

**Untersuchung des Einflusses der elektronischen und sterischen
Beschaffenheit verschiedener bipyridinähnlicher Liganden auf
die roll-over Cyclometallierung**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

DE - 386

Technische Universität Kaiserslautern

Arbeitskreis Prof. Dr. W. Thiel

vorgelegt von

Yanik Becker, M. Sc.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Oktober 2021

Datum der Eröffnung des Promotionsverfahrens: 21.04.2021

Erstgutachter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Zweitgutachter: apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Yanik Becker, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsprüfungsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig angefertigt wurde. Ich habe dazu keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und die anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet. Diese Dissertation wurde bei keiner weiteren Hochschule als der Technischen Universität Kaiserslautern vorgelegt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und sind entsprechend gekennzeichnet.

Kaiserslautern, den _____

Yanik Becker

Vorwort

Die hier vorliegende Arbeit wurde von September 2018 bis September 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. habil. Thiel im Fachbereich Chemie, Fachrichtung Anorganische Chemie, der Technischen Universität Kaiserslautern nach der Promotionsordnung vom 19.10.2010 (zuletzt geändert am 18.06.2019) angefertigt.

Promotionskommission

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

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner Thiel

2. Berichterstatter: apl.-Prof Dr. Helmut Sitzmann

Dekanin: Prof. Dr. Elke Richling

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.10.2021

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner Thiel sowohl für die Bereitstellung des Themas und der nötigen Ressourcen zur Bearbeitung meiner Dissertation, sowie für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die Erstkorrektur dieser Arbeit. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Helmut Sitzmann für seine Tätigkeit als Zweitgutachter und Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Promotionsvorsitzes.

Weiterer Dank gilt Herrn Dr. Yu Sun, Frau Jun.-Prof. Sabine Becker und Herrn Dr. Jonathan Becker für das Messen, Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen. Der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau Christiane Müller für die Aufnahme der NMR-Spektren. Maximilian Huber gilt besonderer Dank für die Aufnahme der vielen (CID)-ESI-Massenspektren und die gute Zusammenarbeit an unserer Veröffentlichung.

Patrick Di Martino-Fumo, Dominik Gond, Daniel Marhöfer, Sophie Steiger und Pit Boden danke ich für die Aufnahme der (N)IR-Spektren. Christian Malchau und Raphael Petrikat danke ich besonders für das geduldige Lesen und Korrigieren meiner Arbeit vor der Abgabe.

Weiterhin gilt mein Dank all meinen Wegbegleitern während des Studiums, von denen insbesondere Daniel, Max, Patrick, Emiel, Alex, Raphael, Christian, Philipp, Joscha und Heinrich zu nennen sind. Allein wäre das Studium für mich keine solch prägende Zeit gewesen und vermutlich auch keine erfolgreiche. Danke auch an Ranja und Patrick und Pascal für die vielen Ratschläge, und den angenehmen Laboralltag während meiner Masterarbeit und der Promotion.

Für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten im Labor danke ich meinen Praktikanten und Bacheloranten Ben Teichmann, Benjamin Simon, Xinqin Yang und Shihao Wang.

Weiterhin möchte ich dem gesamten Arbeitskreis für die Arbeitsatmosphäre und immer freundliche Unterstützung während der Laborarbeiten danken.

Abschließend gilt besonderer Dank meinen Eltern, welche mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben, meiner Verlobten Julia, welche mich immer unterstützt hat, meinen Großeltern und Freunden. Allen danke ich für ihren Rückhalt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht, wie nachfolgend zu entnehmen:

Poster

- [1] 16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg, 01. – 03. März **2020**.

Publikationen

- [1] Y. Becker, F. Schön, S. Becker, Y. Sun, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 940, 121780.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121780
- [2] Y. Becker, M. Huber, S. Becker, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, 954-955, 122063.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122063

