

Synthese neuartiger Phosphinoazinliganden und kooperative Effekte ihrer Komplexe

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Simon Paul Walg

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Werner R. Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.11.2015

Kaiserslautern 2015

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.11.2015

Dekan: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

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

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2012 bis Oktober 2015 an der TU Kaiserslautern im Fachbereich Chemie (Arbeitskreis Thiel) verfasst. Sie bildet den Bestandteil eines Teilprojektes im Sonderforschungsbereich 3MET/TRR88.

Für Judith, Elsbeth, Winfried und Sascha

“There is nothing either good or bad
but thinking makes it so.”

William Shakespeare

ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeiten im Rahmen des vorliegenden Projektes beschäftigen sich im Wesentlichen mit der Synthese neuartiger Liganden auf Pyrimidinbasis. Der Abstand zwischen dem aromatischen Grundgerüst und weiterer Donorzentren – hier Phosphane – wird dabei so angepasst, dass für die zu insertierenden Zentralmetalle kooperative Effekte erwartet werden können. Mögliche Anwendungen werden erprobt.

ABSTRACT

The work conducted during the project is mainly focussed on the synthesis of novel ligands based on pyrimidines. The distance between the aromatic scaffold and other donor motifs – here phosphines – is a certain manner which allow to realise a clear identification of cooperative effects for the inserted metals. First applications are explored.

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Vorbemerkungen	XVII
1 Bestandsaufnahme und Motivation	1
1.1 Ansätze für das Ligandendesign – Das Zusammenspiel verschiedener Donorzentren	1
1.2 Koordinationschemische Grundlagen – Theorie und Anwendung	5
1.3 Das Prinzip der Katalyse – Eine Einführung in multimetallische Systeme	9
1.4 Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen – Die Idee der 3MET-Systeme	13
1.5 Nutzung von kooperativen Effekten – Erste Anwendungen	16
2 Ligandendesign für multimetallische Komplexe	
2.1 Auswahl geeigneter Systeme – Möglichkeiten und Limitierungen	19
2.2 Variation am Ligandrückgrat – die C ₃ -Dielektrophile	20
2.3 Variation am Phosphan – die N,C,N-Dinucleophile	39
2.4 Die Cyclisierung zu Pyrimidinen – Synthese der Zielliganden	49
3 Selektiver Einbau von Metallen in definierte Koordinationsstellen	69
4 Interaktionen im Rahmen von 3MET – Spektroskopie und Theorie	101

4.1	Photophysikalische Messungen – Eine Quantifizierung der Kooperativität?	101
4.2	Quantenchemische Rechnungen – Die Betrachtung von Gasphasenstrukturen	107
5	Homogene Katalyse unter Beteiligung mehrerer Metallzentren	113
6	Rückblick und Ausblick	125
6.1	Zusammenfassung und Einordnung der erzielten Ergebnisse	125
6.2	Ein Blick in die Zukunft – Ansätze zur Fortführung der Arbeiten	126
7	Experimenteller Teil	133
7.1	Synthesen – Allgemeines	133
7.2	Instrumentelle Analytik	133
7.3	Syntheserouten zu den C_3 -Dielektrophilen	138
7.3.1	Diethyl-2,6-dipicolinat (1)	138
7.3.2	2,6-Diacetylpyridin (2)	139
7.3.3	2,6-Bis((<i>N,N</i> -dimethylamino)oxoprop-2-enyl)pyridin (3)	140
7.3.4	Acetylferrocen (4)	141
7.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Claisen-Kondensation (5-10)	142
	1 2,6-Bis(acetoacetyl)pyridin (5)	142
	2 2,6-Bis(4,4-dimethyl-1,3-dioxopentyl)pyridin (6)	143
	3 2,6-Bis(1,3-dioxo-3-phenylpentyl)pyridin (7)	144
	4 2,6-Bis(4,4,4-trifluor-1,3-dioxobutyl)pyridin (8)	145
	5 2,6-Bis(3-ferrocenyl-1,3-dioxopropyl)pyridin-monohydrat (9)	146
	6 2,6-Bis((2-oxocyclohexan)carbonyl)pyridin (10)	146
7.3.6	Ferrocencarboxaldehyd (11)	147
7.3.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Aldol-Kondensation (12-13)	148
	1 2,6-Bis(1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin (12)	148
	2 2,6-Bis(3-ferrocenyl-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (13)	149
7.3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Synthese <i>N</i> -unsubstituierter Enaminone (14-15)	150
	1 2,6-Bis(3-amino-4,4-dimethyl-1-oxopent-2-enyl)pyridin (14)	150
	2 2,6-Bis(3-amino-3-phenyl-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (15)	151
7.3.9	Umsetzung von 1 zu neuen C_3 -Dielektrophilen (16-17)	151
	1 2,6-Bis(4,4-dimethyl-3-oxo-1-pyrrolidinopent-2-enyl)pyridin (16)	152

2	2,6-Bis(4,4-dimethyl-3-oxo-1-trimethylsilyloxy-pent-2-enyl)pyridin (17)	153
7.3.10	4,12-Bis((<i>N,N</i> -dimethylamino)oxoprop-2-enyl)paracyclophan (18)	153
7.4	Syntheserouten zu den <i>N,C,N</i> -Dinucleophilen	154
7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Diphenylphosphinoalkylamine (19-20)	154
1	2-Diphenylphosphinoethylamin (19)	155
2	3-Diphenylphosphinopropylamin (20)	155
7.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Diphenylphosphinoalkylguanidinium-Salze (21-22)	156
1	2-Diphenylphosphinoethylguanidiniumsulfat-dihydrat (21)	156
2	3-Diphenylphosphinopropylguanidiniumsulfat-monohydrat (22)	157
7.4.3	Trimethylsilyldiphenylphosphan (23)	158
7.4.4	2-Diphenylphosphinobenzonitril (24)	159
7.4.5	2-Diphenylphosphinobenzylamin (25)	160
7.4.6	2-Diphenylphosphinobenzylguanidiniumsulfat-monohydrat (26)	161
7.4.7	2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid (27)	162
7.4.8	2-Diphenylphosphinoanilin (28)	163
7.4.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Arylguanidinium-Salze (29-30)	165
1	2-Diphenylphosphinophenylguanidiniumnitrat (29)	165
2	2-Iodphenylguanidiniumnitrat (30)	166
7.5	Die Cyclisierung zu Pyrimidinen	167
7.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Cyclisierung mit Enaminonen als C_3 -Dielektrophile (31-35)	167
1	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (31)	168
2	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$ (32)	169
3	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))\text{PPh}_2}$ (33)	170
4	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2}$ (34)	171
5	$4,12\text{-bppcp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (35)	172
7.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen als C_3 -Dielektrophile (36-40)	173
1	$\text{bpp}_{6\text{-}^t\text{Bu}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (36)	174
2	$\text{bpp}_{6\text{-Ph}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (37)	175
3	$\text{bpp}_{6\text{-CF}_3}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (38)	177
4	$\text{bpp}_{6\text{-Fc}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (39)	178
5	$\text{bpp}_{5,6\text{-(CH}_2)_4}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (40)	179
7.5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Sulfidierung von Phosphanen (41-42)	180

1	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2}$ (41)	180
2	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2}$ (42)	181
7.5.4	$\text{bpp}_{6\text{-OH}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (43)	182
7.5.5	$\text{bpp}_{6\text{-Cl}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (44)	183
7.5.6	2-(2-Diphenylphosphinoethylamino)-6-phenylpyrimidin-4(1 <i>H</i>)-on (45)	184
7.6	Darstellung der wasserfreien Übergangsmetallsalze und -komplexe	185
7.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Metall(II)chloride	185
7.6.2	Polykis(acetonitril)metall(II)tetrafluoroborate (46-49)	186
1	Hexakis(acetonitril)nickel(II)tetrafluoroborat (46)	186
2	Tetrakis(acetonitril)eisen(II)tetrafluoroborat (47)	186
3	Tetramminzink(II)tetrafluoroborat (48)	187
4	Tetrakis(acetonitril)zink(II)tetrafluoroborat (49)	188
7.6.3	Tris(tetrahydrofuran)chrom(III)chlorid (50)	188
7.6.4	Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (51)	189
7.6.5	Kaliumtetrachloroaurat (52)	189
7.6.6	Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (53)	190
7.7	Komplexierungsreaktionen der erhaltenen Liganden	191
7.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Monometallische Komplexe mit Metall(II)chloriden (54-58)	191
1	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (54)	191
2	$\text{bpp}[\text{NiCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (55)	192
3	$\text{bpp}[\text{CoCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (56)	193
4	$\text{bpp}[\text{FeCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (57)	194
5	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$ (58)	195
7.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bimetallische Komplexierung mit 53 (59-60)	196
1	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (59)	196
2	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (60)	197
7.7.3	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (61)	198
7.7.4	$\text{bpp}[\text{FeCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (62)	199
7.7.5	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (63)	200
7.7.6	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{PtCl}_2]$ (64)	201
7.7.7	$\text{bpp}[\text{CrCl}_3]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (65)	202
7.7.8	$\text{bpp}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$ (66)	203

7.7.9 $\text{bpp}_2[\text{Ni}]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2(\text{BF}_4)_2$ (67)	204
7.8 Katalytische Umsetzungen – Details	204
Literaturverzeichnis	209
Anhang	i
A. Übersicht über die gemessenen Kristallstrukturdaten	i
B. Übersicht über die NMR-Spektren	ii
C. Übersicht über die IR-Spektren	iii
D. Produktindex	iii
Danksagung	
Selbständigkeitserklärung	
Lebenslauf	

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Synthese und Derivatisierung von Pyrazolylpyridinen.	2
1.2	Synthese von Pyrimidinylpyridinen.	3
1.3	Reaktivität von Lithiumdiphenylphosphanid.	4
1.4	Beispiele für <i>N</i> -heterocyclische Aromaten mit Phosphanfunktionalisierung.	4
1.5	Beispiele für Komplexe mit Chelatliganden.	6
1.6	Synergismus der Metall-Ligand-Bindungsknüpfung.	8
1.7	Tetramer der Superoxiddismutase (orange: Kupfer; grau: Zink).	10
1.8	Verschiedene Typen an bimetallicen Katalysatoren.	11
1.9	Homobimetallische Katalysatoren von Grubbs/Dias (links) und Noyori (rechts).	12
1.10	Heterobimetallische Katalysatoren von Tsukada (links) und Gooßen / Thiel (rechts).	12
1.11	Interdisziplinäre Zusammenarbeit in 3MET.	13
1.12	Festkörperstrukturen zweier Hexakis(pyrazolato)trinickel(II)-Komplexe sowie eines Digold(I)-Komplexes mit einem pyrazol-substituierten Paracyclophan als Grundgerüst.	15
1.13	Erwünschte Koordinationsumgebungen in den Zielverbindungen.	15
1.14	Zweikerniger Zinkkomplex zur asymmetrischen 1,2- und 1,4-Addition.	16
2.1	Retrosynthese für Aminoazabipyridine.	19
2.2	Syntheseroute zur Herstellung von 3 .	20
2.3	Umsetzung von Arylcarbonsäureestern zu entsprechenden Acetylverbindungen.	21
2.4	Zerfall und Reaktivität von Dimethylformamiddimethylacetal.	22
2.5	¹ H-NMR-Spektrum von 3 .	23
2.6	Synthese (geplant) von 2,6-Bis((<i>N,N</i> -dimethylamino)oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin.	24
2.7	Vereinfachte Darstellung der Claisen-Kondensation.	25
2.8	Chromatogramm zur Aufreinigung von 10 .	26

2.9	¹ H-NMR-Spektrum von 10 (von oben nach unten: in Chloroform-d, Acetonitril-d ₃ und Dimethylsulfoxid-d ₆).	28
2.10	Aldolkondensation von 2-Acetylpyridin mit Benzaldehyd.	29
2.11	Dimerisierung von 2-(1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin.	30
2.12	¹ H-NMR-Spektrum von 12 (aromatischer Bereich).	31
2.13	<i>HH</i> -COSY-Spektrum von 13 .	32
2.14	¹ H- ¹³ C-HMQC-Spektrum von 13 .	32
2.15	Geplante Umsetzungen von β-Diketonen zu Enaminonen.	34
2.16	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren des β-Diketons 6 (oben) und des Enaminons 14 (unten).	35
2.17	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren des β-Diketons 6 (oben) und des Enaminons 16 (unten).	36
2.18	Reaktion von β-Diketonen mit Hexamethyldisilazan.	37
2.19	²⁹ Si-NMR-Spektrum von 17 .	37
2.20	Beispiel für ein Paracyclophan aus der Kooperation zwischen den Gruppen Bräse und Thiel.	38
2.21	Syntheseroute zur Herstellung von Monoalkyldiarylphosphoguanidiniumsalzen.	40
2.22	Reaktion des Thioharnstoffderivates mit dem Phosphinoalkylamin.	40
2.23	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 19 und 21 (aliphatischer Bereich).	42
2.24	Syntheseroute zur Darstellung von 26 .	43
2.25	Caesiumfluorid-vermittelte Kupplung von 2-Fluorbenzonnitril mit Trimethylsilyldiphenylphosphan.	43
2.26	Erfolgreiche Versuche zur Darstellung von 29 .	45
2.27	Syntheseroute zur Darstellung von 28 .	46
2.28	³¹ P-NMR-Vergleich von 28 der Reaktionen via Diphenylphosphan (oben) und 2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid (unten).	47
2.29	Synthese von 29 .	48
2.30	Strukturen der ersten Zielliganden (31 – 34).	49
2.31	Teilschritte der Cyclisierungsreaktion.	50
2.32	Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$.	51
2.33	Ausbildung von Tautomerien in 34 .	53

2.34	Synthese des Liganden 35 via Enaminon 18 ..	53
2.35	Problematik der Synthese von 36 und erfolgreiche Reaktionsführung.	55
2.36	Strukturen von 36 , 38 und 40 .	56
2.37	Strukturen von 37 und 39 .	59
2.38	Abhängigkeit der $\Delta\delta$ -Werte in den Zielliganden und Chlorbenzolen.	63
2.39	Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von 31 (oben) und 41 (unten).	64
2.40	Alternative Möglichkeit zur Darstellung der Zielliganden.	65
2.41	Nebenreaktionen bei der alternativen Ligandsynthese (postuliert).	66
2.42	Vorbereitende Schritte zur alternativen Ligandensynthese.	66
2.43	Ansätze zur Optimierung der Ligandensynthese.	67
3.1	Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Ligand 31 (oben) und Komplex 54 (unten).	70
3.2	Postulierte Bildung des Komplexes 54 aus Ligand 31 .	71
3.3	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{54} - \text{Cl}]^+$.	72
3.4	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{54} - \text{Cl} + \text{MeOH}]^+$.	72
3.5	Postulierte Strukturen von $[\mathbf{54} - \text{Cl}]^+$ und $[\mathbf{54} - \text{Cl} + \text{MeOH}]^+$.	73
3.6	Illustration der Komplexnomenklatur.	74
3.7	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{55} - \text{Cl}]^+$.	75
3.8	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{56} - \text{Cl}]^+$.	75
3.9	Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 57 .	76
3.10	Korrelation zwischen reziproker Temperatur und den chemischen Verschiebungen.	77
3.11	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{57} - \text{Cl}]^+$.	78
3.12	Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von Ligand 31 (oben) und Komplex 59 (unten).	79
3.13	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$.	80
3.14	Postulierte Struktur von $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$.	81
3.15	Darstellung von 61 über zwei verschiedene Reaktionswege.	82
3.16	Festkörperstruktur von 61 .	83
3.17	Verdrillung des aromatischen Grundgerüsts in 61 .	84
3.18	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$.	85

3.19	Reaktionswege zu Eisenkomplexen in Analogie zu Zink(II)chlorid.	86
3.20	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{62} - \text{Cl}]^+$.	87
3.21	Bildung von Polymeren aus Ligand 31 und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.	88
3.22	Bildung von Polymeren aus Komplex 54 und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.	89
3.23	Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren des Komplexes 58 (oben) mit dem Produkt 63 (unten).	90
3.24	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{63} - \text{Cl}]^+$.	91
3.25	IR-Spektrum von 63 .	92
3.26	^{31}P -NMR-Spektrum von 64 .	93
3.27	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{64} - \text{Cl}]^+$.	94
3.28	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{65} + \text{EtOH} - \text{H}_2]^+$.	95
3.29	Vorgeschlagene Struktur von 66 .	97
3.30	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{66} + \text{Cl}]^-$.	97
3.31	Komplekxkation der Reaktion von 46 mit 31 .	99
3.32	Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{67} - 2(\text{BF}_4)]^{2+}$.	99
4.1	Vergleich zwischen gemessenen (oben) und berechneten (unten) UV/Vis-Spektren in Chloroform.	102
4.2	Geometrien (optimiert) von 31 , 54 , 59 und 61 .	103
4.3	Vergleich der gemessenen Emissionsspektren in Chloroform.	104
4.4	Geometrie (optimiert) von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$.	108
4.5	Geometrie (optimiert) von $[\mathbf{61} - \text{ZnCl}_3]^+$.	109
4.6	Geometrie (alternativ) von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$.	110
5.1	Übergangszustand in der Hydroarylierung (postuliert).	113
5.2	Unterschiede der Selektivität in der Hydroarylierung.	114
5.3	Nettoreaktion der Hydroarylierung von Mesitylen mit Ethylpropargylat.	115
5.4	^{31}P -NMR-Spektrum der Mischung aus Ethylpropargylat, 61 und Silberhexafluorophosphat.	116

5.5	Teilschritte der silberkatalysierten Hydrolyse von Hexafluorophosphat-anionen.	117
5.6	Hydroarylierung von 4-Methylstyrol mit 1-Methylindol.	118
5.7	Mechanistischer Vorschlag zur kupferfreien Sonogashira-Kupplung.	119
5.8	Nettoreaktionen der Sonogashira-Kupplung.	120
5.9	Alternativer Mechanismus der Reaktion von Phenylacetylen mit 2-Iodanilin.	121
5.10	Nettoreaktion der Hydroamidierung.	123
6.1	Mögliche Synthese von Liganden mit Tetraphosphaneinheit (oben) oder mit Trialkylphosphanen (unten).	126
6.2	Mögliche Syntheseroute zu Liganden mit Funktionalisierung am Pyridin.	127
6.3	Ansätze zur Synthese neuer Guanidiniumsalze.	128
6.4	Mögliche Umsetzung von β -Diketonen zu Inonen als Präkursoren für die Cyclisierung.	128
6.5	Variabilität der Härte zwischen Phosphan und Phosphanoxid.	129
6.6	Postulierte Zwischenstufen der Hydrierung mit einem Ruthenium(II)-Rhodium(I)-System.	130
7.1	Funktionsweise eines ATR-IR Spektroskops.	135

TABELLENVERZEICHNIS

1.1	Beispiele zur Klassifizierung von Säuren und Basen nach Pearson.	7
1.2	Vor- und Nachteile von homogener und heterogener Katalyse.	9
1.3	Kooperative Effekte im Sinne von 3MET.	14
2.1	Übersicht über die Tetraketone und ihre isolierten Ausbeuten.	26
2.2	Vergleich der Keto- und Enolformen hinsichtlich ihrer ¹ H-NMR-Spektren.	27
2.3	Produkte der Aldolkondensation mit 2,6-Diacetylpyridin (2).	30
2.4	Optimierung der Synthese von 2-Diphenylphosphinobenzylguanidiniumsulfat (26).	44
2.5	Übersicht über die chemischen Verschiebungen in den ³¹ P-NMR-Spektren von 27 – 29 .	48
2.6	Benennung der Zielliganden mit Akronymen und Ausbeuten.	51
2.7	Lage der Aminoprotonen in den ¹ H-NMR-Spektren von 31-34 .	52
2.8	Vergleich der Verschiebungen in den ¹ H-NMR-Spektren von 18 und 35 .	54
2.9	Benennung der neuen Zielliganden mit Akronymen und Ausbeuten.	56
2.10	Lage der Aminoprotonen in den ¹ H-NMR-Spektren von 36 , 38 und 40 .	57
2.11	Auflistung der für das Inkrementsystem zugrunde liegenden chemischen Verschiebungen in den ¹ H-NMR-Spektren.	59
2.12	Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für Reste R ¹ .	60
2.13	Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für Reste R ² .	61
2.14	Gegenüberstellung der $\Delta\delta$ -Werte in den Zielliganden und Chlorbenzolen.	62
3.1	Darstellung der monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden.	74
3.2	Übersicht über die chemischen Verschiebungen bei verschiedenen Temperaturen.	77
3.3	Vergleich der chemischen Verschiebungen in den ³¹ P-NMR-Spektren.	81
3.4	Vergleich der charakteristischen Bindungslängen aus 61 mit literaturbekannten Systemen.	84
3.5	Ergebnisse der Umsetzung von 31 mit [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ .	88

4.1	Übersicht über die π - π^* -Übergänge in verschiedenen Lösungsmitteln.	102
4.2	Übersicht über die Maxima in den Emissionsspektren.	104
4.3	Übersicht über die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern ($\lambda_{Ex} = 293$ nm).	105
4.4	Übersicht über die berechneten Fluoreszenzlebensdauern.	105
4.5	Übersicht über die Werte der Kooperativitätsdifferenzen.	106
4.6	Übersicht über die relativen Energien und Gold(I)-Gold(I)-Abstände in den möglichen Strukturen von [61 - Cl] ⁺ .	108
4.7	Übersicht über die relativen Energien und Gold(I)-Gold(I)-Abstände in den möglichen Strukturen von [61 - ZnCl₃] ⁺ .	109
5.1	Ergebnisse der Hydroarylierung mit Silberperchlorat als Cokatalysator.	117
5.2	Ergebnisse der Umsetzung von Phenylacetylen zu 73 .	122
7.1	Übersicht über die Messfrequenzen der Kernresonanzspektrometer.	134
7.2	Verwendete Lösungsmittel in der Kernresonanzspektroskopie.	134
7.3	Einwaagen zur Hydroarylierung von Alkinen.	205
7.4	Einwaagen zur Hydroarylierung von Olefinen.	206
7.5	Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 2-Iodanilin.	206
7.6	Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 4-Bromanisol.	207
7.7	Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 4-Chloranisol.	207
7.8	Einwaagen zur Hydroamidierung von Olefinen.	208

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3MET	Sonderforschungsbereich Transregio 88
Å	Ångström
α	Diederwinkel
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
B3-LYP	„Becke 3 Lee Yang Parr“
bipy	2,2'-Bipyridin
bpp	2,6-Bis(4-pyrimidinyl)pyridin
bppcp	4,12-Bis(4-pyrimidinyl)paracyclophan
Bu	Butyl
°C	Grad Celsius
<i>c</i>	Konzentration
<i>c</i>	Zenti
Cp	Cyclopentadienyl
<i>d</i>	Abstand
DFT	Dichtefunktionaltheorie
diglyme	Bis(2-methoxyethyl)ether
DMA	Dimethylacetal
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,2-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
d. Th.	der Theorie
E^0	Standardpotenzial
E_{rel}	relative Energie
EI+	elektronische Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
EWG	elektronenziehende Gruppe
expt.	experimentell
Fc	Ferrocenyl

g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunden
HR	hochauflösend
HSAB	„hard and soft acids and bases“
<i>i</i>	ipso
<i>i</i>	iso verzweigt
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
k	Kilo
l	Liter
λ	Wellenlänge
λ_{Ex}	Anregungswellenlänge
m	Milli
<i>m</i>	meta
μ	Mikro
μ	verbrückt
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minuten
mol	Stoffmenge
MPLC	„medium performance liquid chromatography“
MS	Massenspektrometrie
n	Kettenlänge bei sich wiederholenden Einheiten
<i>n</i>	Hauptquantenzahl oder Stoffmenge
<i>n</i>	aliphatisch unverzweigt
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\Delta\tilde{\nu}_c$	Kooperativitätsdifferenz
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
<i>o</i>	ortho
Ph	Phenyl
p	negativer dekadischer Logarithmus
<i>p</i>	para
K_a	Säurestärke

K_b	Basenstärke
Pr	Propyl
py	Pyridin
pym	Pyrimidin
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
ρ	Dichte
ΔT	bei höherer Temperatur
t	tertiär verzweigt
τ	Lebensdauer
TD	„time dependent“
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin
tet	Tetraketonat
Tf	Trifluormethansulfonat
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonat
TZVP	„triple zeta valence plus polarization“
UV	Ultraviolett
V	Volt
Y	Ausbeute
%	Prozent
<i>NMR</i>	<i>Kernresonanz</i>
br	breit
COSY	„correlation spectroscopy“
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
hept	Septett
HMBC	„heteronuclear multiple bond coherence“
HMQC	„heteronuclear multiple quantum coherence“
Hz	Hertz

<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
M	Mega
ppm	„parts per million“
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
t	Triplet
<i>x</i>	Anzahl der Bindungen, über die die Kopplungskonstante wirkt
<i>IR</i>	<i>Infrarot</i>
ATR	„attenuated total reflection“
br	breit
m	moderat
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
s	stark
w	schwach

VORBEMERKUNGEN

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in insgesamt sieben Kapitel gegliedert. Obwohl die Kapitel inhaltlich Zusammenhänge miteinander aufweisen, lassen sich die einzelnen Thematiken sehr gut voneinander trennen.

Zu diesem Zweck wird mit einer kurzen Bestandsaufnahme der Literatur, gefolgt von der Motivation des Projektes, begonnen. Die folgenden Kapitel gliedern sich in das Ligandendesign, die Komplexsynthese, photophysikalische Messungen und katalytische Anwendungen. Durch die gute thematische Auftrennbarkeit enthält jedes dieser Kapitel eine kurze Einleitung, gefolgt von den Ergebnissen und deren Diskussion. Das sechste Kapitel fasst die erreichten Ergebnisse in aller Kürze zusammen und gibt Denkanstöße zur Weiterführung der Arbeiten, bevor im siebten und letzten Kapitel die nötigen Informationen zu den Synthesen aufgeführt werden.

Nummerierung und Nomenklatur

Die Nummerierung sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Vorstufen und Zielliganden ist fortlaufend. Des Weiteren ist für jede dieser Strukturen mindestens einmal der IUPAC-Name aufgeführt. Abkürzungen und Akronyme sind entweder im Text oder – bei mehreren analogen Strukturen – in Tabellen aufgeführt.

Zur Erleichterung der Nummerierung für die Komplexe werden die jeweils koordinierenden Metalle mit der Nummerierung des jeweiligen Zielliganden verknüpft.

Farbauswahl in Festkörperstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Atome wie folgt eingefärbt: Kohlenstoff: grau; Wasserstoff: weiß; Gold: orange; Chlor: grün; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Phosphor: pink; Zink: schwarz.

1 BESTANDSAUFNAHME UND MOTIVATION

1.1 Ansätze für das Ligandendesign –

Das Zusammenspiel verschiedener Donorzentren

Die Darstellung passender Liganden zur Synthese multimetallischer Komplexe bringt einige Herausforderungen mit sich. Zunächst müssen die Donorzentren in den Zielstrukturen definiert werden, welche anschließend die Synthese multimetallischer Komplexe ermöglichen. Für die endgültige Erstellung der Komplexstruktur muss insbesondere auf zwei mögliche Probleme Rücksicht genommen werden: Zum einen müssen die Koordinationsstellen weit genug voneinander entfernt sein und dürfen sich sterisch nicht blockieren.^[1] Hierauf kann beim Design des Liganden gut eingegangen werden. Ein weiteres Problem – für die Konzeption von Liganden für heterometallische Komplexe – stellt die Konkurrenz verschiedener Metallzentren um die betreffenden Koordinationsstellen dar.^[2] Auf dieses Problem – und mögliche Lösungsansätze – wird in Kapitel 3 intensiver eingegangen.

In den vergangenen Jahren wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner R. Thiel an der Konzeption verschiedener *N*-Donor-Liganden gearbeitet.^[3–8] Zusätzlich wurden aber auch Phosphane für katalytische Umsetzungen berücksichtigt.^[7] Im Folgenden wird ein kurzer Einblick über diese Ligandenklassen gegeben. Ein Überblick über ihre Anwendung in photophysikalischen Prozessen oder katalytischen Reaktionen folgt in den Kapiteln 4 und 5.

Liganden, die über Stickstoffatome koordinieren, lassen sich am besten nach deren Hybridisierung einteilen. In diesem Zusammenhang finden vor allem sp^2 -hybridisierte Stickstoffverbindungen Interesse, speziell dann, wenn sie Teil eines aromatischen Systems sind.^[9] Als prominente Beispiele lassen sich Pyridine, Pyrimidine, Pyrazole oder auch Porphyrine nennen.^[10,11] Das Design neuartiger, polydentater Liganden erfordert dabei alternative Strategien in der Synthese, da sich

die in der Vergangenheit häufig verwendeten Struktur motive wie 2,2'-Bipyridin oder 2,2':6',2''-Terpyridin als schwer funktionalisierbar erwiesen haben.^[12-15]

Ein großes Interesse galt in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe Thiel der Synthese von neuartigen (Bis-)Pyrazolylpyridinen.^[6,7,16-18] Die Vorteile liegen im einfachen synthetischen Zugang (verglichen mit bipy und terpy), der Anwesenheit einer *N,H*-Funktionalität sowie der Möglichkeit, das Ligandenrückgrat zu variieren. Hierbei ist eine Vielzahl an Substitutionsmustern denkbar, die so Rückschlüsse auf Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zulassen.^[19] Abbildung 1.1 zeigt diese Vorteile.

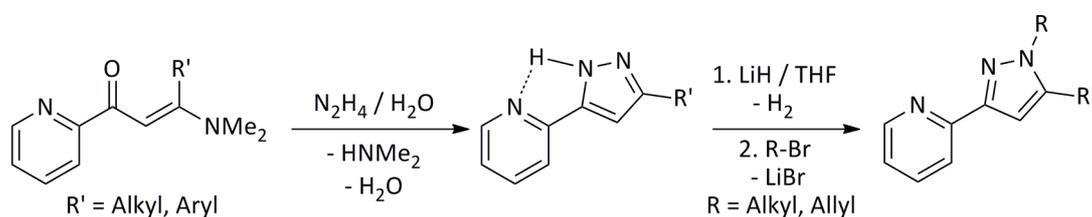


Abb. 1.1 – Synthese und Derivatisierung von Pyrazolylpyridinen.^[20,21]

Die Darstellung von Pyrazolylpyridinen erfolgt durch Cyclisierung mit einem Überschuss an Hydrazinhydrat ausgehend von einem β -Diketon oder einem reaktiven Derivat dieser Verbindungsklasse.^[20] Durch eine anschließende Deprotonierung mit Lithiumhydrid oder Kaliumhexamethyldisilazid und Umsetzung mit einer bromierten Verbindung – zum Beispiel Allylbromid – ist eine Derivatisierung der *N,H*-Funktion des unsubstituierten Pyrazolylpyridins möglich.^[6,18]

Auch die chelatisierende Ligandklasse der (Bis-)Pyrimidinylpyridine wird in der Arbeitsgruppe Thiel intensiv untersucht.^[3,21-23] Diese Ligandenklasse liegt vom aromatischen Grundgerüst noch näher an Bipyridin bzw. Terpyridin als die oben diskutierten (Bis-)Pyrazolylpyridine – man kann sie als „Aza“-Bipyridine beziehungsweise „Diaza“-Terpyridine beschreiben. Sie können auf ähnliche Weise durch Cyclisierungen wie die (Bis-)Pyrazolylpyridine erhalten werden. Auf die weitere Funktionalisierung der (Bis-)Pyrimidinylpyridine wird im folgenden Kapitel noch weiter eingegangen. Einen kurzen Überblick über einen synthetischen Zugang zeigt Abbildung 1.2.

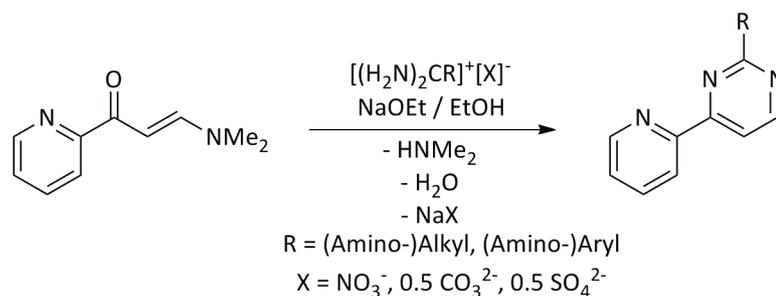


Abb. 1.2 – Synthese von Pyrimidinylpyridinen.^[24–26]

Die hier beispielhaft gezeigte Cyclisierung beruht auf einer Präaktivierung eines Formamidiniumsalzes vor der eigentlichen Reaktion. Alternativ können auch Guanidine oder (Thio-)Harnstoff eingesetzt werden, die zu entsprechenden Gruppen R in den Produkten führen.^[27–29] In dieser Reaktionsführung ist eine nachträgliche Funktionalisierung des aromatischen Grundgerüsts ausgeschlossen. Die für diese Rahmenbedingung vorliegenden Gründe und mögliche Lösungsstrategien werden ausführlich in Kapitel 2 angeführt und auf ihre Praktikabilität hin erörtert.

Ein signifikanter Anteil an Komplexen besitzt Metallzentren, die an das freie Elektronenpaar von Phosphorverbindungen koordinieren. Dabei lässt sich die Stärke der Bindung des Phosphors an das zu koordinierende Metall nahezu stufenlos variieren. Genauere Betrachtungen zu den Bindungsverhältnissen folgen in Kapitel 1.3. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Eignung von Phosphanen als Liganden eruiert.^[30–33] Die ebenfalls trivalenten Phosphite werden der Vollständigkeit halber in Kapitel 3 mit in die Diskussion einbezogen, aber nicht weiter besprochen.

Der bekannteste Vertreter der Phosphane ist das kostengünstig erhältliche Triphenylphosphan. Es lässt sich, wie auch viele andere Phosphane, durch die Reaktion von Phosphor(III)chlorid mit der entsprechenden lithiumorganischen Verbindung oder einem Grignard-Reagenz herstellen.^[34] Die weitere Funktionalisierung von Triphenylphosphan kann durch Spaltung einer Kohlenstoff-Phosphor-Bindung mit elementarem Lithium unter Bildung von Lithiumdiphenylphosphanid erfolgen;^[35] dies ist gleichzeitig eine sehr starke Base und ein sehr gutes Nucleophil. Einen Überblick über wichtige Verbindungen, die aus

Säure-Base-Reaktionen oder nucleophilen Substitutionen mit Lithiumdiphenylphosphanid entstehen, gibt Abbildung 1.3.

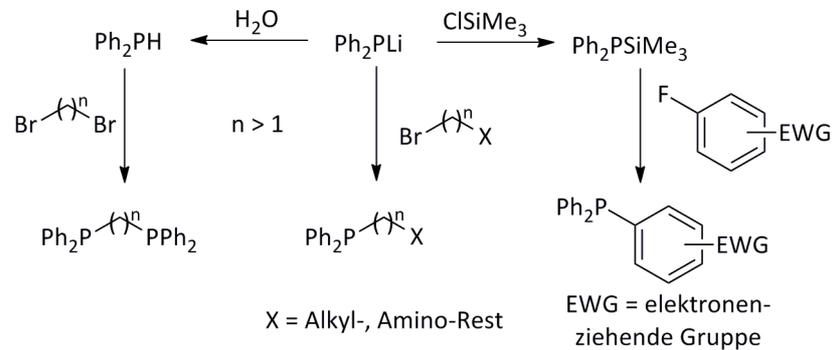


Abb. 1.3 – Reaktivität von Lithiumdiphenylphosphanid.

Aus Lithiumdiphenylphosphanid entsteht einerseits durch Säure-Base-Reaktion Diphenylphosphan, welches unter basischen Bedingungen zu Bisphosphanen umgesetzt werden kann.^[36] Die nucleophile Substitution kann zur Herstellung von Monoalkyldiarylphosphanen genutzt werden, die in der Peripherie weitere funktionelle Gruppen tragen können.^[37] Über einen analogen Reaktionsweg gelingt die Synthese von Trimethylsilyldiphenylphosphan,^[38] welches mit elektronenarmen Fluoraromaten weiter umgesetzt werden kann.^[39] Ausführliche Betrachtungen zu diesen Schritten folgen in den nächsten Kapiteln.

In den vergangenen Jahren wurde bereits die Synthese von *N*-heterocyclischen Aromaten mit Phosphanfunktionalisierung in der Arbeitsgruppe Thiel sowie in Kooperationen vertieft studiert. Zwei wichtige Beispiele aus diesen Projekten sind in Abbildung 1.4 illustriert.^[6,8]

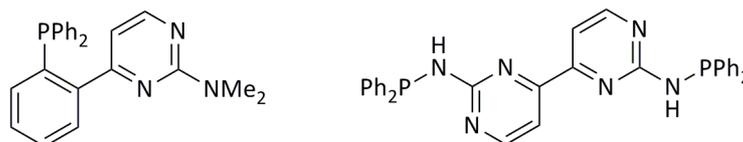


Abb. 1.4 – Beispiele für *N*-heterocyclische Aromaten mit Phosphanfunktionalisierung aus der Arbeitsgruppe Thiel.

Die hier gezeigten *P,N*-gemischten Verbindungen sind wichtige Liganden zur Komplexierung diverser Übergangsmetalle, lassen sich aber nicht zur Darstellung heteromultimetallischer Komplexe nutzen, da die Donorzentren für die Koordination von mehreren Metallen eine zu geringe Distanz zueinander aufweisen.

1.2 Koordinationschemische Grundlagen – Theorie und Anwendung

Nachdem die Konzepte zur Darstellung der Liganden vorgestellt wurden, muss man sich mit der Frage befassen, inwieweit sie in der Lage sind, die gewünschten Zentralmetalle an ihren Koordinationsstellen zu binden. Die besondere Herausforderung bei den Arbeiten an Systemen für hetero-multimetallische Komplexe besteht vor allem in der Wahl einer passenden Kettenlänge zwischen den Donorzentren, sodass sterische Hinderungen zwischen den Metallen ausgeschlossen sind. Sollen diese Metallzentren zusätzlich noch kooperative Effekte aufweisen, ist die Auswahl für die Kettenlänge weiter eingeschränkt, was die gesamte Konzeption alles andere als trivial werden lässt.

Zur erfolgreichen Synthese heteromultimetallischer Komplexe ist des Weiteren ein orthogonales Bindungsverhalten der Donorzentren unabdingbar.^[2] Im Folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis für die Synthese der Komplexe erläutert. Die Diskussion der Bindungseigenschaften in Komplexen muss über die zugrunde liegenden Orbitale geführt werden. In Übergangsmetallen sind gleichermaßen die vorhandenen $(n-1)d$ -, np - und ns -Orbitale als Valenzorbitale anzusehen, wobei n für die Hauptquantenzahl steht.^[40] Die Beteiligung von d -Orbitalen bei Hauptgruppenelementen stellt eher die Ausnahme dar und wird daher nicht weiter berücksichtigt.

In den allermeisten Fällen weisen die Donorzentren an Liganden mindestens ein freies gerichtetes Elektronenpaar auf. Insbesondere haben sich hierfür Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefelzentren etabliert. Über Wechselwirkungen mit Elektronenpaaren oder π -Systemen ist auch eine Koordination an Kohlenstoff nicht unwahrscheinlich. Als bekannteste Beispiele sind hierbei Carbonyl- sowie Cyclopentadienylkomplexe zu nennen, aber auch *N*-heterocyclische Carbene (*NHCs*).^[40]

In Liganden wird die Anzahl der donierenden Atome als Zähigkeit bezeichnet. Strukturen mit potenziell mehr als einer Koordinationsstelle werden „Chelatliganden“ genannt. Analog zu den Liganden wird dieser Befund als „Chelateffekt“ bezeichnet.^[41] Die bereits seit langem bekannten Strukturen 2,2'-Bipyridin und 2,2':6',2''-Terpyridin sind Beispiele für Chelatliganden, ebenso Phosphane wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf). In Abbildung 1.5 sind zwei literaturbekannte Komplexe – davon einer mit 2,2'-Bipyridin und einer mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan als Liganden – gezeigt.^[42,43]

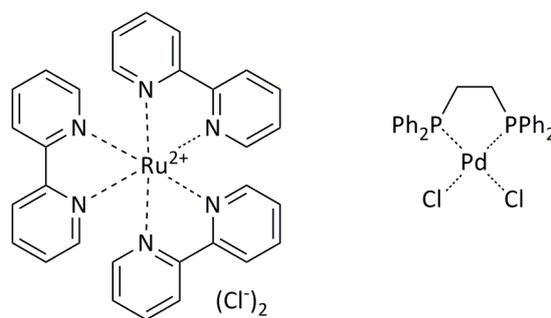


Abb. 1.5 – Beispiele für Komplexe mit Chelatliganden.

Ein wichtiges Konzept zur Vorhersage der Bindungseigenschaften ist die von Pearson vorgenommene Klassifizierung nach der Härte von Säure und Basen – besser bekannt als HSAB-Konzept (*hard and soft acids and bases*).^[2] Nach dieser Strategie gilt eine Säure oder Base als hart, wenn sie einen kleinen Atomradius besitzt und sich nur schwer polarisieren lässt. Im Gegenzug zeichnen sich weiche Säuren und Basen durch einen verhältnismäßig großen Atomradius und eine leichte Polarisierbarkeit aus. Nach Pearson sind besonders Interaktionen zwischen harten Säuren und Basen sowie weichen Säuren und Basen günstig. Zur besseren Darstellung sind in Tabelle 1.1 einige Beispiele gegeben.^[2] Aus der Spalte „Grenzfälle“ wird dabei ein weiteres Problem zur Konzeption heteromultimetallischer Komplexe deutlich, da die besagten Grenzfälle stets in Konkurrenz um mehrere Metallzentren treten können und damit die Orthogonalität der Donorzentren potenziell umgehen.

Tab. 1.1 – Beispiele zur Klassifizierung von Säuren und Basen nach Pearson.

	hart	Grenzfall	weich
Säuren	H ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Ru ³⁺	Fe ²⁺ , Ru ²⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Pd ²⁺
Basen	F ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, NH ₃ , Cl ⁻	Br ⁻ , NCS ⁻	I ⁻ , H ⁻ , CO, SCN ⁻ , PR ₃

Anhand des Beispiels Ruthenium(II) wird die Problematik der Grenzfälle in Kapitel 3 eingehender diskutiert. Es wird ersichtlich, dass im Falle der vorliegenden Liganden das *N*-heterocyclische Gerüst als harte Base und die Phosphane als weiche Base reagieren, was unter anderem für die Kombination aus Zink(II) und Gold(I) eindeutig zur Bildung der gewünschten heterotrimetallischen Spezies führen sollte.

Die Ausbildung einer Metall-Ligand-Bindung lässt sich nicht immer mit einer reinen σ -Bindung beschreiben. Generell spricht man bezüglich der besagten Bindungsknüpfung von einem Synergismus aus σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften (gegebenenfalls auch mit π -Donor-Komponenten). Diese Befunde wurden vor allem von Dewar, Chatt und Duncanson diskutiert.^[44-46] Im ersten Schritt wird Elektronendichte eines gefüllten Orbitals – meist über ein freies Elektronenpaar – am Liganden in ein leeres d-Orbital des Zentralmetalls übertragen, um eine σ -Hinbindung zu bilden. Die Rückführung von Elektronendichte eines besetzten Orbitals am Zentralmetall in ein leeres Orbital wird somit als π -Rückbindung bezeichnet. Hierbei kommt es meist zur Beteiligung von σ^* -Orbitalen. In Abbildung 1.6 ist dieser Synergismus aus σ -Hin- sowie π -Rückbindung anhand eines Carbonylliganden als Ligand deutlicher gezeigt.

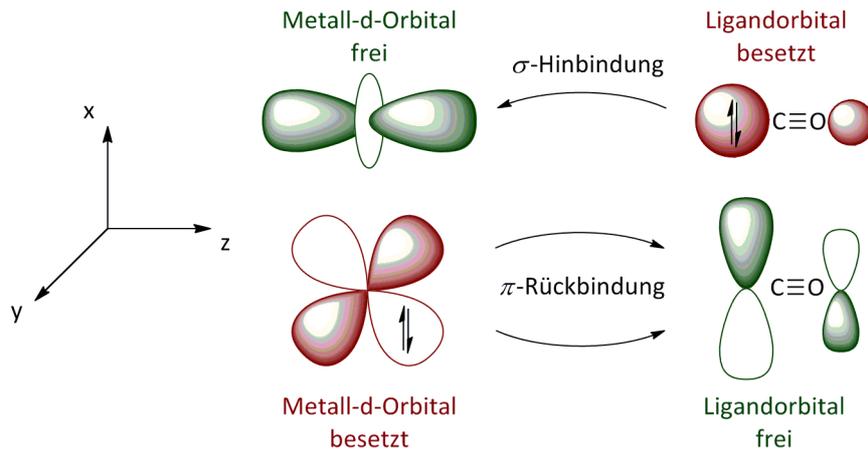


Abb. 1.6 – Synergismus der Metall-Ligand-Bindungsknüpfung.

Die Wechselwirkungen sind optimal, wenn die Energien der Grenzorbitale von Metall und Ligand ähnlich sind. Außerdem müssen die Orbitale räumlich überlappen und die Symmetrie der Wellenfunktionen muss gleich sein. Durch das Abführen von Elektronendichte aus einem besetzten Orbital und gleichzeitiger Aufnahme in ein freies Orbital resultiert eine doppelte Schwächung der Bindung vom Donorzentrum zu seinen Nachbaratomen. Dies lässt sich besonders gut an Carbonylliganden über die Lage der Streckschwingung im Infrarot-Spektrum feststellen.^[40]

Während in früheren Arbeiten für Phosphane die Ausbildung von π -Rückbindungen als möglich galt, wurden diese Hypothesen mittlerweile weitgehend widerrufen.^[47,48] Für Stickstoffatome des *N*-heterocyclischen, aromatischen Grundgerüsts ginge die Ausbildung einer π -Rückbindung mit einer energetisch ungünstigen Störung der Aromatizität einher,^[49] sodass auch in diesem Falle keine nennenswerten Rückbindungstendenzen zu erwarten sind.

Der Vollständigkeit halber wird im Rahmen der Bindungseigenschaften von Komplexen noch das Prinzip der Isolobalität erläutert. Sind zwei Fragmente isolobal zueinander, so ähneln sie sich in ihren elektronischen Eigenschaften – Anzahl, Symmetrie, Gestalt und Besetzung der Grenzorbitale mit Elektronen sind gleich und die Energien sind ähnlich.^[50] So ist zum Beispiel das Methylfragment isolobal zum Pentacarbonylmangan-Fragment.

1.3 Das Prinzip der Katalyse –

Eine Einführung in multimetallische Systeme

Eine erste Beschreibung des Phänomens der Katalyse wurde Mitte des 19. Jahrhunderts von Berzelius, einem schwedischen Chemiker, eingeführt. Nach dem griechischen Wort „κατάλυσις“ wird einem Reaktionsgemisch ein spezieller Stoff, Katalysator genannt, zugesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ohne das chemische Gleichgewicht zu beeinflussen.^[51] Die aufkommende rasante Entwicklung zeigte sich dabei zunächst in der heterogenen Katalyse, in der der Katalysator nicht in derselben Phase vorliegt wie die Reaktanden. Prominente Beispiele sind das Haber-Bosch-Verfahren und das Fischer-Tropsch-Verfahren.^[52] Erst Mitte des vergangenen Jahrhunderts begann mit den Erfolgen in der metallorganischen Chemie^[53] auch der Durchbruch der homogenen Katalyse, in der alle an der Reaktion beteiligten Komponenten in derselben Phase (meist flüssig oder überkritisch) vorliegen. Einen Überblick über Vor- und Nachteile von homogener und heterogener Katalyse zeigt Tabelle 1.2.^[54]

Tab. 1.2 – Vor- und Nachteile von homogener und heterogener Katalyse.

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ▪ keine Stofftransporthemmung ▪ hohe Selektivität ▪ (oft) milde Reaktionsbedingungen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ leichtere Katalysatorabtrennung ▪ hohe Temperaturbeständigkeit ▪ hohe Formselektivität
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Korrosionsprobleme ▪ Produktkontamination ▪ potenziell toxische Abwässer 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reaktorauslegung bei stark exothermen Reaktionen ▪ potenziell fehlende mechanische Stabilität

N-Donoren spielen in der asymmetrischen Katalyse eine übergeordnete Rolle, speziell in chelatisierenden Systemen mit anderen Heteroatomen wie zum Beispiel Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor oder Schwefel. Im Folgenden sind speziell zu nennen:

- asymmetrische Reduktionen mit Wasserstoff^[55-57] und Boranen^[58,59]
- asymmetrische Transferhydrierungen^[60]
- Diels-Alder-Reaktionen^[61-64]
- Aldolkondensationen^[65,66]
- asymmetrische Epoxidierung von Olefinen^[67-71]
- Dihydroxylierungen.^[72-75]

In der Arbeitsgruppe Thiel konnte in einigen Forschungsprojekten die Nutzung von *N*-Donoren in der homogenen Katalyse erfolgreich genutzt werden. Speziell hervorzuheben sind hierbei:

- Olefinepoxidierungen (Molybdän)^[76]
- Ethylenpolymerisation (Eisen/Cobalt)^[77,78]
- Transferhydrierung (Ruthenium)^[6,16,21,79]
- Hydrierung von überkritischem Kohlenstoffdioxid (Ruthenium).^[80]

Eine einzigartige Stellung auf dem Gebiet katalytischer Transformationen nehmen Enzyme als sogenannte „Biokatalysatoren“ ein.^[81-84] Nicht selten sind multi-metallische Systeme für ihre Aktivitäten in den Umsetzungen verantwortlich. Ein Beispiel stellt die Superoxiddismutase dar, deren Struktur Abbildung 1.7 zeigt.^[85]

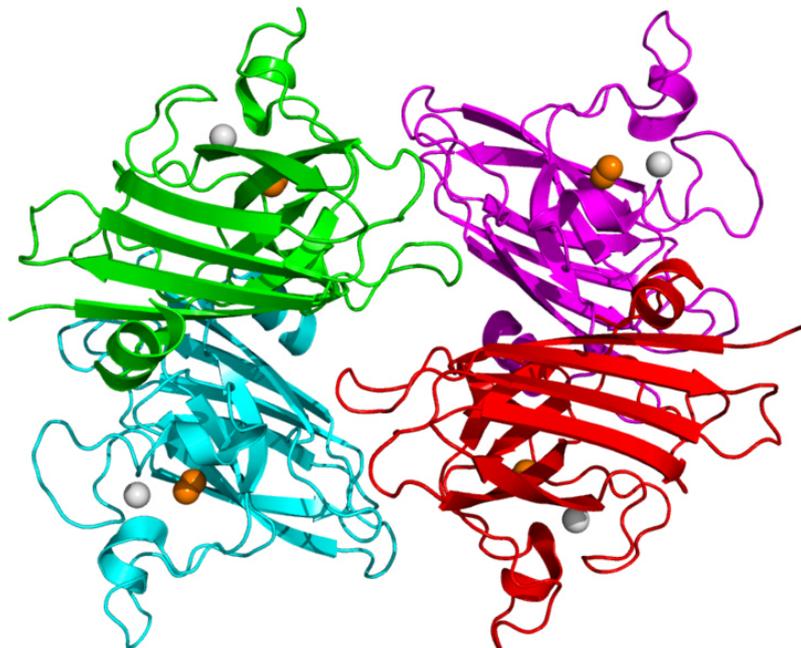


Abb. 1.7 – Tetramer der Superoxiddismutase (orange: Kupfer; grau: Zink).

Die Superoxiddismutase ist ein Enzym, welches giftige Hyperoxidanionen in Wasserstoffperoxid und Sauerstoff überführt.^[86] Bei diesem Prozess übernimmt ein Bimetalloenzym mit Zink und Kupfer die Rolle des Katalysators: Nach der Koordination des Kupferzentrums an das Hyperoxidanion befindet sich Zink in räumlicher Nähe, um die Desaktivierung des toxischen Anions zu unterstützen. Weitere bekannte Vertreter von Bimetalloenzymen sind unter anderem das Hämocyanin und die Tyrosinase, welche jeweils zwei Kupferzentren besitzen.^[87,88] Aufgrund der Vielzahl an enzymatischen Strukturen wird hier nicht auf weitere Beispiele eingegangen.

Im Allgemeinen kann das Phänomen der bi- oder multimetallischen Katalyse über kooperative Effekte beschrieben werden.^[89] Hierbei sind generell vier Typen von bimetallic Systemen unterscheidbar, welche in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt sind.^[90]

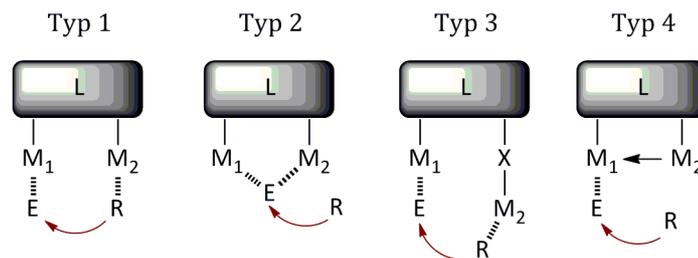


Abb. 1.8 – Verschiedene Typen an bimetallic Katalysatoren.

Es fällt auf, dass das erste Metall (M_1) stets das Edukt (E) durch Koordination aktiviert. Die Rolle des zweiten Metalls (M_2) kann dabei in der Aktivierung des Reagenzes (R , Typ 1), der simultanen Aktivierung von E (Typ 2), der Interaktion mit einem basischen Zentrum (X) und anschließender Aktivierung von R (Typ 3) oder der Stabilisierung von M_1 (zum Beispiel durch einen Redoxprozess, Typ 4) liegen.^[90,91]

Das Feld der multimetallischen Katalyse hat in den letzten Jahrzehnten sehr stark an Bedeutung für die Forschung gewonnen. Auf dem Gebiet der homometallischen Komplexe sollen hier als Beispiel die Systeme von Grubbs und Dias (Ruthenium)^[92] zur Olefinmetathese und von Noyori (Zink)^[93] für die enantioselektive Alkylierung von Aldehyden genannt werden. Sie sind in der folgenden Abbildung gezeigt.

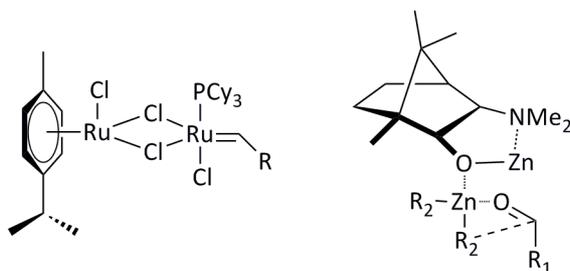


Abb. 1.9 – Homobimetallische Katalysatoren von Grubbs/Dias (links) und Noyori (rechts).

Auf dem Gebiet der heterometallischen Komplexe wurde speziell in den letzten Jahren eine Vielzahl herausragender Erkenntnisse erzielt.^[94,95] Stellvertretend sollen hier die Aminierung von Aryliodiden (Tsukada)^[96] oder die decarboxylative Kreuzkupplung (Gooßen / Thiel)^[23] mit Katalysatorsystemen aus Kupfer und Palladium genannt werden. Analog zu den homometallischen Vertretern sind in Abbildung 1.8 zwei Strukturen exemplarisch illustriert. Vor allem die hohen Aktivitäten der Komplexe gekoppelt mit einer deutlichen Reduzierung der Reaktionstemperatur spielen eine zentrale Rolle bei heutigen Forschungsansätzen.^[23]

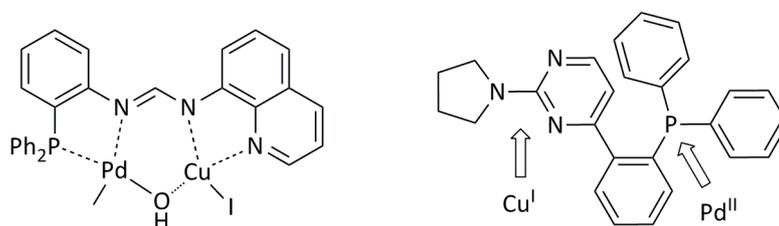


Abb. 1.10 – Heterobimetallische Katalysatoren von Tsukada (links) und Gooßen / Thiel (rechts).

Im Rahmen dieser Arbeiten rückte speziell die Katalyse mit Gold(I)-verbindungen in den Fokus des Interesses.^[97-100] Da Gold(I) mit zehn d-Elektronen eine volle d-Schale besitzt, wurde lange Zeit davon ausgegangen, dass es keine nennenswerten katalytischen Aktivitäten besitzt. Insbesondere die Arbeiten von Hashmi konnten dies revidieren.^[101,102] Zentrale Einsatzgebiete für Komplexe mit Gold(I) sind Hydroarylierungen,^[103] Hydroamidierungen^[104] oder Kreuzkupplungen.^[105] Auf die zugrunde liegenden Mechanismen wird im Einzelnen in Kapitel 5 eingegangen.

1.4 Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen – Die Idee der 3MET-Systeme

Die elektronische Kopplung zwischen einzelnen Übergangsmetallen, welche sich als Funktion ihrer relativen Orientierung und Ladung sowie ihres Abstandes zueinander darstellen lässt, ist von zentralem Interesse heutiger Forschung.^[106-108] Dennoch sind in diesen Gebieten viele Grundlagen bislang noch nicht oder nicht ausreichend detailliert untersucht.

Zu diesem Zweck wurde im Jahre 2011 der Sonderforschungsbereich Transregio 88 „3MET“ (Kooperative Effekte in Homo- und Heterometallischen Komplexen) mit den Standorten an der Technischen Universität Kaiserslautern und dem Karlsruher Institut für Technologie gegründet.^[109] Die Zusammenarbeit zwischen Theorie, Synthese und Spektroskopie wird vereinfacht in Abbildung 1.11 dargestellt.

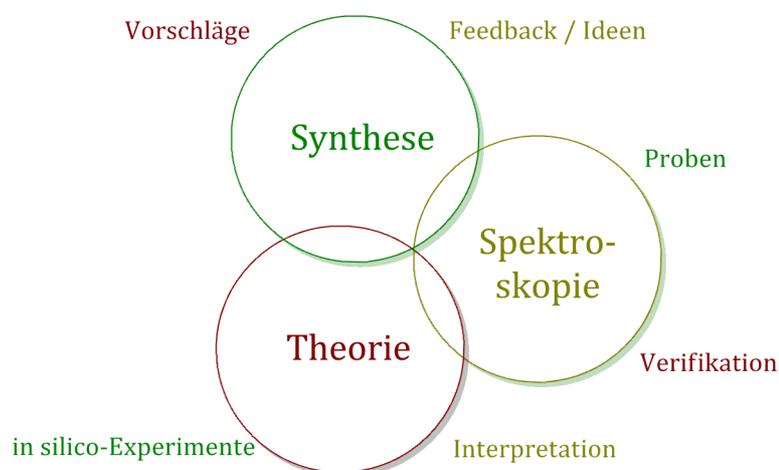


Abb. 1.11 – Interdisziplinäre Zusammenarbeit in 3MET.

Im Zentrum der Forschung stehen die sogenannten 3MET-Komplexe, in denen die Zentralmetalle sowohl über Liganden verbrückt sein können als auch direkte Metall-Metall-Bindungen aufweisen dürfen oder als „nackte“ Metall-Cluster vorliegen. Die so definierten 3MET-Komplexe kennzeichnen sich durch die Existenz der bereits erwähnten kooperativen Effekte. Eine Übersicht über mögliche kooperative Effekte sowie zugehörige Beispiele zeigt Tabelle 1.3.^[110,111]

Tab. 1.3 – Kooperative Effekte im Sinne von 3MET.

Effekt	Definition
funktionale Kooperativität	Metalle A und B haben individuelle Funktionalitäten, die im Zusammenspiel eine neue Funktionalität generieren.
enthalpische Kooperativität	Zwei oder mehr Metalle reduzieren die Aktivierungsenergie einer katalytischen Umsetzung deutlicher als die monometallischen Systeme.
entropische Kooperativität	Vorkoordination eines Eduktes an Metall A, um es in räumliche Nähe zu Metall B zu bringen, welches die katalytische Reaktion durchführt.

Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner R. Thiel teilt sich ein Projekt mit der Gruppe von Prof. Dr. Stefan Bräse aus Karlsruhe.^[112] In diesem Projekt steht die Synthese bi- und trimetallischer Komplexe mit katalytisch aktiven Übergangsmetallen im Vordergrund. Durch das Design passender Ligandenstrukturen werden verschiedene Koordinationsumgebungen geschaffen, in die Übergangsmetalle selektiv eingebracht werden können.

Inwieweit sich die Flexibilität im Rückgrat der Liganden dabei positiv (oder negativ) auf die katalytischen Umsetzungen auswirkt, lässt sich nicht vorhersagen. Zu diesem Zwecke konzentriert sich die Arbeitsgruppe von Prof. Bräse auf starre Ligandengerüste, wie zum Beispiel Paracyclophane, während die Gruppe von Prof. Thiel flexible Strukturen synthetisiert und untersucht. Einige Beispiele aus früheren Arbeiten^[113-115] sind in Abbildung 1.12 aufgeführt.

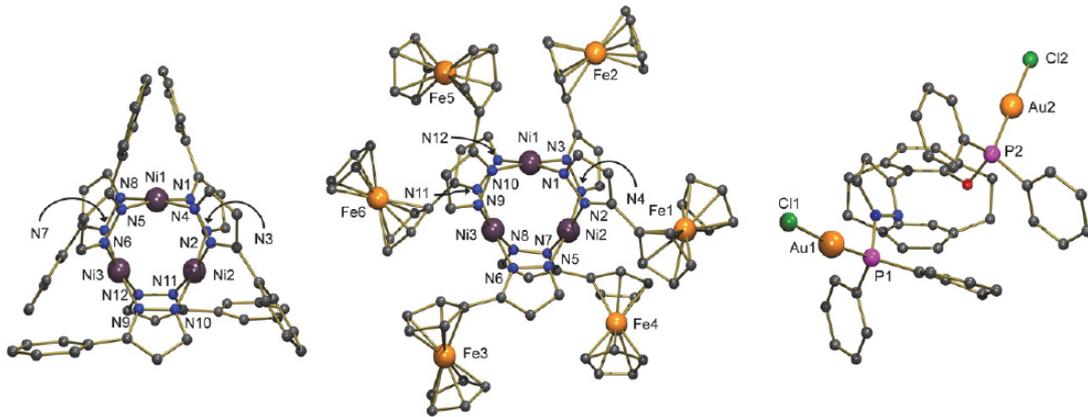


Abb. 1.12 – Festkörperstrukturen zweier Hexakis(pyrazolato)trinickel(II)-Komplexe (links, Mitte) sowie eines Digold(I)-Komplexes mit einem pyrazolsubstituierten Paracyclophan (rechts) als Grundgerüst.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Projekt beschäftigt sich mit dem Design von Liganden auf der Basis von terpyridinähnlichen Strukturen, die durch verbrückende Seitenketten die Verbindung zu anderen Koordinationsmotiven – hier: Phosphane – herstellen. Hierbei muss die Länge der Brücke passend gewählt werden, um mehrere Metalle in den Liganden einbringen zu können. Gleichzeitig darf die Distanz nicht zu groß gewählt werden, sodass kooperative Effekte nicht von vornherein auszuschließen sind.^[1,107] Aus diesen Liganden werden durch Wahl geeigneter Übergangsmetalle Komplexe synthetisiert, die in katalytischen Transformationen Verwendung finden. Eine grundlegende Konzeption der gewünschten Struktur motive wird in Abbildung 1.13 verdeutlicht.

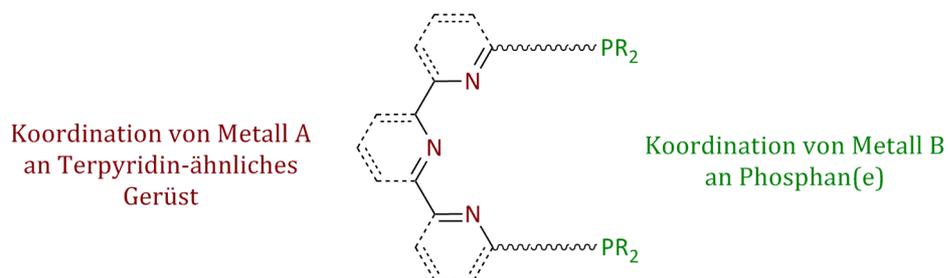


Abb. 1.13 – Erwünschte Koordinationsumgebungen in den Zielverbindungen.

Durch enge Zusammenarbeit mit den Teilprojekten aus der Spektroskopie und Theorie in 3MET können Hypothesen zur Produktbildung verifiziert oder falsifiziert

werden. Zusätzlich sind neben katalytischen Anwendungen auch solche in der Photophysik denkbar. Schlussendlich können durch quantenchemische Rechnungen Rückschlüsse auf Mechanismen und beteiligte Zwischenstufen in den zugrunde liegenden Katalysezyklen gezogen werden.

1.5 Nutzung von kooperativen Effekten – Erste Anwendungen

Die Zusammenarbeit mehrerer Arbeitsgruppen – auch transregional zwischen Kaiserslautern und Karlsruhe – hat in der Vergangenheit bereits zu vielen Publikationen geführt. Ein Großteil dieser Veröffentlichungen beschreibt dabei bislang Systeme, die zu 3MET-Komplexen ausgebaut werden können. Im Folgenden werden zwei Beispiele für Kooperationen zwischen Arbeitsgruppen gezeigt, welche bereits von mehr als einem Metallzentrum ausgehen.

In einem frühen Beispiel aus dem Sonderforschungsbereich wurde die 1,2- sowie 1,4-Addition von kurzgekettigen Zinkalkylen an Zimtaldehyd und *N*-Formylbenzylimin mit Paracyclophanliganden untersucht. Hierbei wurden die Reaktionsprodukte lediglich dann in hohen Ausbeuten erhalten, wenn der eingesetzte Überschuss an Zinkalkyl mehr als Faktor zwei entsprach. Ausgehend von diesen experimentellen Daten aus dem AK Bräse wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Karin Fink Berechnungen zu möglichen Intermediaten angestellt. Die Ergebnisse der Rechnungen legen die Vermutung nahe, dass ein homobimetallischer Komplex mit Zink als reaktives Intermediat entsteht. Abbildung 1.14 zeigt zusammengefasst die Bildung dieses zweikernigen Komplexes.^[116]

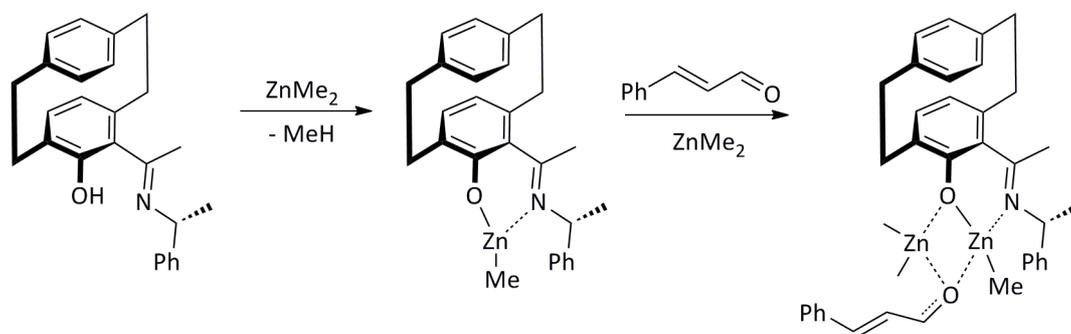


Abb. 1.14 – Zweikerniger Zinkkomplex zur asymmetrischen 1,2- und 1,4-Addition.

Die Chiralität des Paracyclophan-Liganden ermöglicht die Isolierung von Produkten mit einem hohen Enantiomerenüberschuss.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Gerhards wurden in der Arbeitsgruppe Thiel hergestellten multimetallischen Komplexe aus Arylpyrazolen und Nickel(II)perchlorat-hexahydrat – siehe auch Abbildung 1.12 – eingehend charakterisiert und in photophysikalischen Messungen untersucht.^[113,115] Im Bereich der Synthese wurden sieben Komplexe hergestellt und mittels Röntgendiffraktometrie eindeutig nachgewiesen. Die photophysikalischen Messungen des Arbeitskreises Gerhards wurden anschließend sowohl mit den Liganden als auch den zugehörigen Komplexen im Festkörper durchgeführt.



2

LIGANDEDESIGN FÜR MULTIMETALLISCHE KOMPLEXE

2.1 Auswahl geeigneter Systeme – Möglichkeiten und Limitierungen

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Projekt basiert auf der Verknüpfung der Struktur motive des Terpyridins mit Phosphanen. Wie im vorigen Kapitel bereits angesprochen, sind die sogenannten Diazaterpyridine einfach über eine Cyclisierungsreaktion zugänglich.^[24,25] Als Cyclisierungspartner agieren hierbei auf der einen Seite ein C_3 -Dielektrophil sowie ein NCN -Dinucleophil. Dieses Prinzip war bereits aus früheren Arbeiten und Publikationen bekannt.^[3,21,26,79] In Abbildung 2.1 werden beispielhaft einige retrosynthetische Zerlegungen gezeigt, die diesem Reaktionstyp entsprechen.

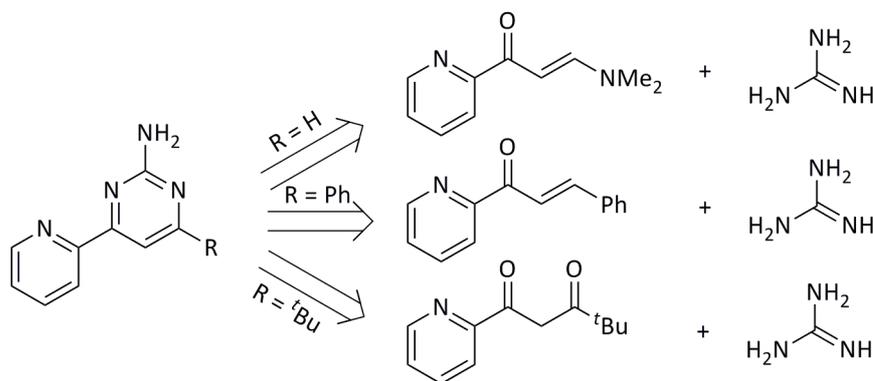


Abb. 2.1 – Retrosynthese für Aminoazabipyridine.

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, sind die im Rahmen dieser Arbeit für die Reaktionen eingesetzten NCN -Dinucleophile durchgehend verschieden substituierte Guanidine. Oft werden in der Reaktion im ersten Schritt korrespondierende Guanidiniumsalze eingesetzt, da die freien Guanidine nur eine sehr begrenzte Stabilität gegen Feuchtigkeit besitzen.^[117] Für die Aktivierung dieser Salze ist eine starke Base notwendig, da Guanidine selbst starke Basen mit pK_b -Werten im Bereich von 0 sind.^[118]

2.2 Variation am Ligandrückgrat – die C₃-Dielektrophile

Im Falle der Nutzung von C₃-Dielektrophilen ergibt sich ein breites Spektrum möglicher geeigneter Verbindungen. Speziell die in Abbildung 2.1 oben aufgeführten Enaminone haben sich als besonders aktive Cyclisierungsreagenzien erwiesen.^[25,26] Die Nutzung von Enonen oder β -Diketonen führt ebenfalls zu erwünschten Produkten.^[79] Die Verwendung dieser elektrophilen Strukturen wird im Folgenden ausführlich diskutiert.

Um die Erfolgsaussichten für eine Cyclisierung zu Diazaterpyridinen zu eruieren, wurde zunächst in einer dreistufigen Synthese ausgehend von 2,6-Dipicolindicarbonsäure das Enaminon 2,6-Bis((*N,N*-dimethylamino)oxoprop-2-enyl)pyridin (**3**) hergestellt.^[26,119,120] Die zugrundeliegende Reaktionssequenz ist in Abbildung 2.2 schematisch gezeigt.

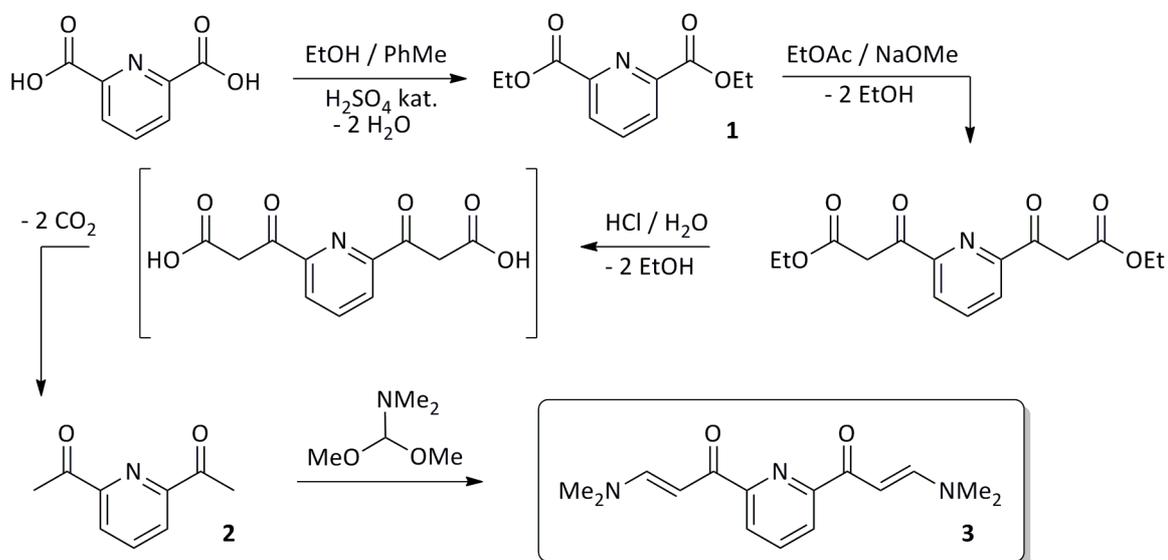


Abb. 2.2 – Syntheseroute zur Herstellung von **3**.

Ausgehend von 2,6-Dipicolindisäure wird im ersten Schritt nach Fischer unter Säurekatalyse verestert, um Diethyl-2,6-dipicolinat (**1**) zu erhalten.^[121] Da die Veresterung nach Fischer eine Gleichgewichtsreaktion ist,^[122] empfiehlt sich die Verwendung eines Wasserabscheiders mit Toluol als Schlepplmittel, um hohe Ausbeuten von 95 % zu garantieren. Der Vorteil dieser Route liegt in der Vermeidung

der Benutzung von Thionylchlorid. Das hierbei gebildete Säurechlorid ist sehr hydrolyseempfindlich.^[122]

Die Synthese von 2,6-Diacetylpyridin (**2**) im zweiten Schritt dieser Sequenz ist der kritische Punkt dieser Synthese. Hierbei wurden mehrere verschiedene Ansätze auf ihre Praktikabilität hin überprüft. Die besten Ergebnisse liefert eine Reaktion von **1** mit Ethylacetat,^[120] welches im ersten Teilschritt mit einer starken Base in α -Position deprotoniert werden muss, um anschließend analog zu einer Claisen-Kondensation das positiv polarisierte Carbonylkohlenstoffatom anzugreifen und in situ einen β -Ketoester zu bilden.^[123,124] Abschließend wird die basische Mischung stark angesäuert, um intermediär eine β -Ketosäure zu erhalten, welche unter thermischer Belastung decarboxyliert^[125] und nach Aufarbeitung das 2,6-Diacetylpyridin (**2**) liefert. Ein alternativer Zugang, welcher im Arbeitskreis schon erfolgreich an Binaphthalin-Derivaten praktiziert wurde,^[126] sieht eine Deprotonierung von Dimethylsulfoxid vor, um wieder in einer Claisen-Kondensation ein β -Ketosulfoxid zu erhalten,^[127] welches mit elementarem Zink zum 2,6-Diacetylpyridin reduziert werden sollte. Dieser Ansatz erbrachte bereits bei der Synthese des β -Ketosulfoxides keine zufriedenstellenden Ergebnisse. In Abbildung 2.3 sind beide Ansätze mit Ethylbenzoat als Beispiel gegenübergestellt, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu verdeutlichen.

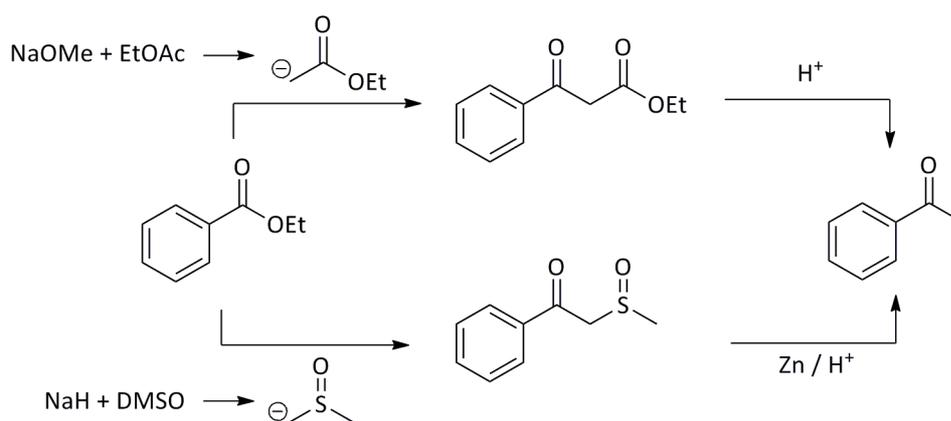


Abb. 2.3 – Umsetzung von Arylcarbonsäureestern zu entsprechenden Acetylverbindungen.

