N₂ in Tetrahydrofuran (50 ml, abs.) suspendiert und für 30 min bei 68 °C refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam zu einer vorgelegten Suspension aus 2,4-Dichloropyrimidin (12.0 g, 79.0 mmol) in Dimethylformamid (60 ml, trocken) getropft wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur kräftig weitergerührt. Anschließend wurde die Mischung auf Eiswasser (250 ml) gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und der erhaltene farblose Feststoff mit Methanol gewaschen. 2-Benzyloxy-4-chloropyrimidin (**10**) wurde als

farbloser Feststoff in einem Gemisch mit 4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin (**9**) erhalten. Die maximale erreichte Ausbeute betrug 76 % (96.4 mmol).



Charakterisierung:

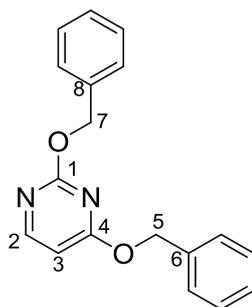
2-Benzoyloxy-4-chloropyrimidin (**10**)

C₁₁H₉ClN₂O (220.65 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.39 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-2), 7.49 - 7.35 (*m*, 5 H, H-6 - H-8), 6.98 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-3), 5.44 (*s*, 2 H, H-5)

5.1.10 Synthese von 2,4-Dibenzyloxy-pyrimidin (**11**)

Kalium-*tert*-butanolat (8.42 g, 75.0 mmol) und Benzylalkohol (10.8 g, 100.0 mmol) wurden unter N₂ in Tetrahydrofuran (50 ml, abs.) suspendiert und für 30 min bei 68 °C refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und langsam zu einer bei -50 °C vorgelegten Suspension aus 2,4-Dichloropyrimidin (7.5 g, 50 mmol) in Dimethylformamid (60 ml, trocken) getropft wobei die Temperatur bei -50 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde für 1 h bei -50 °C kräftig weitergerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Mischung auf Eiswasser (250 ml) gegeben, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde 2,4-Dibenzyloxy-pyrimidin (**11**) als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 99 % (14.5 g, 49.6 mmol) erhalten.

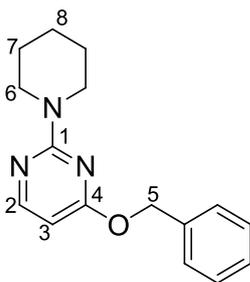
**Charakterisierung:**2,4-Dibenzoyloxypyrimidin (**11**)C₁₈H₁₆N₂O₂ (292.33 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.23 (*d*, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1 H, H-2), 7.55 - 7.20 (*m*, 10 H, H-Ph), 6.44 (*d*, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 1 H, H-3), 5.44 (*s*, 2 H, H-7), 5.41 (*s*, 2 H, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 171.07 (C-4), 164.95 (C-1), 158.77 (C-2), 136.71 (C-6), 136.13 (C-8), 128.74 (C-Ph), 128.59 (C-Ph), 128.42 (C-Ph), 128.31 (C-Ph), 128.25 (C-Ph), 128.15 (C-Ph), 102.62 (C-3), 69.28 (C-7), 68.40 (C-5)

5.1.11 Synthese von 4-Benzoyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (12)

Zu einer Lösung aus 4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin (**9**) (7.69 g, 34.85 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml, trocken) wurde unter Rühren bei 0 °C Piperidin (6.99 g, 82.10 mmol) zu getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Diethylether versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt, mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des restlichen Lösungsmittels im Vakuum wurde 4-Benzoyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**12**) in einer Ausbeute von 99 % (9.49 g, 34.6 mmol) als farbloses Öl erhalten.



Charakterisierung:

4-Benzyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**12**)

$C_{16}H_{19}N_3O$ (269.34 g/mol)

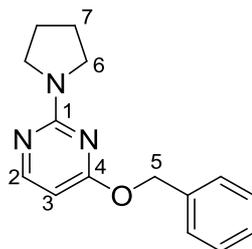
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.07 (*d*, $^3J_{HH}$ = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 7.44 - 7.30 (*m*, 5 H, H-Ph), 5.99 (*d*, $^3J_{HH}$ = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 5.35 (*s*, 2 H, H-5), 3.80 - 3.77 (*m*, 4 H, H-6), 1.66 - 1.57 (*m*, 6 H, H-7, H-8)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ = 169.21 (C-4), 161.56 (C-1), 158.11 (C-2), 137.02 (C-Ph), 128.41 (C-Ph), 128.00 (C-Ph), 127.86 (C-Ph), 96.02 (C-3), 67.07 (C-5), 44.87 (C-6), 25.71 (C-7), 24.91 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 71.35 | H: 7.11 | N: 16.60 |
| | gef.: | C: 71.64 | H: 7.26 | N: 16.33 |

5.1.12 Synthese von 4-Benzyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**13**)

Zu einer Lösung aus 4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin (**9**) (8.47 g, 38 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml, trocken) wurde unter Rühren bei 0 °C Pyrrolidin (11.2 g, 157 mmol) zu getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingengt, mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des restlichen Lösungsmittels im Vakuum wurde 4-Benzyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**13**) in einer Ausbeute von 99 % (9.68 g, 37.9 mmol) als farbloses Öl erhalten.

**Charakterisierung:****4-Benzyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (13)**C₁₅H₁₇N₃O (255,32 g/mol)

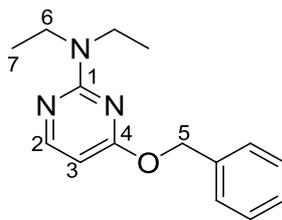
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.91 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 7.28 - 7.11 (*m*, 5 H, H-Ph), 5.84 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 5.22 (*s*, 2 H, H-5), 3.40 (*t*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-6), 1.78 (*t*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 168.97 (C-4), 160.16 (C-1), 157.92 (C-2), 137.04 (C-Ph), 128.30 (C-Ph), 127.98 (C-Ph), 127.76 (C-Ph), 95.69 (C-3), 66.90 (C-5), 46.41 (C-6), 25.37 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 70.56 | H: 6.71 | N: 16.46 |
| | gef.: | C: 70.21 | H: 6.73 | N: 16.29 |

5.1.13 Synthese von 4-Benzyloxy-2-diethylaminopyrimidin (14)

Zu einer Lösung aus 4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin (**9**) (12.3 g, 55.5 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml, trocken) wurde Diethylamin (16.3 g, 223 mmol) zu getropft, die Mischung für 3 h bei 56 °C refluxiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und der abgetrennte Niederschlag mit Diethylether gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 4-Benzyloxy-2-diethylaminopyrimidin (**14**) in einer Ausbeute von 85 % (12.1 g, 47 mmol) als gelbes Öl erhalten.

**Charakterisierung:****4-Benzyloxy-2-diethylaminopyrimidin (14)**C₁₅H₁₉N₃O (257,33 g/mol)

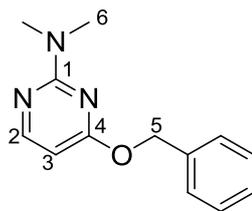
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.08 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 7.43 - 7.28 (*m*, 5 H, H-Ph), 6.01 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 5.37 (*s*, 2 H, H-5), 3.60 (*q*, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-6), 1.19 (*t*, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 169.06 (C-4), 160.94 (C-1), 158.09 (C-2), 137.02 (C-Ph), 128.37 (C-Ph), 127.73 (C-Ph), 127.67 (C-Ph), 95.59 (C-3), 66.88 (C-5), 41.90 (C-6), 13.16 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 70.01 | H: 7.44 | N: 16.33 |
| | gef.: | C: 69.40 | H: 7.34 | N: 16.26 |

5.1.14 Synthese von 4-Benzyloxy-2-dimethylaminopyrimidin (15)

Einer Lösung von 4-Benzyloxy-2-chlorpyrimidin (**9**) (5.84 g, 26.5 mmol) in Acetonitril (25 ml) wurde Dimethylamin (40%ige Lösung in Wasser, 24 ml, 165 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h bei 100 °C im Autoklaven gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, mehrfach mit Wasser gewaschen und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde 4-Benzyloxy-2-dimethylaminopyrimidin (**15**) als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 91 % (5.50 g, 24.0 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:****4-(Benzyloxy)-2-dimethylaminopyrimidin (15)**C₁₃H₁₅N₃O (229.28 g/mol)

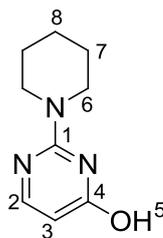
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.98 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 7.34 - 7.16 (*m*, 5 H, H-Ph), 5.90 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 5.27 (*s*, 2 H, H-5), 3.06 (*s*, 6 H, H-6)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 169.04 (C-4), 162.17 (C-2), 157.97 (C-1), 137.05 (C-Ph), 128.41 (C-Ph), 127.96 (C-Ph), 95.81 (C-3), 67.30 (C-5), 36.94 (C-6)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 68.10 | H: 6.59 | N: 18.33 |
| | gef.: | C: 67.91 | H: 6.51 | N: 18.37 |

5.1.15 Synthese von 4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (17)*Syntheseroute I*

4-Benzyloxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**12**) (9.45 g, 37.0 mmol) wurde unter N₂ in Methanol (abs. 40 ml) suspendiert und zusammen mit Palladium (10 Gew.% auf Aktivkohlematrix, 197 mg, 0.185 mmol) für 16 h in 3 bar H₂ bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. 4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**17**) wurde als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 99 % (6.62 g, 36.9 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:**4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**17**)C₉H₁₃N₃O (179.22 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 11.58 (*br s*, 1 H, H-5), 7.73 (*d*, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, H-2), 5.68 (*d*, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, H-3), 3.66 (*m*, 4 H, H-6), 1.66 (*m*, 6 H, H-7, H-8)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 166.03 (C-4), 157.32 (C-2), 154.61 (C-1), 101.84 (C-3), 45.99 (C-6), 25.65 (C-7), 24.45 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 60.32 | H: 7.31 | N: 23.45 |
| | gef.: | C: 59.86 | H: 7.18 | N: 23.32 |

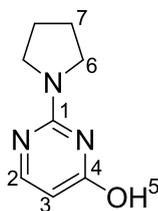
Syntheseroute II

2-Methylthio-4-hydroxypyrimidin (**1**) (2.02 g, 14.2 mmol) und Piperidin (8.62 g, 100 mmol, 10 ml) wurden für 48 h bei 108 °C refluxiert. Das überschüssige Piperidin wurde abdestilliert und der Rückstand zwei Mal aus Ethylacetat umkristallisiert. 4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**17**) wurde als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 8 % (0.2 g, 1.2 mmol) erhalten.

5.1.16 Synthese von 4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (18)

4-Benzoyloxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**13**) (9.7 g, 38.0 mmol) wurde unter N₂ in Methanol (abs. 40 ml) suspendiert und zusammen mit Palladium (10 Gew.% auf Aktivkohlematrix, 202 mg, 0.19 mmol) für 16 h in 3 bar H₂ bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus

Ethylacetat umkristallisiert. 4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**18**) wurde als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 96 % (6.3 g, 38 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**18**)

C₈H₁₁N₃O (165.19 g/mol)

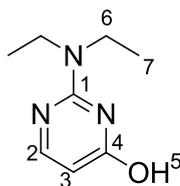
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 11.67 (*br s*, 1 H, H-5), 7.72 (*d*, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H, H-2), 5.66 (*d*, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H, H-3), 3.36 (*t*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-6), 1.98 (*m*, 4 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 165.88 (C-4), 157.36 (C-2), 153.28 (C-1), 101.29 (C-3), 47.01 (C-6), 25.44 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 58.17 | H: 6.71 | N: 25.44 |
| | gef.: | C: 58.26 | H: 6.68 | N: 25.50 |

5.1.17 Synthese von 2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin (**19**)

4-Benzyloxy-2-diethylaminopyrimidin (**14**) (9.01 g, 35 mmol) wurde unter N₂ in Methanol (abs. 40 ml) suspendiert und zusammen mit Palladium (10 Gew.% auf Aktivkohlematrix, 186 mg, 0.175 mmol) für 16 h in 3 bar H₂ bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und lieferte 2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin (**19**) als farblosen, kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % (5.8 g, 34.7 mmol).

**Charakterisierung:****2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin (19)**C₈H₁₃N₃O (167.21 g/mol)

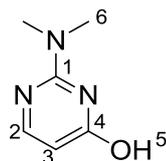
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 11.58 (*br s*, 1 H, H-5), 7.86 (*d*, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, H-2), 5.61 (*d*, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H, H-3), 3.52 (*q*, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-6), 1.13 (*t*, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 166.19 (C-4), 157.30 (C-1), 153.85 (C-2), 101.04 (C-3), 42.44 (C-6), 13.02 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 57.47 | H: 7.84 | N: 25.13 |
| | gef.: | C: 57.27 | H: 7.80 | N: 24.96 |

5.1.18 Synthese von 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (20)*Syntheseroute I*

4-(Benzyloxy)-2-dimethylaminopyrimidin (**15**) (6.42 g, 28.0 mmol) wurde unter N₂ in Methanol (abs. 20 ml) suspendiert und zusammen mit Palladium (10 Gew.% auf Aktivkohlematrix, 0.214 g, 0.201 mmol) für 16 h in 3 bar H₂ bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und lieferte 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (**20**) als farblosen, kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % (3.74 g, 26.9 mmol).

**Charakterisierung:**2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (**20**)C₆H₉N₃O (139.16 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 11.27 (*br s*, 1 H, H-5), 7.75 (*d*, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1 H, H-2), 5.71 (*d*, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H, H-3), 3.17 (*s*, 6 H, H-6)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 165.83 (C-4), 157.16 (C-2), 155.26 (C-1), 101.57 (C-3), 37.81 (C-6)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 51.80 | H: 6.52 | N: 30.20 |
| | gef.: | C: 51.52 | H: 6.53 | N: 29.97 |

Syntheseroute II^[171]

In gekühlte Schwefelsäure (rauchend, 20 % SO₃, 175 ml, 0 °C) unter N₂ wurde portionsweise D,L-Äpfelsäure (30 g, 0.2 mol) über 30 min eingerührt und die Mischung anschließend für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Zu der Lösung wurde langsam N,N-Dimethylguanidiniumsulfat (28.2 g, 96.3 mmol) zugegeben, wobei die Temperatur weiter bei 0 °C gehalten wurde. Die Mischung wurde langsam und unter kräftigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend auf 93 °C erhitzt und für 6 h bei 93 °C umgesetzt. Dann wurde der Reaktionsansatz langsam auf wieder auf 0 °C abgekühlt und vorsichtig auf Eis (350 g) gegeben.

Variante IIa^[171]

Die abreagierte Mischung wurde mit Ammoniaklösung (25 % in Wasser) auf pH = 9 gebracht, während die Temperatur bei 0 °C gehalten wurde. Das gewünschte Rohprodukt sollte als Feststoff aus der Suspension filtriert und durch Umkristallisation

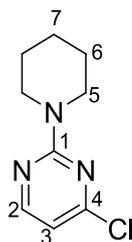
aus Wasser weiter aufgereinigt werden. Jedoch konnte unter diesen Bedingungen 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (**20**) weder isoliert noch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden.

Variante IIb^[261]

Die abreagierte Mischung wurde mit Na_2CO_3 auf $\text{pH} = 5$ eingestellt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mehrfach mit Aceton extrahiert. Das gewünschte Rohprodukt sollte durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten und durch Umkristallisation aus Aceton weiter aufgereinigt werden. Jedoch konnte unter diesen Bedingungen 2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (**20**) weder isoliert noch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie im Rückstand der Extraktion nachgewiesen werden.

5.1.19 Synthese von 4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**21**)

4-Hydroxy-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**17**) (6.63 g, 37 mmol) und Phosphoroxchlorid (15 ml, 160 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde vorsichtig in Eiswasser (50 ml) getropft und für 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde langsam mit NH_3 -Lösung (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Die entstandene Suspension wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phase mit K_2CO_3 -Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**21**) als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 93 % (6.81 g, 34.5 mmol) erhalten.



Charakterisierung:4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**21**)C₉H₁₂N₃Cl (197.67 g/mol)

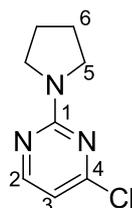
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.10 (*d*, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-2), 6.41 (*d*, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-3), 3.76 – 3.74 (*m*, 4 H, H-5), 1.68 – 1.55 (*m*, 6 H, H-6, H-7)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 161.48 (C-4), 161.15 (C-2), 158.83 (C-1), 108.33 (C-3), 44.97 (C-5), 25.78 (C-6), 24.79 (C-7)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 54.69 | H: 6.12 | N: 21.26 |
| | gef.: | C: 55.00 | H: 6.17 | N: 21.46 |

5.1.20 Synthese von 4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (22**)**

4-Hydroxy-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**18**) (2.69 g, 16.3 mmol) und Phosphoroxchlorid (15 ml, 160 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde vorsichtig in Eiswasser (50 ml) getropft und für 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde langsam mit NH₃-Lösung (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Die entstandene Suspension wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phase mit K₂CO₃-Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**22**) als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 80 % (2.4 g, 13.1 mmol) erhalten.



Charakterisierung:4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**22**)C₈H₁₀N₃Cl (183.64 g/mol)

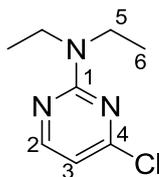
¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.14 (*d*, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-2), 6.46 (*d*, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1 H, H-3), 3.55 (*t*, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4 H, H-5), 2.04 - 1.86 (*m*, 4 H, H-6)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 160.97 (C-4), 160.27 (C-2), 158.80 (C-1), 108.32 (C-3), 46.91 (C-5), 25.52 (C-6)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 52.32 | H: 5.49 | N: 22.88 |
| | gef.: | C: 52.39 | H: 5.60 | N: 22.70 |

5.1.21 Synthese von 4-Chloro-2-diethylaminopyrimidin (23)

2-Diethylamino-4-hydroxypyrimidin (**19**) (6.19 g, 37 mmol) und Phosphoroxchlorid (15 ml, 160 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde vorsichtig in Eiswasser (50 ml) getropft und für 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde langsam mit NH₃-Lösung (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Die entstandene Suspension wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phase mit K₂CO₃-Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 4-Chlor-2-diethylaminopyrimidin (**23**) als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 89 % (6.5 g, 33 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:**2-Diethylamino-4-chloropyrimidin (**23**)C₉H₁₂N₃Cl (197.67 g/mol)

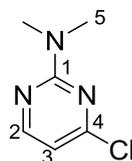
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 7.99$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-2), 6.29 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-3), 3.46 (*q*, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4 H, H-5), 1.04 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 160.91$ (C-4), 160.79 (C-2), 158.59 (C-1), 107.93 (C-3), 41.95 (C-5), 12.77 (C-6)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 54.69 | H: 6.12 | N: 21.26 |
| | gef.: | C: 54.52 | H: 6.55 | N: 21.05 |

5.1.22 Synthese von 4-Chloro-2-dimethylaminopyrimidin (24)

2-Dimethylamino-4-hydroxypyrimidin (**20**) (6.12 g, 44 mmol) und Phosphoroxychlorid (15 ml, 160 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde vorsichtig in Eiswasser (50 ml) getropft und für 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde langsam mit NH_3 -Lösung (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Die entstandene Suspension wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phase mit K_2CO_3 -Lösung (gesättigt) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 4-Chlor-2-dimethylaminopyrimidin (**24**) als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 95 % (6.57 g, 41.7 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

2-Dimethylamino-4-chloropyrimidin (**24**)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{Cl}$ (157.6 g/mol)

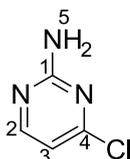
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.15$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-2), 6.74 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, H-3), 3.18 (*s*, 6 H, H-5)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 162.15$ (C-4), 161.11 (C-2), 158.65 (C-1), 108.38 (C-3), 37.28 (C-5)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 45.73 | H: 5.12 | N: 26.66 |
| | gef.: | C: 45.69 | H: 4.99 | N: 26.28 |

5.1.23 Synthese von 4-Chloro-2-aminopyrimidin (25)

2-Amino-4-hydroxypyrimidin (**4**) (5.22 g, 47 mmol) wurde in Phosphoroxchlorid (15 ml, 160 mmol) suspendiert und Chlorsulfonsäure (0.05 ml, 0.75 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter starkem Rühren für 3 h bei 95 °C erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, vorsichtig in Eiswasser (150 ml) getropft und für 15 min gerührt. Dieses Gemisch wurde langsam mit NH_3 -Lösung (25 % in Wasser) neutralisiert, wobei die Temperatur unter 25 °C gehalten wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. 4-Chloro-2-aminopyrimidin (**25**) wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 76 % (4.62 g, 35.7 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

4-Chloro-2-aminopyrimidin (**25**)

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{Cl}$ (129.55 g/mol)

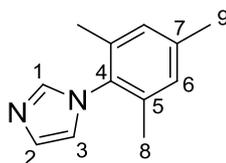
^1H -NMR (DMSO-d_6 , 400.1 MHz): $\delta = 8.18$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H, H-2), 7.12 (*br s*, 2H, H-5), 6.65 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H, H-3)

^{13}C -NMR (DMSO-d_6 , 100.6 MHz): $\delta = 163.63$ (C-4), 160.18 (C-2), 159.96 (C-1), 108.96 (C-3)

5.2 Imidazolderivate

5.2.1 Synthese von 1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**)^[179]

2,4,6-Trimethylanilin (13.5 g, 100 mmol) und Glyoxal-Lösung (14.5 g, 100 mmol, 40 % in Wasser) wurden in Methanol (50 ml) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ammoniumchlorid (10.9 g, 200 mmol) und Formaldehyd (16.2 g, 200 mmol) wurden zur gelben Suspension hinzugefügt und die Mischung mit Methanol (300 ml) verdünnt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 70 °C refluxiert und *ortho*-Phosphorsäure (13.7 ml, 200 mmol) langsam zu getropft. Die Reaktionslösung wurde erneut für 7 h refluxiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Eis (300 g) versetzt und für 30 min kräftig gerührt. Im Anschluss wurde mit wässriger KOH-Lösung (verdünnt) auf pH = 9 eingestellt und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Wasser und NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethylacetat umkristallisiert um 1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**) als farblosen, kristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % (57 mmol, 10.62 g) zu erhalten.