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Liganden des Typs 2-(2'-Pyridinyl)pyrimidin untersucht, funktionalisiert und in Folgereaktionen eingesetzt. Dabei wurden verschiedene Substituenten in 4- und 6-Position der Pyridineinheit eingeführt, sowie die daraus resultierenden Liganden mit verschiedenen Metallen insbesondere Iridium und Palladium umgesetzt. Erhaltene *N,N*-koordinierte Komplexe konnten in der Gasphase hinsichtlich ihrer Aktivierungsbarriere für eine sogenannte roll-over Cyclometallierung untersucht werden. Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Untersuchungen konnte identifiziert werden konnte, dass stark elektronenschiebende Substituenten den roll-over Prozess erleichtern. Die Schlussfolgerungen der Voruntersuchungen konnten anschließend in die Praxis umgesetzt werden und in der Folge stabile roll-over cyclometallierte Iridium(III)komplexe in Lösung erhalten werden. Diese *C,N*-koordinierten Komplexe wurden in Folgereaktionen intensiv weitererforscht. Beispielsweise wurden mehrere bimetallische Komplexe synthetisiert, charakterisiert und für den Einsatz in Katalyse und Photochemie untersucht. Neben den Umsetzungen der Liganden mit Iridium(III), zeigte ein Palladium(II)komplex äußerst interessante Eigenschaften. Beim Vergleich mit ähnlichen Liganden, die unter den gleichen Bedingungen umgesetzt wurden, konnte beim erwähnten Komplex ein deutlicher Unterschied der Bindung zwischen Palladium(II)zentrum und Ligand festgestellt werden. Während andere Komplexe ebenfalls eine roll-over Cyclometallierung durchlaufen, wird beim genannten Komplex ein sp^3 -hybridisiertes Wasserstoffatom substituiert und eine *C,N,N*-Koordination erhalten. Die Schlussfolgerungen aus beiden Bereichen brachten die interessante Erkenntnis, dass für den untersuchten Typ Ligand die benötigte Elektronendichte innerhalb eines engen Fensters liegen muss, was die Entwicklung eines Pyrimidinylpyrimidinliganden zur Folge hatte.

In einem gesonderten Teilbereich wurden außerdem Platin(II)komplexe für die Etablierung einer stopped-flow Messzelle an der Technischen Universität Kaiserslautern entwickelt. Dazu wurde die sehr elektronenreiche Vorstufe Bis(dimethylsulfoxid)dimethylplatin(II) mit einer Reihe verschieden konfigurierter Bipyridine umgesetzt. Die erhaltenen Komplexe wurden durch den Arbeitskreis *Gerhards* der physikalischen Chemie mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht und die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten IR-spektroskopisch untersucht.

Abstract

This work is focused on the investigation of pyridylpyrimidines as ligands for roll-over cyclometallation. To enlighten this area, different substituents were attached to the pyridine entity to yield a row of derivatives with different electron densities and steric hindrances. The resulting ligands were reacted with different metals, mainly iridium(III) and palladium(II) to result in *C,N*-coordinated complexes after a successful roll-over cyclometallation. In the first part of this thesis a plethora of *N,N*-coordinated complexes were achieved, the precursors for the originally aimed complexes. However, these complexes were investigated by CID-ESI-MS experiments in gas phase to obtain more detailed information about the activation barrier for the roll-over process. The results showed impressively the relevance of the steric hinderance on the *N,N*- and *C,N*-coordination site and beside revealed the most appropriate ligand. Using that information, it was possible to successfully obtain roll-over cyclometallated complexes with iridium(III). This key compound was investigated in detail for the generation of bimetallic complexes, in catalysis and in photochemistry. Bimetallic complexes were for example obtained with palladium(II) and iridium(III).

Further research on the palladium(II) chemistry of this ligand type led to another interesting study. Three different ligand systems containing different heterocycles bearing various amounts of nitrogen (pyridine and pyrimidine entities) were exposed to the exact same reaction conditions but yielded different complexes regarding the binding motif of the metal center. Whilst two of the ligands yielded the expected *C,N*-coordinated complexes after roll-over cyclometallation, the novel ligand of this work gave a *C,N,N*-coordinated complex after substitution of an sp^3 -Hydrogen. The conclusion of these two different investigations was that the electron density of the ligand used for roll-over cyclometallation must be within narrow limits.

The last part of this thesis is devoted to the synthesis and characterization of different platinum(II) complexes to set up a new stopped-flow IR cell at the University of Kaiserslautern. Therefore, an appropriate platinum(II) precursor was treated with different substituted bipyridines to result in a row of related complexes. These were allowed to react with acetyl chloride and the reaction was monitored in the stopped-flow cell.