Zur Erzeugung des nucleophilen Reagenzes ist in beiden Fällen eine starke Base nötig. Allerdings lässt sich Ethylacetat mit einem pK_a -Wert von 25 bereits ausreichend von Natriummethanolat zum 2-Ethoxy-2-oxoethylid deprotonieren.^[128] Zur Deprotonierung von Dimethylsulfoxid ($pK_a = 35$)^[128] wird hingegen die wesentlich stärkere Base Natriumhydrid benötigt. Es entsteht das Methylsulfinylmethylidanion. Die beiden Spezies reagieren nach einer Claisen-Kondensation zu den β -Ketoverbindungen. Unter sauren Bedingungen wird der Ketoester hydrolysiert und decarboxyliert (siehe Abbildung 2.3), wohingegen das Ketosulfoxid unter reduktiver Bindungsspaltung zwischen Kohlenstoff und Schwefel zur Acetylverbindung reagiert.^[127]

Wird das Zwischenprodukt **2** mit Dimethylformamiddimethylacetal umgesetzt, entsteht das gewünschte Enaminon **3**, welches den ersten Baustein für die Cyclisierung darstellt. Die Teilschritte dieser Reaktion sind in Abbildung 2.4 genauer gezeigt. Zur Vereinfachung wird Acetophenon als Beispiel herangezogen.^[129]

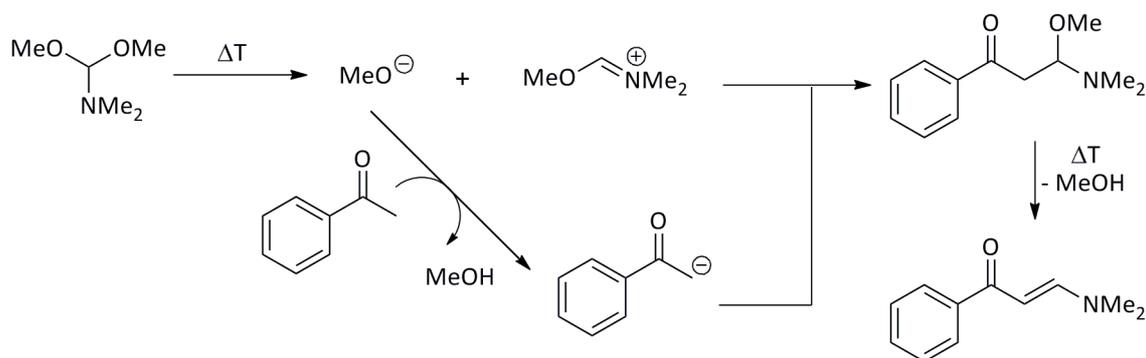


Abb. 2.4 – Zerfall und Reaktivität von Dimethylformamiddimethylacetal.

Dimethylformamiddimethylacetal zerfällt unter thermischer Belastung zu Methanolat und einem Immoniumkation. Das entstehende Methanolat deprotoniert in α -Position zur Carbonylgruppe des 2,6-Diacetylpyridins. Dabei entsteht intermediär ein C-Nucleophil, welches das vorher beschriebene Immoniumkation angreift. Das entstehende Zwischenprodukt ist thermisch labil und eliminiert Methanol, um das Enaminon zu erzeugen.^[129]

Die Gesamtausbeute an Enaminon **3** bezogen auf die zu Beginn eingesetzte Dicarbonsäure beträgt 52 %. Hierbei ist die Umsetzung des Carbonsäureesters zur Acetylverbindung mit 59 % der Schritt mit der geringsten Ausbeute, die beiden anderen Teilschritte verlaufen nahezu quantitativ. Der Erfolg der dreistufigen Synthese kann sehr leicht anhand der gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verifiziert werden.^[26] Verbindung **3** zeigt im aromatischen Bereich ein Dublett bei 8.1 ppm für die Protonen in der 3- und 5-Position am Pyridin und ein überlagertes Signal bei 7.8 ppm, welches der 4-Position am Pyridin und der β -Position zum Carbonylkohlenstoffatom zuzuordnen ist. Ein weiteres Signal bei 6.5 ppm ist der α -Position zum Carbonylkohlenstoffatom zuzuordnen. Da die Zielstruktur durch Vinylogie^[130,131] eine Amidstruktur aufweist, liegt eine gehinderte Rotation um die endständige C,N -Bindung vor. Dies bedingt das Auftreten zweier Singulettts um 3 ppm für die Protonen an der Aminoalkyleinheit. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zeigt Abbildung 2.5.

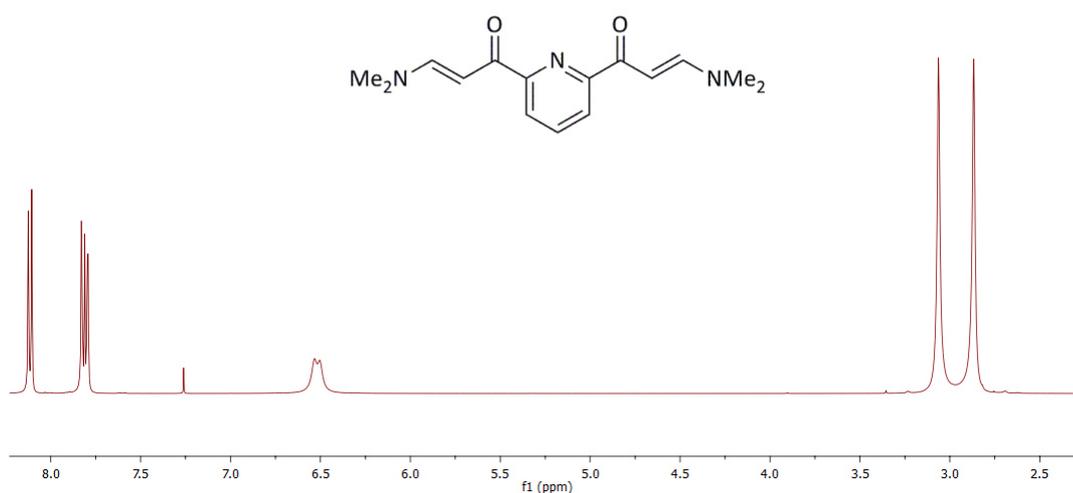


Abb. 2.5 – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3**.

Das Enaminon **3** ist synthetisch leicht zugänglich, schließt aber eine nachträgliche Funktionalisierung in den gewünschten Zielliganden aus. Dieser Befund setzt sich aus

mehreren Faktoren zusammen. Zunächst sind Pyridine und Pyrimidine nur unter sehr harten Bedingungen in einer elektrophilen aromatischen Substitution umsetzbar.^[132] Des Weiteren ist eine Einführung einer Gruppe, die sich über eine nucleophile aromatische Substitution abspalten ließe, nicht mit den vorhandenen Syntheserouten kompatibel. Diese Erkenntnisse legen den Ansatz nahe, die Funktionalisierung bereits vor der Cyclisierung einzubringen.

Ein naheliegender Ansatz ist die Nutzung von funktionalisierten Enaminonen als neue C_3 -Dielektrophile. Eine Syntheseroute zu *N,N*-Dimethylbenzamiddimethylacetal aus Benzoylchlorid ist literaturbekannt^[133] und wird der Deutlichkeit halber – um die geplante Umsetzung mit 2,6-Diacetylpyridin (**2**) erweitert – in Abbildung 2.6 aufgeführt.

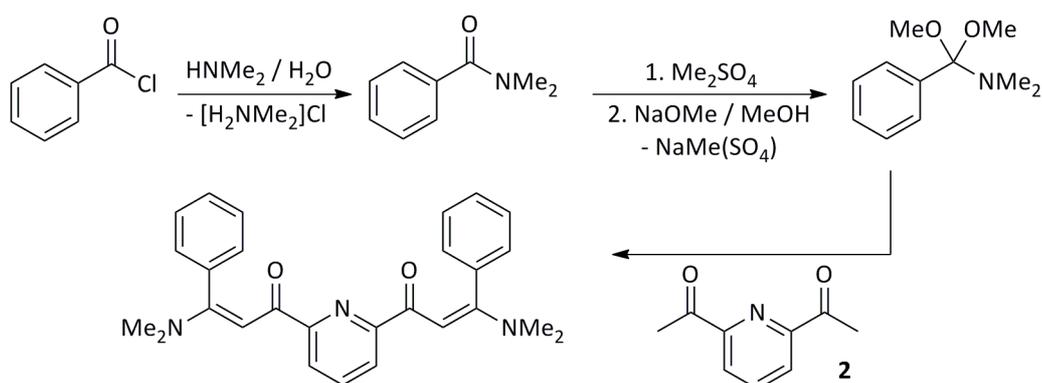


Abb. 2.6 – Synthese (geplant) von 2,6-Bis(3-(*N,N*-dimethylamino)-1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin.

Zunächst wird aus dem Carbonsäurechlorid durch Umsetzung mit wässriger Dimethylaminlösung das entsprechende Carbonsäureamid hergestellt. Dieses wird in einer lösungsmittelfreien Reaktion mit Dimethylsulfat umgesetzt. Das intermediär entstehende Methylsulfataddukt wird durch eine starke Base abgefangen.^[133,134] Das Zielprodukt wird durch Destillation aufgereingt. Wahrscheinlich ist das gewünschte Produkt aber bei höheren Temperaturen zu labil und zerfällt beim Erhitzen (analog zu *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal).^[129] Somit wurde eine weitere Umsetzung mit 2,6-Diacetylpyridin obsolet. Eine analoge Reaktionsführung mit Pivaloylchlorid als Startmaterial ergab die gleiche Problematik.

Mit den negativen Ergebnissen dieses Ansatzes musste nach anderen Möglichkeiten zur Synthese funktionalisierter Enaminone oder möglicher Alternativen gesucht werden. Eine erfolgsversprechende Idee stellt hierbei die Umsetzung von 2,6-Diethyl-dipicolinat (**1**) mit einem Keton dar. Die Reaktion beruht auf einer Claisen-Kondensation^[123,124] und wird in Abbildung 2.7 genauer ersichtlich.

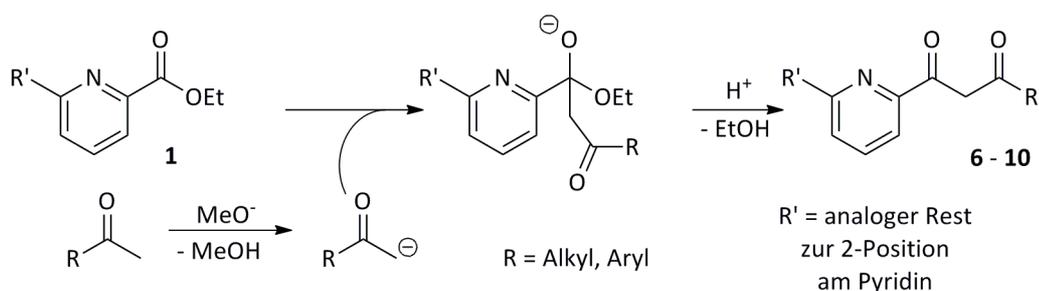


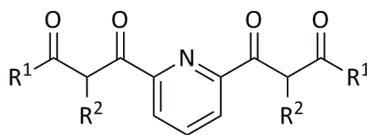
Abb. 2.7 – Vereinfachte Darstellung der Claisen-Kondensation.

Durch eine Base wird ein Keton in α -Position deprotoniert, Das entstehende Nucleophil greift das positiviert Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe am Ester an. Eine Umlagerung und abschließende saure Hydrolyse liefern das β -Diketon.^[122,135-137]

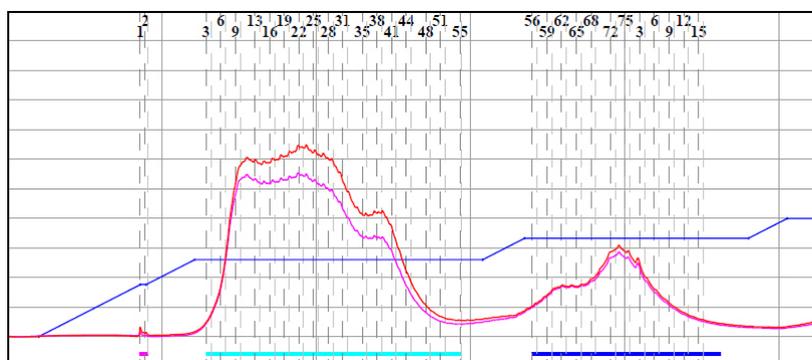
Um in den Zielliganden eine möglichst große Variation an induktiven und mesomeren Effekten zu realisieren, wurden als Ketoderivate die Verbindungen Pinakolon, Acetophenon und Acetylferrocen eingesetzt. Zur Synthese eines β -Diketons mit einer Trifluormethylgruppe wurden aufgrund des Siedepunktes von 1,1,1-Trifluoraceton^[138] (22 °C) die Keto- und Esterkomponente vertauscht, es wurden 2,6-Diacetylpyridin (**2**) und 1,1,1-Trifluorethylacetat verwendet. Weiterhin wurde Cyclohexanon als Ketoderivat in die Synthese eingesetzt,^[139] um im gewünschten Zielliganden durch anellierte Systeme mögliche Packungseffekte zu minimieren.

Die Reaktion wird in einem etherischen Lösungsmittel durchgeführt, in dem die Edukte löslich sind, die bei der Reaktion entstehenden Tetraketonatsalze jedoch aus der Reaktionsmischung ausfallen. Die anschließende saure Hydrolyse, gefolgt von einer Reextraktion in ein organisches Lösungsmittel, liefert die Tetraketone in verschiedenen Ausbeuten.^[135,136] Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die erhaltenen Produkte nebst den isolierten Ausbeuten.

Tab. 2.1 – Übersicht über die Tetraketone und ihre isolierten Ausbeuten.

#	R ¹ / R ²	Name nach IUPAC	Y / %
			
6	^t Bu / H	2,6-Bis(4,4-dimethyl-1,3-dioxopentyl)pyridin	77
7	Ph / H	2,6-Bis(1,3-dioxo-3-phenylpropyl)pyridin	65
8	CF ₃ / H	2,6-Bis(4,4,4-trifluormethyl-1,3-dioxobutyl)pyridin	91
9	Fc / H	2,6-Bis(3-ferrocenyl-1,3-dioxopropyl)pyridin	36
10	-(CH ₂) ₄ -	2,6-Bis((2-oxocyclohexan)carbonyl)pyridin	18

Es fällt auf, dass die Ausbeuten sich über einen sehr weiten Bereich erstrecken. Speziell die Ausbeute von **10** ist als suboptimal einzustufen. Dies ist vermutlich darin zu begründen, dass Cyclohexanon in beiden α -Positionen deprotoniert werden kann, wohingegen sämtliche anderen verwendeten Ketone nur in einer α -Position acide Protonen besitzen. Zusätzlich muss das Rohprodukt der Reaktion zu **10** mittels Säulenchromatographie (MPLC) aufgereinigt werden. Auch in diesem Schritt sind Ausbeuteverluste nicht auszuschließen. Das der Aufreinigung von **10** zugrunde liegende Chromatogramm ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

Abb. 2.8 – Chromatogramm zur Aufreinigung von **10**.

Analog zur Literatur wurde ein Gradient aus *n*-Hexan und Ethylacetat zur Aufreinigung verwendet,^[139] beginnend bei 0 % Ethylacetat. Bei einem Anteil von Ethylacetat von 18 % wird ein marginal vorhandenes Nebenprodukt – vermutlich Reste von Cyclohexanon – abgetrennt. Die Hauptfraktion (hier in hellblau) wird bei einem Anteil von 26 % an Ethylacetat abgetrennt. Diese Fraktion ergibt die im Folgenden gezeigten NMR-Spektren. Eine weitere Fraktion (in dunkelblau) bei 33 % Ethylacetat ergibt nicht das gewünschte Produkt. Die aus den NMR-Spektren erhaltenen Daten weisen auf ein monokondensiertes Produkt hin. Mit diesen Erkenntnissen wurde bei einem Anteil von 40 % an Ethylacetat die Trennung abgebrochen.

In der Reaktionsführung scheinen sterische Argumente auch eine wichtige Rolle zu spielen. So liefert die Umsetzung von **1** mit 2-Acetylmesitylen und 1-Acetyladamantan die gewünschten Tetraketone entweder in sehr geringen Ausbeuten oder es ist lediglich ein monokondensiertes Produkt nachzuweisen.

Durch die Grundstruktur eines β -Diketons liegen in den Zielstrukturen ausgeprägte Keto-Enol-Tautomerien^[140] analog zu Acetylaceton vor. Dies führt dazu, dass sowohl in den ¹H- als auch ¹³C-NMR-Spektren mehrere Signalsätze identifizierbar sind, sodass eine eindeutige Zuordnung erschwert wird. In Tabelle 2.2 sind die jeweiligen chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektren der Protonen zwischen den beiden Carbonylfunktionalitäten für die jeweilige Keto- und Enolform aufgeführt.

Tab. 2.2 – Vergleich der Keto- und Enolformen hinsichtlich ihrer ¹H-NMR-Spektren.

#	R ¹	δ (Keto) / ppm	δ (Enol) / ppm
6	^t Bu	4.47	7.07
7	Ph	4.83	7.71
8	CF ₃	4.53	7.29
9	Fc	4.55	7.18
10	-(CH ₂) ₄ -	5.10 – 4.90	--

Insbesondere die Spektren von **10** lassen sich nur schwierig auswerten. Für diesen Befund lassen sich diverse Gründe anführen. Neben der – analog zu den anderen Derivaten – vorliegenden Keto-Enol-Tautomerie besitzt die Ketoform von **10** zwei Chiralitätszentren. Zusätzlich muss die Ringinversion am Cyclohexylring^[141] berücksichtigt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist zudem stark lösungsmittel-abhängig.

Auf den ersten Blick sehen die Spektren sich sehr ähnlich. Setzt man das Integral für die aromatischen Protonen auf drei, so ergeben sich für die Signalsätze bei einer Verschiebung von ca. 5 ppm in Chloroform-d nur etwas mehr als ein Proton, während in Acetonitril-d₃ und Dimethylsulfoxid-d₆ die zu erwartenden zwei Protonen zu sehen sind. Dieser Sachverhalt ist in folgender Abbildung zur Veranschaulichung gezeigt. Einen endgültigen Beweis über den Erfolg Synthese ergeben der Vergleich des gemessenen ¹³C-NMR-Spektrums mit einem Spektrum aus der Literatur und die Elementaranalyse.^[139]

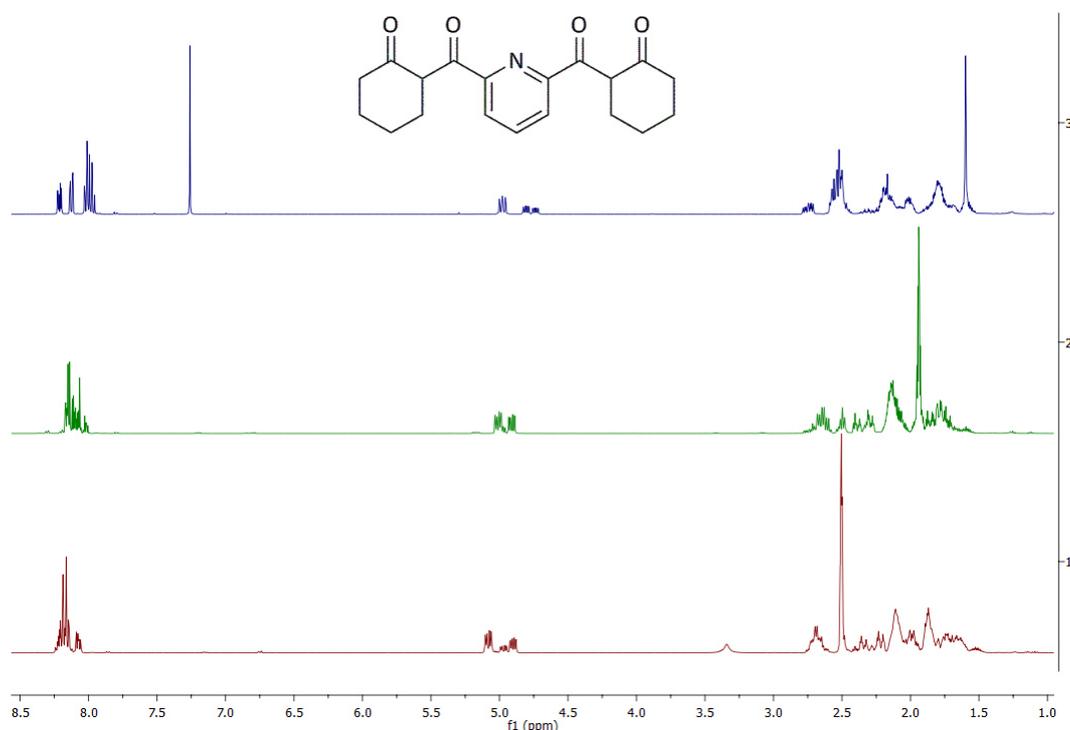


Abb. 2.9 – ¹H-NMR-Spektrum von **10** (von oben nach unten: in Chloroform-d, Acetonitril-d₃ und Dimethylsulfoxid-d₆).

Zur Synthese der Liganden mit aromatischer Substitution an den Pyrimidinringen wurde die Darstellung weiterer, über einen relativ einfachen Syntheseweg zugänglicher, C_3 -Dielektrophile erprobt. Aromatische Aldehyde reagieren mit Ketonen in einer Aldolkondensation^[123] zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, auch Enone genannt. Die zugehörige Sequenz ist anhand des Zielproduktes **12** in Abbildung 2.10 gezeigt.

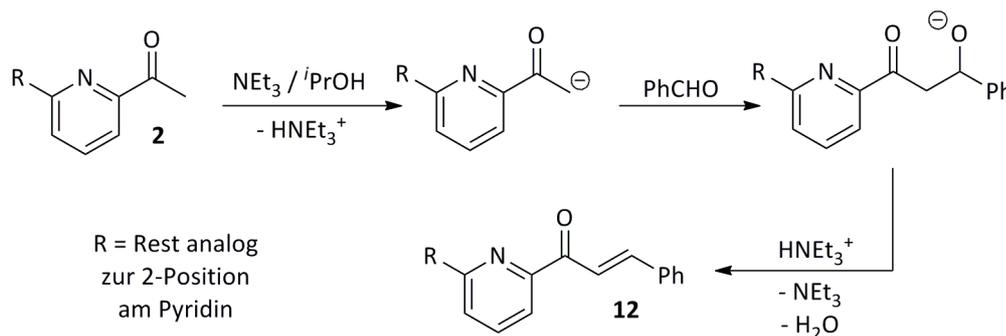


Abb. 2.10 – Aldolkondensation von 2,6-Diacetylpyridin mit Benzaldehyd.

Mithilfe der Base Triethylamin wird am acetylierten Pyridin **2** in α -Position ein acides Proton abgespalten.^[142] Das entstehende Nucleophil greift das positiviertete Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe am Aldehyd an. Die Re protonierung am addierten Zwischenprodukt und eine abschließende thermisch induzierte Eliminierung von Wasser führen schlussendlich zum Kondensationsprodukt **12**.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde das bereits synthetisierte 2,6-Diacetylpyridin (**2**) in einer analogen Reaktionsführung mit Benzaldehyd und Ferrocencarbaldehyd (**11**) zu den entsprechenden Aldolprodukten umgesetzt. Die Übersicht über Nomenklatur und Ausbeuten gibt Tabelle 2.3. Ferrocencarbaldehyd (**11**) kann hierbei entweder kommerziell erworben oder (wie in dieser Arbeit geschehen) in einer Vilsmeier-Haack-Formylierung gewonnen werden.^[143,144] Hierbei wird Ferrocen in einer lösungsmittelfreien Reaktion mit *N*-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid umgesetzt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Reaktion mit Ferrocencarbaldehyd deutlich bessere Ausbeuten ergibt als die analoge Reaktion mit Benzaldehyd.

Tab. 2.3 – Produkte der Aldolkondensation mit 2,6-Diacetylpyridin (**2**).

#	Name nach IUPAC	Y / %
12	2,6-Bis(1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin	57
13	2,6-Bis(1-oxo-3-ferrocenylprop-2-enyl)pyridin	89

In vergangenen Arbeiten^[21] konnte bei den Kondensationsprodukten aus verschiedenen Derivaten des Benzaldehyds eine Dimerisierung des entstandenen Enons beobachtet werden, wie es in Abbildung 2.11 gezeigt ist. Diese Dimerisierung ging dabei mit einer Farbänderung von gelb nach dunkelgrün einher. Die Entstehung besagter Dimere wurde auf lichtinduzierte Phänomene zurückgeführt.^[21]

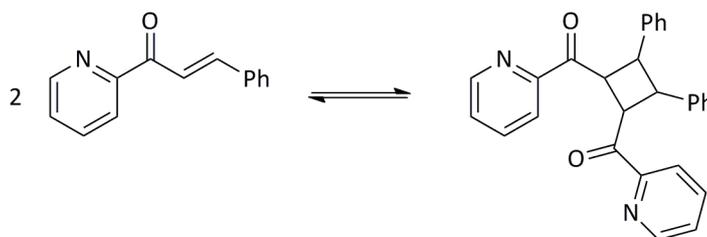


Abb. 2.11 – Dimerisierung von 2-(1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin.

Die Existenz der dimeren Struktur konnte anhand von NMR-spektroskopischen Daten sowie einer Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Strukturen, die aus 2,6-Diacetylpyridin erhalten werden, zeigen keine Tendenz zur Dimerisierung und liegen ausschließlich als Monomere vor, was aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **12** in Abbildung 2.12 klar deutlich wird.

Sämtliche Signale des Spektrums sind im aromatischen Bereich zu sehen, was mit der durchgehenden Konjugation^[145] des Moleküls begründet werden kann. Das Auftreten eines einzigen Signalsatzes für die Protonen der Phenylgruppe – als Multipletts bei 7.8 ppm und 7.45 ppm – weist klar darauf hin, dass keine Dimerisierung erfolgt ist. Zusätzlich passt die Integration der Protonen, die in den konjugierten α - sowie β -Positionen zu den Carbonylgruppen lokalisiert sind, sehr gut zu den zugehörigen Integrationen der Protonen am Pyridin sowie den

Phenylgruppen. Die Unterscheidung zwischen dem Dublett, das durch die Protonen am Pyridin entsteht, und demjenigen, was von den Protonen des α,β -ungesättigten Carbonyls verursacht wird, kann anhand der Kopplungskonstanten vorgenommen werden. Für vicinale Protonen in olefinischen Strukturen ist die $^3J_{HH}$ -Kopplung deutlich größer als in aromatischen Strukturen.^[146]

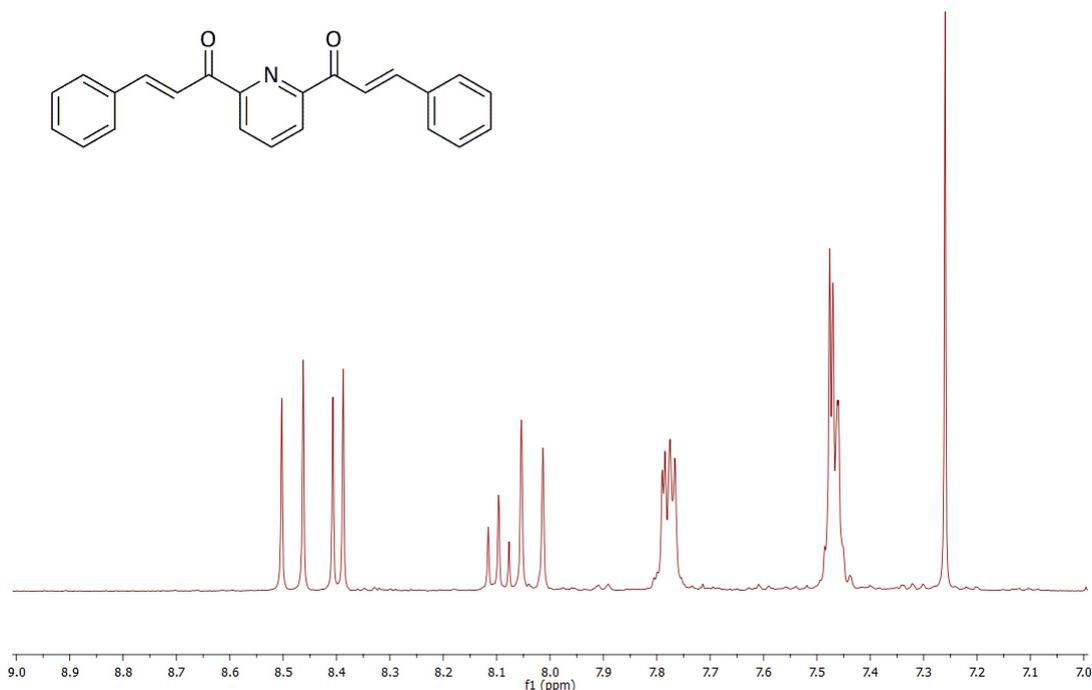


Abb. 2.12 – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** (aromatischer Bereich).

Die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome für das Enon **13** stellt sich als schwieriger dar, da sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einige Signale überlagern. Zur genauen Identifizierung der passenden Verschiebungen wurde daher mit bekannten 2D-NMR-Methoden ($^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ und $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMQC}$) die Zuordnung vorgenommen.^[147] Die beiden Spektren sind in den folgenden Abbildungen zu sehen. Mithilfe dieser Techniken ist eine zweifelsfreie Aussage über den Erfolg der Reaktion sowie die Zuordnung der Kerne möglich.

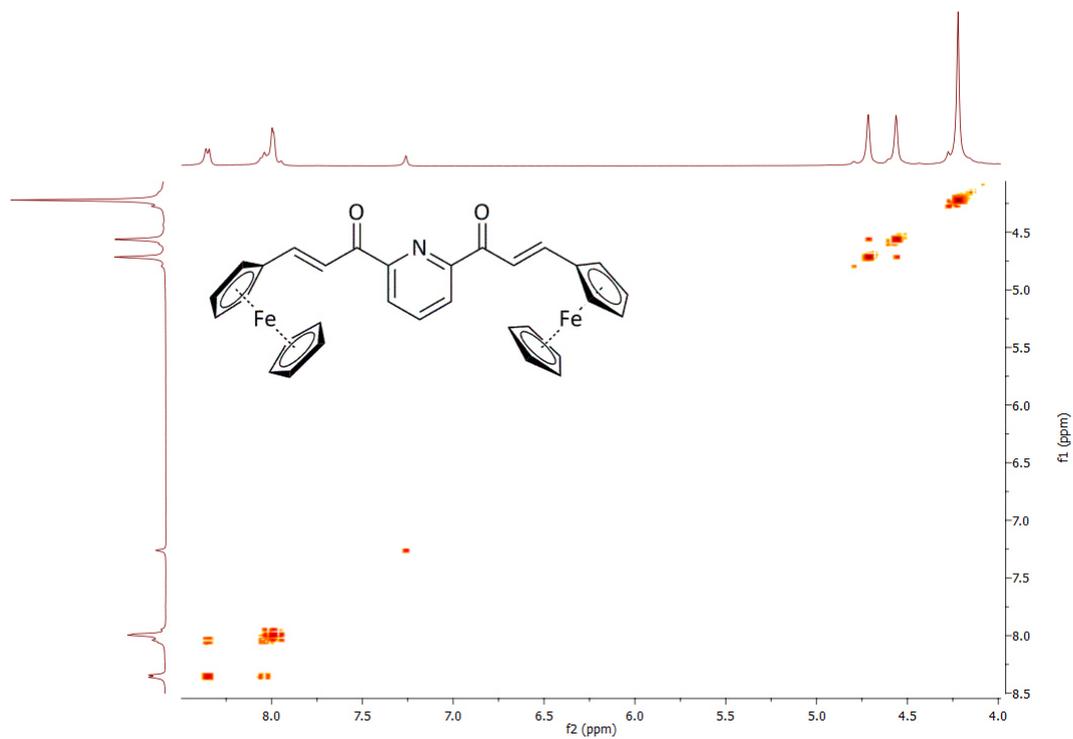


Abb. 2.13 – HH-COSY-Spektrum von **13**.

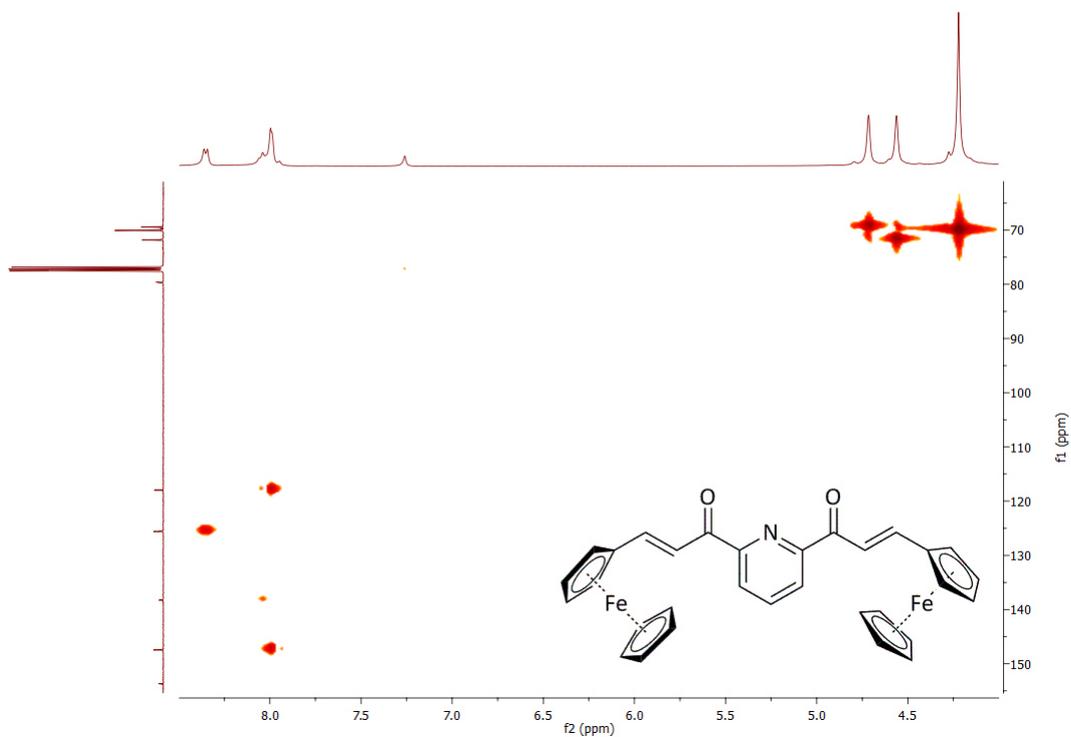


Abb. 2.14 – ¹H-¹³C-HMQC-Spektrum von **13**.

Auf den ersten Blick sind die Kopplungen zwischen den benachbarten Protonen am substituierten Cyclopentadienylring zu erkennen. Das durch mehrere Protonen überlagerte Signal (~ 8.0 ppm) lässt sich in diesem Spektrum nicht genauer auswerten. Es ist aber eine Kopplung zwischen dem besagten Signal und einem weiteren Signal bei 8.4 ppm erkennbar. Die Kopplungskonstante von knapp 8 Hz für dieses Signal weist in Kombination mit der gemessenen Verschiebung darauf hin, dass dieses Signal der 3- sowie der 5-Position am Pyridin zuzuordnen ist. Damit muss die Zuordnung der Protonen der olefinischen Doppelbindung sowie des „fehlenden“ Proton in der 4-Position des Pyridin anhand des HMQC-Spektrums getroffen werden.

Um die Signale im Spektrum etwas besser auflösen zu können, wurde in Abbildung 2.14 das Signal bei 190 ppm im ^{13}C -NMR abgeschnitten. Es ist klar dem Carbonylkohlenstoffatom zuzuordnen. Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Signale bei ca. 147 ppm, 138 ppm und 118 ppm zu dem bislang nicht bestimmbar Signal bei 8.0 ppm im ^1H -NMR-Spektrum gehören. Es fällt auf, dass zwei Signale bei 147 ppm und 118 ppm nahezu spiegelbildlich zueinander aussehen. Zusätzlich ist bekannt, dass nach dem Vinylogieprinzip^[131] die Polaritäten und Reaktivitäten durch Konjugation in abgeschwächter Form auf die jeweiligen β , δ und weitere um zwei Kohlenstoffe verlängerte Kettenglieder übertragen werden. Daraus resultiert eine Entschirmung für das Kohlenstoffatom in β -Position zum Carbonylkohlenstoffatom und eine Abschirmung der entsprechenden α -Position. Mit diesem Wissen lässt sich in **13** für die α -Position die Verschiebung bei ca. 118 ppm und für die β -Position das Signal bei 147 ppm zuordnen. Für die 4-Position am Pyridin verbleibt somit durch Ausschlussverfahren die Verschiebung bei ca. 138 ppm.

Die mit den C_3 -Dielektrophilen erwünschte Cyclisierung wird oft mit Enaminonen durchgeführt, weil diese keine Desaktivierung im Basischen erfahren.^[122] Da die Synthese von analogen Enaminonen mit Funktionalisierung über die Darstellung von Dimethylacetalen im Rahmen dieser Arbeit fehlgeschlagen ist, wurde die Umsetzung der β -Diketone zu Enaminonen in drei verschiedenen Syntheserouten^[148-150] auf ihre Praktikabilität hin getestet. Die drei Methoden sind in Abbildung 2.15 anschaulich dargestellt. Zur Vereinfachung wird nur eine von zwei möglichen Formen in den Reaktionswegen aufgeführt. Die getesteten Optimierungen wurden mit β -Diketon **6**

durchgeführt, da es am kostengünstigsten reproduzierbar und in hohen Ausbeuten zugänglich ist.

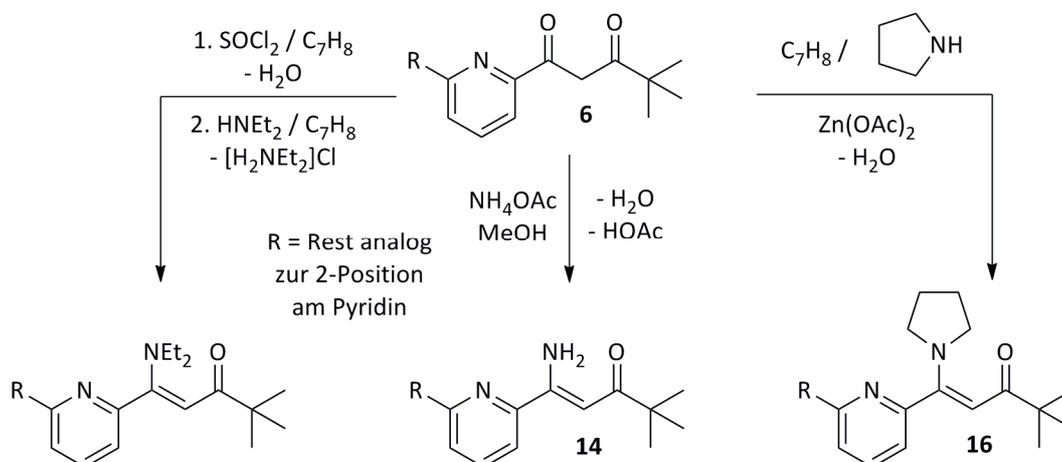


Abb. 2.15 – Geplante Umsetzungen von β -Diketonen zu Enaminonen.

Liegen die β -Diketone in ihrer enolisierten Form vor, können sie auch als vinyloge Carbonsäuren beschrieben werden. In dieser Beschreibung sollte eine Umsetzung mit Thionylchlorid (siehe linker Reaktionsweg in Abbildung 2.15) zu den entsprechenden vinylogen Carbonsäurechloriden führen und eine Abfangreaktion mit einem Amin schlussendlich das Enaminon als Produkt ergeben.^[148] Dieser Ansatz blieb ergebnislos, da in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zielverbindung die Ethylgruppen am Stickstoff nicht identifizierbar waren.

Der zweite Ansatz (mittlerer Reaktionsweg in Abbildung 2.15) beruht auf einer ähnlichen Reaktivität. Das in der Reaktion eingesetzte Salz Ammoniumacetat zerfällt bei höheren Temperaturen teilweise zu Acetamid und Wasser.^[149] Als Produkte entstehen 2,6-Bis(3-amino-4,4-dimethyl-1-oxopent-2-enyl)pyridin (**14**) und Essigsäure. Um eine Rückreaktion zu verhindern, dient der Überschuss an Acetamid als Puffer. Der Erfolg der Reaktion lässt sich durch Betrachtung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums belegen.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren des β -Diketons **6** und des Enaminons **14** in der folgenden Abbildung dargestellt. Im gezeigten aromatischen Bereich fallen deutliche Veränderungen auf. Die beiden breiten Signale bei 6.8 ppm

und 9.8 ppm sind den beiden Aminoprotonen zuzuordnen. Diese sind bei der vorliegenden Struktur nicht chemisch äquivalent, da eines der Protonen eine Wasserstoffbrücke zum benachbarten Carbonylsauerstoffatom ausbildet und daher stark tieffeldverschoben wird. Die Signale des aromatischen Grundgerüsts fallen bei einer Verschiebung zusammen. Eine derartige Veränderung – verglichen mit dem Eduktspektrum – legt die Vermutung nahe, dass die Aminogruppe am ringnahen Kohlenstoffatom sitzt und so die elektronischen Eigenschaften am selbigen verändert. Abschließend ist eine deutliche Hochfeldverschiebung des Protons am Kohlenstoffatom zwischen den Carbonylgruppen von 7.0 ppm auf 6.0 ppm sichtbar.

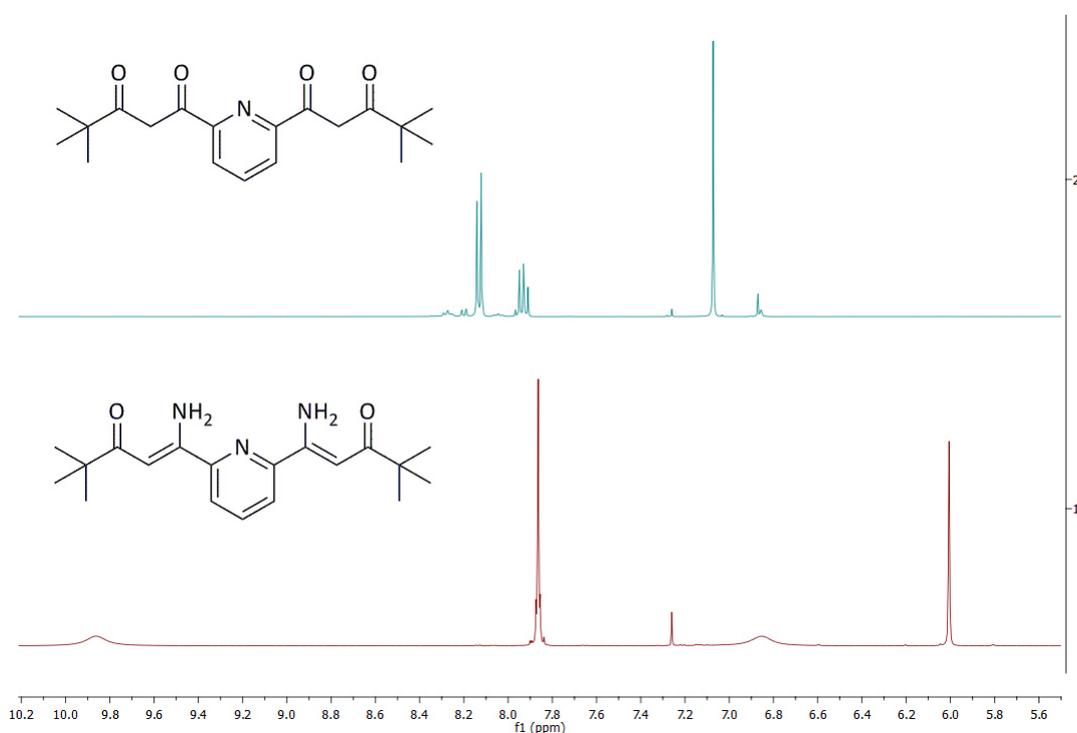


Abb. 2.16 – Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des β-Diketons **6** (oben) und des Enaminons **14** (unten).

Schlussendlich wurde **6** in Toluol mit Pyrrolidin und Zink(II)acetat als Katalysator umgesetzt (rechter Reaktionsweg in Abbildung 2.15).^[150] Enaminone mit Pyrrolidin als Aminokomponente sind in der Arbeitsgruppe Thiel bereits seit Längerem bekannt^[76] und auch erfolgreich in Cyclisierungsreaktionen getestet worden. Als Lewis-Säure kann Zink(II) an einem Carbonylsauerstoffatom koordinieren.^[2] Durch die an das Zink abfließende Elektronendichte wird der Angriff des Pyrrolidins an dem

positivierten Carbonylkohlenstoffatom erleichtert. Nach einer Eliminierung von Wasser bildet sich eine zwitterionische Struktur, welche nach Umlagerung das gewünschte Enaminon 2,6-Bis(4,4-dimethyl-3-oxo-1-pyrrolidinopent-2-enyl)pyridin (**16**) liefert. In Abbildung 2.17 sind zum Vergleich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des β -Diketons **6** und des Enaminons **16** aus der Reaktion mit Pyrrolidin gezeigt.

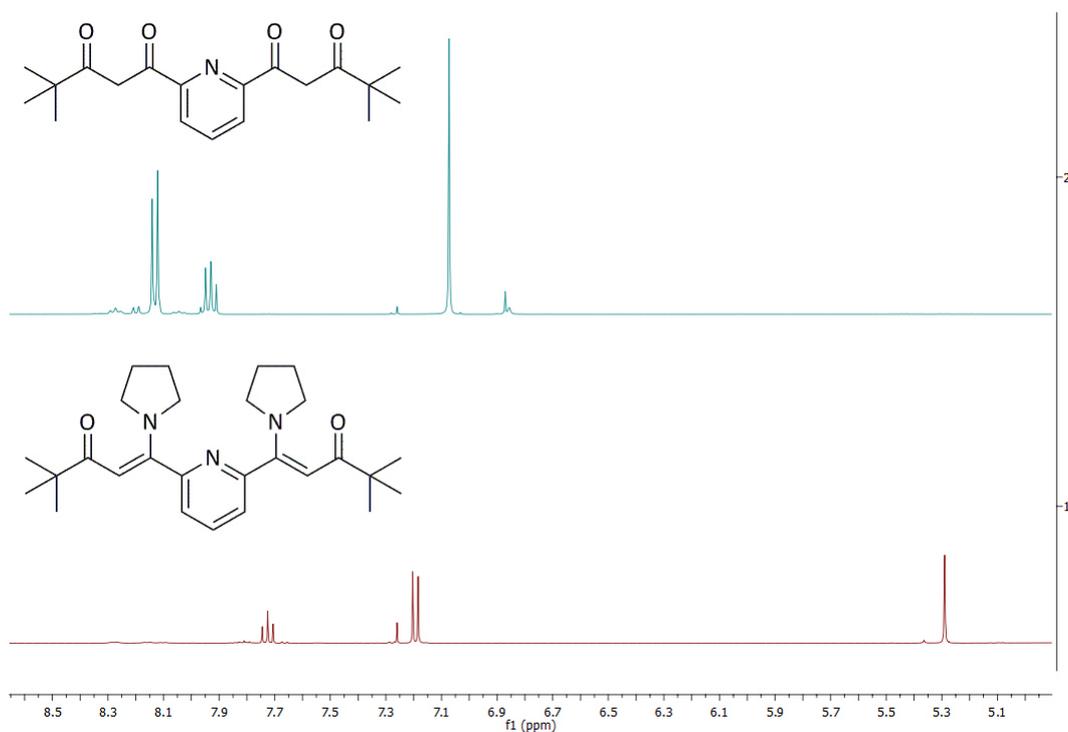


Abb. 2.17 – Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des β -Diketons **6** (oben) und des Enaminons **16** (unten).

Im Vergleich zum unsubstituierten Enaminon fällt die starke Verschiebung der aromatischen Protonen auf, was auch in diesem Falle für eine Aminogruppe am ringnahen Kohlenstoffatom spricht. Die Protonen in der 3- und der 5-Position am Pyridin sind noch stärker hochfeldverschoben und auch der Peak für das Proton zwischen den beiden Carbonylkohlenstoffatomen ist mit einer Verschiebung von 5.3 ppm deutlich stärker zu höherem Feld verschoben, als im Spektrum des unsubstituierten Enaminons.

Eine letzte Umsetzung des β -Diketons **6** wurde mit Hexamethyldisilazan zum entsprechenden Silylenolether **17** erprobt.^[151,152] Die Reaktion ist in Abbildung 2.18 veranschaulicht.

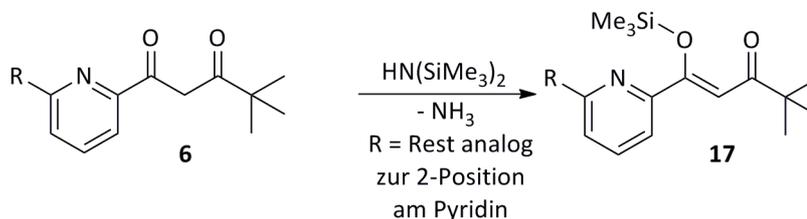


Abb. 2.18 – Reaktion von β -Diketonen mit Hexamethyldisilazan.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt einen unvollständigen Umsatz zum Produkt 2,6-Bis-(4,4-dimethyl-3-oxo-1-trimethylsilyloxy-pent-2-enyl)pyridin (**17**), weshalb auf eine Weiterverwendung des hergestellten Produktes verzichtet wurde. Eine Abtrennung des Produktes über Fällungsreaktionen oder chromatographische Methoden war nicht erfolgreich. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **17** ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

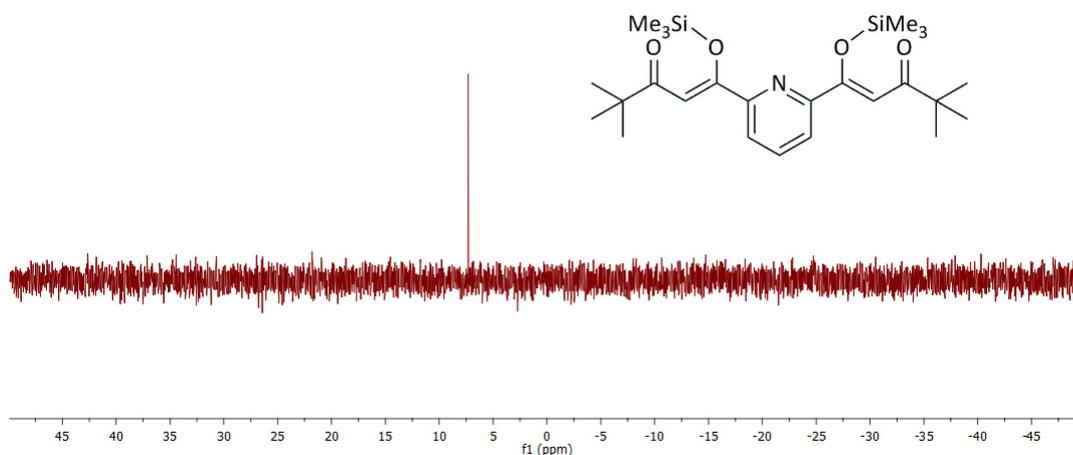


Abb. 2.19 – ^{29}Si -NMR-Spektrum von **17**.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei 7 ppm zu sehen, das für einen Silylenolether typisch ist. Das Signal für Hexamethyldisilazan bei 2.5 ppm ist nicht sichtbar.^[153] Daher ist davon auszugehen, dass die Reaktion mit optimierten Bedingungen zum Erfolg geführt werden könnte. Da Silylenolether in basischen

Medien keine Desaktivierung erfahren,^[154] wäre eine Verwendung als C_3 -Dielektrophile für die Cyclisierung interessant.

Im Rahmen der Forschung von 3MET besteht im Teilprojekt mit Prof. Stefan Bräse eine Kooperation, in der die Arbeitsgruppe Thiel sich auf flexible Strukturen konzentriert, wohingegen die Arbeitsgruppe Bräse an starren Systemen arbeitet.^[112] Sehr bekannte Verbindungen mit starrem Rückgrat sind Paracyclophane.^[155] Die transregionale Kooperation der beiden Arbeitsgruppen hat in der Vergangenheit bereits zu Strukturmotiven geführt, in denen ein Paracyclophangerüst mit einem Pyrimidin verbunden ist.^[5] Ein Beispiel ist in Abbildung 2.20 links gezeigt.

In Anlehnung an die Arbeiten von Prof. Bräse wurde das in seiner Arbeitsgruppe erfolgreich synthetisierte 4,12-Diacetylparacyclophan zu einem Bisenaminon umgesetzt.^[156] Durch verschiedene Nomenklaturen bezüglich der Nummerierung der Atome ist die Bezeichnung 4,16-Diacetylparacyclophan ebenfalls korrekt.^[157] Allgemein wird die Anordnung der beiden Acetylsubstituenten als pseudo-*para* bezeichnet. In Abbildung 2.20 ist rechts das synthetisierte Enaminon 4,12-Bis((*N,N*-dimethylamino)oxoprop-2-enyl)paracyclophan (**18**) aufgeführt.

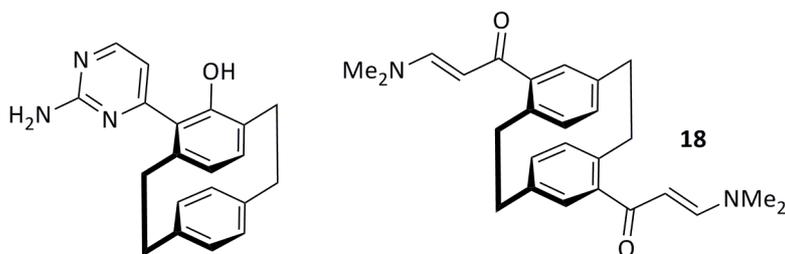


Abb. 2.20 – Beispiel für ein Paracyclophan aus der Kooperation zwischen den Gruppen Bräse und Thiel.

Die NMR-Spektren der Kondensation zu **18** weisen die bekannten Merkmale einer erfolgreichen Kondensation auf.^[26,156] Die Protonen in der α - sowie β -Position sind durch das Vinylogieprinzip an stark unterschiedlichen Positionen zu finden, zwischen 6.3 und 6.9 ppm erscheinen die Protonen am Paracyclophan und im aliphatischen Bereich sind neben den Signalen für die Ethylenbrücken die beiden Singulets der Dimethylaminogruppe präsent. Der Vergleich mit Spektren aus der Arbeitsgruppe

Bräse bestätigt die erfolgreiche Synthese. Es ist bei der Darstellung zu beachten, dass im Vergleich zur Synthese von Enaminon **3** hierbei ein höherer Überschuss an Dimethylformamid-dimethylacetal und längere Reaktionszeiten zwingend erforderlich sind, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.

2.3 Variation am Phosphan – die *N,C,N*-Dinucleophile

Wie bereits in den vorigen Absätzen erwähnt, hängt die erfolgreiche Koordination mehrerer Metalle an einen Liganden maßgeblich vom Ligandendesign ab. In der Synthese der *NCN*-Dinucleophile kann auf den Abstand zwischen dem aromatischen Rückgrat und dem Phosphan im gewünschten Liganden Rücksicht genommen werden. Die benötigten Cyclisierungsreagenzien – einfach substituierte Guanidine oder deren Salze – sind in mehrstufigen Synthesen zugänglich, die sich allesamt mit kostengünstigem Triphenylphosphan als Startmaterial realisieren lassen.^[37-39,158-161] Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen dem substituierten Stickstoffatom des Guanidins und dem Phosphan auf zwei oder drei beschränkt. Kürzere Distanzen machen höchstwahrscheinlich die Koordination mehrerer Metalle unmöglich, wohingegen zu lange Distanzen dafür sorgen könnten, dass keine (erwünschten) kooperativen Effekte (siehe Kapitel 1) mehr zu beobachten sind.^[111] Um eine Variation der elektronischen Effekte am Phosphan zu erreichen, wurden sowohl Monoalkyldiarylphosphane als auch Triarylphosphanderivate hergestellt.

Obwohl alle ausgewählten Guanidinverbindungen von Triphenylphosphan ausgehend synthetisiert werden können, so muss – bedingt durch verschiedene Substitutionsmuster und Löslichkeiten der beteiligten Zwischenstufen – auf differenzierte Strategien zur Darstellung zurückgegriffen werden. Im Folgenden wird zuerst auf die Monoalkyldiarylphosphane eingegangen, da sie ohne Ausnahme über dieselbe Syntheseroute zugänglich sind.^[37,161] Abbildung 2.21 zeigt schematisch die Teilschritte der angewandten Sequenz.

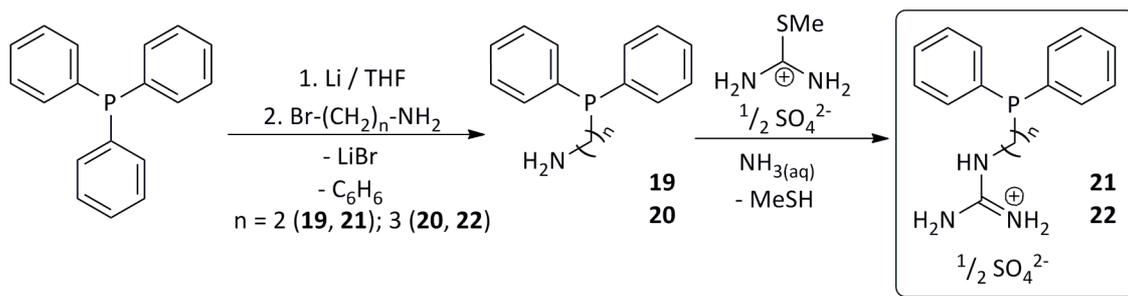


Abb. 2.21 – Syntheseroute zur Herstellung von Monoalkyldiarylphosphino-guanidiniumsalzen.

Im ersten Schritt der Synthese werden Lithium und Triphenylphosphan in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Es entstehen Phenyllithium und Lithiumdiphenylphosphid, zwei sehr starke Basen.^[35] Letztere ist intensiv rot gefärbt und äußerst empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser. Es genügen bereits wenige Sekunden ohne Schutzgas, um einen signifikanten Teil der Base zu deaktivieren. Dies ist daran zu erkennen, dass die Reaktionslösung ihre intensive rote Farbe verliert. Zur hergestellten Phosphidlösung wird ein passendes Bromalkylamin gegeben. In einer nucleophilen Substitution entstehen das Phosphinoalkylamin und Lithiumbromid.^[37] Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Phosphinoalkylamine **19** (für n = 2) und **20** (für n = 3) sind hochviskose Öle, die am besten nach Ausfrieren in flüssigem Stickstoff umgefüllt und abgewogen werden können. Anschließend wird das hergestellte Phosphinoalkylamin in einer ammoniakalischen Lösung suspendiert und nach Zugabe von *S*-Methylisoharnstoffhemisulfat unter milden Bedingungen erhitzt.^[161] Dabei wird das Harnstoffsalz deprotoniert. Die weiteren Schritte dieser Reaktionssequenz sind in Abbildung 2.22 dargestellt.

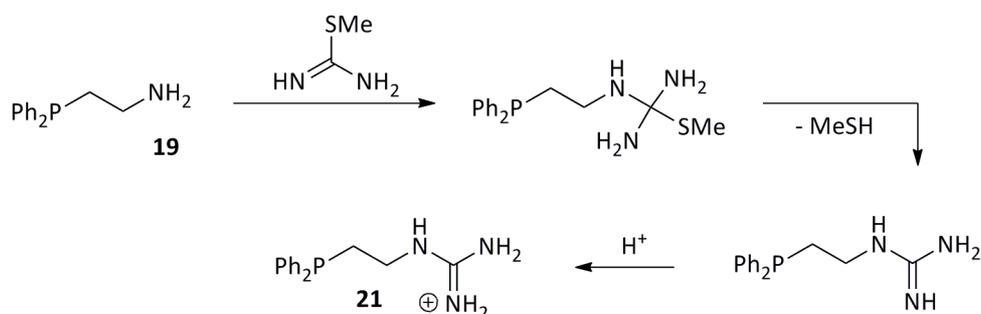


Abb. 2.22 – Reaktion des Thioharnstoffderivates mit dem Phosphinoalkylamin.

Durch drei elektronenziehende Gruppen (zwei Amino- und eine Thiomethylgruppe) ist das zentrale Kohlenstoffatom des Thioharnstoffes stark elektrophil^[122] und kann von der Aminogruppe des intermediär gebildeten Phosphinoalkylamins **19** angegriffen werden. Die entstehende Verbindung ist instabil und bildet unter Eliminierung von Thiomethanol ein Guanidin. Da Guanidine starke Basen sind,^[128] kann trotz der ammoniakalischen Bedingungen ein Proton aus der wässrigen Lösung abstrahiert werden, um die gewünschten Guanidiniumsalze **21** (für $n = 2$) und **22** (für $n = 3$) zu bilden. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der Bildung des Thiomethanol, welches mit einem Siedepunkt von 6 °C als Gas aus der Apparatur entweicht.^[162] Um eine zu hohe Geruchsbelästigung zu vermeiden, empfiehlt sich die Verwendung einer mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllten Gaswaschflasche, in welcher der entstehende Thioalkohol durch Reaktion zu einem Disulfid desaktiviert wird.^[163]

Die beiden auf diese Art erhaltenen Reaktionsprodukte 2-Diphenylphosphinoethylguanidiniumsulfat (**21**) und 3-Diphenylphosphinopropylguanidiniumsulfat (**22**) sind im Gegensatz zu den vorher synthetisierten Aminen farblose Feststoffe, die sich ohne Probleme umfüllen und einwiegen lassen. Ausgehend von Triphenylphosphan lassen sich beide Guanidiniumsalze in Ausbeuten von ca. 50 % herstellen. Der Erfolg der Reaktion lässt sich an den ¹H-NMR- sowie ³¹P-NMR-Spektren ablesen. Im Vergleich zum Startmaterial Triphenylphosphan – das eine chemische Verschiebung von -5 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum aufweist – sind die Signale der synthetisierten Amine bei deutlich höherem Feld zu sehen; die chemische Verschiebung ändert sich um über 10 ppm. Die Reaktion vom Amin zum Guanidiniumsalz resultiert in einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Methyleneinheiten durch den erhöhten Elektronenzug der Guanidineinheit. Speziell die Methyleneinheit in Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Amins verschiebt sich mit einer Differenz von über 0.3 ppm deutlich. Die analoge Beobachtung wird auch für die Kohlenstoffatome der Methyleneinheiten in den ¹³C-NMR-Spektren getroffen. Dieses Verhalten ist exemplarisch für die Reaktion von **19** zu **21** anhand der folgenden Abbildung gezeigt. Die Verunreinigungen im Spektrum von **19** sind für die Folgereaktionen nicht störend und werden daher in Kauf genommen.

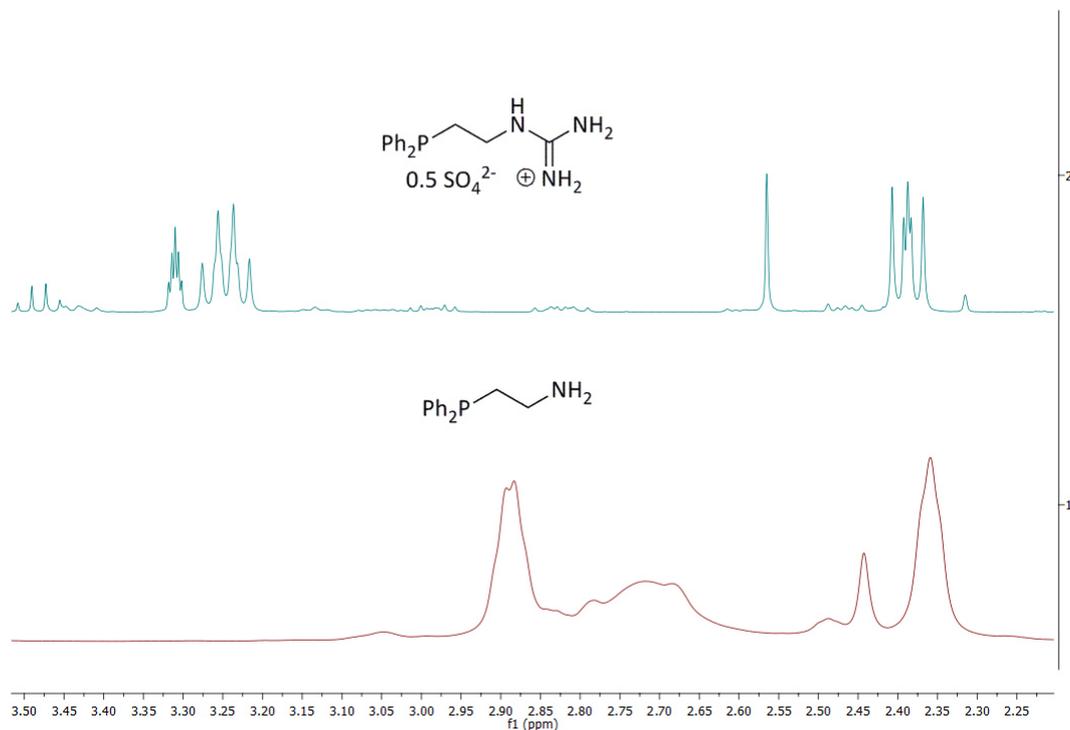


Abb. 2.23 – Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **19** und **21**
(aliphatischer Bereich).

Die Synthese der Guanidiniumsalze mit Triarylphosphanrückgrat können nicht über diese Route hergestellt werden, da die hierfür benötigten Amine eine zu geringe Löslichkeit in wässrigen Medien aufweisen. Die Synthesen der Amine weichen aber auch aufgrund der Differenzen in den elektronischen Effekten (aliphatisch versus aromatisch) voneinander ab. Als erste Zielverbindung wurde in einer vierstufigen Synthese 2-Diphenylphosphinobenzylguanidiniumsulfat (**26**) hergestellt.^[38,39,158] Die hierbei angewandte Strategie ist in Abbildung 2.24 schematisch dargestellt.

Der erste Schritt dieser Sequenz verläuft analog zur Synthese der bereits besprochenen Guanidiniumsalze. Der Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsspaltung erfolgt eine Reaktion mit Trimethylchlorsilan als Abfangreagenz zur Erzeugung von Trimethylsilyldiphenylphosphan (**23**).^[38] Das Zwischenprodukt **23** ist dabei sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich, kann aber destillativ sehr gut gereinigt werden.

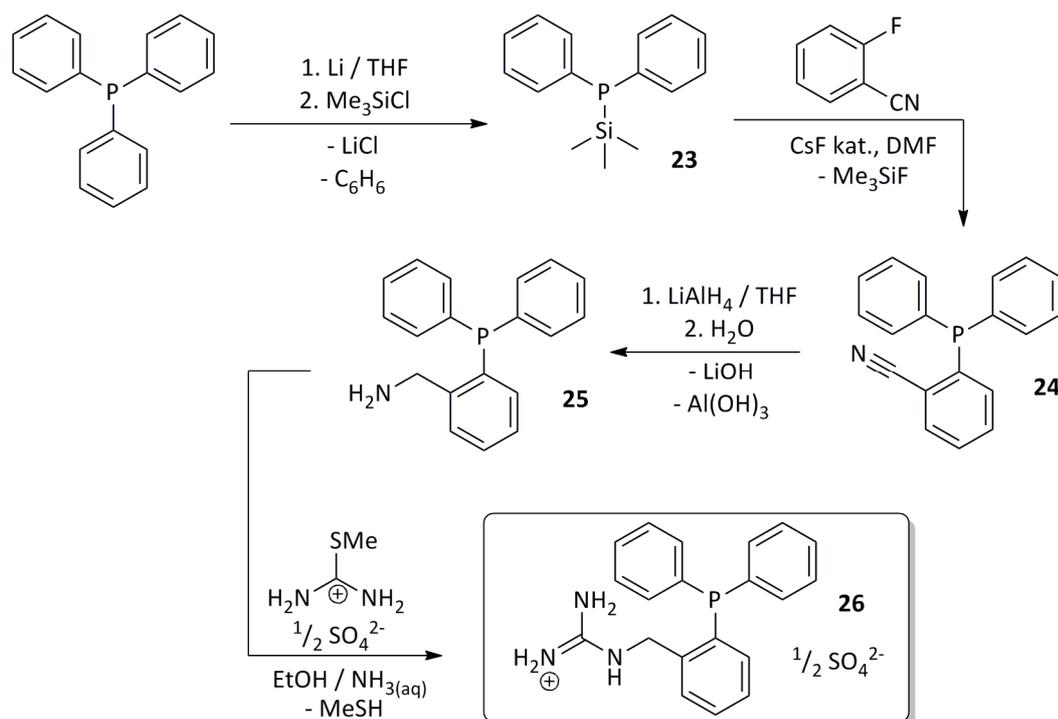


Abb. 2.24 – Syntheseroute zur Darstellung von **26**.

Im Folgeschritt wird das silylierte Phosphan mit einem Fluoraryl (in diesem Fall mit 2-Fluorbenzonitril) mithilfe von Caesiumfluorid als Katalysator gekuppelt. Dieser Katalysezyklus ist in der folgenden Abbildung dargestellt.^[39]

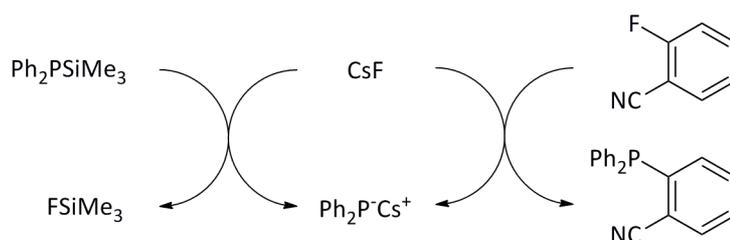


Abb. 2.25 – Caesiumfluorid vermittelte Kupplung von 2-Fluorbenzonitril mit Trimethylsilyldiphenylphosphan.

Diese Methode wurde im Arbeitskreis Thiel bereits erfolgreich für viele Fluoraryle getestet. Voraussetzung für hohe Ausbeuten bei dieser Reaktion ist ein elektronenarmes, aromatisches System.^[39] Im Gegensatz zu Trimethylsilyldiphenylphosphan (**23**) ist 2-Diphenylphosphinobenzonitril (**24**) aufgrund des Triarylphosphanerüsts stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser.^[164]

Durch eine doppelte Reduktion des Nitriles zum Amin mittels Lithiumaluminiumhydrid entsteht der für die Synthese des Guanidiniumsalzes benötigte Vorläufer, das 2-Diphenylphosphinobenzylamin (**25**).^[158] Der Vergleich der IR-Spektren von **24** und **25** zeigt, dass die für Nitrile typische Bande bei 2248 cm^{-1} in **25** nicht mehr zu sehen ist. Im Gegenzug ist die durch Reduktion der Dreifachbindung entstandene Methyleninheit im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** bei einer chemischen Verschiebung von circa 4 ppm nachweisbar.

In einem ersten Anlauf wurde die analoge Reaktionsführung zur Darstellung der bereits besprochenen Guanidiniumsalze verwendet.^[161] Es wurde keine Reaktion beobachtet aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **25** in wässrigen Systemen. Tabelle 2.4 gibt Aufschluss über die erprobten Reaktionsführungen sowie -bedingungen.

Tab. 2.4 – Optimierung der Synthese von 2-Diphenylphosphinobenzylguanidiniumsulfat (**26**).

Ansatz	Vorgehensweise	Y / %
1	Suspendieren von 25 in wässrigem Ammoniak, Zugabe des Harnstoffsalzes, Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$	0
2	Suspendieren von 25 in wässrigem Ammoniak und Ethanol, Zugabe des Harnstoffsalzes, Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$	0
3	Lösen von 25 in Tetrahydrofuran, Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$, Zugabe des Harnstoffsalzes, gelöst in wässrigem Ammoniak	0
4	Lösen von 25 in Ethanol, Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$, Zugabe des Harnstoffsalzes, gelöst in wässrigem Ammoniak	45

Wie aus der Tabelle deutlich wird, ist diese Umsetzung nicht trivial. Trotz intensiver Bemühungen zur Optimierung der Reaktion lag die maximal erreichbare Ausbeute bei 45 %. Eine weitere Erhöhung der Ausbeute wäre erstrebenswert, da die ersten drei Schritte dieser Sequenz durchgängig ohne große Ausbeuteverluste auskommen. Die erfolgreiche Synthese von **26** kann in Analogie zu **21** und **22** anhand der Tieffeldverschiebung der Methylengruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen

werden. Dabei sind zwei Signale für die Methylengruppe – bei 4.6 sowie 4.3 ppm – zu sehen. Dies weist darauf hin, dass das Molekül in Lösung als Mischform aus Guanidin und Guanidiniumsalz vorliegt.

Zur Vervollständigung einer sinnvollen Serie an Guanidiniumsalzen wurde eine Synthesestrategie für 2-Diphenylphosphinophenylguanidiniumnitrat (**29**) ausgearbeitet. Die Anwesenheit von Nitrat als Gegenion beruht darauf, dass Guanidine mit Anilinderivaten als Grundbaustein durch das aromatische Rückgrat eine andere Reaktivität besitzen und daher die Synthese variiert werden muss.^[160] Der kritische Schritt dieser Synthese ist die Darstellung des benötigten Anilinderivates, in diesem Falle 2-Diphenylphosphinoanilin (**28**). In aktuelleren Protokollen^[165,166] wird dieser Baustein über eine kupfer- oder palladiumvermittelte Kupplung hergestellt. Allerdings ist die Reinheit des bei dieser Reaktion entstehenden Produktes nicht ausreichend, um die Synthese des Guanidiniumsalzes zu ermöglichen. Analog verhält es sich mit der umgekehrten Reaktionssequenz, bei der zuerst aus 2-Iodanilin das Guanidiniumsalz 2-Iodphenylguanidiniumnitrat (**30**) hergestellt wird, um dieses anschließend zu kuppeln. Abbildung 2.26 fasst diese Erkenntnisse kurz zusammen.

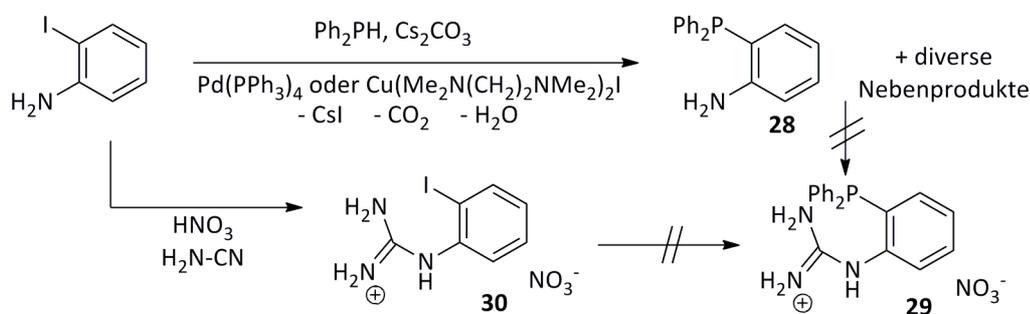


Abb. 2.26 – Erfolgreiche Versuche zur Darstellung von **29**.

Aufgrund dieser Problematik wurde ein anderer, bereits seit längerem bekannter Ansatz zur Synthese von 2-Diphenylphosphinoanilin (**28**) genutzt.^[159] Ein zusätzlicher Vorteil ist die Vermeidung der Synthese des Diphenylphosphan, welches sehr instabil gegenüber Sauerstoff ist. Die Teilschritte der Umsetzung sind in Abbildung 2.27 genauer ersichtlich.

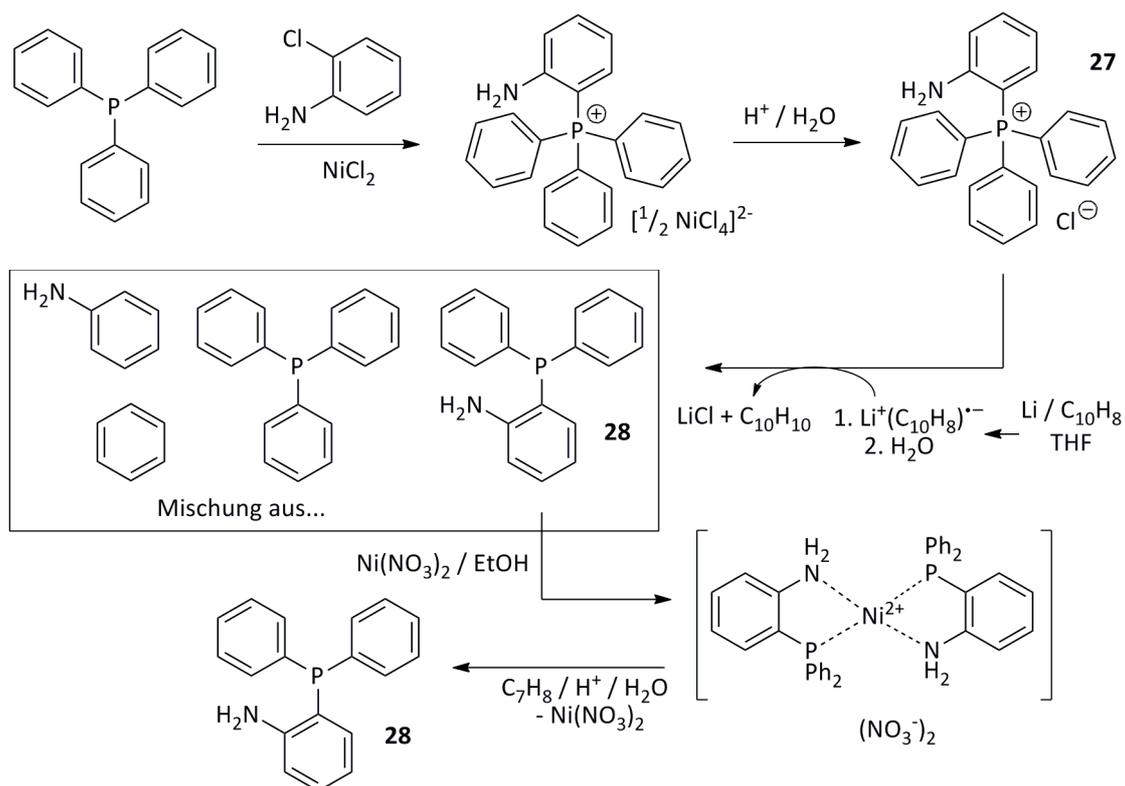


Abb. 2.27 – Syntheseroute zur Darstellung von **28**.

Die hier gezeigte Reaktionssequenz liefert 2-Diphenylphosphinoanilin (**28**) in exzellenten Reinheiten. Im Gegenzug ist die Syntheseroute speziell bei den Aufreinigungsschritten etwas zeitintensiver.