Charakterisierung:

1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**)

C₁₂H₁₄N₂ (186.26 g/mol)

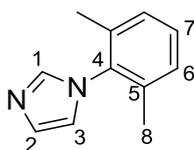
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.33 (s, 1 H, H-1), 7.13 (s, 1 H, H-3), 6.88 (s, 2 H, H-6), 6.80 (s, 1 H, H-2), 2.25 (s, 3 H, H-9), 1.90 (s, 6 H, H-8)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 138.61 (C-4), 137.26 (C-3), 135.16 (C-1), 133.21 (C-7), 129.35 (C-5), 128.81 (C-6), 119.83 (C-2), 20.82 (C-9), 17.11 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 77.38 | H: 7.58 | N: 15.04 |
| | gef.: | C: 77.26 | H: 7.63 | N: 15.11 |

5.2.2 Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol (27)

2,6-Dimethylanilin (12.4 g, 101 mmol) und Glyoxal-Lösung (12.3 ml, 107 mmol, 40 % in Wasser) wurden in Methanol (50 ml) für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Ammoniumchlorid (11.3 g, 211 mmol) und Formaldehyd (16.7 g, 206 mmol) wurden zur gelben Suspension hinzugefügt und mit Methanol (300 ml) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 70 °C refluxiert und *ortho*-Phosphorsäure (14 ml, 240 mmol) langsam zu getropft. Die Reaktionslösung wurde für 7 h refluxiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Eis (300 g) versetzt und für 15 min kräftig gerührt. Im Anschluss wurde die Mischung mit wässriger KOH-Lösung (verdünnt) auf pH = 9 eingestellt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Wasser und NaCl-Lösung. (gesättigt) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als orangefarbenes Öl erhalten. 1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol (27) wurde als farbloser Feststoff mittels Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 10 % (1.72 g, 10 mmol) gewonnen.



Charakterisierung:

1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol (27)

C₁₁H₁₂N₂ (172.23 g/mol)

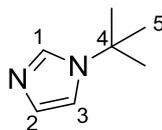
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.50 – 7.44 (*m*, 1 H, H-3), 7.29 - 7.22 (*m*, 2 H, H-6), 7.19 - 7.15 (*m*, 2 H, H-7), 7.15 - 7.12 (*m*, 1 H, H-1), 6.96 – 6.88 (*m*, 1 H, H-2), 2.05 (*s*, 6 H, H-8)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 137.3 (C-1), 135.99 (C-4), 135.88 (C-2), 129.58 (C-5), 129.11 (C-7), 128.49 (C-6), 120.01 (C-3), 17.53 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 76.71 | H: 7.02 | N: 16.27 |
| | gef.: | C: 76.41 | H: 6.98 | N: 16.03 |

5.2.3 Synthese von 1-*tert*-Butyl-1*H*-imidazol (**28**)

Eine Mischung aus Formaldehyd (8.18 g, 99.4 mmol) und Glyoxal-Lösung (14.5 g, 99.9 mmol, 40 % in Wasser) sowie eine zweite Mischung aus *tert*-Butylamin (10.5 ml, 99.9 mmol) und NH₃-Lösung (15.4 ml, 400 mmol, 25 % in Wasser) wurden gleichzeitig in refluxierendes Wasser (50 ml) getropft. Anschließend wurde die Lösung für 30 min weiter bei 100 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum wurde 1-*tert*-Butyl-(**28**) als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 29 % (3.53 g, 28.4 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

1-*tert*-Butyl-1*H*-imidazol (**28**)

C₇H₁₂N₂ (124.18 g/mol)

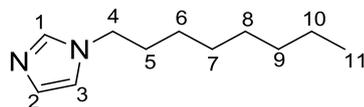
Sdp. 108 °C / 1.1 mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.52 (*s*, 1 H, H-3), 6.97 - 6.94 (*m*, 2 H, H-2, H-3), 1.47 (*s*, 9 H, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 134.2 (C-3), 128.9 (C-1), 116.2 (C-2), 54.6 (C-4), 30.5 (C-5)

5.2.4 Synthese von 1-Octylimidazol (**29**)^[148,180]

Imidazol (6.81 g, 100 mmol), Kaliumhydroxid (12.8 g, 200 mmol) sowie Tetraethylammoniumiodid (0.53 g, 2 mmol) wurden unter N₂ vorgelegt und für 15 min im Ultraschallbad durchmischt. Anschließend wurde unter Eisbadkühlung Bromoctan (19.3 g, 100 mmol) langsam zu getropft. Die Lösung wurde unter Lichtausschluss für 6 h auf 80 °C erhitzt und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Chloroform versetzt, die organische Phase abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch Destillation wurde 1-Octylimidazol (**29**) als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 39 % (7.0 g, 39 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

1-Octylimidazol (**29**)

C₁₁H₂₀N₂ (180.29 g/mol)

Sdp. 85 °C / 1.3·10⁻³ mbar

¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.33 (s, 1 H, H-1), 6.92 (s, 1 H, H-3), 6.78 (s, 1 H, H-2), 3.79 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, H-4), 1.71 - 1.55 (m, 2 H, H-5), 1.24 - 1.06 (m, 10 H, H-6 - H-10), 0.86 - 0.64 (m, 3 H, H-11)

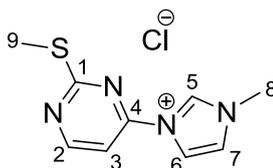
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 136.86 (C-1), 129.13 (C-2), 118.57 (C-3), 46.81 (C-4), 31.53 (C-9), 30.90 (C-5), 28.91 (C-7), 28.84 (C-8), 26.34 (C-6), 22.41 (C-10), 13.87 (C-11)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 73.28 | H: 11.18 | N: 15.54 |
| | gef.: | C: 73.57 | H: 10.92 | N: 15.51 |

5.3 Ligandensynthese

5.3.1 Synthese von 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-chlorid (**P_{Thio}I_{Me}Cl**, **30**)

2-Methylthio-4-chloropyrimidin (**2**) (1.65 g, 10.3 mmol) und 1-Methylimidazol (2.54 g, 30.9 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (50 ml) suspendiert. Das Gemisch wurde auf 185 °C erhitzt und für 1.5 h refluxiert. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 1,2-Dichlorbenzol und Ethylacetat gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus einer Wasser/Ethanol-Mischung umkristallisiert. **P_{Thio}I_{Me}Cl** (**30**) wurde mit einer Ausbeute von 81 % (1.96 g, 8.07 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.



Charakterisierung:

P_{Thio}I_{Me}Cl (**30**)

C₉H₁₁ClN₄S (242.73 g/mol)

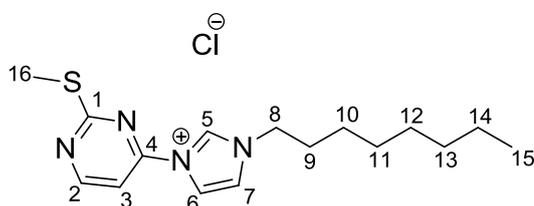
¹H-NMR (D₂O, 400.1 MHz): δ = 8.72 (*d*, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1 H, H-2), 8.27 (*d*, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 7.70 (*d*, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 7.52 (*d*, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 4.06 (*s*, 3 H, H-8), 2.59 (*s*, 3 H, H-9)

¹³C-NMR (D₂O, 100.6 MHz): δ = 173.81 (C-1), 160.76 (C-2), 153.09 (C-4), 135.60 (C-5), 125.07 (C-6), 118.93 (C-7), 104.97 (C-3), 36.60 (C-8), 13.54 (C-9)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 44.53 | H: 4.57 | N: 23.08 | S: 13.21 |
| | gef.: | C: 43.91 | H: 4.88 | N: 23.31 | S: 12.75 |

5.3.2 Synthese von 3-(2-Methylthiopyrimidin-4-yl)-1-octyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid ($\text{P}_{\text{ThioIocCl}}$, **31**)

2-Methylthio-4-chloropyrimidin (**2**) (2.60 g, 16.2 mmol) und 1-Octylimidazol (**29**) (3.84 g, 21.3 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (20 ml) suspendiert. Das Gemisch wurde auf 185 °C erhitzt und für 1.5 h refluxiert. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert mit 1,2-Dichlorbenzol gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. $\text{P}_{\text{ThioIocCl}}$ (**31**) wurde mit einer Ausbeute von 76 % (4.20 g, 12.31 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.



Charakterisierung:

$\text{P}_{\text{ThioIocCl}}$ (**31**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{S}$ (340.92 g/mol)

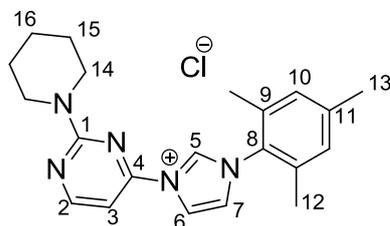
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400.1 MHz): δ = 8.86 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 8.48 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-8), 7.95 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 7.63 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, 1 H, H-4), 4.37 (*m*, 2 H, H-9), 2.67 (*s*, 3 H, H-1), 1.99 (*m*, 2 H, H-10), 1.42 – 1.32 (*m*, 10 H, H-11 – H-15), 0.90 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 3 H, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100.6 MHz): δ = 176.07 (C-1), 162.47 (C-2), 154.78 (C-4), 137.15 (C-5), 125.30 (C-6), 120.76 (C-7), 106.18 (C-3), 50.05 (C-8), 33.11, 31.18, 30.40, 30.29, 27.51, 23.88, 14.60 (C-15), 14.56 (C-16)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 56.37 | H: 7.39 | N: 16.43 | S: 9.41 |
| | gef.: | C: 55.90 | H: 7.05 | N: 16.29 | S: 9.58 |

5.3.3 Synthese von 3-(2-(1-Piperidinyl)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Pip}I_{Mes}Cl**, **32**)

4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**21**) (3.38 g, 16.6 mmol) und 1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**) (3.4 g, 18.3 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (15 ml) gelöst und für 3 h bei 185 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Durch anschließende Umkristallisation aus Ethanol/Wasser konnte **P_{Pip}I_{Mes}Cl** (**32**) in einer Ausbeute von 91 % (5.8 g, 15.1 mmol) erhalten werden.



Charakterisierung:

P_{Pip}I_{Mes}Cl (**32**)

C₂₁H₂₆ClN₅ (383.92 g/mol)

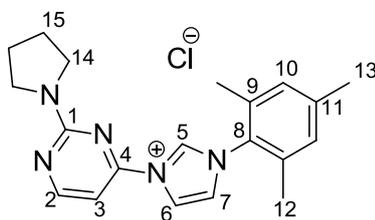
¹H-NMR (D₂O, 400.1 MHz): δ = 8.50 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 8.48 (*d*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, H-2), 7.78 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.12 (*s*, 2 H, H-10), 6.95 (*d*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, H-3), 3.81 – 3.52 (*m*, 4 H, H-14), 2.32 (*s*, 3 H, H-13), 2.06 (*s*, 6 H, H-12), 1.71 – 1.46 (*m*, 6 H, H-15, H-16)

¹³C-NMR (MeOD, 100.6 MHz): δ = 163.30 (C-1), 162.35 (C-2), 155.02 (C-4), 142.88 (C-8), 137.76 (C-5), 137.70 (*t*, ¹J_{CD} = 34.8 Hz, C-5-D), 135.70 (C-9), 132.44 (C-11), 130.81 (C-10), 126.62 (C-6), 121.13 (C-7), 97.78 (C-3), 46.11 (C-14), 26.84 (C-15), 25.70 (C-16), 21.20 (C-13), 17.46 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 62.70 | H: 6.83 | N: 18.24 |
| | gef.: | C: 62.68 | H: 6.93 | N: 17.61 |

5.3.4 Synthese von 3-(2-(Pyrrolidin-1-yl)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1H-imidazol-3-iumchlorid ($\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$, **33**)

4-Chloro-2-(1-pyrrolidinyl)pyrimidin (**22**) (2.75 g, 15 mmol) und 1-Mesityl-1H-imidazol (**26**) (3.07 g, 16.5 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (15 ml) gelöst und für 3 h bei 185 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Durch anschließende Umkristallisation aus Wasser/Ethanol konnte $\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**33**) in einer Ausbeute von 87 % (4.83 g, 13.1 mmol) erhalten werden.



Charakterisierung:

$\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**33**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_5$ (369.9 g/mol)

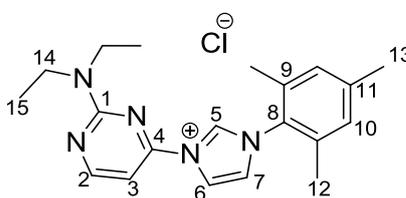
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400.1 MHz): δ = 8.49 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 8.42 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, 1 H, H-2), 7.77 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.09 (*s*, 2 H, H-10), 6.96 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 3.71 – 3.17 (*m*, 4 H, H-14), 2.29 (*s*, 3 H, H-13), 2.03 (*s*, 6 H, H-12), 1.98 – 1.80 (*m*, 4 H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD, 100.6 MHz): δ = 162.98 (C-1), 161.09 (C-2), 154.87 (C-4), 142.93 (C-8), 137.55 (*t*, $^1J_{\text{CD}}$ = 38.6 Hz, C-5), 135.73 (C-9), 132.49 (C-11), 130.83 (C-10), 126.60 (C-6), 121.09 (C-7), 97.71 (C-3), 48.04 (C-14), 26.29 (C-15), 21.16 (C-13), 17.42 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 64.94 | H: 6.54 | N: 18.93 |
| | gef.: | C: 64.26 | H: 6.41 | N: 18.57 |

5.3.5 Synthese von 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{DiE}I_{Mes}Cl**, **34**)

4-Chloro-2-diethylaminopyrimidin (**23**) (3.58 g, 18.1 mmol) und 1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**) (3.75 g, 20.1 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (15 ml) gelöst und für 4 h bei 185 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Durch anschließende Umkristallisation aus Wasser/Ethanol konnte **P_{DiE}I_{Mes}Cl** (**34**) in einer Ausbeute von 82 % (5.04 g, 13.5 mmol) erhalten werden.



Charakterisierung:

P_{DiE}I_{Mes}Cl (**34**)

C₂₀H₂₆ClN₅ (371.91 g/mol)

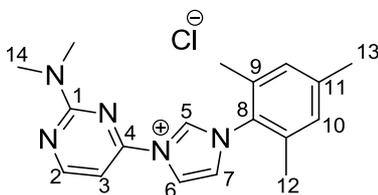
¹H-NMR (D₂O, 400.1 MHz): δ = 8.47 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 8.44 (*d*, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, H-2), 7.74 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.11 (*s*, 2 H, H-10), 6.94 (*d*, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 3.56 (*q*, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, H-14), 2.30 (*s*, 3 H, H-13), 2.04 (*s*, 6 H, H-12), 1.12 (*t*, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, H-15)

¹³C-NMR (MeOD, 100.6 MHz): δ = 163.20 (C-1), 162.07 (C-2), 154.96 (C-4), 142.85 (C-8), 137.48 (*t*, ¹J_{CD} = 34.5 Hz, C-5), 135.72 (C-9), 132.49 (C-11), 130.81 (C-10), 126.59 (C-6), 121.03 (C-7), 97.70 (C-3), 43.41 (C-14), 25.70 (C-16), 21.19 (C-13), 17.47 (C-12), 13.18 (C-15)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 64.59 | H: 7.05 | N: 18.83 |
| | gef.: | C: 64.43 | H: 6.94 | N: 18.64 |

5.3.6 Synthese von 3-(2-(Dimethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (**P_{DiMeIMesCl}**, **35**)

4-Chloro-2-dimethylaminopyrimidin (**24**) (2.62 g, 16.6 mmol) und 1-Mesityl-1*H*-imidazol (**26**) (3.61 g, 19.4 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (15 ml) gelöst und für 6 h bei 185 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Durch anschließende Umkristallisation aus Wasser/Ethanol konnte **P_{DiMeIMesCl}** (**35**) in einer Ausbeute von 98 % (5.6 g, 16.3 mmol) erhalten werden.



Charakterisierung:

P_{DiMeIMesCl} (**35**)

C₂₀H₂₆ClN₅ (371.91 g/mol)

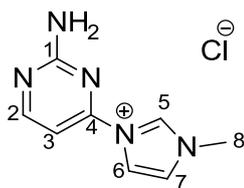
¹H-NMR (D₂O, 400.1 MHz): δ = 8.53 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 8.43 (*d*, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, H-2), 7.78 (*d*, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 7.07 (*s*, 2 H, H-10), 6.98 (*d*, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 3.09 (*s*, 3 H, H-14), 2.27 (*s*, 3 H, H-13), 2.04 (*s*, 6 H, H-12)

¹³C-NMR (MeOD, 100.6 MHz): δ = 163.20 (C-1), 162.06 (C-2), 154.88 (C-4), 142.95 (C-8), 137.60 (*t*, ¹J_{CD} = 34.3 Hz, C-5), 135.74 (C-9), 132.50 (C-11), 130.83 (C-10), 126.61 (C-6), 121.10 (C-7), 97.63 (C-3), 37.42 (C-14), 21.16 (C-13), 17.40 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 62.87 | H: 6.45 | N: 20.37 |
| | gef.: | C: 62.85 | H: 6.41 | N: 20.22 |

5.3.7 Synthese von 3-(2-Aminopyrimidin-4-yl)-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid (**P_{Am}I_{Me}Cl**, **36**)

2-Amino-4-chloropyrimidin (**25**) (710 mg, 5.5 mmol) und 1-Methyl-1H-imidazol (545 mg, 6.6 mmol) wurden in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (10 ml) gelöst und für 10 min bei 155 °C gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether versetzt, das Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Durch Umkristallisation aus Wasser/Ethanol wurde **P_{Am}I_{Me}Cl** (**36**) in einer Ausbeute von 39 % (450 mg, 2.13 mmol) als farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute ließ sich weder durch eine Steigerung der Reaktionsdauer und -temperatur in NMP und *o*-DCB, noch durch eine direkte Umsetzung der Komponenten bei 100 °C in der Schmelze steigern.



Charakterisierung:

P_{Am}I_{Me}Cl (**36**)

C₈H₁₀ClN₅ (211.65 g/mol)

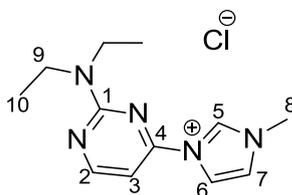
¹H-NMR (MeOD, 400.1 MHz): δ = 8.50 (*d*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, H-2), 8.35 (*d*, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 7.80 (*d*, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 7.07 (*d*, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, H-3), 4.06 (*s*, 3 H, H-8)

¹³C-NMR (MeOD, 100.6 MHz): δ = 165.16 (C-1), 163.37 (C-2), 155.35 (C-4), 126.03 (C-6), 120.01 (C-7), 98.84 (C-3), 37.23 (C-8)

| | | | | |
|--------------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 28.28 | H: 5.70 | N: 28.79 |
| 36 ·2(H ₂ O) | gef.: | C: 27.99 | H: 5.61 | N: 27.99 |

5.3.8 Synthese von 3-(2-(Diethylamino)pyrimidin-4-yl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid ($\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Me}}\text{Cl}$, **37**)

2-Diethylamino-4-chloropyrimidin (**23**) (1.21 g, 6.5 mmol) und 1-Methyl-1*H*-imidazol (0.75 g, 9.1 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (10 ml) gelöst und für 1.5 h bei 185 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Nach Trocknen des Rohproduktes bei Raumtemperatur wurde $\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Me}}\text{Cl}$ (**37**) in einer Ausbeute von 5 % (85 mg, 0.3 mmol) erhalten werden. Weder durch erneutes Refluxieren für 3 h noch durch Rühren für 2 Wochen bei Raumtemperatur konnte die Ausbeute gesteigert werden.



Charakterisierung:

$\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Me}}\text{Cl}$ (**37**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_5$ (267.76 g/mol)

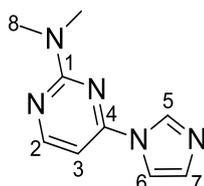
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400.1 MHz): δ = 8.40 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, 1 H, H-2), 8.16 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-7), 7.64 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.2 Hz, 1 H, H-6), 6.84 (*d*, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, 1 H, H-3), 4.02 (*s*, 3 H, H-8), 3.58 (*q*, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 4 H, H-9), 1.16 (*t*, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 6 H, H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100.6 MHz): δ = 161.26 (C-1), 159.86 (C-2), 153.54 (C-4), 133.04 (C-5), 124.57 (C-6), 118.73 (C-7), 95.89 (C-3), 42.59 (C-9), 36.68 (C-8), 11.95 (C-10)

5.3.9 Synthese von 2-Dimethylamino-4-imidazolylidenpyrimidin (**38**)

4-Chloro-2-dimethylaminopyrimidin (**24**) (400 mg, 2.54 mmol) und Imidazol (232 mg, 3.41 mmol) wurden in Dimethylformamid (5 ml) gelöst und für 16 h bei 150 °C refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser

aufgenommen und mehrfach mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde per MPLC über Kieselgel (Ethylacetat/Pentan + 5% Diethylamin, 75/25) aufgereinigt und so 2-Dimethylamino-4-imidazolyldenylpyrimidin (**38**) in einer Ausbeute von 65 % (310 mg, 1.64 mmol) als orangefarbener Feststoff erhalten.



Charakterisierung:

2-Dimethylamino-4-imidazolyldenylpyrimidin (**38**)

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5$ (189.22 g/mol)

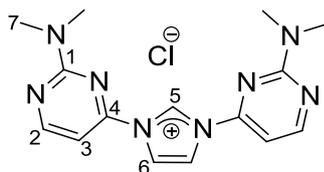
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.40 - 8.36$ (*m*, 1 H, H-5), 8.34 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 1 H, H-2), 7.62 – 7.57 (*m*, 1 H, H-7), 7.18 – 7.12 (*m*, 1 H, H-6), 6.45 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 1 H, H-3), 3.20 (*d*, 6 H, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 162.14$ (C-4), 160.16 (C-2), 155.13 (C-1), 135.12 (C-5), 130.59 (C-7), 115.85 (C-6), 95.80 (C-3), 37.16 (C-8)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 57.13 | H: 5.86 | N: 37.01 |
| | gef.: | C: 56.87 | H: 6.10 | N: 37.05 |

5.3.10 Synthese von 1,3-Bis-(2-(dimethylamino)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid (**39**)

4-Imidazolyldenyl-2-(dimethylamino)pyrimidin (**38**) (95 mg, 0.5 mmol) und 4-Chloro-2-(dimethylamino)pyrimidin (**24**) (80 mg, 0.5 mmol) wurden bei 100 °C für 16 h unter kräftigem Rühren umgesetzt. Der feste Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert um 1,3-Bis-(2-(dimethylamino)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid (**39**) als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 99 % (173 mg, 0.5 mmol) zu erhalten.