Abkürzungsverzeichnis

Aq.	Lat. Aqua – Wasser, steht im Index für gelöst in Wasser
ATR	attenuated total reflexion
Bpy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Bzl	Benzyl
CID	collision induced dissociation
² Cp	1,3-Diisopropylcyclopentadien(yl)
³ Cp	1,2,4-Triisopropylcyclopentadien(yl)
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien(yl)
Cp	Cyclopentadien(yl)
Cp*	Pentamethylcyclopentadien(yl)
Cp ^{2t}	1,3-Di- <i>tert</i> -butylcyclopentadien(yl)
Cp ^{3t}	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadien(yl)
Cym	<i>p</i> -Cymol
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCB	1,2-Dichlorbenzol
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N</i> -Dimethylformamid
DEF	<i>N</i> -Diethylformamid
D ⁱ PrF	<i>N</i> -Diisopropylformamid
δ	Chemische Verschiebung
ESI	Elektrospray Ionisation
Et	Ethyl

Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
expt	experimentell
FAB	fast atom bombardment
FD	Field Desorption
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HNMe ₂	Dimethylamin
HNEt ₂	Diethylamin
I-Effekt	Induktiver Effekt, kann positiv oder negativ sein
IR	Infrarot
(IrCp*Cl ₂) ₂	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyliridium(III)chlorid Dimer
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
M-Effekt	Mesomerer Effekt, kann positiv oder negativ sein
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MPLC	medium pressure liquid chromatography
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	nuclear magnetic resonance
OAc	Acetat

OTf	Triflat – Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Rt	Raumtemperatur; im Bereich von 20 – 25 °C
S _e Ar	Elektrophile aromatische Substitution
SFB	Sonderforschungsbereich
TCSPC	Time-correlated single photon counting
theo	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TRR 88	Transregio Research auch: „3MET“
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
VE	Valenzelektronen

Inhalt

Vorwort.....	I
Danksagung	II
Zusammenfassung.....	IV
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	XII
Verzeichnis der Schemata	XVI
Substanzverzeichnis.....	XVIII
Tabellenverzeichnis	XXI
1. Einleitung.....	1
1.1 Prototyp eines Chelatliganden – das Bipyridin	1
1.1.1 Reaktionsverhalten.....	3
1.1.2 Aufweitung des Bipyridingerüsts zum Pyridinylpyrimidin als Ligand.....	6
1.2 Kooperative Effekte in mehrkernigen Komplexen	7
1.3 Cyclometallierung.....	9
1.3.1 Roll-over Cyclometallierung ^[53,54]	12
1.3.2 Iridium als Zentralatom in cyclometallierten Verbindungen.....	14
1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel.....	15
2. Aufgabenstellung.....	21
3. Ergebnisse und Diskussion	24
3.1 Entwicklung eines Ligandsystems zur roll-over Cyclometallierung.....	24
3.1.1 Zusammenfassung der Publikation	37
3.1.2 Synthese und Untersuchung der Liganden mit 4-Substitution	38
3.1.3 Weitere Ergebnisse mit Substituenten in 6'-Position.....	53
3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von	

<i>N</i> -Heteroaromaten	88
3.2.1 Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse	96
3.2.2 Weiterentwicklungen aufgrund dieser Ergebnisse	97
3.2.3 Komplexsynthesen	102
3.3 Synthese von Modellkomplexen zur Entwicklung einer neuartigen stopped-flow IR Methode.....	105
4. Zusammenfassung und Ausblick	112
5. Experimenteller Teil.....	117
5.1 Allgemeines	117
5.2 Analytische Methoden	117
5.3 Organische Vorläufermoleküle.....	119
5.3.2 Ligandsynthesen	142
5.4 Komplexsynthesen.....	155
Komplexvorstufen.....	155
Zielverbindungen.....	163
6. Literatur	190
7. Anhang.....	199
7.1 Kristallstrukturdaten.....	199
7.1.1 Kristallstrukturdaten von Ir2	200
7.1.2 Kristallstrukturdaten von Ir3	201
7.1.3 Kristallstrukturdaten von Ir5	202
7.1.4 Kristallstrukturdaten von Ir6	203
7.1.5 Kristallstrukturdaten von IrV3	204
7.1.6 Kristallstrukturdaten von M₂1	205
7.1.7 Kristallstruktur von M₂2	206
7.1.8 Kristallstrukturdaten von Pd2	207

7.1.9 Kristallstrukturdaten von Pd3	208
7.1.10 Kristallstrukturdaten von Cp²⁺₂Ir	209
7.2 Erlaubnis der Wiederverwendung von bereits veröffentlichtem Material	210
8. Lebenslauf	211