Als Startmaterial dient erneut Triphenylphosphan, welches mit 2-Chloranilin und wasserfreiem Nickel(II)-chlorid in die Schmelze gebracht wird. Das tiefblaue Tetrachloronickelat(II) des Phosphoniumsalzes wird mit Wasser versetzt, um als Zwischenprodukt 2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid (**27**) zu isolieren.^[159] In der Folgereaktion wird zunächst eine Lösung aus Naphthalin in Tetrahydrofuran mit Lithium versetzt, um eine intensiv grüne Lösung mit Radikalanionen, sogenannten Naphthaleniden, zu erhalten. Durch die Zugabe des Phosphoniumsalzes kommt es zu einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindungsspaltung, die zu einer Mischung aus Anilin, Benzol, Triphenylphosphan und 2-Diphenylphosphinoanilin (**28**) führt. Durch die Zugabe von Nickel(II)-nitrat fällt der quadratisch-planare Komplex $[\text{Ni}(\text{28})_2](\text{NO}_3)_2$ aus der Reaktionsmischung aus, wohingegen Benzol, Anilin und Triphenylphosphan in der Lösung verbleiben. Abschließende thermische Behandlung

mit einem Zweiphasengemisch aus Toluol und einer sauren wässrigen Lösung gibt das Produkt wieder als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 55 % - bezogen auf **27** - frei. In Abbildung 2.28 werden die jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektren von **28** aus den verschiedenen Syntheserouten verglichen.

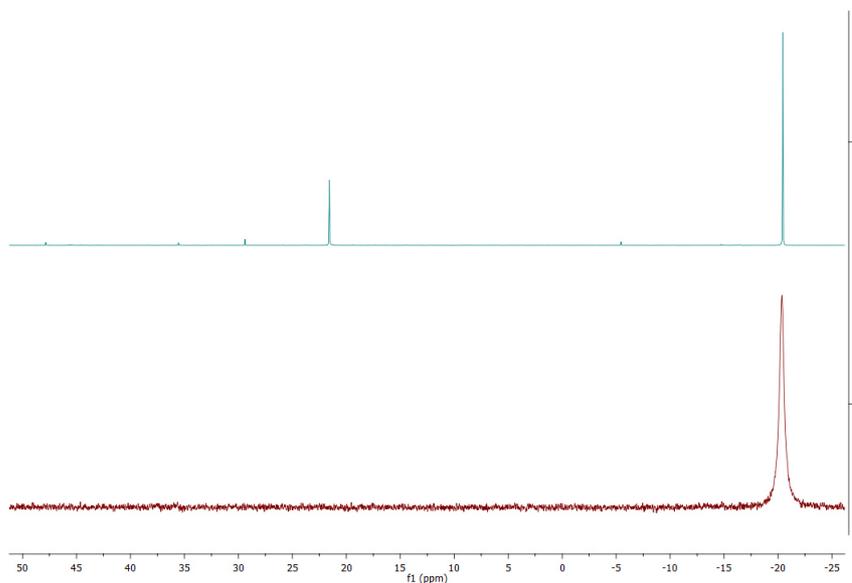


Abb. 2.28 – ^{31}P -NMR-Vergleich von **28** der Reaktionen via Diphenylphosphan (oben) und 2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid (unten).

Während die Syntheseroute über Diphenylphosphan trotz Umkristallisation aus wässrigem Ethanol einen braunen, harzartigen Feststoff lieferte, der neben dem Phosphanoxid auch weitere, kleine, nicht charakterisierbare Verunreinigungen im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte, verlief die Darstellung von **28** über das Phosphoniumsalz ausschließlich zum gewünschten Produkt. Nach Umkristallisation aus wässrigem Ethanol liegt **28** als farbloser Feststoff vor.

Die synthetisierten Triarylphosphanderivate mit Aminofunktionalitäten sind in geringem Maße lichtempfindlich, was durch eine sich bildende Gelbfärbung der Produkte im Zeitraum von Wochen nachweisen lässt. Mit dem Produkt aus der Reaktion über das Phosphoniumsalz ist die Überführung in das entsprechende Guanidiniumsalz möglich. Der Übersichtlichkeit halber wird die Reaktion in Abbildung 2.29 nochmals dargestellt.^[160]

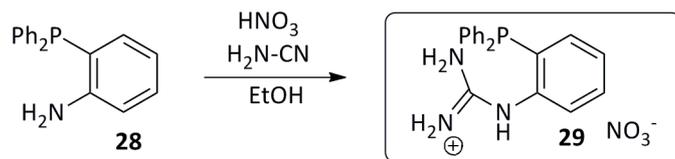


Abb. 2.29 – Synthese von **29**.

Die Reaktion verläuft sehr ähnlich zu der Reaktion der aliphatischen Amine mit dem Thioharnstoffsalz. Die Aminogruppe des Anilin-Grundgerüsts ist nucleophil genug, um am stark positivierten Kohlenstoffatom des Cyanamids angreifen zu können. Durch die Zugabe von Salpetersäure wird das entstehende Guanidin protoniert. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Guanidiniumsalzen tritt für den letzten Schritt der Reaktionssequenz erneut eine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum auf. In Tabelle 2.5 sind sämtliche gemessenen chemischen Verschiebungen auf der Syntheseroute von Triphenylphosphan zu **29** eingetragen.

Tab. 2.5 – Übersicht über die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren von **27** – **29**.

#	$\delta(^{31}\text{P}) / \text{ppm}$
PPh_3	-5.3
27	20.5
28	-20.4
29	-16.6

Es zeigt sich, dass durch schlüssige Syntheserouten eine Vielzahl an Guanidiniumsalzen mit Phosphanfunktionalisierung zugänglich ist. Die vier – als Beispiele in dieser Arbeit – synthetisierten *NCN*-Dinucleophile werden im folgenden Kapitel für die Cyclisierung zu den Zielstrukturen verwendet.

2.4 Die Cyclisierung zu Pyrimidinen – Synthese der Zielliganden

Um die Erfolgsaussichten für die Cyclisierung mit **3** zu testen,^[26] wurden die in Kapitel 2.3 synthetisierten Guanidiniumsalze eingesetzt, um die in Abbildung 2.30 gezeigten vier Zielliganden zu erhalten.

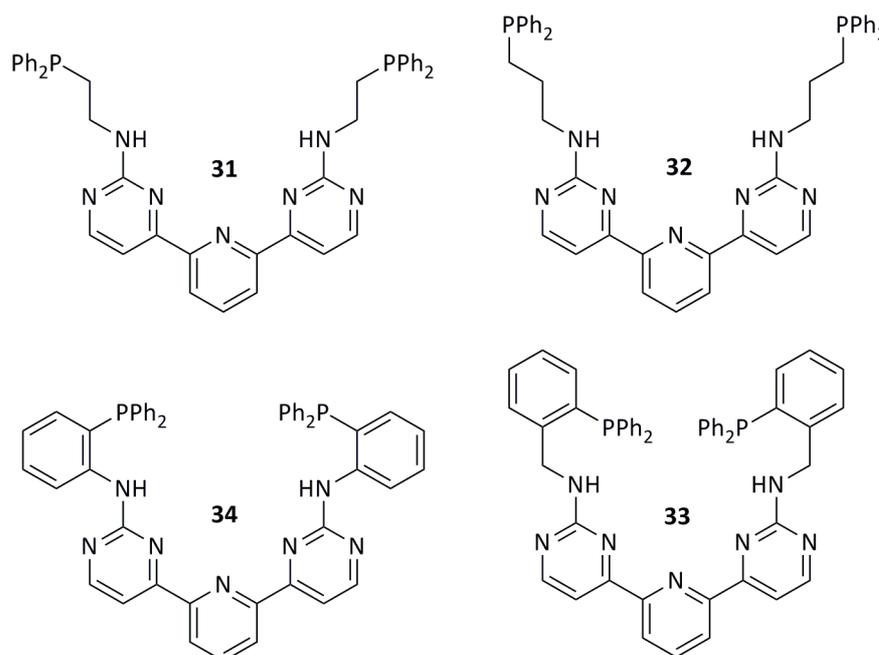


Abb. 2.30 – Strukturen der ersten Zielliganden (**31** – **34**).

Der Reaktionsmechanismus verläuft für alle Strukturen analog. Die einzelnen Schritte nach der Aktivierung des Guanidiniumsalzes durch die starke Base Natriummethanolat sind in Abbildung 2.31 genauer illustriert.^[26] Der Reaktionsmechanismus besteht im Gesamten aus zwei Additions-Eliminierungs-Mechanismen. Im ersten Teilschritt wird das Enaminon **3**, welches auch als vinyloges Carbonsäureamid aufgefasst werden kann, in den entsprechenden Enolether überführt. Anschließend kann das durch Base aktivierte Guanidin in einer 1,4-Addition an die α,β -ungesättigte Carbonylverbindung angreifen. Um den ersten Additions-Eliminierungs-Mechanismus abzuschließen, wird Ethanol aus der Verbindung eliminiert. Das entstehende Zwischenprodukt greift anschließend in einer 1,2-Addition direkt das Carbonylkohlenstoffatom an. Die abschließende Eliminierung von Wasser führt zum gewünschten Zielprodukt **31**, einem Pyrimidin.

Die Triebkraft der Reaktion liegt dabei in der Ausbildung des aromatischen Cyclus^[26] und in der Abspaltung kleiner, besonders stabiler Moleküle.

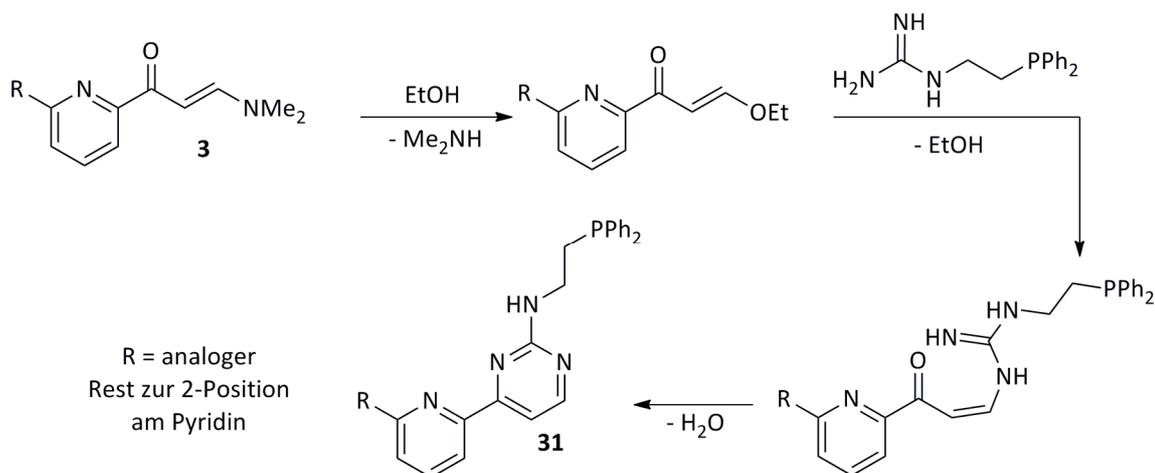


Abb. 2.31 – Teilschritte der Cyclisierungsreaktion.

Um die Namensgebung der Liganden zu vereinfachen, wird ein Akronym zur Benennung der Systeme verwendet. Das aromatische Grundgerüst, welches nach IUPAC als 2,6-Bis(4-pyrimidinyl)pyridin bezeichnet wird, erhält die Abkürzung „bpy“. Der Rest in den 2-Positionen der Pyrimidine wird als Superscript an die Abkürzung angehängt, sodass sich für die besprochenen Liganden die in Tabelle 2.6 angegebenen Kürzel ergeben.

Die Liganden **31** und **32** fallen während der Reaktion aus einer ethanolischen Lösung aus und können nach Abkühlen auf -35 °C abfiltriert und durch intensives Waschen mit Wasser von Natriumsulfat befreit werden. Die Phosphane mit triarylyischer Substitution fallen nicht komplett (**33**) oder gar nicht (**34**) aus der ethanolischen Lösung aus. So muss **34** extraktiv aufgereingt und abschließend aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert werden. Eine genauere Begründung dieses Sachverhaltes sowie der verhältnismäßig geringen Ausbeute in der Synthese von **34** wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch erbracht.

Tab. 2.6 – Benennung der Zielliganden mit Akronymen und Ausbeuten.

#	Name nach IUPAC	Akronym	Y / %
31	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-pyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	72
32	2,6-Bis(2-(3-diphenylphosphinopropylamino)-pyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$	67
33	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinobenzylamino)-pyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4))\text{PPh}_2}$	54
34	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinophenylamino)-pyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}^{2\text{-NH}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2}$	8

Betrachtet man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Liganden, so fällt auf, dass die Liganden im Vergleich zu den bisher gezeigten Strukturen einer gehinderten Rotation unterliegen. Dies liegt an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wie aus Abbildung 2.32 ersichtlich ist.

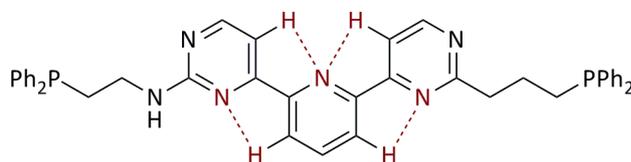


Abb. 2.32 – Ausblidung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (31).

Diese Erkenntnisse sind bereits aus der Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridin bekannt.^[167] Darin liegen die ungewöhnlichen Verschiebungen für die Protonen in der 3- sowie der 5-Position am Pyridin (~ 8.3 ppm) und den 5-Positionen der Pyrimidine (~ 7.8 ppm) begründet, da durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken eine Entschirmung resultiert. In den unsubstituierten Pyridinen respektive Pyrimidinen liegen die entsprechenden Verschiebungen bei höherem Feld.^[168]

In reiner Form liegen die Liganden als farblose bis blaugelbe Feststoffe vor. Da eine auftretende Kontamination durch Eisen aus diversen Edukten und durch die Verwendung von Spateln nicht ganz ausgeschlossen werden kann, kann durch die Grundstruktur des Terpyridins ein Eisenkomplex entstehen und bereits in geringen Konzentrationen eine leichte Rotfärbung des Produktes bewirken.^[169] Dies ist auch durch eine leichte paramagnetische Verbreiterung in den NMR-Spektren zu belegen. Zur Entfernung des Eisens kann der jeweilige Ligand mit einem zweiphasigen Gemisch aus Dichlormethan und verdünnter Salzsäure behandelt werden.

Durch die mögliche Rotation in Lösung um die Bindungen zwischen den *N*-heterocyclischen Aromaten sowie der *C,N*-Bindung zur Aminogruppe ist die Kristallisation stark erschwert, weshalb zu den Zielstrukturen keine Kristallstrukturen vorliegen.

Es zeigt sich, dass die Substitution der Seitenkette einen starken Effekt auf die Verschiebungen der Aminoprotonen hat. In Tabelle 2.7 sind diese Befunde zusammengefasst.

Tab. 2.7 – Lage der Aminoprotonen in den ¹H-NMR-Spektren von **31** – **34**.

#	$\delta_{NH}(^1H)$ / ppm	Signal	$^3J_{HH}$ / Hz
31	5.47	t	5.9
32	5.26	t	5.8
33	5.58	s	--
34	7.47	m	--
	10.70	s	--

Die Zusammenfassung der Daten aus den ¹H-NMR-Spektren zeigt eine große Diskrepanz bezüglich der Aminoprotonen in Verbindung **34**. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit liegt die Zielstruktur nicht komplett als Pyrimidin, sondern – durch Tautomerie^[140] – zu einem gewissen Anteil als Dihydropyrimidin vor. Die zugrunde liegende Tautomerie zeigt Abbildung 2.33.

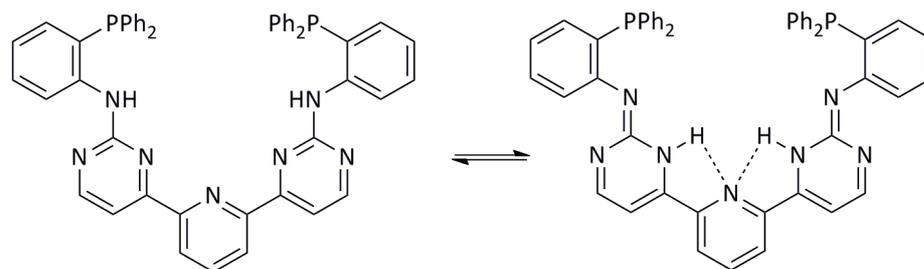


Abb. 2.33 – Ausbildung von Tautomeren in **34**.

Die Synthese der ersten Zielliganden läuft erfolgreich und zeigt das große Potenzial zur Variation in den 2-Positionen am Pyrimidin. Auf weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Liganden wird im Folgenden genauer eingegangen.

Mit den erfolgreichen Ergebnissen zur Cyclisierung mit Enaminon **3** wurde die zugrunde gelegte Strategie auf das Paracyclophan **18** erweitert. Die Syntheseroute zum gewünschten Zielliganden **35** ausgehend von 4,12-Diacetylparacyclophan ist in Abbildung 2.34 verdeutlicht. Aus Analogiegründen^[26] zu bereits besprochenen Strategien wird hierbei auf die Angabe der Reagenzien verzichtet.

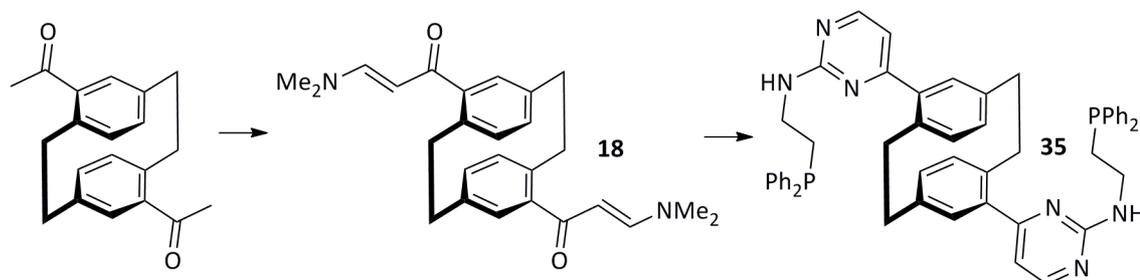


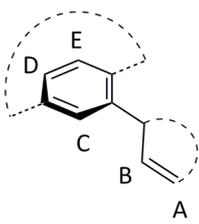
Abb. 2.34 – Synthese des Liganden **35** via Enaminon **18**.

Auch für diese Struktur ist eine Findung eines Akronyms hilfreich. So wird der IUPAC-Name 4,12-Bis(2-(2-diphenylphosphino-ethylamino)-pyrimidin-4-yl)paracyclophan (**35**) zu $^{4,12}\text{bppcp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$.

Mit der Cyclisierung von **18** zu Ligand **35** wurde ein neues Paracyclophan synthetisiert. Die erfolgreiche Synthese kann anhand vieler Änderungen von

chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum interpretiert werden. Eine Übersicht über diese Änderungen gibt Tabelle 2.8.

Tab. 2.8 – Vergleich der Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **18** und **35**.

Proton	$\delta(^1\text{H}; \mathbf{18}) / \text{ppm}$	$\delta(^1\text{H}; \mathbf{35}) / \text{ppm}$
		
A	7.49	8.33
B	5.29	6.72
C	6.78	6.89
D	6.84	6.62
E	6.37	6.55

In Analogie zu im Arbeitskreis Bräse synthetisierten Systemen wurde die Reaktionszeit auf vier Tage verlängert,^[156] um eine ausreichend hohe Ausbeute von 51 % zu garantieren. Kürzere Reaktionszeiten ergeben geringere Ausbeuten, woraus zu schließen ist, dass das Paracyclophangerüst gegenüber Cyclisierungen deutlich unreaktiver ist als das entsprechende Pyridin.

Mit der erfolgreichen Synthese von **35** ist der Anfang zur Darstellung weiterer gekoppelter Ligandsysteme gemacht. In Zukunft können diese Strukturen als Ausgangsverbindungen für – zu Phenylpyrimidinen analogen – *ortho*-Palladierungen dienen^[170] und in letzter Konsequenz auch Liganden zur Synthese multimetallischer Komplexe darstellen.

Wie bereits in den vorigen Kapiteln erwähnt, sind β -Diketone für die Cyclisierung zu Pyrimidinen nur bedingt geeignet. Zum erwünschten Ringschluss kommt die unerwünschte Säure-Base-Reaktion als Konkurrenz dazu.^[171] Die Evaluierung dieser Reaktion mit **6** als C_3 -Dielektrophil und **21** als *NCN*-Dinucleophil führte nach

mehreren ergebnislosen Versuchen schlussendlich zum gewünschten Produkt. In einem ersten Ansatz wurde das Protokoll analog zur Synthese von $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**31**) verwendet. Mit dieser Reaktionsführung war kein Umsatz zu beobachten. Durch die direkte Zugabe des Guanidiniumsalzes **21** in die Reaktion ohne den Zusatz einer Base entstanden diverse Phosphanoxide in der Reaktionsmischung, da die bei der Synthese entstehende Schwefelsäure ein zu starkes Oxidationsmittel ist. Lässt man zunächst das Guanidiniumsalz **21** in siedendem Ethanol deprotonieren und gibt anschließend das β -Diketon hinzu, ist nach langen Reaktionszeiten von 45 Stunden unter Rückfluss die Produktbildung mit einer Ausbeute von 18 % nachweisbar. Dieser Sachverhalt zeigt, dass die Umsetzung sehr ineffizient funktioniert. Die Befunde werden in Abbildung 2.35 veranschaulicht.

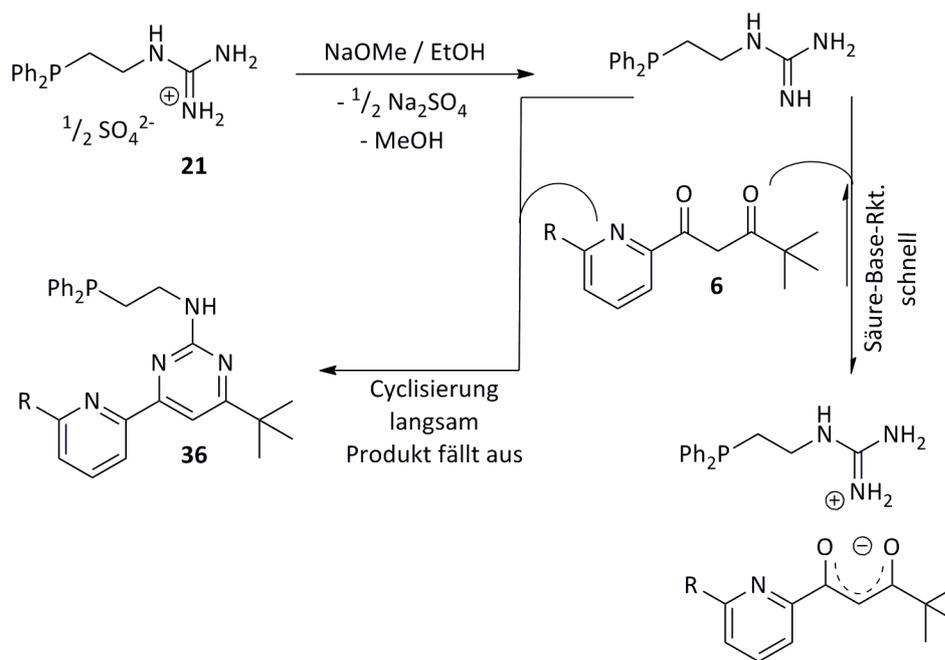


Abb. 2.35 – Problematik der Synthese von **36** und erfolgreiche Reaktionsführung.

Die analoge Reaktion wurde auch mit den übrigen Tetraketonen durchgeführt. Auch hierbei zeigen sich geringe Ausbeuten oder kein gewünschtes Produkt. In Anlehnung an die bereits definierten Akronyme wird für die neuen Liganden der zweite Substituent als Subscript in die entsprechende Abkürzung eingeführt. Zur besseren Illustration sind die besagten Akronyme in Tabelle 2.9 aufgeführt. Die in der Tabelle gezeigten Ausbeuten zeigen, dass für einen Teil der Reaktionen

Optimierungen von Nöten sind, wohingegen für den anderen Teil gänzlich andere Synthesestrategien ausgearbeitet werden müssen. Abbildung 2.36 zeigt die Strukturen der Liganden **36**, **38** und **40**, die erfolgreich über die Cyclisierung der β -Diketone zugänglich sind.

Tab. 2.9 – Benennung der neuen Zielliganden mit Akronymen und Ausbeuten.

#	Name nach IUPAC	Akronym	Y / %
36	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-6-(1,1-dimethyl)ethylpyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}_{6-t\text{Bu}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	18
37	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-6-phenylpyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}_{6\text{-Ph}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	0
38	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-6-(1,1,1-trifluormethyl)pyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}_{6\text{-CF}_3}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	11
39	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-6-ferrocenylpyrimidin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}_{6\text{-Fc}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	0
40	2,6-Bis(2-(2-diphenylphosphinoethylamino)-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin-4-yl)pyridin	$\text{bpp}_{5,6\text{-(CH}_2)_4}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$	16

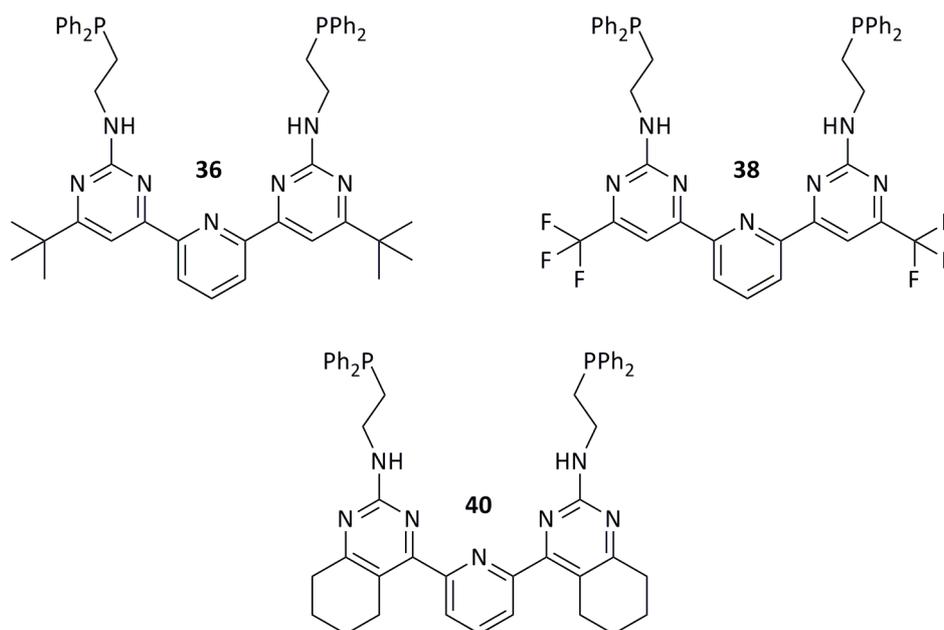


Abb. 2.36 – Strukturen von **36**, **38** und **40**.

Die Substitution in der 6-Position des Pyrimidins hat auch hier einen starken Einfluss auf die Aminprotonen in der 2-Position am Pyrimidin. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Verschiebungen mit den korrespondierenden Kopplungskonstanten angegeben.

Tab. 2.10 – Lage der Aminprotonen in den ^1H -NMR-Spektren von **36**, **38** und **40**.

#	$\delta_{\text{NH}}(^1\text{H}) / \text{ppm}$	Signal	$^3J_{\text{HH}} / \text{Hz}$
36	5.43	t	5.5
38	5.69	t	6.0
40	5.16	t	5.9

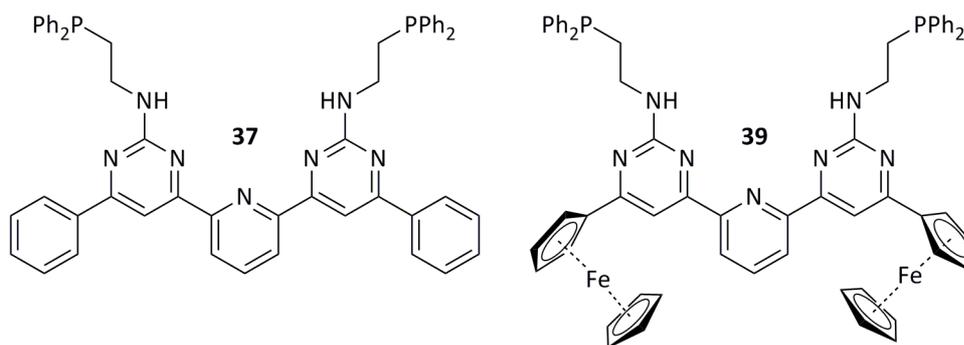
Vergleicht man die Spektren der in 2-Position identisch substituierten Liganden **31**, **36**, **38** und **40**, so liegt die chemische Verschiebung der Protonen in den jeweiligen 3-Positionen am Pyridin im Liganden **40** bei 7.8 ppm. Dies ist verglichen mit **31**, **36** und **38** (~ 8.4 ppm) eine deutliche Hochfeldverschiebung und lässt darauf schließen, dass im Liganden **40** durch den sterischen Anspruch des anellierten Systems keine Wasserstoffbrücken auftreten, die die betreffenden Protonen entschirmen könnten.

Im vorigen Unterkapitel wurde die erfolgreiche Umsetzung von β -Diketonen zu alternativen C_3 -Dielektrophilen beschrieben. Bei der Umsetzung von **14** mit dem Guanidiniumsalz **21** ließ sich mit Protokollen analog zur Synthese von **31** kein Umsatz feststellen. Höchstwahrscheinlich erfährt das Enaminon **14** durch die nicht vorhandene Substitution am Stickstoff im Basischen dieselbe Desaktivierung wie das β -Diketon **6**.^[171] Trotz vielversprechender Ergebnisse aus Arbeiten vergangener Jahre^[76] konnte auch für die Cyclisierung zwischen dem Enaminon **16** und dem Guanidiniumsalz **21** kein Umsatz beobachtet werden. Auf die Verwendung des Silylenolethers **17** wurde aus bereits genannten Gründen verzichtet.

Aus Zeitgründen wurden die Ausbeuten für die Liganden mit ausschließlich aliphatischer Substitution ($\text{bpp}_{6-t\text{Bu}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**36**), $\text{bpp}_{6\text{-CF}_3}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**38**) und $\text{bpp}_{5,6\text{-(CH}_2)_4}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**40**)) nicht weiter optimiert.

Die abschließende Cyclisierung der Enone **12** und **13** zu den Zielliganden $\text{bpp}_{6\text{-Ph}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**37**) und $\text{bpp}_{6\text{-Fc}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**39**) stellte sich ebenfalls als schwierig; zwei mögliche Probleme erschweren diesen Reaktionsschritt: Zum einen entsteht bei der Cyclisierung im ersten Schritt ein Dihydropyrimidin, welches abschließend formal molekularen Wasserstoff eliminieren muss, um das gewünschte Zielprodukt zu erzeugen, zum anderen liegt möglicherweise ein Trennproblem vor, wenn nur ein Ringschluss – anstatt der erwünschten zwei Cyclisierungen – eintritt. Durch intensives Waschen mit Methanol kann **37** als einzige phosphorhaltige Spezies erhalten werden. Die Daten aus den NMR-Spektren weisen klar darauf hin, dass das vorliegende Hauptprodukt der gewünschten Zielstruktur entspricht; die Ausbeute ist mit 15 % jedoch optimierungsbedürftig. In Analogie zu den bisher diskutierten Ligandensystemen kann bei **37** den Aminoprotonen in der Seitenkette eine Verschiebung von 5.54 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Im Falle von **39** kann über die Messung zweidimensionaler NMR-Spektren ebenfalls das gewünschte Zielmolekül bestätigt werden. Allerdings liegen hier im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale vor. Ob dieser Sachverhalt durch eine Rotationshinderung – bedingt durch den sperrigen Ferrocenylrest – zu begründen ist, konnte abschließend nicht geklärt werden. Des Weiteren stellt eine paramagnetische Verbreiterung der Signale ein Problem bei der Auswertung der Spektren dar. Die Abtrennung der paramagnetischen Spuren im Produktgemisch konnte weder durch intensives Waschen mit polaren Lösungsmitteln noch durch Filtration einer Suspension in Dichlormethan über eine kurze Kieselgelsäule realisiert werden. Daher wird für **39** im Folgenden keine Ausbeute angegeben. Da die beiden Zielliganden **37** und **39** jedoch erwiesenermaßen synthetisiert wurden, sind in Abbildung 2.37 ihre Strukturen der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Abb. 2.37 – Strukturen von **37** und **39**.

Mit der Vielzahl an synthetisierten Liganden und den klaren Korrelationen bezüglich signifikanter chemischer Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist es möglich, für die Verbindungsklasse der Strukturen auf bpp-Basis ein Inkrementensystem zu formulieren.^[172] Hierbei soll vor allem auf die Protonen Rücksicht genommen werden, die sich in den 5-Positionen der Pyrimidine sowie direkt an den Aminogruppen befinden. Die experimentellen Daten aus den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fasst Tabelle 2.11 zusammen.

Tab. 2.11 – Auflistung der für das Inkrementensystem zugrunde liegenden chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Eintrag	R ¹	R ²	$\delta(^1\text{H}; \text{H}_{\text{Ar}})$ / ppm	$\delta(^1\text{H}; \text{H}_{\text{Am}})$ / ppm
1	H	H	7.63	6.45
2	C ₂ H ₄ PPh ₂	H	7.74	5.47
3	C ₃ H ₆ PPh ₂	H	7.74	5.26
4	CH ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄)PPh ₂	H	7.72	5.58
5	(<i>o</i> -C ₆ H ₄)PPh ₂	H	7.90	1)

6	C ₂ H ₄ PPh ₂	^t Bu	7.86	5.30
7	C ₂ H ₄ PPh ₂	CF ₃	8.00	5.69
8	C ₂ H ₄ PPh ₂	Ph	8.15	5.54
9	C ₂ H ₄ PPh ₂	-(CH ₂) ₄ -	2)	5.16

¹⁾ durch Tautomerien nicht identifizierbar

²⁾ kein Proton bei diesem Substitutionsmuster vorhanden

Zur einfacheren Darstellung der Korrelationen werden lediglich zweizählige Liganden angenommen. Etwaige Differenzen bezüglich der chemischen Verschiebungen sind in bekannten Systemen derart marginal, dass sie als vernachlässigbar angesehen werden können.^[28] Analog zu Systemen mit Benzol als Grundstruktur^[172] werden folgende Formeln zur Berechnung der chemischen Verschiebungen aufgestellt:

$$\delta(\text{H}_{\text{Ar}}) = 7.63 \text{ ppm} + \Delta\delta(\text{R}^1) + \Delta\delta(\text{R}^2) \quad (2.01)$$

$$\delta(\text{H}_{\text{Am}}) = 6.45 \text{ ppm} + \Delta\delta(\text{R}^1) + \Delta\delta(\text{R}^2) \quad (2.02)$$

Die Betrachtung der Reste R¹ der Einträge 2 bis 5 ergibt im Vergleich zu Eintrag 1 die in Tabelle 2.12 aufgeführten $\Delta\delta$ -Werte.

Tab. 2.12 – Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für Reste R¹.

Eintrag	R ¹	R ²	$\Delta\delta(\text{R}^1; \text{H}_{\text{Ar}}) /$ ppm	$\Delta\delta(\text{R}^1; \text{H}_{\text{Am}}) /$ ppm
1	H	H	0.00	0.00
2	C ₂ H ₄ PPh ₂	H	0.11	-0.98
3	C ₃ H ₆ PPh ₂	H	0.11	-1.19
4	CH ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄)PPh ₂	H	0.09	-0.87
5	(<i>o</i> -C ₆ H ₄)PPh ₂	H	0.27	--

Die Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für die Reste R¹ zeigt ausnahmslos eine geringe Tieffeldverschiebung für die Protonen in den 5-Positionen der Pyrimidine sowie eine

signifikante Hochfeldverschiebung für die Aminoprotonen. Dieser Effekt ist durch einen starken +I-Effekt der Alkyldiarylphosphaneinheit zu begründen.^[173] Der verhältnismäßig hohe $\Delta\delta$ -Wert für das arylische Proton in Eintrag 5 kann durch einen mesomeren Effekt begründet werden. Durch die Ausbildung tautomerer Strukturen – wie in Abbildung 2.33 gezeigt – ist es dem System möglich, die Konjugation durch das komplette Molekül zu verlagern.^[140]

Zur Einbringung der $\Delta\delta$ -Werte für die Reste R² muss das bereits „normierte“ System aus Eintrag 2 als Referenz herangezogen werden. Die hierbei ermittelten Werte sind interessant, weil sie möglicherweise qualitativ mit den Inkrementen für Benzole vergleichbar sein könnten und somit eine effektive Vorhersage von chemischen Verschiebungen in zukünftig synthetisierten Strukturen erleichtern würden. Die Zusammenfassung der über diese Reste ermittelten $\Delta\delta$ -Werte ist in Tabelle 2.13 herausgearbeitet. Hierbei ist zu beachten, dass die Werte in den letzten beiden Spalten bereits die für die Gleichungen (2.01) und (2.02) zu verwendenden Werte darstellen.

Tab. 2.13 – Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte für Reste R².

Eintrag	R ¹	R ²	$\Delta\delta(\text{R}^2; \text{H}_{\text{Ar}}) /$ ppm	$\Delta\delta(\text{R}^2; \text{H}_{\text{Am}}) /$ ppm
2	C ₂ H ₄ PPh ₂	H	0.00	0.00
6	C ₂ H ₄ PPh ₂	^t Bu	0.12	-0.17
7	C ₂ H ₄ PPh ₂	CF ₃	0.26	0.22
8	C ₂ H ₄ PPh ₂	Ph	0.41	0.07
9	C ₂ H ₄ PPh ₂	-(CH ₂) ₄ -	--	-0.31

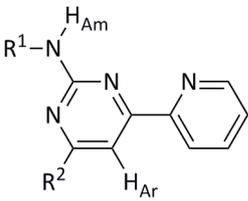
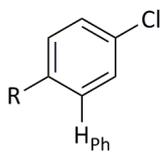
Analog zu den in Tabelle 2.12 bestimmten Werten für die Reste R¹ erfahren die Protonen in den 5-Positionen am aromatischen Grundgerüst bezüglich des Referenzsystems stets eine leichte bis mäßige Tieffeldverschiebung. Die chemischen Verschiebungen der Aminoprotonen sind für elektronenschiebende Alkylgruppen hochfeldverschoben, für die elektronenziehende Trifluormethylgruppe sowie die

arylsche Funktionalisierung hingegen tieffeldverschoben. Speziell der Elektronenzug der fluorierten Gruppe ist signifikant.

Aromatische Amine werden in der Regel bei chemischen Verschiebungen zwischen 2.9 und 4.8 ppm beobachtet, weshalb auf den ersten Blick die chemischen Verschiebungen der Aminoprotonen untypisch erscheinen.^[174] Da die Aminopyrimidine eine Amidstruktur besitzen, sind diese Werte nicht anwendbar. Eine Betrachtung der typischen chemischen Verschiebungen für Carbonsäureamide – zwischen 5.0 und 6.5 ppm – bestätigt diese Erkenntnisse.^[174]

Pyridine und Benzole werden bezüglich ihrer π -Systeme als ähnlich angesehen.^[175] Vor 50 Jahren wurde eine Korrelation für Chlorbenzole und Pyridine beobachtet, die in ihren 4-Positionen eine Reihe verschiedener Substituenten tragen.^[175] Diese Korrelation wurde auf ihre Praktikabilität für die Liganden **36**, **37** und **38** hin überprüft. Die experimentellen Daten aus den Liganden und ihrer literaturanalogen Chlorbenzole sind in Tabelle 2.14 aufgeführt. Für die Chlorbenzole sind dabei sowohl die originalen Werte als auch die direkte Umrechnung in die $\Delta\delta$ -Werte angegeben.

Tab. 2.14 – Gegenüberstellung der $\Delta\delta$ -Werte in den Zielliganden und Chlorbenzolen.

R ² oder R	$\Delta\delta(\text{H}_{\text{Ar}})$ / ppm	$\delta(\text{H}_{\text{Ph}})$ / ppm	$\Delta\delta(\text{H}_{\text{Ph}})$ / ppm
			
H	0.00	7.23	0.00
^t Bu	0.12	7.31	0.08
CF ₃	0.26	7.54	0.31
Ph	0.41	7.57	0.34

Die Korrelation der zugehörigen $\Delta\delta$ -Werte ist im Diagramm in Abbildung 2.38 genauer illustriert.

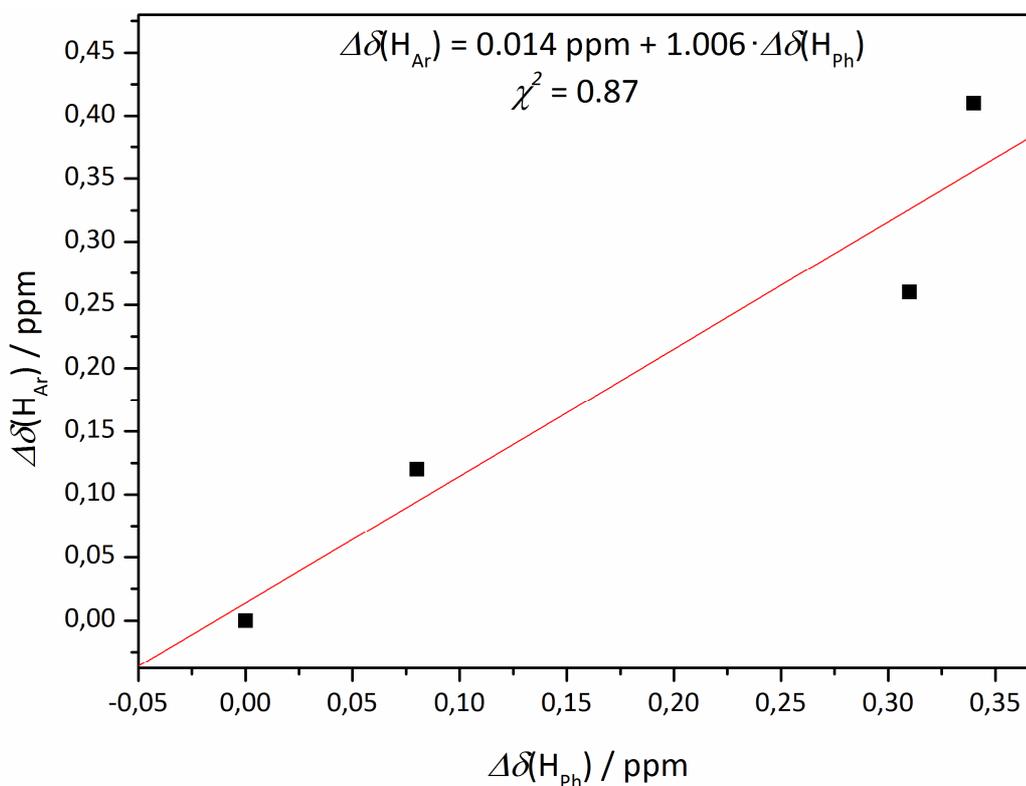


Abb. 2.38 – Abhängigkeit der $\Delta\delta$ -Werte in den Zielliganden und Chlorbenzolen.

Aus der Grafik wird ersichtlich, dass in guter Näherung die Änderung der chemischen Verschiebung in den Zielliganden proportional zu denen in den als Referenzsysteme herangezogenen Chlorbenzolen verläuft. Somit ist über die chemische Verschiebung von H_{Ph} eines beliebigen, in 4-Position substituierten, Chlorbenzols die zugehörige, zu erwartende chemische Verschiebung im Zielliganden in guter Näherung berechenbar. Das Ligandensystem auf bpp-Basis eignet sich somit gut zum Vergleich mit analogen Chlorbenzolen und zur Aufstellung eines eigenen Inkrementsystems.

Um Probleme bei der Komplexierung bezüglich der Konkurrenz um die Donorzentren nach HSAB zu vermeiden,^[2] wurde ein Konzept zur Veränderung der Härte am Phosphandonor getestet. Als Methode der Wahl wurde die Sulfidierung der Phosphane in **31** getestet, da sie den Liganden sowohl unempfindlicher gegen

Oxidationen macht, als auch die Härte des Donorzentrums verändert.^[176] Die Reaktionsführung bietet weitere Vorteile: Der Ligand **31** ist im Gegensatz zum Sulfidierungsreagenz Schwefel nur schlecht in Toluol löslich, genau wie das Reaktionsprodukt $\text{bpp}^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**41**). Somit kann der farblose Feststoff nach Abkühlen auf 0 °C abfiltriert und mit gekühltem Toluol gewaschen werden. In Abbildung 2.39 ist der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **31** und dem sulfidierten Liganden **41** gezeigt.

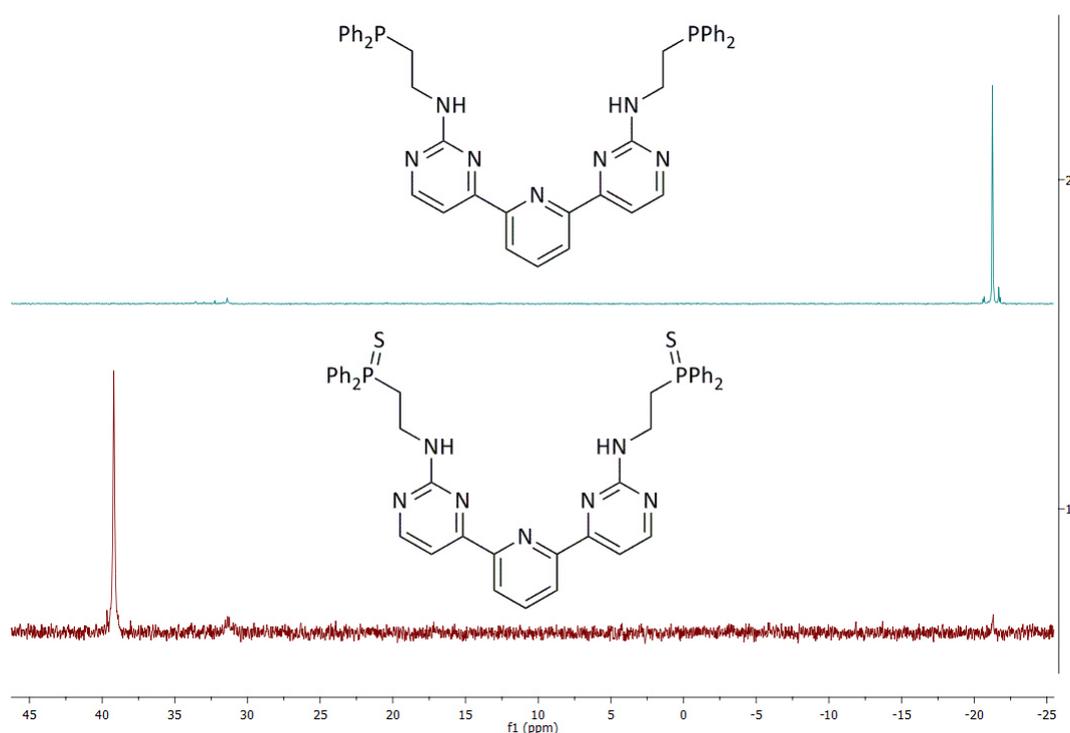


Abb. 2.39 – Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **31** (oben) und **41** (unten).

Die starke Tieffeldverschiebung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die erfolgreiche Reaktion mit einer exzellenten Ausbeute von über 80 %. Die Umsetzung von **32** zu **42** lässt sich in analoger Weise realisieren.

Ein weiterer Ansatz zur Synthese der gewünschten Liganden beschäftigte sich mit einer vorausgehenden Cyclisierung und anschließender Funktionalisierung. Das zugehörige Syntheschema zeigt Abbildung 2.40.

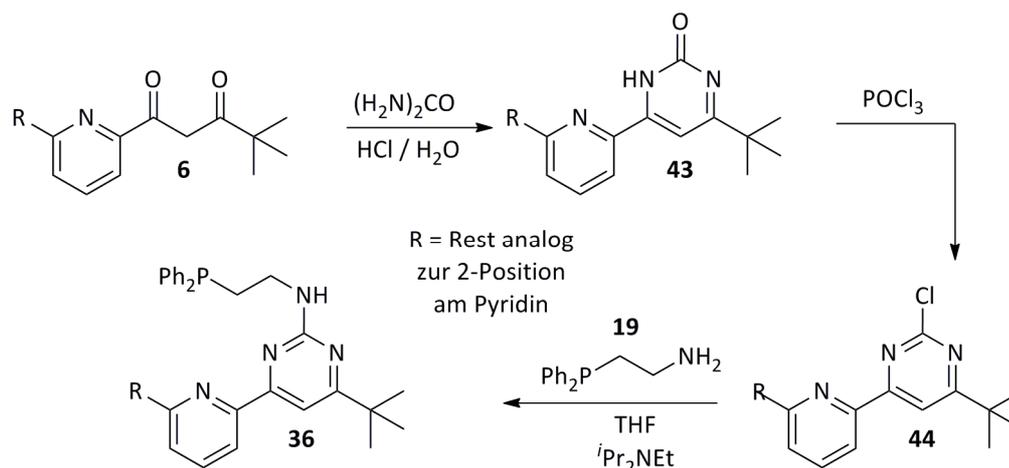


Abb. 2.40 – Alternative Möglichkeit zur Darstellung der Zielliganden.

Im ersten Schritt wird ausgehend von einem β -Diketon **6** im stark sauren Medium mit Harnstoff cyclisiert. Das Zielprodukt mit dem Akronym $\text{bpp}^{2\text{-OH}}$ (**43**) lässt sich nur schwer aufreinigen, weshalb auf eine genaue Charakterisierung verzichtet wurde. Nach der Reaktion muss die Mischung zunächst neutralisiert werden. Das Produkt ist ebenfalls wasserlöslich und damit schwierig von den Abfall- sowie Nebenprodukten zu trennen. Die anschließende Chlorierung mit Phosphoroxychlorid liefert $\text{bpp}^{2\text{-Cl}}$ (**44**).^[177] Hierbei können Reste von Harnstoff gut vom gewünschten Produkt abgetrennt werden – nach Reaktion und Aufkonzentration der Mischung wird mit einem schwach basischen Puffer hydrolysiert, sodass Harnstoff in Lösung bleibt, das Zielprodukt aber ausfällt. Da die Ausbeuten in diesem Reaktionsschritt sehr gering sind und eine folgende nucleophile aromatische Substitution mit Amin **19** bereits in parallelen, im Arbeitskreis stattfindenden, Arbeiten gescheitert ist,^[28] wurde dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt.

Aus früheren Arbeiten ging hervor, dass die Umsetzung von 2-Chlorpyrimidinen mit Aminoalkoholen funktioniert.^[178] Die anschließende Umsetzung der Hydroxygruppe in ein besseres Nucleofug erbrachte nicht die gewünschten Zielprodukte. Dieser Befund kann mit literaturbekannten Ergebnissen belegt werden.^[179] Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Kondensation ist anhand von 2-(2-(3-Hydroxy-propylamino)-6-(1,1-dimethyl)ethyl-4-pyrimidinyl)-pyridin in folgender Abbildung veranschaulicht.

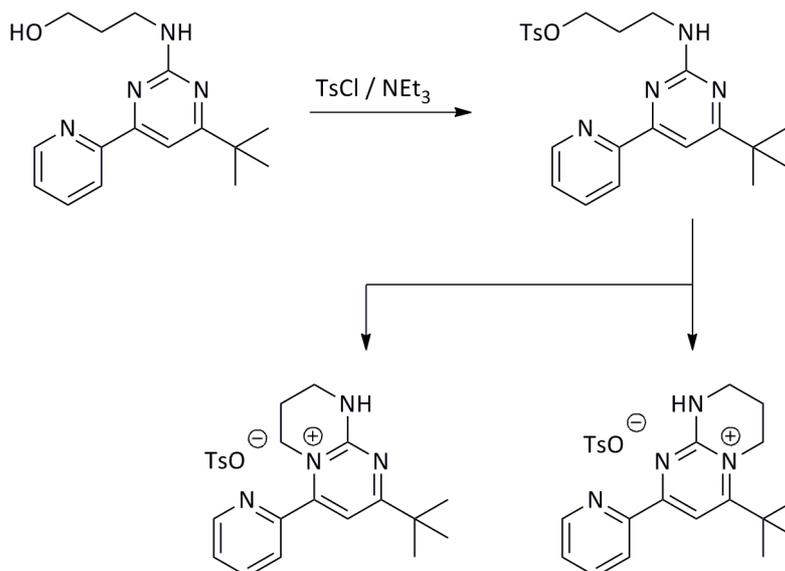


Abb. 2.41 – Nebenreaktionen bei der alternativen Ligandsynthese (postuliert).

Nach der Überführung in eine bessere Abgangsgruppe tritt höchstwahrscheinlich eine Cyclisierung ein, die ein Pyrimidiniumsalz liefert,^[179] weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Zum Ende der Arbeiten wurde ein letzter Ansatz erprobt, konnte allerdings aus Zeitgründen nicht in letzter Konsequenz verfolgt werden. Abbildung 2.42 zeigt – ausgehend von Ethylbenzoylacetat – die bisherigen Erfolge der Reaktionssequenz.

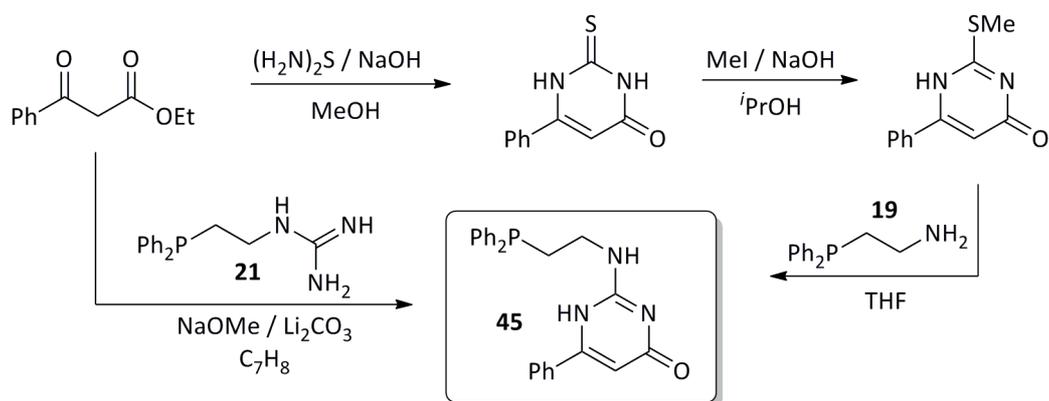


Abb. 2.42 – Vorbereitende Schritte zur alternativen Ligandsynthese.

Das eingerahmte Zielmolekül 2-((2-(Diphenylphosphino)ethyl)amino)-6-phenylpyrimidin-4(1*H*)-on (**45**) ist potenziell über zwei Reaktionswege herstellbar. Eine dreistufige Synthese über 6-Phenylthiouracil und dessen Methylierung^[180] wurde verworfen, da im letzten Schritt die nucleophile aromatische Substitution mit **19** nur einen geringen Umsatz zeigte. Da eine Direktsynthese von **45** aus Ethylbenzoylacetat und **21** das Zielprodukt in akzeptablen Ausbeuten von 40 % liefert,^[181] wurde für die dreistufige Synthese auf die Verwendung höhersiedender Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan oder auch Bis(2-methoxyethyl)ether – auch als diglyme bekannt – bei der nucleophilen aromatischen Substitution verzichtet.

Um das Ligandengerüst zu vollenden, müsste **45** in folgenden Schritten zunächst in eine Struktur umgesetzt werden, die anschließend mit einem passenden Reagenz gekuppelt werden kann. Da diese Ansätze unmittelbar auf **45** aufbauen, werden sie bereits hier in Abbildung 2.43 aufgeführt und nicht erst in Kapitel 6 genannt. Im Rahmen dieser Reaktionssequenz soll das Pyrimidon-Derivat **45** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum entsprechenden Triflat umgesetzt werden.^[182] Den Abschluss bildet eine Suzuki-Kupplung mit Pyridin-2,6-diboronsäure.^[183–186]

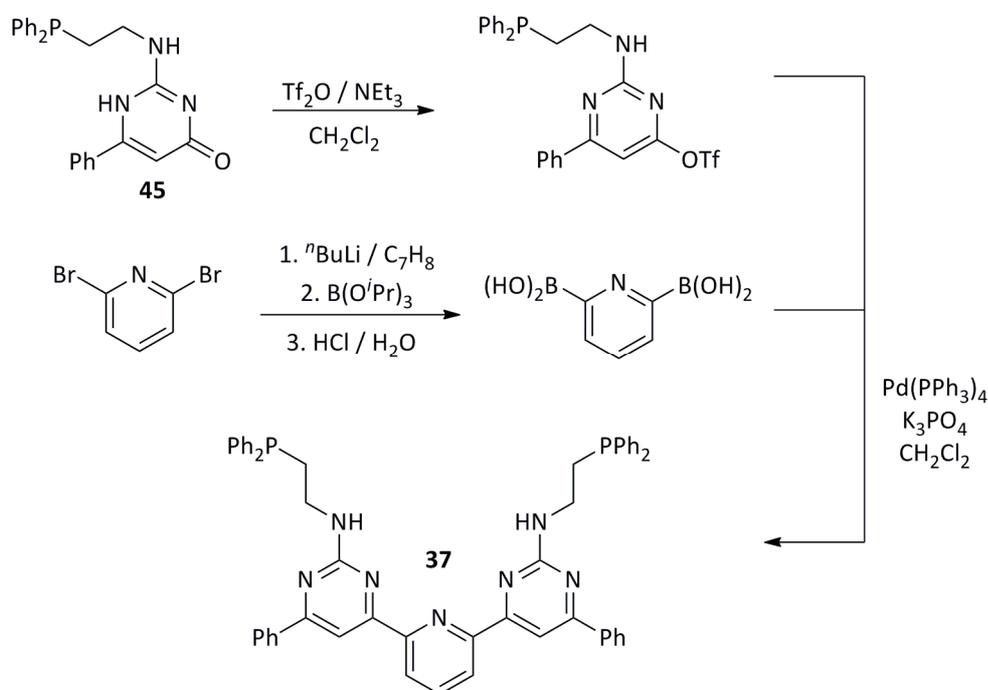


Abb. 2.43 – Ansätze zur Optimierung der Ligandensynthese.

Die Ausgangsstoffe für die jeweiligen Synthesen – die β -Ketoester analog zu Ethylbenzoylacetat – sind entweder kommerziell erhältlich oder über entsprechende Synthesewege zugänglich.^[187,188]

Es hat sich gezeigt, dass die Enaminone zur Synthese der Zielliganden die besten C_3 -Dielektrophile darstellen. Die Nutzung von β -Diketonen und Enonen stellt zwar eine mögliche Alternative dar, die allerdings in beiden Fällen nicht unerhebliche Schwierigkeiten mitbringt. Eine Umsetzung der Bausteine zu entsprechenden Enaminonen ließ sich im Rahmen dieser Arbeiten nicht realisieren.



3

SELEKTIVER EINBAU VON METALLEN IN DEFINIERTE KOORDINATIONSTELLEN

In Kapitel 2 wurde ausführlich die Konzeption der Liganden zur Synthese heteromultimetallischer Komplexe diskutiert. Im einführenden Kapitel wurden Betrachtungen zur möglichen Konkurrenz von Metallzentren um Koordinationsstellen geschildert.

Die Komplexe sollten allesamt mit wasserfreien Metallvorstufen synthetisiert werden. Zu diesem Zweck wurden Metall(II)chloride mit frisch destilliertem Thionylchlorid erhitzt^[189] und Acetonitriladdukte von Metall(II)tetrafluoroboraten (**46** für Nickel, **47** für Eisen und **49** für Zink)^[190,191] hergestellt. Zur besseren Löslichkeit in organischen Solventien wurden zusätzlich das Tetrahydrofuranaddukt von Chrom(III)chlorid (**50**)^[192] sowie Tristriphenylphosphanruthenium(II)chlorid (**51**)^[193] und Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**53**)^[194,195] über literaturbekannte Synthesen dargestellt.

In ersten Experimenten wurde Zink(II)trifluormethansulfonat in trockenem Ethanol mit dem ersten Zielliganden $\text{bpp}^{2\text{-NH(CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**31**) zur Reaktion gebracht. Die zu Beginn farblose Suspension verfärbte sich gelb und sämtliche beteiligten Stoffe gingen in Lösung. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte keine Veränderung im Vergleich zum Spektrum des reinen Liganden nachgewiesen werden, weshalb dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Als alternative Quelle für Zink(II) wurde in den folgenden Experimenten Zink(II)chlorid gewählt. Durch die stark hygroskopischen Eigenschaften des Zinksalzes und aufgrund der hohen Oxophilie des Zink(II)kations^[196] wurde das Salz vor der Reaktion mit frisch destilliertem Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt, um das bereits angelagerte Wasser bestmöglich zu entfernen.^[189]

Die Reaktion wurde sowohl in trockenem Ethanol^[197] als auch in trockenem Tetrahydrofuran durchgeführt. Wählt man Ethanol als Lösungsmittel, so muss man unter Rückfluss erhitzen, um in der zu Beginn farblosen Suspension nach einer gewissen Zeit eine intensiver werdende Gelbfärbung zu erkennen. Die analoge Reaktion in Tetrahydrofuran führt bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten zur Ausfällung eines gelben Feststoffes aus der vormals farblosen Lösung. Um einen vollständigen Umsatz sicherzustellen, wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Für beide Ansätze ergeben sich identische NMR-Spektren. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.1 das ¹H-NMR-Spektrum des freien Liganden **31** und das des zugehörigen Zinkkomplexes **54**. Dabei ist lediglich den Ausschnitt der aromatischen Protonen gezeigt, da die Veränderungen im aliphatischen Bereich marginal sind.

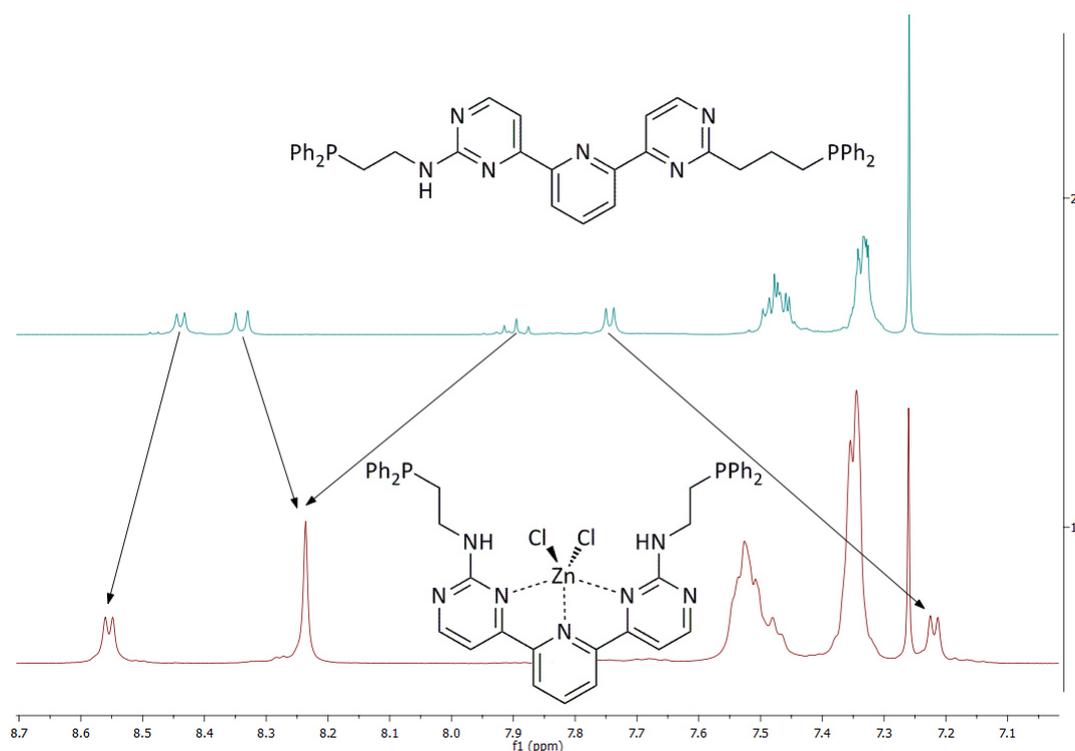


Abb. 3.1 – Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Ligand **31** (oben) und Komplex **54** (unten).

In den Spektren fällt auf, dass zwei Signale zu höherem und zwei zu tieferem Feld verschoben werden. Die Protonen der Phenyleinheiten am Phosphan verbleiben wie erwartet bei der gleichen chemischen Verschiebung. Die Protonen, die in 4-Position –

bezogen auf den jeweils koordinierenden Stickstoff – liegen, erfahren durch die an das Zentralmetall abfließende Elektronendichte^[198] eine Tieffeldverschiebung. Dies betrifft das bereits stark tieffeldverschobene Dublett am Pyrimidin sowie das Triplett am Pyridin. Die übrigen Protonen am *N*-heterocyclischen Grundgerüst erfahren hingegen eine Hochfeldverschiebung, die sich besonders stark auf die übrigen Protonen am Pyrimidin auswirkt. In Kapitel 2 wurde die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in den Zielliganden diskutiert. Durch die Koordination eines Metalls in das aromatische Gerüst, werden diese (schwachen) Wechselwirkungen aufgebrochen. In diesem Falle fallen das Dublett und das Triplett des Pyridins bei derselben chemischen Verschiebung zufällig zusammen und sind deshalb als Singulett zu sehen. Die Integration von drei Protonen an dieser Stelle bestätigt aber die Hypothese. Die Komplexbildung (und das Brechen der Wasserstoffbrückenbindungen) erfolgt vermutlich in zwei Schritten, was in Abbildung 3.2 genauer illustriert wird.

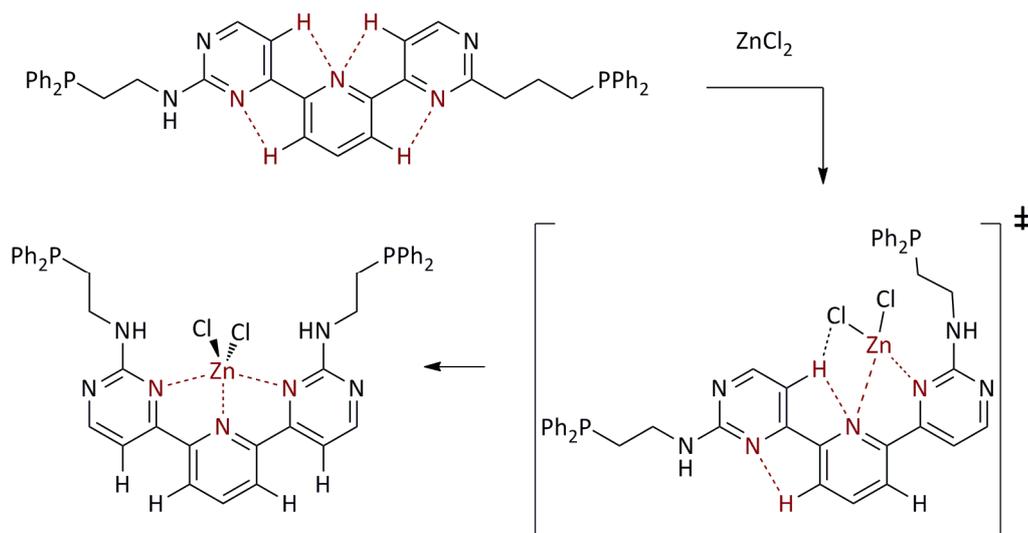


Abb 3.2 – Postulierte Bildung des Komplexes 54 aus Ligand 31.

Der hergestellte Komplex wurde mit ESI-MS-Messungen untersucht. Die gemessenen sowie simulierten Spektren für die betreffenden Isotopenmuster sind in Abbildung 3.3 und 3.4 zu sehen.

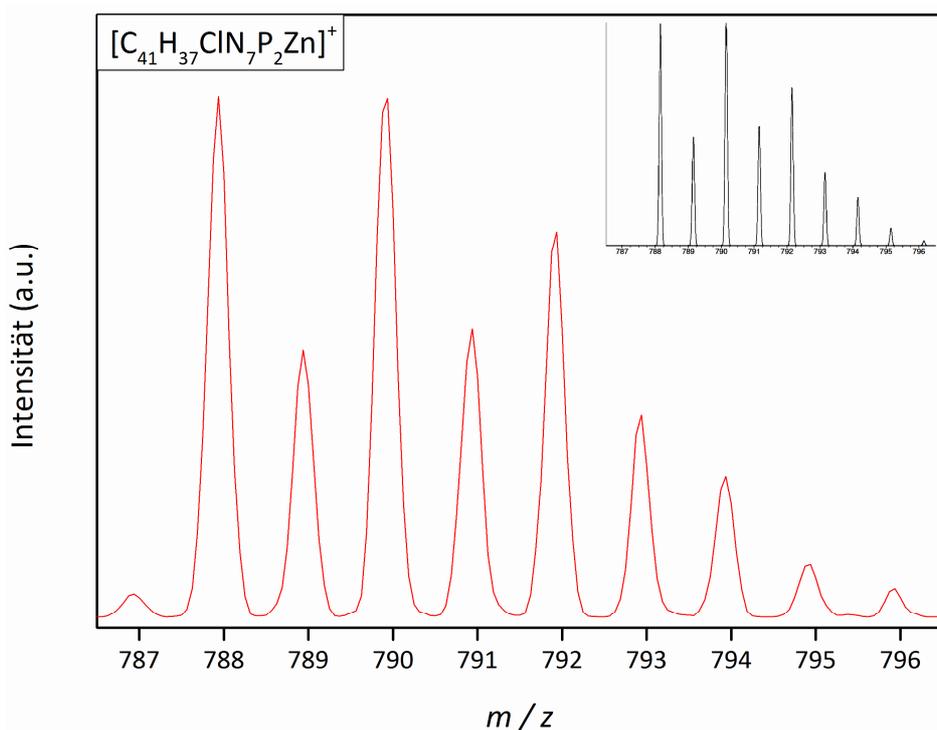


Abb. 3.3 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[54 - Cl]^+$.

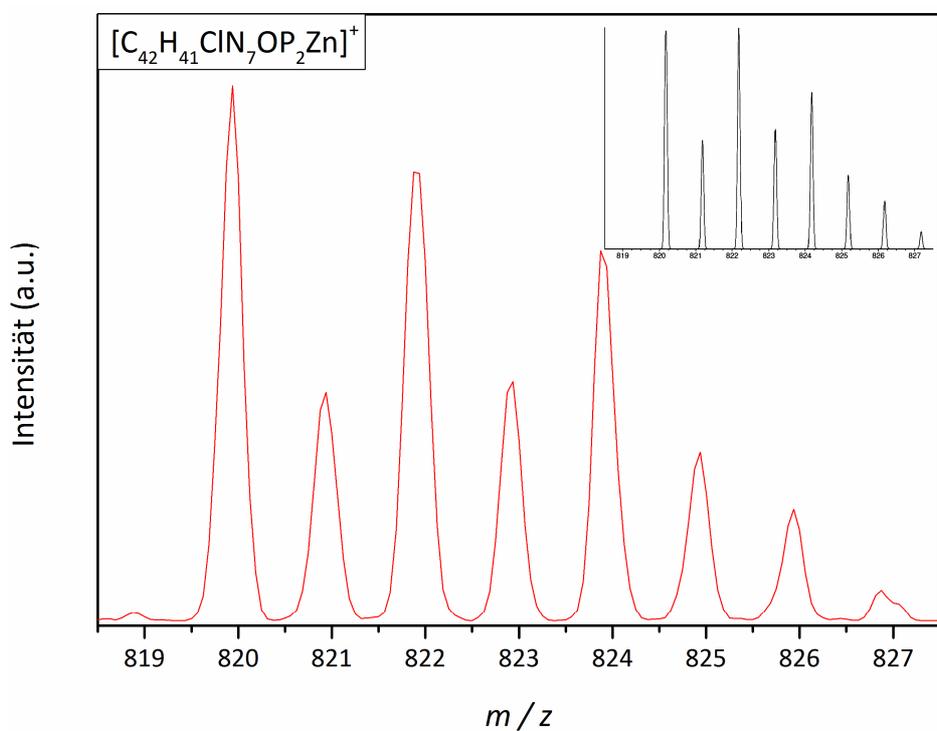


Abb. 3.4 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[54 - Cl + MeOH]^+$.

Bereits bei Raumtemperatur und ohne Induktion einer Fragmentierung zeigt sich für **54** im ESI-Prozess die Abspaltung eines Chloridanions. Bedingt durch die Oxophilie des Zinks^[196] zeigt sich neben dem bereits erwähnten Signal für $[\mathbf{54} - \text{Cl}]^+$ auch ein Signal für eine Abspaltung von Chlorid mit zusätzlicher Anlagerung des Lösungsmittels Methanol.

Durch die ESI-MS-Messungen sind treffende Analogiebetrachtungen für Komplexe möglich, die sich aufgrund paramagnetischer Eigenschaften nicht mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren lassen. Abbildung 3.5 zeigt die postulierten Strukturen für die Komplekationen, die aus den ESI-MS-Messungen von **54** entstehen.

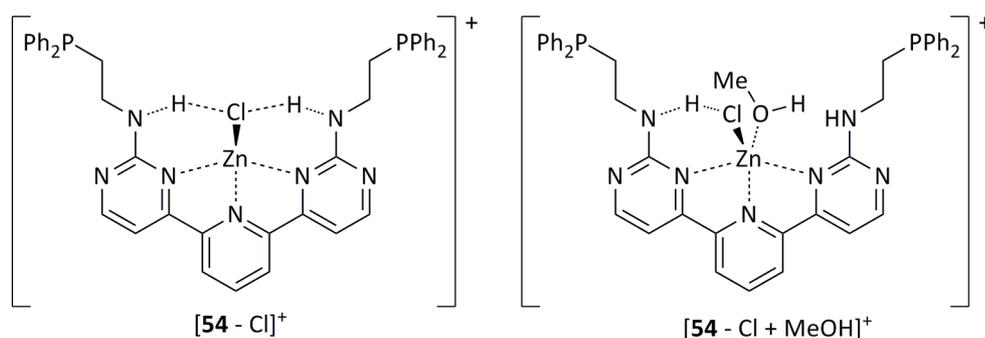


Abb. 3.5 – Postulierte Strukturen von $[\mathbf{54} - \text{Cl}]^+$ und $[\mathbf{54} - \text{Cl} + \text{MeOH}]^+$.

Bedingt durch die verschiedenen Donorzentren muss eine verbindlich geltende Nomenklatur für die Benennung der Komplexe eingeführt werden. Als Vereinbarung wird getroffen, dass Metalle, die an das tridentate aromatische Gerüst koordinieren, unmittelbar hinter der Bezeichnung „bpp“ stehen. Im Gegenzug werden die an die Phosphane koordinierten Metallzentren am Ende der Benennung des Komplexes angehängt.

Für **54** und einen im Folgenden diskutierten Komplex ergeben sich somit die in Abbildung 3.6 aufgeführten Benennungen.

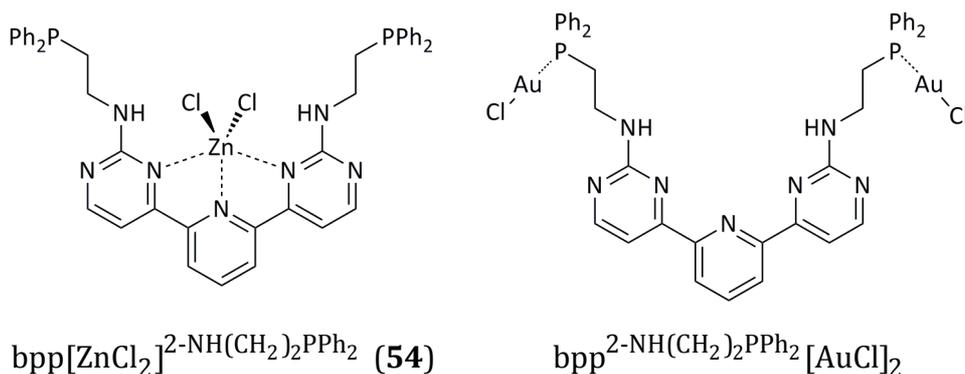


Abb. 3.6 – Illustration der Komplexnomenklatur.

Das Komplexierungsverhalten der Liganden **31** und **32** wurde im Folgenden für andere Metall(II)chloride erprobt. In Tabelle 3.1 sind die dargestellten Verbindungen zusammengefasst.

Tab. 3.1 – Darstellung der monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden.

#	Akronym
54	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$
55	$\text{bpp}[\text{NiCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$
56	$\text{bpp}[\text{CoCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$
57	$\text{bpp}[\text{FeCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$
58	$\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$

Aufgrund paramagnetischer Eigenschaften sind die entstehenden Nickel- und Cobaltkomplexe mit NMR-spektroskopischen Methoden nicht charakterisierbar. Daher wurde für die Komplexe $\text{bpp}[\text{NiCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**55**) und $\text{bpp}[\text{CoCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**56**) erneut auf ESI-MS-Messungen zurückgegriffen. Beide Komplexe spalten in Analogie zu den Zinkkomplexen ein Chloridanion ab. Über eine Analogiebetrachtung lässt sich also sagen, dass die bei der Reaktion erhaltenen blassroten (**55**) und grünen (**56**) Feststoffe die gewünschten Komplexe darstellen. In den folgenden Abbildungen sind nacheinander die Isotopenmuster gezeigt.