Charakterisierung:

1,3-Bis-(2-(dimethylamino)pyrimidin-4-yl)imidazoliumchlorid (**39**)

C₁₅H₁₉ClN₈ (346.82 g/mol)

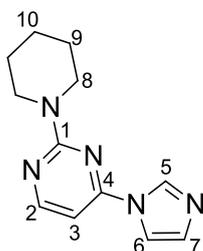
¹H-NMR (MeOD, 400.1 MHz): δ = 8.63 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2 H, H-2), 8.63 (*s*, 2 H, H-6), 7.26 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 2 H, H-3), 3.29 (*s*, 12 H, H-7)

¹³C-NMR (MeOD, 100.6 MHz): δ = 163.15 (C-2), 161.52 (C-1), 154.57 (C-4), 134.93 (*t*, ¹J_{CD} = 35.1 Hz, C-3), 121.06 (C-6), 97.91 (C-3), 37.43 (C-7)

| | | | | |
|--------------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 47.06 | H: 6.06 | N: 29.27 |
| 39 * 2 H ₂ O | gef.: | C: 45.92 | H: 6.19 | N: 29.91 |

5.3.11 Synthese von 4-Imidazolylidenyl-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**40**)

4-Chloro-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**21**) (396 mg, 2 mmol) und Imidazol (196 mg, 2.9 mmol) wurden in Dimethylformamid (5 ml) gelöst und für 16 h bei 150 °C refluxiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mehrfach mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde per MPLC über Kieselgel (Ethylacetat/Pentan + 5% Diethylamin, 55/45) aufgereinigt und so 4-Imidazolylidenyl-2-(1-piperidinyl)pyrimidin (**40**) in einer Ausbeute von 61 % (280 mg, 1.22 mmol) als gelbes Öl erhalten.



Charakterisierung:4-Imidazolylidenyl-2-(piperidin-1-yl)pyrimidin (**40**)C₁₂H₁₅N₅ (229.28 g/mol)

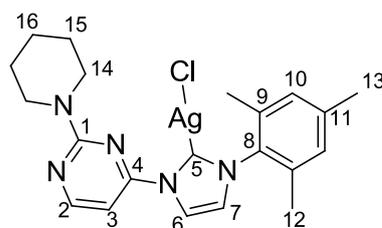
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.31 – 8.27 (*m*, 1 H, H-5), 8.25 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-2), 7.56 – 7.50 (*m*, 1 H, H-7), 7.11 – 7.06 (*m*, 1 H, H-6), 6.36 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 3.78 – 3.69 (*m*, 4 H, H-8), 1.69 - 1.48 (*m*, 6 H, H-9, H-10)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 161.24 (C-4), 160.07 (C-2), 155.16 (C-1), 134.95 (C-5), 130.63 (C-7), 115.63 (C-6), 95.69 (C-3), 44.78 (C-8), 25.63 (C-9), 24.68 (C-10)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C:62.86 | H: 6.59 | N: 30.54 |
| | gef.: | C: 62.48 | H: 6.64 | N: 29.59 |

5.4 Silber(I)-NHC-Komplexe**5.4.1 Synthese von AgCl(P_{Pip}I_{Mes}) (**42**)**

P_{Pip}I_{Mes}Cl (**32**) (468 mg, 1.22 mmol) und Silber(I)oxid (149 mg, 0.64 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (10 ml, abs.) suspendiert und für 2 d unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die hellbraune Suspension wurde über Celite filtriert und eingeeengt. Anschließend wurde der Komplex mit Pentan aus dem Filtrat gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. AgCl(P_{Pip}I_{Mes}) (**42**) wurde in einer Ausbeute von 72 % (426 mg, 0.86 mmol) erhalten.



Charakterisierung:**AgCl(P_{Pip}I_{Mes}) (42)**C₂₁H₂₅AgClN₅ (490.78 g/mol)

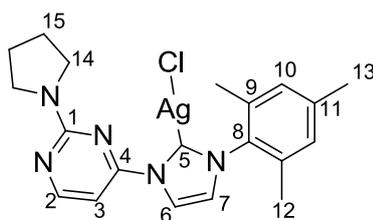
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.44 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-2), 8.03 (*d*, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-6), 7.27 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 7.07 (*d*, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-7), 6.98 (*s*, 2 H, H-10), 3.97 – 3.80 (*m*, 4 H, H-14), 2.34 (*s*, 3 H, H-13), 2.03 (*s*, 6 H, H-12), 1.75 – 1.56 (*m*, 6 H, H-15, H-16)

¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 161.41 (C-1), 161.04 (C-2), 157.35 (C-4), 140.12 (C-8), 135.70 (C-9), 134.56 (C-11), 129.80 (C-10), 123.18 (C-7), 119.56 (C-6), 98.13 (C-3), 45.26 (C-14), 25.91 (C-15), 24.82 (C-16), 21.24 (C-13), 17.98 (C-12)

| | | | | |
|----------------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 53.55 | H: 5.63 | N: 13.52 |
| 42 *0.2*Pentan*0.2*Aceton | gef.: | C: 54.23 | H: 5.83 | N: 13.96 |

5.4.2 Synthese von AgCl(P_{Pyr}I_{Mes}) (43)

P_{Pyr}I_{Mes}Cl (**33**) (1.48 g, 4 mmol) und Silber(I)oxid (0.47 g, 2.02 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (20 ml, abs.) suspendiert und für 2 d unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde über Celite filtriert und eingeeengt. Anschließend wurde der Komplex mit Pentan aus dem Filtrat gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. AgCl(P_{Pyr}I_{Mes}) (**43**) wurde in einer Ausbeute von 74 % (1.42 g, 2.97 mmol) erhalten.



Charakterisierung:AgCl(**P**_{Pyr}**I**_{Mes}) (**43**)C₂₀H₂₄AgClN₅ (477.77 g/mol)

¹H-NMR (CDCl₃, 600.1 MHz): δ = 8.46 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-2), 8.02 (*d*, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-6), 7.21 (*d*, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 7.07 (*d*, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1 H, H-7), 6.98 (*s*, 2 H, H-10), 3.88 - 3.50 (*m*, 4 H, H-14), 2.34 (*s*, 3 H, H-13), 2.08 - 1.94 (*m*, 10 H, H-12, H-15)

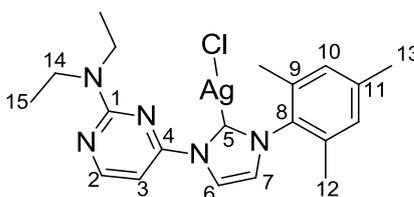
¹³C-NMR (CDCl₃, 150.9 MHz): δ = 182.00 (*d*, ¹J_{AgC} = 255.3 Hz, C-5), 160.90 (C-2), 160.13 (C-1), 157.11 (C-4), 140.07 (C-8), 135.74 (C-9), 134.54 (C-11), 129.77 (C-10), 123.39 (C-7), 119.40 (C-6), 97.82 (C-3), 47.34 (C-14b), 47.12 (C-14a), 25.58 (C-15), 21.23 (C-13), 17.98 (C-12)

¹⁰⁹Ag-NMR (CDCl₃, 27.9 MHz): 622.30

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 50.28 | H: 5.06 | N: 14.66 |
| | gef.: | C: 49.85 | H: 5.03 | N: 14.29 |

5.4.3 Synthese von AgCl(P**_{DiE}**I**_{Mes}) (**44**)**

P_{DiE}**I**_{Mes}**Cl** (**34**) (3.74 mg, 1 mmol) und Silber(I)oxid (127 mg, 0.54 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (10 ml, abs.) suspendiert und für 2 d unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde über Celite filtriert und eingeeengt. Anschließend wurde der Komplex mit Pentan aus dem Filtrat gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. AgCl(**P**_{DiE}**I**_{Mes}) (**44**) wurde in einer Ausbeute von 66 % (317 mg, 0.66 mmol) erhalten.



Charakterisierung:**AgCl(P^{DiE}I_{Mes}) (44)**C₂₀H₂₅AgClN₅ (478.77 g/mol)

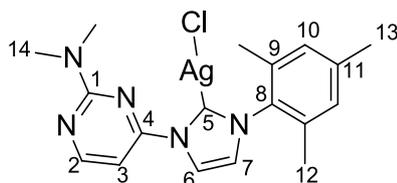
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.44 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-2), 8.09 (*d*, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-6), 7.31 (*d*, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-3), 7.13 (*d*, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-7), 7.06 (*s*, 2 H, H-10), 3.70 (*q*, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-14), 2.38 (*s*, 3 H, H-13), 2.06 (*s*, 6 H, H-12), 1.23 (*t*, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, H-15)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 161.51 (C-1), 161.23 (C-2), 157.83 (C-4), 140.54 (C-8), 136.39 (C-9), 135.24 (C-11), 130.00 (C-10), 123.67 (C-7), 120.04 (C-6), 98.27 (C-3), 42.92 (C-14), 21.44 (C-13), 18.16 (C-12), 13.28 (C-15)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 51.17 | H: 5.26 | N: 14.63 |
| | gef.: | C: 51.14 | H: 5.32 | N: 14.00 |

5.4.4 Synthese von AgCl(P^{DiMe}I_{Mes}) (45)

P^{DiMe}I_{Mes}Cl (**35**) (344 mg, 1 mmol) und Silber(I)oxid (130 mg, 0.56 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (10 ml, abs.) suspendiert und für 2 d unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und eingengt. Anschließend wurde der Komplex mit Pentan aus dem Filtrat gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. AgCl(P^{DiMe}I_{Mes}) (**45**) wurde in einer Ausbeute von 65 % (293 mg, 0.65 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:****AgCl(P^{DiMe}I_{Mes}) (45)**C₁₈H₂₁AgClN₅ (450.72 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.46$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.04 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, H-6), 7.19 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1 H, H-3), 7.14 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-7), 7.05 (*s*, 2 H, H-10), 3.26 (*s*, 6 H, H-14), 2.38 (*s*, 3 H, H-13), 2.05 (*s*, 6 H, H-12)

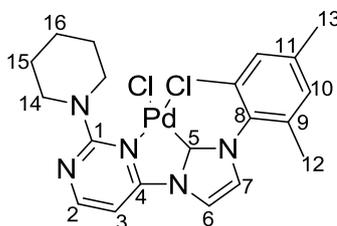
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 162.65$ (C-1), 161.12 (C-2), 157.78 (C-4), 140.52 (C-8), 136.39 (C-9), 135.22 (C-11), 130.00 (C-10), 123.88 (C-7), 120.03 (C-6), 98.38 (C-3), 37.77 (C-14), 21.44 (C-13), 18.15 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 47.97 | H: 4.70 | N: 15.54 |
| | gef.: | C: 47.46 | H: 5.10 | N: 15.32 |

5.5 Palladium(II)-Komplexe

5.5.1 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (47)

$\text{AgCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (42) (98.8 mg, 0.2 mmol) und Di(benzonitril)palladium(II)chlorid (76.8 mg, 0.2 mmol) wurden in Tetrahydrofuran (5 ml, trocken) für 48 h unter N_2 bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (47) wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (91.3 mg, 0.17 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (47)

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{PdCl}_2\text{N}_5$ (524.79 g/mol)

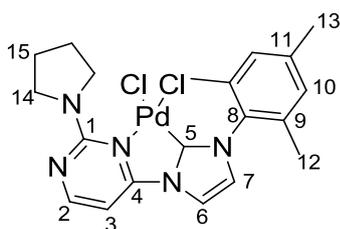
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 9.57$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1 H, H-3), 9.18 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.03 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-6), 7.13 (*s*, 2 H, H-10), 7.05 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-7), 4.07 - 3.93 (*m*, 4 H, H-14), 2.43 (*s*, 3 H, H-13), 2.29 (*s*, 6 H, H-12), 1.78 - 1.52 (*m*, 6 H, H-15, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 161.86$ (C-5), 160.86 (C-2), 157.79 (C-1), 155.19 (C-4), 140.31 (C-11), 137.33 (C-9), 135.48 (C-8), 129.76 (C-10), 125.03 (C-6), 122.16 (C-7), 102.97 (C-3), 48.22 (C-14), 26.29 (C-15), 24.74 (C-16), 21.38 (C-13), 19.28 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 48.06 | H: 4.80 | N: 13.35 |
| | gef.: | C: 47.90 | H: 4.82 | N: 13.21 |

5.5.2 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**48**)

$\text{AgCl}(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**43**) (143 mg, 0.3 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (115 mg, 0.3 mmol) wurden unter N_2 für 48 h in Tetrahydrofuran (10 ml, trocken) bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**48**) wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 95 % (145 mg, 0.29 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{Py}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**48**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{PdCl}_2\text{N}_5$ (510.76 g/mol)

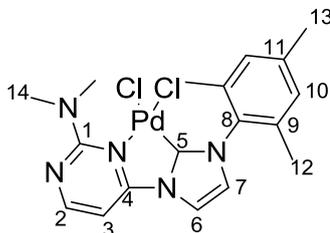
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 9.99$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1 H, H-3), 9.33 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1 H, H-2), 8.08 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.07 (*s*, 2 H, H-10), 6.98 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 4.30 - 4.10 (*m*, 2 H, H-14a), 3.68 - 3.45 (*m*, 2 H, H-14b), 2.43 (*s*, 3 H, H-13), 2.30 (*s*, 6 H, H-12), 1.99 - 1.79 (*m*, 2 H, H-15a), 1.81 - 1.63 (*m*, 2 H, H-15b)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 161.41 (C-5), 157.97 (C-2), 156.94 (C-1), 155.69 (C-4), 139.56 (C-11), 136.99 (C-9), 135.02 (C-8), 129.34 (C-10), 124.08 (C-6), 121.47 (C-7), 102.30 (C-3), 49.13 (C-14a), 49.04 (C-14b), 26.43 (C-15a), 24.57 (C-15b), 21.37 (C-13), 19.22 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 48.06 | H: 4.80 | N: 13.35 |
| | gef.: | C: 48.01 | H: 4.86 | N: 13.22 |

5.5.3 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**49**)

$\text{AgCl}(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**45**) (222 mg, 0.5 mmol) und Palladium(II)chlorid (89 mg, 0.5 mmol) wurden für 48 h unter N_2 in Tetrahydrofuran (10 ml, trocken) bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**49**) wurde als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (211 mg, 0.44 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**49**)

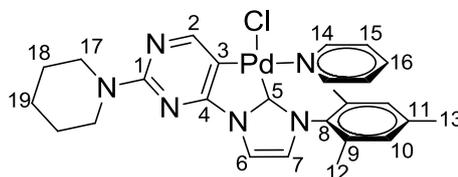
$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{PdCl}_2\text{N}_5$ (484.72 g/mol)

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): δ = 8.98 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.60 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 8.08 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.07 (*s*, 2 H, H-10), 7.04 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.27 (*s*, 6 H, H-14), 2.39 (*s*, 3 H, H-13), 2.29 (*s*, 6 H, H-12)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ = 162.59 (C-5), 160.32 (C-2), 158.06 (C-1), 154.34 (C-4), 140.10 (C-11), 136.89 (C-9), 135.73 (C-8), 129.69 (C-10), 125.04 (C-6), 121.73 (C-7), 102.40 (C-3), 37.46 (C-14), 21.46 (C-13), 19.36 (C-12)

5.5.4 Synthese von PdCl(P_{Pip}I_{Mes})Pyridin (51)

Palladium(II)chlorid (360 mg, 2 mmol), K₂CO₃ (1393 mg, 10 mmol), Pyridin (7 ml, 87 mmol) und P_{Pip}I_{Mes}Cl (32) (845 mg, 2.2 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. PdCl(P_{Pip}I_{Mes})Pyridin (51) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % (982 mg, 1.73 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl(P_{Pip}I_{Mes})Pyridin (51)

C₂₆H₂₉ClN₆Pd (567.43 g/mol)

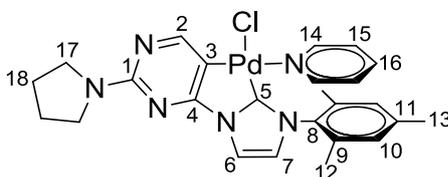
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.66 (s, 1 H, H-2), 8.28 – 8.16 (m, 2 H, H-14), 7.80 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.58 – 7.48 (m, 1 H, H-16), 7.02 – 6.92 (m, 2 H, H-15), 6.75 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.52 (s, 2 H, H-10), 3.83 – 3.74 (m, 4 H, H-17), 2.09 (s, 3 H, H-13), 2.02 (s, 6 H, H-12), 1.73 – 1.56 (m, 6 H, H-18, H-19)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.23 (C-5), 166.02 (C-4), 164.96 (C-2), 160.96 (C-1), 151.03 (C-14), 140.03 (C-11), 136.57 (C-16), 135.05 (C-9), 134.52 (C-8), 129.52 (C-10), 124.78 (C-15), 122.12 (C-7), 115.58 (C-6), 112.91 (C-3), 45.59 (C-17), 26.32 (C-18), 25.52 (C-19), 21.02 (C-13), 18.02 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 55.04 | H: 5.15 | N: 14.81 |
| | gef.: | C: 55.24 | H: 5.10 | N: 14.71 |

5.5.5 Synthese von PdCl(P_{Py}I_{Mes})Pyridin (52)

Palladium(II)chlorid (180 mg, 1 mmol), K₂CO₃ (700 mg, 5 mmol), Pyridin (3.5 ml, 43 mmol) und P_{Py}I_{Mes}Cl (33) (406 mg, 1.1 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. PdCl(P_{Py}I_{Mes})Pyridin (52) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % (975 mg, 1.73 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl(P_{Py}I_{Mes})Pyridin (52)

C₂₅H₂₇ClN₆Pd (553.40 g/mol)

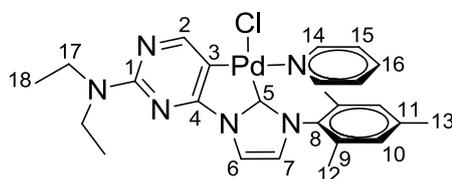
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.66 (s, 1 H, H-2), 8.25 – 8.19 (m, 2 H, H-15), 7.81 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.56 – 7.48 (m, 1 H, H-16), 7.01 – 6.94 (m, 2 H, H-14), 6.75 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.51 (s, 2 H, H-10), 3.59 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4 H, H-17), 2.09 (s, 3 H, H-13), 2.02 (s, 6 H, H-12), 2.01 – 1.96 (m, 2 H, H-14)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.28 (C-5), 165.89 (C-4), 164.41 (C-2), 159.61 (C-1), 151.01 (C-14), 140.00 (C-11), 136.55 (C-16), 135.02 (C-9), 134.52 (C-8), 129.50 (C-10), 124.76 (C-15), 122.09 (C-7), 115.56 (C-6), 112.21 (C-3), 47.17 (C-17), 26.11 (C-18), 21.02 (C-13), 18.02 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 54.26 | H: 4.92 | N: 15.19 |
| | gef.: | C: 54.11 | H: 5.06 | N: 15.01 |

5.5.6 Synthese von PdCl(P^{DiE}I_{Mes})Pyridin (**53**)

Palladium(II)chlorid (355 mg, 2 mmol), K₂CO₃ (1383 mg, 10 mmol), Pyridin (7 ml, 86.5 mmol) und P^{DiE}I_{Mes}Cl (**34**) (818 mg, 2.2 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. PdCl(P^{DiE}I_{Mes})Pyridin (**53**) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % (1.05 g, 1.89 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl(P^{DiE}I_{Mes})Pyridin (**53**)

C₂₅H₂₉ClN₆Pd (555.42 g/mol)

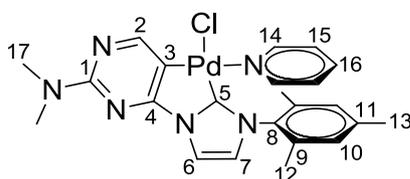
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.66 (s, 1H, H-2), 8.25 – 8.15 (m, 2 H, H-14), 7.79 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.57 – 7.46 (m, 1 H, H-16), 7.03 – 6.90 (m, 2 H, H-15), 6.77 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.51 (s, 2 H, H-10), 3.65 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H, H-17), 2.09 (s, 3 H, H-13), 2.01 (s, 6 H, H-12), 1.20 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, H-18)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.22 (C-5), 165.94 (C-2), 164.53 (C-4), 160.12 (C-1), 150.99 (C-14), 140.00 (C-11), 136.56 (C-16), 134.97 (C-9), 134.51 (C-8), 129.51 (C-10), 124.74 (C-15), 122.12 (C-7), 115.47 (C-6), 112.02 (C-3), 42.30 (C-17), 21.01 (C-13), 17.99 (C-12), 13.57 (C-18)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 54.06 | H: 5.26 | N: 14.13 |
| | gef.: | C: 54.00 | H: 5.21 | N: 14.43 |

5.5.7 Synthese von PdCl(P_{DiMeIMes})Pyridin (54)

Palladium(II)chlorid (81 mg, 0.45 mmol), K₂CO₃ (360 mg, 2.6 mmol), Pyridin (3 ml, 37 mmol) und P_{DiMeIMes}Cl (35) (176 mg, 0.51 mmol) wurden für 72 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per MPLC (Gradient *n*-Hexan gegen Ethylacetat) aufgereinigt. Als zweite Fraktion (20 % *n*-Hexan gegen Ethylacetat) wurde PdCl(P_{DiMeIMes})Pyridin (54) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % (185 mg, 0.35 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl(P_{DiMeIMes})Pyridin (54)

C₂₃H₂₅N₆PdCl (527.36 g/mol)

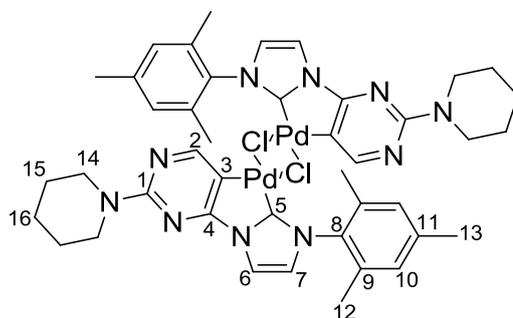
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.67 (s, 1H, H-2), 8.25 – 8.14 (m, 2 H, H-15), 7.81 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.56 – 7.49 (m, 1 H, H-16), 7.03 – 6.94 (m, 2 H, H-14), 6.76 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.51 (s, 2 H, H-10), 3.19 (s, 6 H, H-17), 2.09 (s, 3 H, H-13), 2.02 (s, 6 H, H-12)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.16 (C-5), 165.88 (C-2), 164.32 (C-4), 160.26 (C-1), 150.96 (C-14), 139.99 (C-11), 136.55 (C-16), 134.97 (C-9), 134.45 (C-8), 129.48 (C-10), 124.75 (C-15), 122.14 (C-7), 115.53 (C-6), 112.39 (C-3), 37.39 (C-17), 21.00 (C-13), 18.00 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 52.38 | H: 4.78 | N: 15.94 |
| | gef.: | C: 52.45 | H: 4.84 | N: 16.08 |

5.5.8 Synthese von $[\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})]_2$ (**56**)

$\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})\text{Pyridin}$ (**51**) (284 mg, 0.5 mmol) wurde für 16 h in Tetrahydrofuran (5 ml) bei 67 °C refluxiert. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. $[\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})]_2$ (**56**) wurde als leicht gelber Feststoff in einer Ausbeute von 100 % (244 mg, 0.25 mmol) erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **56** in allen gängigen deuterierten Lösungsmitteln erfolgte die Charakterisierung mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ Dimer (**56**)

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{Pd}_2$ (976.66 g/mol)

^{13}C -Solid-State-NMR (126 MHz): $\delta = 169$ (C-5), 166 (C-4), 163 (C-2), 161 (C-1), 143 (C-11), 137 (C-10), 134 (C-8), 133 (C-9), 126 (C-7), 118 (C-6), 114 (C-3), 47 (C-14b), 46 (C-14a), 30 (C-15b), 29 (C-15a), 27 (C-16b), 26 (C-16a), 21 (C-13), 19 (C-12)

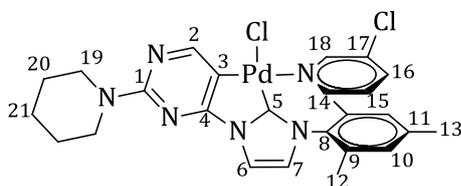
| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 51.56 | H: 4.95 | N: 14.34 |
| | gef.: | C: 51.72 | H: 5.07 | N: 14.19 |

5.5.9 Synthese von $\text{PdCl}(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})(3\text{-Chlorpyridin})$ (**57**)

Palladium(II)chlorid (360 mg, 2 mmol), K_2CO_3 (1393 mg, 10 mmol), 3-Chlorpyridin (7 ml, 73.5 mmol) und $\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**32**) (845 mg, 2.2 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C

gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. PdCl(**P**_{Pip}**I**_{Mes})(3-Chlorpyridin) (**57**) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % (806.5 mg, 1.34 mmol) erhalten.