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Industrielle Anwendungsbeispiele für Bipyridine: Paraquat und Diquat.	2
Abbildung 2: Verschiedene mögliche Bindungsmodi von bpy als Ligand; a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[5] , b) 2,2'-bipyridin-3-ylIr(bpy) ₂ ³⁺ ^[19,20] , c) $[\text{N-MebpyCu}_2\text{I}_3]_2$ ^[21] , d) (3,3'-DiMebpy)MeHg ^[22]	4
Abbildung 3: Grundgerüst des in dieser Arbeit untersuchten Bipyridinderivates und Darstellung der jeweiligen Bindungsmodi.	6
Abbildung 4: Beispiel einer positiven Kooperativität anhand der Sauerstoffbindung in Hämoglobin; a) Schrittweise Bindung von Sauerstoff in Hämoglobin, b) Faltung des Proteins, c) Molekulare Selbstorganisation des Proteins. (Bilddatei übernommen von ^[31]).....	7
Abbildung 5: Cyclometallierte Verbindung von <i>Trofimenko</i> aus dem Jahr 1973 ^[44]	9
Abbildung 6: Von <i>Farsadpour</i> und <i>Taghizadeh</i> 2011 untersuchte Komplexe ^[72]	15
Abbildung 7: Roll-over cyclometallierter Iridium(III)komplex von <i>Kerner</i> ^[52]	16
Abbildung 8: Ergebnisse der Diplomarbeit von <i>Schön</i> ; a) untersuchtes Ligandsystem, b) roll-over cyclometallierter Komplex, c) weiterentwickelter bimetallischer Komplex ^[71]	16
Abbildung 9: a) Kristallstruktur eines erhaltenen <i>N,N</i> -koordinierten Iridium(III)komplexes, b) <i>N,N</i> -koordinierter Palladium(II)komplex ^[24]	18
Abbildung 10: a) Ergebnisse der Untersuchung des Iridium(III)komplexes, b) Vergleich mit den Ergebnissen von <i>Kerner/Niedner-Schatteburg</i> ^[24,52,63]	19
Abbildung 11: Von <i>Leist</i> untersuchte Ligandsysteme ^[33]	20
Abbildung 12: a) Darstellung der Quantifizierung durch <i>Dietrich</i> (Arbeitskreis <i>Gerhards</i>), b) Beispiel für Komplexe, die auf kooperative Effekte untersucht wurden ^[33]	20
Abbildung 13: Visualisierung der Aufgabenstellung mit dem 5-Butyl-2-(2'-pyridinyl)pyrimidin Liganden.	21
Abbildung 14: Allgemeiner Platin(II) Zielkomplex.	23
Abbildung 15: Aufsteigende Reihung der Aktivierungsbarrieren der Komplexe der Veröffentlichung.....	37
Abbildung 16: ¹ H-NMR-Spektrum von L2 ; Struktur von L1 als Vergleich.....	40
Abbildung 17: Reaktionsbedingungen des Deuterierungsexperimentes.....	42

Abbildung 18: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des eingesetzten Eduktes Ir2 (rot) und des entsprechenden Spektrums des Deuterierungsexperiments nach 7 d bei 100 °C (blau).	42
Abbildung 19: Gemessenes ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung zur Deuterierung und in Farbe Simulationen der Signale.....	43
Abbildung 20: Ausbeute gegen Zeit aufgetragen aus der Transferhydrierung mit KOH und Ir2	44
Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von L2 mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$	46
Abbildung 22: Kristallstruktur von Ir3	48
Abbildung 23: Untersuchte Cp Liganden: A Monomeres Cp, B ^2Cp , C ^3Cp , D ^4Cp , E Cp^{2+}	49
Abbildung 24: Erhaltenes ^1H -NMR-Spektrum nach Aufarbeitung der Reaktion; rot - Reaktion mit Cp^{2+} , blau – Vergleichsspektrum des literaturbekannten Komplexes V1	50
Abbildung 25: Erhaltene Kristallstruktur des vermessenen Einkristalls.....	51
Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von ^4Cp mit Iridium(III)chlorid Hydrat.....	52
Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum von L4 mit Zuordnung der gefundenen Signale.	54
Abbildung 28: Im Text diskutierte Strukturen zur Übersicht.....	56
Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum des Versuches zur roll-over Cyclometallierung von L4 nach Eintrag 2; die Signale bei 7.44 ppm und 7.20 ppm gehören zu DCB.....	58
Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von Ir6 mit Zuordnung der Signale.	59
Abbildung 31: Kristallstruktur von Ir6	61
Abbildung 32: Strukturformeln von M21 (links) und M22 (rechts).....	63
Abbildung 33: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von M21 (rot) und M22 (blau).	64
Abbildung 34: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von M21 im Bereich von 223 – 323 K.	65
Abbildung 35: ESI-Massenpeak von M21 (schwarz) und Simulation des gefundenen Signale (rot).....	66
Abbildung 36: Gemessene Kristallstrukturen von M21 (links) und M22 (rechts).	66
Abbildung 37: ^1H -NMR-Spektren von Eintrag 4 (rot) und Eintrag 5 (blau).	68
Abbildung 38: Erhaltenes ESI-Massenspektrum bei der Reaktionsführung nach Eintrag 4 der	