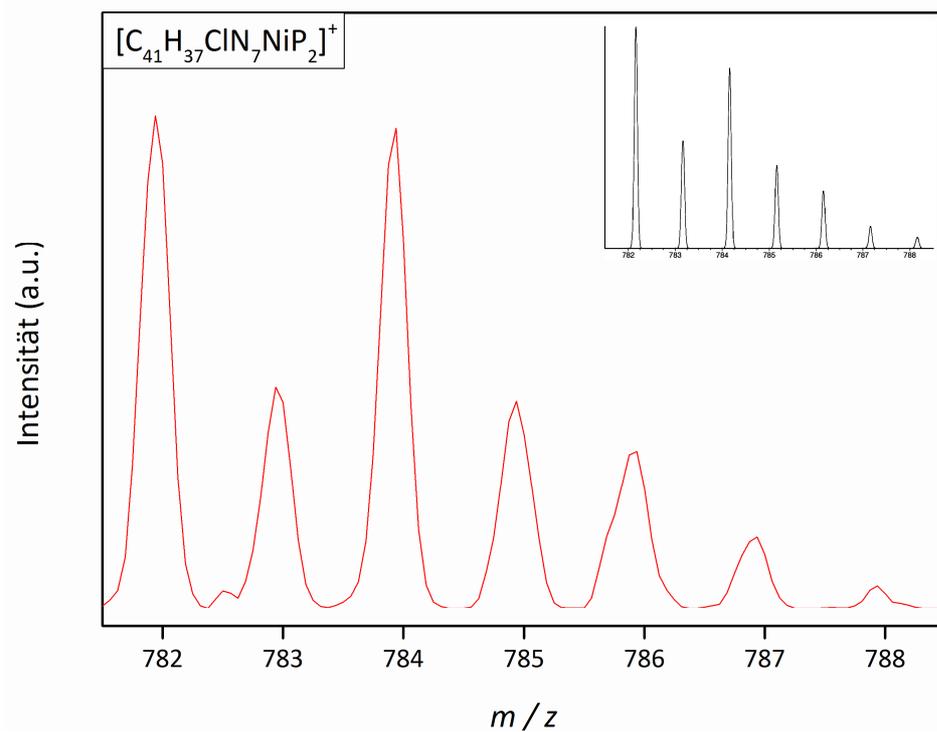


Abb. 3.7 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[55 - Cl]^+$.

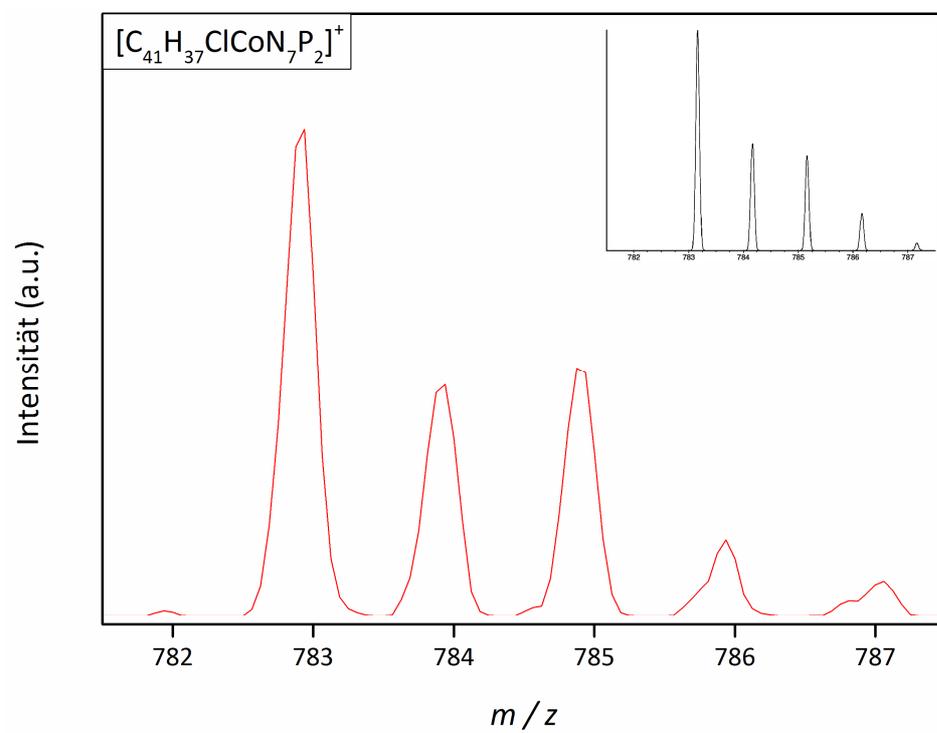


Abb. 3.8 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[56 - Cl]^+$.

Die Synthese von Ni(terpy)Cl₂ wird in der Literatur durch Thermolyse von [Ni(terpy)₂][NiCl₄] beschrieben.^[199] Bei der Umsetzung zu **55** koordiniert bei milden Reaktionsbedingungen nur ein *N,N,N*-Donor an das Zentralmetall. Der Cobalt-Komplex **56** bildet sich analog zum literaturbekannten System Co(terpy)Cl₂.^[200]

Die Reaktion des Liganden **31** mit Eisen(II)chlorid führt zu einem grünen Feststoff (**57**), der sich in Dichlormethan gelöst nach Zugabe eines Tropfens an Wasserstoffperoxidlösung sofort braun verfärbt. Dies stellt ein klares Indiz für die Bildung eines Eisen(II)komplex dar. Die NMR-Spektren des Komplexes **57** bei Raumtemperatur lassen offen, ob in der Struktur paramagnetische Anteile oder dynamische Phänomene vorliegen. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden von **57** temperaturabhängige ¹H- sowie ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen. Die gemessenen ¹H-NMR-Spektren sind mit den zugehörigen Messtemperaturen in Abbildung 3.9 aufgeführt.

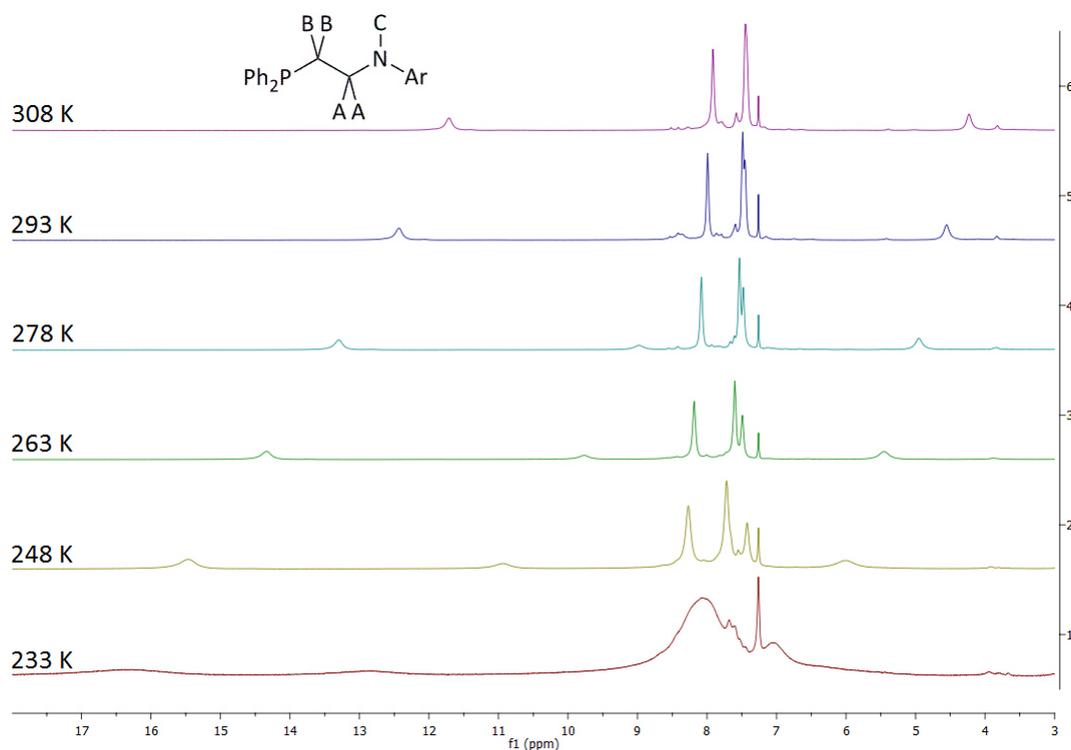


Abb. 3.9 – Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **57**.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass sich die Verschiebung der Protonen der beiden Methyleinheiten (A und B) sowie der Aminoprotonen (C) bei steigender

Temperatur stark ändert. In der folgenden Tabelle sind diese chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur und ihrem reziproken Wert aufgeführt und in Abbildung 3.10 gegeneinander aufgetragen.

Tab. 3.2 – Übersicht über die chemischen Verschiebungen bei verschiedenen Temperaturen.

T / K	$T^{-1} / 1000 \text{ K}^{-1}$	$\delta(^1\text{H}; \text{A}) / \text{ppm}$	$\delta(^1\text{H}; \text{B}) / \text{ppm}$	$\delta(^1\text{H}; \text{C}) / \text{ppm}$
233	4.29	16.28	7.06	12.87
248	4.03	15.46	5.99	10.93
263	3.80	14.34	5.45	9.77
278	3.60	13.30	4.95	8.98
293	3.41	12.43	4.55	8.41
308	3.25	11.71	4.23	überlagert

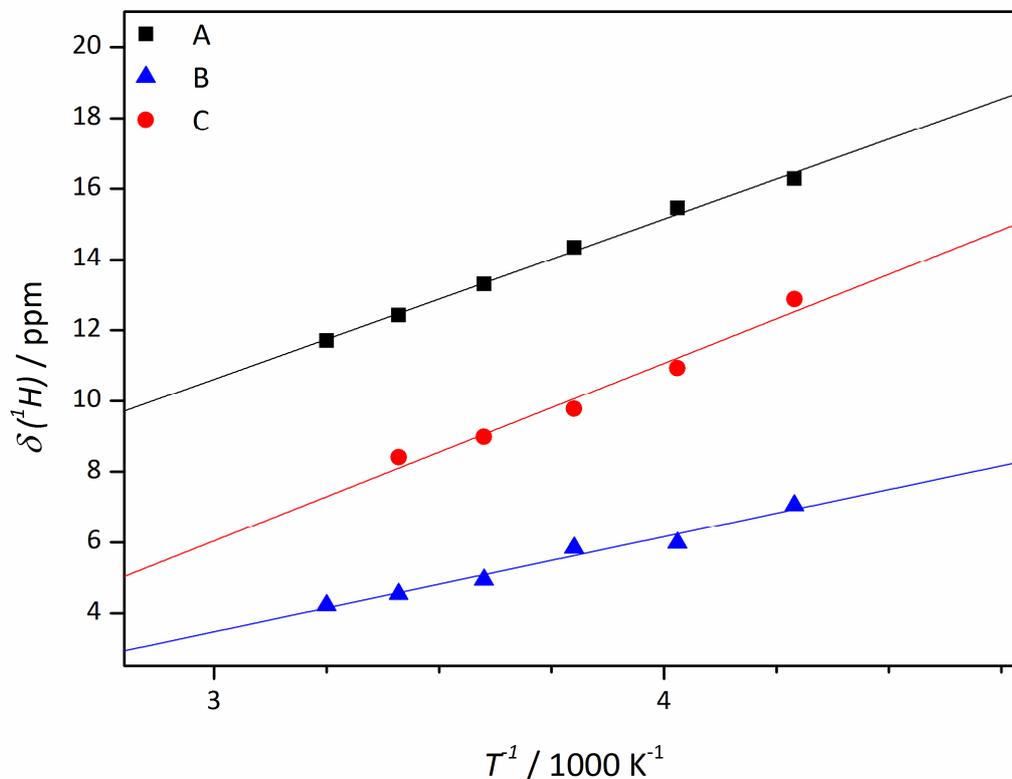


Abb. 3.10 – Korrelation zwischen reziproker Temperatur und den chemischen Verschiebungen.

Mit χ^2 -Werten zwischen 0.96 und 0.99 kann eine lineare Abhängigkeit angenommen werden. Die isotrope Verschiebung, welche als Differenz zwischen der Verschiebung eines Kerns in einem diamagnetischen und einem analogen paramagnetischen Umfeld definiert ist, kann mit der magnetischen Suszeptibilität χ_m verknüpft werden.^[201] Liegt Paramagnetismus vor, so korreliert χ_m mit der reziproken Temperatur nach dem Curieschen Gesetz.^[202–204] Da die diamagnetische Verschiebung von der Verteilung der Elektronendichte als Ganzes abhängt, kann ihre Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden und in dieser Näherung die gemessenen chemischen Verschiebungen direkt mit der reziproken Temperatur korreliert werden.^[203] Somit liegt für **57** ein paramagnetischer Komplex vor.

Die temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren von **57** sind nicht aussagekräftig. Erst für Temperaturen größer 278 K erscheint ein breites Signal im Bereich von 3 ppm. Die exakte Struktur von **57** ist somit nicht genau aufgeklärt.

Analog zum Zinkkomplex **54** kann **57** mit ESI-MS-Messungen charakterisiert werden. Abbildung 3.11 zeigt die gemessenen sowie simulierten Isotopenmuster.

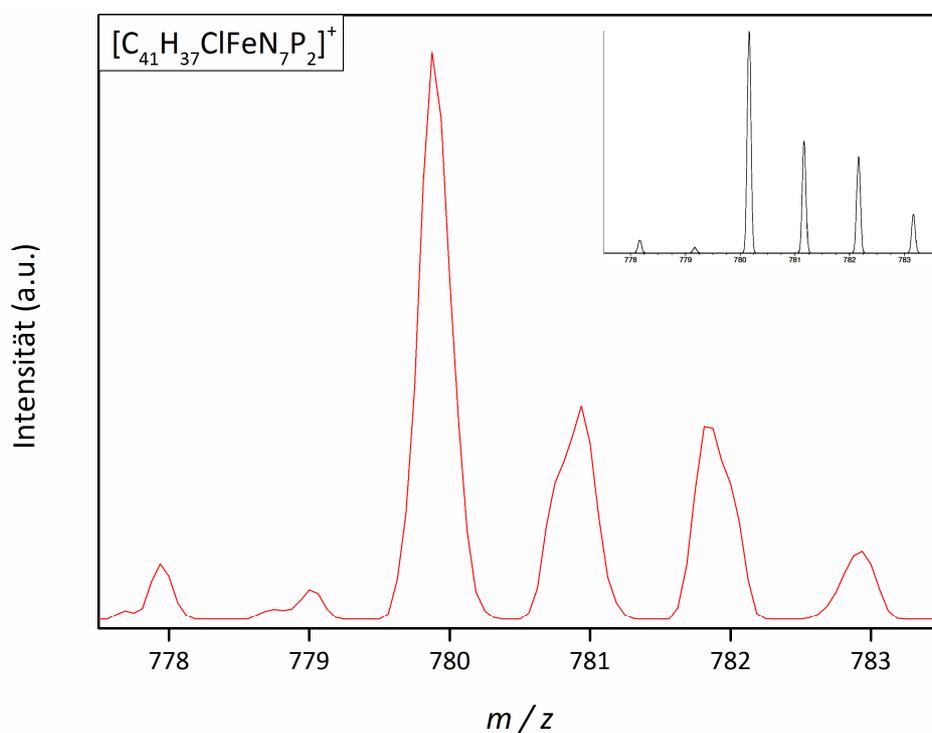


Abb. 3.11 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{57} - \text{Cl}]^+$.

Erneut ist eine Abspaltung eines Chloridanions sichtbar. Im Gegensatz zum Zinkkomplex ist für **57** keine Anlagerung von Methanol zu beobachten. Die Reaktion von 2,2':6',2''-Terpyridin mit Eisen(II)chlorid führt zur Bildung von violetterm $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{FeCl}_4]$.^[199] Die grüne Farbe von **57** und die Tatsache, dass in den ESI-Spektrum keine dikationische Struktur der Form $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ nachweisbar ist, deutet darauf hin, dass es bei dieser Reaktion gelungen ist, nur einen *N,N,N*-Donor an das Eisenzentrum zu koordinieren.

Die Umsetzung von Ligand **32** mit Zink(II)chlorid zu $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (**58**) bestätigt die Erkenntnisse der Synthese von **54**. Die Wasserstoffbrückenbindungen im Ligand werden aufgebrochen und es kommt zu einer Rotation in die zur Komplexierung passenden Geometrie.

Die Reaktion von Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**53**) mit Ligand **31** sollte wie alle Synthesen mit Gold(I)vorstufen unter Lichtausschluss durchgeführt werden. Abbildung 3.12 zeigt den Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **31** mit Komplex **59**.

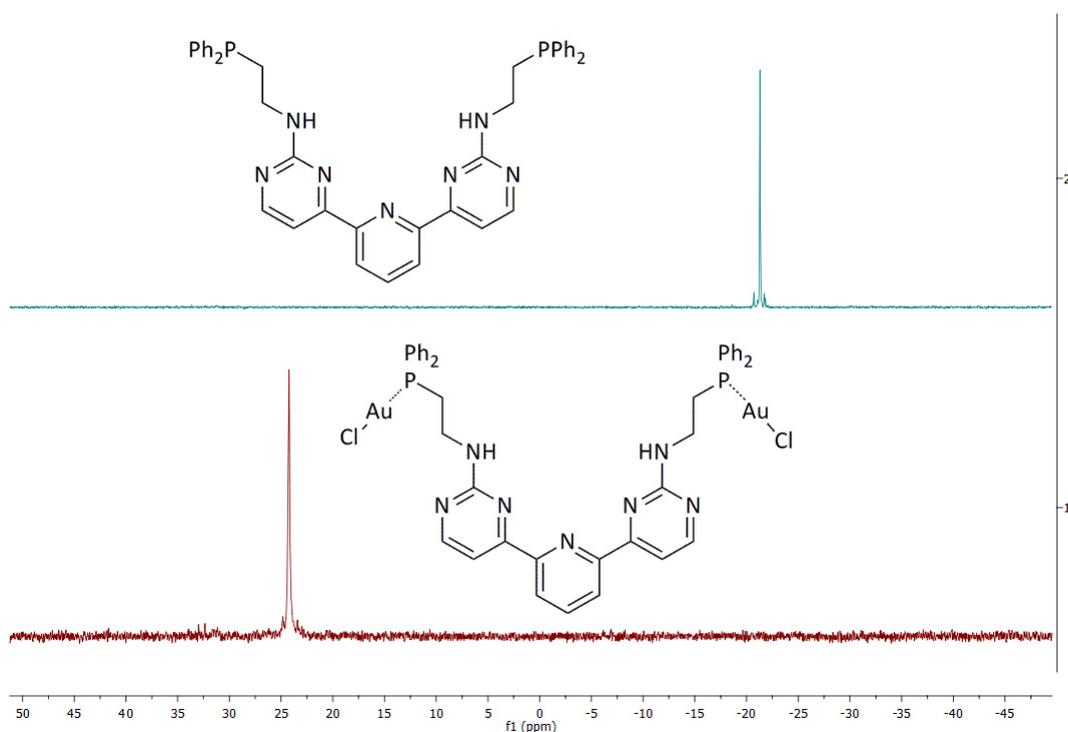


Abb. 3.12 – Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von Ligand **31** und Komplex **59**.

Die Komplexbildung zum Goldkomplex **59** erfolgt schnell; bereits nach 15 Minuten ist die Reaktion abgeschlossen. Dies liegt darin begründet, dass Tetrahydrothiophen als Thioether ein labiler Ligand ist.

Bedingt durch die Koordination an Gold erfährt der Phosphor im ^{31}P -NMR-Spektrum eine signifikante Tieffeldverschiebung,^[195] da Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar abfließt. Die abfließende Elektronendichte macht sich auch für die am Phosphor benachbarten Kohlenstoffatome und Protonen bemerkbar, die allesamt eine Tieffeldverschiebung erfahren. Massenspektrometrische Messungen an **59** ergeben ein ähnliches Verhalten wie beim Zinkkomplex **54**. Ein Chloridanion spaltet sich unter Bildung von $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$ ab. Die gemessenen sowie simulierten Daten sind in Abbildung 3.13 gegenüber gestellt.

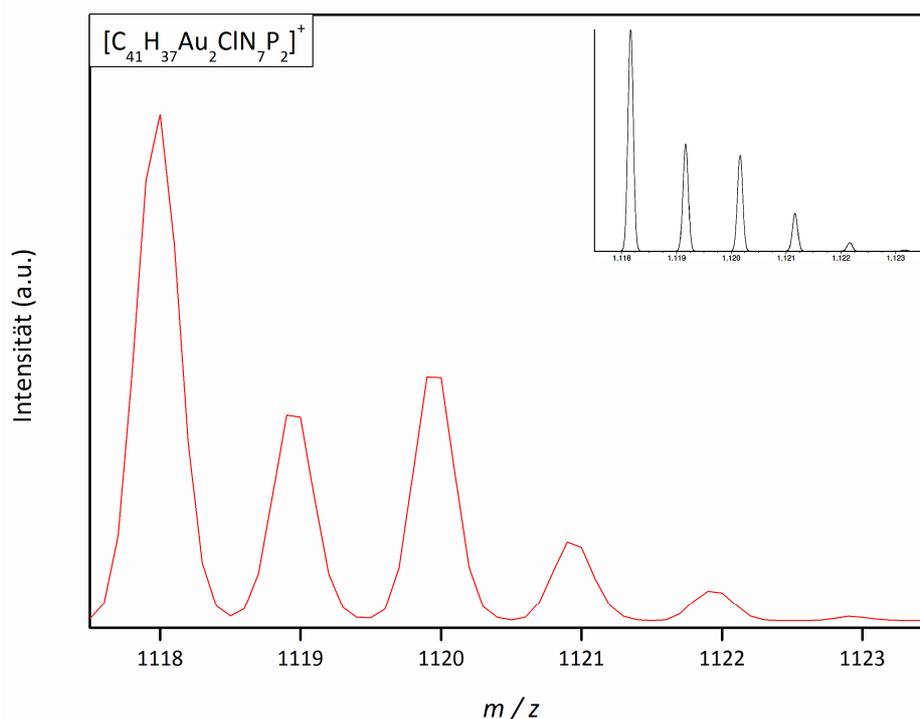


Abb. 3.13 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$.

Die Massenspektren der Komplexe mit Gold (**59**) und Zink (**54**) weisen jeweils eine Abspaltung eines Chloridanions auf. Da die Natur der Komplexe sehr verschieden ist, lassen sich die entstehenden Komplex-Kationen nur schwer miteinander vergleichen. Abbildung 3.14 zeigt eine postulierte Struktur für $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$.

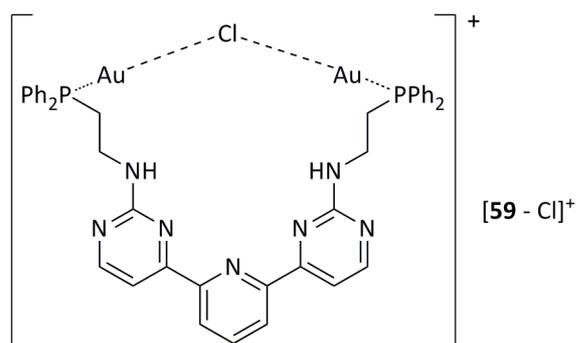


Abb. 3.14 – Postulierte Struktur von $[59 - \text{Cl}]^+$.

Zur Evaluation der Anwendbarkeit auf andere Zielliganden wurde **32** mit Tetrahydrothiophengold(I)chlorid zu $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**60**) umgesetzt. Die Ergebnisse der Komplexierung mit Gold bezüglich der Liganden **31** und **32** ist in Tabelle 3.3 anhand der Daten aus den ^{31}P -NMR-Spektren gegenübergestellt.

Tab. 3.3 – Vergleich der chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren.

#	$\delta(^{31}\text{P}; \text{L}) / \text{ppm}$	$\delta(^{31}\text{P}; \text{LAuCl}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta / \text{ppm}$
31 / 59	-21.3	24.3	45.6
32 / 60	-16.4	29.4	45.8

Die erhaltenen Erkenntnisse legen die Vermutung nahe, dass bei der Komplexierung von Diarylmonoalkylphosphaneinheiten an Gold(I)chlorid die Änderung der chemischen Verschiebung im gleichen Bereich von ca. 45 ppm bleibt.

Um die Erfolgsaussichten zur Darstellung heteromultimetallischer Komplexe zu testen, wurden im ersten Schritt zwei Metalle ausgewählt, bei denen eine Konkurrenzreaktion als sehr unwahrscheinlich angenommen wurde. Zur Koordination an das aromatische Grundgerüst wurde Zink(II) als harte Lewis-Säure ausgewählt, wohingegen als weiches Analogon für die Phosphorzentren Gold(I) als Metall der Wahl angesehen wurde.

Ausgehend von den Komplexen mit Zink (**54**) und Gold (**59**) ist nun auf zwei Reaktionswegen die Synthese des trimetallischen Komplexes $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2[\text{AuCl}]_2$ (**61**) möglich. Um die Orthogonalität der Donorzentren zu eruieren, wird der Zinkkomplex mit Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid umgesetzt, während der Komplex mit zwei Goldzentren einer Reaktion mit Zink(II)chlorid unterworfen wird. Die Ansätze, die beide vom Liganden **31** ausgehen, sind in Abbildung 3.15 aufgeführt.

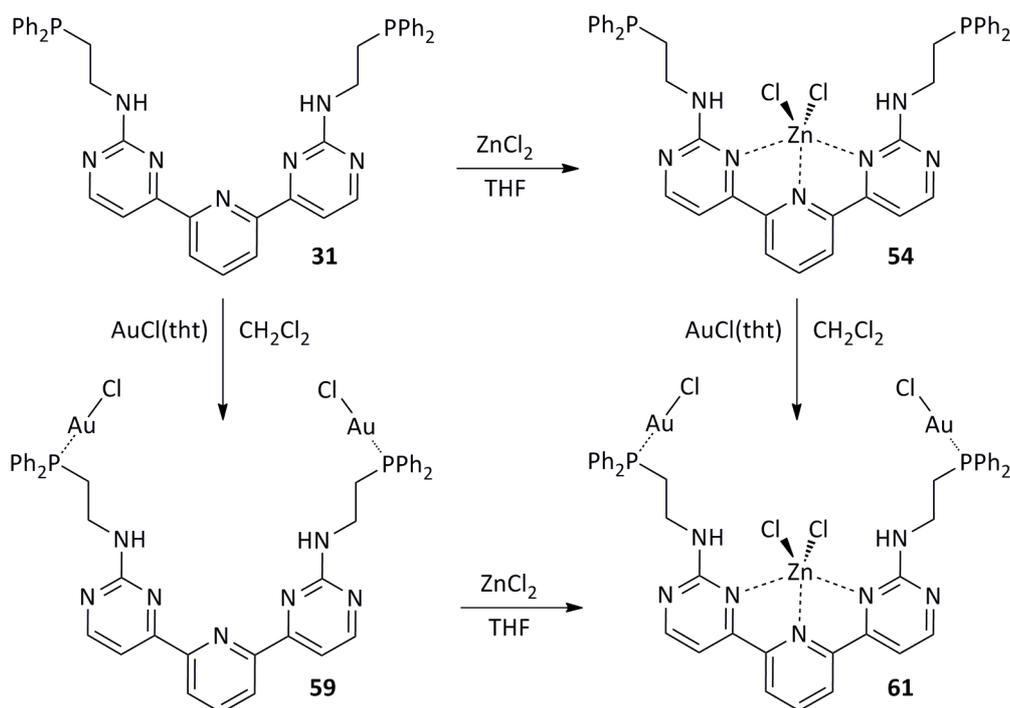


Abb. 3.15 – Darstellung von **61** über zwei verschiedene Reaktionswege.

Beide Ansätze liefern laut NMR-spektroskopischen Messungen das identische Produkt. Es vereint die Änderungen der chemischen Verschiebungen aus dem Zink-Komplex **54** – die gebrochenen Wasserstoffbrückenbindungen – und dem Gold-Komplex **59** – die starke Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Der trimetallische Komplex **61** konnte nach mehreren erfolglosen Versuchen aus einer konzentrierten Actonitrillösung kristallisiert werden. Um unter Luftausschluss das Lösungsmittelvolumen langsam reduzieren zu können, wurden dabei klein geschnittene Schlauchstücke verwendet. Die Kristallisation des Liganden und der

anderen Komplexe verlief unabhängig von Lösungsmittel und Methode nicht erfolgreich. Speziell im Liganden **31** und im Goldkomplex **59** ist die Rotation um die Bindung zwischen den *N*-Heterocyclen problematisch und kann die Kristallisation erschweren oder verhindern. Abbildung 3.16 zeigt die Kristallstruktur von **61**.

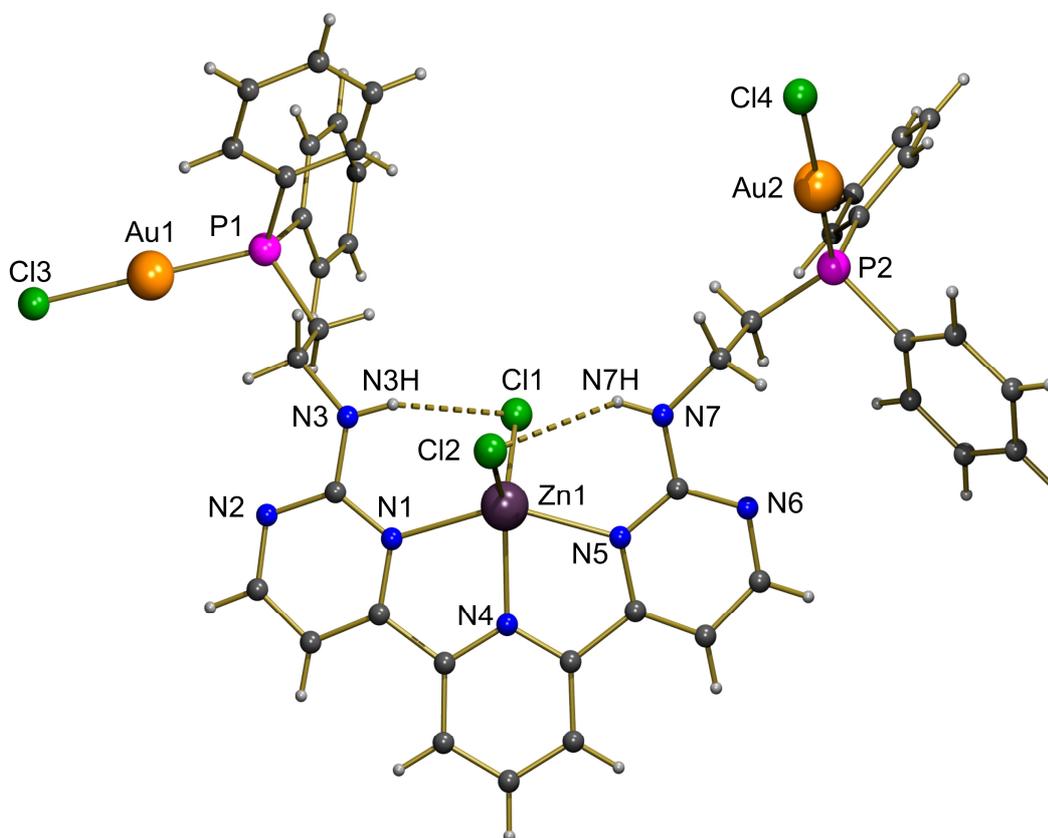


Abb. 3.16 – Festkörperstruktur von **61**.

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, existieren in der Festkörperstruktur keine aurophilen Wechselwirkungen,^[100] wie sie bereits vielfach für Komplexe mit zwei Goldzentren beobachtet wurden. Eine Wechselwirkung zwischen Gold und Zink ist ebenfalls nicht feststellbar. Somit ist zumindest in der Festkörperstruktur die Existenz von kooperativen Effekten zwischen den Metallzentren sehr unwahrscheinlich bis gänzlich auszuschließen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Systemen (2,2':6',2''-Terpyridin)zink(II)chlorid^[205] und Triphenylphosphangold(I)-chlorid^[206] sind in Tabelle 3.4 die Abstände zwischen den Metallen und ihren Donoren aus der Festkörperstruktur von **61** der Literatur gegenüber gestellt.

Tab. 3.4 – Vergleich der charakteristischen Bindungslängen aus **61** mit literaturbekannten Systemen.

Bindung	Länge / Å in 61	Länge / Å in der Referenz
Zn-N(Pyridin)	2.097	2.112
Zn-N(Pyrimidin)	2.193	2.189
	2.197	2.216
Au-P	2.227	2.235
	2.231	

Die gemessenen Bindungslängen bestätigen die Analogie zu den literaturbekannten Strukturen. Bedingt durch die Aminogruppen in Nachbarschaft zum aromatischen System, kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridionen am Zink mit Längen von 2.611 Å und 2.803 Å. Durch die Ausbildung dieser Wasserstoffbrückenbindung kommt es zu einer Verzerrung der Planarität des aromatischen Systemes, welche in Abbildung 3.17 veranschaulicht wird. Der Pyridinring zeigt dabei in die Bildebene hinein.

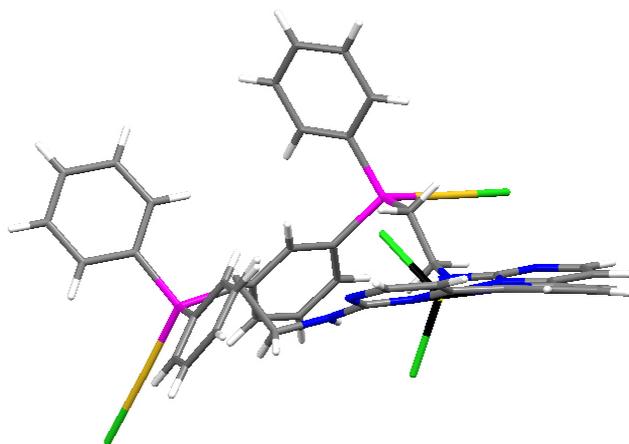


Abb. 3.17 – Verdrillung des aromatischen Grundgerüsts in **61**.

Bedingt durch die Verzerrung des planaren Grundgerüst kommt es zur Ausbildung von Diederwinkeln von $\alpha_1 = 4.1^\circ$ und $\alpha_2 = 10.5^\circ$ zwischen den äußeren Pyrimidinen und dem Pyridin.

Die massenspektrometrischen Messungen am heterometallischen Komplex **61** ergeben im ersten Schritt ein zu den homometallischen Komplexen analoges Bild, indem ein Chloridanion unter Bildung von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$ abgespalten wird. Durch Fragmentierung wird im zweiten Schritt Zink(II)chlorid aus dem Kation abgespalten; es bildet sich $[\mathbf{61} - \text{ZnCl}_3]^+$, was $[\mathbf{59} - \text{Cl}]^+$ entspricht. Zur Vervollständigung wird in Abbildung 3.18 das Isotopenmuster von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$ mit der zugehörigen Simulation verglichen.

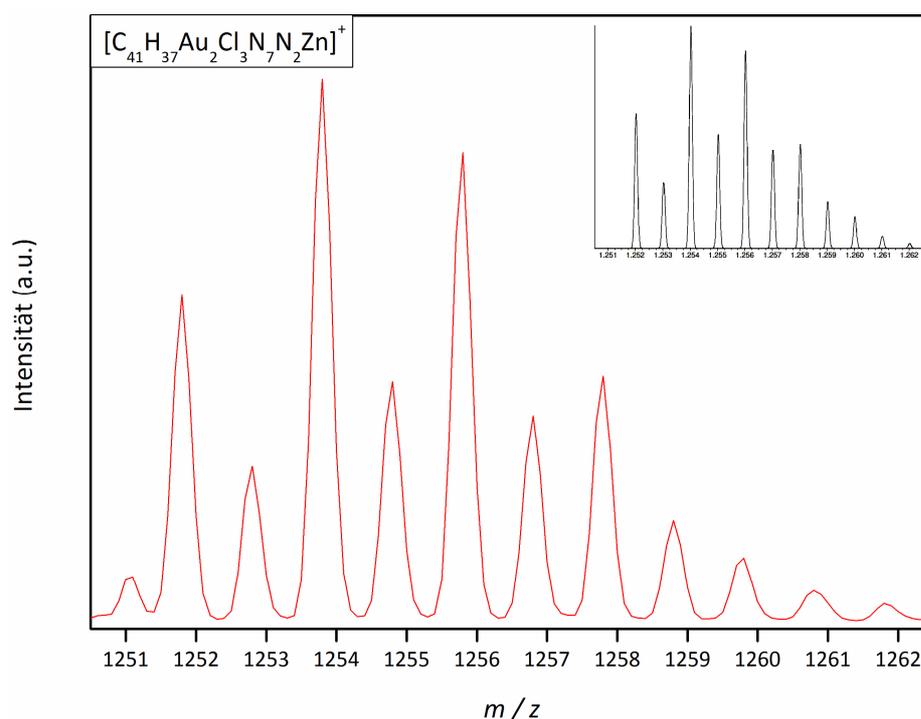


Abb. 3.18 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{61} - \text{Cl}]^+$.

Mit den Erkenntnissen aus den Synthesen des trimetallischen Komplexes **61** wurde die Synthese für ein trimetallisches System mit Eisen(II) und zweifacher Koordination von Gold(I) erprobt. Die Reaktionsschemata sind in Abbildung 3.19 aufgeführt.

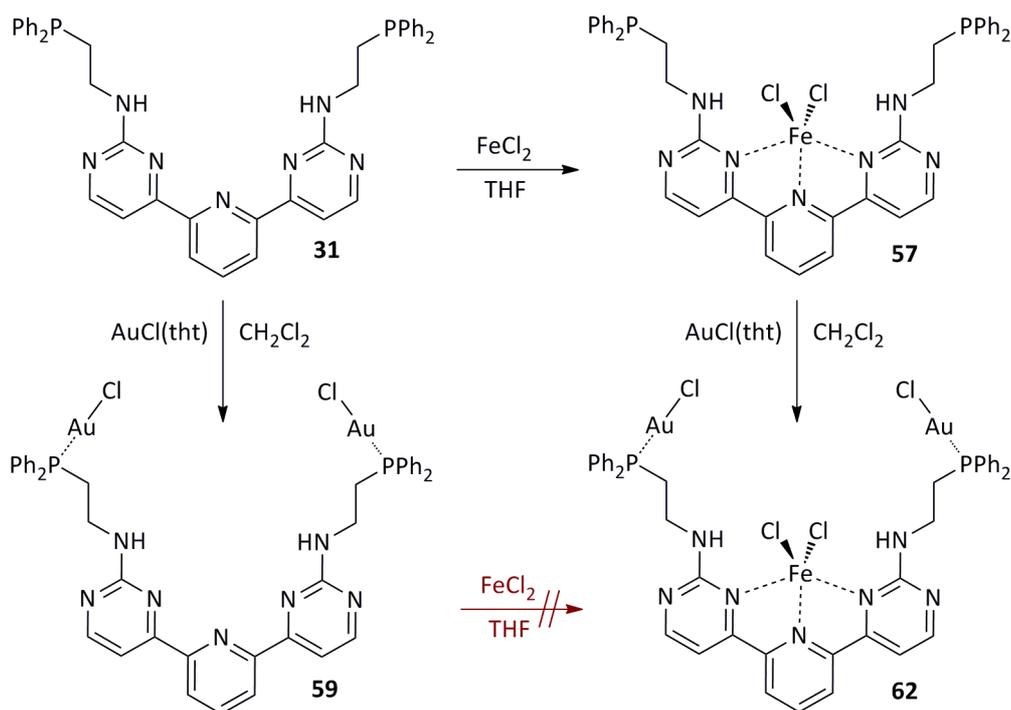


Abb. 3.19– Reaktionswege zu Eisenkomplexen in Analogie zu Zink(II)chlorid.

Betrachtet man die Standardpotenziale $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = -0.77 \text{ V}$ und $E^0(\text{Au}^0/\text{Au}^+) = -1.69 \text{ V}$, so ist eine Oxidation zu Fe^{3+} bei gleichzeitiger Ausfällung von elementarem Gold möglich.^[207] Die Reaktion des Gold-Komplexes **59** mit Eisen(II)chlorid führte in mehreren Ansätzen stets zur Ausfällung eines sehr intensiv violett gefärbten Feststoffes und zur Bildung einer braunen Lösung, deren NMR-Spektren – bedingt durch Paramagnetismus – nicht auszuwerten waren. Diese Erkenntnisse weisen darauf hin, dass in dieser Reaktionsführung ein Redoxvorgang – von Fe^{2+} zu Fe^{3+} und von Au^+ zu Au^0 – abläuft. Somit ist für die Eisen-Komplexe die Inversion der Syntheseroute nicht möglich.

Der andere Zugang zum gewünschten Komplex $\text{bpb}[\text{FeCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**62**) über den monometallischen Komplex $\text{bpb}[\text{FeCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**57**) funktioniert deutlich besser. Eine Umsetzung von **57** mit **53** zu $\text{bpb}[\text{FeCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**62**) in Analogie zum heterotrimetallischen Komplex **61** führt in Dichlormethan ebenfalls zur Abscheidung von geringen Mengen an Feststoff, der vermutlich auf Goldnanopartikel zurückzuführen ist. Diese Erkenntnisse werden durch die NMR-Spektren von **62** bestätigt, welche

paramagnetische Verunreinigungen aufweisen, bedingt durch teilweise Oxidation am Eisen. Dennoch kann im ^{31}P -NMR-Spektrum die erfolgreiche Koordination von Gold zweifelsfrei durch ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 24 ppm nachgewiesen werden. Dies kann als Nachweis für die Existenz von **62** als Hauptprodukt angesehen werden.

Der trimetallische Komplex **62** verliert in ESI-MS-Messungen analog zum zinkhaltigen Systemen zunächst ein Chloridanion und anschließend Eisen(II)chlorid bei der Fragmentierung. Die folgende Abbildung zeigt die gemessenen sowie simulierten Isotopenmuster der Struktur $[\mathbf{62} - \text{Cl}]^+$. Auf die Abbildung von $[\mathbf{62} - \text{FeCl}_3]^+$ wird verzichtet, da das zugehörige Isotopenmuster bereits erwähnt und abgebildet wurde.

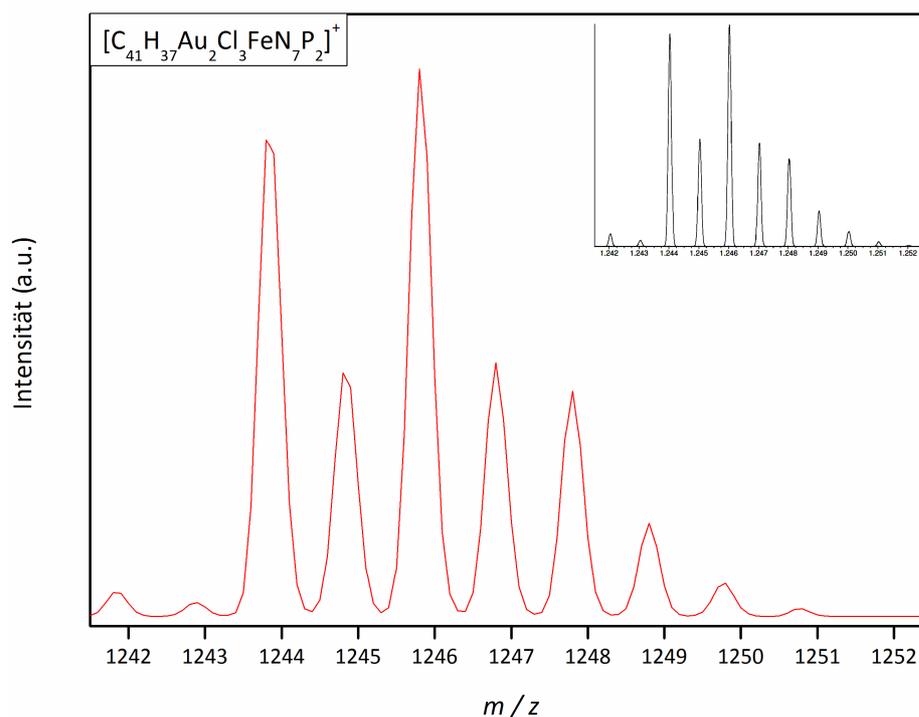


Abb. 3.20 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{62} - \text{Cl}]^+$.

Die Synthese der trimetallischen Komplexe $\text{bpp}[\text{CoCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ sowie $\text{bpp}[\text{NiCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ konnte nicht mehr realisiert werden.

Nach den erfolgreichen Komplexierungsergebnissen mit Tetrahydrothiophen-gold(I)chlorid wurde die Möglichkeit eruiert, die beiden in $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**31**) befindlichen Phosphane als Pinzettenfunktionalität für bestimmte Metalle nutzen zu können. In ersten Experimenten wurde **31** zu diesem Zweck mit Tetracarbonyldi-(μ -chlor)dirhodium(I) umgesetzt.^[28,208,209] Die Ergebnisse dieser Experimente fasst Tabelle 3.5 zusammen.

Tab. 3.5 – Ergebnisse der Umsetzung von **31** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

Ansatz	Vorgehensweise	Y / %
1	Lösen von 31 und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan, Rühren für fünf Stunden bei Raumtemperatur	0
2	Lösen von 31 in Dichlormethan, Zugabe von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ binnen 20 Stunden bei Raumtemperatur	0
3	Lösen von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan, Zugabe von 31 binnen 20 Stunden bei Raumtemperatur	0

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass keiner der Ansätze zum gewünschten Produkt führt. Die Zeitdauer der Zugabe wurde verlängert, um durch infinitesimal kleine Konzentrationen an Rhodium(I) oder Ligand in einer stark verdünnten Lösung die Komplexbildung zu begünstigen. Sämtliche Reaktionsprodukte stellten farblose bis blassgelbe Feststoffe dar, die in keinem Lösungsmittel ausreichende Löslichkeiten für die NMR-Spektroskopie aufwiesen. Dieser Befund weist auf die Bildung von Polymeren hin, wie sie in Abbildung 3.21 gezeigt sind.

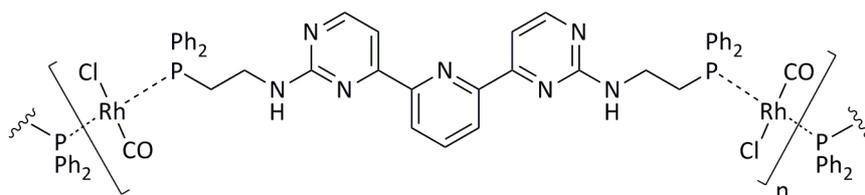


Abb. 3.21 – Bildung von Polymeren aus Ligand **31** und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

Die Erkenntnisse legen den Schluss nahe, dass die Wasserstoffbrückenbindungen im Liganden auch in Lösung stark genug sind, um eine Rotation um die Achsen zwischen den aromatischen Ringen zu verhindern. Aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit und den damit fehlenden Anwendungen auf den gewünschten Gebieten wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Aus den Komplexsynthesen ist bekannt, dass die Wasserstoffbrückenbindungen im Liganden gebrochen werden und dass der Ligand die Phosphane gezwungenermaßen in eine (etwas) günstigere Lage zueinander bringt. Infolge dessen wurden analoge Experimente zu dem in Tabelle 3.3 genannten Ansatz „2“ durchgeführt, lediglich wurde in diesen Versuchen der Zinkkomplex **54** anstatt des Liganden **31** verwendet. Auch für diese Reihe an Ansätzen wurden jeweils farblose bis blaugelbe, unlösliche Feststoffe isoliert. Einen Erklärungsversuch für dieses Verhalten gibt Abbildung 3.22.

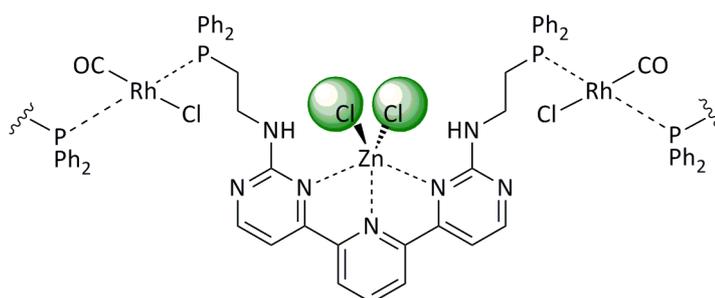


Abb. 3.22 – Bildung von Polymeren aus Komplex **54** und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

Zur besseren Veranschaulichung sind in der Abbildung die Chloride als Kugeln gezeigt. Das System aus Zink und Rhodium weicht höchstwahrscheinlich dem „Zwang“ der Chelatisierung aus, weil es in diesem Falle durch den sterischen Druck des Zink(II)chlorides in eine zu große Spannung getrieben wird. Die Folge ist die Ausbildung von Polymeren anstatt der Bildung des gewünschten Zielkomplexes.

Um die Hypothese des sterischen Drucks zu verifizieren oder falsifizieren, wurde im nächsten Schritt der Komplex $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (**58**) anstatt **54** in die Synthese eingesetzt. Legt man die Nummerierung der Ansätze aus Tabelle 3.5 zugrunde, so wurde erneut Ansatz „2“ für das Experiment ausgewählt. Nach der

kompletten Zugabe von Tetracarbonyldi(μ -chlor)dirhodium(I) lag eine rötlich-gelbe Lösung mit einem geringen Anteil an farblosem Feststoff vor. In der folgenden Abbildung sind die ^{31}P -NMR-Spektren des Ausgangskomplexes **58** und des Reaktionsproduktes illustriert.

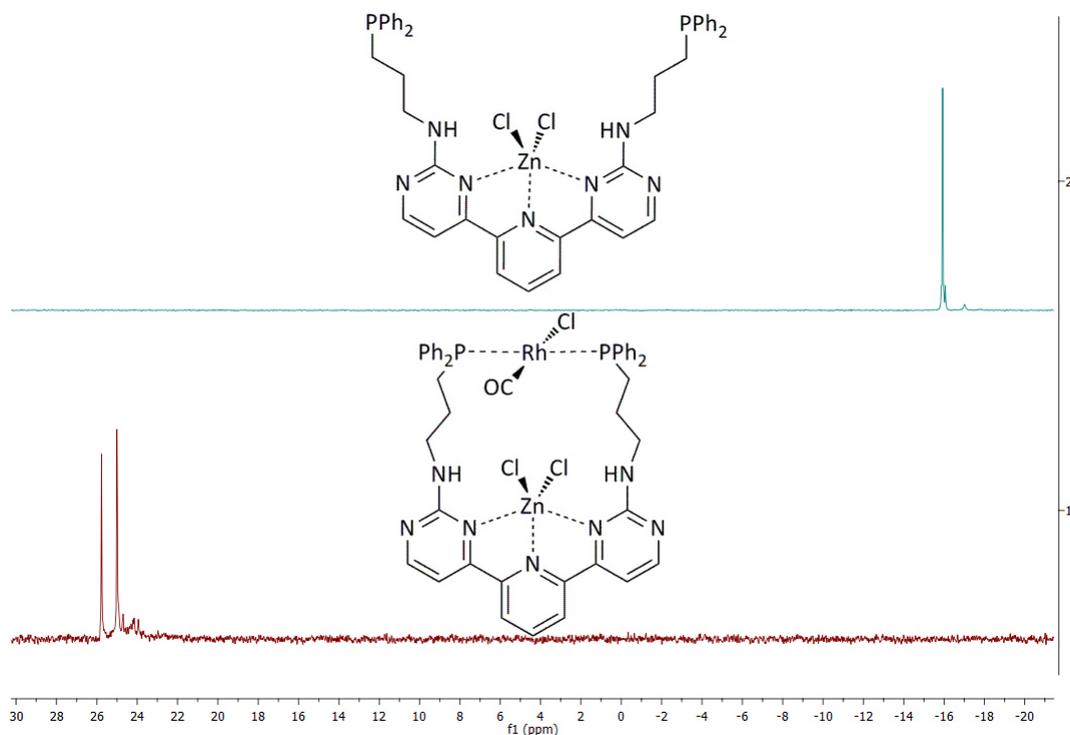


Abb. 3.23 – Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren des Komplexes **58** (oben) mit dem Produkt **63** (unten).

Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren zeigt eine klare Verschiebung des Signales für den Phosphor. Im Produkt ist ein Dublett bei 25.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 124.5$ Hz sichtbar. Der Wert für die Kopplungskonstante liegt im Bereich literaturbekannter Systeme für $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplungen.^[210] Außerdem liegt die gemessene chemische Verschiebung ebenfalls im Bereich für an Rhodium koordinierte Phosphane.^[28,209] Somit ist davon auszugehen, dass das gewünschte Produkt $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**63**) entstanden ist. Zusätzlich sind weitere Signale im Rauschen unter dem Dublett erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Bildung (teilweise löslicher) Oligomere nicht komplett ausschließen lässt.

Neben der Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie wurde **63** massenspektrometrisch untersucht. In Analogie zu den bisher genannten Zinkkomplexen findet im ESI-Prozess eine Chloridabspaltung statt. In Abbildung 3.24 sind das gemessene und simulierte Spektrum gezeigt.

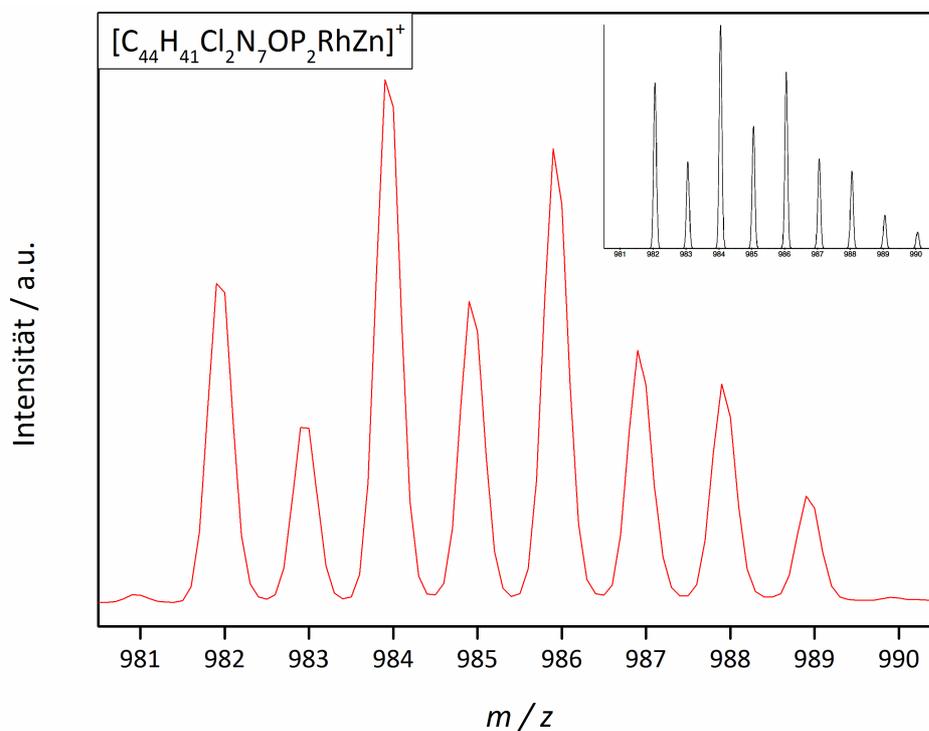


Abb. 3.24 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[63 - Cl]^+$.

Die Messung des Infrarotspektrums von **63** zeigt eine starke Bande bei einer Wellenzahl von 1966 cm^{-1} , welche zweifelsfrei der Schwingung des Carbonylliganden zugeordnet werden kann.^[40] Dies ist ein weiteres, klares Indiz für die Bildung des gewünschten Produktes. In Abbildung 3.25 ist das IR-Spektrum von **63** zur besseren Veranschaulichung gezeigt. Die Zusammenfassung aller analytischen Daten aus NMR-, ESI-MS- und IR-Spektren sichert somit die Existenz des heterobimetallischen Komplexes **63** ab.

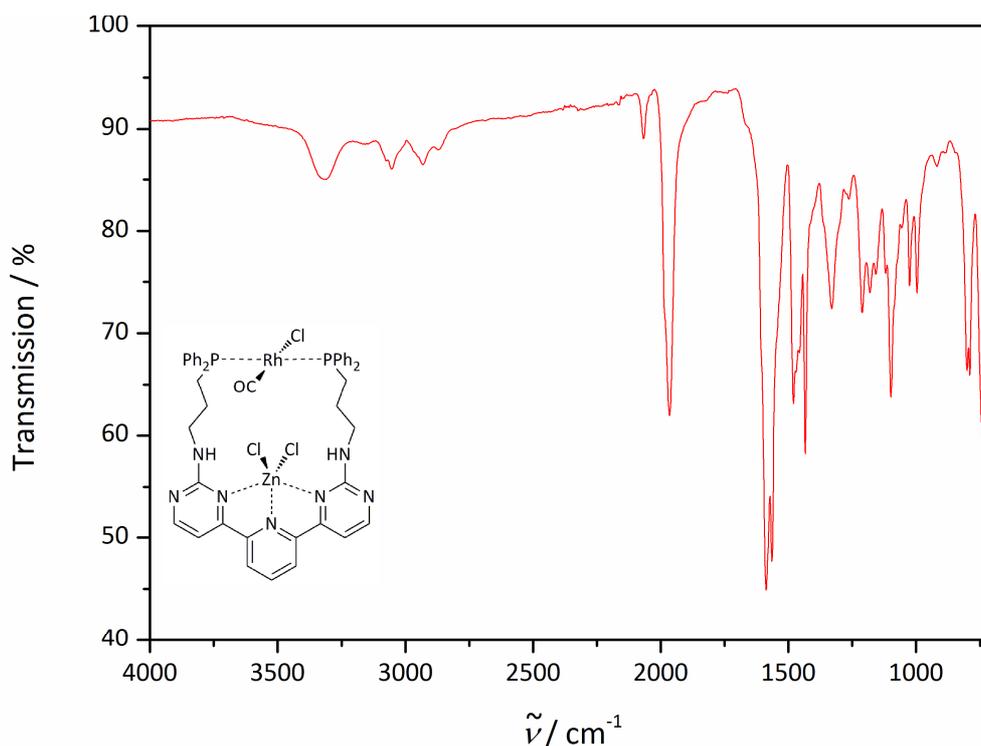


Abb. 3.25 – IR-Spektrum von **63**.

Da die Reaktion des Zinkkomplexes **58** mit dem Rhodiumprecursor zum gewünschten Produkte führt, wurde die Reaktion zu Testzwecken mit dem unkomplexierten Liganden **32** wiederholt. Hierbei bildete sich eine blassgelbe Lösung und ein signifikanter Anteil an farblosem Feststoff. Dieser Feststoff stellt höchstwahrscheinlich wieder ein Polymer dar, da er sich in keinem Lösungsmittel ausreichend zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung löst. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Filtrat verbleibt eine Spatelspitze an blassgelbem Feststoff, der für die Messung eines ^{31}P -NMR-Spektrums gerade so ausreicht. Dieses Spektrum zeigt ein Dublett, welches sich nur kaum aus dem Rauschen heraushebt.

Die Befunde der Komplexierung mit Rhodium zeigen, dass die Einbringung von Zink als eine „funktionale Kooperativität“^[110,111] gedeutet werden kann und dass Zink als koordinative Schutzgruppe in Frage kommt. Mit den Erkenntnissen der Synthese des Rhodiumkomplexes **63** wird deutlich, dass die Kette zwischen dem aromatischen Gerüst und dem Phosphan in **31** zu kurz ist, um als Pinzettenligand zu fungieren, wohingegen **32** ein ideales System für diese Ligandenklasse darzustellen scheint.

Als weiterer möglicher Koordinationspartner für die Phosphane wurde der Zinkkomplex **58** mit Bis(benzonitril)platin(II)chlorid umgesetzt, analog zu der für Komplex **63** erfolgreichen Synthese. Das ^{31}P -NMR-Spektrum aus dieser Reaktion zeigt Abbildung 3.26 und stellt das Produkt $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2[\text{PtCl}_2]$ (**64**) dar.

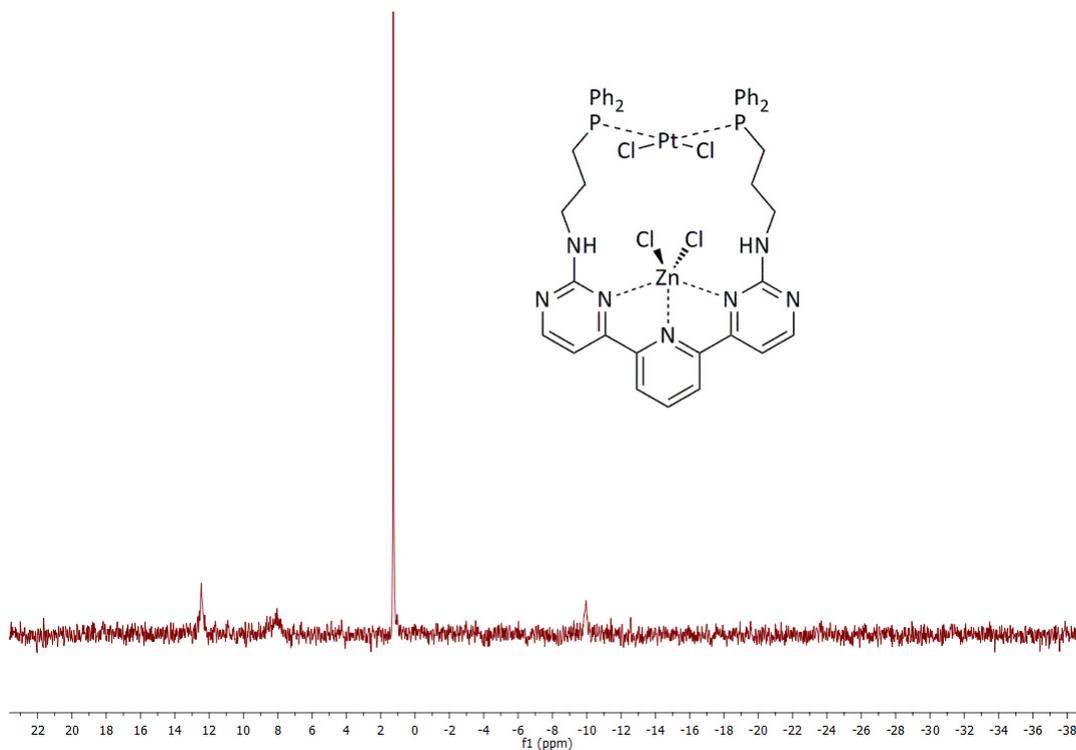


Abb. 3.26 – ^{31}P -NMR-Spektrum von **64**.

Die chemische Verschiebung von 1.2 ppm – im Vergleich zu -16 ppm in **58** – ist ein Beweis für die Änderung der Elektronendichte am Phosphor. Zusätzlich ist ein Dublett für die $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung zu sehen. Dieses Signalmuster ist typisch für eine Koordination von Platin an Phosphor, da lediglich ein Isotop des Platins – das ^{195}Pt – NMR-aktiv ist.^[211] Da ^{195}Pt eine relative Häufigkeit von 33.8 % hat, sind im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett für die Kopplung zum NMR-aktiven Kern und ein Singulett für die inaktiven Isotopen zu sehen. Die bereits erwähnte $^1J_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung hat in **64** einen Wert von 3658 Hz und spricht damit gemäß literaturbekannten Daten klar für eine *cis*-Koordination der Phosphane.^[212]

Für Komplex **64** wurde ebenfalls ein Massenspektrum aufgenommen. Es zeigt dieselben Befunde wie für alle anderen Komplexe, nämlich eine Chloridabspaltung. Abbildung 3.27 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

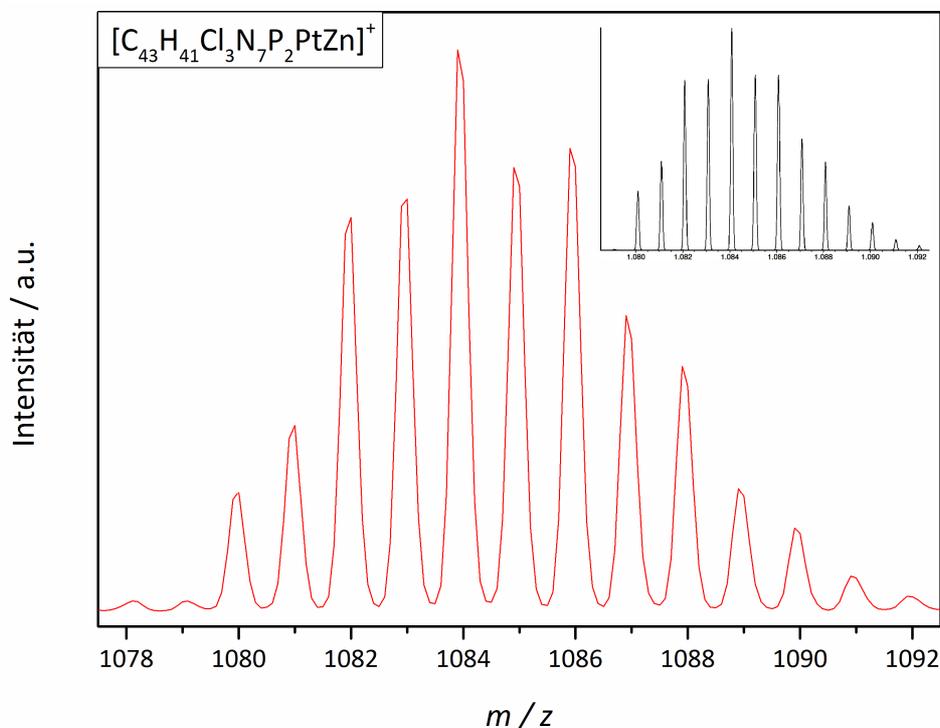


Abb. 3.27 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[64 - \text{Cl}]^+$.

Mit den Synthesen der bimetallichen Komplexe **63** und **64** ist erwiesen, dass sich die Zielliganden – sofern mindestens drei Kohlenstoffatome die Aminogruppe und das Phosphan überbrücken – als Pinzettenliganden eignen und dabei die Phosphate sowohl *cis*- (für den Komplex mit Platin) als auch *trans*-Geometrien (Rhodium) tolerieren.

Um weitere Rückschlüsse auf das Komplexierungsverhalten am aromatischen Grundgerüst des Liganden **31** zu ziehen, wurde das Substratspektrum auf ein frühes 3d-Metall (Chrom(III)chlorid), sowie ein redoxaktives 4d-Metall (Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid) ausgeweitet.

Die Reaktion von Chrom(III)chlorid mit **31** zeigt keine Umsetzung. Dies liegt daran, dass sich das violett gefärbte Chromsalz nicht in Ethanol löst. Daher wurde als

lösliche Vorstufe das Tetrahydrofuranaddukt **50** hergestellt. Hierzu gibt man Chrom(III)chlorid mit einer Spatelspitze Zinkpulver in eine Hülse und führt eine Soxhlet-Extraktion durch.^[192] Durch das Zink wird Chrom(III) in Spuren reduziert (Cr^{2+}), welches katalytisch weiteres Chrom(III) in Lösung bringt.

Setzt man **50** für die Reaktion mit **31** in Ethanol ein,^[213] so tritt ein Farbwechsel von violett nach gelb-grün auf, was auf eine erfolgreiche Komplexierung zur gewünschten Struktur $\text{bpp}[\text{CrCl}_3]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**65**) schließen lässt. NMR-Spektroskopie ist für diesen Komplex durch Paramagnetismus nicht anwendbar. Die Aufnahme von Massenspektren des Komplexes **65** führt zu ungewöhnlichen Ergebnissen. Formel ist im Massenspektrum die Verbindung $[\text{65} + \text{EtOH} - \text{H}_2]^+$ zweifelsfrei nachweisbar. Die Abspaltung von Wasserstoff ist bislang nicht erklärbar. Die Tatsache, dass ein theoretisch neutraler Komplex als ionische Struktur nachweisbar ist, legt die Vermutung nahe, dass **31** in diesem Falle ein Elektron abgibt. Ähnliche Beispiele sind für tridentate *N*-Donor-Liganden mit Eisen als Zentralmetall bereits bekannt.^[214] Abbildung 3.28 zeigt das Massenspektrum und die Simulation.

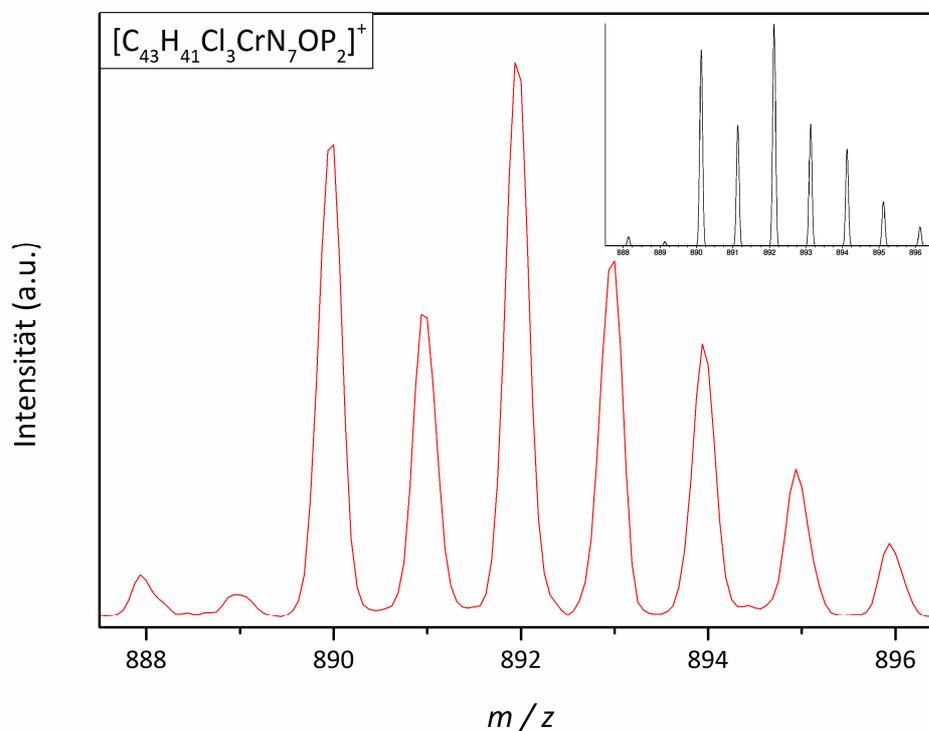


Abb. 3.28 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\text{65} + \text{EtOH} - \text{H}_2]^+$.

Zur Komplexierung von **31** mit Ruthenium(II / III) waren verschiedene Ansätze nötig, um eine erfolgreiche Komplexbildung annehmen zu können. Der erste (herkömmliche) Ansatz mit der Umsetzung von Tris(triphenylphosphan)-ruthenium(II)chlorid (**51**) in Dichlormethan – wie er bereits mehrfach in der Arbeitsgruppe Thiel praktiziert wurde – liefert einen rot-braunen Feststoff.^[21] Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt eine (unerwünschte) Koordination an die Phosphaneinheiten des Liganden.

Im folgenden Ansatz wurde Polyaquaruthenium(III)chlorid mit **31** umgesetzt.^[215] Analog zur vorher beschriebenen Synthese stellte das Reaktionsprodukt einen rot-braunen Feststoff dar. Das ³¹P-NMR-Spektrum zum besagten Ansatz zeigte neben Resten von **31** einige Peaks im Bereich für Phosphanoxide. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass in Lösung ein Redoxprozess aufgetreten ist, bei dem Ruthenium(III) reduziert und das Phosphan oxidiert wurde.

Analog zu den Ansätzen mit **31** wurde **42** in ersten Experimenten mit Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid umgesetzt. Die Verwendung von **42** im Vergleich zu **41** wird hierbei mit einer geringeren sterischen Hinderung für die Koordination des Rutheniums durch die zusätzliche Methyleneinheit begründet. Nach der Synthese und Aufarbeitung verbleibt ein rot bis braun gefärbter Feststoff, welcher eine starke Dynamik bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum aufweist. Genauere Untersuchungen zu diesem Sachverhalt waren zeitlich nicht mehr durchführbar. Das ³¹P-NMR-Spektrum des Produktes zeigt ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 43 ppm sowie ein scharfes Singulett bei 29 ppm. Eine Kontamination des Produktes mit Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid kann hierbei ausgeschlossen werden, da die Reaktionsmischung intensiv mit Diethylether und Methanol gewaschen wurde. Das Signal bei 43 ppm wird den sulfidierten Phosphanen zugeordnet, wohingegen die chemische Verschiebung bei 29 ppm – angelehnt an frühere Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe^[21,126] – vermutlich einem Triphenylphosphan in einer kationischen Umgebung zugehört. Das (postulierte) Reaktionsprodukt (**66**) zeigt Abbildung 3.29.

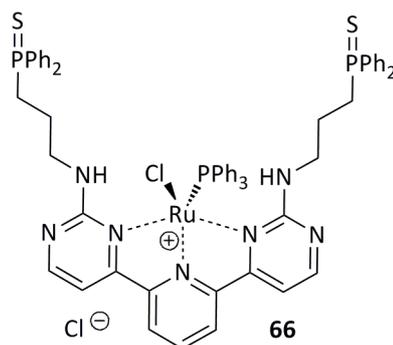


Abb. 3.29 – Vorgeschlagene Struktur von **66**.

Die massenspektrometrische Charakterisierung von **66** zeigt im kationischen Modus keine Isotopenmuster, die auf die Existenz der Zielstruktur in der Gasphase schließen lassen. Die Messung im negativen Modus weist zweifelsfrei das Isotopenmuster von $[\mathbf{66} + \text{Cl}]^-$ aus. Der Vergleich zwischen dem gemessenen und dem simulierten Spektrum ist in Abbildung 3.30 illustriert. Die Komplexierung von Ruthenium scheint mit den sulfidierten Phosphanen zu funktionieren, allerdings sind noch genauere Studien über das entstehende Produkt von Nöten.

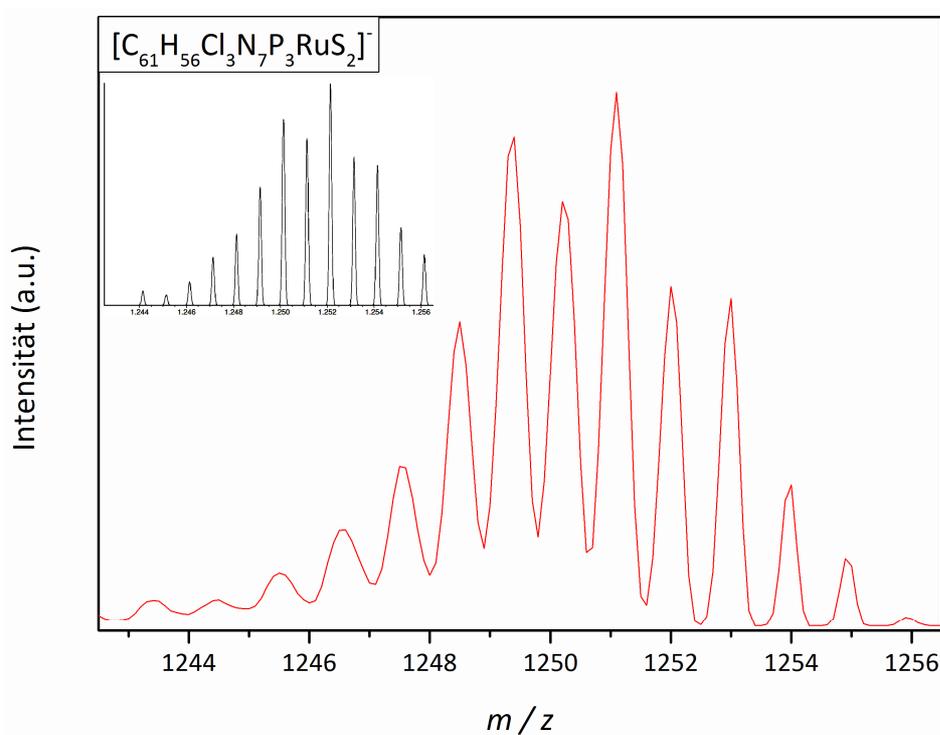


Abb. 3.30 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{66} + \text{Cl}]^-$.

Zur Komplexierung von Tetrahydrothiophengold(I)chlorid ist eine Verwendung von **66** denkbar. Eine Entschützung der „koordinativen Schutzgruppe“ Schwefel sollte auch ins Auge gefasst werden. Diverse Reduktionen des Phosphansulfids in **66** mit Trichlorsilan, Raney-Nickel oder Tris(dimethylamino)phosphan^[216-218] zeigten keinerlei Erfolg. Somit müssen andere potenzielle Reduktionsmittel ausgewählt werden, die zwar das Phosphansulfid reduzieren, jedoch die Oxidationsstufe am Ruthenium unberührt lassen.

Wie bereits für die Nickel(II)- und Eisen(II)komplexe mit Terpyridin-Strukturen erwähnt, existieren oktaedrische Komplexe des Typs $[M(\text{terpy})_2]^{2+}$ mit zweiwertigen Metallionen.^[199] Die bislang im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten Komplexe wiesen ausschließlich die Koordination eines *N,N,N*-Donors auf. Um die Bildung der Strukturen mit zwei Liganden zu begünstigen, wurden Metall(II)salze mit nicht-koordinierenden Anionen ausgewählt. Erste Experimente wurden mit Nickel(II)-verbindungen durchgeführt, da die Ausgangsmaterialien verhältnismäßig günstig sind und kein Redoxprozess während der Reaktion zu erwarten ist.

Die ersten Experimente mit kommerziell erhältlichem Nickel(II)tetrafluoroborat-hexahydrat zeigten in ESI-Messungen nicht das gewünschte Produkt. Da eine NMR-spektroskopische Charakterisierung aufgrund des paramagnetischen Charakters der Verbindung nicht möglich war, musste davon ausgegangen werden, dass dieser Ansatz nicht zielführend ist.

Als mögliche Fehlerquelle wurde das während der Reaktion frei werdende Kristallwasser ausgemacht, sodass ein wasserfreies System von Nöten war. Der Austausch der sechs Äquivalente Wasser aus dem Hexahydrat funktioniert, indem man das grünliche Salz zunächst in Acetonitril löst und anschließend einen Überschuss an Triethylorthoformiat zugibt.^[190] Nach Einengen der Lösung und Waschen des Rohproduktes mit Diethylether liegt Hexakis(acetonitril)nickel(II)-tetrafluoroborat (**46**) als blauer Feststoff vor.

Die folgende Umsetzung von **46** mit zwei Äquivalenten an Ligand **31** in Acetonitril liefert einen hellbraunen Feststoff, der erneut nicht mit NMR-spektroskopischen

Methoden charakterisierbar ist. Durch Messung von Massenspektren konnte das in der folgenden Abbildung dargestellte Komplekxkation nachgewiesen werden.