Alternativ wurde **57** in quantitativer Ausbeute erhalten indem **56** für 5 min in 3-Chlorpyridin refluxiert wurde. Anschließend wurde der Überschuss an 3-Chlorpyridin im Vakuum abdestilliert, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und **57** mit Diethylether ausgefällt.



Charakterisierung:

PdCl(**P**_{Pip}**I**_{Mes})(3-Chlorpyridin) (**57**)

C₂₆H₂₈Cl₂N₆Pd (601.87 g/mol)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.65 (*s*, 1 H, H-2), 8.31 (*dd*, *J*_{HH} = 5.3 Hz, 1.3 Hz, 1 H, H-14), 8.07 (*d*, ³*J*_{HH} = 2.3 Hz, 1 H, H-18), 7.80 (*d*, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.53 (*ddd*, *J*_{HH} = 8.3 Hz, 2.3 Hz, 1.4 Hz, 1 H, H-16), 7.05 (*dd*, *J*_{HH} = 8.3 Hz, 5.3 Hz, 1 H, H-15), 6.77 (*d*, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.60 (*s*, 2 H, H-10), 3.85 – 3.69 (*m*, 4 H, H-19), 2.13 (*s*, 3 H, H-13), 2.04 (*s*, 6 H, H-12), 1.71 – 1.63 (*m*, 2H, H-21), 1.63 – 1.56 (*m*, 4 H, H-20)

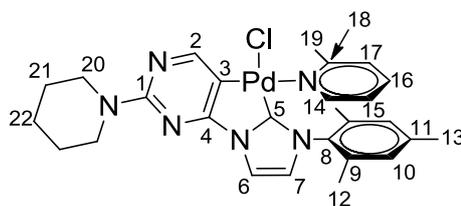
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.11 (C-5), 165.85 (C-4), 164.35 (C-2), 160.90 (C-1), 150.02 (C-18), 149.09 (C-14), 140.02 (C-11), 136.74 (C-16), 134.92 (C-9), 134.41 (C-8), 132.49 (C-17), 129.58 (C-10), 125.45 (C-15), 122.12 (C-7), 115.64 (C-6), 112.57 (C-3), 45.56 (C-19), 26.30 (C-20), 25.49 (C-21), 21.06 (C-13), 18.00 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 51.89 | H: 4.69 | N: 13.96 |
| | gef.: | C: 51.46 | H: 4.75 | N: 13.54 |

5.5.10 Synthese von PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(2-Methylpyridin) (**58**)

Palladium(II)chlorid (71 mg, 0.4 mmol), K₂CO₃ (275 mg, 2 mmol), 2-Methylpyridin (2 ml, 20 mmol) und P_{Pip}I_{Mes}Cl (**32**) (164 mg, 0.42 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(2-Methylpyridin) (**58**) wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (160 mg, 0.28 mmol) erhalten.

Alternativ wurde **58** in quantitativer Ausbeute erhalten indem **56** für 5 min in 2-Methylpyridin refluxiert wurde. Anschließend wurde der Überschuss an 2-Methylpyridin im Vakuum abdestilliert, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und **58** mit Diethylether ausgefällt.



Charakterisierung:

PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(2-Methylpyridin) (**58**)

C₂₇H₃₁ClN₆Pd (581.46 g/mol)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.67 (*s*, 1 H, H-2), 8.34 – 8.28 (*m*, 1 H, H-14), 7.80 (*d*, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.47 – 7.40 (*m*, 1 H, H-16), 6.92 – 6.84 (*m*, 2 H, H-15, H-17), 6.76 (*d*, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.59 (*s*, 1 H, H-10a), 6.42 (*s*, 1 H, H-10b), 3.88 – 3.68 (*m*, 4 H, H-20), 2.66 (*s*, 3 H, H-19), 2.08 (*s*, 3 H, H-13), 2.02 (*s*, 3 H, H-12a), 2.01 (*s*, 3 H, H-12b), 1.71 – 1.64 (*m*, 2 H, H-22), 1.64 – 1.57 (*m*, 4 H, H-21)

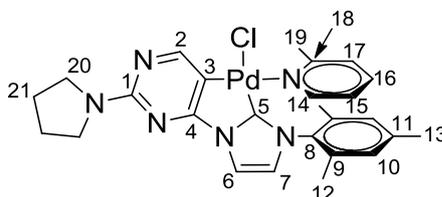
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 170.23 (C-5), 165.96 (C-4), 164.37 (C-2), 160.93 (C-1), 159.75 (C-18), 150.41 (C-14), 139.78 (C-11), 136.45 (C-16), 135.02 (C-9a), 134.75

(C-9b), 134.25 (C-8), 129.56 (C-10a), 129.18 (C-10b), 125.28 (C-17), 122.10 (C-7), 121.81 (C-15), 115.60 (C-6), 113.37 (C-3), 45.63 (C-20), 26.68 (C-19), 26.30 (C-21), 25.53 (C-22), 21.02 (C-13), 18.24 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 55.77 | H: 5.37 | N: 14.45 |
| | gef.: | C: 55.94 | H: 5.37 | N: 14.45 |

5.5.11 Synthese von PdCl(P_{Py}I_{Mes})(2-Methylpyridin) (59)

PdCl(P_{Py}I_{Mes})(Pyridin) (52) (111 mg, 0.2 mmol) wurde für 16 h in Tetrahydrofuran refluxiert. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Zwischenprodukt wurde für 5 Minuten in 2-Methylpyridin (5 ml, 50 mmol) refluxiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit Diethylether (25 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. PdCl(P_{Py}I_{Mes})(2-Methylpyridin) (59) wurde als leicht gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute (114 mg, 0.2 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl(P_{Py}I_{Mes})2-Methylpyridin (59)

C₂₆H₂₉ClN₆Pd (567.43 g/mol)

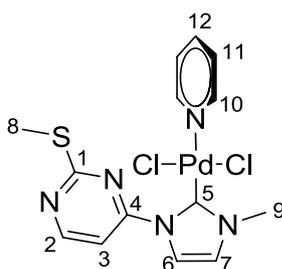
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.68 (*s*, 1 H, H-2), 8.36 – 8.27 (*m*, 1 H, H-14), 7.81 (*d*, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 7.49 – 7.36 (*m*, 1 H, H-16), 6.93 – 6.89 (*m*, 1 H, H-15), 6.89 – 6.84 (*m*, 1 H, H-17), 6.76 (*d*, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-7), 6.59 (*brs*, 1 H, H-10a), 6.42 (*brs*, 1 H, H-10b), 3.59 (*t*, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 4 H, H-20), 2.67 (*s*, 3 H, H-19), 2.08 (*s*, 3 H, H-13), 2.02 (*s*, 3 H, H-12a), 2.01 (*s*, 3 H, H-12b), 1.97 (*t*, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4 H, H-21)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 170.36$ (C-5), 165.85 (C-4), 164.40 (C-2), 159.79 (C-18), 159.66 (C-1), 150.45 (C-14), 139.78 (C-11), 136.44 (C-16), 135.05 (C-9a), 134.78 (C-9b), 134.31 (C-8), 129.58 (C-10a), 129.20 (C-10b), 125.29 (C-17), 122.10 (C-7), 121.81 (C-5), 115.61 (C-6), 112.70 (C-3), 47.18 (C-20), 26.69 (C-19), 26.12 (C-21), 21.03 (C-13), 18.26 (C-12)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 55.04 | H: 5.15 | N: 14.81 |
| | gef.: | C: 55.18 | H: 5.22 | N: 14.85 |

5.5.12 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIme}})\text{Pyridin}$ (**60**)

Palladium(II)chlorid (355 mg, 2 mmol), K_2CO_3 (1035 mg, 7.5 mmol), Pyridin (3 ml, 37 mmol) und $\text{P}_{\text{ThioIme}}\text{Cl}$ (**30**) (592 mg, 2.4 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per MPLC (Gradient *n*-Hexan gegen Ethylacetat) aufgereinigt. Als erste Fraktion (32 % *n*-Hexan gegen Ethylacetat) wurde $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIme}})\text{Pyridin}$ (**60**) erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **60** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % (802 mg, 1.73 mmol) isoliert werden.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIme}})\text{Pyridin}$ (**60**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PdS}$ (462.70 g/mol)

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 9.64$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1 H, H-3), 9.02 – 8.91 (*m*, 2 H, H-10), 8.79 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1 H, H-2), 7.98 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-6), 7.93 – 7.76 (*m*,

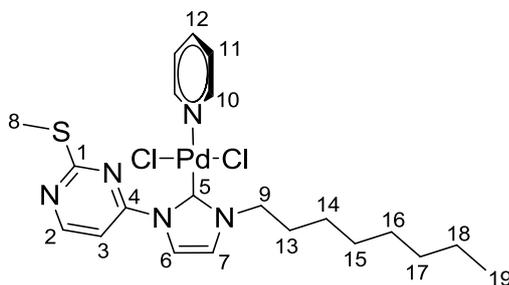
1 H, H-12), 7.47 – 7.36 (*m*, 1 H, H-11), 7.15 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-7), 4.34 (*s*, 3 H, H-9), 2.62 (*s*, 3 H, H-8)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 173.78$ (C-5), 159.69 (C-2), 157.06 (C-4), 154.51 (C-1), 151.82 (C-10), 139.04 (C-12), 125.20 (C-11), 124.56 (C-6), 121.23 (C-7), 109.20 (C-3), 39.74 (C-9), 14.69 (C-8)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 36.34 | H: 3.27 | N: 15.14 | S: 6.93 |
| | gef.: | C: 36.38 | H: 3.30 | N: 15.23 | S: 6.81 |

5.5.13 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIoc}})\text{Pyridin}$ (**61**)

Palladium(II)chlorid (355 mg, 2 mmol), K_2CO_3 (1035 mg, 7.5 mmol), Pyridin (3 ml, 37 mmol) und $\text{P}_{\text{ThioIoc}}\text{Cl}$ (**31**) (812 mg, 2.4 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per MPLC (58 % *n*-Hexan gegen Ethylacetat) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIoc}})\text{Pyridin}$ (**61**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % (1 g, 1.80 mmol) isoliert werden.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{ThioIoc}})\text{Pyridin}$ (**61**)

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PdS}$ (560.89 g/mol)

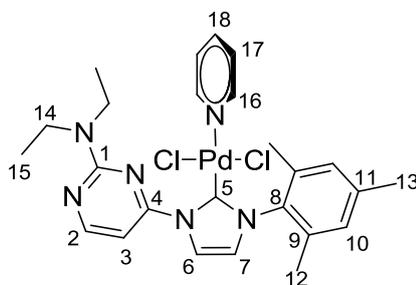
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 9.66$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1 H, H-3), 9.00 – 8.93 (*m*, 2 H, H-11), 8.79 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 1 H, H-2), 7.97 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.88 – 7.80 (*m*, 1 H, H-12), 7.44 – 7.40 (*m*, 2 H, H-10), 7.17 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 4.79 – 4.73 (*s*, 2 H, H-9), 2.62 (*s*, 3 H, H-8), 2.32 – 2.12 (*m*, 2 H, H-13), 1.56 – 1.42 (*m*, 2 H, H-14, H-15), 1.39 – 1.26 (*m*, 6 H, H-16 – H-18), 0.88 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, H-19)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 173.66$ (C-5), 159.60 (C-2), 157.16 (C-4), 153.65 (C-1), 151.79 (C-10), 138.97 (C-12), 125.14 (C-11), 123.21 (C-6), 121.27 (C-7), 109.23 (C-3), 52.90 (C-9), 32.32, 30.64, 29.68, 29.66, 27.23, 23.15, 14.66 (C-19), 14.41 (C-8)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 44.97 | H: 5.21 | N: 12.49 | S: 5.72 |
| | gef.: | C: 45.19 | H: 5.29 | N: 12.50 | S: 5.71 |

5.5.14 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiEIMes}})\text{Pyridin}$ (**62**)

Palladium(II)chlorid (180 mg, 1 mmol), K_2CO_3 (700 mg, 5 mmol), Pyridin (3.5 ml, 43 mmol) und $\text{P}_{\text{DiEIMes}}\text{Cl}$ (**34**) (409 mg, 1.1 mmol) wurden für 12 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per MPLC (Gradient *n*-Hexan gegen Ethylacetat) aufgereinigt. Als erste Fraktion (33 % *n*-Hexan gegen Ethylacetat) wurde $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiEIMes}})\text{Pyridin}$ (**62**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 33 % (127 mg, 0.15 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiEIMes}})\text{Pyridin}$ (**62**)

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{PdCl}_2\text{N}_6$ (591.87 g/mol)

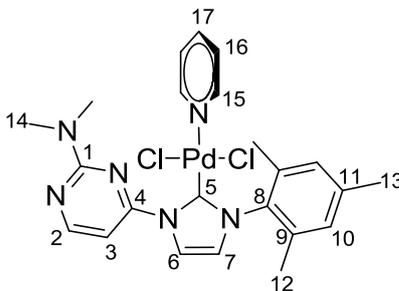
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 9.14$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.75 – 8.69 (*m*, 2 H, H-16), 8.59 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 8.10 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-6), 7.78 – 7.70 (*m*, 1 H, H-18), 7.32 – 7.23 (*m*, 2 H, H-17), 7.08 (*s*, 2 H, H-10), 7.04 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-7), 3.71 (*q*, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4 H, H-14), 2.39 (*s*, 3 H, H-13), 2.29 (*s*, 6 H, H-12), 1.25 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 161.42$ (C-5), 160.42 (C-2), 158.01 (C-1), 154.22 (C-4), 151.85 (C-16), 140.10 (C-8), 138.64 (C-18), 136.92 (C-9), 135.76 (C-11), 129.68 (C-10), 124.94 (C-17), 124.89 (C-6), 121.64 (C-7), 102.21 (C-3), 42.72 (C-14), 21.46 (C-13), 19.37 (C-12), 13.36 (C-15)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 50.73 | H: 5.11 | N: 14.20 |
| | gef.: | C: 51.03 | H: 5.31 | N: 13.95 |

5.5.15 Synthese von $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeImes}})\text{Pyridin}$ (**63**)

Palladium(II)chlorid (81 mg, 0.45 mmol), K_2CO_3 (340 mg, 2.2 mmol), Pyridin (3 ml, 37 mmol) und $\text{P}_{\text{DiMeImes}}\text{Cl}$ (**35**) (176 mg, 0.51 mmol) wurden für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan verdünnt und über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt per MPLC (Gradient *n*-Hexan gegen Ethylacetat) aufgereinigt. Als erste Fraktion (40 % *n*-Hexan gegen Ethylacetat) wurde $\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeImes}})\text{Pyridin}$ (**63**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 33 % (86 mg, 0.15 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_2(\text{P}_{\text{DiMeImes}})\text{Pyridin}$ (**63**)

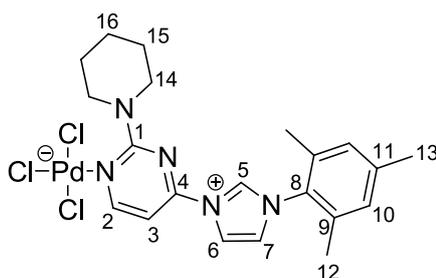
$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{PdCl}_2\text{N}_6$ (563.82 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.98$ (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.72 – 8.70 (*m*, 2 H, H-15), 8.60 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 8.08 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, H-6), 7.76 – 7.71 (*m*, 1 H, H-17), 7.29 – 7.26 (*m*, 2 H, H-16), 7.07 (*s*, 2 H, H-10), 7.04 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.27 (*s*, 6 H, H-14), 2.39 (*s*, 3 H, H-13), 2.29 (*s*, 6 H, H-12)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 162.55$ (C-5), 160.30 (C-2), 158.04 (C-1), 154.21 (C-4), 151.83 (C-15), 140.09 (C-8), 138.64 (C-16), 136.87 (C-9), 135.70 (C-11), 129.67 (C-10), 125.03 (C-6), 124.88 (C-17), 121.73 (C-7), 102.37 (C-3), 37.44 (C-14), 21.45 (C-13), 19.35 (C-12)

5.5.16 Synthese von $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**64**)

$\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**32**) (84.5 mg, 0.22 mmol), K_2CO_3 (140 mg, 1 mmol) und Palladium(II)chlorid (35.5 mg, 0.2 mmol) wurden für 3 h unter kräftigem Rühren in Tetrahydrofuran (10 ml, trocken) bei 67 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**64**) wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 89 % (100 mg, 0.18 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**64**)

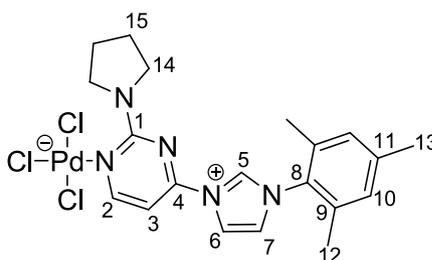
$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Pd}$ (561.25 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 10.49$ (*t*, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-5), 8.79 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-7), 8.64 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1 H, H-2), 8.00 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 7.53 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-6), 7.06 (*s*, 2 H, H-10), 3.89 – 3.80 (*m*, 4 H, H-14), 2.36 (*s*, 3 H, H-13), 2.15 (*s*, 6 H, H-12), 1.75 – 1.66 (*m*, 2 H, H-16), 1.66 – 1.58 (*m*, 4 H, H-15)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 163.25$ (C-1), 161.50 (C-2), 153.49 (C-4), 142.06 (C-8), 136.82 (C-5), 134.90 (C-9), 131.37 (C-11), 130.28 (C-10), 125.23 (C-6), 120.66 (C-7), 99.18 (C-3), 45.57 (C-14), 26.23 (C-15), 25.18 (C-16), 21.50 (C-13), 18.18 (C-12)

5.5.17 Synthese von $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{PyIMes}})$ (**65**)

$\text{P}_{\text{PyIMes}}\text{Cl}$ (**33**) (143 mg, 0.38 mmol), K_2CO_3 (263 mg, 1.9 mmol) und Palladium(II)chlorid (62.1 mg, 0.35 mmol) wurden für 3 h unter kräftigem Rühren in Tetrahydrofuran (10 ml, trocken) bei 67 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{PyIMes}})$ (**65**) wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 68 % (132 mg, 0.24 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{PdCl}_3(\text{P}_{\text{PipIMes}})$ (**65**)

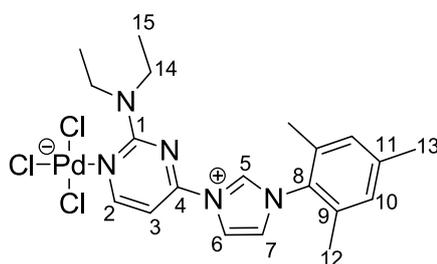
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Pd}$ (547.22 g/mol)

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 11.94$ (*t*, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-5), 8.78 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-7), 8.62 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-2), 8.26 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1 H, H-3), 7.36 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, H-6), 7.10 (*s*, 2 H, H-10), 3.66 – 3.59 (*m*, 4 H, H-14), 2.38 (*s*, 3 H, H-13), 2.18 (*s*, 6 H, H-12), 2.06 – 2.00 (*m*, 4 H, H-15)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 162.88$ (C-1), 160.29 (C-2), 153.54 (C-4), 142.17 (C-8), 138.62 (C-5), 134.78 (C-9), 131.34 (C-11), 130.38 (C-10), 124.28 (C-6), 119.74 (C-7), 98.77 (C-3), 45.51 (C-14), 25.99 (C-15), 21.47 (C-13), 18.14 (C-12)

5.5.1 Synthese von PdCl₃(P^{DiE}IMes) (66)

P^{DiE}IMesCl (34) (207 mg, 0.56 mmol), K₂CO₃ (345 mg, 2.5 mmol) und Palladium(II)chlorid (89 mg, 0.5 mmol) wurden für 3 h unter kräftigem Rühren in Tetrahydrofuran (10 ml, trocken) bei 67 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. PdCl₃(P^{DiE}IMes) (66) wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 45 % (123 mg, 0.22 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

PdCl₃(P^{DiE}IMes) (66)

C₂₀H₂₆Cl₃N₅Pd (549.24 g/mol)

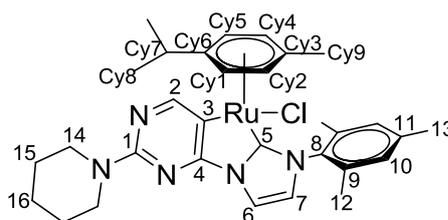
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 11.98 (s, 1 H, H-5), 8.70 (s, 1 H, H-7), 8.60 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1 H, H-2), 8.18 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1 H, H-3), 7.41 (s, 1 H, H-6), 7.09 (s, 2 H, H-10), 3.77 – 3.51 (m, 4 H, H-14), 2.38 (s, 3 H, H-13), 2.18 (s, 6 H, H-12), 1.23 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz 6 H, H-15)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 162.85 (C-1), 161.11 (C-2), 153.69 (C-4), 142.13 (C-8), 138.61 (C-5), 134.74 (C-9), 131.30 (C-11), 130.35 (C-10), 124.33 (C-6), 119.51 (C-7), 98.57 (C-3), 42.94 (C-14), 21.44 (C-13), 18.12 (C-12) 13.13 (C-15)

5.6 Ruthenium(II)komplexe

5.6.1 Synthese von RuCl(*p*-Cymen)(P_{Pip}I_{Mes}) (70)

Bis(dichloro(*p*-Cymen)ruthenium(II)) (625 mg, 1 mmol), Silber(I)oxid (246 mg, 1.05 mmol) und P_{Pip}I_{Mes}Cl (32) (806 mg, 2.1 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (10 ml, abs.) für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt und mit Pentan (25 ml, abs.) versetzt. Die Suspension wurde durch eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die Waschphase und das Filtrat wurden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. RuCl(*p*-Cymen)(P_{Pip}I_{Mes}) (70) wurde als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % (880 mg, 1.43 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