Tabelle 9.....	69
Abbildung 39: UV/Vis Spektren von Ir5 , Ir6 und M21	70
Abbildung 40: Durch <i>Proscnc</i> berechnete UV/Vis Spektren.	71
Abbildung 41: Emissionsspektrum von M21 im UV/Vis Bereich. Die Streuchlichtbanden des Anregungslichtes wurden zur besseren Übersicht herausgeschnitten.	72
Abbildung 42: Emissionsspektrum von M21 im NIR Bereich.....	72
Abbildung 43: Emissionsspektrum von Ir6 im UV/Vis Bereich. Die Streuchlichtbanden des Anregungslichtes wurden zur besseren Übersicht herausgeschnitten.	73
Abbildung 44: Von <i>Ringenberg</i> gemessene Cyclovoltammogramme der Komplexe Ir5 , Ir6 und M22	74
Abbildung 45: Erhaltenes ¹ H-NMR-Spektrum unter Verwendung der Reaktionsbedingungen in Eintrag 8 aus Tabelle 12.....	77
Abbildung 46: Kristallstruktur der Umsetzung von L4 mit V3 bei 150 °C (IrV3).	79
Abbildung 47: ¹ H-NMR-Spektrum von Eintrag 1 der Tabelle 14.	82
Abbildung 48: ESI-Massenspektrum zu Eintrag 1 aus Tabelle 14.....	83
Abbildung 49: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von Eintrag 6 aus Tabelle 14 (rot) und L4 (blau), sowie Struktur des erhaltenen Komplexes. Zur besseren Darstellung sind die Integrale über den jeweiligen Signale in grün dargestellt.....	84
Abbildung 50: Struktur und ¹ H-NMR-Spektrum von Pd1	85
Abbildung 51: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum des Versuchs zu Eintrag 10 aus Tabelle 14.....	86
Abbildung 52: Strukturvorschlag für eines der erhaltenen Produkte nach den Bedingungen von Eintrag 10 aus Tabelle 14.....	87
Abbildung 53: Strukturen der drei untersuchten Ligandsysteme.	96
Abbildung 54: Ausschnitte aus den erhaltenen ¹ H-NMR-Spektren der Umsetzungen von L9 mit (IrCp*Cl ₂) ₂ (rot) und Pd(OAc) ₂ (blau); grün – Integration des darunter liegenden Spektrums.	103
Abbildung 55: ¹ H-NMR-Spektrum von V7	107
Abbildung 56: ¹ H-NMR-Spektren von Pt1 (rot) und Pt2 (blau) im Vergleich; grün – Integration	

des darunterliegenden Spektrums.....	109
Abbildung 57: NMR Spektren von Pt3 ; rot – ^1H -NMR, blau – ^{13}C -NMR, grün – Integration des darunterliegenden Spektrums.	110
Abbildung 58: Allgemeine Struktur der untersuchten <i>N,N</i> -koordinierten Komplexe; beim jeweils anderen organischen Rest bei Substitution handelt es sich um ein Wasserstoff.....	112
Abbildung 59: Struktur der zentralen Verbindung Ir6	113
Abbildung 60: Struktur von M₂1	113
Abbildung 61: Struktur von Pd2	114
Abbildung 62: Strukturen der Ligandreihe ^[52,71]	114
Abbildung 63: Strukturen der Platin(II)komplexe Pt1 - Pt4	116
Abbildung 64: Autorenrechte beim Verlag <i>Elsevier</i> ^[77]	210

Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Entdeckung des Bipyridins durch <i>Blau</i> 1888 bei trockener Destillation von Kupfer(II)picolinat ^[1]	1
Schema 2: Ullmann-Kupplung von 2-Brompyridin nach <i>Wibaut</i> 1928 ^[2]	1
Schema 3: Templatsynthese von 2,2'-Bipyridin nach <i>Hein</i> 1928 ^[3]	1
Schema 4: 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Sasse</i> 1966 ^[7]	2
Schema 5: Mesomere Grenzstrukturen von Pyridin- <i>N</i> -oxid ^[26,30]	5
Schema 6: a) Allgemeine Bildung einer cyclometallierten Verbindung ausgehend von einer C-H-Bindung ^[47] b) Beispiel einer ortho-Metallierung ^[45,46]	9
Schema 7: Bildung einer cyclometallierten Verbindung durch oxidative Addition ^[47]	10
Schema 8: Katalysezyklus der basenfreien Transferhydrierung von <i>Kerner</i> ^[52]	11
Schema 9: Roll-over Cyclometallierungen zur Synthese des Pt Polymers von <i>Young et al.</i> ^[55]	12
Schema 10: Allgemeine Veranschaulichung einer roll-over Cyclometallierung ^[56-58]	12
Schema 11: Beispiel einer pseudo roll-over Cyclometallierung von <i>Wimmer et al.</i> ^[60]	13
Schema 12: Beispiel der Herstellung eines Palladium(II)komplexes von <i>Schön</i> ^[71]	17
Schema 13: Entwickelte Ligandsynthese zum Erhalt des 5-Butyl-2-(2'-pyridinyl)pyrimidins ^[24]	17
Schema 14: Bereits geplante Syntheserouten zur Substitution der Pyridineinheit in 4-Position ^[24,74,75]	22
Schema 15: Ergebnis der Entwicklung der Syntheseroute zu 7	38
Schema 16: Synthese von L2	39
Schema 17: Reaktionsübersicht zur Synthese C, <i>N</i> -koordinierte Komplexe mit L2	40
Schema 18: Mit Ir2 untersuchte Transferhydrierung.....	44
Schema 19: Synthese eines <i>N,N</i> -koordinierten Palladiumkomplexes mit L2	45
Schema 20: Synthese von V1 nach der Vorschrift von <i>Suzuki et al.</i> 2017 ^[85]	47
Schema 21: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Ir3	48
Schema 22: Retrosynthese von L4 ^[87]	53
Schema 23: Reaktionsbedingungen zur Synthese von 8	53

Schema 24: Vergleich der Ausbeuten der beiden untersuchten Herangehensweisen zur Synthese von L4	54
Schema 25: Allgemeine Reaktion zur Synthese von 10	55
Schema 26: Syntheseriehe zum Erhalt eines <i>tert</i> -Butylsubstituenten in 6-Position ^[91]	57
Schema 27: Übersicht der Experimente zur Synthese von roll-over cyclometallierten Komplexen.....	57
Schema 28: Umsetzungsversuche von Ir6 zu bimetallicen Komplexen.....	63
Schema 29: Ansatz zur Synthese von Iridium(III)hydriden.....	75
Schema 30: Literaturbekannte Synthesen von V2 und V3 ^[98-100]	78
Schema 31: Umsetzung von V3 mit L4	78
Schema 32: Versuchsbedingungen zur Synthese weiterer Übergangsmetallhaltiger, C,N-koordinierter Komplexe.....	81
Schema 33: Produkte unterschiedlicher Koordinationsumgebung bei Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen ^[71,105]	96
Schema 34: Synthesekaskade zur Herstellung von L9 ^[106-109]	98
Schema 35: ¹ H-NMR-Spektrum mit Zuordnung der Synthese von L9	100
Schema 36: Synthese des zweiten Pyrimidinbausteins nach Vorschriften von <i>Fizia</i> ^[110]	101
Schema 37: Umsetzung von 18 nach Vorschrift von <i>Lam</i> ^[111]	101
Schema 38: Substitutionsversuche an 25	102
Schema 39: Umsetzungen von L9	103
Schema 40: Mit der stopped-flow Technik untersuchte Reaktion.....	105
Schema 41: Schematischer Aufbau der Messzelle ^[17]	105
Schema 42: Synthesen von V6 und V7 ^[112,113]	106
Schema 43: Synthese der Bipyridinplatin(II) Verbindungen.....	108