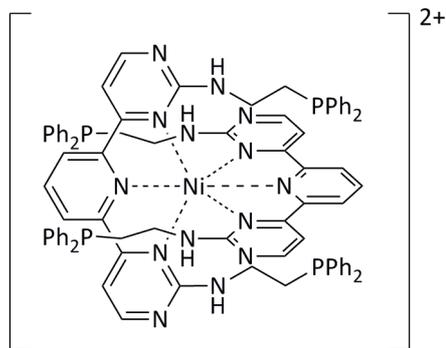


Abb. 3.31 – Komplekxkation der Reaktion von **46** mit **31**.

Der gewünschte Komplex $\text{bpp}_2[\text{Ni}]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}(\text{BF}_4)_2$ (**67**) ist somit bei der Reaktion entstanden. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 3.32 das gemessene sowie berechnete Isotopenmuster von $[\mathbf{67} - 2(\text{BF}_4)]^{2+}$ gezeigt.

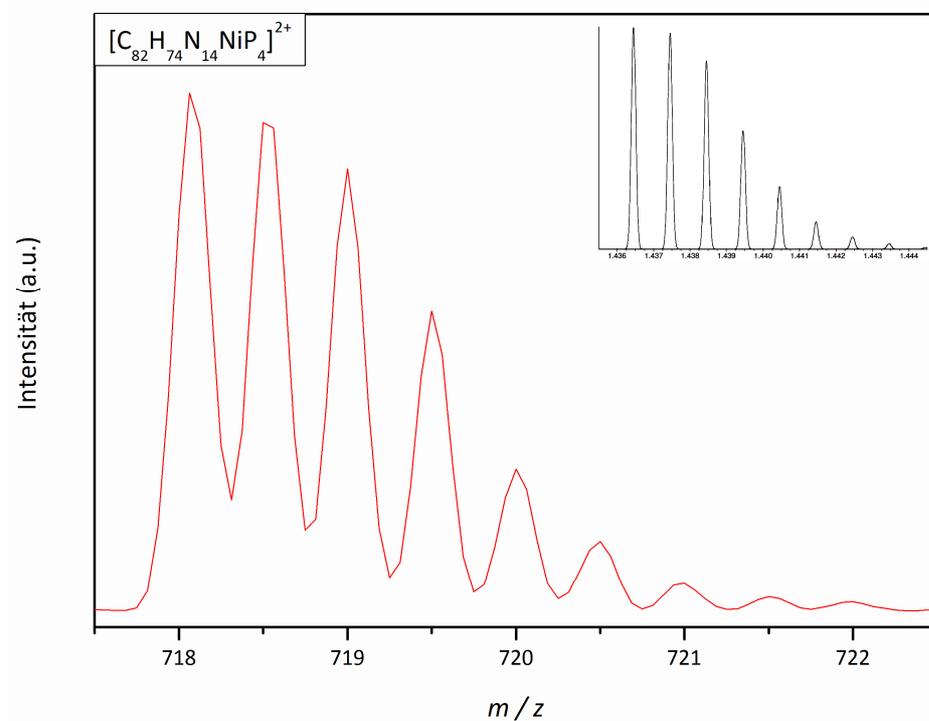


Abb. 3.32 – Isotopenmuster (rot: gemessen; schwarz: simuliert) von $[\mathbf{67} - 2(\text{BF}_4)]^{2+}$.

Zur besseren NMR-spektroskopischen Charakterisierung der dikationischen Komplexe wurden analoge Experimente mit Zink(II) als Zentralmetall durchgeführt. Als wasserfreie Systeme wurden Tetramminzink(II)tetrafluoroborat (**48**)^[219] sowie Tetrakisacetonitrilzink(II)tetrafluoroborat (**49**)^[191] gewählt. Keine der beiden Zinkquellen zeigte in den ¹H-NMR-Spektren nach der Reaktion eine Koordination; es ist lediglich der freie Ligand sichtbar.

Die Synthese der dikationischen Komplexe bietet für die Zukunft große Chancen. So ist die Darstellung von Fünfkernern – bestehend aus vier Goldzentren und einem Zentrum der 3d-Reihe – und die Herstellung von Strukturen ähnlich den Catenanen möglich, sofern die Phosphanzentren wieder als Pinzetten verwendet werden.

Mit der Synthese der Komplexe aus den Zielliganden ist ein großer Schritt auf dem Gebiet von 3MET gelungen. Neben der Darstellung verschiedener einkerniger Strukturen wurden zwei homobimetallische [Au₂], zwei heterobimetallische [ZnRh] und [ZnPt] sowie zwei heterotrimetallische Komplexe [ZnAu₂] und [FeAu₂] erfolgreich synthetisiert und charakterisiert.



4

INTERAKTIONEN IM RAHMEN VON 3MET – SPEKTROSKOPIE UND THEORIE

4.1 Photophysikalische Messungen – Eine Quantifizierung der Kooperativität?^[220]

Durch die erfolgreiche Synthese von 3MET-Komplexen sowie aufgrund der Tatsache, dass im Speziellen Gold(I)-Verbindungen nur selten Gegenstand aktueller Diskussionen auf dem Gebiet der Photophysik sind,^[221] wurde mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Gerhards eine Kooperation zur eingehenden, spektroskopischen Evaluierung der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe aufgebaut. Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. Anneken Grün und die theoretischen Berechnungen von M. Sc. Fabian Dietrich durchgeführt. Grund für die geringe Anzahl an Beispielen photophysikalisch aktiver Goldverbindungen ist, dass für die relevanten Absorptionen lediglich π - π^* -Übergänge in den Gerüsten des Liganden stattfinden.^[222]

Zur vollständigen Vergleichbarkeit zwischen dem Liganden und den einzelnen Komplexen wurden mit den Messungen der Ligand $\text{bpp}^{2\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{PPh}_2$ (**31**), der monometallische Zinkkomplex **54**, der homobimetallische Goldkomplex **59** sowie der heterotrimetallische Komplex **61** untersucht, um mögliche kooperative Effekte zwischen den Metallkomponenten analysieren zu können. In ersten Messungen wurden von den vier Verbindungen UV/Vis-Spektren gemessen und diese mit TD-DFT-Rechnungen verglichen. Die Messungen wurden in drei verschiedenen Lösungsmitteln – Acetonitril, Chloroform und Dichlormethan – durchgeführt. In Abbildung 4.1 sind exemplarisch die gemessenen und berechneten Spektren in Chloroform gezeigt. Die Maxima der jeweiligen Kurven sind dabei stets angegeben. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messungen sowie Rechnungen der Spektren ist offensichtlich; der π - π^* -Übergang ist klar hervorgehoben. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die bestimmten Maxima der gemessenen UV/Vis-Spektren in allen Lösungsmitteln an.

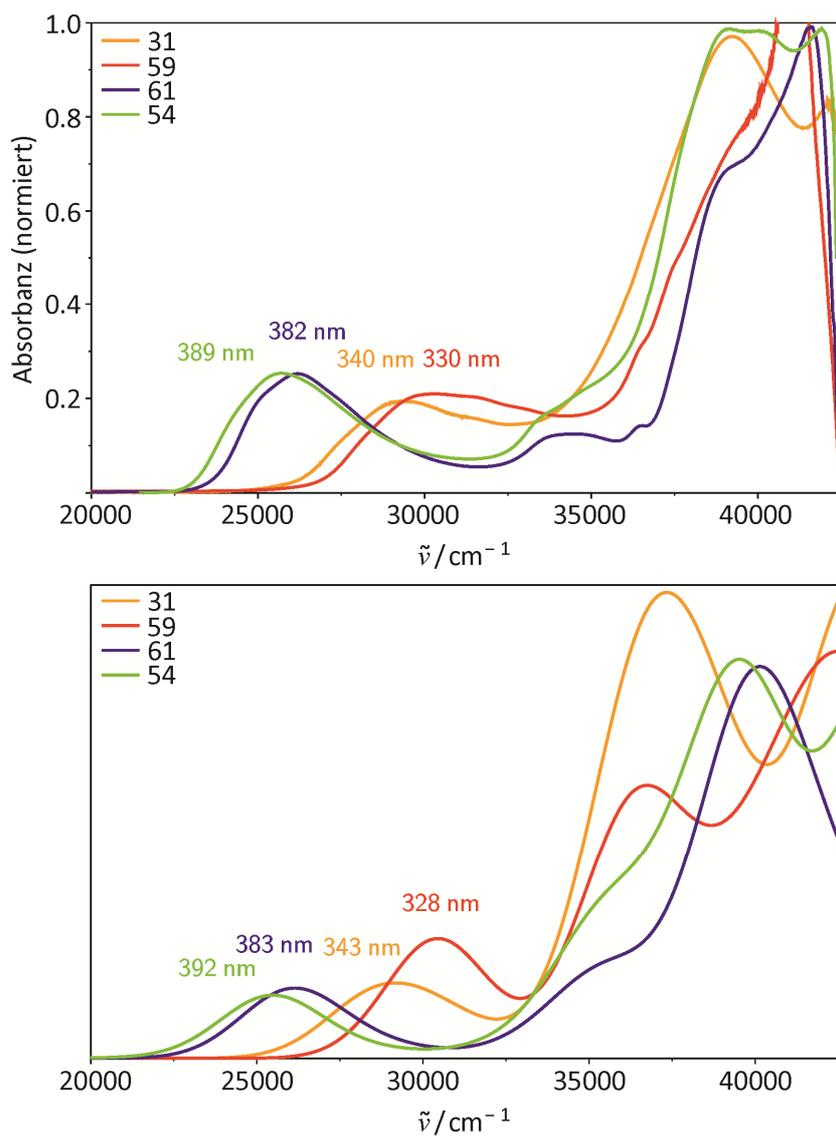


Abb. 4.1 – Vergleich zwischen gemessenen (oben) und berechneten (unten) UV/Vis-Spektren in Chloroform.

Tab. 4.1 – Übersicht über die π - π^* -Übergänge in verschiedenen Lösungsmitteln.

#	λ (CHCl ₃) / nm	λ (CH ₂ Cl ₂) / nm	λ (MeCN) / nm
31	340	339	339
54	389	385	378
59	330	329	333
61	382	375	375

Aus den Messdaten wird ersichtlich, dass die Komplexierung mit Gold(I) in allen Fällen eine, durch Solvatochromie beeinflusste, hypsochrome Verschiebung im Bereich zwischen 6 und 10 nm verursacht, wohingegen die Komplexierung mit Zink eine signifikante bathochrome Verschiebung zwischen 38 und 48 nm bewirkt. Die starke bathochrome Verschiebung, die nach der Komplexierung mit Zink auftritt, kann vermutlich auf die erzwungene Rotation des Ligandengerüsts, welche bereits in Kapitel 3 diskutiert wurde, zurückgeführt werden.

Ausgehend von der Festkörperstruktur von **61** wurden die Molekülstrukturen mit DFT-Methoden optimiert. Diese optimierten Geometrien sind in Abbildung 4.2 illustriert.

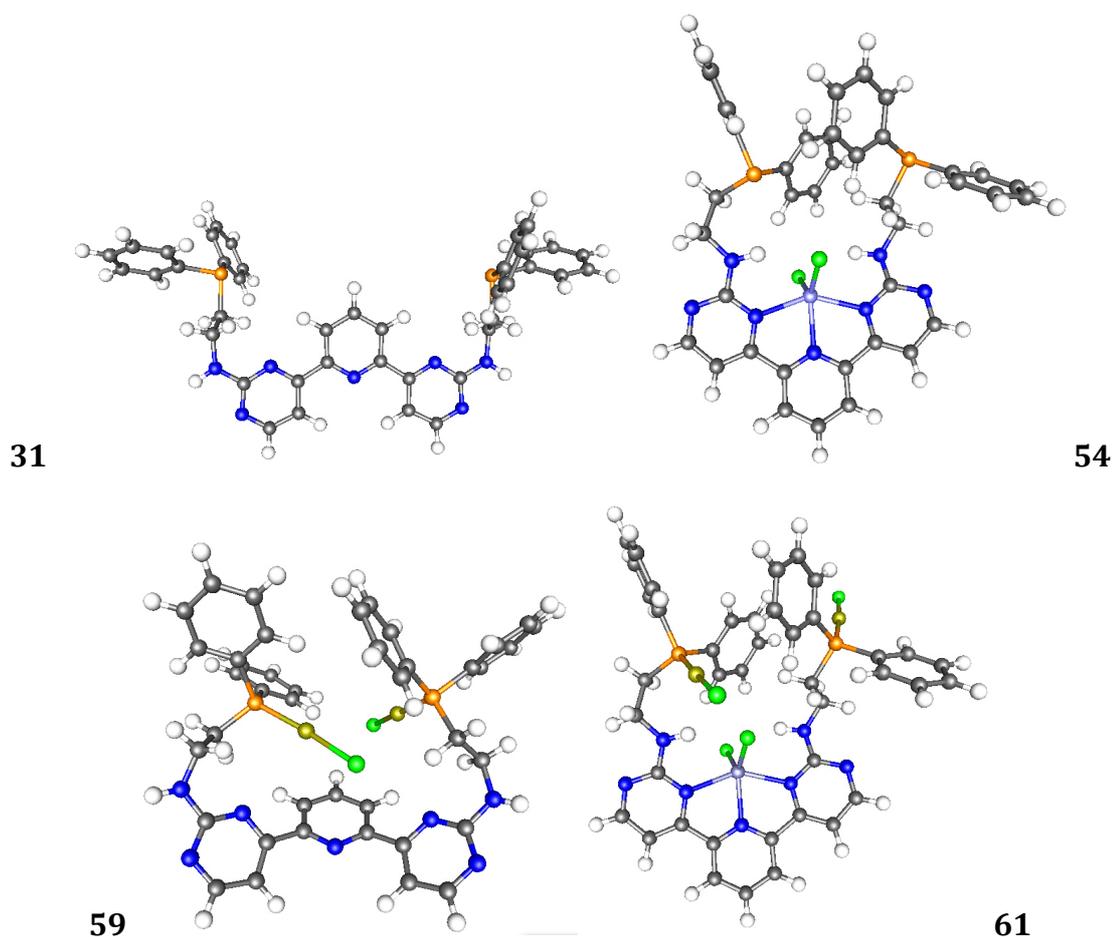


Abb. 4.2 – Geometrien (optimiert) von **31**, **54**, **59** und **61**.

Mit den Erkenntnissen aus den UV/Vis-Spektren wurden von den vier Verbindungen die entsprechenden Emissionsspektren gemessen. In Abbildung 4.3

sind die gemessenen Spektren – in Analogie zu Abbildung 4.1 – in Chloroform dargestellt.

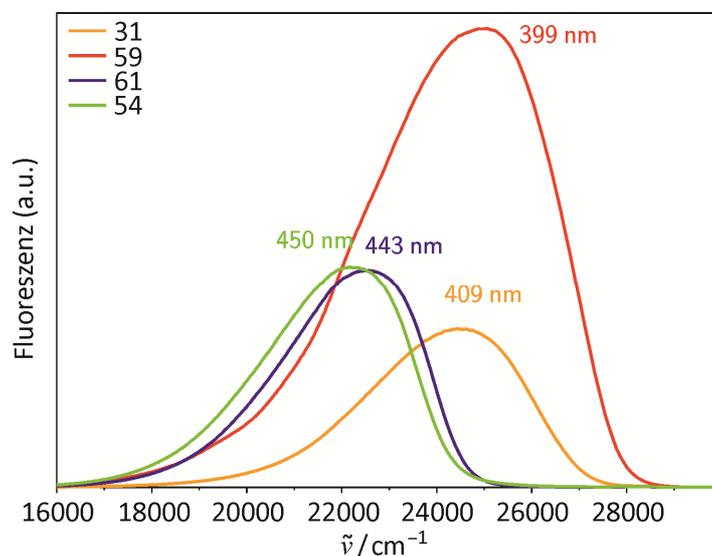


Abb. 4.3 – Vergleich der gemessenen Emissionsspektren in Chloroform.

Analog zu den Absorptionsspektren zeigt die Komplexbildung mit Gold(I) in allen Lösungsmitteln eine hypsochrome Verschiebung zwischen 9 und 11 nm. Die Einführung von Zink bewirkt eine bathochrome Verschiebung zwischen 20 und 48 nm. Tabelle 4.2 fasst diese Befunde – übergreifend für alle Lösungsmittel – zusammen.

Tab. 4.2 – Übersicht über die Maxima in den Emissionsspektren.

#	λ (CHCl_3) / nm	λ (CH_2Cl_2) / nm	λ (MeCN) / nm
31	409	409	419
54	450	448	444
59	399	398	412
61	443	446	446

Die anschließende Messung von Lebensdauern der angeregten Zustände des Liganden und der Komplexe ergab Messwerte im Bereich von Nanosekunden,

weshalb die Emission als Fluoreszenz zu bezeichnen ist.^[223] Die beiden folgenden Tabellen geben die gemessenen sowie berechneten Fluoreszenzlebensdauern an. Für die berechneten Lebensdauern werden die ersten vier Übergänge berücksichtigt.

Tab. 4.3 – Übersicht über die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern
($\lambda_{Ex} = 293$ nm).

#	$\tau(\text{CHCl}_3) / \text{ns}$	$\tau(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{ns}$	$\tau(\text{MeCN}) / \text{ns}$
31	2.00	0.395	1.02
54	3.67	3.70	3.21
59	1.28	1.18	1.11
61	1.37	1.29	1.08

Tab. 4.4 – Übersicht über die berechneten Fluoreszenzlebensdauern.

#	$\tau(\text{CHCl}_3) / \text{ns}$	$\tau(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{ns}$	$\tau(\text{MeCN}) / \text{ns}$
31	6.55	6.93	7.86
54	9.26	8.16	8.08
59	2.87	3.21	3.86
61	6.51	6.24	8.18

Im Trend stimmen die gemessenen mit den berechneten Lebensdauern überein, auch wenn die berechneten Werte zu hoch ausfallen. Insgesamt sind die Lebensdauern des reinen Zinkkomplexes deutlich höher als diejenigen der anderen Verbindungen. Dieser Befund kann möglicherweise mit der Anregung in ein anderes Energieniveau begründet werden: Während **31**, **59** und **61** den Übergang vom S_0 - in den S_1 -Zustand vollziehen, sind für **54** Anregungen bis in einen S_4 -Zustand möglich.

Die Summe der hypsochromen Verschiebung aus der Komplexbildung mit Gold(I) und der bathochromen Verschiebung durch Einbringung von Zink(II) ist sowohl in den Absorptions- als auch Emissionsspektren deutlich erkennbar. Geht man davon

aus, dass keine Kooperativität zwischen den Metallen vorliegt, so ergäbe die Energiedifferenz der Maxima zwischen **59** und **31**, subtrahiert von der Differenz zwischen **61** und **54**, den Wert 0.

$$\Delta\tilde{\nu}_c = [\tilde{\nu}(\mathbf{61}) - \tilde{\nu}(\mathbf{54})] - [\tilde{\nu}(\mathbf{59}) - \tilde{\nu}(\mathbf{31})] \quad (4.01)$$

In Gleichung (4.01) stehen die einzelnen Werte von $\tilde{\nu}$ für die jeweiligen Wellenzahlen der zugehörigen Maxima, welche durch die Umrechnung in (4.02) zugänglich sind.

$$\tilde{\nu} = \frac{10^7 \cdot \text{nm}}{\lambda} \text{cm}^{-1} \quad (4.02)$$

Der Wert für $\Delta\tilde{\nu}_c$ ist – wie oben beschrieben – gleich 0, wenn keine Kooperativität vorliegt und wird im Rahmen dieser Arbeit als „Kooperativitätsdifferenz“ bezeichnet. Jede Abweichung kann mit dem Vorliegen eines kooperativen Effektes begründet werden. Mithilfe der Differenzbildung der Daten von Komplexen mit und ohne Koordination von Zink(II) kann somit der zusätzliche Effekt durch die Einbringung von Gold(I) verstanden werden. In Tabelle 4.5 sind die Werte für $\Delta\tilde{\nu}_c$ aus den Experimenten und den Berechnungen gegenübergestellt. Für die Emissionsspektren liegen keine berechneten Werte vor, da diese mit den verwendeten Programmen nicht ermittelt werden können.

Tab. 4.5 – Übersicht über die Werte der Kooperativitätsdifferenzen.

	$\Delta\tilde{\nu}_c$ (CHCl ₃) / cm ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}_c$ (CH ₂ Cl ₂) / cm ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}_c$ (MeCN) / cm ⁻¹
Absorption (expt.)	-414	-505	-310
Absorption (theo.)	-615	-541	-435
Emission	-262	-575	-506

Das Verhalten in den Absorptions- sowie Emissionsspektren bezüglich der Kooperativitätsdifferenz ist analog und stimmt – für die Absorptionsspektren – gut

mit den berechneten Werten überein. Die ermittelten Werte sind ausnahmslos kleiner als 0. Dies bedeutet, dass die hypsochrome Verschiebung durch die Koordination von Gold(I) in **61** – verglichen mit **54** – sich weniger stark auswirkt als beim Vergleich zwischen **59** und **31**.

Diese Befunde aus den Messungen und Berechnungen aus der Arbeitsgruppe Gerhards bestätigen sehr deutlich einen kooperativen Effekt, der sich mit der Koordination von Zink(II) anderwertig äußert als ohne. Nach der Definition der kooperativen Effekte aus Kapitel 1^[110,111] ist dieser Effekt einer funktionalen Kooperativität zuzuordnen. Des Weiteren ist es durch die Einführung einer neuen Variablen – der Kooperativitätsdifferenz – erstmals möglich, derartige kooperative Effekte quantitativ zu beschreiben, anstatt lediglich auf eine qualitative Betrachtung zurückzugreifen.

4.2 Quantenchemische Rechnungen –

Die Betrachtung von Gasphasenstrukturen

In Kapitel 3 wurde bereits eingehend auf die Charakterisierung der synthetisierten Komplexverbindungen mittels Elektrosprayionisation und Massenspektrometrie eingegangen. Die Strukturen der dabei in der Gasphase vorliegenden Komplexionen wurden durch theoretische Berechnungen von Dipl.-Chem. Andreas Heimermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph van Wüllen verifiziert. Als Modellsystem für sämtliche berechneten Systeme diente dabei der strukturanalytisch gesicherte heterotrimetallische Komplex **61**.

Aus den ESI-MS-Spektren sämtlicher gemessener Komplexe dieser Arbeit wurde im ersten Schritt stets die Abspaltung eines Chloridanions beobachtet, welches das jeweilige Komplexkation $[\mathbf{M} - \text{Cl}]^+$ generiert. Aus den Daten der Kristallstrukturanalyse des Komplexes **61** wurde nacheinander jedes der vier vorhandenen Chloridanionen abstrahiert und die dabei entstehenden Strukturen optimiert. Als fünfte Variante wurde ein μ -verbrückendes Chlorid zwischen zwei Goldzentren angenommen^[224] und diese Struktur ebenfalls einer Optimierung unterworfen. In Tabelle 4.6 sind die relativen Energien der optimierten Strukturen sowie die berechneten Gold(I)-Gold(I)-Abstände zusammengetragen. Die Werte von eins bis

vier entsprechen dabei den jeweiligen Chloratomen aus der Kristallstruktur von **61**. Die niedrigste relative Energie wurde auf den Wert 0 gesetzt.

Tab. 4.6 – Übersicht über die relativen Energien und Gold(I)-Gold(I)-Abstände in den möglichen Strukturen von **[61 – Cl]⁺**.

Chlorid	$E_{rel} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$d(\text{Au} \cdots \text{Au}) / \text{Å}$
1	152	9.54
2	157	9.44
3	154	9.06
4	49.6	6.13
μ	0	3.45

Die Daten aus den berechneten Strukturen bestätigen die in Kapitel 3 vorgeschlagene Geometrie für **[61 – Cl]⁺**, nämlich die Existenz einer μ -Chloridoverbrückung zwischen den beiden Gold(I)zentren. Die optimierte Geometrie ist in Abbildung 4.4 aufgeführt.

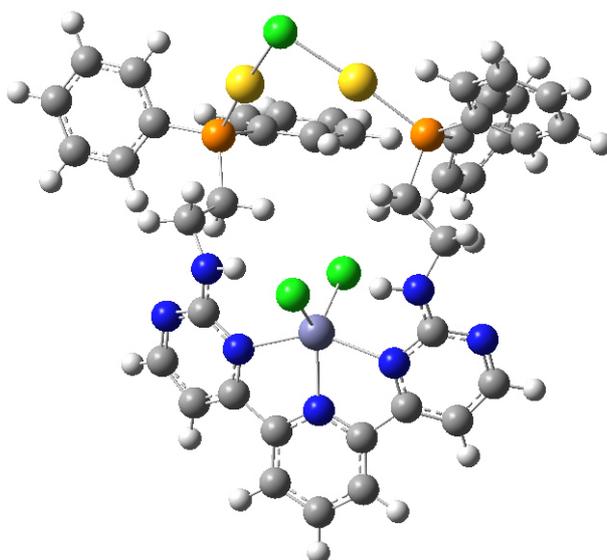


Abb. 4.4 – Geometrie (optimiert) von **[61 – Cl]⁺**.

Bei einem Abstand zwischen den Gold(I)zentren von 3.45 Å ist die Abschätzung einer aurophilen Wechselwirkung schwierig,^[100] da der Wert im Bereich des zweifachen van-der-Waals-Radius von Gold (1.66 Å) liegt.^[225]

Im ESI-Prozess wurde als Fragment ebenfalls **[61 – ZnCl₃]⁺** erhalten. Zur Vereinfachung wurden für die Berechnung der relativen Energien in diesem Falle lediglich die Chloridanionen mit den Bezeichnungen „1“ und „3“ sowie das Chlorid via μ -Verbrückung berechnet, um die Hypothese besagter Verbrückung für das zinkfreie Kation zu evaluieren. In der folgenden Tabelle sind die relativen Energien sowie Abstände zwischen den Gold(I)zentren dargestellt.

Tab. 4.7 – Übersicht über die relativen Energien und Gold(I)-Gold(I)-Abstände in den möglichen Strukturen von **[61 – ZnCl₃]⁺**.

Chlorid	$E_{rel} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$d(\text{Au} \cdots \text{Au}) / \text{Å}$
1	152	9.44
3	11.3	6.16
μ	0	3.72

Auch für dieses Komplexkation bestätigen die Rechnungen die postulierte Struktur. Die folgende Abbildung zeigt die optimierte Geometrie von **[61 – ZnCl₃]⁺**.

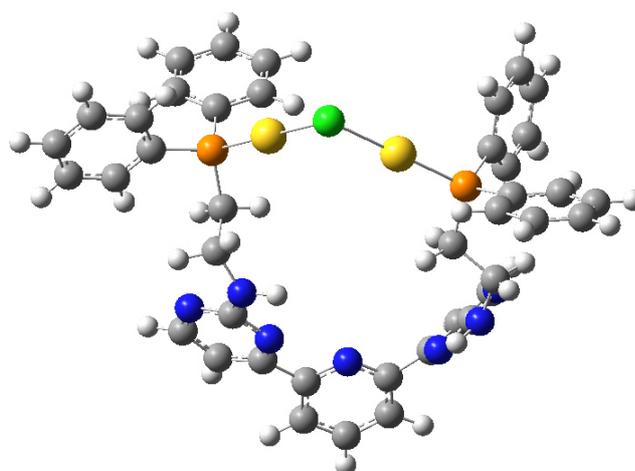


Abb. 4.5 – Geometrie (optimiert) von **[61 – ZnCl₃]⁺**.

Für die Berechnung der Strukturen von $[54 - \text{Cl}]^+$ wurde keine Energiekonvergenz erhalten, weshalb die Betrachtungen für diese Komplexbildung in Analogie zu den berechneten Strukturen von $[61 - \text{Cl}]^+$ durchgeführt wurden. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 4.6 eine Struktur von $[61 - \text{Cl}]^+$ aufgeführt, in welcher ein Chloridoligand vom an Zink(II) abstrahiert wurde, um eine möglichst große Analogie zu $[54 - \text{Cl}]^+$ gewährleisten zu können.

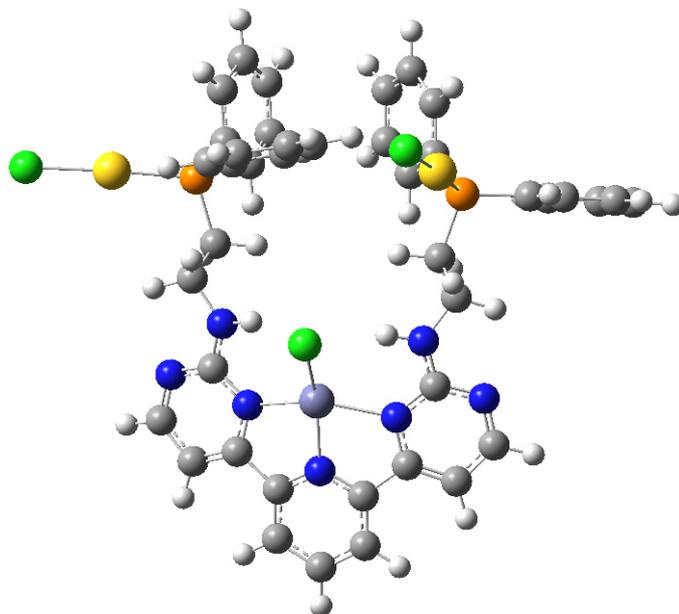


Abb. 4.6 – Geometrie (alternativ) von $[61 - \text{Cl}]^+$.

In der gezeigten Struktur weisen beide Aminprotonen zum verbleibenden Chlorid am Zink(II)zentrum. Die berechneten Abstände betragen dabei 2.26 respektive 2.29 Å. Dies ist ein klarer Hinweis auf eine Wasserstoffbrückenbindung des Chlorids zu beiden Wasserstoffen der Amingruppen. Mit diesen Erkenntnissen kann die postulierte Struktur für $[54 - \text{Cl}]^+$ aus Kapitel 3 auch bestätigt werden. Für die Anlagerung von Methanol, die ebenfalls im ESI-Prozess beobachtet wurde, konnten aus Zeitgründen keine Berechnungen mehr durchgeführt werden. Eine Bestätigung dieser Struktur steht somit noch aus.

Mit den theoretischen Rechnungen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph van Wüllen konnten klare Indizien für die Verifikation der postulierten Gasphasenstrukturen aus den Elektrosprayionisationsspektren gewonnen werden.

Lediglich die Existenz von aurophilen Wechselwirkungen in den Strukturen konnte nicht bewiesen – allerdings auch nicht widerlegt – werden. Zur genaueren Analyse dieses Verhaltens sollte der heterotrimetallische Komplex **61** mit einem Silbersalz umgesetzt werden, welches ein nicht koordinierendes Anion beinhaltet. Um eine Kristallisation des kationischen Komplexes zu erleichtern, sollte hierbei auf ein möglichst großes Gegenion zurückgegriffen werden.



5

HOMOGENE KATALYSE UNTER BETEILIGUNG MEHRERER METALLZENTREN

Im vorigen Kapitel wurde die Möglichkeit zur Realisierung kooperativer Effekte auf dem Gebiet der Photochemie diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden aber auch katalytische Experimente mit dem homobimetallischen Goldkomplex **59**, den trimetallischen Zink/Gold- sowie Eisen/Goldsystemen **61** und **62** sowie Triphenylphosphangold(I)chlorid als Referenzsystem durchgeführt.

Grundsätzlich wird erwartet, dass die im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten, trimetallischen Systeme kooperative Effekte ausüben – in diesem Fall durch Vorkoordination eines Eduktes.^[110,111] Dieses Edukt würde dann in die räumliche Nähe zum Goldzentrum gebracht, an welchem die Katalyse schlussendlich abläuft. Es handelt sich demnach um eine entropische Kooperativität im Sinne von 3MET und einer Katalyse vom Typ 1 nach der Definition in Kapitel 1. Ein möglicher Zwischenzustand in einer Hydroarylierungssequenz von 4-Methylstyrol mit 1-Methylindol ist in Abbildung 5.1 postuliert. Hierbei wird **61** als Katalysator angenommen.

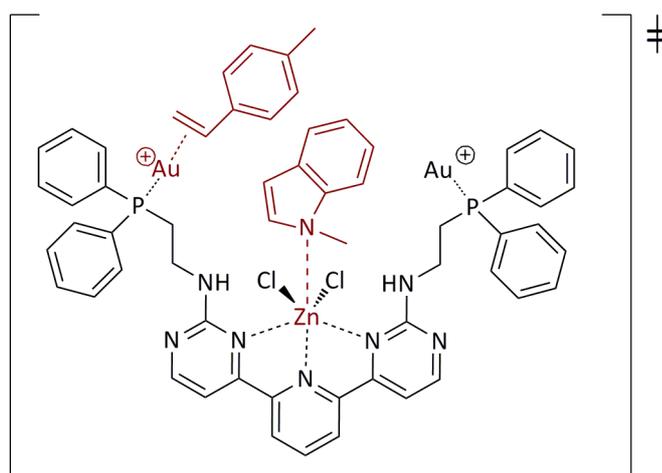


Abb. 5.1 – Übergangszustand in der Hydroarylierung (postuliert).

Gold(I) ist nach der Definition von Pearson eine weiche Lewis-Säure^[196] und agiert somit eher carbophil als oxophil. Die Koordination von Gold(I)-verbindungen an

ungesättigte Systeme findet somit bevorzugt im Vergleich zur Koordination an Sauerstoff statt. Die mit Phosphanen funktionalisierten Gold(I)chloride müssen vor der eigentlichen katalytischen Sequenz mit einem Silbersalz aktiviert werden. Die hierbei entstehenden kationischen Komplexe sind die katalytisch aktiven Spezies.

Betrachtet man die Folgereaktion der side-on-Koordination eines kationischen Gold(I)fragmentes an ein Alkin, so können sich intermediär zwei Vinylgoldverbindungen bilden. Dieser Zusammenhang ist anhand einer Hydroarylierung in Abbildung 5.2 mit Phenylacetylen beziehungsweise Ethylpropargylat veranschaulicht.^[103]

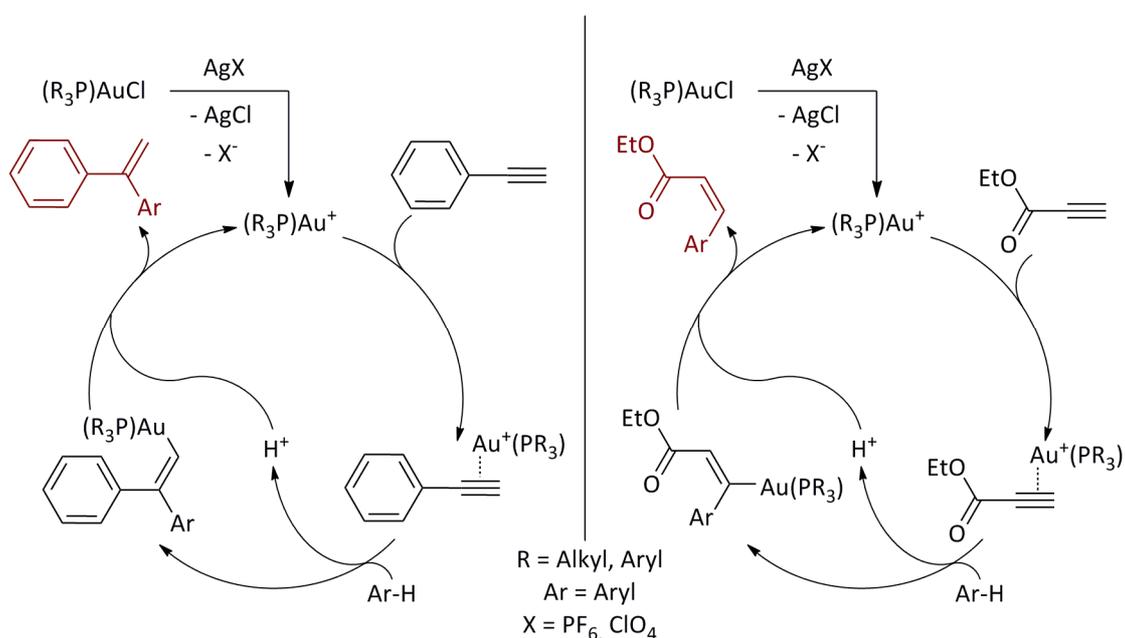


Abb. 5.2 – Unterschiede der Selektivität in der Hydroarylierung.

Im Anschluss an die side-on-Koordination an das Alkin greift das Aren die andere Seite der Dreifachbindung an. Im Falle von Phenylacetylen bildet sich nach einer zur elektrophilen aromatischen Substitution analogen Reaktion mit dem Aren der Vinylgoldkomplex. Die veränderte Selektivität bei der Hydroarylierung mit Ethylpropargylat resultiert aus dem weichen Charakter von Gold(I). Nach dem Angriff des Arens auf die Dreifachbindung ordnet sich das vinylierte Zwischenprodukt so an, dass Gold(I) eine möglichst große Distanz zu den Sauerstoffatomen aufweist. Im abschließenden Schritt wird durch Protonierung der Katalysator wieder frei. Somit

bilden sich bei dieser sogenannten Protodeaurierung im Falle von Phenylacetylen ein terminales und für Ethylpropargylat ein internes Olefin.^[103]

Die ersten Experimente wurden analog zu Reetz zur Hydroarylierung von Mesitylen mit Ethylpropargylat durchgeführt. Als mögliche Reaktionsprodukte entstehen dabei die Mono- respektive Diester von Acrylsäurederivaten.^[103] Der zugrunde liegende Katalysezyklus ist in Abbildung 5.2 bereits gezeigt. Die Nettoreaktion wird in Abbildung 5.3 aufgeführt.

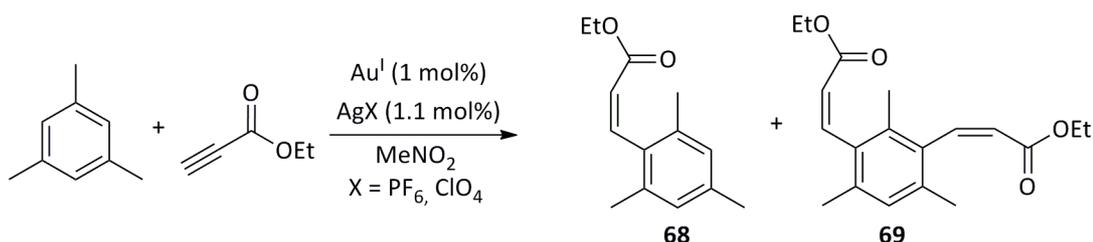


Abb. 5.3 – Nettoreaktion der Hydroarylierung von Mesitylen mit Ethylpropargylat.

Die katalytischen Experimente wurden analog zu den Literaturvorschriften durchgeführt. Lediglich wurde auf die Verwendung von Bor(III)fluoriddiethyletherat verzichtet und stattdessen Silbersalze mit nicht koordinierenden Anionen in den Reaktionen verwendet.

Die ersten Experimente mit **59**, **61** und **62** als Katalysatoren sowie Silberhexafluorophosphat als Cokatalysator erbrachten keine katalytischen Aktivitäten. Auch der als Referenz genutzte Katalysator Triphenylphosphangold(I)chlorid blieb signifikant hinter den Ausbeuten zurück, die in der Literatur erzielt wurden. Zum besseren Verständnis dieser Problematik sowie zur genaueren Untersuchung des Reaktionsverlaufes wurde ein zehnfacher Überschuss an Ethylpropargylat mit **61** und Silberhexafluorophosphat in einem NMR-Rohr vermischt und im Anschluss direkt spektroskopiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt dabei ausschließlich Signale von Ethylpropargylat. Dieser Sachverhalt lässt darauf schließen, dass die Gold(I)verbindung erst bei höheren Temperaturen zur Alkinaktivierung fähig ist. Das bei diesem Experiment zusätzlich aufgenommene ³¹P-NMR-Spektrum zeigt Abbildung 5.4.

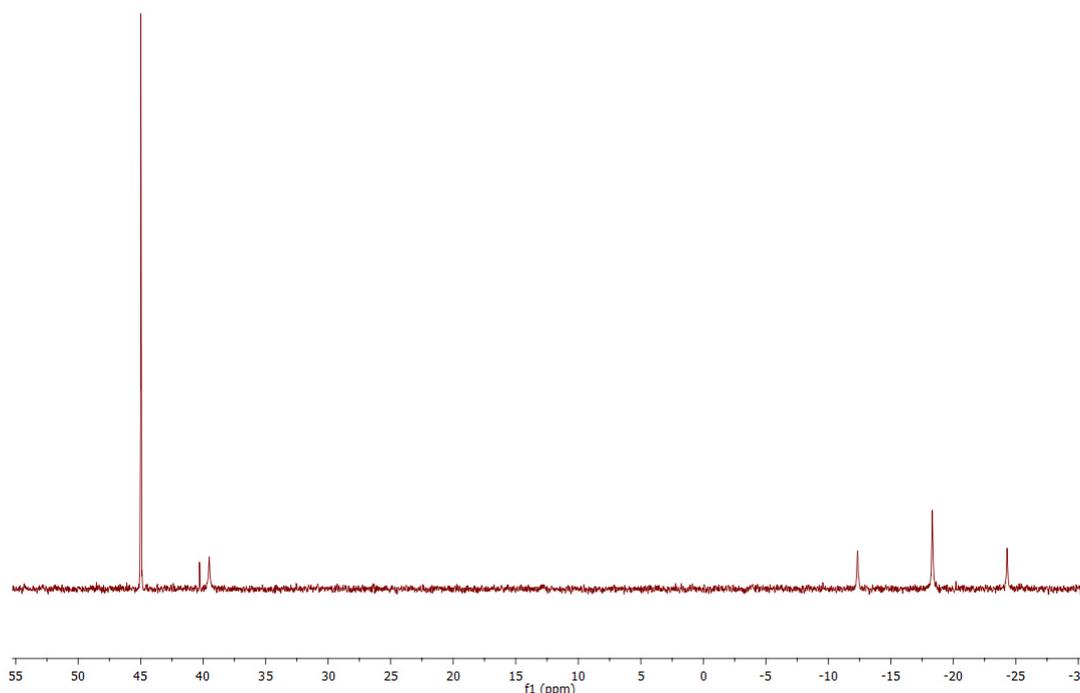


Abb. 5.4 – ^{31}P -NMR-Spektrum der Mischung aus Ethylpropargylat, **61** und Silberhexafluorophosphat.

Das deutlich sichtbare Singulett bei 45 ppm wird einer kationischen Gold(I)spezies zugeordnet, da diese Verschiebung stark von der nicht aktivierter Komplexe (ca. 24 ppm) abweicht. Durch das fehlende Chlorid in *trans*-Position zum Phosphan zieht Gold mehr Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms und sorgt somit für eine signifikante Tieffeldverschiebung. Das Triplet bei -18 ppm mit einer Kopplungskonstante von 965 Hz entspricht hingegen nicht der Erwartung eines Septetts für das Hexafluorophosphatanion, welches in der Regel um -150 ppm erscheint. Höchstwahrscheinlich findet eine silberkatalysierte Hydrolyse des Hexafluorophosphatanions statt.^[226] Im ersten Schritt bildet sich ein Tetrafluoroxophosphatanion, welches weiter zum Difluorodioxophosphatanion hydrolysiert wird. Im Gegenzug bildet sich Fluorwasserstoff, welcher mit den Glasgeräten der Katalyse reagiert und neben Silicium(IV)fluorid weiteres Wasser zur Verfügung stellt, welches die Hydrolyse von weiterem Silberhexafluorophosphat katalysieren kann. Die Erkenntnisse sind anhand von Reaktionsgleichungen in Abbildung 5.5 zusammengefasst.

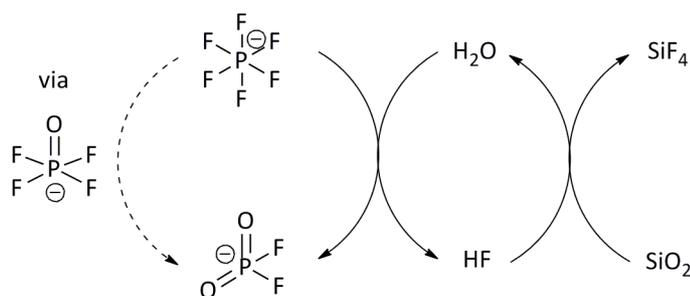


Abb. 5.5 – Teilschritte der silberkatalysierten Hydrolyse von Hexafluorophosphatanionen.

Die Freisetzung von Fluorwasserstoff wird als starker Inhibitor für die Katalyse angesehen. Speziell für die Verwendung der zink- und eisenhaltigen Systeme ergibt sich eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die unedlen Metalle aus dem aromatischen Grundgerüst deinsertiert werden können. Durch diesen Sachverhalt wurde auf die Verwendung fluorierter Gegenionen verzichtet und stattdessen die Katalyse mit Silberperchlorat als Cokatalysator durchgeführt.

In gekoppelten GC/GC-MS-Messungen konnte das monosubstituierte Produkt der Hydroarylierung (*Z*)-Ethyl-3-Mesitylacrylat (**68**) detektiert werden, das disubstituierte Produkt **69** jedoch nicht. Mit Silberperchlorat entsteht das gewünschte Produkt **68** in sehr geringen Ausbeuten. Auch die Ausbeute des Referenzsystems fällt verhältnismäßig gering aus, weshalb über die Verwendung anderer Silbersalze nachgedacht werden sollte. Tabelle 5.2 fasst die Ergebnisse der katalytischen Experimente zusammen.

Tab. 5.1 – Ergebnisse der Hydroarylierung mit Silberperchlorat als Cokatalysator.

Katalysator	Kat. / mol%	Y (68) / %
AuCl(PPh ₃)	1.00	16
59	0.50	2
61	0.50	4
62	0.50	1

Die Erhöhung der Ausbeute von 2 auf 4 % im Vergleich zwischen **59** und **61** sollte nicht zwingend auf einen kooperativen Effekt zurückgeführt werden, da in diesen geringen Bereichen der Ausbeute auch Messfehler auftreten können.

Als weiterer Ansatz in der Katalyse von Gold(I)-verbindungen stand die Hydroarylierung von 4-Methylstyrol mit 1-Methylindol nach Wang im Fokus.^[195] In Abbildung 5.6 sind sowohl Nettoreaktion als auch Mechanismus dargestellt.

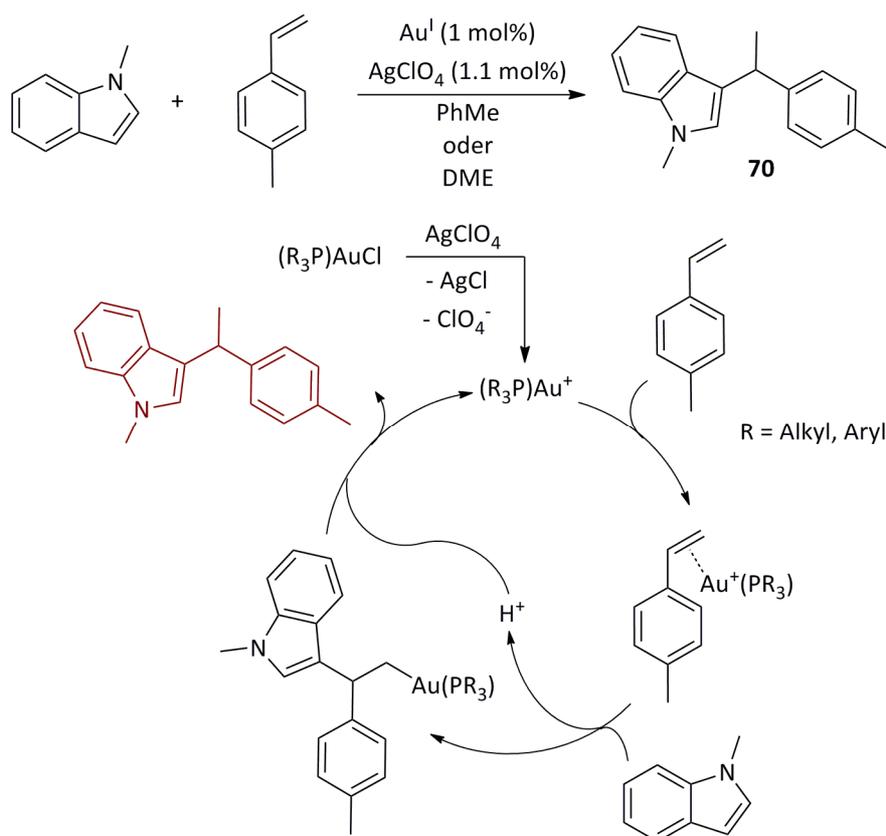


Abb. 5.6 – Hydroarylierung von 4-Methylstyrol mit 1-Methylindol.

Auch für diese Reaktion hängt die Selektivität für das Zielprodukt 1-Methyl-3-(1-(*p*-tolyl)ethyl)indol (**70**) von der intermediär entstehenden Alkylgoldverbindung ab, in der das Goldzentrum durch seine Weichheit eine möglichst große Entfernung zum Stickstoff aufbauen möchte.^[196]

Nachdem die ersten Experimente mit Toluol als Lösungsmittel keinerlei Hinweise auf eine erfolgreiche Umsetzung in den ¹H-NMR-Spektren lieferten, wurde die

schlechte Löslichkeit von **59**, **61** und **62** in Toluol als Begründung angenommen. Auch der Wechsel auf ein relativ hochsiedendes etherisches Lösungsmittel – in diesem Fall 1,2-Dimethoxyethan – erbrachte keinen Nachweis für eine Produktbildung.

Neben den bereits angesprochenen Hydroarylierungen haben sich Gold(I)-verbindungen in der Sonogashira-Kupplung als aktiv erwiesen.^[105] In Analogie zu You wurde Phenylacetylen mit 2-Iodanilin sowie 4-Bromanisol und 4-Chloranisol umgesetzt. Normalerweise werden Systeme mit Palladium und Kupfer als aktive Metalle für diese Umsetzung gewählt.^[227] Hierbei entstehen in einem Katalysezyklus reaktive Kupferaryle, welche in einem zweiten Cyclus transmetalliert werden, um schlussendlich das Zielprodukt durch reduktive Eliminierung zu erzeugen.

Eine Variante der Sonogashira-Kupplung ohne den Zusatz einer Kupferverbindung existiert, der zugrunde liegende Mechanismus ist aber noch nicht abschließend geklärt. Ein postulierter Mechanismus mit Gold(I) als aktiver Spezies ist in Abbildung 5.7 aufgeführt.^[228]

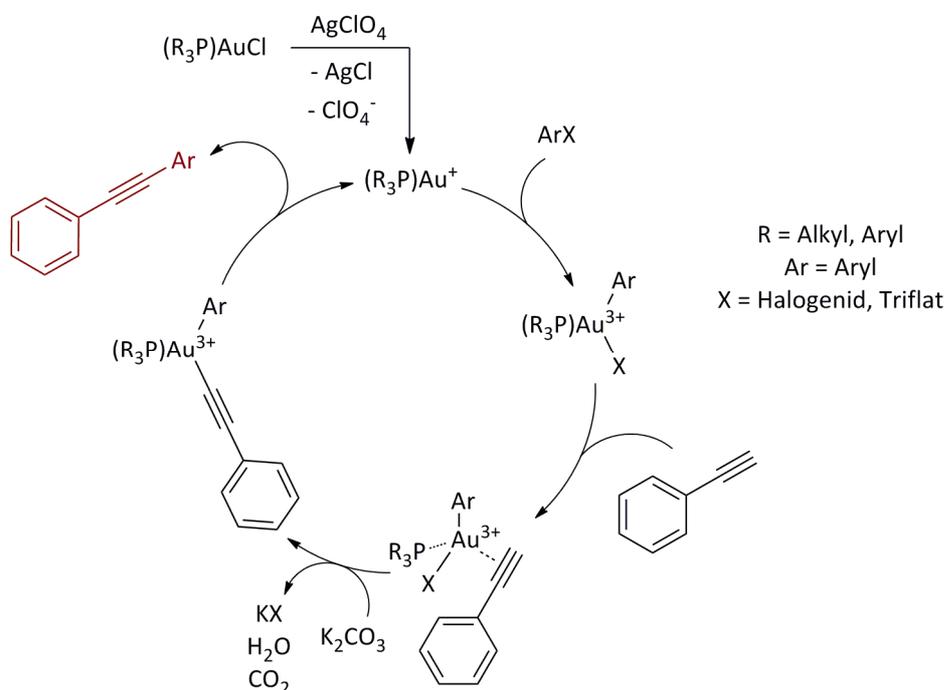


Abb. 5.7 – Mechanistischer Vorschlag zur kupferfreien Sonogashira-Kupplung.

Betrachtet man den vereinfachten Schulbuchmechanismus,^[229] so kommt es im ersten Schritt zu einer oxidativen Addition, gefolgt von einer Koordination des Alkins an die Gold(III)verbindung. Durch den Zusatz einer Base – hier Kaliumcarbonat – wird ein Goldacetylid gebildet, welches reaktiv das Kupplungsprodukt eliminiert. Der alternative, zur Diskussion stehende, Mechanismus geht von einer intermediären Koordination der Base an das Metallzentrum aus. Diese Hypothese scheint für die gegebenen Bedingungen von You allerdings wenig wahrscheinlich.

In Analogie zu den bislang gezeigten katalytischen Umsetzungen sind die der Literatur entnommenen Nettoreaktionen von Phenylacetylen mit 2-Iodanilin sowie den halogenierten Anisolderivaten in Abbildung 5.8 illustriert.^[105]

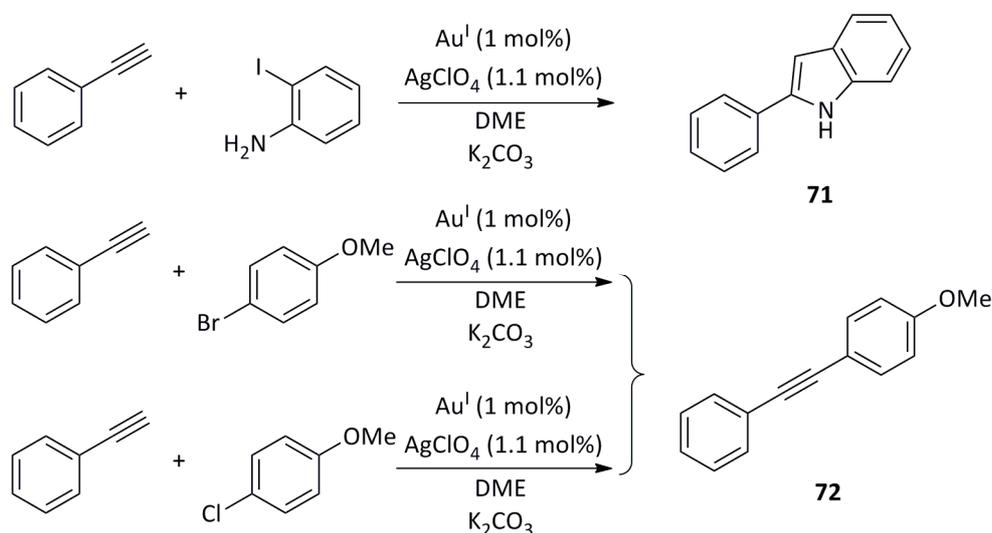


Abb. 5.8 – Nettoreaktionen der Sonogashira-Kupplung.

Aus obiger Abbildung wird ersichtlich, dass sich an die Kupplung von Phenylacetylen mit 2-Iodanilin eine Cyclisierung anschließt, weshalb 2-Phenylindol (**71**) entsteht. Diese Möglichkeit besteht für die Anisolderivate nicht; als Reaktionsprodukt liegt 4-Phenylethynylanisol (**72**) vor.

Die im Rahmen dieser Arbeiten zur Sonogashira-Kupplung durchgeführten Experimente mit Triphenylphosphangold(I)chlorid sowie **59**, **61** und **62** als Katalysatoren zeigten keine bis sehr geringe Umsätze sowie unerwartete Selektivitäten. Die Reaktionen mit 4-Chloranisol zeigten in gaschromatographischen

Untersuchungen keinerlei Umsatz. Auch mit der Verwendung von 4-Bromanisol als Kupplungspartner konnte nicht das gewünschte Produkt **72** detektiert werden, jedoch ausschließlich für die Katalyse mit **62** in sehr geringen Ausbeuten von circa einem Prozent das Produkt der Homokupplung von Phenylacetylen (1,4-Diphenylbuta-1,3-dien). Der Nachweis dieses Produktes gelingt über GC-MS-Messungen. Dieses unerwünschte Produkt entsteht aus einer Glaser-Kupplung,^[230] welche als Nebenreaktion der Sonogashira-Kupplung bei kupferfreien Systemen bereits bekannt ist.^[229]

Für die Reaktion von 2-Iodanilin mit Phenylacetylen zeigt Triphenylphosphan-gold(I)chlorid keine katalytische Aktivität. Die Komplexe **59**, **61** und **62** weisen die Entstehung eines Produktes aus, welches über GC-MS-Messungen aber nicht dem erwarteten Zielmolekül zugeordnet werden konnte.

Ein Ansatz zur Erklärung dieses Phänomens gibt der in Abbildung 5.9 gezeigte Mechanismus. Zusätzlich ist die Fragmentierung des vermutlichen Produktes *N*-(2-Iodphenyl)-1-phenylethanimin (**73**) aufgeführt.

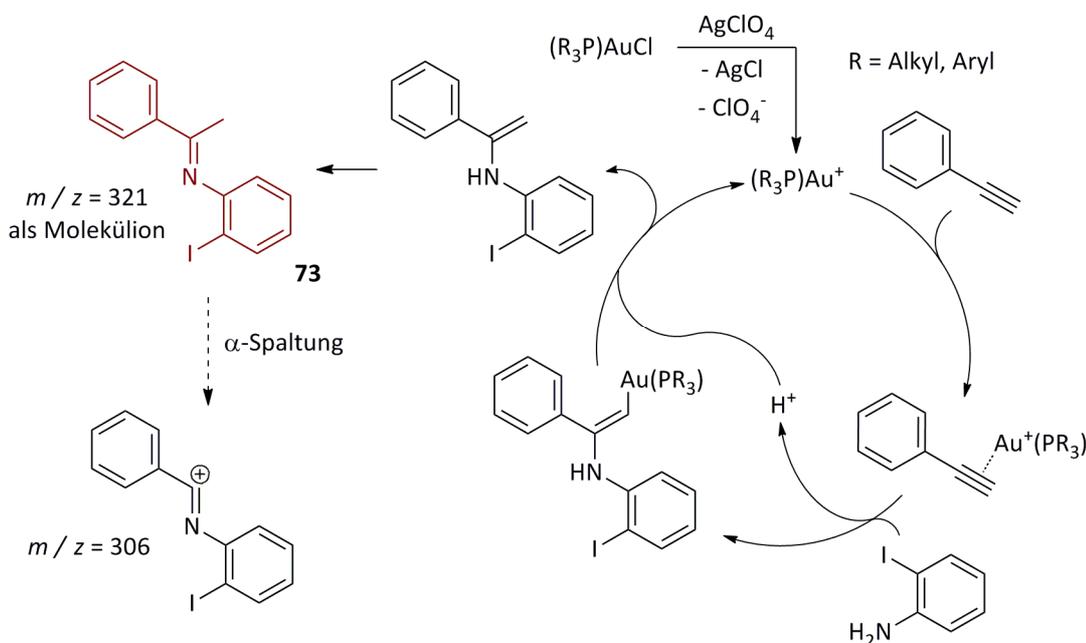


Abb. 5.9 – Alternativer Mechanismus der Reaktion von Phenylacetylen mit 2-Iodanilin.

Die Bildung von **73** verläuft analog zu dem Mechanismus einer Hydroarylierung.^[103] Nach der Ausbildung der Vinylgoldverbindung, bei der das Gold(I)zentrum eine möglichst große Distanz zum Stickstoff aufbaut, wird **73** durch abschließende Protodeaurierung und Umlagerung der Doppelbindung vom Enamin zum Imin gebildet. Auch bei dieser Umsetzung sind die Ausbeuten äußerst gering, was aus Tabelle 5.2 ersichtlich wird.

Tab. 5.2 – Ergebnisse der Umsetzung von Phenylacetylen zu **73**.

Katalysator	Kat. / mol%	Y (73) / %
AuCl(PPh ₃)	1.00	0
59	0.50	1
61	0.50	1
62	0.50	< 1

Analog zu den bisher dargestellten Ergebnissen sind die Erkenntnisse dieser katalytischen Umsetzung nicht mit kooperativen Effekten vereinbar oder erklärbar.

Im Rahmen der Forschungen von 3MET wurde von Paradies die Hydroamidierung von diversen Olefinen *para*-Tosylamid getestet.^[104] Als zugrunde liegendes Alken wurde für diese Arbeit Cyclohexen gewählt. In Analogie zu den gezeigten Katalysezyklen wird zunächst die Doppelbindung durch eine kationische Gold(I)verbindung aktiviert, bevor die eigentliche katalytische Umsetzung abläuft. Aus diesem Grund ist in der folgenden Abbildung lediglich die zugrunde liegende Nettoreaktion – und nicht der komplette Katalysezyklus – aufgeführt.

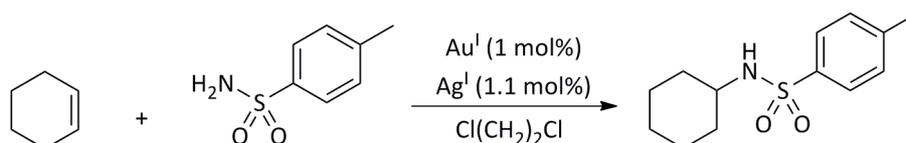


Abb. 5.10 – Nettoreaktion der Hydroamidierung.

Für die Olefine Norbornen sowie 1-Octen konnten ebenfalls gute katalytische Aktivitäten in den Arbeiten von Paradies nachgewiesen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten Experimente zeigten bei Verwendung von Silberperchlorat als Cokatalysator keinerlei katalytische Aktivitäten, da in den NMR-Spektren nach der Reaktion ausschließlich die Startmaterialien detektiert werden konnten. Höchstwahrscheinlich ist Silberperchlorat als Cokatalysator ungeeignet und das Perchlorat sollte durch ein anderes, nicht koordinierendes, Gegenion ersetzt werden.

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen sind zusammengefasst nicht zufriedenstellend. Die Nutzung fluorierter Gegenionen konnte durch Hydrolyse und Freisetzung von Fluorwasserstoff als problematisch identifiziert werden. Ebenso hat die Verwendung von Silberperchlorat keinerlei nennenswerte Aktivitäten hervorgebracht. Als mögliche Alternativen könnten Silbertriflat – durch stabile Bindungen zwischen Kohlenstoff und Fluor – oder Silbertetraphenylborat in den katalytischen Studien verwendet werden. Speziell das Tetraphenylboratanion stellt durch seine Größe eine gute Alternative zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anionen dar.

Für die katalytischen Experimente auf der Basis multimetallischer Komplexe ist für Gold(I) als aktive Spezies eine Vielzahl an Ansätzen vorhanden, die allerdings noch viel Optimierung bedürfen. Auch eine Evaluierung anderer katalytischer Umsetzungen, die auf Rhodium- oder Platinkatalyse beruhen,^[231-233] sollte im Hinblick auf die bimetallischen Komplexe **63** und **64** berücksichtigt werden. Die Existenz kooperativer Effekte für die durchgeführten Umsetzungen konnte nicht bewiesen werden. Mit der Optimierung der vorhandenen Katalysatorsysteme sollte dieser Nachweis in Zukunft hingegen gelingen und quantifiziert werden können.



6

RÜCKBLICK UND AUSBLICK

6.1 Zusammenfassung und Einordnung der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen der Arbeiten an diesem Projekt konnte eine Vielzahl an Liganden synthetisiert und charakterisiert werden. Speziell die Cyclisierung von Enaminonen mit neuartigen Alkylguanidiniumsalzen hat sich hierbei als effizient erwiesen. Die gewünschten Liganden **31**, **32** und **33** konnten in guten Ausbeuten und Reinheiten gewonnen werden.

Die Nutzung von Arylguanidiniumsalzen als *NCN*-Dinucleophile sowie von Enonen oder β -Diketonen als C_3 -Dielektrophile geht mit einem signifikanten Einbruch der Ausbeute einher. Dies liegt für die Arylguanidiniumsalze an der elektronischen Struktur und für die C_3 -Dielektrophile an auftretenden Nebenreaktionen sowie an Trennproblemen bei der Aufarbeitung. Mit den Daten aus den ^1H -NMR-Spektren der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden sowie literaturbekannten Systemen konnte qualitativ ein Inkrementsystem zur Abschätzung von chemischen Verschiebungen für zukünftige Synthesen erarbeitet werden, mit dem elektronenschiebende sowie elektronenziehende Effekte besser prognostizierbar werden.

Mit der Synthese von **59-64** gelang die Darstellung von insgesamt sechs 3MET -Komplexen sowie zahlreicher monometallischer Komplexe ausgehend von den Liganden **31** und **32**. Mit den Modellsystemen **31**, **54**, **59** und **61** wurde von der Arbeitsgruppe Gerhards eine erste Annäherung an die Quantifizierung kooperativer Effekte erprobt. Weiterhin konnten die postulierten kationischen Strukturen aus den massenspektrometrischen Messungen durch quantenchemische Berechnungen der Arbeitsgruppe van Wüllen untermauert werden.

Die synthetisierten Komplexe zeigen bislang nur sehr geringe Aktivitäten in katalytischen Umsetzungen. Hier besteht hoher Optimierungsbedarf.

Die gesetzten Ziele und Erwartungen an das Projekt konnten dennoch größtenteils erfüllt werden. Speziell die Messungen im photophysikalischen Bereich sind ein guter Ansatz zur Beschreibung von 3MET-relevanten Effekten.

6.2 Ein Blick in die Zukunft – Ansätze zur Fortführung der Arbeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen viele Freiräume für weitere Optimierungen und Arbeiten, auf die im Folgenden eingegangen wird. Zunächst wäre eine weitere Variation der Phosphane von Interesse. Die in dieser Arbeit vorgestellten Liganden waren durch mindestens zwei Arylgruppen bestimmt und auch lediglich als Diphosphane ausgelegt. Ausgehend von kommerziell erhältlichen Verbindungen können weitere zahlreiche Strukturen erhalten werden. So würde die Verwendung von Bis(2-bromethyl)amin die Anzahl der Phosphane im Zielligand auf vier erweitern^[37] oder die Nutzung von Chlorbis(1,1-dimethylethyl)phosphan^[234] auch die Einbringung rein aliphatischer Phosphane ermöglichen. Detailliertere Ausführungen zu den Angaben sind in Abbildung 6.1 illustriert.

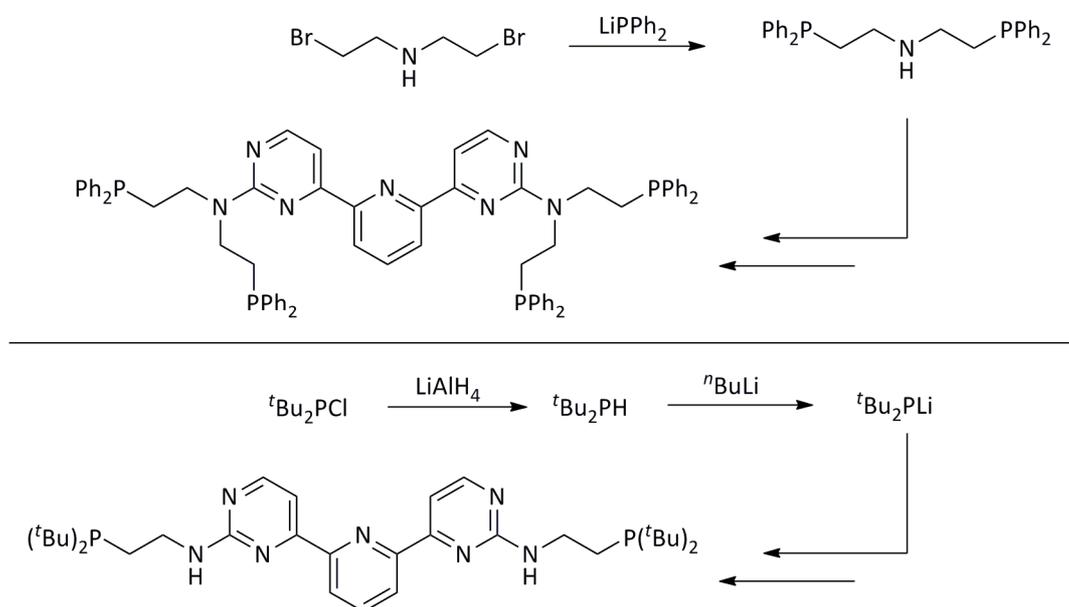


Abb. 6.1 – Mögliche Synthese von Liganden mit Tetraphosphaneinheit (oben) oder mit Trialkylphosphanen (unten).

In dieser Arbeit wurde bezüglich des aromatischen Grundgerüsts ausschließlich an der Variation der Pyrimidine gearbeitet. Über eine literaturbekannte Syntheseroute wäre auch eine Variation am Pyridin denkbar, um so weitere Effekte auf das Zentralmetall zu eruieren. Details der Synthesestrategie sind in Abbildung 6.2 ersichtlich.

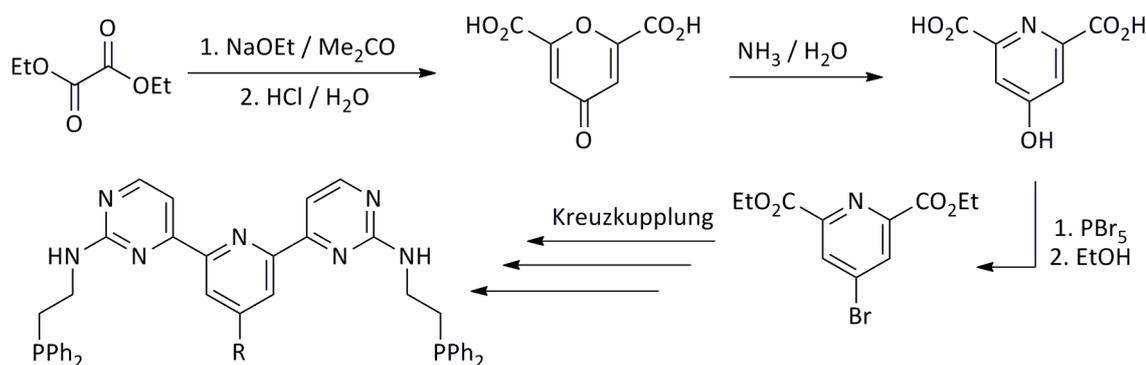


Abb. 6.2 – Mögliche Syntheseroute zu Liganden mit Funktionalisierung am Pyridin.

Im ersten Schritt wird hierbei Diethyloxalat mit Aceton zu Chelidonsäure umgesetzt, die in wässriger Ammoniaklösung zu Chelidamsäure weiterreagiert.^[235] Die Hydroxygruppe der Chelidamsäure lässt sich leicht substituieren.^[236] Mittels Kreuzkupplungen kann eine Vielzahl an Substituenten an das Pyridin angebracht werden.^[237] Die analoge Anwendung in dieser Arbeit beschriebener Schritte sollte schlussendlich Liganden mit Funktionalisierung in der 4-Position des Pyridins ergeben.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Bräse aus Karlsruhe sind bereits viele, neue Strukturen entstanden. Über eine neue Synthesestrategie könnte die Darstellung eines Guanidiniumsalzes mit einem Phosphan und einem Paracyclophan gelingen. Zunächst wird das Paracyclophan über eine elektrophile aromatische Substitution nitriert, gefolgt von einer Reduktion zum Aminoderivat.^[238] Nach einer Schützung der Aminogruppe könnte in der *ortho*-Position lithiiert werden.^[239] Die anschließende Entschützung und Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan sollte das gezeigte Amin ergeben, das abschließend zum Guanidiniumsalz umgesetzt werden könnte.^[160] Die Details dieser Umsetzung werden in Abbildung 6.3 aufgeführt.

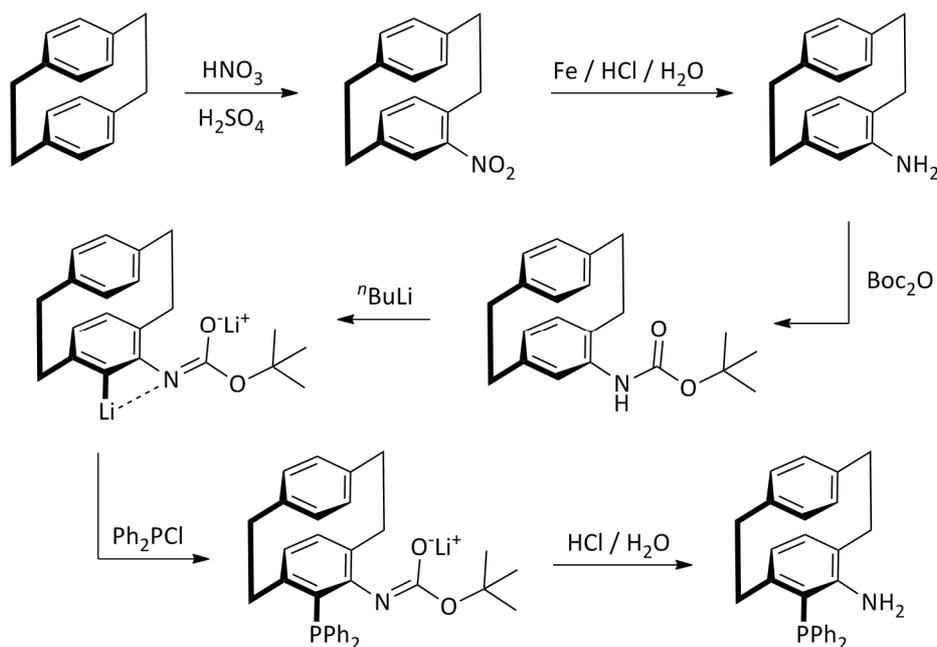


Abb. 6.3 – Ansätze zur Synthese neuer Guanidiniumsalze.

Die Liganden mit Funktionalisierung am Pyrimidin wurden über Claisen- oder Aldolkondensationen aus β -Diketonen oder Enonen erhalten. Eine Umsetzung der hergestellten β -Diketone zu Inonen könnte eine neue Synthesestrategie zu den gewünschten Zielliganden eröffnen.^[240] Die mögliche Anwendung zeigt Abbildung 6.4.

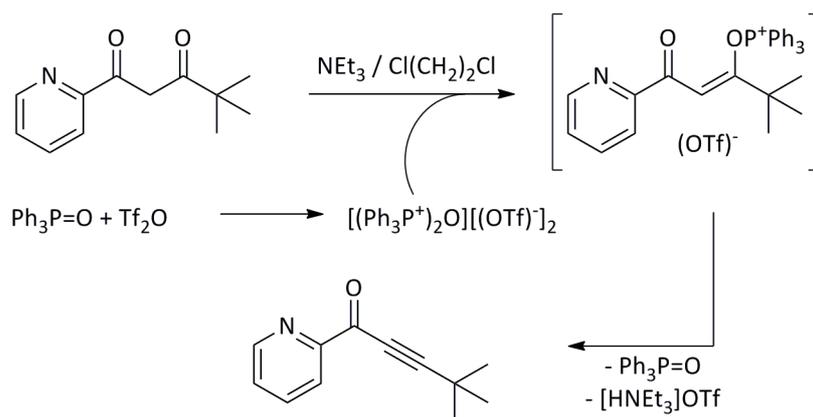


Abb. 6.4 – Mögliche Umsetzung von β -Diketonen zu Inonen als Präkursoren für die Cyclisierung.

Diese Methode, die als Nettoreaktion eine Eliminierung von Wasser beinhaltet, funktioniert besonders gut für aktivierte Ketone und könnte den Zugang zu einer neuen Klasse an guten C_3 -Dielektrophilen eröffnen.

Mit einigen Zielliganden konnten bereits erfolgreich heteromultimetallische Komplexe erhalten werden, speziell in der Kombination aus Gold und einem Übergangsmetall der 3d-Reihe. In weiteren Arbeiten sollten die Komplexierungsexperimente auf alle in dieser Arbeit erfolgreich synthetisierten Liganden ausgedehnt und auch Studien mit 4d-Metallen durchgeführt werden. Erste Experimente mit Ruthenium deuten mögliche Reaktivitäten bereits an.

Die Einbringung der Phosphane in die Ligandstruktur eröffnet ein großes Potenzial. In den bislang synthetisierten Strukturen dient es als weicher Ligand zur Koordination von Gold oder Rhodium. Durch Oxidation eröffnet sich eine Perspektive zur Einbringung harter Donorzentren wie zum Beispiel Seltenerdmetalle. Die Variabilität der Donorfunktionalität am Phosphor bezüglich des HSAB-Konzeptes ist schematisch in Abbildung 6.5 verdeutlicht.^[196]

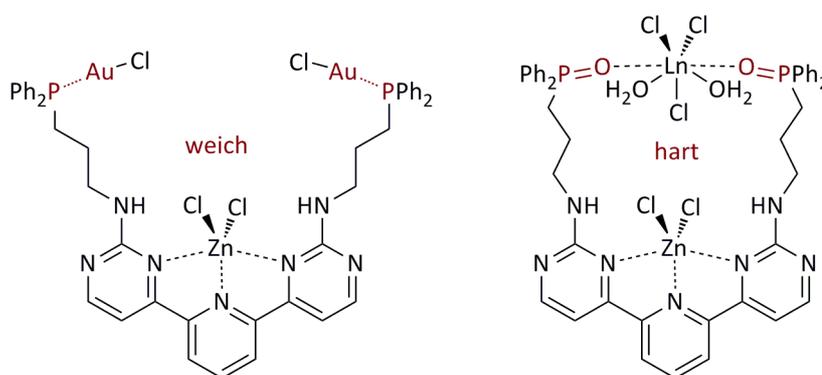


Abb. 6.5 – Variabilität der Härte zwischen Phosphan und Phosphanoxid.

Zur Bestimmung kooperativer Eigenschaften im photophysikalischen Bereich wurde der heterotrimetallische Komplex mit einem Zinkzentrum und zwei Goldzentren herangezogen. Die Arbeiten an den analogen Chromkomplexen dienen als Grundlage für weitere Messungen und zur Fortführung der Arbeiten auf diesem Gebiet.