RuCl(*p*-Cymen)(P_{Pip}I_{Mes}) (70)

C₃₁H₃₈ClN₅Ru (617.2 g/mol)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.78 (s, 1 H, H-2), 7.80 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 7.17 (s, 1 H, H-10a), 7.16 (s, 1 H, H-10b), 7.03 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 5.99 – 5.85 (m, 1 H, H-Cy5), 5.02 – 4.86 (m, 1 H, H-Cy4), 4.54 – 4.43 (m, 1 H, H-Cy2), 4.39 – 4.31 (m, 1 H, H-Cy1), 3.89 – 3.71 (m, 4 H, H-14), 2.46 (s, 3 H, H-13), 2.40 – 2.33 (m, 1 H, H-Cy7), 2.28 (s, 3 H, H-12a), 2.07 (s, 3 H, H-12b), 1.84 (s, 3 H, H-Cy9), 1.72 – 1.57 (m, 6 H, H-15, H-16), 0.99 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3 H, H-Cy8a), 0.54 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3 H, H-Cy8a)

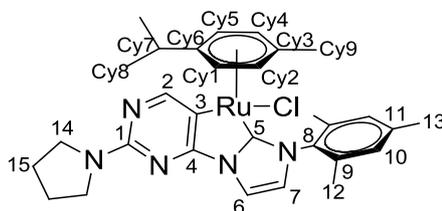
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): δ = 192.65 (C-5), 167.53 (C-4), 163.31 (C-2), 161.36 (C-1), 140.38 (C-11), 137.87 (C-9a), 136.18 (C-8), 135.88 (C-9b), 134.47 (C-3), 128.98 (C-10a), 129.19 (C-10b), 123.90 (C-7), 115.77 (C-6), 104.07 (C-Cy3), 100.93 (C-Cy6), 94.44 (C-Cy5), 92.38 (C-Cy2), 91.85 (C-Cy4), 79.99 (C-Cy1), 46.02 (C-14), 31.07 (C-Cy7), 26.00

(C-15), 24.95 (C-16), 24.48 (C-Cy8a), 21.36 (C-13), 20.53 (C-Cy8b), 19.14 (C-12a), 18.58 (Cy-C9), 18.02 (C-12b)

| | | | | |
|----------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 58.54 | H: 6.09 | N: 10.46 |
| 70 *0.085*(RuDimer) | gef.: | C: 10.46 | H: 6.24 | N: 10.46 |

5.6.2 Synthese von RuCl(*p*-Cymen)(P_{Py}I_{Mes}) (71)

Bis(dichloro(*p*-Cymen)ruthenium(II)) (623 mg, 1 mmol), Silber(I)oxid (249 mg, 1.05 mmol) und P_{Py}I_{Mes}Cl (33) (780 mg, 2.1 mmol) wurden unter N₂ in Dichlormethan (10 ml, abs.) für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingeeengt und mit Pentan (25 ml, abs.) versetzt. Die Suspension wurde durch eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die Waschphase und das Filtrat wurden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. RuCl(*p*-Cymen)(P_{Py}I_{Mes}) (71) wurde als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 64 % (772 mg, 1.28 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

RuCl(*p*-Cymen)(P_{Py}I_{Mes}) (71)

C₃₀H₃₆ClN₅Ru (603.17 g/mol)

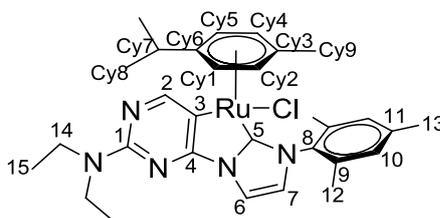
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.1 MHz): δ = 8.64 (s, 1 H, H-2), 7.80 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-6), 7.18 (s, 1 H, H-10a), 7.15 (s, 1 H, H-10b), 7.01 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, H-7), 5.91 – 5.84 (m, 1 H, H-Cy5), 4.99 – 4.92 (m, 1 H, H-Cy4), 4.48 – 4.42 (m, 1 H, H-Cy2), 4.36 – 4.31 (m, 1 H, H-Cy1), 3.74 – 3.58 (m, 4 H, H-14), 2.46 (s, 3 H, H-13), 2.39 – 2.31 (m, 1 H, H-Cy7), 2.28 (s, 3 H, H-12a), 2.07 (s, 3 H, H-12b), 2.04 – 1.99 (m, 4 H, H-15), 1.84 (s, 3 H, H-Cy9), 1.00 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, H-Cy8a), 0.53 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3 H, H-Cy8a)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 193.67$ (C-5), 168.93 (C-4), 165.49 (C-2), 154.05 (C-1), 140.67 (C-11), 137.99 (C-9a), 136.16 (C-8), 135.92 (C-9b), 133.86 (C-3), 130.18 (C-10a), 129.35 (C-10b), 126.65 (C-7), 116.09 (C-6), 104.87 (C-Cy3), 101.13 (C-Cy6), 95.56 (C-Cy5), 92.74 (C-Cy2), 92.70 (C-Cy4), 80.04 (C-Cy1), 48.30 (C-14), 31.49 (C-Cy7), 25.92 (C-15), 24.33 (C-Cy8a), 21.45 (C-13), 20.69 (C-Cy8b), 19.22 (C-12a), 18.76 (C-Cy9), 18.13 (C-12b)

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 57.82 | H: 5.84 | N: 10.45 |
| 71 *0.1*(RuDimer) | gef.: | C: 58.07 | H: 6.06 | N: 10.54 |

5.6.3 Synthese von $\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiEIMes}})$ (**72**)

Bis(dichloro(*p*-Cymen)ruthenium(II)) (626 mg, 1 mmol), Silber(I)oxid (245 mg, 1.05 mmol) und $\text{P}_{\text{DiEIMes}}\text{Cl}$ (**34**) (783 mg, 2.1 mmol) wurden unter N_2 in Dichlormethan (10 ml, abs.) für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt und mit Pentan (25 ml, abs.) versetzt. Die Suspension wurde durch eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die Waschphase und das Filtrat wurden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiEIMes}})$ (**72**) wurde als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 60 % (728 mg, 1.2 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiEIMes}})$ (**72**)

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{ClN}_5\text{Ru}$ (605.19 g/mol)

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.66$ (s, 1 H, H-2), 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, H-6), 7.17 (s, 1 H, H-10a), 7.15 (s, 1 H, H-10b), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, H-7), 5.81 – 5.72 (m, 1 H, H-Cy5), 4.92 – 4.87 (m, 1 H, H-Cy4), 4.50 – 4.42 (m, 1 H, H-Cy2), 4.34 – 4.28 (m, 1 H,

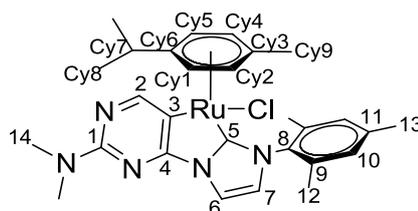
H-Cy1), 3.65 (*q*, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, H-14), 2.46 (*s*, 3 H, H-13), 2.38 – 2.31 (*m*, 1 H, H-Cy7), 2.30 (*s*, 3 H, H-12a), 2.07 (*s*, 3 H, H-12b), 1.83 (*s*, 3 H, H-Cy9), 1.21 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H, H-15), 0.99 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3 H, H-Cy8a), 0.54 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, H-Cy8a)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 191.39$ (C-5), 166.08 (C-4), 164.59 (C-2), 158.42 (C-1), 140.17 (C-11), 137.99 (C-9a), 136.36 (C-8), 135.92 (C-9b), 133.04 (C-3), 129.92 (C-10a), 129.08 (C-10b), 123.20 (C-7), 115.50 (C-6), 103.39 (C-Cy3), 100.19 (C-Cy6), 93.71 (C-Cy5), 92.08 (C-Cy2), 91.18 (C-Cy4), 76.13 (C-Cy1), 42.17 (C-14), 31.10 (C-Cy7), 24.41 (C-Cy8a), 21.33 (C-13), 20.46 (C-Cy8b), 19.16 (C-12a), 18.52 (Cy-C9), 18.00 (C-12b), 13.44 (C-15)

| | | | | |
|----------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 58.26 | H: 6.03 | N: 10.72 |
| 72 ·0.085*(RuDimer) | gef.: | C: 58.08 | H: 6.47 | N: 10.65 |

5.6.4 Synthese von $\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**73**)

Bis(dichloro(*p*-Cymen)ruthenium(II)) (629 mg, 1 mmol), Silber(I)oxid (254 mg, 1.09 mmol) und $\text{P}_{\text{DiMeIMes}}\text{Cl}$ (**35**) (725 mg, 2.1 mmol) wurden unter N_2 in Dichlormethan (10 ml, abs.) für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingeeengt und mit Pentan (25 ml, abs.) versetzt. Die Suspension wurde durch eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Die Waschphase und das Filtrat wurden vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. $\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**73**) wurde als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 55 % (640 mg, 1.11 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{RuCl}(p\text{-Cymen})(\text{P}_{\text{DiMeIMes}})$ (**73**)

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{Ru}$ (577.13 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): δ = 8.70 (s, 1 H, H-2), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.17 (s, 1 H, H-10a), 7.14 (s, 1 H, H-10b), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 5.82 – 5.74 (m, 1 H, H-Cy5), 4.96 – 4.84 (m, 1 H, H-Cy4), 4.48 – 4.38 (m, 1 H, H-Cy2), 4.34 – 4.24 (m, 1 H, H-Cy1), 3.18 (s, 3 H, H-14), 2.46 (s, 3 H, H-13), 2.35 – 2.30 (m, 1 H, H-Cy7), 2.29 (s, 3 H, H-12a), 2.06 (s, 3 H, H-12b), 1.84 (s, 3 H, H-Cy9), 0.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, H-Cy8a), 0.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, H-Cy8a)

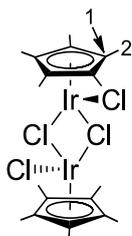
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ = 191.83 (C-5), 166.25 (C-4), 164.27 (C-2), 159.88 (C-1), 140.39 (C-11), 138.21 (C-9a), 136.53 (C-8), 136.12 (C-9b), 133.84 (C-3), 130.11 (C-10a), 129.24 (C-10b), 123.41 (C-7), 115.72 (C-6), 104.01 (C-Cy3), 100.19 (C-Cy6), 93.4.09 (C-Cy5), 92.25 (C-Cy2), 91.70 (C-Cy4), 76.13 (C-Cy1), 37.71 (C-14), 31.25 (C-Cy7), 24.63 (C-Cy8a), 21.48 (C-13), 20.56 (C-Cy8b), 19.33 (C-12a), 18.67 (Cy-C9), 18.15 (C-12b)

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 56.09 | H: 5.80 | N: 10.76 |
| 73*0.12*(RuDimer) | gef.: | C: 56.29 | H: 6.13 | N: 10.80 |

5.7 Iridium(III)komplexe

5.7.1 Synthese von $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (**74**)^[243-246]

Unter N_2 -Atmosphäre wurde Iridium(III)chlorid-Hydrat (776 mg, 2.45 mmol) in Methanol (25 ml, entgast) gelöst. Zur dunkelvioletten Lösung wurde 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (800 mg, 0.9 ml, 4.4 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 65 °C refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und vorsichtig mit kaltem Methanol gewaschen. Die Waschphase und das Filtrat wurden vereint und im Vakuum eingengt um eine zweite Ernte orangefarbene Kristalle zu erhalten. Diese wurden in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol umkristallisiert um $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (**74**) in einer Ausbeute von 27 % (525 mg, 0.67 mmol) als orangefarbenen, kristallinen Feststoff zu erhalten.

**Charakterisierung:**

$[\text{Ir}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (**74**)

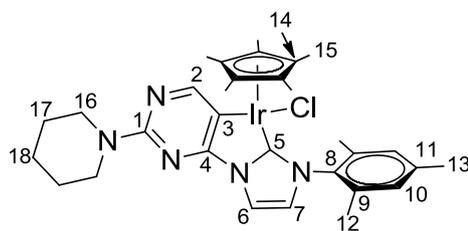
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Ir}_2$ (709.35 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 1.53$ (s, 15 H, H-2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 86.76$ (C-1), 9.64 (C-2)

5.7.2 Synthese von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**75**)

$\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**32**) (102 mg, 0.266 mmol), **74** (101 mg, 0.127 mmol) und Silber(I)oxid (54 mg, 0.231 mmol) wurden in Dichlormethan (5 ml, abs.) unter N_2 und Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 96 h bis zum Farbumschlag von Rot zu gelb gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingedunstet und mit Pentan (20 ml, abs.) überschichtet. Anschließend wurde die Suspension über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**75**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 98 % (175 mg, 0.246 mmol) erhalten.

**Charakterisierung:**

$\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Pip}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**75**)

$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{ClN}_5\text{Ir}$ (709.35 g/mol)

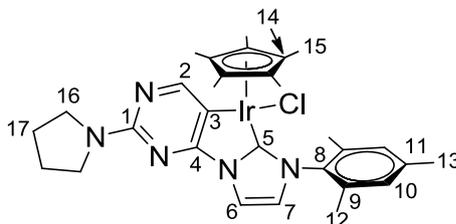
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): δ = 8.37 (s, 1 H, H-2), 7.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.06 (s, 1 H, H-10b), 7.05 (s, 1 H, H-10a), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.78 – 3.73 (m, 4 H, H-16), 2.36 (s, 3 H, H-13), 2.28 (s, 3 H, H-12b), 2.05 (s, 3 H, H-12a), 1.70 -1.58 (m, 6 H, H-17, H-18), 1.47 (s, 15 H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ = 166.84 (C-4), 164.54 (C-5), 162.21 (C-2), 160.54 (C-1), 139.89 (C-11), 138.00 (C-9), 136.12 (C-8), 130.29 (C-10b), 129.45 (C-10a), 124.07 (C-7), 115.76 (C-6), 115.07 (C-3), 91.62 (C-14), 45.65 (C-16), 26.35 (C-17), 25.60 (C-18), 21.30 (C-13), 19.47 (C-12b), 18.47 (C-12a), 9.52 (C-15)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|---------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 52.49 | H: 5.54 | N: 9.87 |
| | gef.: | C: 52.02 | H: 5.79 | N: 9.36 |

5.7.3 Synthese von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{IMes})$ (**76**)

$\text{P}_{\text{Py}}\text{IMesCl}$ (**33**) (101 mg, 0.27 mmol), **74** (101 mg, 0.127 mmol) und Silber(I)oxid (40 mg, 0.17 mmol) wurden in Dichlormethan (5 ml, abs.) unter N_2 und Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 96 h bis zum Farbumschlag von Rot zu gelb gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingengt und mit Pentan (20 ml, abs.) überschichtet. Anschließend wurde die Suspension über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{IMes})$ (**76**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 92 % (160 mg, 0.23 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{Py}}\text{IMes})$ (**76**)

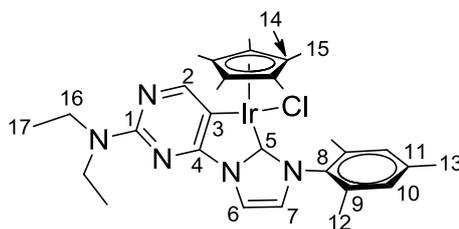
$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{ClN}_5\text{Ir}$ (695.33 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.36$ (*s*, 1 H, H-2), 7.82 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.06 (*s*, 1 H, H-10b), 7.05 (*s*, 1 H, H-10a), 6.83 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.65 – 3.55 (*m*, 4 H, H-16), 2.36 (*s*, 3 H, H-13), 2.29 (*s*, 3 H, H-12b), 2.06 (*s*, 3 H, H-12a), 2.00 – 1.95 (*m*, 4 H, H-17), 1.47 (*s*, 15 H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 167.30$ (C-4), 164.87 (C-5), 160.60 (C-2), 158.43 (C-1), 139.93 (C-11), 137.88 (C-9b), 136.07 (C-9a), 136.00 (C-8), 130.28 (C-10b), 129.47 (C-10a), 124.30 (C-7), 115.86 (C-6), 114.00 (C-3), 91.70 (C-14), 47.23 (C-16), 26.10 (C-17), 21.29 (C-13), 19.45 (C-12b), 18.47 (C-12a), 9.49 (C-15)

5.7.4 Synthese von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**77**)

$\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**34**) (98 mg, 0.26 mmol), **74** (100 mg, 0.125 mmol) und Silber(I)oxid (35 mg, 0.15 mmol) wurden in Dichlormethan (5 ml, abs.) unter N_2 und Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 96 h bis zum Farbumschlag von Rot zu gelb gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingengt und mit Pentan (20 ml, abs.) überschichtet. Anschließend wurde die Suspension über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**77**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 91 % (158 mg, 0.23 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiE}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**77**)

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{ClN}_5\text{Ir}$ (697.34 g/mol)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.36$ (*s*, 1 H, H-2), 7.81 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.06 (*s*, 1 H, H-10b), 7.05 (*s*, 1 H, H-10a), 6.82 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.65 (*m*, 4 H, H-16),

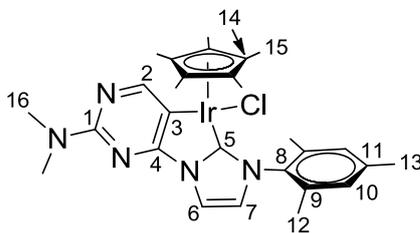
2.36 (s, 3 H, H-13), 2.29 (s, 3 H, H-12b), 2.06 (s, 3 H, H-12a), 1.48 (s, 15 H, H-15), 1.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6 H, H-17)

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 166.81$ (C-4), 164.46 (C-5), 162.34 (C-2), 159.54 (C-1), 139.89 (C-11), 138.03 (C-9b), 136.17 (C-8), 136.13 (C-9a), 130.30 (C-10b), 129.45 (C-10a), 123.97 (C-7), 115.76 (C-6), 113.66 (C-3), 91.57 (C-14), 42.25 (C-16), 21.31 (C-13), 19.48 (C-12b), 18.48 (C-12a), 13.71 (C-17), 9.54 (C-15)

| | | | | |
|-----------------------|-------|----------|---------|----------|
| Elementaranalyse (%): | ber.: | C: 51.67 | H: 5.64 | N: 10.04 |
| | gef.: | C: 51.66 | H: 5.87 | N: 10.01 |

5.7.5 Synthese von $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**78**)

$\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{Cl}$ (**35**) (110 mg, 0.32 mmol), **74** (99 mg, 0.124 mmol) und Silber(I)oxid (37 mg, 0.16 mmol) wurden in Dichlormethan (5 ml, abs.) unter N_2 und Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 96 h bis zum Farbumschlag von Rot zu Gelb gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt und mit Pentan (20 ml, abs.) überschichtet. Anschließend wurde die Suspension über eine Fritte mit 1 cm Celite filtriert und der Rückstand mit Pentan nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde $\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**78**) als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 88 % (148 mg, 0.22 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

$\text{IrClCp}^*(\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}})$ (**78**)

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_5\text{Ir}$ (669.29 g/mol)

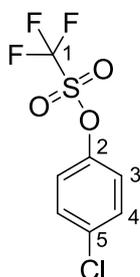
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz): $\delta = 8.38$ (s, 1 H, H-2), 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.06 (s, 1 H, H-10b), 7.05 (s, 1 H, H-10a), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, H-7), 3.18 (s, 6 H, H-16), 2.37 (s, 3 H, H-13), 2.29 (s, 3 H, H-12b), 2.06 (s, 3 H, H-12a), 1.48 (s, 15 H, H-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 166.83$ (C-4), 164.59 (C-5), 162.00 (C-2), 160.99 (C-1), 139.89 (C-11), 137.99 (C-9), 136.11 (C-8), 130.29 (C-10b), 129.45 (C-10a), 124.09 (C-7), 115.78 (C-6), 114.36 (C-3), 91.62 (C-14), 37.57 (C-16), 21.31 (C-13), 19.48 (C-12b), 18.48 (C-12a), 9.52 (C-15)

5.8 Suzuki-Kupplung

5.8.1 Synthese von 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat (79)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus Pyridin (3.3 ml, 40.4 mmol) und 4-Chlorphenol (2.44 g, 19 mmol) in Dichlormethan (20 ml, trocken) wurde unter N_2 eine Lösung aus Trifluormethylsulfonsäureanhydrid (4.06 ml, 24.0 mmol) in Dichlormethan (10 ml, trocken) getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Diethylether verdünnt und mit 10% HCl (aq.) gequenchet. Anschließend wurde die organische Phase mit NaHCO_3 - und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das gelbe Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt. 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat (79) wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 85% (4.19 g, 16.1 mmol) erhalten.



Charakterisierung:

4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat (79)

$\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_3\text{F}_3\text{Cl}$ (260.62 g/mol)

Sdp.: 100 °C (28 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 7.45 - 7.37$ (*m*, 2 H, H-3), 7.25 – 7.18 (*m*, 2 H, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 148.07$ (C-2), 134.43 (C-5), 130.50 (C-4), 122.87 (C-3), 118.88 (*q*, $^1J_{\text{CF}} = 320.7$ Hz, C-1)

5.8.2 Optimierte Durchführung der Katalyseexperimente

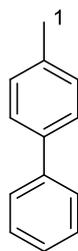
Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten und im Vakuum getrockneten Glas-Vials (15 ml) durchgeführt. Die Boronsäure (1.2 mmol), ggf. das feste Chloraryl (1 mmol), der Katalysator (0,01 mmol) und K_3PO_4 (2 mmol) wurden im Glas-Vial eingewogen, welches anschließend mit einem Septum verschlossen wurde. Danach wurde je drei Mal für 10 min evakuiert und mit N_2 gespült. Nach Zugabe des ggf. flüssigen Chloraryls und des entgasten Lösungsmittelgemisches (3 ml, $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2:1 (v/v)) wurde die Suspension 30 min bei 90 °C im Heizblock gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit NH_4Cl -Lösung (3 ml, gesättigt) gequench, Ethylacetat (3 ml) zugegeben und die Mischung für 3 min an Luft gerührt. Es wurde 0.5 ml der organischen Phase über eine Pasteurpipette mit Filterflocken, Silica und MgSO_4 filtriert und mit Ethylacetat (1 ml) nachgespült. Der GC-Probe wurde mit einer Hamilton Spritze 1 μl Tetradecan als interner Standard zugesetzt. Die Ausbeute wurde per GC- und GC-MS Messung ermittelt.

Die Produkte aus mehreren Katalyseexperimenten wurden gesammelt, wenn möglich mittels MPLC über SiO_2 aus dem Reaktionsgemisch isoliert und per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Für alle Katalysereaktionen wurden ebenfalls GC-MS Messungen des Produktgemisches aufgenommen, um alle Produkte und Nebenprodukte eindeutig zu zuordnen.