Substanzverzeichnis

Organik

- 1 1,1-Diethoxyhexan
- 2 2-Butyl-1-ethoxyprop-1-enal
- 3 2-Butyl-1-dimethylaminoprop-1-enal
- 4 2-*tert*-Butyl-6-hydroxy-2,5-dihydropyridin
- 5 2-*tert*-Butyl-6-hydroxypyridin
- 6 4-Nitropyridin-2-carbonitril
- 7 4-Dimethylaminopyridin-2-carbonitril
- 8 6-Chlorpyridin-2-carbonitril
- 9 6-(Pyrrolidin-1'-yl)pyridin-2-carbonitril
- 10 6-(Dimethylamino)pyridin-2-carbonitril
- 11 6-(Diethylamino)pyridin-2-carbonitril
- 12 6-(*tert*-Butoxy)pyridin-2-carbonitril
- 13 Picolinimidamidhydrochlorid
- 14 6-ChlorPicolinimidamidhydrochlorid
- 15 6-(Dimethylamino)Picolinimidamidhydrochlorid
- 16 6-*tert*-Butoxypicolinimidamidhydrochlorid
- 17 5-Butyl-2-oxo-1,2-dihydropyrimidinhydrochlorid
- 18 5-Butyl-2-chloropyrimidin
- 19 5-Butylpyrimidin-2-carbonitril
- 20 1-(5-Butylpyrimidin-2-yl)ethanon
- 21 (*E*)-1-(5-butylpyrimidin-2-yl)-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on
- 22 4-Benzyloxy-2-chloropyrimidin

-
- 23** 4-Benzyloxy-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin
- 24** 4-Hydroxy-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin
- 25** 4-Chlor-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin
-
- L1** 5-Butyl-2-(pyridin-2'-yl)pyrimidin
- L2** 5-Butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2-yl)pyrimidin
- L3** 5-Butyl-2-(6'-chloropyridin-2'-yl)pyrimidin
- L4** 5-Butyl-2-(6'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2'-yl)pyrimidin
- L5** 5-Butyl-2-(6'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidin
- L6** 5-Butyl-2-(6'-*tert*-butoxy)pyridin-2'-ylpyrimidin
- L7** 5-Butyl-2-(6'-methoxypyridin-2'-yl)pyrimidin
- L8** 5-Butyl-2-(6'-diethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidin
- L9** 5-Butyl-2-(2'-dimethylaminopyrimidin-4'-yl)pyrimidin
-

Komplexverbindungen

-
- V1** η^5 -1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyldichloridiridium(III)
- V2** Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium(I)
- V3** *cis*-Dihydridocarbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium(III)
- V4** Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)
- V5** Carbonylbishydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)
- V6** *cis*-Dichlorbis(dimethylsulfoxid)platin(II)
- V7** *cis*-Dimethylbis(dimethylsulfoxid)platin(II)
-
- Cp²₂Ir** Bis(1,2,4-Di-*tert*-butylcyclopentadienyl)iridium(III)hexachloroiridat(III)
-
- Ir1** Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-*N,N'*-5-butyl-2-pyridin-2'-ylpyrimidiniridium(III)tetrafluoroborat
- Ir2** Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-*N,N'*-5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat
-

Ir3	Chlorido- η^5 -1,2,4-tri- <i>tert</i> -butylcyclopentadienyl- <i>N,N'</i> -5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat
Ir4	Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- <i>N,N'</i> -5-butyl-2-(6'-chlorpyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat
Ir5	Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- <i>N,N'</i> -5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)tetrafluoroborat
Ir6	Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)- <i>C,N</i> -5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2',6'-diyl)pyrimidiniridium(III)
Ir7	Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)- <i>C,N</i> -5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2',6'-diyl)pyrimidiniridium(III)
Ir8	Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)- <i>N',N''</i> -5-butyl-2-(6'- <i>tert</i> -butoxypyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)tetrafluoroborat
Ir9	Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)- <i>N',N''</i> -5-butyl-2-(6'-hydroxypyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)chlorid
IrV3	Chloridohydridobis(triphenylphosphan)- <i>C,N</i> -5-butyl-2-(6'-chlorpyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)chlorid

M₂1	Bis(chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyliridium(III))-1 <i>K-N',N''</i> -2 <i>K-C,N</i> -5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2',3'-diyl)pyrimidinhexafluorophosphat
M₂2	1 <i>K-C,N</i> -Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyliridium(III)-2 <i>K-N',N''</i> -dichloridopalladium(II)-5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2',3'-diyl)pyrimidin