Die Nutzung der Komplexe in katalytischen Umsetzungen steht noch am Anfang der Entwicklung. Nach der Findungsphase für geeignete Experimente steht die Optimierung und ein Screening mit den verschiedenen Liganden und Zentralmetalle im Raum.

Speziell Systeme mit Ruthenium(II) beziehungsweise Rhodium(I) als Zentralmetall stehen dabei im Fokus. In den vergangenen Jahren wurde in der Arbeitsgruppe Thiel bereits an Transferhydrierungsreaktionen gearbeitet,^[24] die besonders gut von Ruthenium(II) katalysiert werden. Da Ruthenium molekularen Wasserstoff nicht so gut aktivieren kann,^[24] sollte die Einbringung von Rhodium(I) diese Aufgabe übernehmen können, den aktivierten Wasserstoff in die räumliche Nähe des Rutheniums bringen und dort die Hydrierreaktion ermöglichen. Eine postulierte Zwischenstufe mit möglicher Generierung der aktiven Spezies zeigt Abbildung 6.6.

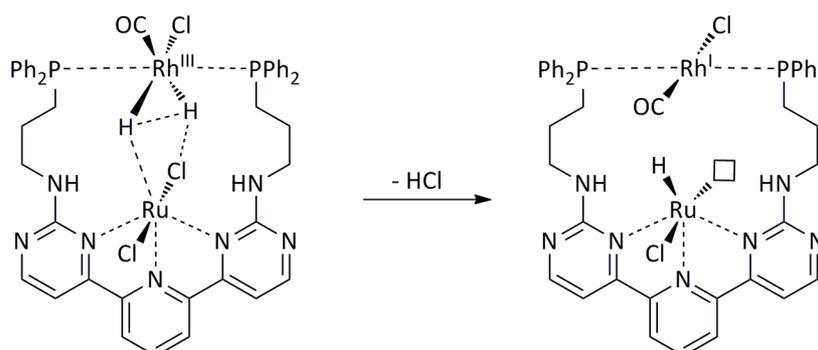


Abb. 6.6 – Postulierte Zwischenstufen der Hydrierung mit einem Ruthenium(II)-Rhodium(I)-System.

Die Aktivierung des Katalysators beginnt mit einer oxidativen Addition von molekularem Wasserstoff an Rhodium, unter Erhöhung der Oxidationsstufe von +I auf +III. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff könnte der Hydridokomplex des Rutheniums entstehen. An die dabei frei werdende Koordinationsstelle könnte dann die zu hydrierende Verbindung koordinieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das Entwicklungspotenzial dieses Projektes in viele verschiedene Richtungen erstreckt, die allesamt recht deutlich

voneinander trennbar wären. Somit bestünde die Möglichkeit zu einer parallelen Fortführung der besagten Projekte.



7

EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Materialien und Arbeitstechniken

Alle Synthesen, die luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Edukte, Zwischenstufen oder Produkte enthalten, wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mittels Schlenktechniken durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden vor Benutzung im Vakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet.

Die trockenen Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol, Dichlormethan und *n*-Pentan wurden der Lösungsmitteltrocknungsanlage *MBraun MB-SPS* (Braun) entnommen. Zur Trocknung der alkoholischen Lösungsmittel Methanol und Ethanol wurde der betreffende Alkohol mit Magnesium und Iod vermischt, für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend rasch abdestilliert.^[242] Acetonitril wurde mit Calcium(II)hydrid und Phosphor(V)oxid für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend rasch abdestilliert.^[242] Die so getrockneten Lösungsmittel wurden durch Einleiten von Argon über eine Kanüle über einen Zeitraum von 30 Minuten entgast.

Sofern nicht anders angegeben, waren die genannten Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung in die betreffenden Synthesen eingesetzt.

Wurden verschiedene Produkte mit derselben Methode synthetisiert, so ist im Folgenden eine „Allgemeine Arbeitsvorschrift“ formuliert. Angaben zu eingesetzten Stoffmengen, Volumina, etc. erfolgen gesondert im jeweiligen Kapitel zu den einzelnen Reaktionsprodukten.

7.2 Instrumentelle Analytik

Zur Aufnahme von **Kernresonanzspektren** wurden die Geräte *Avance 200*, *Avance 400* sowie *Avance 600* (alle Bruker) verwendet. Die entsprechenden Messfrequenzen zeigt Tabelle 7.1.

Tab. 7.1 – Übersicht über die Messfrequenzen der Kernresonanzspektrometer.

	$\nu(^1\text{H}) /$ MHz	$\nu(^{13}\text{C}) /$ MHz	$\nu(^{31}\text{P}) /$ MHz	$\nu(^{19}\text{F}) /$ MHz	$\nu(^{29}\text{Si})$ / MHz
<i>Avance 200</i>	200.1	50.3	81.0	--	--
<i>Avance 400</i>	400.1	100.6	162.0	376.0	119.3
<i>Avance 600</i>	600.1	151.9	243.0	--	--

Chemische Verschiebungen werden auf zwei Nachkommastellen genau angegeben. Als interner Standard dient für die ^1H -NMR-Spektren die chemische Verschiebung der nicht-deutierten Protonen im betreffenden Lösungsmittel, wohingegen für die ^{13}C -NMR-Spektren die Resonanzen der Kohlenstoffatome als interner Standard verwendet werden. Einen Überblick über die verwendeten Lösungsmittel zeigt Tabelle 7.2.^[243,244] Für die ^{31}P -NMR-Spektren und ^{15}N -NMR-Spektren dienten 85%ige Phosphorsäure respektive Nitromethan als externe Standards. Bezüglich der Kopplungen zwischen NMR-aktiven Kernen werden Multiplizität und die jeweiligen Kopplungskonstanten angegeben. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 20 °C gemessen.

Tab. 7.2 – Verwendete Lösungsmittel in der Kernresonanzspektroskopie.

	$\delta(^1\text{H}) /$ ppm	$\delta(^{13}\text{C}) /$ ppm
Chloroform-d	7.26	77.16
Wasser-d ₂	4.79	--
Dichlormethan-d ₂	5.29	54.00
Acetonitril-d ₃	1.94	1.32 118.26
Methanol-d ₄	3.31	49.00
Benzol-d ₆	7.16	128.06
Dimethylsulfoxid-d ₆	2.50	39.52
Aceton-d ₆	2.05	29.84 206.26

Zur Messung der **Infrarot-Spektren** wurde nicht auf die konventionelle FT-IR Transmissionsspektroskopie zurückgegriffen, sondern auf die „Attenuated Total Reflectance-Infrarot“ (ATR-IR) Spektroskopie. Der zu vermessende Feststoff (niedriger Brechungsindex) wird über einem ATR-Kristall (hoher Brechungsindex) aufgeschichtet. Der ATR-Kristall wird so mit IR-Strahlung bestrahlt, dass er die Strahlen unter Totalreflexion zurückschickt. An der Phasengrenze zwischen dem ATR-Kristall und Probe bildet sich eine sogenannte evaneszente Welle aus und dringt in die Oberfläche der Substanz ein. Dort regt sie Schwingungen der Moleküle an. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7.1 genauer illustriert.^[245]

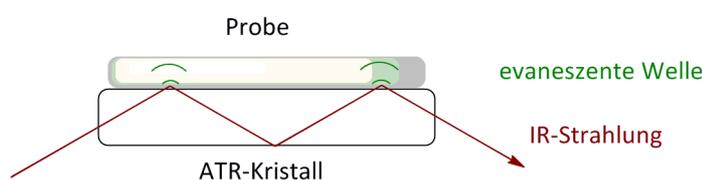


Abb. 7.1 – Funktionsweise eines ATR-IR Spektroskops.

Die Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle in die Probe hängt sowohl von der Wellenlänge als auch vom Einfallswinkel der Strahlung ab. Da die Probesubstanz Teile der Strahlen absorbiert, ist die reflektierte Strahlung im Vergleich zu der eingesetzten abgeschwächt (Attenuated Total Reflection). Bei Resonanzfrequenzen der Probesubstanzen beobachtet man also eine abgeschwächte Totalreflexion und erhält dadurch ein Schwingungsspektrum der Substanz.

Die Aufnahmen der besagten Spektren wurden mit einem *Spectrum* FT-ATR-IR-Spektrometer (Perkin Elmer) mit einem Diamant/Zinkselenid-Fenster durchgeführt. Hierbei werden im Messbereich von 650 bis 4000 cm^{-1} nur die charakteristischen Banden zugeordnet und bezüglich ihrer Intensitäten unterschieden.

Die **Röntgenstrukturanalysen** der Substanzen wurden von Dr. Yu Sun als Einkristalle an einem Röntgendiffraktometer *Diffraction Gemini S Ultra* (Oxford) vermessen und anschließend die Strukturlösung sowie -verfeinerung mit den Softwarepaketen *SHELXS-97* sowie *SHELXL-97* vorgenommen.^[246,247]

Elementaranalysen zur Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden in den analytischen Laboren im Fachbereich Chemie von Frau Elke Biehl, Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer durchgeführt. Die Messungen wurden an einem *Elemental Analyzer 2400 CHN* (Perkin Elmer) respektive *vario Micro cube* (Elementar Analysetechnik) vorgenommen.

Elektrospray-Ionisations-Spektrometrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (ESI-MS) wurden in den Räumen des Arbeitskreises Niedner-Schatteburg von Dipl.-Chem. Sebastian Kruppa, Dipl.-Chem. Johannes Lang und Annika Steiner an einem *Esquire 6000* (Bruker) durchgeführt.

Um Moleküle in einem Massenspektrometer untersuchen zu können, müssen sie ionisiert und in die Gasphase gebracht werden. Die ESI-Methode ermöglicht den Transfer von Ionen aus der Lösung in die Gasphase unter milden Bedingungen.^[248] Die Analytlösung wird unter Normaldruck durch eine Kapillare geleitet. An der Kapillare ist eine Spannung von zwei bis fünf kV angelegt, so dass Kationen in der Gasphase erzeugt werden. Zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode – hier ein geerdetes Massenspektrometer – bildet sich ein elektrisches Feld aus, so dass innerhalb der Lösung eine Elektrophorese stattfindet. Kationen bewegen sich zur negativeren Elektrode hin und reichern sich an der Oberfläche an. Daher entsteht in der Lösung ein elektrisches Feld, welches dem äußeren entgegenwirkt und es bei genügender Anreicherung der Kationen vollständig kompensiert. Da die Kationen von der Gegenelektrode angezogen werden, die Lösung aber nicht verlassen können, verformt sich die Oberfläche der Lösung zu einem sogenannten Taylor-Kegel. Bei genügend hoher Spannung wird der Taylor-Kegel instabil und es lösen sich von seiner Spitze kleine Tröpfchen ab, die eine positive Überschussladung tragen. Die abgelösten Tröpfchen werden in der Folge durch abdampfendes Lösungsmittel sukzessive kleiner. Da das Tröpfchen kleiner wird, wird der Abstand zwischen Kationen kleiner. Die gegenseitige Abstoßung der Kationen wird dadurch immer größer, bis das sogenannte Rayleigh-Limit erreicht wird. Es beschreibt den Punkt, an dem die Abstoßung der Kationen so groß wird, dass die Oberflächenspannung des Tröpfchens nicht mehr groß genug ist, um das Tröpfchen in seiner Form zu halten. Es kommt zur Coulomb-Explosion des Tröpfchens, bei dem kleinere Tröpfchen aus dem Muttertröpfchen emittiert werden. Auch diese werden durch das Abdampfen von

Lösungsmittelmolekülen kleiner, bis sie erneut das Rayleigh-Limit erreichen und es zu einer weiteren Coulomb-Explosion kommt. Schlussendlich kommt es zur Freisetzung der Kationen aus den Tröpfchen.

Die Messungen von Proben mittels **Gaschromatographie** (GC) wurden an einem *Clarus 580* (Perkin Elmer) durchgeführt und durch Messungen von Gaschromatogrammen mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) an einem *Saturn 2100T* (Varian) bestätigt.

Die **hochaufgelösten Massen** wurden mittels Massenspektrometrie (HR-MS) in den analytischen Laboren im Fachbereich Chemie von Frau Ruth Maria Bergsträßer sowie Herr Dr. Uwe Bergsträßer mit einem *GCT Premier* (Waters) bestimmt. Hierbei wurden nur Proben mit einem Molekulargewicht von unter $700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ gemessen, da höhere Massen auf diese Art nur schwierig bis nicht bestimmbar waren.

Photophysikalische Messungen (UV / Vis / Lumineszenz) wurden von Dipl.-Chem. Anneken Grün aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Gerhards durchgeführt. Dabei wurden die Absorptionsspektren an einem *Lambda 900* (Perkin Elmer) und die Emissionsspektren an einem *Fluorolog* (Horiba Jovin Yvon) gemessen.

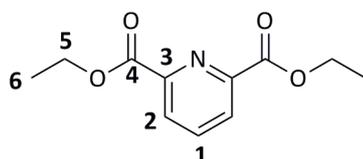
Messungen von **Lebensdauern** angeregter Zustände wurden von Dipl.-Chem. Anneken Grün an einem *DeltaFlex* (Horiba Jovin Yvon) durchgeführt und mit dem Softwarepaket *DAS-6* analysiert.

Theoretische Berechnungen zu den photophysikalischen Messungen wurden von M. Sc. Fabian Dietrich aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Gerhards durchgeführt. In den DFT Rechnungen wurde das Funktional B3LYP^[249–252] zusammen mit Grimmes D3 Dispersionskorrektur^[253] verwendet. Dabei handelt es sich um häufig verwendete Vertreter zwei verschiedener Klassen von Austausch-Korrelations-Funktionalen. Für alle Rechnungen wurde der def2-TZVP Basissatz verwendet sowie def2-ecp für die Kernpotenziale am Gold.^[254] Die Geometrieoptimierungen sowie die Frequenzberechnungen wurden mit einer Kombination aus *TURBOMOLE*^[255] und *Gaussian 09* (unter Verwendung des External Interface von Gaussian)^[256] durchgeführt.

Theoretische Berechnungen zu den kationischen Strukturen in den ESI-Messungen wurden von Dipl.-Chem. Andreas Heimermann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christoph van Wüllen durchgeführt. In den spin-unrestricted DFT Rechnungen wurde das Funktional B3LYP zusammen mit Grimmes D3 Dispersionskorrektur verwendet. Für alle Rechnungen wurde der def2-TZVP Basissatz verwendet. Die Geometrieoptimierungen sowie die Frequenzberechnungen wurden mit einer Kombination aus *TURBOMOLE* und *Gaussian 09* durchgeführt.

7.3 Syntheserouten zu den C₃-Dielektrophilen

7.3.1 Diethyl-2,6-dipicolinat (**1**)^[119]



C₁₁H₁₃NO₄
223.23 g/mol

Zu einer Mischung aus Toluol (240 ml) und Ethanol (332 g; 7.20 mol; $\rho = 0.790 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 420 ml) wird 2,6-Dipicolindisäure (50.1 g; 300 mmol) gegeben und unter Rühren 98%ige Schwefelsäure (30.0 mmol; 2.94 g; $\rho = 1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1.60 ml) zugetropft. Die Mischung wird für 48 h unter Rückfluss mit Wasserabscheidung erhitzt, wobei sich der Feststoff beim Erhitzen komplett löst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf ca. 150 ml konzentriert und die Phasen mit Natriumcarbonat-Lösung (40 ml; $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (drei Mal je 100 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung von Diethylether und Toluol am Rotationsverdampfer verbleibt ein farbloses Öl, was beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in *n*-Pentan (100 ml) aufgenommen, für zehn Minuten im Ultraschallbad belassen, abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 61.5 g (276 mmol; 92 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

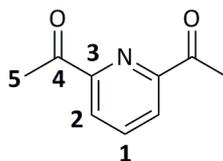
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.24 (d; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2), 7.98 (t; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H, H1), 4.44 (q; $^3J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$; 4H, H5), 1.41 (t; $^3J_{HH} = 7.1 \text{ Hz}$; 6H, H6).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 164.67 (s; C4), 148.66 (s; C3), 138.29 (s; C1), 127.87 (s; C2), 62.36 (s; C5), 14.25 (s; C6).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3064 (w; C(sp²)-H), 2987 (w; C(sp³)-H), 1737 (s; C=O), 1699 (m; C=N), 1575 (m; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	59.19	5.87	6.27	0.00	theo. 223.0845
	experimentell	58.85	5.96	6.32	0.00	expt. 223.0852

7.3.2 2,6-Diacetylpyridin (**2**)^[120]



C₉H₉NO₂

163.18 g/mol

Natriummethanolat (31.1 g; 575 mmol) wird vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von **1** (25.7 g; 115 mmol) in trockenem Ethylacetat (233g; 2.65 mol; $\rho = 0.897 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 260 ml) zugetropft. Die gelbliche Suspension wird bereits nach kurzer Zeit sehr viskos, daher ist ein großer Magnetrührstab von Nöten. Die Suspension wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird 37%ige Salzsäure (298 g; 3.03 mol; $\rho = 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 250 ml) zugegeben und die gelbliche Suspension erneut für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei entstehen eine gelb-braune Lösung und ein farbloser Feststoff. Zu dieser Mischung werden nacheinander Wasser (1 l) und Dichlormethan (220 ml) gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (zwei Mal 100 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung (100 ml) gewaschen, hierbei ändert sich die Farbe der organischen Phase von gelb-braun nach rot. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung zur Trockne konzentriert. Der rote Feststoff wird in einer minimalen Menge an Dichlormethan (40 ml) aufgenommen und mit *n*-Pentan (1 l) versetzt. Der tiefrot gefärbte Feststoff wird abfiltriert. Das Produkt wird durch erneutes Eindampfen des Filtrates erhalten.

Ausbeute: 10.6 g (64.7 mmol; 56 % d. Th.) eines blassbeige gefärbten Feststoffes.

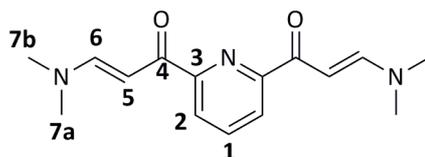
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.19 (d; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H2), 7.97 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 1H, H1), 2.77 (s; 6H, H5).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 199.50 (s; C4), 152.78 (s; C3), 138.06 (s; C1), 124.83 (s; C2), 25.65 (s; C5).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3081 (w; C(sp²)-H), 2928 (w; C(sp³)-H), 1697 (s; C=O), 1658 (m; C=N), 1580 (m; C=C).

Elementar-analyse		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
	theoretisch		66.25	5.56	8.58	0.00	theo.
experimentell		66.01	6.01	8.48	0.00	expt.	163.0625

7.3.3 2,6-Bis((*N,N*-dimethylamino)oxoprop-2-enyl)pyridin (**3**)^[26]



C₁₅H₁₉N₃O₂
273.33 g/mol

Eine Mischung aus **2** (5.71 g; 35.0 mmol) und *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (16.7 g; 140 mmol; $\rho = 0.893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 18.7 ml) wird für 16 h auf 120 °C erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung braun. Nach Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wird in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (5 ml) und Diethylether (30 ml) aufgenommen, für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert und an der Luft getrocknet.

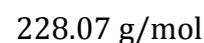
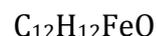
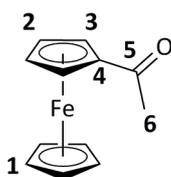
Ausbeute: 9.06 g (33.1 mmol; 95 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.12 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$; 2H; H2), 7.81 (m; 3H, H1 & H6), 6.52 (d; $^3J_{\text{HH}} = 11.3 \text{ Hz}$; 2H; H5), 3.06 (s; 6H; H7a), 2.87 (s; 6H, H7b).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 186.65 (s; C4), 154.72 (s; C6), 154.52 (s; C3), 137.47 (s; C1), 123.59 (s; C2), 91.34 (s; C5), 45.22 (s; C7a), 37.20 (s; C7b).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3025 (w; C(sp²)-H), 2911 (w; C(sp³)-H), 1645 (m; C=O), 1630 (s; C=N), 1540 (m; C=C).

Elementar-analyse		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
	theoretisch		65.91	7.01	15.37	0.00	theo.
experimentell		65.50	7.50	15.18	0.00	expt.	273.1480

7.3.4 Acetylferrocen (**4**)^[257]

Ferrocen (18.6 g; 100 mmol) wird in trockenem Dichlormethan gelöst und unter Rühren wird bei 0 °C Acetylchlorid (8.63 g; 110 mmol; $\rho = 1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 7.85 ml) zugegeben. Anschließend wird unter Rühren bei 0 °C Aluminiumchlorid (13.3 g; 100 mmol) in kleinen Portionen zu jeweils ca. 1 g zugegeben, sodass die Reaktionsmischung sich nicht über 10 °C erwärmt. Die Reaktion wird für 2 h bei 0 °C gerührt, wobei sie sich von orange nach tiefrot verfärbt. Wasser (40 ml) wird bei 0 °C in kleinen Portionen zugegeben, sodass die Reaktionsmischung nicht zu Sieden beginnt. Nach Beendigung der Zugabe von Wasser ist keine weitere Kühlung mehr von Nöten. Eine Lösung von Natriumdithionit in Wasser (50 ml; $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird zugegeben und das Zweiphasensystem für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt; die gelbliche, wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (zwei Mal je 10 ml). Die rötliche, organische Phase wird mit den beiden Extrakten vereinigt und mit Natronlauge (10 ml; $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Das Produkt wird durch Verdampfen von Dichlormethan am Rotationsverdampfer erhalten

Ausbeute: 21.2 g (93.0 mmol; 93 % d. Th.) eines rot-braunen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 4.76 (s; 2H; H3), 4.49 (s; 2H; H2); 4.19 (s; 5H; H1),
400.1 MHz 2.39 (s; 3H H6).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 202.27 (s; C5), 79.37 (s; C4), 72.46 (s; C3), 69.97
100.6 MHz (s; C1), 69.72 (s; C2), 27.54 (s; C6).

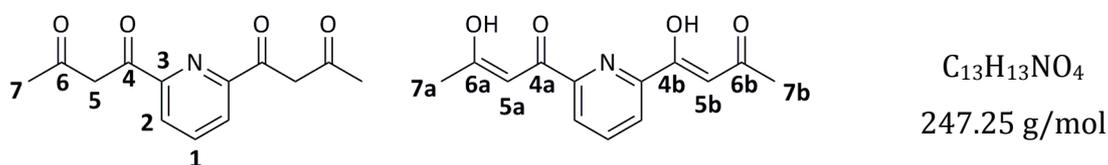
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3070 (w; C(sp²)-H), 3010 (w; C(sp³)-H), 1652 (s; C=O),
 1455 (m; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	63.20	5.30	0.00	0.00
	experimentell	63.43	5.53	0.00	0.00

7.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Claisen-Kondensation (**5-10**)^[135]

Die für die Reaktion benötigte Base wird in trockenem Diethylether suspendiert. Unter Rühren wird das für die Reaktion benötigte Keton in einem Zeitrahmen von 5 min zugegeben und die entstehende Mischung für weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der für die Reaktion benötigte Ester in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert, mit trockenem Diethylether nachgewaschen und anschließend bei 0 °C zu wässriger Essigsäure ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegeben. Die entstehende Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Dichlormethan werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei verringertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird zunächst in Wasser suspendiert, für zehn Minuten im Ultraschallbad belassen und anschließend filtriert. Abschließend wird aus einem adäquaten Lösungsmittel umkristallisiert, der Feststoff nach Abkühlen auf -35 °C abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Reaktionsprodukte liegen zumeist als Mischung zwischen zwei Formen vor; zum einen als Tetraketone, zum anderen als vinyloge Carbonsäuren in enolisierter Form. Zur Benennung der Struktur wird einzig der Name des Tetraketons herangezogen. In den ¹H-NMR-Spektren werden die Verschiebungen beider Formen zugeordnet, wohingegen in den ¹³C-NMR-Spektren stellenweise nur die Verschiebungen der bevorzugt vorliegenden Form angegeben werden können.

7.3.5.1 2,6-Bis(acetoacetyl)pyridin (**5**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Natriummethanolat (2.70 g; 50.0 mmol), Diethylether (65 ml), **1** (5.58 g; 25.0 mmol), Aceton (5.81 g; 100 mmol; $\rho = 0.790 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 7.35 ml). Filtration eines gelben Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (50 ml). Extraktion mit Dichlormethan

(insgesamt drei Mal je 10 ml). Suspendieren in Wasser (20 ml) und Umkristallisation aus *n*-Pentan.

Ausbeute: 3.88 g (15.7 mmol; 63 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

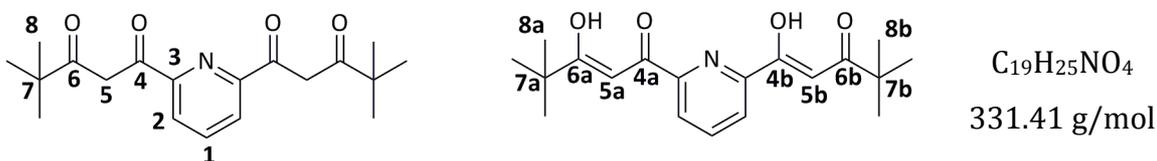
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 15.71 (s; 2H; OH), 8.14 (d; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H2),
400.1 MHz 7.93 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 1H; H1), 6.83 (s; 2H; H5a & H5b); 4.29 (s; 4H; H5), 2.26 (s; 6H H7a & H7b), 1.33 (s; 6H; H7). *n*(Tetraketone) : *n*(Enol) \approx 1 : 8.

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 194.81 (s; C4a & C6b), 180.25 (s; C6a & C4b),
100.6 MHz 151.52 (s; C3), 138.13 (s; C1), 124.57 (s; C2), 97.10 (s; C5a & C5b), 25.97 (s; C7a & C7b).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3507 (w; br; O-H), 3076 (w; C(sp²)-H), 2962 (w; C(sp³)-H), 1701 (m; C=O), 1609 (s; C=N), 1562 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	63.15	5.30	5.66	0.00	theo. 247.0845
	experimentell	62.74	5.51	5.55	0.00	expt. 247.0847

7.3.5.2 2,6-Bis(4,4-dimethyl-1,3-dioxopentyl)pyridin (**6**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Natriummethanolat (17.5 g; 324 mmol), Diethylether (250 ml), **1** (16.1 g; 72.0 mmol), Pinakolon (18.0 g; 180 mmol; $\rho = 0.800 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 22.5 ml). Filtration eines gelben Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (300 ml). Extraktion mit Dichlormethan (insgesamt drei Mal je 50 ml). Suspendieren in Wasser (50 ml) und Umkristallisation aus *n*-Pentan.

Ausbeute: 18.3 g (55.3 mmol; 77 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

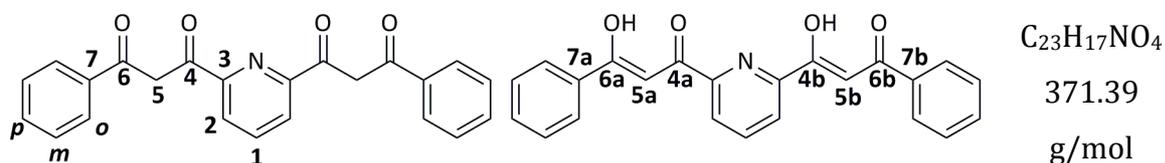
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 16.10 (s; 2H; OH(4b)), 15.86 (s; 2H; OH(6a)), 8.13
400.1 MHz (d; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H2), 7.93 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 1H; H1), 7.07 (s; 2H; H5a) 6.87 (s; 2H; H5b); 4.47 (s; 4H; H5), 1.25 – 1.22 (m; 18H; H7, H7a & H7b). *n*(Tetraketone) : *n*(Enol) \approx 1 : 14.5.

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 202.68 (s; C4a & C6b), 182.46 (s; C4b & C6a),
100.6 MHz 151.83 (s; C3), 138.25 (s; C1), 124.02 (s; C2), 92.60 (s; C5a & C5b);
 39.86 (s; C7, C7a & C7b), 27.25 (s; C8, C8a & C8b).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3461 (w; br; O-H), 3096 (w; C(sp²)-H), 2967 (m; C(sp³)-H),
 1683 (m; C=O), 1577 (s; C=N), 1560 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
analyse	theoretisch	68.86	7.60	4.23	0.00	theo.	331.1784
	experimentell	68.34	7.30	3.94	0.00	expt.	331.1798

7.3.5.3 2,6-Bis(1,3-dioxo-3-phenylpentyl)pyridin (**7**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Natriummethanolat (17.5 g; 324 mmol), Diethylether (250 ml), **1** (16.7 g; 75.0 mmol), Acetophenon (22.5 g; 188 mmol; $\rho = 1.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 21.9 ml). Filtration eines gelben Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (300 ml). Extraktion mit Dichlormethan (insgesamt drei Mal je 200 ml). Suspendieren in Wasser (100 ml) und Umkristallisation aus Diethylether.

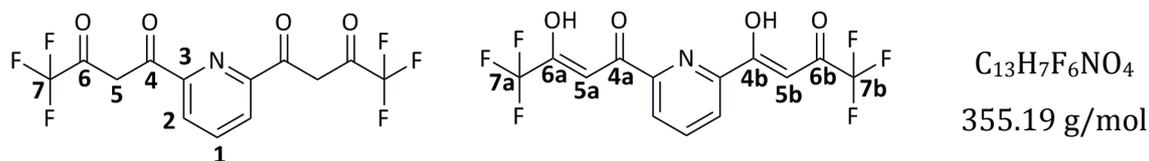
Ausbeute: 18.1 g (48.7 mmol; 65 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 16.28 (s; 2H; OH), 8.28 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2),
400.1 MHz 8.09 – 8.05 (m; 4H, Ho), 8.04 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H; H1), 7.71 (s; 2H; H5a & H5b), 7.62 – 7.47 (m; 6H; Hm & Hp), 4.83 (s; 4H; H5). $n(\text{Tetraketone})$
 : $n(\text{Enol}) \approx 1 : 10.5$.

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 185.65 (s; C4a & C6b), 183.63 (s; C4b & C6a),
100.6 MHz 152.14 (s; C3), 138.46 (s; C1), 135.32 (s; C7a & C7b), 132.95 (s; Cp),
 128.90 (s; Cm), 127.48 (s; Co), 124.52 (s; C2), 93.80 (s; C5a & C5b).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3032 (w; C(sp²)-H), 2967 (m; C(sp³)-H), 1691 (m; C=O),
 1599 (s; C=N), 1560 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	74.38	4.61	3.77	0.00	theo. 371.1158
	experimentell	73.86	4.71	3.72	0.00	expt. 371.1172

7.3.5.4 2,6-Bis(4,4,4-trifluor-1,3-dioxobutyl)pyridin (**8**)

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Natriummethanolat (3.06 g; 56.7 mmol), Diethylether (100 ml), **2** (4.11 g; 25.2 mmol), Ethyl-1,1,1-trifluoracetat (8.06 g; 56.7 mmol; $\rho = 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 6.75 ml). Filtration eines beige gefärbten Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (80 ml). Extraktion mit Dichlormethan (insgesamt drei Mal je 75 ml). Suspendieren in Wasser (30 ml) und Umkristallisation aus *n*-Pentan.

Ausbeute: 8.15 g (22.9 mmol; 91 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

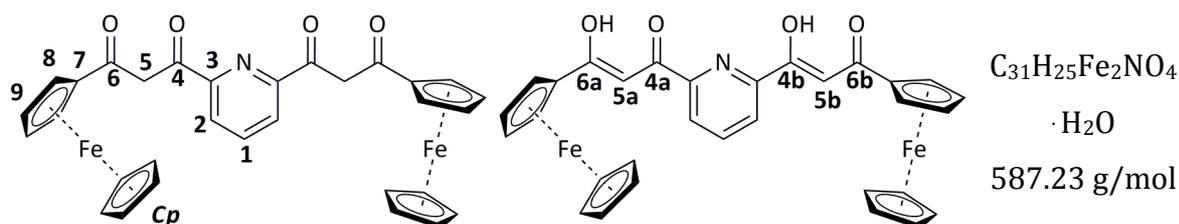
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 14.36 (s; 2H; OH), 8.34 (d; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2),
400.1 MHz 8.13 (t; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H; H1), 7.29 (s; 2H; H5a & H5b); 4.53 (s; 4H; H5). $n(\text{Tetraketone}) : n(\text{Enol}) \approx 1 : 28$.

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 183.91 (s; C4a & C6b), 176.65 (q; $^2J_{CF} = 27.9 \text{ Hz}$; C4b & C6a), 150.56 (s; C3), 139.17 (s; C1), 126.11 (s; C2), 117.22 (q; $^1J_{CF} = 212.5 \text{ Hz}$; C7a & C7b), 93.88 (q; $^3J_{CF} = 1.5 \text{ Hz}$; C5a & C5b).

¹⁹F-NMR
376.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -76.44 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3476 (w; br; O-H), 3100 (w; C(sp²)-H), 1643 (s; C=O), 1571 (s; C=N), 1526 (s; C=C), 1140 (s; C-F).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	43.96	1.99	3.94	0.00	theo. 355.0279
	experimentell	43.99	2.11	4.01	0.00	expt. 355.0272

7.3.5.5 2,6-Bis(3-ferrocenyl-1,3-dioxopropyl)pyridin-monohydrat (**9**)

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Kalium^{tert}butanolat (5.05 g; 45.0 mmol), Diethylether (60 ml), **1** (2.23 g; 10.0 mmol), **4** (4.79 g; 21.0 mmol). Filtration eines rot-braunen Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (80 ml). Extraktion mit Dichlormethan (insgesamt drei Mal je 30 ml). Suspendieren in Wasser (20 ml) und Umkristallisation aus Diethylether.

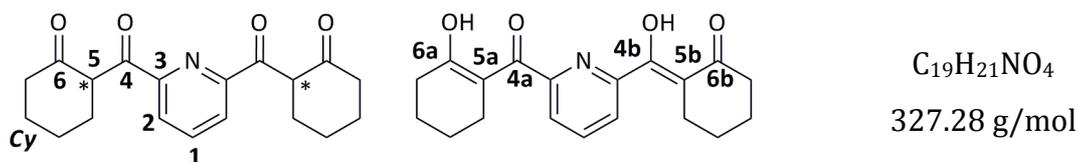
Ausbeute: 2.15 g (3.66 mmol; 37 % d. Th.) eines intensiv violett gefärbten Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 16.07 (s; 2H; OH), 8.20 (d; ³J_{HH} = 7.7 Hz; 2H; H2),
400.1 MHz 8.02 (t; ³J_{HH} = 7.7 Hz; 1H; H1), 7.18 (s; 2H; H5a & H5b), 4.98 (s; 4H; H8), 4.64 (s; 4H; H9), 4.55 (s; 4H; H5), 4.28 (s; 10H; HCp).
n(Tetraketon) : *n*(Enol) \approx 1 : 6.

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 196.00 (s; C4), 195.02 (s; C4a & C6b), 176.68 (s; C4b & C6a), 174.39 (s; C6), 152.18 (s; C3a), 152.88 (s; C3), 139.92 (s; C1a), 138.33 (s; C1), 123.61 (s; C2), 95.02 (s; C5a & C5b), 73.21 – 72.49 (m; C7), 70.65 – 69.12 (m; C8, C9 & Cp).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3094 (w; C(sp²)-H), 2957 (m; C(sp³)-H), 1725 (m; C=O), 1538 (s; C=N), 1518 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	61.52	4.50	2.31	0.00
	experimentell	61.56	4.44	2.53	0.00

7.3.5.6 2,6-Bis((2-oxocyclohexan)carbonyl)pyridin (**10**)

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Claisen-

Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Natriummethanolat (10.3 g; 191 mmol), Diethylether (250 ml), **1** (9.49 g; 42.5 mmol), Cyclohexanon (10.6 g; 106 mmol; $\rho = 0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 11.2 ml). Filtration eines rötlichen Feststoffes, Aufnahme in wässriger Essigsäure (125 ml). Extraktion mit Dichlormethan (insgesamt drei Mal je 25 ml). Suspendieren in Wasser (30 ml) und Umkristallisation aus *n*-Hexan.

Ausbeute: 2.51 g (7.67 mmol; 18 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

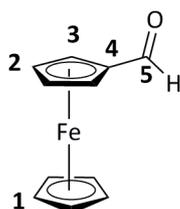
$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CD_3CN) = 8.17 – 8.01 (m; 3H; H1& H2), 5.03 – 4.89 (m; 2H; H5), 2.68 – 1.74 (m; 16H; HCy). Die Enolform ist im Spektrum nicht nachweisbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 210.23 / 209.99 (s; C4), 200.00 / 199.78 (s; C6), **100.6 MHz** 153.01 / 152.81 (s; C3), 140.02 / 139.91 (s; C1), 125.73 / 125.54 (s; C2), 58.43 / 58.29 (s; C5); 43.40 – 22.24 (m; CCy). Anmerkung: Der doppelte Signalsatz resultiert aus der Diastereomerie der Zielverbindung.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2940 (m; C(sp²)-H), 2863 (w; C(sp³)-H), 1714 / 1690 (s; C=O), 1541 (m; C=N), 1441 (s; C=C).

Elementar-analyse		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
		theoretisch	69.71	6.47	4.28	0.00	theo.
	experimentell	69.63	6.56	4.16	0.00	expt.	327.1458

7.3.6 Ferrocencarboxaldehyd (**11**)^[144]



$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$
214.04 g/mol

Ferrocen (18.6 g; 100 mmol) wird in kleinen Portionen zu einer Mischung aus Phosphoroxychlorid (6.50 g; 42.4 mmol; $\rho = 1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 3.95 ml) und *N*-Methylformanilid (9.00 g; 66.5 mmol; $\rho = 1.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 8.25 ml) gegeben und unter Licht- und Luftausschluss für 72 h gerührt. Da die entstehende Reaktionsmischung sehr viskos wird, ist ein großer Magnetührstab von Nöten. Nach Abkühlen auf 0 °C wird eine Lösung aus Natriumacetat (17.5 g; 213 mmol) in Wasser (75 ml) zugegeben und unter Rühren binnen 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Die rotbraune Emulsion

wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit Diethylether extrahiert (einmal 50 ml und zweimal 25 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit *ortho*-Phosphorsäure (5 ml; 8.5%) gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Zugabe des Kaliumcarbonates sollte dabei durch starke Gasentwicklung sehr langsam erfolgen. Das Lösungsmittel wird bei verringertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird bei 0 °C zu einer Lösung von Natriumdisulfit (10.0 g; 52.6 mmol) in Wasser (50 ml) gegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt. Ein brauner Feststoff wird filtriert und für 1 h an der Luft getrocknet. Eine Lösung von Natriumcarbonat (6.00 g; 56.6 mmol) in Wasser (40 ml) wird bei 0 °C mit Natriumchlorid gesättigt und der vorher filtrierte Feststoff in kleinen Portionen zugegeben. Die Mischung wird für 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Ein roter Feststoff wird filtriert. Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 4.44 g (20.7 mmol; 83 % d. Th.) eines roten Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 9.97 (s; 1H; H5), 4.79 (s; 2H; H3); 4.61 (s; 2H; H2),
400.1 MHz 4.27 (s; 5H H1).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 153.59 (s; C5), 79.68 (s; C4), 73.32 (s; C2 & C3),
100.6 MHz 69.77 (s; C1).

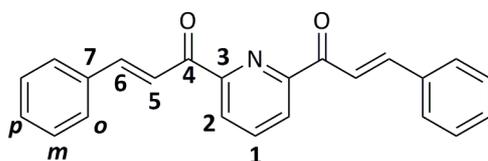
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3089 (m; C(sp²)-H), 1659 (s; C=O), 1451 (m; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	61.73	4.71	0.00	0,00
	experimentell	61.85	4.78	0,00	0,00

7.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Aldol-Kondensation (**12-13**)^[142]

Der für die Reaktion benötigte Aldehyd und **2** werden in *n*-Propnaol gelöst und Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff filtriert, mit auf 0 °C gekühltem Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

7.3.7.1 2,6-Bis(1-oxo-3-phenylprop-2-enyl)pyridin (**12**)



C₂₃H₁₇NO₂

339.39 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Aldol-

Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Benzaldehyd (7.96 g; 75.0 mmol; $\rho = 1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 7.58 ml), **2** (2.47 g; 15.0 mmol), Diethylamin (10 ml), *n*-Propanol (60 ml). Filtration eines blassgelben Feststoffes.

Ausbeute: 2.90 g (8.54 mmol; 57 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

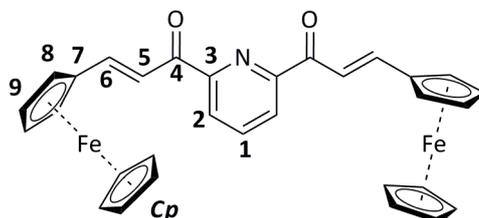
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.48 (d; $^3J_{HH} = 16.1 \text{ Hz}$; 2H; H6), 8.40 (d; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2), 8.10 (t; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H, H1), 8.03 (d; $^3J_{HH} = 16.1 \text{ Hz}$; 2H; H5), 7.79 – 7.76 (m; 4H; Ho), 7.48 – 7.46 (m; 6H; Hm & Hp).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 188.74 (s; C4), 153.21 (s; C3), 145.10 (s; C6), 138.51 (s; C1), 135.27 (s; C7), 130.96 (s; C2), 129.16 (s; Co), 128.82 (s; Cm), 125.98 (s; Cp), 120.87 (s; C5).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3078 / 3021 (w; C(sp²)-H), 1668 (s; C=O), 1609 (s; C=N), 1571 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	81.40	5.05	4.13	0,00	theo. 339.1259
	experimentell	81.33	5.16	4.04	0,00	expt. 339.1258

7.3.7.2 2,6-Bis(3-ferrocenyl-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**13**)



C₃₁H₂₅Fe₂NO₂

555.24 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Aldol-Kondensation unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Ferrocencarboxaldehyd (3.25 g; 15.2 mmol), **2** (1.00 g; 6.07 mmol), Diethylamin (5 ml), *n*-Propanol (15 ml). Filtration eines intensiv violett gefärbten Feststoffes.

Ausbeute: 3.00 g (5.40 mmol; 89 % d. Th.) eines intensiv violett gefärbten Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.35 (d; $^3J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$; 2H; H2), 8.04 – 7.95 (m; 5H; H1, H5 & H6), 4.72 (s; 4H; H8), 4.56 (s; 4H; H9), 4.22 (s; 10H; HCp).

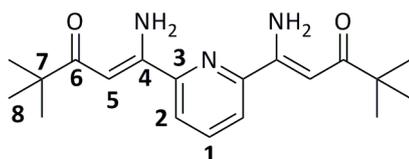
¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 188.00 (s; C4), 153.69 (s; C3), 147.46 (s; C6), 138.27 (s; C1), 125.58 (s; C2), 117.98 (s; C5), 79.60 (s; C7), 71.80 (s; C9), 70.08 (s; CCp), 69.41 (s; C8).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3083 (w; C(sp²)-H), 1662 (m; C=O), 1597 (s; C=N), 1567 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	67.06	4.54	2.52	0,00
	experimentell	66.75	4.80	2.79	0,00

7.3.8 Synthese *N*-unsubstituierter Enaminone (**14-15**)^[149]

7.3.8.1 2,6-Bis(3-amino-4,4-dimethyl-1-oxopent-2-enyl)pyridin (**14**)



C₁₉H₂₇N₃O₂
329.44 g/mol

Ammoniumacetat (3.08 g; 40.0 mmol) und **6** (3.31 g; 10.0 mmol) werden in Methanol (40 ml) gelöst und die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Aus der farblosen Suspension entsteht dabei bei Erhitzen eine farblose Lösung, welche sich zunehmend gelb verfärbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Wasser (20 ml) und Diethylether (50 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (zwei Mal je 20 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird aufkonzentriert. Dabei fällt zunächst ein blassgelber Feststoff aus. Sobald ein brauner Feststoff mit ausfällt, wird das Aufkonzentrieren abgebrochen. Der Feststoff wird filtriert und mit Methanol (zwei Mal 10 ml) gewaschen. Der Feststoff wird an der Luft getrocknet.

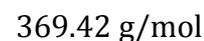
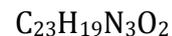
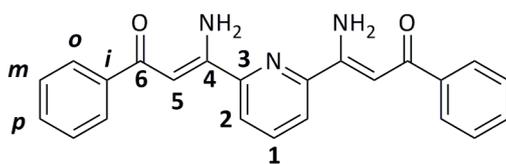
Ausbeute: 2.63 g (7.98 mmol; 80 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 9.86 (s; br; 2H; NH), 7.91 – 7.83 (m; 3H; H1 & H2),
400.1 MHz 6.85 (s; br; 2H; NH), 6.01 (s; 2H; H5), 1.21 (s; 18H; H8).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 206.69 (s; C6), 155.79 (s; C4), 151.76 (s; C3), 138.14
100.6 MHz (s; C1), 121.88 (s; C2), 88.88 (s; C5), 42.61 (s; C7), 27.78 (s; C8).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3384 (m; NH), 2958 (m; C(sp²)-H), 2902 (w; C(sp³)-H), 1614
(s; C=O), 1510 (s; C=N), 1444 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	69,27	8,26	12,75	0.00	theo. 329.2103
	experimentell	68.49	7.33	12.56	0.00	expt. 329.2104

7.3.8.2 2,6-Bis(3-amino-3-phenyl-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**15**)

7 (3.71 g; 10.0 mmol) wird in Toluol (25 ml) suspendiert und auf 40 °C erhitzt. Ammoniumacetat (3.11 g; 40.0 mmol) wird in Methanol (25 ml) gelöst und bei 40 °C innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht aus der gelblichen Suspension eine gelbe Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser (50 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen (zwei Mal 20 ml). Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird aufkonzentriert. Dabei fällt zunächst ein gelber Feststoff aus. Sobald ein brauner Feststoff mit ausfällt, wird das Aufkonzentrieren abgebrochen. Der Feststoff wird filtriert und mit Methanol (zwei Mal je 10 ml) gewaschen. Der Feststoff wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 2.91 g (7.88 mmol; 79 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 10.34 (s; br; 2H; NH), 8.05 – 7.92 (m; 7H; H₁, H₂ & H_o), 7.52 – 7.46 (m; 6H; H_m & H_p), 7.04 (s; br; 2H; NH), 6.55 (s; 2H; H₅).

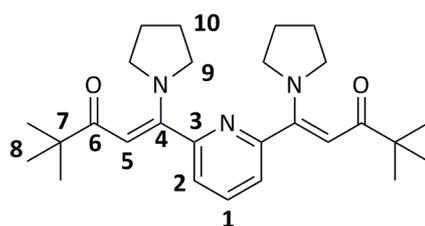
¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 190.90 (s; C₆), 156.62 (s; C₄), 151.57 (s; C₃), 140.32 (s; C_i), 138.46 (s; C₁), 131.48 (s; C_o), 128.55 (s; C_m), 127.35 (s; C_p), 122.39 (s; C₂), 90.28 (s; C₅).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3309 (m; NH), 3186 (m; C(sp²)-H), 1630 (m; C=O), 1568 (s; C=N), 1541 (C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	74.78	5.18	11.37	0.00	theo. 369.1477
	experimentell	74.41	4.98	10.13	0.00	expt. 369.1475

7.3.9 Umsetzung von **1** zu neuen C₃-Dielektrophilen (**16-17**)

In diesem Unterkapitel wird auf Möglichkeiten zur Überführung der Tetraketone in besser geeignete Vorstufen eingegangen.

7.3.9.1 2,6-Bis(4,4-dimethyl-3-oxo-1-pyrrolidinopent-2-enyl)pyridin (**16**)^[150]C₂₇H₃₉N₃O₂

437.63 g/mol

Zu einer Suspension aus Zinkacetatdihydrat (329 mg; 1.50 mmol) in Toluol (20 ml) werden **6** (3.31 g; 10.0 mmol) und frisch destilliertes Pyrrolidin (3.56 g; 50.0 mmol; $\rho = 0.866 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 4.11 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 45 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan (20 ml) gelöst und über neutralem Aluminiumoxid (Höhe ca. 1 cm) filtriert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein blassgelbes Öl, welches nach Versetzen mit *n*-Pentan (20 ml) zu einem blassgelben Feststoff wird. Nach Abkühlen auf -35 °C wird der entstandene Feststoff abfiltriert und an der Luft getrocknet.

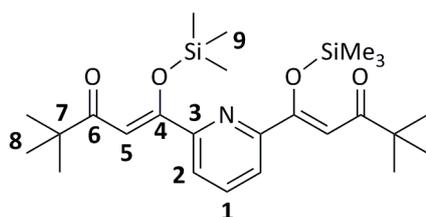
Ausbeute: 2.50 g (5.71 mmol; 57 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.74 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H; H1), 7.21 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2), 5.30 (s; 2H; H5), 3.30 / 3.16 (s; br; 8H; H9), 1.90 / 1.77 (s; br; 8H; H10), 1.06 (s; 18H; H8).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 201.03 (s; C6), 158.65 (s; C3), 157.05 (s; C4), 136.94 (s; C1), 121.77 (s; C2), 91.31 (s; C5), 49.41 / 48.37 (s; C9), 42.36 (s; C7), 28.03 (s; C8), 25.60 / 25.11 (s; C10).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2964 (m; C(sp²)-H), 2865 (w; C(sp³)-H), 1635 (s; C=O), 1523 (s; C=N), 1455 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	
analyse	theoretisch	74.10	8.98	9.60	0.00	HR-MS (EI+)
	· 0.35 CH ₂ Cl ₂	70.29	8.56	8.99	0.00	theo. 437.3042
	experimentell	70.23	8.40	9.38	0.00	expt. 437.3003

7.3.9.2 2,6-Bis(4,4-dimethyl-3-oxo-1-trimethylsilyloxypent-2-enyl)pyridin (**17**)C₂₅H₄₁NO₄Si₂

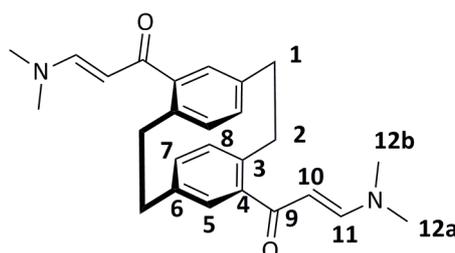
475.78 g/mol

6 (1.42 g; 4.28 mmol) wird in Dichlormethan (10 ml) gelöst und Hexamethyldisilazan (3.11 g; 19.5 mmol; $\rho = 0.760 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 4.09 ml) innerhalb von 10 min tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum destillativ entfernt. Das Rohprodukt wird in trockenem und entgastem *n*-Pentan (20 ml) gelöst und auf -35 °C abgekühlt. Der entstandene Feststoff wird nach Filtrieren verworfen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Ausbeute: 1.73 g eines farblosen Öls. Da das Produkt nicht sauber erhalten wurde, wird auf eine Angabe der Ausbeute als Stoffmenge verzichtet. Die Charakterisierung beschränkt sich aufgrund mangelnder Stabilität gegen Luft und Wasser auf die NMR-Spektren der Protonen und des Siliciums.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.25 – 8.10 (m; 1H; H1), 7.99 – 7.81 (m; 2H; H2),
400.1 MHz 7.43 (s; 2H; H5), 1.29 – 1.22 (m; 18H; H8); 0.33 (s; 18H; H9).

²⁹Si-NMR
119.3 MHz δ / ppm (CDCl₃) = 7.31 (s).

7.3.10 4,12-Bis((*N,N*-dimethylamino)oxoprop-2-enyl)paracyclophan (**18**)^[156]C₂₆H₃₀N₂O₂

402.54 g/mol

Eine Mischung aus 4,12-Diacetylparacyclophan (1.15 g; 3.95 mmol) und *N,N*-Dimethylformamidimethylacetal (4.71 g; 39.5 mmol; $\rho = 0.893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 5.29 ml) wird für 40 h auf 130 °C erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung gelb. Nach Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wird in Diethylether (5 ml) aufgenommen und nach Abkühlen auf -35 °C ein farbloser Feststoff filtriert. Dieser Feststoff wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 1.35 g (3.35 mmol; 85 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.50 (d; ³J_{HH} = 11.6 Hz; 2H; H11), 6.84 (dd; ³J_{HH} = 400.1 MHz 7.7 Hz & ⁴J_{HH} = 1.5 Hz; 2H; H7), 6.78 (d; ⁴J_{HH} = 1.5 Hz; 2H; H5), 6.38 (d; ³J_{HH} = 7.7 Hz; 2H; H8), 5.29 (d; ³J_{HH} = 12.7 Hz; 2H; H10), 3.70 – 3.65 / 3.30 – 3.25 (m; 4H; H2), 3.06 – 2.86 (m; 16H; H1, H12a & H12b).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 192.63 (s; C9), 153.65 (s; C11), 140.44 (s; C4), 100.6 MHz 139.91 (s; C3), 138.99 (s; C6), 135.07 (s; C8), 133.48 (s; C7), 131.93 (s; C5), 97.39 (s; C10), 45.06 (s; C12a), 37.22 (s; C12b), 35.27 (s; C1), 34.36 (s; C2).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2927 (m; C(sp²)-H), 2811 (w; C(sp³)-H), 1637 (s; C=O), 1545 (s; C=C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch	77.58	7.51	6.96	0.00	theo. 402.2307
	experimentell	77.03	7.32	6.72	0.00	expt. 403.2323

7.4 Syntheserouten zu den N,C,N-Dinucleophilen

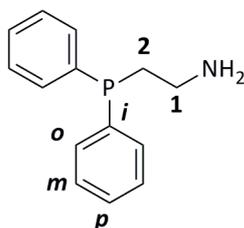
Sämtliche Reaktionsschritte müssen aufgrund mangelnder Stabilitäten der genutzten Phosphane gegenüber Sauerstoff unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Diphenylphosphinoalkylamine (**19-20**)^[37]

Triphenylphosphan wird in trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Entstehung einer farblosen Lösung werden unter Rühren bei 0 °C Lithiumgranalien in einer Portion zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung immer intensiver rot färbt. Nach 30 min wird das Eisbad entfernt und die intensiv rot gefärbte Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Überschüssiges Lithium wird durch Filtration entfernt. Anschließend wird bei 0 °C in kleinen Portionen das zur Reaktion benötigte Bromalkylaminhydrobromid zugegeben, sodass die Reaktionsmischung nicht zu Sieden beginnt. Dabei entsteht eine gelbliche Suspension, die bis zur vollständigen Entfärbung mit entgastem Wasser versetzt wird. Die Lösungsmittel werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit entgastem *n*-Pentan gewaschen. Die

vereinigten flüssigen Phasen werden verworfen. Der farblose Feststoff wird nach Versetzen mit entgastem Toluol für 10 min im Ultraschallbad belassen und der zurückbleibende Feststoff durch Filtration über neutralem Aluminiumoxid (Höhe ca. 1 cm) entfernt. Das gewünschte Produkt wird als blassgelbes Öl durch Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Ölpumpenvakuum erhalten und ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Synthesen verwendet, weshalb sich die Charakterisierung auf die Messung der NMR-Spektren beschränkt.

7.4.1.1 2-Diphenylphosphinoethylamin (**19**)


 $C_{14}H_{16}NP$

229.26 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Diphenylphosphinoalkylamine unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Triphenylphosphan (37.3 g; 141 mmol), Lithium (2.93 g; 423 mmol), Tetrahydrofuran (300 ml), 2-Bromethylamin-hydrobromid (26.6 g; 127 mmol). Waschen mit *n*-Pentan (je 50 ml), Extraktion mit Toluol (100 ml).

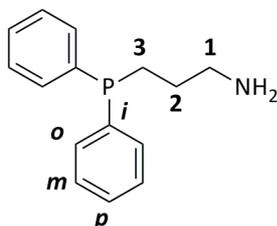
Ausbeute: 25.0 g (109 mmol; 86 % d. Th.) eines gelben, hochviskosen Öls.

1H -NMR δ / ppm ($CDCl_3$) = 7.52 – 7.46 (m; 4H; Ho), 7.39 – 7.33 (m; 6H; Hm & Hp), 2.88 (s; br; 2H; H1), 2.72 (s; br; 2H; NH), 2.36 (s; br; 2H; H2).

^{13}C -NMR δ / ppm ($CDCl_3$) = 137.82 (d; $^1J_{CP}$ = 11.4 Hz; Ci), 132.83 (d; $^2J_{CP}$ = 18.5 Hz; Co), 128.76 (s; Cp), 128.58 (d; $^3J_{CP}$ = 6.8 Hz; Cm), 38.71 (d; $^2J_{CP}$ = 21.5 Hz; C1), 31.67 (d; $^1J_{CP}$ = 12.4 Hz; C2).

^{31}P -NMR δ / ppm ($CDCl_3$) = -22.45 (s).
243.0 MHz

7.4.1.2 3-Diphenylphosphinopropylamin (**20**)


 $C_{15}H_{18}NP$

243.29 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Diphenylphosphinoalkylamine unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Triphenylphosphan (14.4 g; 55.0 mmol), Lithium (1.15 g; 165 mmol), Tetrahydrofuran (100 ml), 3-Brompropylamin-hydrobromid (11.2 g; 50.0 mmol). Waschen mit *n*-Pentan (je 20 ml), Extraktion mit Toluol (50 ml).

Ausbeute: 11.9 g (48.9 mmol; 98 % d. Th.) eines gelben, hochviskosen Öls.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.43 – 7.39 (m; 4H; *Ho*), 7.34 – 7.28 (m; 6H; *Hm* & **600.1 MHz** *Hp*), 2.76 (s; br; 2H; *H1*), 2.05 (s; br; 2H; *H3*), 1.86 (s; br; 2H; *NH*), 1.57 (s; br; 2H; *H2*).

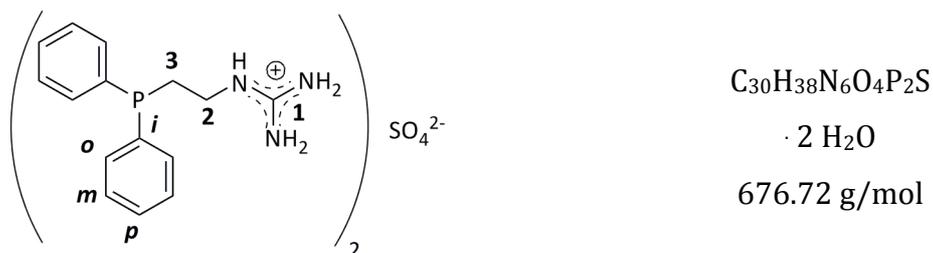
¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 138.75 (d; ¹*J*_{CP} = 12.9 Hz; *Co*), 132.81 (d; ²*J*_{CP} = 18.7 **151.9 MHz** Hz; *Co*), 128.67 (s; *Cp*), 128.53 (d; ³*J*_{CP} = 6.8 Hz; *Cm*), 43.35 (d; ³*J*_{CP} = 13.8 Hz; *C1*), 30.05 (d; ¹*J*_{CP} = 13.8 Hz; *C3*), 25.40 (d; ²*J*_{CP} = 11.6 Hz; *C2*).

³¹P-NMR
243.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -16.24 (s).

7.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Diphenylphosphinoalkylguanidiums Salze (**21-22**)^[161]

Das für die Reaktion benötigte Diphenylphosphinoalkylamin wird unter Rühren in einer entgasten, wässrigen Ammoniaklösung der Konzentration 2.5 mol · l⁻¹ suspendiert und anschließend in einer Portion *S*-Methylisoharnstoffsulfat zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende wässrige Lösung abdekantiert und der harzartige Feststoff zweimal mit entgastem Wasser gewaschen. Lösungsmittelreste werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit entgastem Toluol versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.4.2.1 2-Diphenylphosphinoethylguanidiniumsulfat-dihydrat (**21**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Diphenylphosphino-

alkylguanidinium-Salze unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **19** (16.4 g; 71.5 mmol), Ammoniaklösung (150 ml), *S*-Methylisoharnstoffsulfat (39.8 g; 143 mmol). Waschen mit Wasser (je 50 ml) und Rühren mit Toluol (100 ml).

Ausbeute: 18.9 g (29.5 mmol; 82 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-*d*₄) = 7.46 – 7.40 (m; 4H; *Ho*), 7.37 – 7.30 (m; 6H; *Hm* & *Hp*), 3.25 (q; ³*J*_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H2), 2.57 (s; NH), 2.39 (t; ³*J*_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H3). Durch H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel sind nicht alle Aminoprotonen im Spektrum erkennbar.

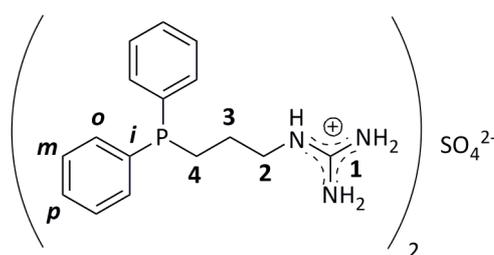
¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-*d*₄) = 158.42 (s; C1), 138.94 (d; ¹*J*_{CP} = 12.2 Hz; Ci), 133.79 (d; ²*J*_{CP} = 19.4 Hz; Co), 129.90 (d; ³*J*_{CP} = 27.3 Hz; Cm), 129.70 (s; Cp), 39.94 (d; ²*J*_{CP} = 25.6 Hz; C2), 28.74 (d; ¹*J*_{CP} = 13.3 Hz; C3).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (MeOH-*d*₄) = -22.00 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3320 (m; NH), 3046 (m; C(sp²)-H), 2936 (w; C(sp³)-H), 1637 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

Elementar- analyse		C / %				HR-MS (EI+)	
		H / %	N / %	S / %	(21 – H ₂ SO ₄)		
	theoretisch	53.25	6.26	12.42	4.74	theo.	271.1238
	experimentell	53.04	5.87	11.99	4.56	expt.	271.1241

7.4.2.2 3-Diphenylphosphinopropylguanidiniumsulfat-monohydrat (**22**)



C₃₂H₄₂N₆O₄P₂S

· H₂O

686.74 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Diphenylphosphinoalkylguanidinium-Salze unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **20** (10.9 g; 45.0 mmol), Ammoniaklösung (90 ml), *S*-Methylisoharnstoffsulfat (19.4 g; 69.8 mmol). Waschen mit Wasser (je 20 ml) und Rühren mit Toluol (50 ml).

Ausbeute: 18.9 g (29.5 mmol; 74 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-*d*₄) = 7.44 – 7.39 (m; 4H; *Ho*), 7.35 – 7.29 (m; 6H; *Hm* & *Hp*), 3.23 (t; ³*J*_{HH} = 7.0 Hz; 2H; H2), 2.11 (t; ³*J*_{HH} = 8.1 Hz; 2H; H4),

1.70 – 1.61 (m; 2H; H3). Durch H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel sind nicht alle Aminoprotonen im Spektrum erkennbar.

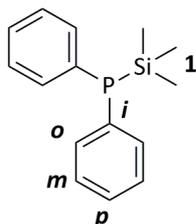
¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 158.62 (s; C1), 139.73 (d; ¹J_{CP} = 12.6 Hz; Ci),
100.6 MHz 133.75 (d; ²J_{CP} = 19.0 Hz; Co), 129.67 (d; ³J_{CP} = 24.8 Hz; Cm), 129.62 (s; Cp), 43.16 (d; ³J_{CP} = 14.9 Hz; C2), 26.65 (d; ¹J_{CP} = 17.7 Hz; C4), 25.77 (d; ²J_{CP} = 11.8 Hz; C3).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (MeOH-d₄) = -17.00 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3322 (m; NH), 3047 (m; C(sp²)-H), 2936 (w; C(sp³)-H), 1637 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	55.97	6.46	12.24	4.67
	experimentell	56.14	6.10	12.49	4.29

7.4.3 Trimethylsilyldiphenylphosphan (**23**)^[38]



C₁₅H₁₉PSi

258.37 g/mol

Triphenylphosphan (37.3 g; 141 mmol) wird in trockenem und entgastem Tetrahydrofuran (250 ml) gelöst. Nach Entstehung einer farblosen Lösung werden unter Rühren bei 0 °C Lithiumgranalien (1.98 g; 285 mmol) in einer Portion zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung immer intensiver rot färbt. Nach 30 min wird das Eisbad entfernt und die intensiv rot gefärbte Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Überschüssiges Lithium wird durch Filtration entfernt. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wird in kleinen Portionen Trimethylsilylchlorid (32.6 g; 300 mmol; $\rho = 1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 38.2 ml) zugegeben, sodass das Lösungsmittel nicht zu Sieden beginnt. Nach vollständiger Zugabe ist die Reaktionsmischung komplett entfärbt. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in trockenem und entgastem *n*-Pentan (100 ml) aufgenommen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit trockenem und entgastem *n*-Pentan (drei Mal je 10 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im

Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

1. Fraktion. Sdp. 25 – 30 °C (0.8 mbar): Trimethylsilylbenzol.

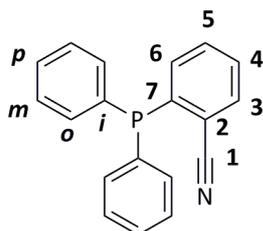
2. Fraktion: Sdp. 122 – 126 °C (0.8 mbar): Trimethylsilyldiphenylphosphan. Diese Fraktion wird ohne weitere Aufreinigung in den folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 32.8 g (127 mmol; 90 % d. Th.) eines farblosen Öls. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Produktes gegen Luft und Wasser beschränkt sich die Charakterisierung auf die Messung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. In den betreffenden Spektren befinden sich bereits signifikante Spuren des Hydrolyseproduktes Diphenylphosphan.

^1H -NMR δ / ppm (CDCl_3) = 7.54 – 7.46 (m; 4H; *Ho*), 7.39 – 7.32 (m; 6H; *Hm* & *Hp*), 0.27 (d; $^2J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz; 9H; *H1*).

^{31}P -NMR δ / ppm (CDCl_3) = -56.20 (s).
162.0 MHz

7.4.4 2-Diphenylphosphinobenzonitril (**24**)^[39]



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NP}$
287.30 g/mol

Caesiumfluorid (3.83 g; 25.2 mmol) wird in trockenem und entgastem *N,N*-Dimethylformamid (25 ml) suspendiert. Zunächst wird 2-Fluorbenzonitril (6.1 g; 50.4 mmol; $\rho = 1.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 5.50 ml) in einer Portion zugegeben, anschließend erfolgt die tropfenweise Zugabe von **23** (14.3 g; 55.3 mmol), sodass die Reaktionsmischung nicht zu Sieden beginnt. Während der Zugabe von **23** verfärbt sich die farblose Reaktionsmischung über gelb zu intensiv rot. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (50 ml) entfärbt sich die Reaktionsmischung. Durch Zugabe von Dichlormethan (50 ml) werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (drei Mal je 50 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (drei Mal je 50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Pentan (50 ml) versetzt, für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 14.1 g (49.1 mmol; 97 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.72 – 7.70 (m; 1H; H3), 7.48 (td; ³J_{HH} = 7.6 Hz & ⁴J_{HH} = 1.4 Hz; 1H; H4), 7.42 (dd; ³J_{HH} = 7.5 Hz & ⁴J_{HH} = 1.4 Hz; 1H; H5), 7.39 – 7.35 (m; 6H; H_o & H_p), 7.33 – 7.29 (m; 4H; H_m), 7.05 (ddd; ³J_{HH} = 7.5 Hz & ³J_{HP} = 3.2 Hz & ⁴J_{HH} = 0.9 Hz; 1H; H6).

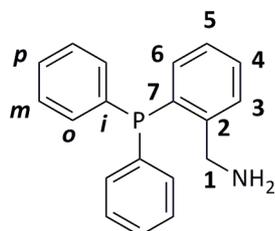
¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 143.14 (d; ¹J_{CP} = 19.7 Hz; C7), 134.75 (d; ¹J_{CP} = 10.1 Hz; C_i), 134.14 (d; ²J_{CP} = 20.2 Hz; C_o), 133.85 (d; ²J_{CP} = 4.7 Hz; C6), 133.53 (s; C3), 132.53 (s; C4), 129.55 (s; C_m), 128.99 (s; C5), 128.92 (s; C_p), 118.02 (d; ³J_{CP} = 33.2 Hz; C1), 117.74 (d; ²J_{CP} = 4.0 Hz; C2).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -8.56 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3056 (w; C(sp²)-H), 2220 (m; CN), 1475 (m; C=C), 1434 (s; C-P)

Elementar- analyse		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
						theo.	287.0864
	theoretisch	79.43	4.91	4.88	0.00	theo.	287.0864
	experimentell	78.96	4.96	4.72	0.00	expt.	287.0861

7.4.5 2-Diphenylphosphinobenzylamin (**25**)^[158]



C₁₉H₁₈NP

291.33 g/mol

In trockenem und entgastem Tetrahydrofuran (40 ml) wird Lithiumaluminiumhydrid (1.17 g; 30.8 mmol) vorgelegt und eine Lösung aus **24** (4.02 g; 14.0 mmol) in Tetrahydrofuran (25 ml) innerhalb von 15 min zugetropft. Die zunächst blassgrau gefärbte Suspension verfärbt sich dabei über blassgelb zu gelb-braun. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird in kleinen Portionen auf ca. 5 °C gekühltes Wasser (25 ml) zugegeben. Nach der Zugabe von Diethylether (50 ml) und wässriger Natronlauge ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 100 ml) werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (zwei Mal je 50 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 50 ml) und anschließend mit Wasser (50 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck

entfernt. Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.93 g (13.5 mmol; 96 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes. Anmerkung: Soll das Produkt längerfristig gelagert werden, so empfiehlt sich eine Lagerung unter Licht- und Luftausschluss, da ansonsten langsame Zersetzungsprozesse eintreten.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.43 – 7.40 (m; 1H; H₄), 7.34 – 7.30 (m; 4H; H_o),
400.1 MHz 7.25 – 7.22 (m; 7H; H₆, H_m & H_p), 7.14 (td; ³J_{HH} = 7.5 Hz & ⁴J_{HH} = 1.1 Hz; 1H; H₅), 6.85 (ddd; ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HP} = 4.6 Hz & ⁴J_{HH} = 1.1 Hz; 1H; H₃), 3.99 (d; ⁴J_{HH} = 1.5 Hz; 2H; H₁), 1.64 (s; br; 2H; NH).

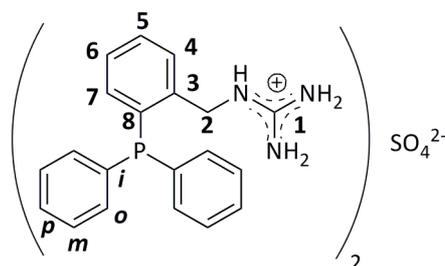
¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 147.48 (d; ²J_{CP} = 23.8 Hz; C₂), 136.52 (d; ¹J_{CP} = 9.8 Hz; C_i), 135.20 (d; ¹J_{CP} = 13.8 Hz; C₇), 134.04 (d; ²J_{CP} = 19.8 Hz; C_o), 133.65 (s; C₆), 129.46 (s; C₃), 128.96 (s; C_p), 128.73 (d; ³J_{CP} = 6.9 Hz; C_m), 128.10 (d; ³J_{CP} = 5.3 Hz; C₅), 127.25 (s; C₄), 45.29 (d; ³J_{CP} = 22.3 Hz; C₁).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -15.91 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3374 (w; NH), 3047 (w; C(sp²)-H), 2869 (w; C(sp³)-H), 1583 (m; C=C), 1431 (s; P-C)

Elementar-analyse	C / % H / % N / % S / %				HR-MS (EI+)	
	theoretisch	78.33	6.23	4.81	0.00	theo.
experimentell	78.58	6.40	4.69	0.00	expt.	291.1158

7.4.6 2-Diphenylphosphinobenzylguanidiniumsulfat-monohydrat (**26**)



C₄₀H₄₂N₆O₄P₂S
 · H₂O
 782.83 g/mol

Eine Lösung aus **25** (2.99 g; 10.2 mmol) in trockenem und entgastem Ethanol (30 ml) wird auf 60 °C erhitzt. *S*-Methylisoharnstoffsulfat (2.87 g; 10.2 mmol) wird in entgastem Ammoniak der Konzentration 1 mol · l⁻¹ gelöst und in einem Zeitraum von 30 min zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für 20 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Lösungsmittel destillativ entfernt. Der harzartige Feststoff wird zunächst mit entgastem Wasser (zwei Mal je

25 ml) und anschließend mit entgastem Diethylether (zwei Mal je 25 ml) gewaschen. Der gelbe Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.75 g (2.29 mmol; 45 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 7.62 – 7.58 (m; 2H; H5 & NH), 7.48 – 7.45 (m; 400.1 MHz 1H; H7), 7.38 – 7.32 (m; 6H; Ho & Hp), 7.27 – 7.21 (m; 5H; H6 & Hm), 6.92 – 6.89 (m; 1H; H4), 4.54 / 4.25 (s; 2H; H2). Durch H-D-Austausch mit dem Lösungsmittel sind nicht alle Aminoprotonen im Spektrum erkennbar.

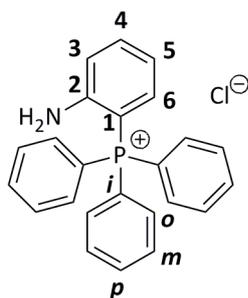
¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 158.53 (s; C1), 141.58 (d; ²J_{CP} = 24.1 Hz; C3), 100.6 MHz 137.19 (d; ¹J_{CP} = 15.2 Hz; C8), 137.02 (d; ¹J_{CP} = 8.9 Hz; Ci), 134.95 (d; ²J_{CP} = 19.9 Hz; Co), 133.11 / 132.98 (d; ²J_{CP} = 10.3 Hz; C7), 130.96 – 129.36 (m; C4, C5, C6, Cm & Cp), 44.62 (d; ³J_{CP} = 26.3 Hz; C2).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (MeOH-d₄) = -16.87 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3323 (m; NH), 3052 (C(sp²)-H), 2869 (w; C(sp³)-H), 1671 (s; C=C), 1434 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	61.37	5.67	10.74	4.10
	experimentell	60.98	5.64	10.35	3.88

7.4.7 2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid-monohydrat (**27**)^[159]



C₂₄H₂₁ClNP

· H₂O

407.88 g/mol

Eine Mischung aus Triphenylphosphan (19.2 g; 73.3 mmol), 2-Chloranilin (10.3 g; 80.6 mmol; $\rho = 1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 8.50 ml) und wasserfreiem Nickel(II)-chlorid (4.85 g; 36.6 mmol) wird für 4 h auf 200 °C erhitzt. Die gelbe Suspension verfärbt sich dabei zu intensiv blau. Während dem Abkühlen wird vorsichtig Wasser (75 ml) und wenige Tropfen 37%ige Salzsäure zugegeben. Dieser Schritt ist notwendig, um ein Erstarren der Schmelze zu verhindern, was die Aufarbeitung deutlich erschwert. Die

entstehende grüne Suspension wird zunächst mit Diethylether (drei Mal je 25 ml) und anschließend mit Dichlormethan (drei Mal je 40 ml) extrahiert. Die etherischen Extrakte werden verworfen. Die vereinigten Extrakte aus Dichlormethan werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei verringertem Druck entfernt. Das zurückbleibende gelbliche Öl wird in Tetrahydrofuran (25 ml) aufgenommen und für 15 min gerührt. Dabei kristallisiert ein farbloser Feststoff aus, welcher nach Abkühlen auf 0 °C filtriert und mit Diethylether (20 ml) gewaschen wird. Das Produkt wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 16.1 g (41.3 mmol; 56 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 7.94 – 7.91 (m; 3H; Hp), 7.83 – 7.77 (m; 12H; Ho & Hm), 7.61 (td; ³J_{HH} = 7.0 Hz & ⁴J_{HH} = 1.3 Hz; 1H; H3), 7.11 – 7.05 (m; 1H; H5); 6.91 – 6.82 (m; 2H; H4 & H6). Die Aminoprotonen sind durch H-D-Austausch nicht sichtbar.

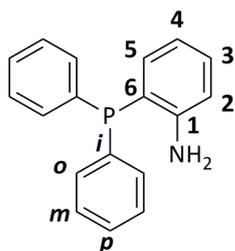
¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 153.96 (d; ²J_{CP} = 5.3 Hz; C2), 138.08 (d; ⁴J_{CP} = 2.0 Hz; C4), 136.42 (d; ⁴J_{CP} = 2.6 Hz; Cp), 136.23 (d; ²J_{CP} = 10.3 Hz; C6), 135.75 (d; ²J_{CP} = 10.4 Hz; Co), 131.66 (d; ³J_{CP} = 13.0 Hz; Cm), 119.28 – 119.15 (m; C3 & C5), 119.21 (d; ¹J_{CP} = 89.5 Hz; Ci), 97.03 (d; ¹J_{CP} = 92.6 Hz; C1).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (MeOH-d₄) = 20.48 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3457(w; NH), 3141 (w; (C(sp²)-H), 1635 (m; C=C), 1437 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	70.67	5.68	3.43	0.00
	experimentell	70.68	6.06	3.12	0.00

7.4.8 2-Diphenylphosphinoanilin (**28**)^[159]



C₁₈H₁₆NP
277.31 g/mol

Naphthalin (11.5 g; 90.0 mmol) wird in trockenem und entgastem Tetrahydrofuran

(50 ml) gelöst. Unter starkem Rühren werden Lithiumgranalien (573 mg; 82.5 mmol) zugegeben. Nach ca. fünf min entsteht aus der metallhaltigen Suspension eine intensiv grün gefärbte Lösung, welche für weitere 10 min gerührt und anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Bei dieser Temperatur wird **27** (5.85 g; 15.0 mmol) zugegeben, sodass die Temperatur nicht über $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ansteigt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung zunächst 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiterem Rühren für 1 h wird Eisessig (1 ml) und eine wässrige Ammoniumchlorid-Lösung ($c = 2\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 50 ml) zugegeben. Nach kurzer Zeit tritt eine rasche Entfärbung der intensiv gefärbten Reaktionsmischung ein. Nach der Zugabe von Wasser (10 ml) werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (zwei Mal je 20 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche Rückstand wird in 90%igem Ethanol (75 ml) aufgenommen und auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dabei entsteht eine gelbliche Lösung, zu der eine Lösung aus Nickel(II)nitrat-hexahydrat (2.18 g; 7.50 mmol) in auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmtem 90%igem Ethanol (25 ml) gegeben wird. Es bildet sich sofort ein rot-brauner Niederschlag. Nach der Zugabe von Trifluoressigsäure (500 μl) wird die Reaktionsmischung über Nacht auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Der entstandene Feststoff wird filtriert und mit auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühltem Ethanol und Diethylether (jeweils zwei Mal je 25 ml) gewaschen. Der rot-braune Feststoff wird in einer Mischung aus Wasser und Toluol (jeweils 20 ml) suspendiert. Nach der Zugabe von wenigen Tropfen 37%iger Salzsäure wird das zweiphasige Gemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei entstehen eine gelbliche organische und eine grün-blaue wässrige Phase. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol (10 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Mischung wird über Aluminiumoxid (Höhe ca. 4 cm) filtriert und mit Toluol (15 ml) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verringertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus 90%igem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.30 g (8.29 mmol; 55 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 7.37 – 7.31 (m; 10H; H_o , H_m & H_p), 7.18 (td; $^3J_{HH} = 400.1\text{ MHz}$ 7.9 Hz & $^4J_{HH} = 1.6\text{ Hz}$; 1H; H2), 6.80 – 6.73 (m; 1H; H4), 6.71 – 6.66 (m; 2H; H3 & H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 149.89 (d; $^2J_{\text{CP}} = 19.9$ Hz; C1), 135.53 (d; $^1J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz; Ci), 134.39 (d; $^1J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz; C6), 133.82 (d; $^2J_{\text{CP}} = 19.2$ Hz; Co), 130.53 (s; C3), 128.86 (d; $^3J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz; Cm), 128.71 (s; Cp), 119.51 (d; $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz; C5), 118.87 (d; $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz; C4), 115.55 (d; $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz; C2).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -20.39 (s).