Zur Bestimmung der Response-Faktoren der Edukte und Produkte wurden Konzentrationsreihen von je vier Proben angesetzt und per GC vermessen.

5.8.3 Charakterisierung von 4-Methylbiphenyl (80)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 100% *n*-Hexan verwendet.

**Charakterisierung:**

$C_{13}H_{12}$ (168.24 g/mol) (**80**)

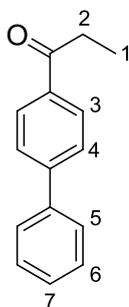
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): $\delta = 7.57 - 7.24$ (*m*, 9 H), 2.40 (*s*, 3 H, H-1)

GC-MS (80-280 °C): 9 min

m/z (%): 91 (5) $[M-C_6H_5]^+$, 154 (10) $[M-CH_3]^+$, 168 (100) $[M]^+$

5.8.4 Charakterisierung von 4-Phenylpropiophenon (81)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 20 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.

**Charakterisierung:**

$C_{15}H_{14}O$ (210.28 g/mol) (**81**)

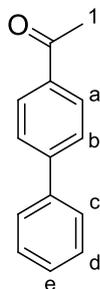
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): $\delta = 8.10 - 7.97$ (*m*, 2 H, H-3), 7.73 – 7.65 (*m*, 2 H, H-4), 7.65 – 7.57 (*m*, 2 H, H-5), 7.54 – 7.34 (*m*, 3 H, H-6, H-7), 3.05 (*q*, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2 H, H-2), 1.26 (*t*, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 3 H, H-1)

GC-MS (80-280 °C): 20 min

m/z (%): 152 (25) $[M-C_3H_5O]^+$, 181 (100) $[M-C_2H_5]^+$, 210 (10) $[M]^+$

5.8.5 Charakterisierung von 4-Phenylacetophenon (82)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 20 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.



Charakterisierung:

$C_{14}H_{12}O$ (196.25 g/mol) (82)

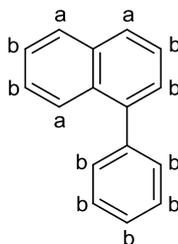
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.07 – 8.01 (m, 2 H, H-a), 7.72 – 7.66 (m, 2 H, H-b), 7.66 – 7.60 (m, 2 H, H-c), 7.52 – 7.44 (m, 2 H, H-d), 7.44 – 7.37 (m, 1 H, H-e), 2.65 (s, 3 H, H-f)

GC-MS (80-280 °C): 18 min

m/z (%): 152 (30) $[M-C_2H_3O]^+$, 181 (100) $[M-CH_3]^+$, 196 (30) $[M]^+$

5.8.6 Charakterisierung von 1-Phenylnaphthalin (83)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 100 % *n*-Hexan verwendet.



Charakterisierung:

$C_{16}H_{12}$ (204.27 g/mol) (83)

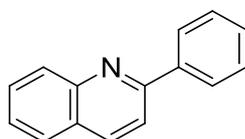
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 7.94 - 7.87$ (m, 3 H, H-a), 7.57 - 7.43 (m, 9 H, H-b)

GC-MS (80-280 °C): 19 min

m/z (%): 204 (100) $[\text{M}]^+$

5.8.7 Charakterisierung von 2-Phenylquinolin (84)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 5 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.



Charakterisierung:

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$ (205.26 g/mol) (84)

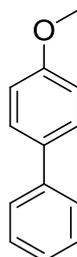
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.25 - 8.15$ (m, 4 H), 7.90 - 7.81 (m, 4 H), 7.77 - 7.71 (m, 1 H), 7.59 - 7.45 (m, 4 H)

GC-MS (80-280 °C): 22 min

m/z (%): 205 (100) $[\text{M}]^+$

5.8.8 Charakterisierung von 4-Methoxy-1,1'-biphenyl (85)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemischs war per MPLC nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

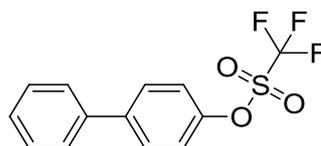
$C_{13}H_{12}O$ (184.24 g/mol)(**85**)

GC-MS (80-280 °C): 15 min

m/z (%): 115 (41) $[M-C_4H_5O]^+$, 141 (60) $[M-C_2H_3O]^+$, 169 (70) $[M-CH_3]^+$, 184 (100) $[M]^+$

5.8.9 Charakterisierung von 1,1,1-Trifluormethansulfonsäure-[1,1'-biphenyl]-4-ylester (86)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 100 % *n*-Hexan verwendet.

**Charakterisierung:**

$C_{13}H_9SOF_3$ (302.27 g/mol) (**86**)

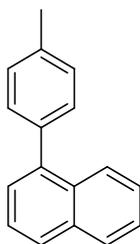
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 7.57 – 7.44 (m, 4 H), 7.42 – 7.36 (m, 5 H)

GC-MS (80-280 °C): 12 min

m/z (%): 69 (15) $[M-SO_3C_7H_5F_3]^+$, 169 (100) $[M-SO_2CF_3]^+$, 302 (50) $[M]^+$

5.8.10 Charakterisierung von 1-(4-Methylphenyl)naphthalin (87)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung mittels GC-MS-Messung erfolgen.

**Charakterisierung:**

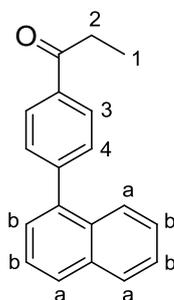
$C_{17}H_{14}$ (218.30 g/mol) (**87**)

GC-MS (80-280 °C): 14 min

m/z (%): 91 (90) $[M-C_{10}H_7]^+$, 128 (30) $[M-C_7H_7]^+$, 202 (10) $[M-CH_3]^+$, 218 (100) $[M]^+$

5.8.11 Charakterisierung von 1-[4-(Naphthanyl)phenyl]propanon (88**)**

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 10 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.

**Charakterisierung:**

$C_{19}H_{16}O$ (260.34 g/mol) (**88**)

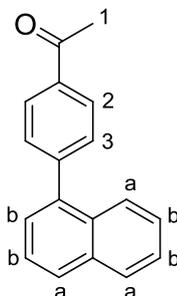
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.12 – 8.09 (*m*, 2 H, H-3), 7.99 – 7.82 (*m*, 3 H, H-a), 7.62 – 7.60 (*m*, 2 H, H-4), 7.57 – 7.42 (*m*, 4 H, H-b), 3.10 (*q*, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2 H, H-2), 1.29 (*t*, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 3 H, H-1)

GC-MS (80-280 °C): 18 min

m/z (%): 128 (8) $[M-C_9H_9O]^+$, 202 (15) $[M-C_3H_5O]^+$, 232 (80) $[M-C_2H_5]^+$, 261 (100) $[M]^+$

5.8.12 Charakterisierung von 1-[4-(1-Naphthanyl)phenyl]ethanon (89)

Zur Aufreinigung per MPLC wurde 20 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.



Charakterisierung:

$C_{18}H_{14}O$ (246.31 g/mol) (89)

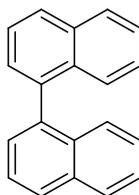
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.18 – 8.07 (*m*, 2 H, H-2), 7.96 – 7.81 (*m*, 3 H, H-a), 7.79 – 7.65 (*m*, 2 H, H3), 7.58 – 7.40 (*m*, 4 H, H-b), 2.69 (*s*, 3 H, H-1)

GC-MS (80-280 °C): 17 min

m/z (%): 77 (5) $[M-C_{12}H_{10}O]^+$, 104 (5) $[M-C_{11}H_{10}]^+$, 204 (40) $[M-C_2H_3O]^+$, 232 (100) $[M-CH_3]^+$, 246 (65) $[M]^+$

5.8.13 Charakterisierung von 1,1'-Binaphthalin (90)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung mittels GC-MS-Messung erfolgen.



Charakterisierung:

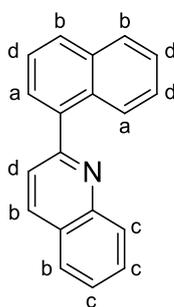
$C_{20}H_{14}$ (254.33 g/mol) (90)

GC-MS (80-280 °C): 18 min

m/z (%): 128 (10) [M-C₁₀H₇]⁺, 254 (100) [M]⁺

5.8.14 Charakterisierung von 2,1'-Naphthalinquinolin (91)

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches per MPLC wurde 20 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan verwendet.



Charakterisierung:

C₁₉H₁₃N (255.32 g/mol) (91)

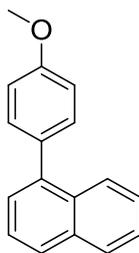
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.37 – 8.22 (*m*, 2 H, H-a), 8.17 – 7.88 (*m*, 4 H, H-b), 7.84 – 7.69 (*m*, 3 H, H-c), 7.65 – 7.34 (*m*, 4 H, H-d)

GC-MS (80-280 °C): 19 min

m/z (%): 128 (31) [M-C₉NH₆]⁺, 163 (25) [M-C₇H₈]⁺, 256 (100) [M]⁺

5.8.15 Charakterisierung von 1-(4-Methoxyphenyl)naphthalin (92)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Produkte mittels GC-MS-Messung erfolgen.

**Charakterisierung:**

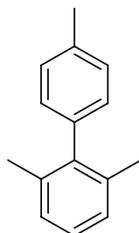
$C_{17}H_{14}O$ (234.30 g/mol) (**92**)

GC-MS (80-280 °C): 16 min

m/z (%): 203 (5) $[M-CH_3O]^+$, 219 (30) $[M-CH_3]^+$, 234 (100) $[M]^+$

5.8.16 Charakterisierung von 2,4',6'-Trimethyl-1,1'-biphenyl (93)

Zur Aufreinigung mittels MPLC wurde 100 % *n*-Hexan verwendet.

**Charakterisierung:**

$C_{15}H_{16}$ (196.29 g/mol) (**93**)

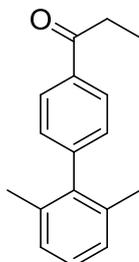
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.37 – 8.22 (*m*, 2 H, H-a), 8.17 – 7.88 (*m*, 4 H, H-b), 7.84 – 7.69 (*m*, 3 H, H-c), 7.65 – 7.34 (*m*, 4 H, H-d)

GC-MS (80-280 °C): 10 min

m/z (%): 165 (25) $[M-C_2H_6]^+$, 181 (80) $[M-CH_3]^+$, 196 (100) $[M]^+$

5.8.17 Charakterisierung von 1-(2',6'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-propanon (94)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung von **90** mittels GC-MS-Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

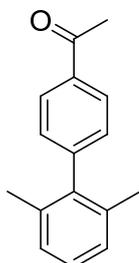
C₁₇H₁₈O (238.33 g/mol) (**94**)

GC-MS (80-280 °C): 14 min

m/z (%): 165 (10) [M-C₄H₈O]⁺, 209 (100) [M-C₂H₅]⁺, 238 (10) [M]⁺

5.8.18 Charakterisierung von 1-(2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-ethanon (95)

Die Aufreinigung mittels MPLC erfolgte mit 20 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan.



Charakterisierung:

C₁₆H₁₆O (224.30 g/mol) (**95**)

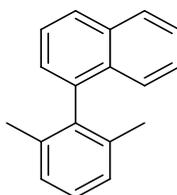
¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.37 – 8.22 (*m*, 2 H, H-a), 8.17 – 7.88 (*m*, 4 H, H-b), 7.84 – 7.69 (*m*, 3 H, H-c), 7.65 – 7.34 (*m*, 4 H, H-d)

GC-MS (80-280 °C): 13 min

m/z (%): 43 (5) [M-C₁₄H₁₃]⁺, 165 (20) [M-C₃H₉O]⁺, 210 (100) [M-CH₃]⁺, 224 (50) [M]⁺

5.8.19 Charakterisierung von 1-(2,6-Dimethylphenyl)naphthalin (96)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung von **96** mittels GC-MS-Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

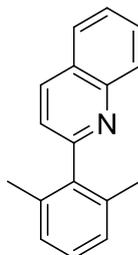
C₁₈H₁₆ (232.33 g/mol) (**96**)

GC-MS (80-280 °C): 14 min

m/z (%): 128 (40) [M-C₈H₉]⁺, 150 (40) [M-C₆H₁₀]⁺, 232 (15) [M]⁺

5.8.20 Charakterisierung von 2-(2,6-Dimethylphenyl)quinolin (97)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

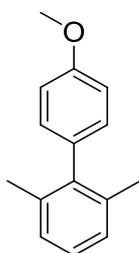
C₁₇H₁₅N (233.31 g/mol) (**97**)

GC-MS (80-280 °C): 15 min

m/z (%): 218 (10) [M-CH₃]⁺, 233 (100) [M]⁺

5.8.21 Charakterisierung von 4'-Methoxy-2,6-dimethyl-1,1'-biphenyl (98)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

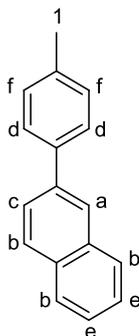
C₁₅H₁₆O (212.29 g/mol) (**98**)

GC-MS (80-280 °C): 12 min

m/z (%): 180 (20) [M-CH₃O]⁺, 197 (25) [M-CH₃]⁺, 212 (100) [M]⁺

5.8.22 Charakterisierung von 2-(4-Methylphenyl)naphthalin (99)

Die Aufreinigung mittels MPLC erfolgte mit 10 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan.



Charakterisierung:

C₁₇H₁₄ (218.30 g/mol) (**99**)

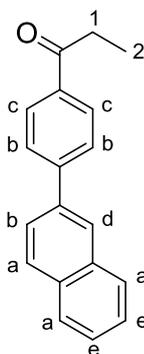
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.13 - 8.08$ (*m*, 1 H, H-a), $8.00 - 7.89$ (*m*, 3 H, H-b), $7.84 - 7.69$ (*m*, 3 H, H-c), 7.70 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2 H, H-d), $7.60 - 7.50$ (*m*, 2 H, H-e), 7.36 (*d*, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2 H, H-f)

GC-MS (80-280 °C): 15 min

m/z (%): 128 (17) $[\text{M-C}_7\text{H}_7]^+$, 218 (100) $[\text{M}]^+$

5.8.23 Charakterisierung von 1-[4-(2-Naphthyl)phenyl]propanon (100)

Die Aufreinigung per MPLC erfolgte mit 10 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan.



Charakterisierung:

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.34 g/mol) (**100**)

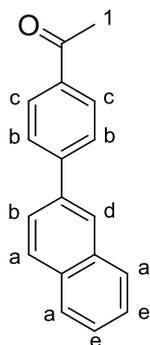
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.12 - 8.03$ (*m*, 3 H, H-a), $7.96 - 7.86$ (*m*, 3 H, H-b), $7.84 - 7.67$ (*m*, 2 H, H-c), $7.75 - 7.65$ (*m*, 1 H, H-d), $7.56 - 7.50$ (*m*, 2 H, H-e), 3.05 (*q*, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, H-1), 1.28 (*t*, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, H-2)

GC-MS (80-280 °C): 19 min

m/z (%): 204 (10) $[\text{M-C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$, 232 (100) $[\text{M-C}_2\text{H}_5]^+$, 260 (40) $[\text{M}]^+$

5.8.24 Charakterisierung von 1-[4-(2-Naphthyl)phenyl]ethanon (101)

Die Aufreinigung per MPLC erfolgte mit 15 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan.

**Charakterisierung:**

$C_{18}H_{14}O$ (246.31 g/mol) (**101**)

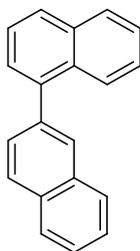
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.12 – 8.03 (*m*, 3 H, H-a), 7.96 – 7.86 (*m*, 3 H, H-b), 7.84 – 7.67 (*m*, 2 H, H-c), 7.75 – 7.65 (*m*, 1 H, H-d), 7.56 – 7.50 (*m*, 2 H, H-e), 3.05 (*q*, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2 H, H-1), 1.28 (*t*, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 4 H, H-2)

GC-MS (80-280 °C): 19 min

m/z (%): 43 (10) $[M-C_{16}H_{11}]^+$, 204 (25) $[M-C_2H_3O]^+$, 232 (100) $[M-CH_3]^+$, 246 (85) $[M]^+$

5.8.25 Charakterisierung von 1,2'-Binaphthalin (102)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung mittels GC-MS-Messung erfolgen.

**Charakterisierung:**

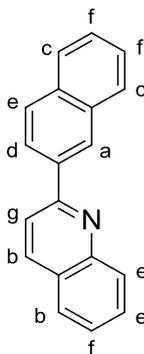
$C_{20}H_{14}$ (254.33 g/mol) (**102**)

GC-MS (80-280 °C): 19 min

m/z (%): 254 (100) $[M]^+$

5.8.26 Charakterisierung von 2-(2-Naphthyl)quinolin (103)

Die Aufreinigung per MPLC erfolgte mit 25 % Ethylacetat gegen *n*-Hexan.



Charakterisierung:

$C_{18}H_{14}O$ (246.31 g/mol) (103)

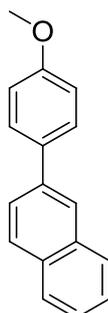
1H -NMR ($CDCl_3$, 400.1 MHz): δ = 8.41 – 8.32 (*m*, 1 H, H-a), 8.15 – 8.05 (*m*, 2 H, H-b), 8.05 – 7.99 (*m*, 2 H, H-c), 7.94 – 7.86 (*m*, 1 H, H-d), 7.85 – 7.71 (*m*, 1 H, H-e), 7.61 – 7.51 (*m*, 1 H, H-f), 7.42 – 7.36 (*m*, 1 H, H-g)

GC-MS (80-280 °C): 20 min

m/z (%): 128 (10) $[M-C_9H_6N]^+$, 255 (100) $[M]^+$

5.8.27 Charakterisierung von 2-(4-Methoxyphenyl)naphthalin (104)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS-Messung erfolgen.

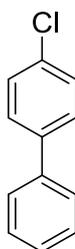


Charakterisierung: $C_{17}H_{14}O$ (234.30 g/mol) (**104**)

GC-MS (80-280 °C): 12 min

m/z (%): 128 (15) $[M-C_7H_7O]^+$, 234 (40) $[M]^+$ **5.8.28 Charakterisierung von 4-Chlorbiphenyl (105)**

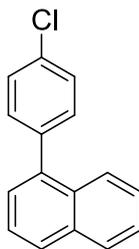
Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.

**Charakterisierung:** $C_{12}H_9Cl$ (188.65 g/mol) (**105**)

GC-MS (80-280 °C): 10 min

m/z (%): 154 (17) $[M-Cl]^+$, 188 (100) $[M]^+$ **5.8.29 Charakterisierung von 1-(4-Chlorphenyl)naphthalin (106)**

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.

**Charakterisierung:**

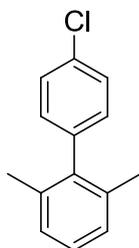
$C_{16}H_{11}Cl$ (238.71 g/mol) (**106**)

GC-MS (80-280 °C): 15 min

m/z (%): 203 (25) $[M-Cl]^+$, 238 (100) $[M]^+$

5.8.30 Charakterisierung von 4'-Chlor-2,6-dimethyl-1,1'-biphenyl (107)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.

**Charakterisierung:**

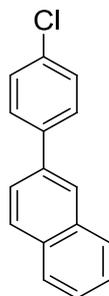
$C_{14}H_{13}Cl$ (216.17 g/mol) (**107**)

GC-MS (80-280 °C): 11 min

m/z (%): 166 (25) $[M-CH_3Cl]^+$, 181 (35) $[M-Cl]^+$, 216 (100) $[M]^+$

5.8.31 Charakterisierung von 2-(4-Chlorphenyl)naphthalin (108)

Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches per MPLC war nicht möglich. Jedoch konnte eine eindeutige Zuordnung der Substanzen mittels GC-MS Messungen erfolgen.



Charakterisierung:

$C_{16}H_{11}Cl$ (238.71 g/mol) (108)

GC-MS (80-280 °C): 16 min

m/z (%): 202 (10) $[M-Cl]^+$, 239 (100) $[M]^+$

5.9 Transferhydrierung

5.9.1 Durchführung der Katalyseexperimente

Alle Reaktionen wurden in mehrfach ausgeheizten und im Vakuum getrockneten Glas-Vials (15 ml) oder Schlenkcolben durchgeführt. Der Katalysator und die Base (in Moläquivalenten des Katalysators) wurden im Glas-Vial bzw. Schlenkcolben eingewogen und gasdicht verschlossen. Anschließend wurde je drei Mal für 10 min evakuiert und mit N_2 gespült. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Acetophenon und des frisch entgasten Isopropanols (40facher molarer Überschuss in Bezug auf Acetophenon) wurde das Reaktionsgemisch bei 82 °C gerührt. Nach der entsprechenden Zeit wurde 0.1 ml Probe per Einwegspritze entnommen, über eine Pasteurpipette mit Filterflocken, Silica und $MgSO_4$ filtriert und mit Isopropanol (1.5 ml) nachgespült. Die Ausbeute wurde per GC-MS Messung ermittelt.

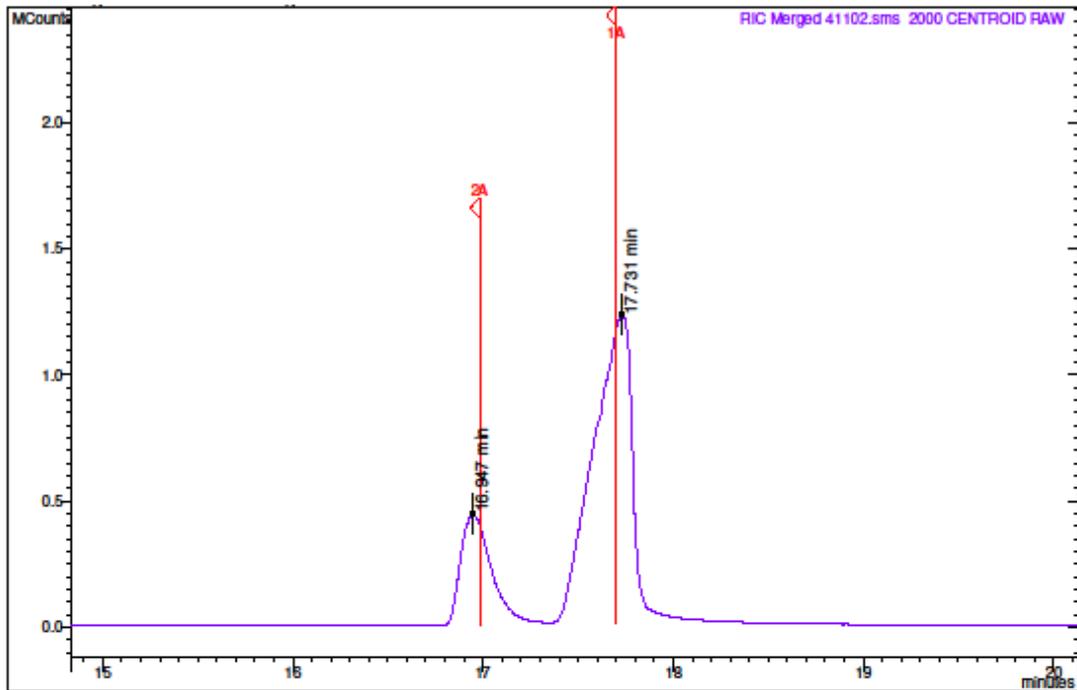


Abbildung 5.1: GC-MS Beispielspektren einer katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon

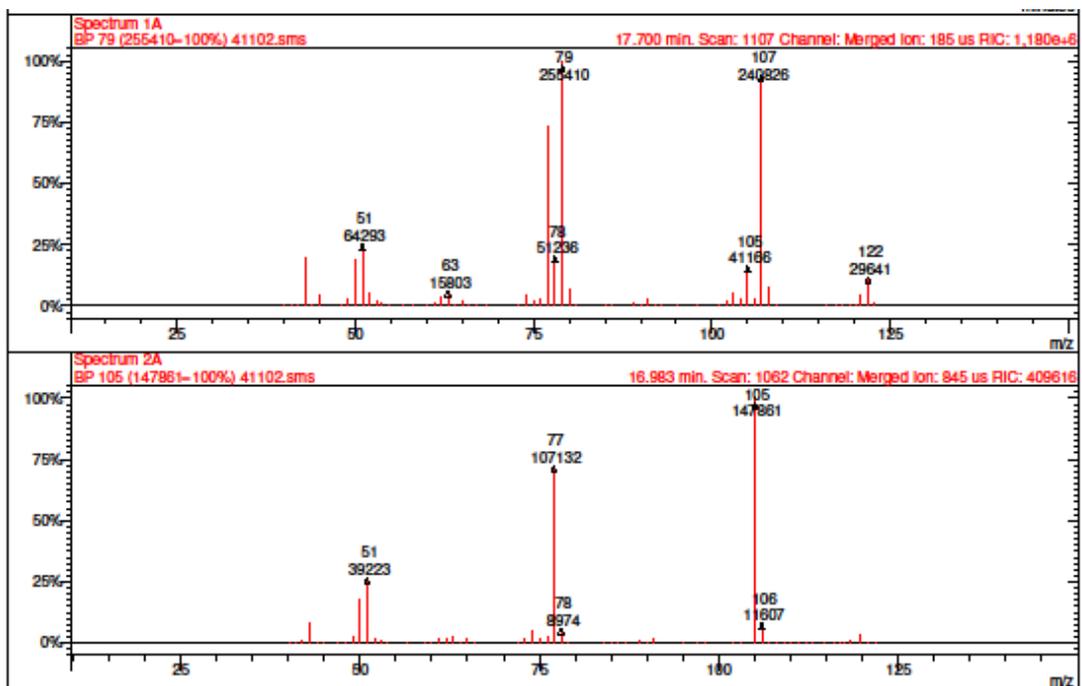
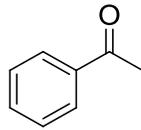


Abbildung 5.2: Massenspektren zu Abbildung 5.1: Edukt 109 (unten) und Produkt 110 (oben)

5.9.2 Charakterisierung von Acetophenon (109)

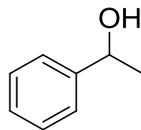
**Charakterisierung:**

C_8H_8O (120.15 g/mol) (**109**)

GC-MS (50-250 °C): 17 min

m/z (%): 51 (25) $[M-C_4H_5O]^+$, 77 (75) $[M-C_2H_3O]^+$, 105 (100) $[M-CH_3]^+$, 120 (3) $[M]^+$

5.9.3 Charakterisierung von 1-Phenylethanol (110)

**Charakterisierung:**

$C_8H_{10}O$ (122.17 g/mol) (**110**)

GC-MS (50-250 °C): 18 min

m/z (%): 51 (25) $[M-C_4H_7O]^+$, 79 (100) $[M-CH_3O]^+$, 107 (90) $[M-CH_3]^+$, 122 (12) $[M]^+$

6 Literaturverzeichnis

- [1]. J. B. Dumas, E. Péligot, *Ann. chim. Phys. Sér.* **1835**, 2, 11.
- [2]. M. Herrmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 95, 211.
- [3]. A. Geuther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1862**, 123, 121.
- [4]. L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, 447, 776.
- [5]. G. Rouschias, B. L. Shaw, *Chem Commun.* **1970**, 183.
- [6]. A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555
- [7]. W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451.
- [8]. E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angewandte Chemie.* **1964**, 76, 645.
- [9]. R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796.
- [10]. G.B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, 22, 311.
- [11]. D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- [12]. M. C. Hahn, F. E. Jahnke, *N-Heterocyclic Carbenes : From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*. [Hrsg.] Silvia Diez-Gonzalez, RSC Publishing, **2010**.
- [13]. A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
- [14]. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [15]. K. K. Irikura, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 48.
- [16]. D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 71, 22.
- [17]. R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem.* **1968**, 90, 1485.
- [18]. N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1333.
- [19]. C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Scharz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023.
- [20]. H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 14, 494.
- [21]. H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1960**, 94, 2389.
- [22]. H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, Bd. 1, 2, 75.
- [23]. D. J. Nelson, S. P. Nolan. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723.
- [24]. T. Dröge, F. Glorius. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940.
- [25]. D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics.* **2004**, 23, 3640.
- [26]. C. Boehme, G. Frenking. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039.
- [27]. A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Kloster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812.
- [28]. H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
- [29]. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- [30]. A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1963.
- [31]. O. Köhl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592.
- [32]. L. Behamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705.
- [33]. F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122.
- [34]. A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 55, 14523.
- [35]. D. Enders, K. Breuer, J. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119.

- [36]. G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hendrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073.
- [37]. N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561.
- [38]. W. A. Hermann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [39]. H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*. **1998**, *17*, 972.
- [40]. M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature*. **2014**, *510*, 485.
- [41]. W. A. Hermann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.
- [42]. W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812.
- [43]. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [44]. I. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*. **1999**, *18*, 2370.
- [45]. C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.
- [46]. S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics*. **2007**, *26*, 5880.
- [47]. D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics*. **2004**, *23*, 3640.
- [48]. S. Diez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- [49]. W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162.
- [50]. P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
- [51]. L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388.
- [52]. R. W. Simms, M. J. Drewitt, M. C. Baird, *Organometallics*. **2002**, *21*, 2958.
- [53]. A. K. Lewis, S. Caddick, F. G. N. Cloke, N. C. Billingham, P. B. Hitchcock, J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10066.
- [54]. T. M. Tronka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546.
- [55]. D. P. Allen, C. M. Crudden, L. A. Calhoun, R. Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3203.
- [56]. A. M. Magill, B. F. Yates, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2007**, 3398.
- [57]. K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671.
- [58]. D.C. Graham, K. J. Cavell, *Dalton Trans.* **2005**, 1093.
- [59]. D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis, L. Ooi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282.
- [60]. S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824.
- [61]. S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702.
- [62]. F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*. s.l. : Springer, **2007**.
- [63]. S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. s.l. : Wiley, **2006**.
- [64]. G. C. Fortmann, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
- [65]. W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [66]. S. Bräse, A. De Meijere, *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*. [Hrsg.] F. Diederich A. De Meijere, Weinheim, **2004**.
- [67]. X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047.
- [68]. A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6855.
- [69]. E. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870.

- [70]. T. J. Colacot, V. Snieckus *et al.*, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 21, 5150.
- [71]. S. Gu, P. Ni, W. Chen, *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 875.
- [72]. D. Bézier, J.-B. Sortais, C. Darcel, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 19.
- [73]. S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 40, 1523.
- [74]. N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1440.
- [75]. A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020.
- [76]. K. Everaere, J.-L. Scheffler, A. Mortreux, J.-F. Carpentier, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 1899.
- [77]. G. J. Meuzelaar, M. C. van Vliet, L. Maat, R. A. Sheldon, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 9, 2315.
- [78]. N. J. Alcock, I. Mann, P. Peach, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry.* **2002**, 2485.
- [79]. Y. Yamano, Y. Wanatabe, N. Wanatabe, M. Ito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **2002**, 2833.
- [80]. A. M. Kawamoto, M. Wills, *Tetrahedron Asymmetry.* **2000**, 3257.
- [81]. X. Wu, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2007**, 2449.
- [82]. H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103.
- [83]. R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40.
- [84]. S. E. Clapham, A. Hadzovic, R.H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201.
- [85]. B. Mohar, A. Valleix, J. R. Desmurs, M. Felemez, A. Wagner, C. Mioskowski, *Chem. Commun.* **2001**, 2572.
- [86]. J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237.
- [87]. A. Azua, J. A. Mata, E. Peris, F. Lamaty, J. Martinez, E. Colacino, *Organomet.* **2012**, 31, 10, 3911.
- [88]. D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6621.
- [89]. W. Baratta, S. Baldino, M. Calhorda, P. J. Costa, G. Esposito, E. Herdtweck, S. Magnolia, C. Mealli, A. Messaoudi, S. A. Mason, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13603.
- [90]. C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Berkkum, J. Huskens, *Synthesis.* **1994**, 1007.
- [91]. R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282.
- [92]. J. E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 105.
- [93]. S. Gladiali, G. Mestroni, *Transition Metals for Organic Synthesis.* [Hrsg.] C. Bolm, M. Beller, Weinheim, Wiley-VCH, **2004**. 2, 97.
- [94]. A. Aranyos, G. Csjernyk, K. J. Szabò, J. E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351.
- [95]. M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. wang, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1533.
- [96]. M. C. Carrión, F. Sepúlveda, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, *Organometallics.* **2009**, 28, 3822.
- [97]. T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muniz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 124, 6508.
- [98]. K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104.
- [99]. Z. R. Dong, Y. Y. Li, J. S. Chen, B. Z. Li, Y. Xing, J. X. Gao, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1043.
- [100]. D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta.* **1991**, 74, 232.

- [101]. S. Gladiali, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu, F. Soccolini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, C15.
- [102]. P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, *J. Chem. Soc.* **1986**, 1810.
- [103]. O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5052.
- [104]. W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 26, 4041.
- [105]. L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 24, 4305.
- [106]. N. Chatani, T. Asaumi, S. Yorimitsu, T. Ikeda, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10935.
- [107]. S. Burling, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 591.
- [108]. H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science*. **2000**, 287, 1995.
- [109]. T. Ohkuma, H. Ooka, M. Yamakawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4872.
- [110]. T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1086.
- [111]. T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393.
- [112]. S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4603.
- [113]. U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5112.
- [114]. P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596.
- [115]. L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 46, 16299.
- [116]. N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3516.
- [117]. R. Dorta, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5054.
- [118]. S. Burling, M. F. Mahon, B. M. Paine, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Organometallics*. **2004**, 23, 4537.
- [119]. Y. Tanabe, F. Hanasaka, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics*. **2007**, 26, 4618.
- [120]. N. M. Scott, V. Pons, E. D. Stevens, D. M. Heinekey, S. P. Nolan. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2512.
- [121]. F. Hanasaka, Y. Tanabe, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics*. **2006**, 25, 826.
- [122]. M. J. Chilvers, R. F. R. Jazzar, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1111.
- [123]. S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5240.
- [124]. D. Giunta, M. Hölscher, C. W. Lehmann, R. Mynott, C. Wirtz, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1139.
- [125]. C. J. E. Davies, M. J. Page, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5151.
- [126]. R. F. R. Jazzaar, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4944.
- [127]. S. Burling, B. M. Paine, D. Nama, V. S. Brown, M. F. Mahon, T. J. Prior, P. S. Pregosin, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1987.
- [128]. R. A. Diggle, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Organometallics*. **2008**, 27, 617.
- [129]. M. Beller, www.catalysis.de. [Online] Leibniz-Institut für Katalyse e. V. [Zitat vom: 12. Juli 2015.]

- [130]. E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron*. **1998**, 54, 12985.
- [131]. B. H. Lipshutz, A. R. Abela, Z. V. Boskovic, *Top. Catal.* **2010**, 23, 985.
- [132]. S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 27, 5240.
- [133]. K. Vehlouw, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, 42, 8228.
- [134]. A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, A18, 759.
- [135]. A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, A17, 2519.
- [136]. G. W. Kenner, Sir A. Todd, *Heterocyclic Compounds.*, Wiley. New York : R. C. Elderfield, **1957**, 6, 235.
- [137]. I. M. Lagoja, *Chemistry & Biodiversity*. 2005, 2, 1 - 50.
- [138]. E. Fischer, J. von Mering, *Therapie der Gegenwart*. **1903**, 44, 97.
- [139]. T. Yamaguchi, I. Katoh, S. Kurata, *Eur. J. Biochem.* **2002**, 11, 269, 2782.
- [140]. A. Jörns *et.al.*, *J. Endocrinol.* **1997**, 155, 283.
- [141]. D. D. Davey *et. al.*, *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 1146.
- [142]. H. Hofmeier, U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 373.
- [143]. L. Del Corona, G. Signorelli, S. Manzardo, A. Pinzetta, G. Coppi, *Eur. J. Med. Chem.* **1991**, 26, 7, 729.
- [144]. H. W. Barrett, I. Goodman, K. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1753.
- [145]. F. Tibiletti, M. Simonetti, K. M. Nicholas, G. Palmisano, M. Parravicini, F. Imbesi, S. Tollari, A. Penoni, *Tetrahedron*. **2010**, 66, 6, 1280.
- [146]. S. P. Zahn, B. Bister, G. Boehmelt, U. Guertler, A. Mantoulidis, U. Reiser, A. Schoop, F. Solca, U. Tontsch-Grunt, M. Treu, *US 2009/0163467 A1 USA*, **2009**.
- [147]. D. Babin, M. Bouaboula, P. Casellas, S. Mignani, J.-F. NGuefack, J. Wagnon, *US 2012/0099694 A1 USA*, **2010**.
- [148]. E. Díez-Barra, A. de la Hoz, A. Sánchez-Migallón, J. Tejada, *Synth. Commun.* **1993**, 23, 13, 1783.
- [149]. H. I. Ali *et.al.*, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 6336.
- [150]. W. V. Curryn, R. B. Angier, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2672.
- [151]. C. Hoenke, B. Jung, D. Matyres, P. Nickolaus, P. Pouzet, *US 2007/0259846 USA*, **2007**.
- [152]. Y.-J. Cherng, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 887.
- [153]. P. R. Russel, G. B. Elion, E. A. Falco, G. H. Hitchings, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 7, 2279.
- [154]. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **1951**, 49, 273.
- [155]. M. W. Winkley, *J. Chem. Soc. C.* **1970**, 1365.
- [156]. M. Dracínský, A. Holý, P. Jansa, S. Kovacková, M. Budesínský, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4117.
- [157]. M. Dracínský, P. Jansa, K. Ahohen, M. Budesínský, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1544.
- [158]. T. W. Green, *Protective Groups in Organic Synthesis*. New York : Wiley, **1993**.
- [159]. P. J. Kocienski, *Protecting Groups*. Stuttgart : Thieme, **2004**.
- [160]. G. W. Kenner, C. B. Reese, A. R. Todd, *Royal Soc. of Chem.* **1955**, 855.
- [161]. T. W. Green, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*. New York : Wiley-Interscience, **1999**.
- [162]. T. Taldone, Y. Kang, H. J. Patel, M. R. Patel, P. D. Patel, A. Rodina, A. Gozman, R. Maharaj, C. C. Clement, *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 4, 1208.
- [163]. G. Chiosis, T. Taldone, A. Rodina, P. Patel, Y. Kang, *WO2010061903 A1* **2011**.

- [164]. D. Taniyama, K. Kano, K. Ishibashi, T. Endoh, *WO 2010061903 A1* **2010**.
- [165]. M. Burger, M. Lindvall *WO2010026121 A1* **2010**.
- [166]. T. Wang *et al.* *WO 2011019405 Int. Appl.*, **2011**.
- [167]. M. D. Rozeboom, K. N. Houk, S. Searles, S. E. Seyedrezai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3348.
- [168]. T. Ohwada, H. Hirao, A. Ogawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7486.
- [169]. I. P. Oliveri, G. Maccarrone, S. Di Bella, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8879.
- [170]. D. J. Brown, L. N. Short, *J. Chem. Soc.* **1953**, 331.
- [171]. C.G. Ovenberger, I.C. Kogon, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, *4*, 1065.
- [172]. J. F. McConnell, B. D. Sharma, R. E. Marsh, *Nature*. **1964**, 399.
- [173]. D. J. Brown, T. Teitei, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 559.
- [174]. Z. Sun, H. Wang, K. Wen, Y. Li, E. Fan, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4149.
- [175]. J. P. English, *US 2224811 A* **1940**.
- [176]. C. Guoqing, *WO2009158011* **2009**.
- [177]. B. Radziszewski, *Chem. Ber.* **1882**, *15*, 1493.
- [178]. B. Radziszewski, *Chem. Ber.* **1882**, *15*, 2706.
- [179]. A. Arduengo, F. Gentry, P. Taverkere, H. Simmons, *US6177575 B1* **1998**.
- [180]. S. Khabnadideh, Z. Rezaei, A. Khalafi-Nezhad, R. Bahrinajafi, R. Mohamadi, A.A. Farrokhrooz, *Bioorganic & Medical Chemistry Letters*. **2003**, *13*, *17*, 2863.
- [181]. R. E. Cowley, R. P. Bontchey, E. N. Duesler, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *24*, 9771.
- [182]. V. A. Glushkov, M. S. Valieva, O. A. Maiorova, E. V. Baigacheva, A. A. Gorbunov. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, *2*, 230.
- [183]. S. Warsink, C. M. S. van Aubel, J. J. Weigand, S.-T. Liu, *Eu. J. Inorg. Chem.* **2010**, *35*, 5556.
- [184]. M. Lee, U. H. Choi, S. Wi, C. Slebodnick, R. H. Colby, H. W. Gibson, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12280.
- [185]. J. B. Bicking, *DE000001964282A2* Deutschland, **1970**.
- [186]. C. Chen, H. Qui, W. Chen, D. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3273.
- [187]. A. Schmidt, *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, *39*, 949.
- [188]. A. Schmidt, N. Kobakhidze, M. K. Kindermann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2002**, 982.
- [189]. D. Meyer, M. A. Taige, A. Zeller, K. Hohlfeld, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics*. **2009**, *28*, 2141.
- [190]. H. Quast, S. Hünig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 800.
- [191]. R. A. Olofson, W. R. Thompson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1865.
- [192]. M. Wächter, *Tabellenbuch der Chemie*. 1. Edition. Weinheim : Wiley-VCH, **2012**.
- [193]. R. Lum, H. Zhang, W. Zhang, S.-Q. Bai, J. Zhao, T. S. Hor, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 871.
- [194]. P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics*. **2005**, *24*, 6301.
- [195]. I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
- [196]. J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwan, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.

- [197]. C. P. Newman, G. J. Clarkson, J. P. Rourke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4962.
- [198]. I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comments Inorg. Chem.* **2004**, 25, 75.
- [199]. J. C. Garrison, W. J. Youngs, *J. Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978.
- [200]. J. Ramirez, R. Corberan, M. Sanau, E. Peris, E. Fernandes, *Chem. Commun.* **2005**, 3065.
- [201]. F. Cisnetty, A. Gautier, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12194.
- [202]. K. M. Hindi, M. J. Panzer, C. A. Tessier, C. L. Cannon. W. J. Young, *J. Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859.
- [203]. W. Liu, R. Gust, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 42, 755.
- [204]. A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingtore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2004**, 47, 973.
- [205]. T. Strassner, A. Pothig, *WO2011026886 A1* **2010**.
- [206]. T. Wagner, A. Pothig, H. M. S. Augenstein, T. D. Schmidt, M. Kaposi, E. Herdtweck, W. Brutting, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Organometallics*. **2015**, 34, 1522.
- [207]. T. Wagner, B. M. Zeglis, S. Groveman, C. Hille, A. Pothig, L. C. Francesconi, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, T. J. Reiner, *Labelled Compd. Radiopharm.* **2014**, 57, 441.
- [208]. C. K. Lee, C. S. Vasam, T. W. Huang, H. M. J. Wang, R. Y. Yang. C. S. Lee. I. J. B. Lin, *Organometallicity*, **2006**, 25, 3768.
- [209]. L. Zhao, C. Zhang, L. Zhou, Y. Zhang, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12586.
- [210]. J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics*. **2000**, 19, 5113.
- [211]. X. Zhang, Q. Xia, W. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 7045.
- [212]. T. Ramnial, C. B. Abernethy, M. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Glayburne, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1391.
- [213]. M. S. Viciu, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S.P. Nolan, *Organometallics*, **2004**, 23, 3752.
- [214]. H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046.
- [215]. E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ. *Aldrichimica Acta.* **2006**, 39, 97.
- [216]. M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Synthesis*, **2008**, 2776.
- [217]. C. Valente, S. Çalimsiz, K. Hou Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angw. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3314.
- [218]. M. Pérez-Rodríguez, A. A. Braga, M. Gracia-Melchor, M. H. Pérez-Temrano, J. A. Casarews, G. Ujaque, A. R. de Lera, R. Álvarez, F. Maseras, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3650.
- [219]. C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T. H. Tang, D.-C. Fang. *Tetrahedron.* **2005**, 61, 9723.
- [220]. U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem. int. Ed.* **2005**, 44, 366.
- [221]. E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.
- [222]. V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics*. **2002**, 21, S. 5204.
- [223]. M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, 21, 5470.
- [224]. M. S. Viciu, R. A. Kelly, E. D. Stevens, F. Naud, M. Studer, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1479.