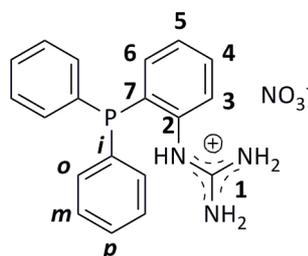
IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3413 (m; NH), 3060 (w; C(sp²)-H), 1616 (s; C=C), 1473 (s; P-C).

Elementar-analyse		C / %	H / %	N / %	S / %	HR-MS (EI+)	
		theoretisch	77.96	5.82	5.05	0.00	theo.
	experimentell	77.76	5.75	4.98	0.00	expt.	277.1032

7.4.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Arylguanidinium-Salze (**29-30**)^[160]

Das für die Reaktion benötigte Amin wird mit Ethanol vermischt. Anschließend werden nacheinander 65%ige Salpetersäure und 50%ige wässrige Cyanamidlösung zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Nach der Zugabe von Diethylether wird die Lösung über Nacht auf -35 °C abgekühlt. Der entstehende Feststoff wird filtriert und mit Diethylether gewaschen.

7.4.9.1 2-Diphenylphosphinophenylguanidiniumnitrat (**29**)



$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$

382.36 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Arylguanidinium-Salze unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **28** (735 mg; 2.65 mmol), Ethanol (10 ml), Salpetersäure (257 mg; 2.65 mmol; $\rho = 1.41$ g · cm⁻³; 182 μl), Cyanamidlösung (334 mg; 3.97 mmol; $\rho = 1.01$ g · cm⁻³; 331 μl). Entstehung einer gelben Lösung, Einengen auf ca. 5 ml. Zugabe von Diethylether (75 ml), Filtration

eines blassgelben Feststoffes, Waschen mit Diethylether (zwei Mal je 10 ml).

Ausbeute: 538 mg (1.41 mmol; 53% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 7.51 (td; ³J_{HH} = 7.7 Hz & ⁴J_{HH} = 1.4 Hz; 1H; H3),
400.1 MHz 7.39 – 7.33 (m; 8H; H5, H6, Hm & Hp), 7.31 – 7.26 (td; ³J_{HH} = 7.8 Hz &
⁴J_{HH} = 1.9 Hz; 4H, Ho), 6.97 – 6.94 (m; 1H; H4).

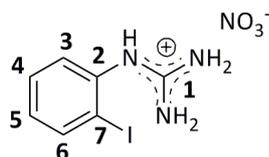
¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 158.14 (s; C1), 139.10 (d; ²J_{CP} = 14.3 Hz; C2),
100.6 MHz 138.44 (d; ¹J_{CP} = 22.3 Hz; C7), 136.54 (d; ¹J_{CP} = 9.7 Hz; Ci), 135.32 (s;
C5), 135.04 (d; ²J_{CP} = 20.6 Hz; Co), 131.82 (s; C4), 130.29 (s; C5),
129.91 (d; ³J_{CP} = 7.3 Hz; Cm), 129.77 (d; ⁴J_{CP} = 1.4 Hz; Cp).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (MeOH-d₄) = -16.62 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3331 (m; NH), 3164 (m; C(sp²)-H), 1670 (s; C=C), 1435 (m;
P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	59.68	5.01	14.65	0.00
	experimentell	59.01	5.12	14.94	0.00

7.4.9.2 2-Iodphenylguanidiniumnitrat (**30**)



C₇H₉IN₄O₃P

324.08 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Arylguanidinium-Salze unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: 2-Iodanilin (4.38 g; 20.0 mmol), Ethanol (15 ml), Salpetersäure (1.94 g; 20.0 mmol; $\rho = 1.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1.38 ml), Cyanamidlösung (2.52 g; 30 mmol; $\rho = 1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 2.55 ml). Entstehung einer gelben Lösung. Zugabe von Diethylether (100 ml), Filtration eines blassbraunen Feststoffes, Waschen mit Diethylether (zwei Mal je 10 ml).

Ausbeute: 4.20 mg (13.0 mmol; 65% d. Th.) eines blassroten Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 8.01 (d; ³J_{HH} = 8.0 Hz; 1H; H3), 7.51 (td; ³J_{HH} = 7.7
400.1 MHz Hz & ⁴J_{HH} = 1.3 Hz; 1H; H5), 7.41 (dd; ³J_{HH} = 7.9 Hz & ⁴J_{HH} = 1.6 Hz; 1H;
H6), 7.19 (td; ³J_{HH} = 7.7 Hz & ⁴J_{HH} = 1.5 Hz; 1H; H4).

¹³C-NMR δ / ppm (MeOH-d₄) = 158.08 (s; C1), 141.46 (s; C2), 137.89 (s; C3),
100.6 MHz 131.66 (s; C5), 131.16 (s; C6), 130.38 (s; C4), 99.80 (s; C7).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3327 (m; NH), 3170 (m; C(sp²)-H), 1663 (s; C=C), 1020 (s; C-I).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	25.94	2.80	17.29	0.00
	experimentell	25.66	2.90	17.93	0.00

7.5 Die Cyclisierung zu Pyrimidinen

7.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Cyclisierung mit Enaminonen als C₃-Dielektrophile

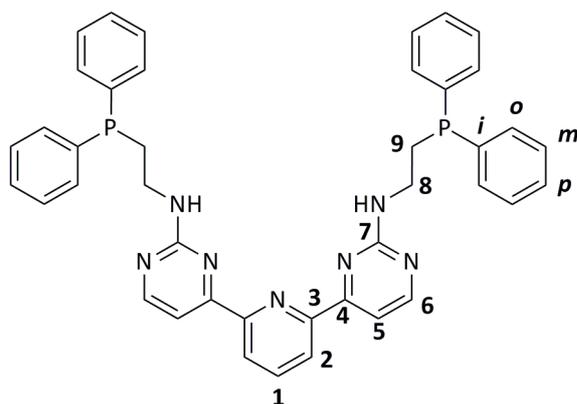
(31-35)

Methode A:^[26] Das Enaminon wird mit dem für die Reaktion benötigten Guanidiniumsalz in trockenem und entgastem Ethanol suspendiert und für 10 min im Ultraschallbad belassen. Anschließend wird Natriummethanolat in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht zunächst eine gelbliche Lösung, die sich im Laufe der Zeit nach braun verfärbt und aus der ein Feststoff ausfällt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Nach Abkühlen auf -35 °C wird der zusätzlich ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit der ersten Fraktion vereinigt. Der Feststoff wird kurz im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend in entgastem Wasser aufgenommen. Die Suspension wird für 30 min im Ultraschallbad belassen. Der übrige Feststoff wird filtriert. Das Rohprodukt wird in entgastem Methanol aufgenommen, für 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf -35 °C abfiltriert. Der Feststoff wird in Diethylether aufgenommen, für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Methode B: Das Enaminon wird mit dem für die Reaktion benötigten Guanidiniumsalz in trockenem und entgastem Ethanol suspendiert und für 10 min im Ultraschallbad belassen. Anschließend wird Natriummethanolat in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbt sich die gelbe Lösung nach braun. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird mit entgastem Wasser und entgastem Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wird

mit entgastem Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei verringertem Druck wird das Rohprodukt aus einem Gemisch aus entgastem Ethanol und entgastem Wasser umkristallisiert.

7.5.1.1 $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**31**)



$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{P}_2$
689.74 g/mol

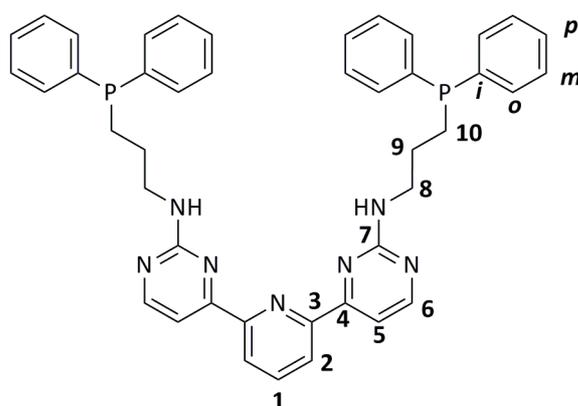
Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit Enaminonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **3** (2.73 g; 10.0 mmol), **21** (9.93 g; 15.5 mmol), Natriummethanolat (1.62 g; 30.0 mmol), Ethanol (100 ml). Erhitzen unter Rückfluss für 20 h. Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Wasser (25 ml), anschließend in Methanol (20 ml). Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Diethylether (25 ml), abschließende Filtration.

Ausbeute: 4.13 g (5.99 mmol; 60 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.44 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H6), 8.34 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 2H; H2), 7.89 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 1H; H1), 7.74 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz; 2H; H5), 7.50 – 7.45 (m; 8H; H_o), 7.35 – 7.29 (m; 12H; H_m & H_p), 5.47 (t; $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz; 2H; NH), 3.70 (q; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; 4H; H8), 2.49 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; 4H; H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 163.42 (s; C7), 162.32 (s; C6), 159.35 (s; C4); 154.20 (s; C3), 138.20 (d; $^1J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz; C_i), 137.90 (s; C1), 132.91 (d; $^2J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz; C_o), 128.77 (d; $^3J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz; C_m), 128.63 (s C_p), 122.67 (s; C2), 107.18 (s; C5), 38.87 (d; $^2J_{\text{CP}} = 22.8$ Hz; C8), 28.97 (d; $^1J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz; C9).

³¹P-NMR	δ / ppm (CDCl ₃) = -21.24 (s).
162.0 MHz	
IR	$\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ = 3250 (w; NH), 3048 (w; C(sp ²)-H), 1603 (m; C=N), 1564 (s; C=C), 1417 (m; P-C).
Elementar-	C / % H / % N / % S / % HR-MS (EI+)
analyse	theoretisch 71.40 5.41 14.22 0.00 theo. 689.2586
	experimentell 70.96 5.30 14.21 0.00 expt. 689.2580

7.5.1.2 bpp^{2-NH(CH₂)₃PPh₂} (**32**)

C₄₃H₄₁N₇P₂
717.79 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit Enaminonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **3** (1.37 g; 5.00 mmol), **22** (5.18 g; 7.75 mmol), Natriummethanolat (810 mg; 15.0 mmol), Ethanol (50 ml). Erhitzen unter Rückfluss für 20 h. Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Wasser (15 ml), anschließend in Methanol (10 ml). Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Diethylether (15 ml), abschließende Filtration.

Ausbeute: 2.80 g (3.90 mmol; 78 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR	δ / ppm (CDCl ₃) = 8.45 – 8.41 (m; 4H; H2 & H6), 7.91 (t; ³ J _{HH} = 7.8 Hz; 1H; H1), 7.74 (d; ³ J _{HH} = 5.1 Hz; 2H; H5), 7.45 – 7.40 (m; 8H; H _o), 7.33 – 7.28 (m; 12H; H _m & H _p), 5.26 (t; ³ J _{HH} = 5.8 Hz; 2H; NH), 3.62 (q; ³ J _{HH} = 6.4 Hz; 4H; H8), 2.20 – 2.16 (m; 4H; H10), 1.83 (sext; ³ J _{HH} = 7.6 Hz; 4H; H9).
¹³C-NMR	δ / ppm (CDCl ₃) = 163.42 (s; C7), 162.32 (s; C6), 159.35 (s; C4); 154.20 (s; C3), 138.20 (d; ¹ J _{CP} = 12.4 Hz; C _i), 137.90 (s; C1), 132.91 (d; ² J _{CP} = 18.7 Hz; C _o), 128.77 (d; ³ J _{CP} = 14.0 Hz; C _m), 128.63 (s; C _p), 122.67 (s;

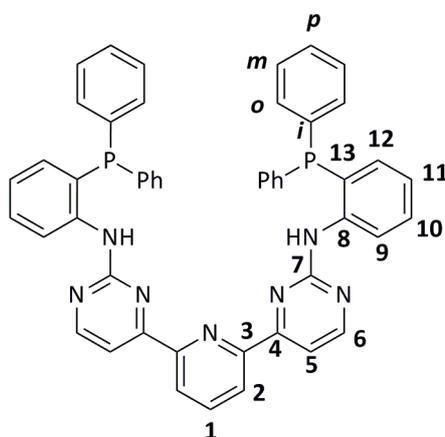
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 163.31 (s; C7), 162.30 (s; C6), 159.25 (s; C4); 154.15 (s; C3), 143.61 (d; $^2J_{CP}$ = 23.4 Hz; C9), 137.69 (s; C10), 136.35 (d; $^1J_{CP}$ = 9.8 Hz; Ci), 137.69 (s; C1), 135.69 (d; $^1J_{CP}$ = 14.7 Hz; C14), 134.11 (d; $^2J_{CP}$ = 19.8 Hz; Co), 133.65 (s; C13), 132.08 (s; C12), 129.22 (s; C11), 128.75 (d; $^3J_{CP}$ = 7.1 Hz; Cm), 127.58 (s Cp), 122.71 (s; C2), 107.07 (s; C5), 44.22 (d; $^3J_{CP}$ = 23.6 Hz; C8).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -15.35 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3246 (w; NH), 3054 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2936 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1606 (m; $\text{C}=\text{N}$), 1563 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1419 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	75.26	5.08	12.05	0.00
	· 0.8 CH_2Cl_2	70.55	4.87	11.12	0.00
	experimentell	70.64	4.81	10.92	0.00

7.5.1.4 $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ (**34**)



$\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{P}_2$
 785.83 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit Enaminonen (Meth. B) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **3** (328 mg; 1.20 mmol), **29** (1.42 g; 3.72 mmol), Natriummethanolat (194 mg; 3.60 mmol), Ethanol (12 ml). Erhitzen unter Rückfluss für 20 h. Nach Entfernung des Lösungsmittels braunes Öl. Extraktion mit Wasser und Dichlormethan (je 10 ml), Waschen der wässrigen Phase mit Dichlormethan (zwei Mal je 10 ml), Trocknung über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels bräunlicher Feststoff. Umkristallisation aus Wasser (5 ml) und Ethanol (5 ml). Filtration eines gelben Feststoffes mit abschließender Trocknung im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 75.5 mg (96.1 μmol ; 8 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.53 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H6), 8.46 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 2H; H2), 8.36 (dd; $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz & $^3J_{\text{HP}} = 4.6$ Hz; 2H; H12), 7.98 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 1H; H1), 7.89 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H5), 7.49 – 7.45 (m; 4H; NH & H10), 7.38 – 7.32 (m; 20H; Ho, Hm & Hp), 7.05 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 2H; H11), 6.99 – 6.96 (m; 2H; H12).

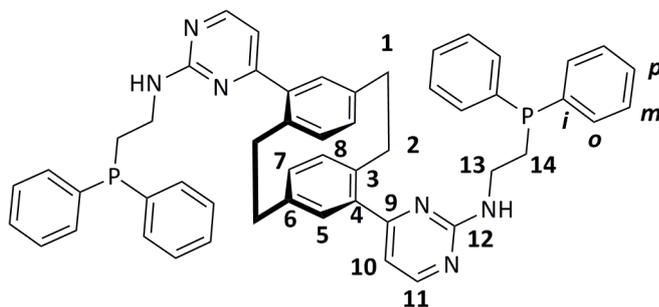
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 163.41 (s; C7), 160.31 (s; C6), 159.25 (s; C4); 153.91 (s; C3), 142.98 (d; $^2J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz; C8), 138.12 (s; C1), 137.69 (s; C10), 135.39 (d; $^1J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz; Ci), 134.31 (s; C12), 133.93 (d; $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz; Co), 132.31 (d; $^1J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz; C13), 130.06 (s; C10), 129.12 (s Cp), 128.81 (d; $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz; Cm), 123.55 (s; C11), 123.10 (s; C2), 121.59 (s; C9), 109.19 (s; C5).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -20.45 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3248 (w; NH), 3053 (w; C(sp²)-H), 1607 (m; C=N), 1563 (s; C=C), 1419 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	74.89	4.75	12.48	0.00
	· 0.1 (21)	73.49	4.84	12.53	0.00
	experimentell	73.33	4.84	12.94	0.00

7.5.1.5 $^{4,12}\text{bppcp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**35**)



$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{P}_2$
818.94 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit Enaminonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **18** (483 mg; 1.20 mmol), **21** (1.19 g; 1.86 mmol), Natriummethanolat (194 mg; 3.60 mmol), Ethanol (12 ml). Erhitzen unter Rückfluss für 90 h. Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Wasser (10 ml), anschließend in Methanol

(10 ml). Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Diethylether (20 ml), abschließende Filtration.

Ausbeute: 504 g (615 μmol ; 51 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.33 (d; $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz; 2H; H11), 7.51 – 7.47 (m; 8H; 400.1 MHz Ho), 7.35 – 7.32 (m; 12H; Hm & Hp), 6.89 (s; 2H; C5), 6.72 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H10), 6.62 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; 2H; H7), 6.56 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; 2H; H8), 5.40 (t; $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz; 2H; NH), 3.73 – 3.69 (m; 4H; H13), 3.00 – 2.90 (m; 8H; H1 & H2), 2.59 – 2.51 (m; 4H; H14).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 167.12 (s; C12), 162.47 (s; C11), 158.01 (s; C9), 100.6 MHz 139.87 (s; C4), 139.10 (s; C3), 138.49 (s; C6), 138.29 / 138.17 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; Ci), 135.59 (s; C8), 132.90 (s; C7), 132.99 / 132.80 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz; Co), 132.44 (s; C5), 128.85 (s; Cp), 128.68 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz; Cm), 110.95 (s; C10), 39.15 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.5$ Hz), 35.10 (s; C2), 34.13 (s; C1), 29.03 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -21.08 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3248 (w; NH), 3044 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2959 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1567 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1416 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	76.27	5.91	10.26	0.00
	· H ₂ O	74.62	6.02	10.04	0.00
	experimentell	74.59	5.90	10.11	0.00

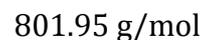
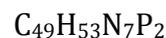
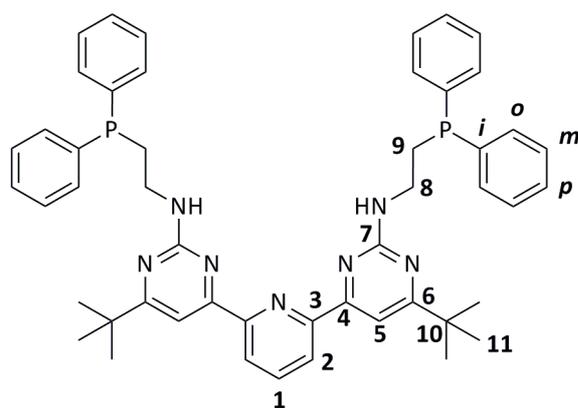
7.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen als C_3 -Dielektrophile (**36-40**)^[79]

Methode A: Das für die Reaktion benötigte Guanidiniumsalz wird zusammen mit Natriummethanolat in trockenem und entgastem Ethanol suspendiert und die gelbliche Suspension für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das für die Reaktion benötigte β -Diketon in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung für 44 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird nacheinander mit entgastem Wasser und entgastem Diethylether für jeweils 30 min gerührt, filtriert und kurz im

Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in entgastem Methanol aufgenommen, einmal bis zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf -35 °C filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in entgastem Dichlormethan aufgenommen, der zurückbleibende Feststoff filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit.

Methode B: Das für die Reaktion benötigte Guanidiniumsalz wird zusammen mit Natriummethanolat in trockenem und entgastem Ethanol suspendiert und die gelbliche Suspension für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das für die Reaktion benötigte Enon in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf -35 °C wird der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Rückstand wird in entgastem Wasser suspendiert und nach Rühren für 1 h filtriert. Das Rohprodukt wird aus trockenem und entgastem Ethanol umkristallisiert, filtriert und mit trockenem und entgastem Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend in Methanol suspendiert. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wird der Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in entgastem Dichlormethan (10 ml) aufgenommen, der zurückbleibende Feststoff filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit.

7.5.2.1 bpp^{2-NH(CH₂)₂PPh₂}_{6-tBu} (**36**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **6** (1.86 g; 5.60 mmol), **21** (3.59 g; 5.60 mmol), Natriummethanolat (635 mg; 11.8 mmol), Ethanol (15 ml). Nach Entfernen des Lösungsmittels braunes

Öl. Aufnahme in Wasser (25 ml), anschließend in Diethylether (20 ml). Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Methanol (10 ml), anschließende Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Dichlormethan, Filtration eines gelblichen Feststoffes, abschließende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat.

Ausbeute: 789 mg (984 μmol ; 18 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.35 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 2H; H2), 7.92 – 7.89 (m; 3H; H1 & H5), 7.51 – 7.47 (m; 8H; Ho), 7.35 – 7.31 (m; 12H; Hm & Hp), 5.43 (t; $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz; 2H; NH), 3.72 (quint; $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 4H; H8), 2.51 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz; 4H; H9), 1.39 (s; 18H; H11).

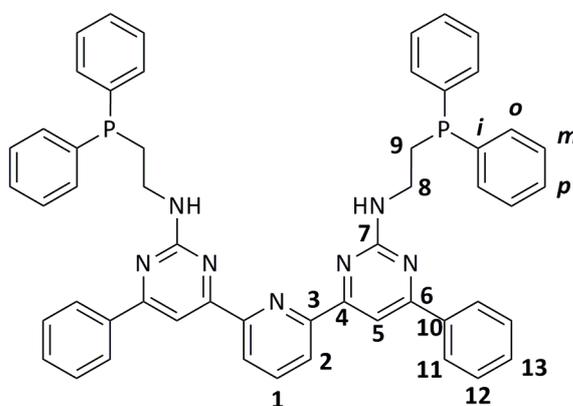
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 179.91 (s; C4), 163.44 (s; C7), 162.26 (s; C6), 154.51 (s; C3), 138.31 (d; $^1J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; Ci), 137.82 (s; C1), 132.83 (d; $^2J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz; Co), 128.99 – 128.40 (m; Cm & Cp), 122.26 (s; C2), 102.54 (s; C5), 39.00 (d; $^2J_{\text{CP}} = 23.3$ Hz; C8), 37.63 (s; C10), 29.41 (s; C11), 29.05 (d; $^1J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz; C9).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -20.92 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3307 (w; NH), 3053 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2959 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1597 (m; $\text{C}=\text{N}$), 1545 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1433 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	73.39	6.66	12.23	0.00
	· 1.5 H_2O	71.00	6.81	11.83	0.00
	experimentell	70.51	6.34	11.76	0.00

7.5.2.2 $\text{bpp}_{6\text{-Ph}}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (37)



$\text{C}_{53}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{P}_2$

841.94 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit

β -Diketonen oder Enonen (Meth. B) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **12** (747 mg; 2.20 mmol), **21** (2.18 g; 3.41 mmol), Natriummethanolat (357 mg; 6.60 mmol), Ethanol (12 ml). Filtration eines braunen Feststoffes. Umkristallisation aus Ethanol (15 ml), Filtration, Waschen mit Diethylether (zwei Mal je 10 ml). Aufnahme in Methanol (10 ml), Filtration eines beige gefärbten Feststoffes. Aufnahme in Dichlormethan, Filtration eines gelblichen Feststoffes, abschließende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat.

Ausbeute: 281 mg (334 μ mol; 15 % d. Th.) eines beige gefärbten Feststoffes.

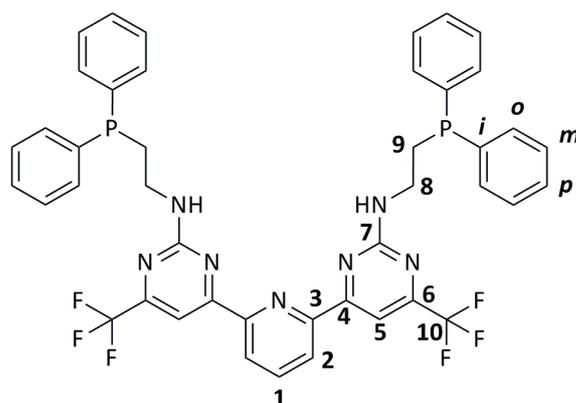
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.40 (d; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 2H; H2), 8.27 (s; 2H; H5), 8.16
400.1 MHz (dd; ³J_{HH} = 6.5 Hz & ⁴J_{HH} = 2.8 Hz; 4H; H11), 7.94 (t; ³J_{HH} = 7.8 Hz; 1H; H1), 7.55 – 7.47 (m; 12H; H12 & H_o), 7.37 – 7.31 (m; 14H; H13, H_m & H_p), 5.54 (t; ³J_{HH} = 6.0 Hz; 2H; NH), 3.80 (quint; ³J_{HH} = 7.2 Hz; 4H; H8), 2.54 (t; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 4H; H9).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 166.13 (s; C4), 164.26 (s; C7), 162.70 (s; C6), 154.51
100.6 MHz (s; C3), 138.30 – 138.09 (m; C_i & C10), 137.93 (s; C1), 132.91 (d; ²J_{CP} = 18.8 Hz; C_o), 130.56 (s; C11), 128.98 – 128.75 (m; C12 & C_p), 128.66 (d; ³J_{CP} = 6.9 Hz; C_m), 127.36 (s; C13), 122.77 (s; C2), 103.52 (s; C5), 38.95 (d; ²J_{CP} = 23.0 Hz; C8), 29.17 (d; ¹J_{CP} = 13.2 Hz; C9).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -21.10 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3433 (w; NH), 3053 (w; C(sp²)-H), 1586 (m; C=N), 1546 (s; C=C), 1433 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	75.61	5.39	11.65	0.00
	· 3 H ₂ O	71.05	5.74	10.94	0.00
	experimentell	70.99	5.31	10.81	0.00

7.5.2.3 $\text{bpp}_{6\text{-CF}_3}^{2\text{-NH(CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**38**) $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_7\text{P}_2$

825.74 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **8** (1.99 g; 5.60 mmol), **21** (3.59 g; 5.60 mmol), Natriummethanolat (635 mg; 11.8 mmol), Ethanol (15 ml). Nach Entfernen des Lösungsmittels braunes Öl. Aufnahme in Wasser (25 ml), anschließend in Diethylether (20 ml). Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Methanol (10 ml), anschließende Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Dichlormethan, Filtration eines gelblichen Feststoffes, abschließende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat.

Ausbeute: 489 mg (592 μmol ; 11 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.39 (s; 2H; H2), 8.00 – 7.96 (m; 3H; H1 & H5), 7.48 (s; 8H; Ho), 7.34 (s; 12H; Hm & Hp), 5.69 (t; $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; 2H; NH), 3.74 (s; 4H; H8), 2.49 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 4H; H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 199.89 (s; C4), 165.86 (s; C6), 162.44 (s; C7), 153.35 (s; C3), 138.03 (d; $^1J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz; Ci), 132.86 (d; $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz; Co), 132.06 (s; C1), 129.21 – 128.52 (m; Cm & Cp), 123.71 (s; C2), 122.24 (d; $^1J_{\text{CF}} = 550.0$ Hz; C10), 102.53 (s; C5), 39.13 (d; $^2J_{\text{CP}} = 23.3$ Hz; C8), 25.88 (s; C9).

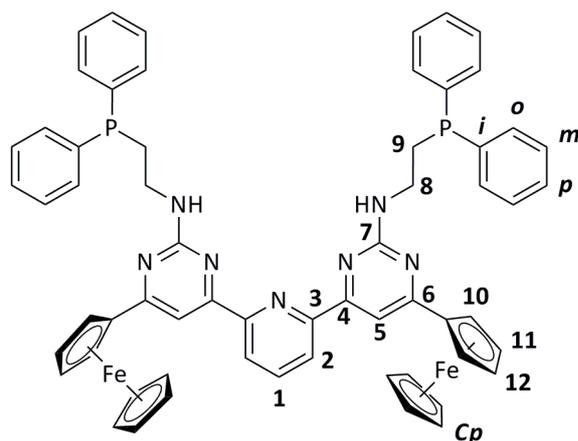
$^{31}\text{P-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = -21.52 (s).
162.0 MHz

$^{19}\text{F-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = -70.51 (s).
376.5 MHz

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3385 (w; NH), 1639 (m; C=N), 1522 (s; C=C), 1497 (m; P-C), 1116 (s; C-F).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	62.55	4.27	11.87	0.00
	· 3 H ₂ O	58.70	4.70	11.14	0.00
	experimentell	58.70	4.74	11.32	0.00

7.5.2.4 bpp^{2-NH(CH₂)₂PPh₂}_{6-Fc} (39)



C₆₁H₅₃Fe₂N₇P₂

1057.78 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen (Meth. B) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **13** (1.22 g; 2.20 mmol), **21** (2.18 g; 3.41 mmol), Natriummethanolat (357 mg; 6.60 mmol), Ethanol (12 ml). Filtration eines intensiv violett gefärbten Feststoffes. Umkristallisation aus Ethanol (15 ml), Filtration, Waschen mit Diethylether (zwei Mal je 10 ml). Aufnahme in Methanol (10 ml), Filtration eines intensiv violett gefärbten Feststoffes. Aufnahme in Dichlormethan, Filtration eines gelblichen Feststoffes, abschließende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat. Die Ausbeute eines intensiv rot-violett gefärbten Feststoffes wurde aufgrund unklarer Reinheit der Zielverbindung nicht bestimmt. Anmerkung: Durch paramagnetische Verbreiterungen in den NMR-Spektren sind nur die Peaks angegeben, die zweifelsfrei dem Zielprodukt zuzuordnen sind.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.36 (s; H₂), 7.91 (s; H₁), 7.50 (s; H_o), 7.35 (s; H_m & H_p), 5.03 – 4.96 (m; H₁₀), 4.49 – 4.38 (m; H₁₁ & H₁₂), 4.12 (s; H_{Cp}), 3.74 (s; H₈), 2.53 (s; H₉). Die Aminoprotonen sind nicht sichtbar.

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 169.43 (s; C₇), 162.30 (s; C₆), 160.28 (s; C₄), 154.61 (s; C₃), 138.25 (d; ¹J_{CP} = 12.0 Hz; C_i), 137.76 (s; C₁), 132.80 (d; ²J_{CP} = 18.6 Hz; C_o), 128.70 – 128.54 (m; C_m & C_p), 122.40 (s; C₂), 103.52 (s; C₅), 81.89 (s; C_{iCp}), 70.67 (s; C₁₀), 70.01 (s; C_{Cp}), 68.94 (s; C₁₂),

68.22 (s; C11), 38.87 (d; $^2J_{CP} = 24.4$ Hz; C8), 29.05 (d; $^1J_{CP} = 11.5$ Hz; C9).

 ^{31}P -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = -21.01 (s).

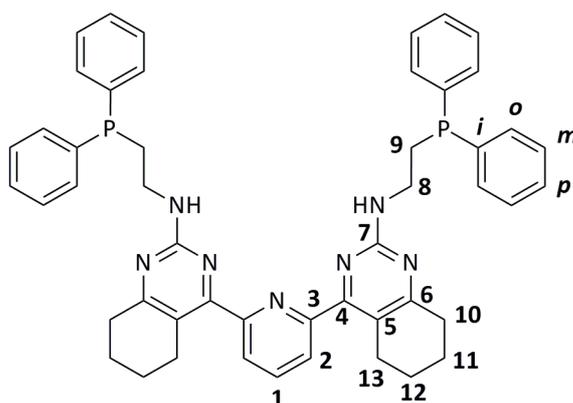
162.0 MHz**IR**

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3418 (w; NH), 3047 (w; C(sp²)-H), 1645 (m; C=N), 1543 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

**Elementar-
analyse**

	C / %	H / %	N / %	S / %
theoretisch	69.27	5.05	9.27	0.00
· 4 H ₂ O	64.85	5.44	8.68	0.00
experimentell	64.82	5.16	8.33	0.00

7.5.2.5 bpp $\begin{matrix} 2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2 \\ 5,6\text{-(CH}_2)_4 \end{matrix}$ (**40**)



$\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{N}_7\text{P}_2$

797.92 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Cyclisierung mit β -Diketonen oder Enonen (Meth. A) unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **10** (1.47 g; 4.50 mmol), **21** (2.88 g; 4.50 mmol), Natriummethanolat (486 mg; 9.00 mmol), Ethanol (15 ml). Nach Entfernen des Lösungsmittels braunes Öl. Aufnahme in Wasser (25 ml), anschließend in Diethylether (20 ml). Filtration eines gelblichen Feststoffes. Aufnahme in Methanol (10 ml), anschließende Filtration eines farblosen Feststoffes. Aufnahme in Dichlormethan, Filtration eines gelblichen Feststoffes, abschließende Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat.

Ausbeute: 551 mg (691 μmol ; 16 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

 ^1H -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = 7.88 (t; $^3J_{HH} = 7.7$ Hz; 1H; H1), 7.77 (t; $^3J_{HH} = 7.7$ Hz;

400.1 MHz

2H; H2), 7.48 – 7.42 (m; 8H; H_o), 7.33 – 7.28 (m; 12H; H_m & H_p), 5.16 (t; $^3J_{HH} = 5.9$ Hz; 2H; NH), 3.74 (quint; $^3J_{HH} = 7.3$ Hz; 4H; H8), 2.79 – 2.73 (m; 8H; H11 & H12), 2.43 (t; $^3J_{HH} = 7.6$ Hz; 4H; H9), 1.83 (m; 4H;

H10), 1.67 (m; 4H; H13).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 179.95 (s; C4), 163.46 (s; C7), 162.27 (s; C6), 154.54 (s; C3), 138.34 (d; ¹J_{CP} = 12.3 Hz; Ci), 137.85 (s; C1), 132.88 (d; ²J_{CP} = 18.7 Hz; Co), 128.75 – 128.59 (m; Cm & Cp), 122.29 (s; C2), 102.59 (s; C5), 39.05 (d; ²J_{CP} = 23.5 Hz; C8), 37.63 (s; C11 & C12), 29.43 (s; C11 & C12), 29.10 (d; ¹J_{CP} = 12.5 Hz; C9).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -21.36 (s).

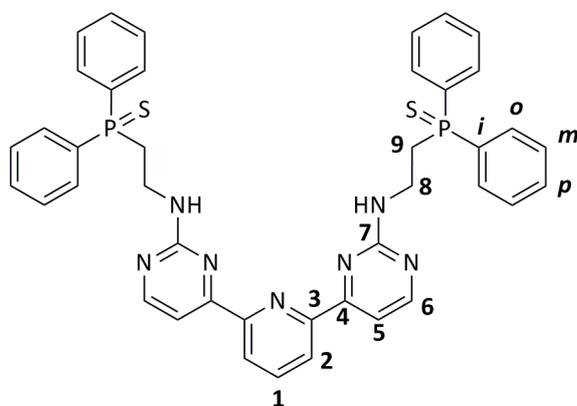
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3305 (w; NH), 3053 (C(sp²)-H), 2958 (C(sp³)-H), 1597 (m; C=N), 1544 (s; C=C), 1433 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	73.76	6.19	12.29	0.00
	· 2 H ₂ O	70.57	6.41	11.76	0.00
	experimentell	70.43	6.47	11.64	0.00

7.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Sulfidierung von Phosphanen (**41-42**)^[176]

Schwefel wird in trockenem und entgastem Toluol gelöst. Der für die Reaktion benötigte Ligand wird in einer Portion zugegeben und die entstehende Suspension für 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wird der Feststoff abfiltriert, mit auf 0 °C gekühltem Toluol und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.5.3.1 bpp^{2-NH(CH₂)₂P(S)Ph₂} (**41**)



C₄₁H₃₇N₇P₂S₂

753.87 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sulfidierung von Phosphanen unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **31** (366 mg;

530 μmol), Cyclooctaschwefel (35.3 mg; 138 μmol), Toluol (10 ml). Nach Abkühlen auf 0 °C Filtration eines farblosen Feststoffes, Waschen mit Toluol (0 °C; 5 ml) und Diethylether (5 ml), abschließende Trocknung.

Ausbeute: 350 mg (464 μmol ; 88 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.40 (d; $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz; 2H; H6), 8.34 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz; 2H; H2), 7.93 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 1H; H1), 7.88 – 7.82 (m; 8H; Ho), 7.73 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz; 2H; H5), 7.45 – 7.38 (m; 12H; Hm & Hp), 5.50 (t; $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz; 2H; NH), 3.99 (dd; $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz & $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ Hz; 4H; H8), 2.96 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz & $^2J_{\text{HP}} = 11.2$ Hz; 4H; H9).

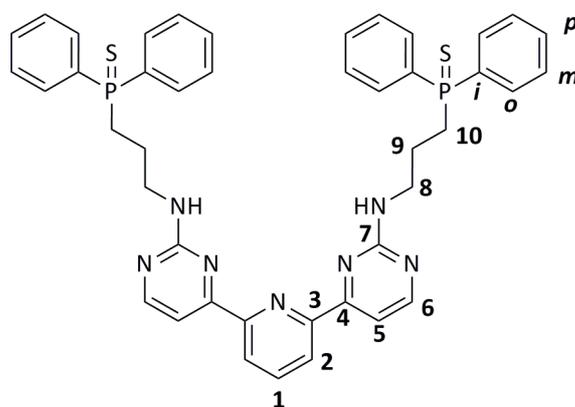
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 162.32 (s; C7), 160.92 (s; C6), 154.11 (s; C4); 148.13 (s; C3), 138.82 (s; C1), 132.31 (d; $^1J_{\text{CP}} = 81.0$ Hz; Ci), 131.73 (s Cp), 131.04 (d; $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz; Co), 128.82 (d; $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; Cm), 124.36 (s; C2), 106.59 (s; C5), 36.25 (s; C8), 31.92 (d; $^1J_{\text{CP}} = 54.1$ Hz; C9).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = 39.20 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3284 (w; NH), 3052 (w; C(sp²)-H), 2941 (C(sp³)-H), 1619 (s; C=C), 1434 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	65.32	4.95	13.01	8.51
	· 1.5 H ₂ O	63.06	5.16	12.56	8.21
	experimentell	62.83	5.32	12.46	8.22

7.5.3.2 $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2}$ (**42**)



$\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{P}_2\text{S}_2$

781.93 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Sulfidierung von Phosphanen unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **32** (359 mg;

500 μmol), Cyclooctaschwefel (33.3 mg; 130 μmol), Toluol (10 ml). Nach Abkühlen auf 0 °C Filtration eines farblosen Feststoffes, Waschen mit Toluol (0 °C; 5 ml) und Diethylether (5 ml), abschließende Trocknung.

Ausbeute: 296 mg (379 μmol ; 76 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.43 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H6), 8.40 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 2H; H2), 7.92 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 1H; H1), 7.84 – 7.78 (m; 8H; H_o), 7.75 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H5), 7.47– 7.39 (m; 12H; H_m & H_p), 5.28 (t; $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz; 2H; NH), 3.63 (q; $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 4H; H8), 2.61 (dd; $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz & $^2J_{\text{HP}} = 11.6$ Hz; 4H; H10), 2.08 – 2.03 (m; 4H; H9).

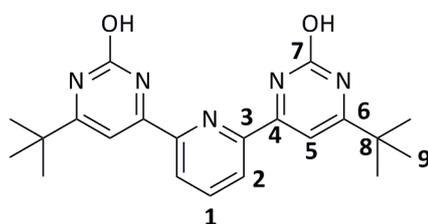
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 163.47 (s; C7), 162.60 (s; C6), 159.29 (s; C4); 154.11 (s; C3), 137.98 (s; C1), 132.77 (d; $^1J_{\text{CP}} = 80.2$ Hz; C_i), 131.62 (d; $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C_p), 131.17 (d; $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz; C_o), 128.77 (d; $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C_m), 122.72 (s; C2), 107.27 (s; C5), 42.01 (d; $^3J_{\text{CP}} = 17.2$ Hz; C8), 30.19 (d; $^1J_{\text{CP}} = 57.5$ Hz; C10), 22.71 (s; C9).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = 42.76 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3250 (w; NH), 3055 (w; C(sp²)-H), 2940 (w; C(sp³)-H), 1606 (m; C=N), 1563 (s; C=C), 1420 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	66.05	5.29	12.54	8.20
	· 2.5 H ₂ O	62.46	5.61	11.86	7.75
	experimentell	62.36	5.21	12.27	8.15

7.5.4 bpp^{2-OH}_{6-tBu} (**43**)



$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$
379.46 g/mol

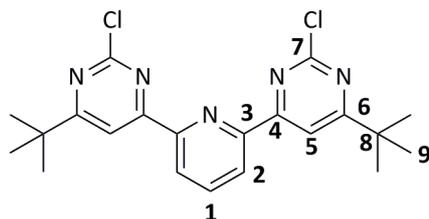
Harnstoff (2.25 g; 37.5 mmol) und **6** (2.49 g; 7.50 mmol) werden in einer Mischung aus Wasser (7.5 ml) und *n*-Butanol (7.5 ml) unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird innerhalb von 15 min 37%ige Salzsäure (8.87 g; 90.0 mmol; $\rho = 1.19$ g · cm⁻³; 7.50 ml) zugegeben und die entstehende farblose

Suspension für 24 h bei 90 °C weiter gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vorsichtig Natriumcarbonatlösung ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben, bis die Gasentwicklung nachlässt. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Diethylether (vier Mal je 25 ml) gewaschen. Anmerkung: Auf die Angabe einer Ausbeute und eine vollständige Charakterisierung wird aufgrund der unzureichenden Löslichkeit verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 1.20 g (3.16 mmol; 42 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	66.47	6.64	18.46	0.00
	· 0.2 CH ₄ N ₂ O	63.58	6.75	18.89	0.00
	· 0.5 H ₂ O				
	experimentell	63.54	6.90	18.59	0.00

7.5.5 bpp^{2-Cl}_{6-tBu} (**44**)^[177]



C₂₁H₂₃Cl₂N₅
416.35 g/mol

43 (987 mg; 2.60 mmol) wird mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid (12.4 g; 80.6 mmol; $\rho = 1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 7.50 ml) vermischt und die entstehende farblose Suspension für 16 h unter Luft- und Wasserausschluss auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird überschüssiges Phosphoroxychlorid im Membranpumpenvakuum entfernt. Das übrige intensiv braun gefärbte Öl wird vorsichtig auf Eiswasser (~ 25 g) gegeben. Hierbei ist besondere Vorsicht geboten, da die zu erwartende Reaktion erst mit Zeitverzögerung eintritt. Die braune Suspension wird mit 25%iger Ammoniaklösung neutralisiert. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wird filtriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether (jeweils zwei Mal je 20 ml) gewaschen. Der Feststoff wird an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 345 mg (829 μmol ; 32 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

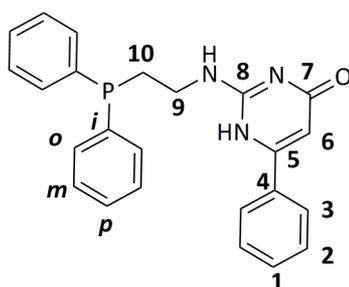
¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.60 (d; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 2H; H2), 8.48 (s; 2H; H5), 8.05
400.1 MHz (t; $^3J_{HH} = 7.8 \text{ Hz}$; 1H; H1), 1.46 (s; 18H; H9).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 182.84 (s; C4), 165.40 (s; C7), 161.27 (s; C6), 152.85 (s; C3), 138.87 (s; C1), 124.18 (s; C2), 111.24 (s; C5), 38.33 (s; C8), 29.36 (s; C9).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963 (w; C(sp²)-H), 1561 (m; C=N), 1516 (s; C=C), 1251 (s; C-Cl).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	60.58	5.57	16.82	0.00
	· 0.5 H ₂ O	59.30	5.69	16.46	0.00
	experimentell	59.41	5.45	16.86	0.00

7.5.6 2-(2-Diphenylphosphinoethylamino)-6-phenylpyrimidin-4(1H)-on (**45**)^[181]



C₂₄H₂₂N₃OP
399.43 g/mol

Eine Mischung aus, **21** (3.20 g; 5.00 mmol), Lithiumcarbonat (1.49 g; 20.0 mmol) und Natriummethanolat (540 mg; 10.0 mmol) wird in einer Mischung aus entgastem Ethanol (25 ml) und entgastem Toluol (2.5 ml) suspendiert und unter Luftausschluss für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Ethylbenzoylacetat (1.92 g; 10.0 mmol; $\rho = 1.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1.75 ml) in einer Portion zugegeben und erneut für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die vormalig farblose Suspension verfärbt sich dabei nach gelb. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird entgastes Wasser (20 ml) zugegeben und erneut für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung neutralisiert. Die blassgelbe Suspension wird auf -10 °C abgekühlt. Der Feststoff wird filtriert und nacheinander mit entgastem Wasser und Diethylether (jeweils zwei Mal je 20 ml) gewaschen und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.45 g (3.63 mmol; 36 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.91 (d; ³J_{HH} = 6.7 Hz; 2H; H3), 7.45 (m; 7H; H1, H2 & Ho), 7.32 – 7.29 (m; 6H; Hm & Hp), 6.51 (s; 1H; NH), 6.26 (s; 1H; H6), 3.72 (quint; ³J_{HH} = 7.4 Hz; 2H; H9), 2.50 (t; ³J_{HH} = 7.5 Hz; 2H; H10).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 166.39 (s; C7), 165.15 (s; C8), 154.16 (s; C5), 137.94
100.6 MHz (d; ¹J_{CP} = 12.0 Hz; Ci), 137.48 (s; C4), 132.86 (d; ²J_{CP} = 18.7 Hz; Co),
 130.52 (s; C3), 128.85 – 128.63 (m; C2, Cm & Cp), 128.66, 127.36 (s;
 C1), 122.77 (s; C2), 97.81 (s; C6), 38.55 (d; ²J_{CP} = 22.7 Hz; C9), 28.85
 (d; ¹J_{CP} = 13.5 Hz; C10).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = -21.35 (s).

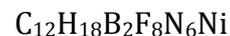
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3302 (w; NH), 3055 (w; C(sp²)-H), 2924 (w; C(sp³)-H),
 1654 (m; C=O), 1594 (s; C=C), 1434 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	72.17	5.55	10.52	0.00
	· 0.5 H ₂ O	70.58	5.68	10.29	0.00
	experimentell	70.41	5.86	10.04	0.00

7.6 Darstellung der wasserfreien Übergangsmetallsalze und -komplexe

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Metall(II)chloride^[189]

Das hydratisierte Metall(II)chlorid wird vorgelegt und frisch destilliertes Thionylchlorid (10 Äquivalente) zugegeben. Die entstehende Reaktionsmischung wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C wird Thionylchlorid im Membranpumpenvakuum entfernt. Der übrige Feststoff wird in trockenem Toluol suspendiert, für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so erhaltenen wasserfreien Metall(II)chloride werden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Anmerkung: Diese Vorschrift ist nicht für Eisen(II)chlorid-tetrahydrat gültig. Aufgrund eines sehr hohen synthetischen Aufwandes wird wasserfreies Eisen(II)chlorid kommerziell erworben und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Synthesen verwendet. Auf diese Art und Weise wurden wasserfreies Cobalt(II)chlorid, Nickel(II)chlorid und Zink(II)chlorid gewonnen. Die Ausbeuten wurden nicht genau bestimmt.

7.6.2 Polykis(acetonitril)metall(II)tetrafluoroborate (**46-49**)7.6.2.1 Hexakis(acetonitril)nickel(II)tetrafluoroborat (**46**)^[190]

478.62 g/mol

Nickel(II)tetrafluoroborat-hexahydrat (1.62 g; 4.70 mmol) wird in trockenem Acetonitril (5 ml) gelöst. Zur grünen Lösung wird unter Rühren innerhalb von 10 min Triethylorthoformiat (5.57 g; 37.6 mmol; $\rho = 0.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 6.26 ml) gegeben, wobei sich die Lösung nach blau verfärbt. Nach vollendeter Zugabe wird die Mischung für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum destillativ entfernt. Es verbleibt ein blauer, harzartiger Feststoff, welcher nach Versetzen mit Acetonitril (2 ml) und Diethylether (10 ml) für 15 min im Ultraschall belassen wird. Der blaue Feststoff wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 1.96 g (4.10 mmol; 87 % d. Th.) eines blauen Feststoffes.

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	30.11	3.79	17.56	0.00
	- 0.5 MeCN	28.84	3.63	16.82	0.00
	experimentell	28.97	3.45	16.80	0.00

7.6.2.2 Tetrakis(acetonitril)eisen(II)tetrafluoroborat (**47**)^[191]

393.66 g/mol

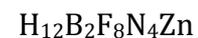
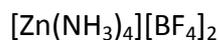
Eisenpulver (279 mg; 5.00 mmol) und Nitrosoniumtetrafluoroborat (1.17 g; 10.0 mmol) werden auf -78 °C abgekühlt und anschließend trockenes und entgastes Acetonitril (30 ml) zugegeben. Die graue Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine blassgelbe Lösung mit geringen Feststoffanteilen, welche durch

Filtration entfernt werden. Die Lösung wird auf ein Volumen von circa 5 ml konzentriert. Nach der Zugabe von trockenem und entgastem Diethylether (20 ml) wird die resultierende Suspension für 15 min im Ultraschallbad belassen. Der Feststoff wird filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anmerkung: Das Reaktionsprodukt ist sehr luftempfindlich und sollte bei der Lagerung in Schlenkgefäßen mit Hochvakuumfett verschlossen werden. Das Zielprodukt wird ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 1.49 g (3.78 mmol; 76 % d. Th.) eines gelblichen Feststoffes.

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	24.41	3.07	14.23	0.00
	- 0.3 MeCN	23.31	2.93	16.82	0.00
	experimentell	23.02	3.56	13.59	0.00

7.6.2.3 Tetramminzink(II)tetrafluorborat (**48**)^[219]



307.12 g/mol

Zink(II)sulfat-heptahydrat (5.00 g; 17.4 mmol) wird in Wasser (10 ml) suspendiert. Anschließend wird eine 25%ige Ammoniaklösung zugegeben, bis der komplette Feststoff gelöst ist. Ammoniumtetrafluorborat (7.50 g; 71.5 mmol) wird in einem Minimum an wässriger Ammoniaklösung ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Zielprodukt wird ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 3.84 g (12.5 mmol; 72 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	0.00	3.94	18.24	0.00
	experimentell	0.00	3.98	18.10	0.00

7.6.2.4 Tetrakis(acetonitril)zink(II)tetrafluoroborat (**49**)^[191]

403.21 g/mol

Eisenpulver (131 mg; 2.00 mmol) und Nitrosoniumtetrafluoroborat (467 mg; 4.00 mmol) werden auf -78 °C abgekühlt und anschließend trockenes und entgastes Acetonitril (10 ml) zugegeben. Die graue Suspension wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entsteht eine farblose Lösung mit geringen Feststoffanteilen, welche durch Filtration entfernt werden. Die Lösung wird auf ein Volumen von circa 2 ml konzentriert. Nach der Zugabe von trockenem und entgastem Diethylether (20 ml) wird die resultierende Suspension für 15 min im Ultraschallbad belassen. Der Feststoff wird filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Zielprodukt wird ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 467 mg (1.16mmol; 58 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

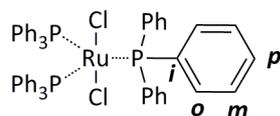
Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	23.83	3.00	13.90	0.00
	- MeCN	17.87	2.25	10.43	0.00
	experimentell	17.98	2.88	10.61	0.00

7.6.3 Tris(tetrahydrofuran)chrom(III)chlorid (**50**)^[192]

364.67 g/mol

Chrom(III)chlorid (1.00 g; 6.30 mmol) wird in eine Extraktionshülse gefüllt und mit Zinkpulver (4.10 mg; 6.30 µmol) überschichtet. Die Hülse wird in einem Soxhlet-Extraktor platziert und für 24 h unter Rückfluss mit Tetrahydrofuran (100 ml) extrahiert. Nach Abkühlen auf -35 °C wird der Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Zielprodukt wird ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 1.43 g (3.82 mmol; 61 % d. Th.) eines violett gefärbten Feststoffes.

7.6.4 Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (**51**)^[193]C₅₄H₄₅Cl₂P₃Ru

958.85 g/mol

Polyaquiruthenium(III)chlorid (3.5 Äquivalente Wasser; 5.41 g; 20.0 mmol) und Triphenylphosphan (31.5 g; 120 mmol) werden in trockenem und entgastem Methanol (500 ml) suspendiert und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei scheidet sich ein brauner Feststoff ab, der nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol (drei Mal je 20 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 16.6 g (17.3 mmol; 86 % d. Th.) eines braunen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 7.16 (m; 5H; *Ho*, *Hm* & *Hp*; Komplex), 6.90 (m; 5H; *Ho*, *Hm* & *Hp*; abdiffundiertes PPh₃).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 135.33 (s; *Co*), 129.36 (s; *Co*), 127.44 (m; *Cm* & *Cp*).

³¹P-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 41.12 (s; Komplex), -5.47 (s; abdiffundiertes PPh₃).

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3060 (w; C(sp²)-H), 1739 (s; C=C), 1432(m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	67.64	4.73	0.00	0.00
	experimentell	67.63	4.87	0.00	0.00

7.6.5 Kaliumtetrachloroaurat (**52**)^[258]KAuCl₄AuCl₄K

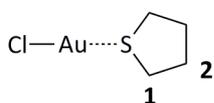
377.88 g/mol

Ein Goldbarren (5.00 g; 25.4 mmol) wird in einem Gemisch aus 37%iger Salzsäure (20 ml) und 65%iger Salpetersäure (5 ml) bis zur kompletten Auflösung auf 40 °C erhitzt. Die orange gefärbte Lösung wird vorsichtig zur Trockne aufkonzentriert. Der Trocknungsprozess wird durch Zugabe von 37%iger Salzsäure (zwei Mal 5 ml) wiederholt. Der gelbe, harzartige Rückstand wird in 37%iger Salzsäure (10 ml) gelöst und eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid (1.89 g; 25.4 mmol) in Wasser

vorsichtig innerhalb von 10 min zugegeben. Die orange gefärbte Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vorsichtig zur Trockne aufkonzentriert. Der Trocknungsprozess wird durch Zugabe von Ethanol (zwei Mal je 10 ml) wiederholt und der orange gefärbte Feststoff abschließend im Membranpumpenvakuum getrocknet. Das Zielprodukt wird ohne weitere Aufreinigung in die folgenden Synthesen eingesetzt.

Ausbeute: 9.55 g (25.4 mmol; 100 % d. Th.) eines orange gefärbten Feststoffes.

7.6.6 Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**53**)^[194]



C_4H_8AuClS
320.59 g/mol

52 (771 mg; 2.00 mmol) wird in entgastem Wasser (10 ml) gelöst. Tetrahydrothiophen (549 mg; 6.1 mmol; $\rho = 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 550 μl) wird tropfenweise binnen 45 min zugegeben. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung und ein farbloser Feststoff scheidet sich ab. Nach vollständiger Zugabe von Tetrahydrothiophen wird die farblose Suspension für 30 min weiter gerührt. Der Feststoff wird filtriert und nacheinander mit entgastem Wasser sowie Diethylether (jeweils zwei Mal je 5 ml) gewaschen. Der Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anmerkung: Die Lagerung von **53** sollte unter Lichtausschluss und im Kühlschrank erfolgen, da andernfalls langsam Zerfallsprozesse auftreten. Aufgrund der begrenzten Stabilität beschränkt sich die Charakterisierung auf die Messung der NMR-Spektren.

Ausbeute: 550 mg (1.72 mmol; 86 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$
400.1 MHz $\delta / \text{ppm} (\text{CDCl}_3) = 3.42 \text{ (s; br; 4H; H1)}, 2.17 \text{ (s; br; 4H; H2)}$.

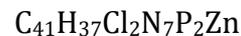
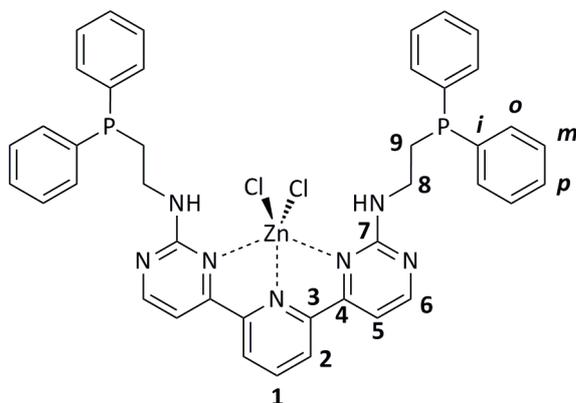
$^{13}\text{C-NMR}$
100.6 MHz $\delta / \text{ppm} (\text{CDCl}_3) = 42.33 \text{ (s; C1)}, 11.44 \text{ (s; C2)}$.

7.7 Komplexierungsreaktionen der erhaltenen Liganden

7.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Monometallische Komplexe mit Metall(II)-chloriden (**54-58**)

Das für die Reaktion benötigte wasserfreie Metall(II)chlorid wird unter Luftausschluss in trockenem und entgastem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Mischung wird für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der für die Reaktion benötigte Ligand in einer Portion zugegeben und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt zunehmend mehr Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Nach Aufnahme in entgastem Dichlormethan wird der Feststoff filtriert. Nach Zugabe von entgastem Diethylether zum Filtrat fällt ein Feststoff aus, welcher nach Filtration mit entgastem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

7.7.1.1 $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**54**)



Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Zink(II)chlorid (20.7 mg; 152 μmol), **31** (105 mg; 152 μmol), Tetrahydrofuran (10 ml). Abscheidung eines gelblichen Feststoffes. Nach Aufnahme in Dichlormethan (1 ml) Filtration eines farblosen Feststoffes, nach Zugabe von Diethylether (10 ml) gelblicher Feststoff, abschließende Filtration.

Ausbeute: 108 mg (131 μmol ; 86 % d. Th.) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.55 (d; $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$; 2H; H6), 8.24 (s; 3H; H1 & H2),
400.1 MHz 7.53 - 7.48 (m; 10H; NH & Ho), 7.36 - 7.34 (m; 12H; Hm & Hp), 7.22 (d;
 $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$; 2H; H5), 3.73-3.68 (m; 4H; H8), 2.60-2.56 (m; 4H; H9).

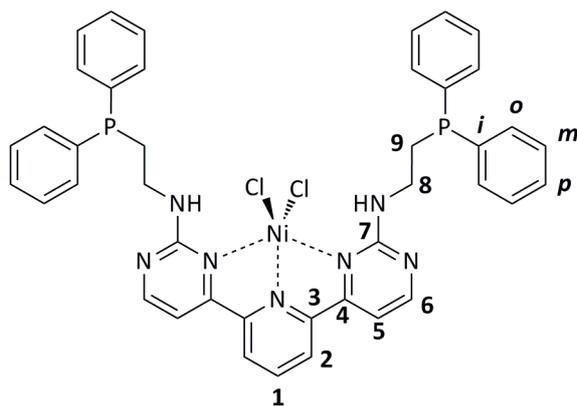
$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 162.24 (s; C7), 160.91 (s; C6), 154.12 (s; C4), 148.88 (s; C3), 142.95 (s; C1), 133.02 (d; $^2J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz; Co), 131.29 (d; $^1J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz; Ci), 129.20 (s; Cp), 128.84 (d; $^3J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz; Cm), 124.46 (s; C2), 105.71 (s; C5), 39.56 (d; $^2J_{\text{CP}} = 24.9$ Hz; C8), 27.75 (s; C9).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -20.58 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3326 (w; NH), 3056 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2941 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1579 (s; $\text{C}=\text{N}$ / $\text{C}=\text{C}$; überlagert), 1435 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	ESI-MS
analyse	theoretisch	59.62	4.51	11.87	0.00	[54 - Cl] ⁺
	experimentell	59.85	4.99	12.02	0.00	[54 - Cl + MeOH] ⁺

7.7.1.2 $\text{bpp}[\text{NiCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**55**)



$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{NiP}_2$

819.34 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Nickel(II)chlorid (51.8 mg; 400 μmol), **31** (276 mg; 400 μmol), Tetrahydrofuran (20 ml). Im Unterschied zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wird die Reaktionsmischung unter Rückfluss erhitzt, da bei Raumtemperatur keine Reaktion eintritt. Abscheidung eines rötlich-braunen Feststoffes. Nach Aufnahme in Dichlormethan (1.5 ml) Filtration eines braunen Feststoffes, nach Zugabe von Diethylether (15 ml) blassroter Feststoff, abschließende Filtration. Bedingt durch paramagnetische Eigenschaften keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.

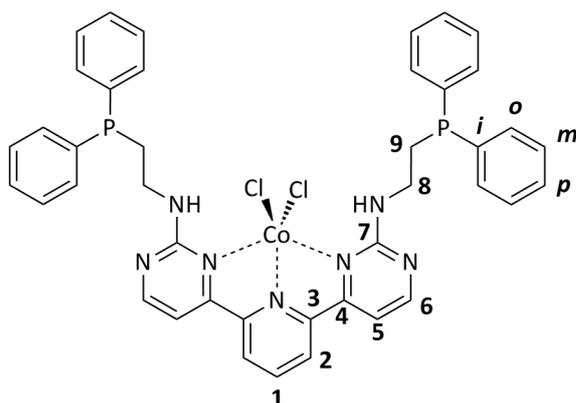
Ausbeute: 98.3 mg (120 μmol ; 30 % d. Th.) eines blassroten Feststoffes.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3258 (w; NH), 3048 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2960 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$),

1582 (s; C=N) 1565 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	
analyse	theoretisch	60.10	4.55	11.97	0.00	ESI-MS
	· 0.5 H ₂ O	59.45	4.62	11.84	0.00	[55 – Cl]⁺
	experimentell	59.18	4.80	11.63	0.00	

7.7.1.3 $\text{bpp}[\text{CoCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (**56**)



$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{CoN}_7\text{P}_2$

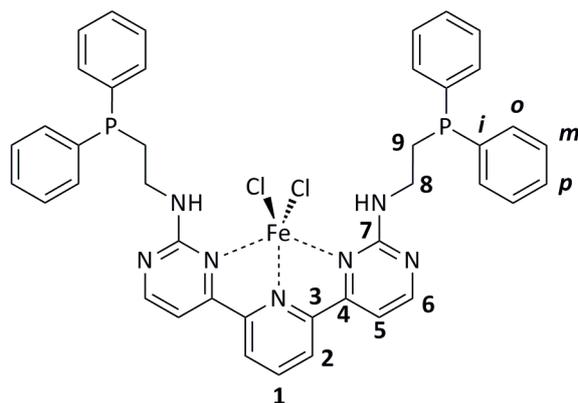
819.58 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Cobalt(II)chlorid (51.9 mg; 400 μmol), **31** (276 mg; 400 μmol), Tetrahydrofuran (20 ml). Abscheidung eines grün-braunen Feststoffes. Nach Aufnahme in Dichlormethan (1 ml) Filtration eines braunen Feststoffes, nach Zugabe von Diethylether (10 ml) grüner Feststoff, abschließende Filtration. Bedingt durch paramagnetische Eigenschaften keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.

Ausbeute: 256 mg (312 μmol ; 78 % d. Th.) eines grünen Feststoffes.

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3257 (w; NH), 3049 (w; C(sp²)-H), 2960 (w; C(sp³)-H), 1583 (s; C=N) 1565 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	
analyse	theoretisch	60.09	4.55	11.96	0.00	ESI-MS
	· H ₂ O	58.79	4.69	11.71	0.00	[56 – Cl]⁺
	experimentell	58.89	4.91	11.54	0.00	

7.7.1.4 $\text{bpp}[\text{FeCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}$ (**57**) $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{P}_2$

816.49 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Eisen(II)chlorid (51.7 mg; 400 μmol), **31** (105 mg; 152 μmol), Tetrahydrofuran (20 ml). Abscheidung eines grün-braunen Feststoffes. Nach Aufnahme in Dichlormethan (1 ml) Filtration eines braunen Feststoffes, nach Zugabe von Diethylether (10 ml) hellgrüner Feststoff, abschließende Filtration. Die Angabe der chemischen Verschiebungen wird für die Messung bei 20 °C angegeben.

Ausbeute: 245 mg (300 μmol ; 75 % d. Th.) eines hellgrünen Feststoffes.

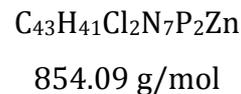
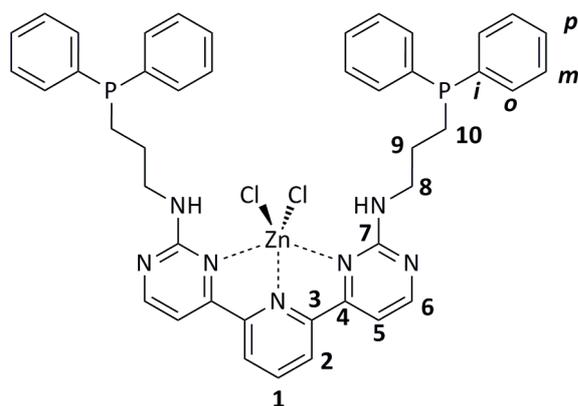
$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 12.43 (s; br; 4H; H8), 8.41 (s; br; 3H; H2 & H6), 7.99 (s; br; 10H; NH & H_o), 7.59 – 7.46 (m; 14H; H5, H_m & H_p), 4.55 (s; br; 4H; H9).

$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = 2.10 (s; br).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3263 (w; NH), 3057 (w; C(sp²)-H), 2914 (w; C(sp³)-H), 1582 (s; C=N), 1564 (s; C=C), 1432 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	60.31	4.57	12.01	0.00
	· H ₂ O	59.01	4.71	11.75	0.00
	experimentell	59.10	4.69	11.65	0.00

ESI-MS
[57 - Cl]⁺

7.7.1.5 $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}$ (**58**)

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die monometallischen Komplexe mit Metall(II)chloriden unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: Zink(II)chlorid (95.4 mg; 700 μmol), **32** (502 mg; 700 μmol), Tetrahydrofuran (40 ml). Abscheidung eines gelblichen Feststoffes. Nach Aufnahme in Dichlormethan (1.5 ml) Filtration eines farblosen Feststoffes, nach Zugabe von Diethylether (15 ml) gelblicher Feststoff, abschließende Filtration.

Ausbeute: 546 mg (639 μmol ; 91 % d. Th.) eines gelblichen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 8.50 (d; $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$; 2H; H6), 8.19 (s; 3H; H1 & H2),
400.1 MHz 7.50 – 7.43 (m; 10H; NH & H_o), 7.31 - 7.27 (m; 12H; H_m & H_p), 7.15 (d;
 $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$; 2H; H5), 3.67 (q; $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$; 4H; H8), 2.29 (t; $^3J_{\text{HH}} = 8.0$
 Hz; 4H; H10), 1.87 (sext; $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$; 4H; H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm (CDCl_3) = 162.10 (s; C7), 161.06 (s; C6), 154.02 (s; C4), 149.07
100.6 MHz (s; C3), 142.57 (s; C1), 138.72 (s; C_i), 133.00 (d; $^2J_{\text{CP}} = 18.4 \text{ Hz}$; C_o),
 128.79 – 128.49 (m; C_m & C_p), 124.07 (s; C2), 105.10 (s; C5), 43.04 (d;
 $^3J_{\text{CP}} = 14.6 \text{ Hz}$; C8), 25.65 (d; $^1J_{\text{CP}} = 17.4 \text{ Hz}$; C10), 25.25 (d; $^2J_{\text{CP}} = 10.9$
 Hz; C9).

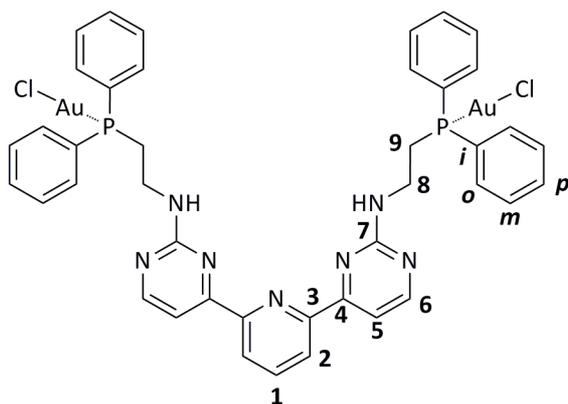
$^{31}\text{P-NMR}$
162.0 MHz δ / ppm (CDCl_3) = -15.95 (s).

IR $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3339 (w; NH), 3050 (w; C(sp²)-H), 2932 (w; C(sp³)-H),
 1590 (s; C=N), 1562 (s; C=C), 1433 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	60.47	4.84	11.48	0.00
	· 1.5 H ₂ O	58.62	5.03	11.13	0.00
	experimentell	58.66	4.50	11.39	0.00

7.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bimetallische Komplexierung mit **53** (**59-60**)^[195]

Unter Lichtausschluss wird **53** in entgastem Dichlormethan gelöst. Der für die Reaktion benötigte Ligand wird in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung unter Lichtausschluss für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei ist zu beachten, dass längere Reaktionszeiten zur Bildung unerwünschter Reaktionsprodukte führen, weshalb anschließend die Reaktionsmischung unverzüglich auf ein Volumen von circa 1 ml aufkonzentriert wird. Nach der Zugabe von entgastem Diethylether wird der ausgefallene Feststoff filtriert und mit entgastem Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.7.2.1 $\text{bpp}^{2\text{-NH(CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**59**)

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die bimetallische Komplexierung mit **53** unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **53** (138 mg; 430 μmol), **31** (141 mg; 205 μmol), Dichlormethan (10 ml). Nach Aufkonzentrieren und Zugabe von Diethylether (10 ml) farblos Feststoff, abschließende Filtration.

Ausbeute: 201 mg (174 μmol ; 85 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.49 - 8.39 (m; 4H; H2 & H6), 8.07 (s; br; 1H; H1),
400.1 MHz 7.77 (d; ³J_{HH} = 4.9 Hz; 2H; H5), 7.71 - 7.67 (m; 8H; H_o), 7.50 - 7.44 (m;
 12H; H_m & H_p), 5.50 (s; 2H; NH), 3.92 (s; br; 4H; H8), 2.98 - 2.92 (m;
 4H; H9).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 163.53 (s; C7), 161.87 (s; C6), 159.45 (s; C4), 153.84
100.6 MHz (s; C3), 138.78 (s; C1), 133.33 (d; ²J_{CP} = 13.3 Hz; C_o), 132.29 (d; ¹J_{CP} =
 1.7 Hz; C_i), 129.57 (d; ³J_{CP} = 11.8 Hz; C_m), 128.83 (s; C_p), 123.15 (s;

C2), 107.80 (s; C5), 38.64 (d; $^2J_{CP} = 10.6$ Hz; C8), 28.66 (d; $^1J_{CP} = 37.3$ Hz; C9).

 ^{31}P -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = 24.23 (s).

162.0 MHz**IR**

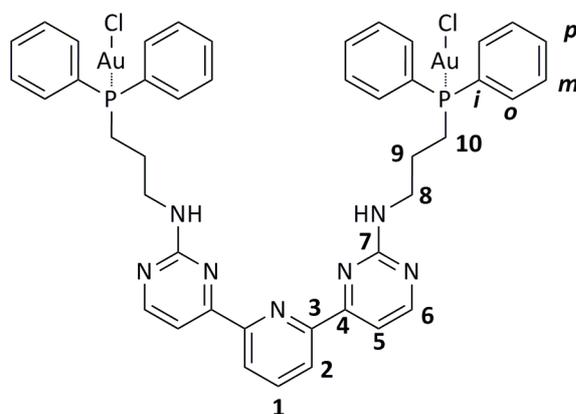
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3248 (w; NH), 3017 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2971 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1580 (s; $\text{C}=\text{N}$), 1561 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1435 (m; P-C).

**Elementar-
analyse**

	C / %	H / %	N / %	S / %
theoretisch	42.65	3.23	8.49	0.00
experimentell	42.85	3.29	8.44	0.00

ESI-MS

[59 – Cl] $^+$

7.7.2.2 $\text{bpp}^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**60**)

$\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_7\text{P}_2$

1182.63 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die bimetallische Komplexierung mit **53** unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **53** (96.2 mg; 300 μmol), **32** (108 mg; 150 μmol), Dichlormethan (7.5 ml). Nach Aufkonzentrieren und Zugabe von Diethylether (10 ml) farbloser Feststoff, abschließende Filtration.

Ausbeute: 156 mg (132 μmol ; 88 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

 ^1H -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = 8.43 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz; 2H; H6), 8.39 (d; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz;

400.1 MHz

2H; H6), 7.98 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz; 1H; H1), 7.76 (d; $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz; 2H; H5), 7.66 - 7.60 (m; 8H; Ho), 7.46 - 7.41 (m; 12H; Hm & Hp), 5.43 (s; 2H; NH), 3.66 (q; $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; 4H; H8), 2.61 - 2.54 (m; 4H; H10), 2.08 - 2.01 (m; 4H; H9).

 ^{13}C -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = 163.59 (s; C7), 162.44 (s; C6), 159.17 (s; C4), 153.98

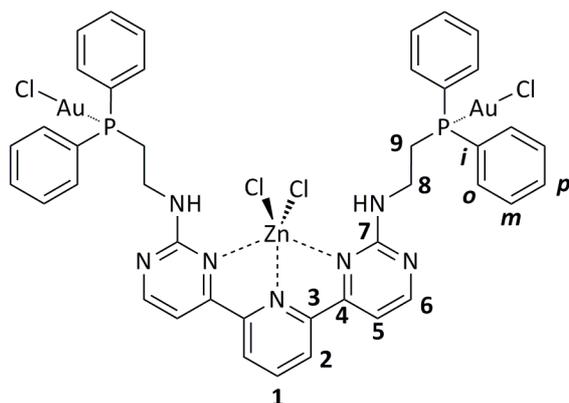
100.6 MHz

(s; C3), 138.25 (s; C1), 133.26 (d; $^2J_{CP} = 13.1$ Hz; Co), 132.15 (d; $^1J_{CP} = 2.2$ Hz; Ci), 129.40 (d; $^3J_{CP} = 11.6$ Hz; Cm), 128.89 (s; Cp), 122.85 (s;

C2), 107.52 (s; C5), 41.87 (d; $^2J_{CP} = 18.3$ Hz; C8), 26.02 – 25.63 (m; C9 & C10).

 ^{31}P -NMR**162.0 MHz** δ / ppm (CDCl_3) = 29.43 (s).**IR** $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3254 (w; NH), 3053 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2931 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1581 (s; $\text{C}=\text{N}$), 1562 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1435 (m; P-C).**Elementar-
analyse**

	C / %	H / %	N / %	S / %
theoretisch	43.67	3.49	8.29	0.00
· 3H ₂ O	41.76	3.83	7.93	0.00
experimentell	41.11	3.42	7.81	0.00

7.7.3 $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}[\text{AuCl}]_2$ (**61**) $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{N}_7\text{P}_2\text{Zn}$

1290.87 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die bimetallische Komplexierung mit **53** unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **53** (98.6 mg; 306 μmol), **54** (124 mg; 150 μmol), Dichlormethan (10 ml). Nach Aufkonzentrieren und Zugabe von Diethylether (10 ml) blassgelber Feststoff, abschließende Filtration.

Ausbeute: 145 mg (112 μmol ; 75 % d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

^1H -NMR δ / ppm (CDCl_3) = 8.55 (d; $^3J_{HH} = 4.9$ Hz; 2H; H6), 8.34 (m; 3H; H1 & H2), 7.75 - 7.69 (m; 8H; H_o), 7.56 - 7.47 (m; 14H; NH, H_m, and H_p), 7.35 (d; $^3J_{HH} = 4.9$ Hz; 2H; H5), 3.91 - 3.83 (m; 4H; H8), 3.00 - 2.92 (m; 4H; H9).

^{13}C -NMR δ / ppm (CDCl_3) = 162.42 (s; C7), 160.87 (s; C6), 154.30 (s; C4), 148.82 (s; C3), 143.02 (s; C1), 133.47 (d; $^2J_{CP} = 13.6$ Hz; C_o), 132.3 (d; $^1J_{CP} = 2.4$ Hz; C_i), 129.51 (d; $^3J_{CP} = 11.9$ Hz; C_m), 129.13 (s; C_p), 128.56 (s; C2),

106.63 (s; C5), 38.54 (d; $^2J_{CP} = 10.5$ Hz; C8), 28.50 (d; $^1J_{CP} = 36.5$ Hz; C9).

 ^{31}P -NMR

δ / ppm (CDCl_3) = 23.63 (s).

162.0 MHz**IR**

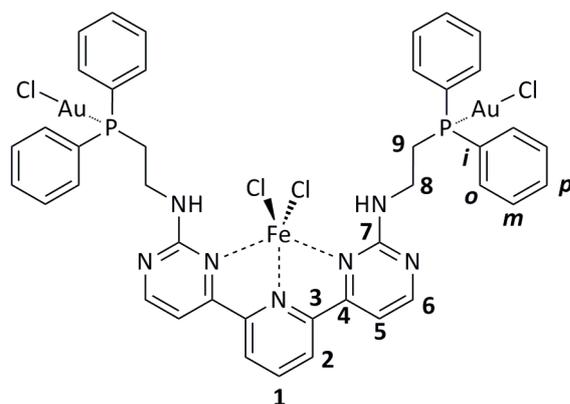
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3293 (w; NH), 3051 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2926 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1583 (s; $\text{C}=\text{N}$), 1565 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1435 (m; P-C).