- [225]. O. Navarro, N. Marion, N. M. Scott, J. González, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 9716.
- [226]. N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- [227]. R. Jackstell, M. G. Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Rottger, O. Briel, R. Karch, M. Beller. *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 986.
- [228]. S. K. Schneider, W. A. Hermann, E. Herdtweck, *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *245*, 248.
- [229]. C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- [230]. G. A. Chass, C. J. O'Brien, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, W.-H. Mu, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, I. G. Csizmadia, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- [231]. M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383.
- [232]. A. Zeiler, M. Rudolph, F. Rominger, S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, *31*, 11065.
- [233]. J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, *35*, 10844.
- [234]. H. Baier, A. Kelling, H.-J. Hold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1950.
- [235]. H. Baier, R. Jackstell, A. Kelling, H.-J. Holdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 1731.
- [236]. M. Gaffga, Promotion, Technischen Universität Kaiserslautern, Dezember **2015**.
- [237]. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*. 3. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, **1992**.
- [238]. M. Teci, E. Brenner, D. Matt, L. Toupet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2841.
- [239]. R. B. Cody, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, *41*, *3*, 199.
- [240]. E.-L. Zins, D. Rondeau, P. Karoyan, C. Fosse, S. Rochut, C. Pepe, *J. Mass. Spectrom.* **2009**, *44*, 1668.
- [241]. G.T. Giuffredi, *Tetrahedron: Asymmetry*. **2009**, *20*, 910.
- [242]. C. Lo, R. Cariou, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 546.
- [243]. J. W. Kang, P. M Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3259.
- [244]. J. W. Kang, P. M. Maitlis, K. J. Moseley, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
- [245]. N. A. Owston, A. J. Parker, M. J. Williams, *J. Org. Lett.* **2007**, *9*, 73.
- [246]. F. Lie, C. Sun, N. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8031.
- [247]. D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2009**, *28*, 321.
- [248]. Y. Tanabe, F. Hanasaka, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4618.
- [249]. R. Corberan, M. Sanau, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3974.
- [250]. N. E. Leadbeater, *Chem. Com.* **2005**, *23*, 2881.
- [251]. D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Organometallics*. **2004**, *23*, 3398.
- [252]. R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283.
- [253]. C. Adamo, C. Amatore, I. Ciofini, A. Jutand, H. Lakimi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, *21*, 6829.
- [254]. C. Röhrlich, A. S. Wirth, K. Köhler, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, *48*, 15485.
- [255]. C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- [256]. A. J. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal.* **2003**, *198*, 1-2, 317.
- [257]. T. S. Nma Phan, M. Van der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. & Cat.* **2006**, *348*, *6*, 609.
- [258]. C. S. Consorti, F. R. Flores, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12054.

- [259]. A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 417.
- [260]. G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*. **2010**, 29, 2176.
- [261]. D. G. Saunders, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3232.
- [262]. S. C. Zinner, W. A. Herrmann, F. E. J. Kühn, *Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1532.

7 Anhang

7.1 Allgemeines zu Kristallstrukturen

Im Folgenden sind die Aufnahmeparameter aller im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen aufgelistet. Zur Ermittlung der Kristallstrukturen wurden folgende Definitionen genutzt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (7.1)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad (7.2)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad (7.3)$$

n = number of reflections

p = number of parameters

7.1.1 Kristallstrukturdaten von 9

Tabelle 7.33: Crystal data and structure refinement for 4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin (9).

| | | |
|-----------------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₁₁ H ₉ ClN ₂ O | |
| Formula weight | 220.65 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | |
| Unit cell dimensions | a = 7.2001(1) Å | a = 90°. |
| | b = 11.4437(2) Å | b = 90°. |
| | c = 12.2989(2) Å | g = 90°. |
| Volume | 1013.38(3) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.446 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 3.112 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 456 | |
| Crystal colour and habit | Colourless needle | |
| Crystal size | 0.42 x 0.17 x 0.16 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 5.28 to 62.59°. | |
| Index ranges | -6<=h<=8, -13<=k<=13, -13<=l<=14 | |
| Reflections collected | 6885 | |
| Independent reflections | 1617 [R(int) = 0.0189] | |
| Completeness to theta = 62.59° | 99.7 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.53883 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 1617 / 0 / 137 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.161 | |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0212, wR2 = 0.0562 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0214, wR2 = 0.0563 | |
| Absolute structure parameter | 0.579(13) | |

Largest diff. peak and hole 0.117 and -0.175 e.Å⁻³

Notes on the refinement of 12269o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The crystal is a racemic twin.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von 30

Tabelle 7.34: Crystal data and structure refinement for P_{Thio}I_{Me}Cl (30).

| | | |
|---------------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₉ H ₁₁ ClN ₄ S | |
| Formula weight | 242.73 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | P b c a | |
| Unit cell dimensions | a = 6.7099(1) Å | a = 90°. |
| | b = 17.0799(4) Å | b = 90°. |
| | c = 19.0297(4) Å | g = 90°. |
| Volume | 2180.89(8) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Density (calculated) | 1.479 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 4.665 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1008 | |
| Crystal colour and habit | Colourless needle | |
| Crystal size | 0.25 x 0.12 x 0.08 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 4.65 to 62.61°. | |
| Index ranges | -4 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 21 | |
| Reflections collected | 14336 | |
| Independent reflections | 1745 [R(int) = 0.0557] | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Completeness to theta = 62.61° | 99.9 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.63681 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 1745 / 0 / 138 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.065 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0788, wR2 = 0.2060 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0796, wR2 = 0.2068 |
| Largest diff. peak and hole | 2.229 and -0.565 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 1258o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von 36

Tabelle 7.35: Crystal data and structure refinement for P_{Am}I_{Me}Cl (36).

| | | |
|------------------------|--|-----------------|
| Empirical formula | C ₈ H ₁₄ ClN ₅ O ₂ | |
| Formula weight | 247.69 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 7.8783(4) Å | a = 62.878(6)°. |
| | b = 9.2221(7) Å | b = 85.937(4)°. |
| | c = 9.4185(5) Å | g = 72.773(5)°. |
| Volume | 580.07(6) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.418 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.325 mm ⁻¹ | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| F(000) | 260 |
| Crystal colour and habit | Yellow prism |
| Crystal size | 0.34 x 0.33 x 0.22 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.15 to 32.36°. |
| Index ranges | -11<=h<=7, -13<=k<=13, -11<=l<=14 |
| Reflections collected | 6359 |
| Independent reflections | 3765 [R(int) = 0.0183] |
| Completeness to theta = 25.25° | 99.8 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.95305 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3765 / 6 / 164 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.062 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0321, wR2 = 0.0844 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0365, wR2 = 0.0873 |
| Largest diff. peak and hole | 0.348 and -0.237 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 132310.

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 their *U*-values to 1.2 times the *U* (*eq*) values of corresponding nitrogen and oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstrukturdaten von 51

Tabelle 7.36: Crystal data and structure refinement for PdCl(P_{Pip}I_{Mes})(Pyridin) (51).

| | |
|-------------------|---|
| Empirical formula | C ₂₆ H ₂₉ ClN ₆ Pd |
| Formula weight | 567.40 |
| Temperature | 150(2) K |

| | | |
|-----------------------------------|---|------------------|
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P2 ₁ /n | |
| Unit cell dimensions | a = 7.9949(1) Å | a = 90°. |
| | b = 17.8480(3) Å | b = 101.203(2)°. |
| | c = 17.8907(4) Å | g = 90°. |
| Volume | 2504.23(8) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.505 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 7.161 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1160 | |
| Crystal colour and habit | Yellow needle | |
| Crystal size | 0.30 x 0.10 x 0.10 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.53 to 62.80°. | |
| Index ranges | -9<=h<=6, -19<=k<=20, -19<=l<=20 | |
| Reflections collected | 10364 | |
| Independent reflections | 4016 [R(int) = 0.0205] | |
| Completeness to theta = 62.80° | 99.6 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.60072 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 4016 / 0 / 310 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.028 | |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0222, wR2 = 0.0589 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0230, wR2 = 0.0594 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.418 and -0.331 e.Å ⁻³ | |

Notes on the refinement of 13162o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstrukturdaten von 53

Tabelle 7.37: Crystal data and structure refinement for $\text{P}_{\text{DIE}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{PdCl}(\text{Pyridin})$ (53).

| | | |
|--------------------------------------|--|-------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{ClN}_6\text{OPd}$ | |
| Formula weight | 573.41 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Trigonal | |
| Space group | P-3 | |
| Unit cell dimensions | $a = 23.4266(2)$ Å | $a = 90^\circ$. |
| | $b = 23.4266(2)$ Å | $b = 90^\circ$. |
| | $c = 7.9990(1)$ Å | $g = 120^\circ$. |
| Volume | $3801.76(9)$ Å ³ | |
| Z | 6 | |
| Density (calculated) | 1.503 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 7.110 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1764 | |
| Crystal colour and habit | Yellow prism | |
| Crystal size | 0.29 x 0.19 x 0.15 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.77 to 62.70°. | |
| Index ranges | $-26 \leq h \leq 20$, $-25 \leq k \leq 26$, $-6 \leq l \leq 9$ | |
| Reflections collected | 28047 | |
| Independent reflections | 4067 [R(int) = 0.0237] | |
| Completeness to theta = 62.70° | 99.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.49826 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 4067 / 2 / 318 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.063 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0210, wR2 = 0.0548 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0216, wR2 = 0.0551 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.489 and -0.324 e.Å ⁻³ | |

Notes on the refinement of 14150o.

The hydrogen atoms (H1A and H1B) which are bound to the oxygen atom O1, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(eq)$ value of O1. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 Kristallstrukturdaten von 54

Tabelle 7.38: Crystal data and structure refinement for $\text{P}_{\text{DiMe}}\text{I}_{\text{Mes}}\text{PdCl}(\text{Pyridin})$ (54).

| | | |
|---------------------------------|---|-------------------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_6\text{Pd}$ | |
| Formula weight | 527.34 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 7.8679(2)$ Å | $a = 91.549(4)^\circ$. |
| | $b = 15.9968(8)$ Å | $b = 91.419(3)^\circ$. |
| | $c = 18.2935(10)$ Å | $g = 96.300(3)^\circ$. |
| Volume | $2286.81(18)$ Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.532 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.951 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1072 | |
| Crystal colour and habit | Yellow prism | |
| Crystal size | 0.587 x 0.337 x 0.261 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 2.805 to 32.420°. | |
| Index ranges | -11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -26 ≤ l ≤ 26 | |
| Reflections collected | 25136 | |
| Independent reflections | 25136 [R(int) = 0.0355] | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Completeness to theta = 25.242° | 99.9 % |
| Absorption correction | Analytical |
| Max. and min. transmission | 0.817 and 0.705 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 25136 / 0 / 560 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.176 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0533, wR2 = 0.1276 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0595, wR2 = 0.1311 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 1.979 and -3.034 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 14307o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.7 Kristallstrukturdaten von 58

Tabelle 7.39: Crystal data and structure refinement for P_{Pip}I_{Mes}PdCl(2-Methylpyridin) (58).

| | | |
|----------------------|---|-----------------|
| Empirical formula | C ₂₇ H ₃₁ ClN ₆ Pd | |
| Formula weight | 581.43 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P2 ₁ /c | |
| Unit cell dimensions | a = 7.7833(1) Å | a = 90°. |
| | b = 23.2637(3) Å | b = 99.601(1)°. |
| | c = 14.3953(2) Å | g = 90°. |
| Volume | 2570.02(6) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.503 Mg/m ³ | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Absorption coefficient | 0.854 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1192 |
| Crystal colour and habit | Yellow prism |
| Crystal size | 0.25 x 0.24 x 0.20 mm ³ |
| Theta range for data collection | 2.79 to 32.41°. |
| Index ranges | -11<=h<=11, -34<=k<=33, -21<=l<=21 |
| Reflections collected | 32093 |
| Independent reflections | 8593 [R(int) = 0.0335] |
| Completeness to theta = 25.25° | 99.9 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.89869 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8593 / 0 / 331 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.310 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0438, wR2 = 0.0892 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0492, wR2 = 0.0908 |
| Largest diff. peak and hole | 0.651 and -1.342 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 141110.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.8 Kristallstrukturdaten von 59

Tabelle 7.40: Crystal data and structure refinement for P_{Py}I_{Mes}PdCl(2-Methylpyridin) (59).

| | |
|-------------------|---|
| Empirical formula | C ₂₆ H ₂₉ ClN ₆ Pd |
| Formula weight | 567.40 |
| Temperature | 150(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |

| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P2 ₁ /n | |
| Unit cell dimensions | a = 8.4372(2) Å | a = 90°. |
| | b = 18.4173(5) Å | b = 94.328(3)°. |
| | c = 15.8692(5) Å | g = 90°. |
| Volume | 2458.89(12) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.533 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.890 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1160 | |
| Crystal colour and habit | Yellow prism | |
| Crystal size | 0.49 x 0.16 x 0.11 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 2.80 to 32.36°. | |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 6, -25 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Reflections collected | 15914 | |
| Independent reflections | 7953 [R(int) = 0.0261] | |
| Completeness to theta = 25.25° | 99.8 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.88824 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 7953 / 0 / 376 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.324 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0580, wR2 = 0.1028 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0679, wR2 = 0.1059 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.681 and -1.194 e.Å ⁻³ | |

Notes on the refinement of 141160.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.1 Kristallstrukturdaten von 60

Tabelle 7.41: Crystal data and structure refinement for PdCl₂(P_{Thio}I_{Me})(Pyridin) (60).

| | | |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| Empirical formula | C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ PdS | |
| Formula weight | 462.67 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | a = 8.6942(5) Å | a = 99.591(6)°. |
| | b = 9.8136(7) Å | b = 92.724(5)°. |
| | c = 10.1242(6) Å | g = 95.113(5)°. |
| Volume | 846.63(9) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.815 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 1.539 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 460 | |
| Crystal colour and habit | Yellow plate | |
| Crystal size | 0.578 x 0.242 x 0.098 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.008 to 32.435°. | |
| Index ranges | -12<=h<=12, -14<=k<=14, -14<=l<=14 | |
| Reflections collected | 10768 | |
| Independent reflections | 10768 [R(int) = 0.0243] | |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.9 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.94602 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 10768 / 0 / 210 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.073 | |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0332, wR2 = 0.0872 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0371, wR2 = 0.0887 | |
| Extinction coefficient | n/a | |

Largest diff. peak and hole 3.343 and -1.049 e.Å⁻³

Notes on the refinement of 15139o.

The measures sample was twinned. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.1 Kristallstrukturdaten von 62

Tabelle 7.42: Crystal data and structure refinement for P_{DiE}I_{Mes}PdCl₂(Pyridin) (62).

| | | |
|---------------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₂₅ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ Pd | |
| Formula weight | 591.85 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | Pbca | |
| Unit cell dimensions | a = 15.3871(5) Å | a = 90°. |
| | b = 9.7162(5) Å | b = 90°. |
| | c = 33.7676(11) Å | g = 90°. |
| Volume | 5048.4(3) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Density (calculated) | 1.557 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.973 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 2416 | |
| Crystal colour and habit | Yellow needle | |
| Crystal size | 0.366 x 0.167 x 0.102 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 2.752 to 32.424°. | |
| Index ranges | -9<=h<=23, -5<=k<=14, -49<=l<=49 | |
| Reflections collected | 21233 | |
| Independent reflections | 8314 [R(int) = 0.0444] | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Completeness to theta = 25.242° | 99.9 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.96223 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8314 / 0 / 312 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.112 |
| Final R indices [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0503, wR2 = 0.0887 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0751, wR2 = 0.0966 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.819 and -1.722 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 15138o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von 63

Tabelle 7.43: Crystal data and structure refinement for PdCl₂(P_{DiMe}I_{Mes})(Pyridin) (63).

| | | |
|----------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₂₃ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ Pd | |
| Formula weight | 563.80 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | Pbca | |
| Unit cell dimensions | a = 14.9001(2) Å | a = 90°. |
| | b = 9.5384(1) Å | b = 90°. |
| | c = 33.7313(4) Å | g = 90°. |
| Volume | 4794.00(10) Å ³ | |
| Z | 8 | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Density (calculated) | 1.562 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 8.478 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2288 |
| Crystal colour and habit | Yellow plate |
| Crystal size | 0.490 x 0.270 x 0.100 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.959 to 62.751°. |
| Index ranges | -14<=h<=17, -10<=k<=9, -38<=l<=38 |
| Reflections collected | 36262 |
| Independent reflections | 3832 [R(int) = 0.0311] |
| Completeness to theta = 62.751° | 99.7 % |
| Absorption correction | Analytical |
| Max. and min. transmission | 0.545 and 0.111 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3832 / 0 / 294 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.180 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0238, wR2 = 0.0574 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0240, wR2 = 0.0575 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.334 and -0.522 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 14292o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von 70

Tabelle 7.44: Crystal data and structure refinement for RuCl(*p*-Cymen)(P_{Pip}I_{Mes}) (70).

| | |
|-------------------|---|
| Empirical formula | C ₃₂ H ₄₀ Cl ₃ N ₅ Ru |
| Formula weight | 702.11 |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Temperature | 150(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C2/c |
| Unit cell dimensions | a = 31.3031(4) Å a = 90°. b = 13.0885(2) Å b = 119.406(1)°. c = 20.0825(3) Å g = 90°. |
| Volume | 7167.93(19) Å ³ |
| Z | 8 |
| Density (calculated) | 1.301 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.688 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2896 |
| Crystal size | 0.492 x 0.416 x 0.387 mm ³ |
| Crystal colour and habit | Orange block |
| Theta range for data collection | 2.988 to 32.472°. |
| Index ranges | -28<=h<=46, -19<=k<=19, -28<=l<=29 |
| Reflections collected | 42987 |
| Independent reflections | 11973 [R(int) = 0.0228] |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.8 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.97350 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 11973 / 0 / 376 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.070 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0309, wR2 = 0.0813 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0373, wR2 = 0.0844 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.584 and -0.784 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 14306o.

Because of the existence of severely distorted and/or partially occupied n-pentane and/or CH₂CH₂, SQUEEZE process integrated in PLATON was applied. And the detailed

information has been posted in the final CIF file.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstrukturdaten von 72

Tabelle 7.45: Crystal data and structure refinement for RuCl(*p*-Cymen)(P_{DiE}¹-Mes) (72).

| | | |
|---------------------------------|---|------------------|
| Empirical formula | C ₃₀ H ₃₈ ClN ₅ Ru | |
| Formula weight | 605.17 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | P2 ₁ /n | |
| Unit cell dimensions | a = 12.6963(2) Å | a = 90°. |
| | b = 12.5386(1) Å | b = 104.843(1)°. |
| | c = 18.5399(3) Å | g = 90°. |
| Volume | 2852.95(7) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.409 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 5.514 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1256 | |
| Crystal colour and habit | Brown prism | |
| Crystal size | 0.36 x 0.21 x 0.18 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.81 to 62.66°. | |
| Index ranges | -14 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21 | |
| Reflections collected | 18980 | |
| Independent reflections | 4570 [R(int) = 0.0184] | |
| Completeness to theta = 62.66° | 99.5 % | |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.56912 | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4570 / 52 / 353 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.047 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0248, wR2 = 0.0602 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0252, wR2 = 0.0605 |
| Largest diff. peak and hole | 0.699 and -0.782 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 14154o.

One of the methyl groups was disordered. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstrukturdaten von 76

Tabelle 7.46: Crystal data and structure refinement for IrClCp*(P_{Py}I_{Mes}) (76).

| | | |
|------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₆₁ H ₇₆ Cl ₄ Ir ₂ N ₁₀ | |
| Formula weight | 1475.52 | |
| Temperature | 150(2) K | |
| Wavelength | 1.54184 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | Pbca | |
| Unit cell dimensions | a = 22.6296(1) Å | a = 90°. |
| | b = 20.6866(1) Å | b = 90°. |
| | c = 25.4774(1) Å | g = 90°. |
| Volume | 11926.72(9) Å ³ | |
| Z | 8 | |
| Density (calculated) | 1.643 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 10.533 mm ⁻¹ | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| F(000) | 5872 |
| Crystal colour and habit | Yellow prism |
| Crystal size | 0.31 x 0.23 x 0.23 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.37 to 62.75°. |
| Index ranges | -17<=h<=26, -23<=k<=22, -29<=l<=27 |
| Reflections collected | 88144 |
| Independent reflections | 9554 [R(int) = 0.0323] |
| Completeness to theta = 62.75° | 99.8 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.72727 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 9554 / 69 / 739 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.223 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0257, wR2 = 0.0616 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0261, wR2 = 0.0618 |
| Largest diff. peak and hole | 0.553 and -1.190 e.Å ⁻³ |

Notes on the refinement of 14228o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.3 Dank

Ganz besonders möchte ich Prof. Werner Thiel für die Unterstützung, die immer offene Tür, das angenehme und motivierende Arbeitsklima, den Spaß am Rande und das interessante Themengebiet dieser Arbeit danken.

Ich danke Prof. Sitzmann für das Erstellen des Gutachtens und Prof. Ernst für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes zu dieser Promotion.

Vielen Dank allen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- der Analytik Abteilung der OC für die CHN-Analysen,
- Dr. Harald Kelm, Christiane Müller und den NMR-Verantwortlichen unseres Arbeitskreises für das Messen der unendlich vielen Proben und das Erfüllen all der Sonderwünsche,
- Dr. Yu Sun und Dr. Benjamin Oelkers für das Messen der Kristallstrukturanalysen
- Max Gaffga und Annika Steiner für die ESI-MS- und CID-Spektren
- Dirk Schaffner für das zum Niederknien schöne Festkörper-NMR-Spektrum
- den Mitarbeitern der AG Bauer für die CV-Messungen
- meinen fleißigen Forschungspraktikanten Mark Kopietz, Viktoria Leonhardt, Tobias Eger, Björn Schäfgen, Theresa Schitter und Pascal Weingart
- dem Cusanuswerk für die geistige, geistliche und finanzielle Förderung
- besonders meinen Laborkollegen Dirk, Roland, Olli und Benni, denen ich immer auf die Nerven gehen durfte
- allen, die uns gerne besuchen gekommen sind und mit uns gelacht haben,
- allen, die mir im Kaffeezimmer Trost, Rat oder einfach nur Gesellschaft gegeben haben,
- allen, mit denen ich auf Konferenzen und anderen Veranstaltungen so viel Spaß hatte,
- allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Thiel, Sitzmann und Bauer, besonders unserer tollen Sekretärin Frau Ina Berwanger
- meinen Eltern und den vielen Freunden, die mich unterstützt haben wo sie nur konnten

und am allermeisten Jannik, ohne den diese Arbeit niemals fertig geschrieben worden wäre.

Agnes Maria Fizia



Ausbildung

10/2011 – 11/2015

Promotion in der Anorganischen Chemie mit Schwerpunkt Katalyse

Technische Universität Kaiserslautern, 67633 Kaiserslautern

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Titel: Aminopyrimidinylsubstituierte *N*-heterocyclische
Carbene und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen

10/2004 – 08/2011

Diplomstudiengang Chemie

Technische Universität Kaiserslautern, 67633 Kaiserslautern

Studienschwerpunkt: Katalyse

Thema der Diplomarbeit: Synthese funktionalisierter

Dicyclohexylarylphosphanliganden

Abschluss: **Diplom Chemie**

Abschlussnote: Sehr gut (1,5)

10/2004 – 08/2007

Grundstudium Wirtschaftschemie

Abschluss: **Diplomvorprüfung**

08/1995 – 03/2004

Abitur

Maria Ward-Gymnasium, 55116 Mainz

Abschluss: **Abitur**

Abschlussnote: Sehr gut (1,4)

Auszeichnung und Stipendium

06/2012 – 06/2015

Promotionsstipendium des Begabtenförderungswerkes

Cusanuswerk, 53115 Bonn

10/2004 – 09/2005

Anfängerstipendium für besonders begabte Schülerinnen

und Schüler der Technischen Universität Kaiserslautern,

67633 Kaiserslautern

03/2004

Auszeichnung für das beste Abitur im Fach Chemie

Maria Ward-Gymnasium, 55116 Mainz