**Elementar-
analyse**

	C / %	H / %	N / %	S / %
theoretisch	38.15	2.89	7.60	0.00
experimentell	37.76	3.05	7.48	0.00

ESI-MS

[61 - Cl]⁺
[61 - ZnCl₃]⁺

7.7.4 $\text{bpp}[\text{FeCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2[\text{AuCl}]_2$ (**62**)

$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{FeN}_7\text{P}_2$

1281.33 g/mol

Das Zielprodukt wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die bimetallische Komplexierung mit **53** unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt: **53** (95.3 mg; 297 μmol), **57** (118 mg; 145 μmol), Dichlormethan (10 ml). Nach Aufkonzentrieren und Zugabe von Diethylether (10 ml) grün-brauner Feststoff, abschließende Filtration. Bedingt durch paramagnetische Spuren im Zielprodukt keine Charakterisierung mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Ausbeute: 76.0 mg (59.3 μmol ; 40 % d. Th.) eines grün-braunen Feststoffes.

 ^{31}P -NMR

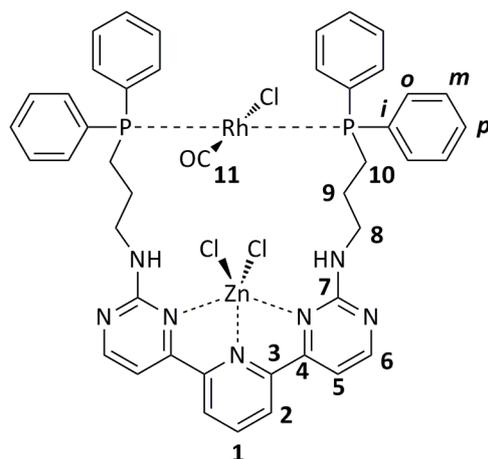
δ / ppm (CDCl_3) = 23.78 (s).

162.0 MHz**IR**

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3303 (w; NH), 3053 (w; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$), 2921 (w; $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$), 1581 (s; $\text{C}=\text{N}$), 1568 (s; $\text{C}=\text{C}$), 1435 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	
analyse	theoretisch	38.43	2.91	7.65	0.00	ESI-MS
	· 2 H ₂ O	34.73	3.05	6.59	0.00	[62 - Cl] ⁺
	· 2 CH ₂ Cl ₂					[62 - FeCl ₃] ⁺
	experimentell	34.46	2.78	6.86	0.00	

7.7.5 $\text{bppp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**63**)^[56]



C₄₄H₄₁Cl₃N₇OP₂RhZn

1020.46 g/mol

58 (117 mg; 137 μmol) wird unter Luftausschluss in trockenem und entgastem Dichlormethan (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung aus Tetracarbonyldi- μ -chlordirhodium(I) (26.6 mg; 68.5 μmol) in Dichlormethan (50 ml) innerhalb von 5 h zugetropft. Dabei intensiviert sich die Gelbfärbung der Lösung und eine geringe Menge an Feststoff scheidet sich ab. Der Feststoff wird filtriert. Die Lösung wird auf circa 1 ml aufkonzentriert. Nach Zugabe von trockenem und entgastem Diethylether (10 ml) wird der ausgefallene Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 106 mg (104 μmol ; 76 % d. Th.) eines orange gefärbten Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.55 (d; ³J_{HH} = 4.9 Hz; 2H; H6), 8.23 (s; 3H; H1 & H2),
400.1 MHz 7.80 – 7.73 (m; 8H; H_o), 7.51 (t; ³J_{HH} = 6.9 Hz; 2H; NH), 7.39 - 7.33 (m; 12H; H_m & H_p), 7.19 (d; ³J_{HH} = 5.0 Hz; 2H; H5), 3.66 – 3.59 (m; 4H; H8), 3.10 – 3.06 (m; 4H; H10), 2.20 – 2.15 (m; 4H; H9).

¹³C-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 162.33 (s; C7), 160.83 (s; C6), 154.12 (s; C4), 149.06
100.6 MHz (s; C3), 142.76 (s; C1), 133.75 (dd; ²J_{CP} = 6.1 Hz & ³J_{CRh} = 6.1 Hz; C_o), 129.98 (s; C_p), 129.86 (dd; ¹J_{CP} = 234.4 Hz & ²J_{CRh} = 10.5 Hz; C_i), 128.38 (dd; ³J_{CP} = 4.9 Hz & ⁴J_{CRh} = 4.8 Hz; C_m), 105.23 (s; C5), 42.92 (s; C8),

41.14 (s; C10), 24.84 (s; C9). C11 ist nicht sichtbar.

³¹P-NMR**162.0 MHz**

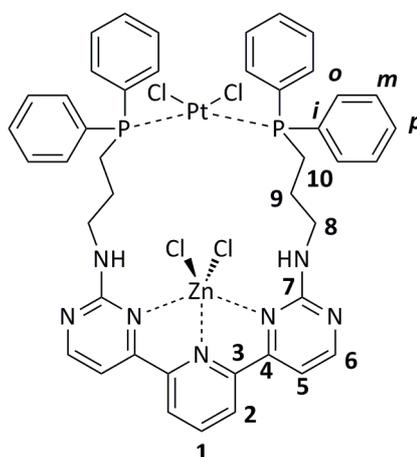
δ / ppm (CDCl₃) = 25.41 (d; $^1J_{PRh}$ = 125.0 Hz).

IR

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3309 (w; NH), 3053 (w; C(sp²)-H), 2931 (w; C(sp³)-H), 1965 (m; C=O), 1587 (s; C=N), 1565 (s; C=C), 1434 (m; P-C).

Elementar-**analyse**

	C / %	H / %	N / %	S / %
theoretisch	51.79	4.05	9.61	0.00
· 2 H ₂ O	50.02	4.29	9.28	0.00
experimentell	49.60	3.86	8.97	0.00

ESI-MS**[63 – Cl]⁺**7.7.6 $\text{bpp}[\text{ZnCl}_2]^{2-}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2[\text{PtCl}_2]$ (**64**)C₄₃H₄₁Cl₄N₇P₂PtZn

1120.07 g/mol

58 (98.2 mg; 115 μmol) wird unter Luftausschluss in trockenem und entgastem Dichlormethan (50 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung aus Platin(II)chlorid-bisbenzonitril (54.3 mg; 115 μmol) in Dichlormethan (50 ml) innerhalb von 5 h zugetropft. Dabei intensiviert sich die Gelbfärbung der Lösung und eine geringe Menge an Feststoff scheidet sich ab. Der Feststoff wird filtriert. Die Lösung wird auf circa 1 ml aufkonzentriert. Nach Zugabe von trockenem und entgastem Diethylether (10 ml) wird der ausgefallene Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anmerkung: Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie wird auf eine Charakterisierung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie verzichtet. Die Integrale für die Methylengruppen im ¹H-NMR-Spektrum fallen durch starke Verbreiterung teilweise zu tief aus.

Ausbeute: 104 mg (92.9 μmol ; 81 % d. Th.) eines gelben Feststoffes.

¹H-NMR δ / ppm (CDCl₃) = 8.64 (d; ³J_{HH} = 5.0 Hz; 2H; H6), 8.35 – 8.27 (m; 3H; H1 & H2), 7.70 – 7.66 (m; 10H; NH & H_o), 7.36 – 7.30 (m; 12H; H_m & H_p), 7.23 (d; ³J_{HH} = 5.0 Hz; 2H; H5), 3.55 (s; br; 4H; H8), 2.84 (s; br; 4H; H10), 1.88 (s; br; 4H; H9).

³¹P-NMR
162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = 1.62 (s / d; ¹J_{Pt} = 3657.8 Hz).

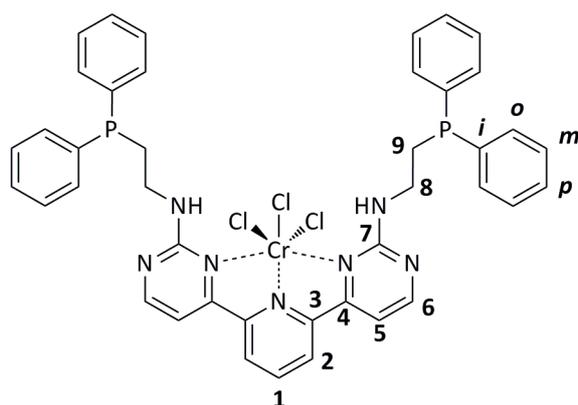
IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3316 (w; NH), 3052 (w; C(sp²)-H), 2936 (w; C(sp³)-H), 1587 (s; C=N), 1564 (s; C=C), 1435 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %
analyse	theoretisch	46.11	3.69	8.75	0.00
	· H ₂ O	45.38	3.81	8.62	0.00
	experimentell	45.09	3.87	8.67	0.00

ESI-MS

[64 – Cl]⁺

7.7.7 bpp[CrCl₃]^{2-NH(CH₂)₂PPh₂} (**65**)^[213]



C₄₁H₃₇Cl₂CrN₇P₂

848.09 g/mol

50 (150 mg; 400 μ mol) wird in trockenem und entgastem Ethanol gelöst und anschließend **31** (276 mg; 400 μ mol) in einer Portion zugegeben. Die violette Suspension wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt und verfärbt sich dabei intensiv grün. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und entgastes Dichlormethan (5 ml) zugegeben. Es wird ein intensiv brauner Feststoff filtriert und das Volumen der Lösung auf circa 1 ml konzentriert. Nach Zugabe von entgastem Diethylether (10 ml) wird ein gelb-grüner Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bedingt durch paramagnetische Eigenschaften keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.

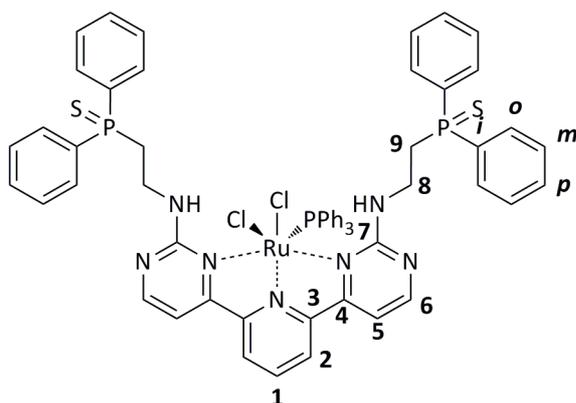
Ausbeute: 278 mg (328 μ mol; 81 % d. Th.) eines gelb-grünen Feststoffes.

IR $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3256 (w; NH), 3049 (w; C(sp²)-H), 2962 (w; C(sp³)-H),

1583 (s; C=N) 1565 (s; C=C), 1431 (m; P-C).

Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	ESI-MS
analyse	theoretisch	58.07	4.40	11.56	0.00	[65 + EtOH - H ₂] ⁺
	experimentell	58.58	4.91	11.47	0.00	

7.7.8 bpp[RuCl₂(PPh₃)²-NH(CH₂)₃PPh₂] (66)^[80]



C₆₁H₅₆Cl₂N₇P₃RuS₂

1216.19 g/mol

42 (117 mg; 150 μmol) wird unter Luftausschluss in trockenem und entgastem Dichlormethan (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird **51** (144 mg; 150 μmol) in einer Portion gegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung von braun nach rot-braun. Die Lösung wird auf circa 1 ml konzentriert. Nach Zugabe von trockenem und entgastem Diethylether (10 ml) wird der ausgefallene Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anmerkung: Aufgrund der unklaren Struktur des Zielproduktes wird auf eine Angabe der Ausbeute verzichtet. Es war im Rahmen der Arbeiten keine Charakterisierung mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie durch dynamische Phänomene der Zielverbindung möglich. Die zugrunde gelegte Elementaranalyse dient lediglich als Richtwert.

Ausbeute: 150 mg eines rot-braunen Feststoffes.

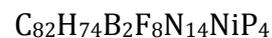
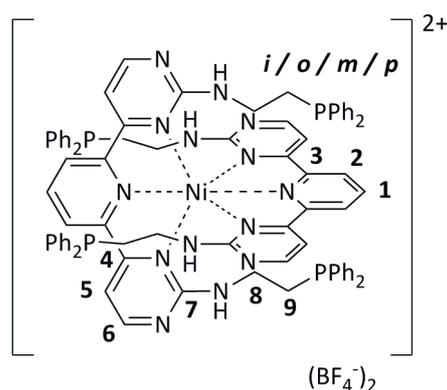
³¹P-NMR

162.0 MHz δ / ppm (CDCl₃) = 42.76 (s; P=S), 29.09 (PPh₃).

IR

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3244 (w; NH), 3053 (w; C(sp²)-H), 2916 (w; C(sp³)-H), 1591 (s; C=N), 1561 (s; C=C), 1435 (m; P-C).

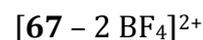
Elementar-		C / %	H / %	N / %	S / %	ESI-MS
analyse	theoretisch	61.82	4.76	8.27	5.41	[66 + Cl] ⁻
	experimentell	59.08	4.62	7.25	4.47	

7.7.9 $\text{bpps}_2[\text{Ni}]^{2-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2}(\text{BF}_4)_2$ (**67**)

1611.78 g/mol

46 (49.5 mg; 102 μmol) wird in trockenem und entgastem Acetonitril (10 ml) gelöst und anschließend **31** (141 mg; 204 μmol) in einer Portion zugegeben. Die blaue Suspension wird für 24 h unter Rückfluss erhitzt und verfärbt sich dabei grün-braun. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Volumen der Lösung auf circa 2 ml konzentriert. Nach Zugabe von entgastem Diethylether (10 ml) wird ein hellbrauner Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bedingt durch paramagnetische Eigenschaften keine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie. Da das Produkt nicht in ausreichender Reinheit erhalten wurde, werden lediglich die Daten der ESI-MS-Messungen zugrunde gelegt. Das Produkt wurde erhalten, aber nicht in akzeptabler Reinheit isoliert.

Ausbeute: 130 mg eines hellbraunen Feststoffes.

ESI-MS**7.8 Katalytische Umsetzungen – Details**

In den folgenden Unterpunkten wird im Einzelnen auf den Ablauf der katalytischen Experimente eingegangen. Sämtliche Experimente wurden unter Luftausschluss durchgeführt. Ausbeuten werden nicht angegeben, da sie bereits in Kapitel 5 ausreichend detailliert dargestellt sowie diskutiert wurden.

7.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Hydroarylierung von Alkinen^[103]

Die für die Reaktion benötigte Gold(I)-verbindung wird in trockenem Nitromethan (2 ml) gelöst und nacheinander werden unter Rühren Silberperchlorat, Mesitylen und

Ethylpropargylat (Ester) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit Ethylacetat (10 ml) verdünnt und *n*-Dodecan (S) zugegeben. Eine Probe von circa 1.5 ml wird entnommen und über Magnesiumsulfat und Silica filtriert. Die Ausbeuten werden über GC-MS-Messungen bestimmt. Die nötigen Einwaagen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tab. 7.3 – Einwaagen zur Hydroarylierung von Alkinen.

Kat.	m (MesH) / g	n (MesH) / mmol	m (Ester) / mg	n (Ester) / mmol
AuCl(PPh ₃)	1.12	9.32	99.9	1.02
58	1.10	9.15	99.5	1.01
61	1.09	9.07	99.5	1.01
62	1.17	9.74	100.1	1.02

Kat.	m (Kat) / mg	n (Kat) / μ mol	m (AgClO ₄) / mg	n (AgClO ₄) / μ mol	m (S) / mg	n (S) / mmol
AuCl(PPh ₃)	5.1	10.3	3.6	17.4	169.3	0.994
58	6.3	5.46	3.4	16.4	168.5	0.989
61	6.7	5.19	3.4	16.4	179.1	1.05
62	6.4	5.00	2.6	12.5	173.0	1.02

7.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Hydroarylierung von Olefinen^[195]

Die für die Reaktion benötigte Gold(I)verbindung und Silberperchlorat werden in trockenem und entgastem 1,2-Dimethoxyethan (5 ml) gelöst. Anschließend werden nacheinander 1-Methylindol (Ind) sowie 4-Methylstyrol (Styr) zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 90 min auf 65 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit Ethylacetat (10 ml) verdünnt und *n*-Dodecan (S) zugegeben. Eine Probe von circa 1.5 ml wird entnommen und über Magnesiumsulfat und Silica filtriert. Die Ausbeuten werden über GC-MS-Messungen bestimmt. Die nötigen Einwaagen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

Tab. 7.4 – Einwaagen zur Hydroarylierung von Olefinen.

Kat.	<i>m</i> (Ind) / mg	<i>n</i> (Ind) / mmol	<i>m</i> (Styr) / mg	<i>n</i> (Styr) / mmol
AuCl(PPh ₃)	138	1.05	128	1.08
58	135	1.03	126	1.07
61	137	1.04	131	1.11
62	133	1.01	127	1.07

Kat.	<i>m</i> (Kat) / mg	<i>n</i> (Kat) / μmol	<i>m</i> (AgClO ₄) / mg	<i>n</i> (AgClO ₄) / μmol	<i>m</i> (S) / mg	<i>n</i> (S) / mmol
AuCl(PPh ₃)	4.8	9.70	3.3	15.9	171.4	1.01
58	6.0	5.20	3.1	15.0	172.1	1.01
61	6.8	5.27	3.8	18.3	168.9	0.992
62	6.3	4.92	2.9	14.0	172.4	1.01

7.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Sonogashira-Kupplung^[105]

Die für die Reaktion benötigte Gold(I)-verbindung und Silberperchlorat werden in trockenem und entgastem 1,2-Dimethoxyethan (5 ml) gelöst. Anschließend werden nacheinander Phenylacetylen (Phen), das Haloaren (Hal) und Kaliumcarbonat (290 mg; 2.10 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit Ethylacetat (10 ml) verdünnt und *n*-Dodecan (S) zugegeben. Eine Probe von circa 1.5 ml wird entnommen und über Magnesiumsulfat und Silica filtriert. Die Ausbeuten werden über GC-MS-Messungen bestimmt. Die nötigen Einwaagen zeigen die Tabellen 7.5 bis 7.7.

Tab. 7.5 – Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 2-Iodanilin.

Kat.	<i>m</i> (Phen) / mg	<i>n</i> (Phen) / mmol	<i>m</i> (Hal) / mg	<i>n</i> (Hal) / mmol
AuCl(PPh ₃)	107.3	1.05	221.1	1.01
58	108.8	1.07	218.4	0.997
61	107.8	1.06	220.6	1.01
62	103.3	1.01	220.1	1.01

Kat.	m (Kat) / mg	n (Kat) / μmol	$m(\text{AgClO}_4)$ / mg	n (AgClO ₄) / μmol	m (S) / mg	n (S) / mmol
AuCl(PPh ₃)	5.5	11.1	3.5	16.9	195.1	1.15
58	6.2	5.37	4.3	20.7	206.2	1.21
61	6.7	5.19	4.1	19.8	195.1	1.15
62	6.2	4.84	3.7	17.8	192.1	1.13

Tab. 7.6 – Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 4-Bromanisol.

Kat.	m (Phen) / mg	n (Phen) / mmol	m (Hal) / mg	n (Hal) / mmol
AuCl(PPh ₃)	104.2	1.02	196.3	1.05
58	102.7	1.01	195.0	1.04
61	102.5	1.07	191.8	1.03
62	104.9	1.03	199.0	1.06

Kat.	m (Kat) / mg	n (Kat) / μmol	$m(\text{AgClO}_4)$ / mg	n (AgClO ₄) / μmol	m (S) / mg	n (S) / mmol
AuCl(PPh ₃)	5.4	10.9	3.6	17.3	201.4	1.18
58	5.9	5.11	2.4	11.6	179.4	1.05
61	6.9	5.35	3.4	16.4	188.8	1.11
62	6.4	5.00	3.4	16.4	201.8	1.18

Tab. 7.7 – Einwaagen zur Sonogashira-Kupplung mit 4-Chloranisol.

Kat.	m (Phen) / mg	n (Phen) / mmol	m (Hal) / mg	n (Hal) / mmol
AuCl(PPh ₃)	107.4	1.05	141.6	0.993
58	107.2	1.05	142.0	0.997
61	102.9	1.01	142.0	0.997
62	104.8	1.03	141.7	0.994

Kat.	m (Kat) / mg	n (Kat) / μmol	$m(\text{AgClO}_4)$ / mg	n (AgClO_4) / μmol	m (S) / mg	n (S) / mmol
AuCl(PPh ₃)	4.9	9.92	3.6	17.3	177.0	1.04
58	5.9	5.11	3.1	15.0	175.4	1.03
61	6.9	5.35	3.2	15.4	190.7	1.12
62	6.4	5.00	3.0	14.5	180.6	1.06

7.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift: Hydroamidierung von Olefinen^[104]

Die für die Reaktion benötigte Gold(I)-verbindung und Silberperchlorat werden in trockenem und entgastem 1,2-Dichlorethan (4 ml) gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von 10 min werden nacheinander Cyclohexen (Cyc) und Tosylamid (Tos) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der übrige Feststoff filtriert und das Filtrat zur Trockne aufkonzentriert. Die Ausbeuten werden über die Messungen von ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Die nötigen Einwaagen zeigt Tabelle 7.8.

Tab. 7.8 – Einwaagen zur Hydroamidierung von Olefinen.

Kat.	m (Cyc) / mg	n (Cyc) / mmol	m (Tos) / mg	n (Tos) / mmol
AuCl(PPh ₃)	123.0	1.50	181.3	1.06
58	126.0	1.53	179.1	1.05
61	122.4	1.49	179.1	1.05
62	126.1	1.53	175.1	1.03

Kat.	m (Kat) / mg	n (Kat) / μmol	$m(\text{AgClO}_4)$ / mg	n (AgClO_4) / μmol
AuCl(PPh ₃)	5.5	11.1	3.0	14.5
58	6.0	5.19	3.4	16.4
61	6.8	5.27	3.1	15.0
62	7.3	5.69	3.5	16.9



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Robson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 125–128.
- [2] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine Und Anorganische Chemie*, Spektrum, 2. Auflage, Heidelberg, **2011**.
- [3] S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4603–4609.
- [4] F. Rajabi, J. Trampert, Y. Sun, M. Busch, S. Bräse, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 101–107.
- [5] M. Busch, M. Cayir, M. Nieger, W. R. Thiel, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6108–6123.
- [6] L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3431–3437.
- [7] K. Muller, Y. Sun, A. Heimermann, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, C. van Wüllen, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7825–7834.
- [8] C. Sarcher, S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, P. W. Roesky, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 2397–2405.
- [9] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [10] A. Tiripicchio, A. M. M. Lanfredi, M. Ghedini, F. Neve, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 97–98.
- [11] W. R. Tikkanen, C. Krüger, K. D. Bomben, W. L. Jolly, W. Kaska, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3633–3638.
- [12] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- [13] F. Hein, H. Schweder, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 681–684.
- [14] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1662–1672.
- [15] Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, *Synlett* **2003**, 852–854.
- [16] K. Roth, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [17] C. Wilhelmi, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [18] C. Groß, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [19] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373–2379.

- [20] L. Knorr, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2597–2599.
- [21] L. Taghizadeh Ghoochany, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [22] S. P. Walg, A. D. Schmidt, M. Schmitz, S. Farsadpour, J. Lang, M. Niebergall, Y. Sun, P. W. Roesky, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 1317–1322.
- [23] D. Hackenberger, M. F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Groß, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, L. J. Gooßen, *ChemCatChem* **2015**, DOI 10.1002/cctc.201500769.
- [24] H. Bredereck, R. Gompper, G. Morlock, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 942–952.
- [25] H. Bredereck, F. Effenberger, H. Botsch, H. Rehn, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1081–1086.
- [26] E. Bejan, H. A. Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, 1012–1018.
- [27] S. Farsadpour, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [28] M. Cayir, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [29] T. Wolff, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [30] G. Wittig, R. Mangold, G. Felletschin, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 116–127.
- [31] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 469–477.
- [32] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [33] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 171–185.
- [34] J. Dodonow, H. Medox, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 907–911.
- [35] P. H. M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *110*, 420–432.
- [36] D. Wittenberg, H. Gilman, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1063–1065.
- [37] D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2012**, *31*, 5239–5242.
- [38] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 61–64.
- [39] A. Reis, D. Dehe, S. Farsadpour, I. Munstein, Y. Sun, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2488–2495.
- [40] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, 6. Auflage, **2008**.

- [41] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344–2359.
- [42] J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 338–340.
- [43] Katalog von Sigma Aldrich (11.10.2015 / 11:00),
“<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/345237?lang=de®ion=DE>,” **2015**.
- [44] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.
- [45] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [46] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.
- [47] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
- [48] N. Fey, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722.
- [49] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2008**.
- [50] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711–724.
- [51] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095.
- [52] J. Weitkamp, R. Gläser, in *Chem. Tech. - Prozesse Und Produkte*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [53] G. Wilkinson, *Angew. Chem. Chem.* **1974**, *86*, 664–667.
- [54] A. Behr, *Angewandte Homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2008**.
- [55] W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, C.-H. Huang, A. C. Willis, E. S. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 988–993.
- [56] W. R. Cullen, J. D. Woollins, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1793–1799.
- [57] T. D. Appleton, W. R. Cullen, S. V. Evans, T.-J. Kim, J. Trotter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 5–21.
- [58] A. Pfaltz, in *Mod. Synth. Methods*, Springer, Berlin Heidelberg, **1989**.
- [59] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [60] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [61] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069.

- [62] E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. Bin Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493–5495.
- [63] E. J. Corey, N. Imai, S. Pikul, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7517–7520.
- [64] E. J. Corey, S. Sarshar, J. Bordner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7938–7939.
- [65] E. R. Parmee, O. Tempkin, S. Masamune, A. Abiko, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9365–9366.
- [66] E. R. Parmee, Y. Hong, O. Tempkin, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1729–1732.
- [67] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- [68] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345–7348.
- [69] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [70] W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296–2298.
- [71] R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1991**, 265–266.
- [72] M. Tokles, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3951–3954.
- [73] E. J. Corey, P. D. Jardine, S. Virgil, P. W. Yuen, R. D. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9243–9244.
- [74] K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K. S. Jeong, H. L. Kwong, K. Morikawa, Z. M. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768–2771.
- [75] G. A. Crispino, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4273–4274.
- [76] A. Schubert, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [77] D. Zabel, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2007**.
- [78] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3648–3654.
- [79] L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4305–4317.
- [80] K. Muller, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2012**.
- [81] W. W. Cleland, *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, *67*, 188–196.

- [82] J. R. Knowles, *Ann. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 877–919.
- [83] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [84] C. A. Denard, H. Huang, M. J. Bartlett, L. Lu, Y. Tan, H. Zhao, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 465–469.
- [85] S. V. Antonyuk, R. W. Strange, S. L. Marklund, S. S. Hasnain, *J. Mol. Biol.* **2009**, *388*, 310–326.
- [86] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature* **1983**, *306*, 284–287.
- [87] P. A. Vigato, S. Tamburini, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 25–170.
- [88] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2606.
- [89] M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1864–1884.
- [90] J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943.
- [91] H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2339–2342.
- [92] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758–2767.
- [93] M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071–6072.
- [94] N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379–3420.
- [95] M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117–1127.
- [96] N. Tsukada, N. Ohnishi, S. Aono, F. Takahashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 7336–7338.
- [97] G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237–4239.
- [98] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990–6993.
- [99] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [100] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759–1765.
- [101] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775.
- [102] C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1063–1069.

- [103] M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485–3496.
- [104] J. M. Serrano-Becerra, A. F. G. Maier, S. González-Gallardo, E. Moos, C. Kaub, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, P. W. Roesky, F. Breher, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4515–4522.
- [105] P. Li, L. Wang, M. Wang, F. You, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5946–5951.
- [106] J. C. Curtis, R. L. Blackburn, K. S. Ennix, S. Hu, J. A. Roberts, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3791–3795.
- [107] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1865–1882.
- [108] A. Migliore, P. H.-L. Sit, M. L. Klein, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 307–323.
- [109] Webpräsenz Deutsche Forschungsgemeinschaft (11.10.2015 / 16:45), "<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402001000576>," **2010**.
- [110] A. Whitty, *Nature* **2008**, *4*, 435–439.
- [111] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488–7499.
- [112] Webpräsenz SFB/TRR 88 (11.10.2015 / 17:00), "<http://www.uni-kl.de/index.php?id=8510&L=&S=1>," **2015**.
- [113] T. Jozak, Y. Sun, Y. Schmitt, S. Lebedkin, M. Kappes, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3384–3389.
- [114] M. Austeri, M. Enders, M. Nieger, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1667–1670.
- [115] K. S. M. Salih, S. Bergner, H. Kelm, Y. Sun, A. Grün, Y. Schmitt, R. Schoch, M. Busch, N. Deibel, S. Bräse, M. Bauer, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6049–6059.
- [116] A. Kubas, S. Bräse, K. Fink, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8377–8385.
- [117] J. C. Oxley, J. L. Smith, S. Naik, J. Moran, *J. Energ. Mater.* **2008**, *27*, 17–39.
- [118] C. Schmuck, B. Engels, T. Schirmeister, R. Fink, *Chemie Für Mediziner*, Pearson, München, 1. Auflage, **2008**.
- [119] G. Xie, H. Ai, L. Lei, D. Zhang, *J. Chem. Soc. Pak.* **2009**, *31*, 674–676.
- [120] J. Delis, S. A. Nye, K. M. Lewis, K. J. Weller, P. J. Chirik, A. M. Tondreau, S. K. Russell, *Hydrosilylation Catalysts*, **2011**, WO 2011/006044 A2.
- [121] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252–3258.

- [122] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, **2004**.
- [123] L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2460–2468.
- [124] L. Claisen, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3903–3914.
- [125] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Heidelberg, 1. Auflage, **1991**.
- [126] T. Jozak, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2011**.
- [127] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353–1364.
- [128] E. P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, Pergamon Press, Oxford, 1. Auflage, **1979**.
- [129] J. V. Greenhill, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, *6*, 277–294.
- [130] L. Claisen, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 144–153.
- [131] G. Casiraghi, F. Zanardi, G. Appendino, G. Rassu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1929–1972.
- [132] P. Y. Bruice, *Organische Chemie - Studieren Kompakt*, Pearson, München, 5. Auflage, **2011**.
- [133] S. Hanessian, E. Moralioglu, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 233–245.
- [134] H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3081–3087.
- [135] J. M. Sprague, L. J. Beckham, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2665–2668.
- [136] R. Levine, J. K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5614–5616.
- [137] W. C. (Ina) du Plessis, T. G. Vosloo, J. C. Swarts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2507–2514.
- [138] Katalog von Sigma Aldrich (14.10.2015 / 12:45),
“<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t62804?lang=de®ion=DE>,” **2015**.
- [139] R. Dash, P. G. Potvin, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2249–2255.
- [140] L. Antonov, *Tautomerism: Methods and Theories*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2013**.
- [141] M. Miljkovic, *Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects*, Springer, Berlin, 1. Auflage, **2009**.

- [142] E. C. Constable, M. A. M. Daniels, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, J. V. Walker, P. D. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1947–1958.
- [143] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650–656.
- [144] A. F. Neto, J. Miller, V. F. de Andrade, S. Y. Fujimoto, M. M. de F. Afonso, F. C. Archanjo, V. A. Darin, M. L. A. e Silva, Á. D. L. Borges, G. Del Ponte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 209–216.
- [145] J. March, *Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 3. Auflage, **1985**.
- [146] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870–2871.
- [147] H. Friebolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage, **2013**.
- [148] F. Ş. Güngör, O. Anaç, Ö. Sezer, *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 1115–1129.
- [149] P. G. Baraldi, D. Simoni, S. Manfredini, *Synthesis* **1983**, 902–903.
- [150] R. Vohra, J.-L. Renaud, C. Bruneau, *Synthesis* **2007**, 731–738.
- [151] D. T. W. Chu, S. N. Huckin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 138–142.
- [152] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2945–2948.
- [153] F. Uhlig, H. C. Marsmann, *²⁹Si NMR Some Practical Aspects*, Springer, Berlin, 1. Auflage, **2008**.
- [154] T. Mukaiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5590–5614.
- [155] H. Hopf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 311–314.
- [156] M. Busch, Dissertation, KIT Karlsruhe, **2014**.
- [157] N. V. Vorontsova, V. I. Rozenberg, E. V. Sergeeva, E. V. Vorontsov, Z. A. Starikova, K. A. Lyssenko, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4600–4617.
- [158] J. P. Cahill, F. M. Bohnen, R. Goddard, C. Krüger, P. J. Guiry, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3831–3839.
- [159] M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, M. C. Kerby, R. J. Powell, M. D. Soucek, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 129–133.
- [160] G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 476–479.
- [161] S. Weiss, H. Krommer, *Chem. Ztg.* **1974**, 98, 617–618.

- [162] Stoffdatenbank GESTIS (15.10.2015 / 9:45),
“[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/016100.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/016100.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0),” **2015**.
- [163] A. Zeida, R. Babbush, M. C. G. Lebrero, M. Trujillo, R. Radi, D. A. Estrin, *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25*, 741–746.
- [164] B. Stewart, A. Harriman, L. J. Higham, *Organometallics* **2011**, *30*, 5338–5343.
- [165] D. Gelman, L. Jiang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2315–2318.
- [166] A. Hessler, K. W. Kottsieper, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56b*, 347–352.
- [167] L. L. Merritt, E. Schroeder, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 801–804.
- [168] Webpräsenz AIST Spectral Database (15.10.2015 / 10:30),
“http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi,” **2015**.
- [169] W. M. Reiff, N. E. Erickson, W. A. Baker, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2019–2021.
- [170] A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1272.
- [171] J. Sary, J. O. Liljenzin, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2557–2592.
- [172] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 8. Auflage, **2011**.
- [173] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [174] L. M. Jackman, S. Sternhell, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 2. Auflage, **1969**.
- [175] T. K. Wu, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3307.
- [176] I. A. Smellie, *Inorg. Exp.* **2010**, 81 – 82.
- [177] M. Colombo, M. Giglio, I. Peretto, *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 1077–1081.
- [178] Z. Abdullah, N. M. Tahir, M. R. Abas, Z. Aiyub, B. K. Low, *Molecules* **2004**, *9*, 520–526.
- [179] D. Cheng, L. Croft, M. Abdi, A. Lightfoot, T. Gallagher, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5175–5178.
- [180] S. Kotaiah, B. Ramadevi, A. Naidu, P. K. Dubey, *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 9869–9871.
- [181] H. I. Skulnick, J. H. Ludens, M. G. Wendling, E. M. Glenn, N. A. Rohloff, R. J. Smith, W. Wierenga, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 1499–1504.

- [182] I. L. Baraznenok, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3077–3119.
- [183] S. D. Mandolesi, S. E. Vaillard, J. C. Podestá, R. A. Rossi, *Organometallics* **2002**, *21*, 4886–4888.
- [184] A. Bouillon, J.-C. Lancelot, J. Sopkova de Oliveira Santos, V. Collot, P. R. Bovy, S. Rault, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10043–10049.
- [185] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [186] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [187] J. Jia, Y. Cui, Y. Li, W. Sheng, L. Han, J. Gao, *Dye. Pigment.* **2013**, *98*, 273–279.
- [188] H. R. Snyder, L. A. Brooks, S. H. Shapiro, L. I. Smith, R. T. Arnold, J. Moran, *Org. Synth.* **1931**, *11*, 42–48.
- [189] A. R. Pray, R. F. Heitmiller, S. Strycker, V. D. Aftandilian, T. Muniyappan, D. Choudhury, M. Tamres, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 321–323.
- [190] P. W. M. N. van Leeuwen, W. L. Groeneveld, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3*, 145–146.
- [191] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444–2448.
- [192] W. Herwig, H. Zeiss, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1404–1404.
- [193] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945–956.
- [194] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.
- [195] M.-Z. Wang, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8353–8364.
- [196] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- [197] F. Tessore, D. Roberto, R. Ugo, M. Pizzotti, S. Quici, M. Cavazzini, S. Bruni, F. De Angelis, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8967–8978.
- [198] C. C. Scarborough, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9773–9793.
- [199] J. S. Judge, W. M. Reiff, G. M. Intille, P. Ballway, W. A. Baker, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1711–1716.
- [200] E. Goldschmied, N. C. Stephenson, *Acta Cryst. B* **1970**, *26*, 1867–1875.
- [201] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933.

- [202] P. Basu, N. V. Shokhirev, J. H. Enemark, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9042–9055.
- [203] N. V. Shokhirev, F. A. Walker, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17795–17804.
- [204] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, R. Pierattelli, N. V. Shokhirev, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8472–8479.
- [205] C.-C. Kong, J.-Z. Zhou, J.-H. Yu, S.-L. Li, *Acta Cryst. E* **2014**, *70*, m382–m383.
- [206] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soborofe, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 962–963.
- [207] P. Vanysek, *Handb. Chem. Phys.* **2011**, 5.80–5.89.
- [208] P. Das, M. Sharma, N. Kumari, D. Konwar, D. K. Dutta, *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 302–306.
- [209] D. K. Dutta, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, A. L. Fuller, B. Deb, P. P. Sarmah, M. G. Pathak, D. Konwar, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *313*, 100–106.
- [210] G. G. Christoph, P. Blum, W. C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 894–897.
- [211] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 683–800.
- [212] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1707–1710.
- [213] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. Schönle, J. A. Zampese, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 7227–7235.
- [214] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936–2947.
- [215] S. Schäfer, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, **2014**.
- [216] W. R. Davis, M. D. Gordon, *Reduction of Phosphine Oxides*, **1977**, US4131624.
- [217] S. R. Gilbertson, C.-W. T. Chang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8424–8431.
- [218] L. Routaboul, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2685–2690.
- [219] M. A. Beckett, *Inorg. Exp.* **2010**, 40–42.
- [220] S. P. Walg, A. Grün, F. Dietrich, M. Cayir Küçükdisli, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Manuskript in Vorbereitung*. **2015**.
- [221] H. G. Raubenheimer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2024–2036.

- [222] L. Gao, M. A. Peay, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, T. S. Teets, A. J. Esswein, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 5669–5681.
- [223] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [224] A. Homs, I. Escofet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5782–5785.
- [225] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* **1964**, *68*, 441–451.
- [226] R. Fernandez-Galan, B. R. Manzano, A. Otero, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309–2312.
- [227] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [228] D. Qian, J. Zhang, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 808–812.
- [229] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [230] C. Glaser, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [231] Y. Sun, M. Ahmed, R. Jackstell, M. Beller, W. R. Thiel, *Organometallics* **2004**, *23*, 5260–5267.
- [232] R. B. Coapes, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2003**, 614–615.
- [233] T. Miura, M. Shimada, S.-Y. Ku, T. Tamai, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7101–7103.
- [234] K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, J. W. Marsman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *107*, 248–255.
- [235] G. Howáth, C. Rusa, Z. Köntös, J. Gerencsér, P. Huszthy, *Syn. Comm.* **1999**, *29*, 3719–3731.
- [236] K. E. Pryor, G. W. Shipps, D. A. Skyler, J. Rebek, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4107–4124.
- [237] P. V. Ivchenko, I. E. Nifant'ev, I. V. Buslov, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 217–219.
- [238] E. Nakamura, K. Shibayama, H. Maruyama, T. Inoue, G. A. Feakins, *Polymer Thin Film, Its Production Method, Binder for Bio Chip, Bio Chip, and Its Production Method*, **2002**, EP 1 260 542 A1.
- [239] P. Stanetty, H. Koller, M. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6833–6837.
- [240] J. B. Hendrickson, M. S. Hussoin, *Synthesis* **1989**, 217–218.
- [241] D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580–9588.

- [242] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, Oxford, 6. Auflage, **2009**.
- [243] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [244] 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*, 2176–2179.
- [245] Perkin Elmer, *Life and Analytical Science*, **2005**.
- [246] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [247] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [248] L. Konermann, E. Ahadi, A. D. Rodriguez, S. Vahidi, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2–9.
- [249] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [250] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [251] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [252] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [253] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [254] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [255] Webpräsenz von TURBOMOLE V6.5 2013 (20.10.2015 / 13:30),
“<http://www.turbomole.com>,” **2013**.
- [256] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [257] G. W. Gokel, I. K. Ugi, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 294–296.
- [258] G. Brauer, *Handb. Prep. Inorg. Chem.* **1963**, 1057 – 1058.



ANHANG*A. Übersicht über die gemessenen Kristallstrukturdaten*Daten zur Struktur von **61**

Identification code	1518o
Empirical formula	C ₄₅ H ₄₃ Au ₂ Cl ₄ N ₉ P ₂ Zn
Formula weight	1372.92
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.5397(3) Å $\alpha = 70.951(3)^\circ$. b = 14.4235(5) Å $\beta = 79.619(2)^\circ$. c = 15.6048(4) Å $\gamma = 87.626(2)^\circ$.
Volume	2414.47(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.888 Mg/m ³
Absorption coefficient	14.781 mm ⁻¹
F(000)	1324
Crystal colour and habit	Yellow plate
Crystal size	0.272 x 0.114 x 0.068 mm ³
Theta range for data collection	3.242 to 62.678°.
Index ranges	-13<=h<=11, -16<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected	17276
Independent reflections	7676 [R(int) = 0.0244]
Completeness to theta = 62.678°	99.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.497 and 0.156
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7676 / 2 / 576
Goodness-of-fit on F ²	1.066

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0331, wR_2 = 0.0839$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0856$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	3.312 and -1.223 e.Å ⁻³

Definitions:

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

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

Notes on the refinement of 1518o.

The hydrogen atoms H3N and H7N, which are bound to the nitrogen atoms N3 and N7, respectively, 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 atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

 Weitere Daten – zum Beispiel Bindungslängen und –winkel – sind auf der zugehörigen DVD im Zielordner „Anhang A“ zu finden.

B. Übersicht über die NMR-Spektren

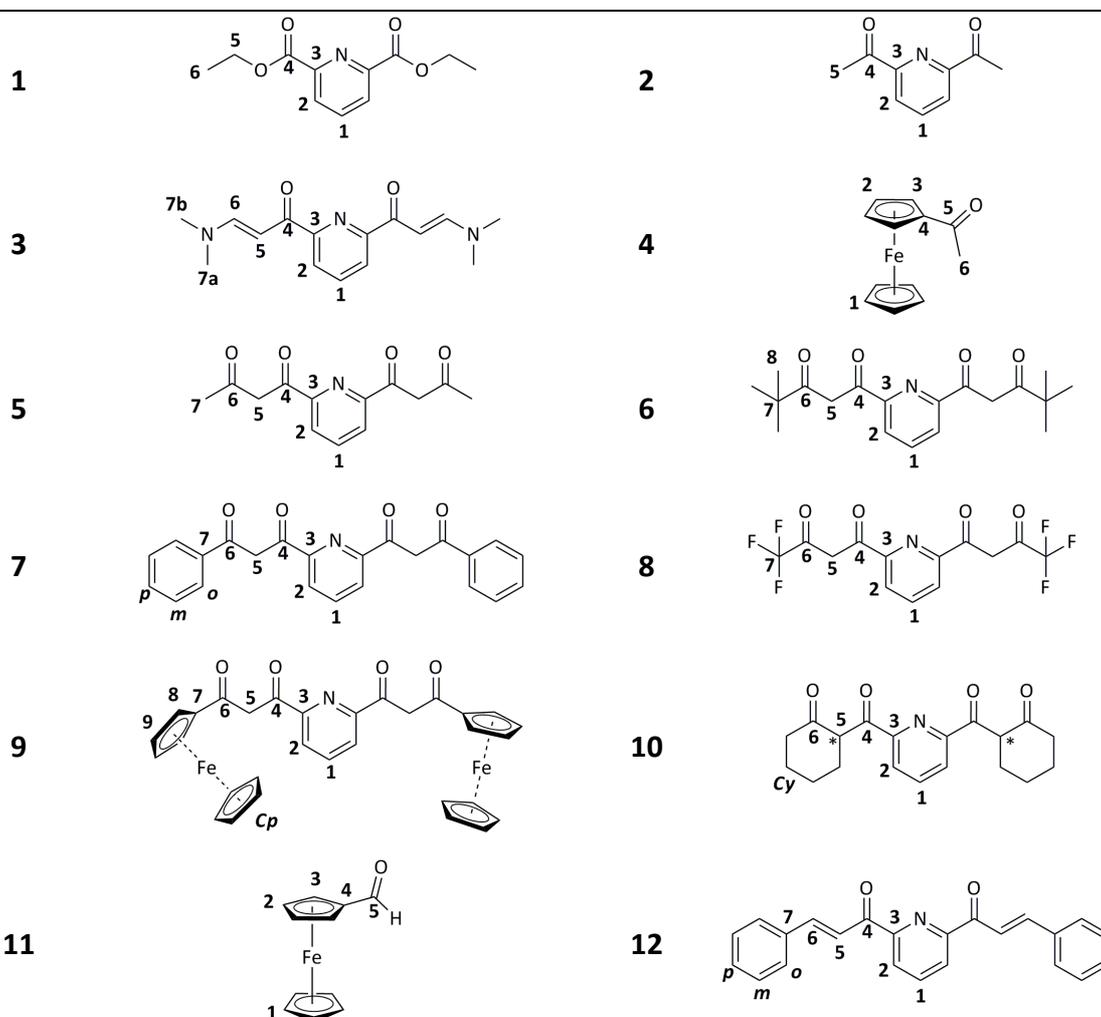
Sämtliche zur Auswertung herangezogenen ein- und zweidimensionalen Spektren sind auf der zugehörigen DVD im Zielordner „Anhang B“ unter der zugehörigen Nummerierung des Zielproduktes zu finden.

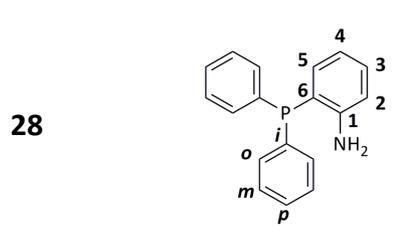
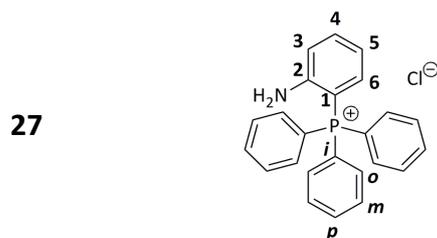
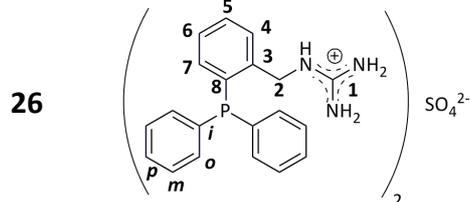
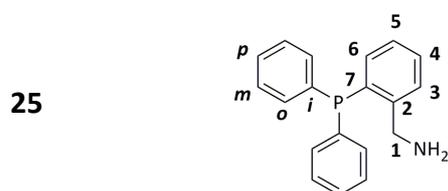
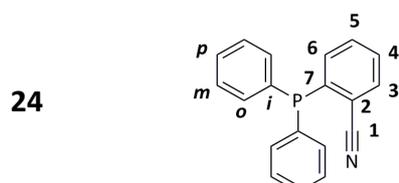
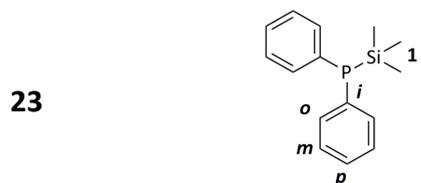
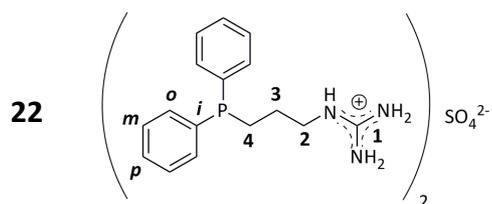
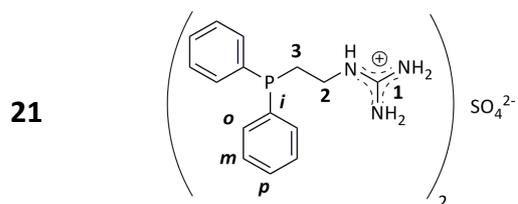
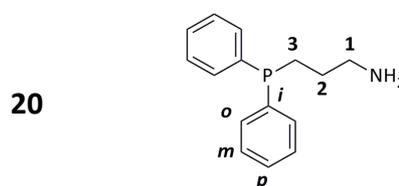
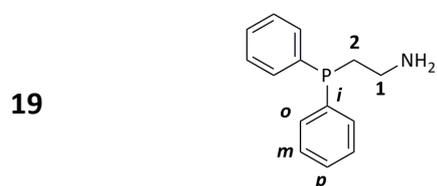
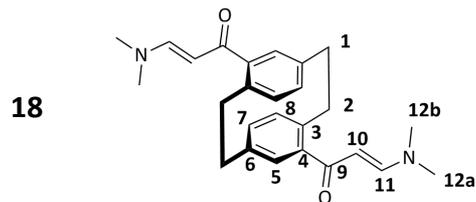
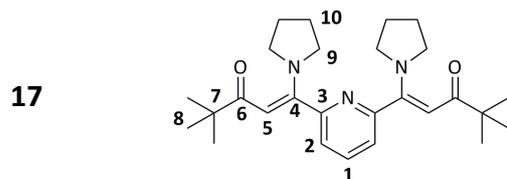
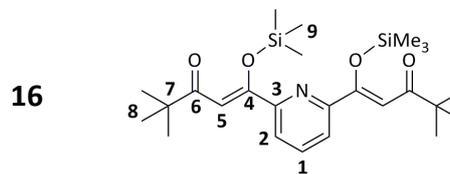
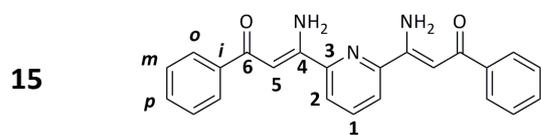
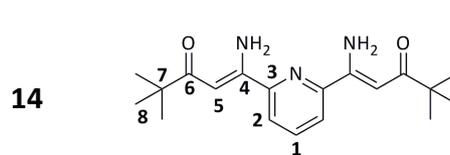
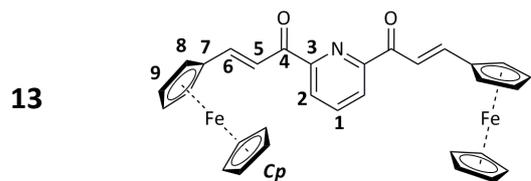
C. Übersicht über die IR-Spektren

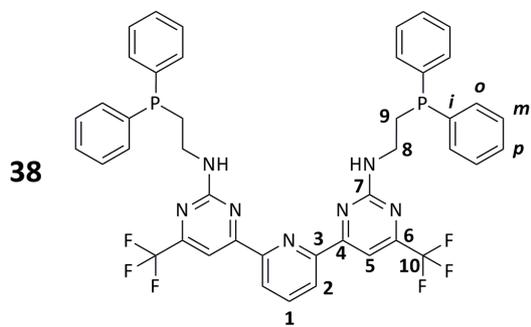
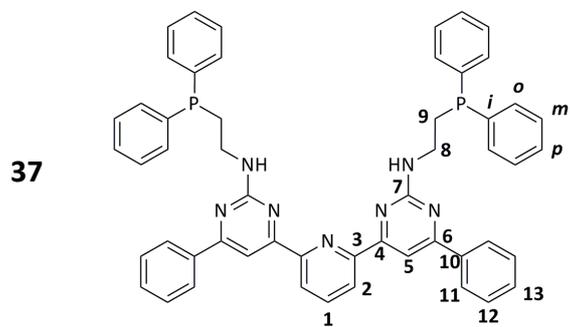
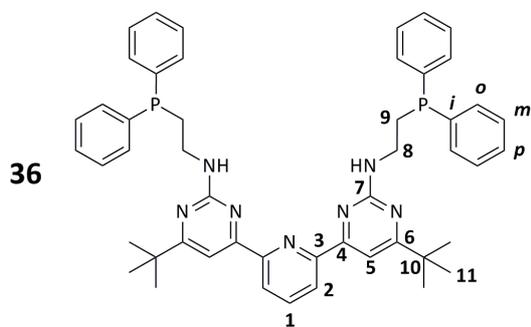
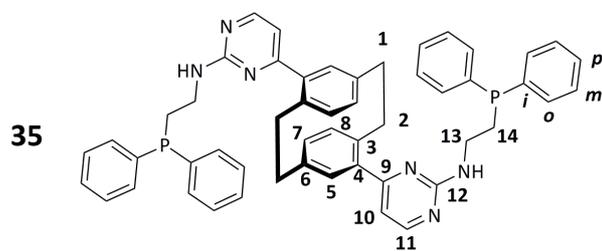
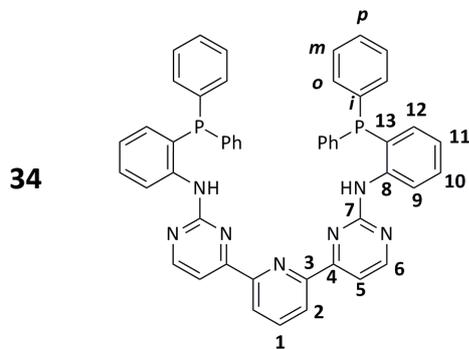
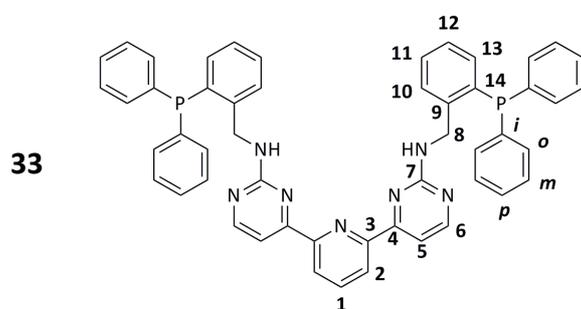
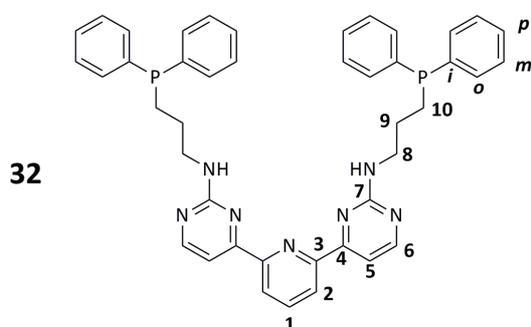
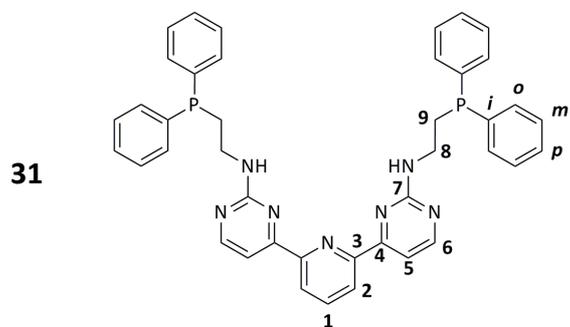
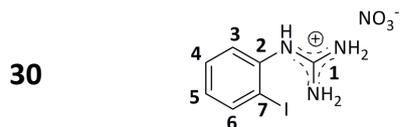
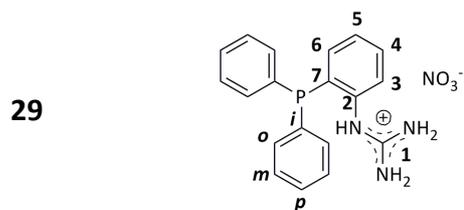
Sämtliche zur Auswertung herangezogenen Spektren sind auf der zugehörigen DVD im Zielordner „Anhang C“ unter der zugehörigen Nummerierung des Zielproduktes zu finden.

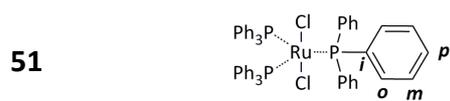
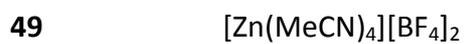
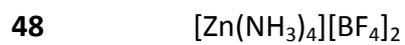
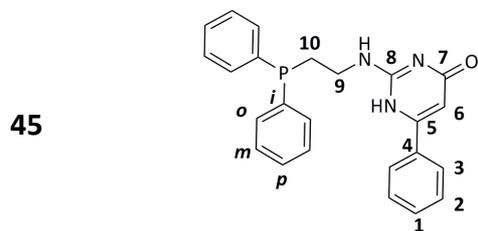
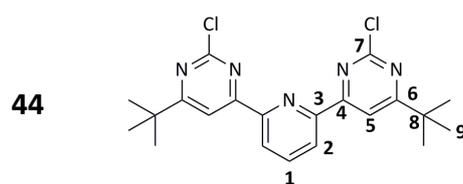
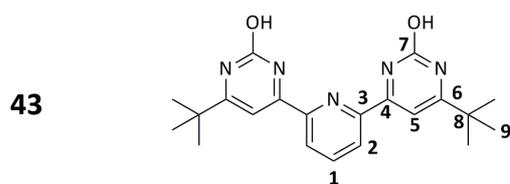
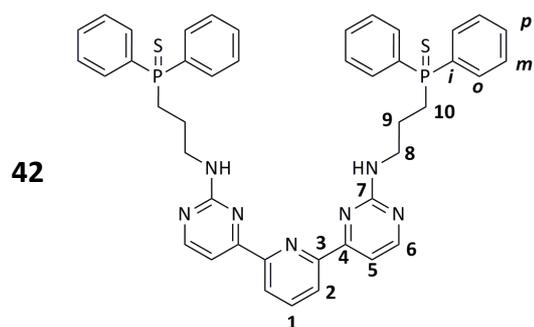
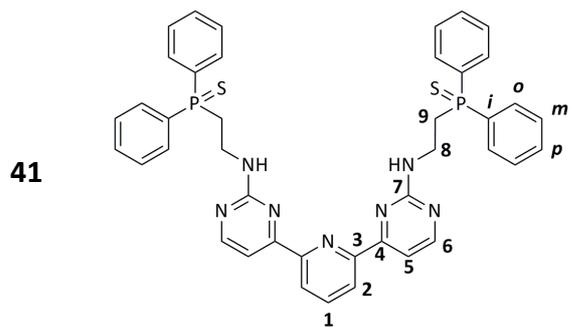
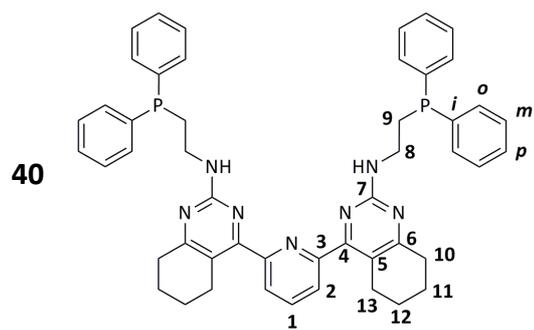
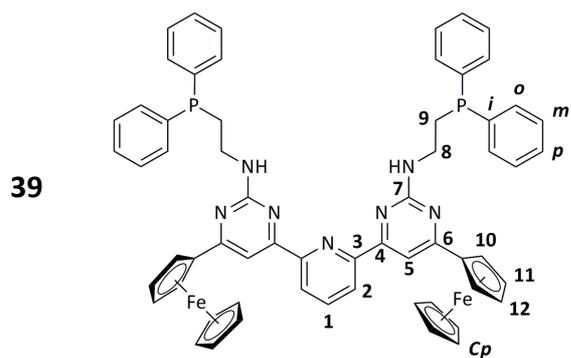
D. Produktindex

Im Folgenden werden zur besseren Orientierung sämtliche indizierte Produkte – die Produkte der katalytischen Experimente ausgenommen – aufgeführt. Sie sind auch auf der zugehörigen DVD im Zielordner „Anhang F“ zu finden.

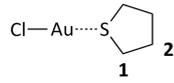




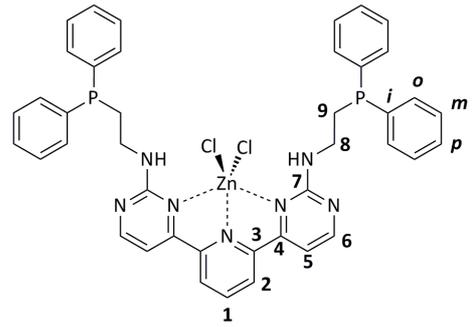




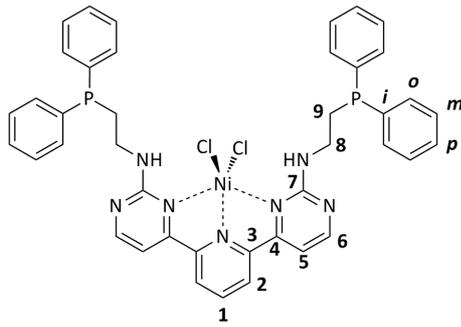
53



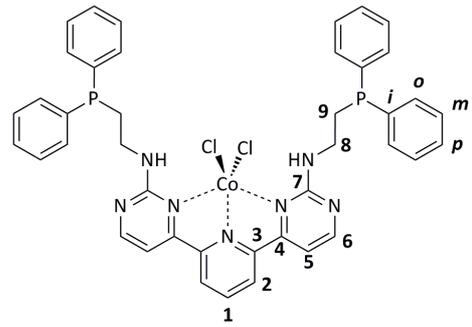
54



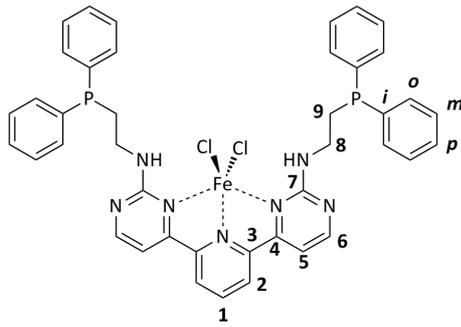
55



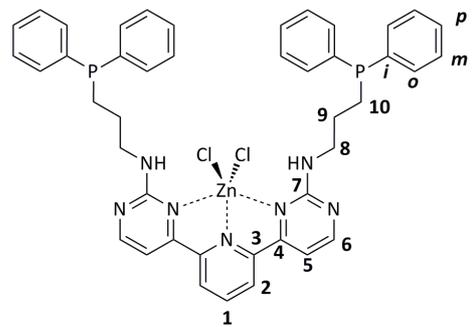
56



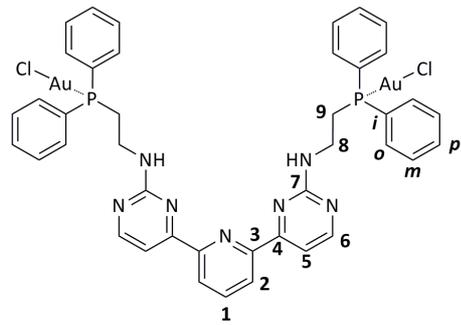
57



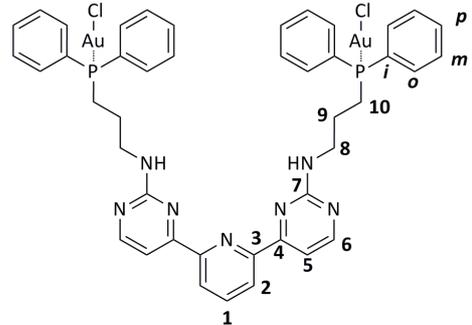
58



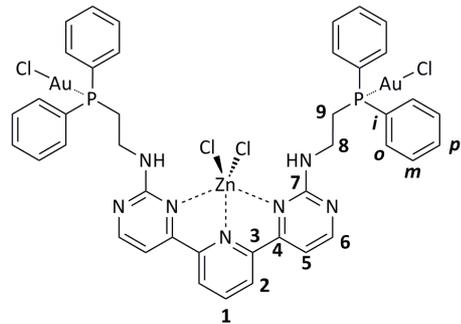
59



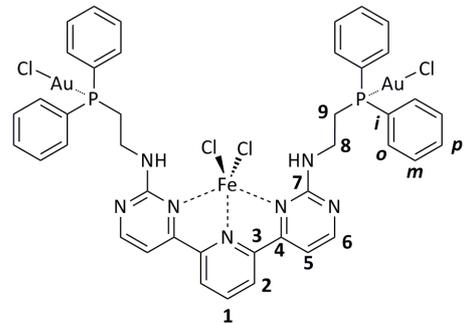
60

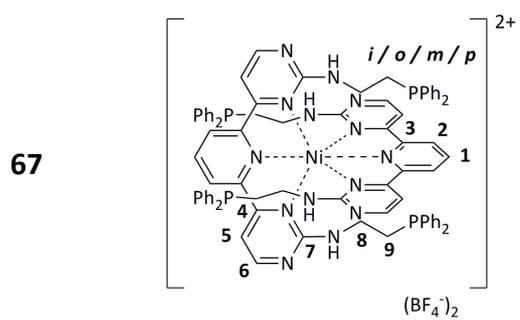
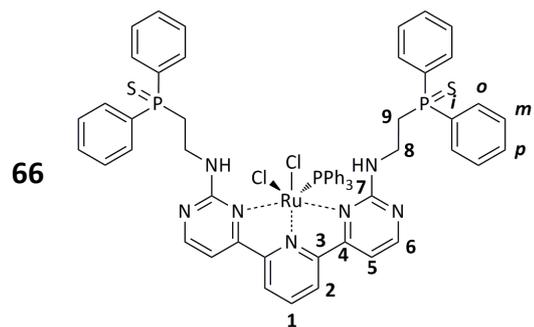
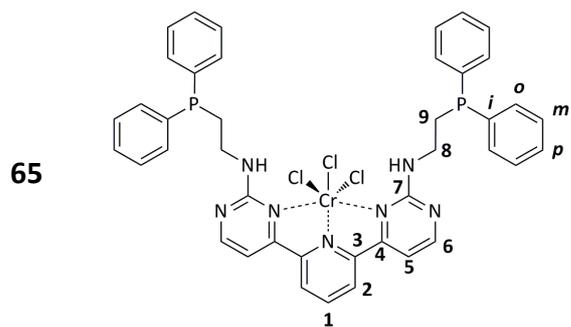
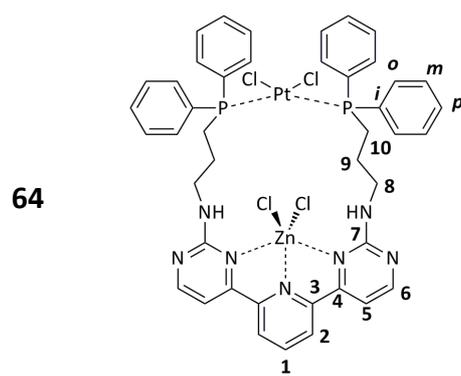
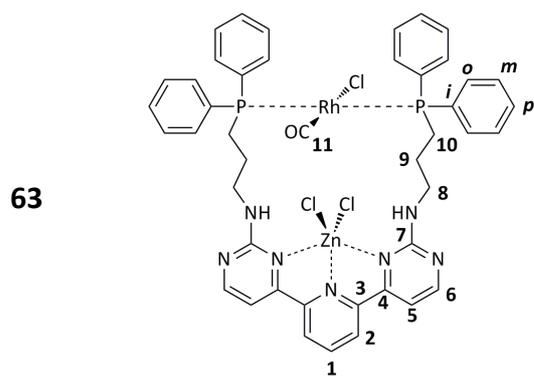


61



62





DANKSAGUNG

Es gibt nicht wenige Menschen, die es mir ermöglicht haben, in meinem Leben so weit zu kommen, und ich werde hier auch bestimmt nicht alle von ihnen nennen können, aber auch denen, die sich hier in dieser Danksagung vermissen, möchte ich nicht weniger meinen Dank aussprechen. Als ich im April 2007 mein Leben endlich auf eigene Füße gestellt habe, hatte ich fachlich wie charakterlich nicht viel vorzuweisen. Seither habe ich mich in jedem mir wichtigen Punkt ein gutes Stück weiterentwickelt.

Mein erster Dank gilt Werner Thiel, der mich in den letzten Jahren, schon seit Beginn meiner Diplomarbeit, mit Rat und Tat jederzeit unterstützt und damit dieses Projekt erst ermöglicht hat. Seine Ratschläge und Ideen, sowohl bei komplizierten Fragestellungen, als auch wenn ich einfach mal ein Brett vor dem Kopf hatte, waren stets eine sehr große Hilfe. Ebenso danken möchte ich Isabel Munstein, Katrin Roth, Alexandra Schmidt, Caroline Wilhelmi, Keven Muller und Benjamin Oelkers für ihr Interesse an meiner Forschung und die vielen – teilweise unendlich wirkenden Diskussionen – über diverse Reaktionsansätze und Spektrenauswertungen. Ein besonderer Dank gilt Merve Cayir Küçükdisli, mit der ich einen Teil dieses herausfordernden Projektes gemeinsam erarbeiten durfte, da wir uns gegenseitig in schwierigen Situationen mit unserer Forschung weiterhelfen konnten. Zusätzlich werden mir die vielen Gespräche nach der Arbeit auf dem Nachhauseweg stets in positiver Erinnerung bleiben.

Ebenso geht mein Dank an alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises Thiel für das stets gute Arbeitsklima und die Erfüllung vieler spektroskopischer Wünsche, die ich an sie hatte. Speziell hervorheben möchte ich auch die Leistungen von Ina Berwanger, die mit ihrem unermüdlichen Einsatz viele komplizierte bürokratische Akte sehr leicht aussehen ließ. Ebenfalls sei den (aktuellen und ehemaligen) netten Kollegen der Arbeitskreise Bauer, Krüger und Sitzmann hiermit gedankt.

Meine Forschung wäre ohne die Hilfe meiner Forschungspraktikanten Luca Agnetta, Johannes Lang, Mark Niebergall, Eric Fink, Cedric Groß, Florian Schön, Josef Weisbeck

und Sascha Straub nicht in dieser Fülle möglich gewesen und die Abgabe dieser Arbeit ohne das Korrekturlesen von Mark Niebergall mit Sicherheit auch deutlich fehlerhafter gewesen. Auch hierfür sei besonders gedankt.

Speziell hervorheben möchte ich auch Yu Sun für die Messungen der Kristallstrukturen, Christiane Müller und Harald Kelm für viele komplizierte NMR-Spektren und die vielen Messungen seitens der kompletten Analytikabteilung. Ebenso möchte ich Johannes Lang, Sebastian Kruppa und Annika Steiner für die vielen gemessenen ESI-Spektren in den Räumlichkeiten des Arbeitskreises Niedner-Schatteburg herzlich danken, zumal meine Substanzen nicht immer besonders einfach zu messen waren. Auch die Kooperationen mit Anneken Grün und Fabian Dietrich aus dem Arbeitskreis von Markus Gerhards sowie Andreas Heimermann aus dem Arbeitskreis von Christoph van Wüllen haben einen nicht unerheblichen Teil zur Vervollständigung dieser Arbeit beigetragen.

Ohne eine gewisse Person hätte ich vermutlich nicht Chemie studiert und damit auch nicht die Möglichkeit gehabt, so weit zu kommen. Danke an Anja Münch, die in mir zu Schulzeiten als „Frau Steffens“ das Interesse für Chemie geweckt hat und trotz seitens meines Gymnasiums nicht angebotenen Leistungskurs mich zum Chemiestudium ermutigt hat.

Aber auch im privaten Bereich gibt es eine Vielzahl an Menschen, die ich nicht unerwähnt lassen möchte. Meiner ganzen Familie, vor allem meinen Eltern Winfried und Elsbeth, sowie meinem Bruder Florian und seiner Frau Christina, danke ich für Rückhalt und Verständnis in jeder nur erdenklichen Situation. Ich konnte und kann jederzeit auf ungebrochenes Verhalten bauen.

In meinem Leben hatte ich das Glück, vielen netten Menschen zu begegnen. Bevor ich einige nochmal besonders herausgreifen werde, sei den vielen tollen Abenden, Wochenenden, Urlauben etc. mit Anna Dalheimer, Carolin Dauphin, Alissa Reddy, Tim Bottmer, Emiel Dobbelaar, Eric Fink, Max Gerlach, Cedric Groß, Thomas Kaufmann, Johannes Schaumlöffel, Florian Schön, Jonas Ternis und Josef Weisbeck gedankt.

Es heißt ja immer, dass das Beste zum Schluss kommt, und diesem Vorsatz möchte ich mich hier anschließen. Ich habe bislang einige Menschen komplett unerwähnt gelassen habe, ohne deren passive und aktive Mithilfe all das, was ich in den letzten Jahren erreicht habe, undenkbar gewesen wäre. Jeder von euch hat mich auf seine (und ihre) Art zu dem gemacht, der ich heute bin, und mir so auch aus jeder noch so schweren Situation heraus bestmöglich geholfen.

Zunächst meine Partnerin Judith Steiche, mit der ich schon viele schöne Jahre erleben durfte, sei es in Kaiserslautern, in Krefeld, an der Nordsee, oder wo auch immer. Insbesondere hat mir deine lebensfrohe Art während meiner schweren Krankheit im letzten Jahr viele aufbauende Stunden beschert. Unsere gemeinsame Zukunft wird auch bestimmt viele Herausforderungen für uns bereithalten. Lass dir gesagt sein, dass du immer auf mich zählen kannst!

Christoph Baumann, dir danke ich für die vielen tiefsinnigen, wenn auch nicht immer ganz einfachen, Gespräche, die wir zu jeder Tag- und Nachtzeit führen konnten. Durch deine offene Art habe ich nach einer langen, von Misstrauen geprägten Phase, lernen dürfen, dass ich Menschen wie dir auf ganzer Linie vertrauen kann. Ich wünsche dir, dass du deinen Weg gehst und was auch immer du tust, bereue es nicht und zweifele nicht daran. Auf dass unsere Gespräche noch lange stattfinden können!

Sascha Straub, du bist ein richtiger Motivationskünstler, dazu ein Universalgenie. Unser gegenseitiges Geben und Nehmen ist vorbildlich, sei es das simple Ausleihen von Büchern, das gegenseitige Erörtern von Ratschlägen in komplexen Situationen oder das Vermitteln von Motivation bezüglich sportlicher und privater Ziele. Es tut gut, Menschen zu kennen, die die eigenen Ansprüche an sich selbst nachvollziehen können und auch bis ins letzte Detail schwer zufrieden zu stellen sind. Erinnerung mich auch in Zukunft daran, dass wir damit stets weitermachen!

Dieses komplette Werk sei insbesondere euch gewidmet, weil ich so eure Verdienste zumindest teilweise würdigen kann. Ich wünsche mir, dass wir in stetigem Kontakt bleiben können und bedanke mich für alles, was ihr für mich getan habt!



SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation und deren Inhalt selbständig verfasst und keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet, beziehungsweise die Stellen und Teile der Arbeit, die in anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, durch Angaben der Quellen sichtbar gemacht wurden.

(Ort, Datum)

Dipl.-Chem. Simon Paul Walg



SIMON PAUL WALG



HOCHSCHULSTUDIUM

02/2012 – 11/2015 *Promotion in der Anorganischen Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Thema: Synthese neuartiger Phosphinoazinliganden und kooperative Effekte ihrer Komplexe.

04/2007 – 12/2011 *Studium der Chemie, Dipl.-Chem., TU Kaiserslautern*

Diplomarbeit bei Prof. Dr. Werner R. Thiel

Thema: Synthese dreizähliger Bispyrimidinylpyridin-Liganden.

Abschluss: sehr gut (1.5)

SCHULBILDUNG

08/1998 – 03/2007 *Abitur, Gymnasium an der Heizenwies, Idar-Oberstein.*

Abschluss: gut (1.8)

08/1994 – 07/1998 *Grundschule, Fischbachtalschule, Herrstein.*

PUBLIKATIONEN, VORTRÄGE UND POSTERPRÄSENTATIONEN

- Publikationen** (1) S. P. Walg, A. D. Schmidt, M. Schmitz, S. Farsadpour, J. Lang, M. Niebergall, Y. Sun, P. W. Roesky, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1317–1322.
- (2) S. V. Kruppa, Y. Nosenko, M.-O. Winghart, S. P. Walg, M. M. Kappes, C. Riehn, *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *angenommen*.
- (3) J. Lang, M. Cayir, S. P. Walg, P. Di Martino-Fumo, W. R. Thiel, G. Niedner-Schatteburg, *Chem. Eur. J.* **2015**, *eingereicht*.
- (4) S. P. Walg, A. Grün, F. Dietrich, M. Cayir Küçükdisli, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, M. Gerhards, *in Vorbereitung*.

- Vorträge**
- (1) Gemeinsamer Workshop von „Catalysis for Sustainable Synthesis“ und „Nanostrukturierte Katalysatoren für eine effizientere Nutzung von Rohstoffen“, Braunfels **2012**.
„Functionalized Bispyrimidinylpyridines as Ligands for the Hydrogenation of Carbon Dioxide“
 - (2) Doktorandenkonferenz des Sonderforschungsbereiches SFB/TRR88 „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen“, Bad Bergzabern **2013**.
„Synthesis and Complexes of Novel Terpyridine-type Ligands“
 - (3) Doktorandenkonferenz des SFB/TRR88, Karlsruhe **2014**.
„Bi- and Trimetallic Complexes of Novel N-Donor Ligands“.
 - (4) 11. Koordinationschemie-Tagung, Paderborn **2015**.
„Linking Phosphines to Terpyridine-type Scaffolds“
- Poster**
- (1) Internat. Workshop des Sonderforschungsbereiches SFB/TRR88, Kaiserslautern **2012**.
„Phosphane Functionalized (Bis-)Pyrimidinylpyridines“
 - (2) 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2013**.
„Novel Ligands for Heteronuclear Bimetallic Catalysis“
 - (3) 2nd Internat. Conference on Bimetallic Complexes, Karlsruhe **2013**.
„Synthesis and Complexes of Novel Terpyridine-type Ligands“
 - (4) 12th Ferrocene Colloquium, Innsbruck **2014**.
„Linking Phosphines to Terpyridine-type Scaffolds“
 - (5) Workshop des Sonderforschungsbereiches SFB/TRR88, Bad Bergzabern **2015**.
„Phosphines and Their Linkage to N-heterocyclic Aromatics“