Pd1	Bis(chlorido)- <i>N,N'</i> -5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2',6'-diyl)pyrimidinpalladium (II)
Pd2	Chlorido(<i>N</i> -(2-(5'-butylpyrimidin-2'-yl)pyridin-6-yl))(<i>N</i> -methylamino)methylpalladium(II)
Pd3	Bis[μ^2 -acetato(2-(2'-dimethylaminopyrimidin-4'-yl)pyridin)palladium(II)]

Pt1	(2,2'-Bipyridin)dimethylplatin(II)
------------	------------------------------------

Pt2	(4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II)
Pt3	(4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II)
Pt4	(4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II)

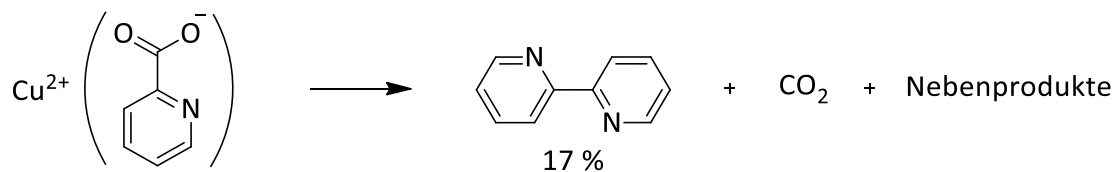
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Nummerierung der Substanzen dieses Kapitels.	36
Tabelle 2: Synthesebedingungen zu Schema 17.	41
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsparameter der Komplexe Ir1 - Ir3	49
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsparameter des erhaltenen Cp²Ir Derivates.	51
Tabelle 5: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Synthese von 10	55
Tabelle 6: Experimentelle Bedingungen zur Synthese roll-over cyclometallierter Verbindungen mit L4	58
Tabelle 7: Ergebnisse der ¹⁵ N-HMBC Experimente.....	60
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsparameter von Ir5 und Ir6 im Vergleich.	61
Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der verschiedenen Versuche aus Schema 28.....	63
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsparameter von M21 und M22 im Vergleich mit Ir5 und Ir6	67
Tabelle 11: Mit der TCSPC Methode bestimmte Lebensdauern von M21 und Ir6 im UV/Vis Bereich.....	73
Tabelle 12: Reaktionsbedingungen zur Generierung aktiver Katalysatorspezies.....	76
Tabelle 13: Bindungsparameter von IrV3 im Vergleich mit Ir6	80
Tabelle 14: Reaktionsbedingungen zu Schema 32.	81
Tabelle 15: Versuchsbedingungen zur weiteren Umsetzung des hypodentaten Rohproduktes.	85
Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zu Schema 38.	102
Tabelle 17: Reaktionsbedingungen für Schema 43.	108

1. Einleitung

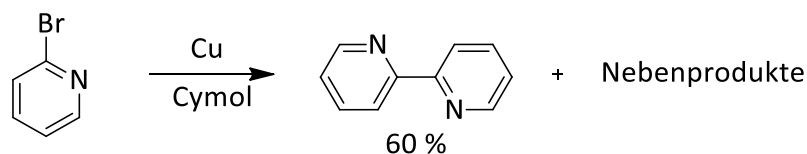
1.1 Prototyp eines Chelatliganden – das Bipyridin

Bereits 1888 wurde Bipyridin erstmals in der Literatur durch *Blau* erwähnt und als Ligand, welcher „eine intensiv rothe Färbung mit Eisenvitriol“^[1] bildet, beschrieben. Er führte eine trockene Destillation von Kupfer(II)picolinat unter Entweichen von Gasen und dem Auftreten von Blausäure als Nebenprodukt durch. Dabei entstand eine Fraktion mit einem Schmelzpunkt von 70 °C, welche Bipyridin enthielt (Schema 1).



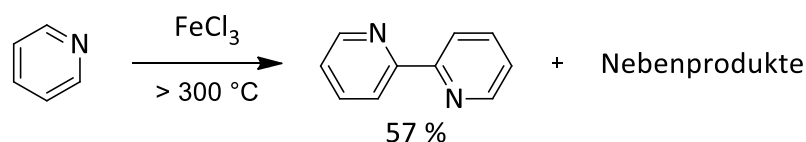
Schema 1: Entdeckung des Bipyridins durch *Blau* 1888 bei trockener Destillation von Kupfer(II)picolinat^[1].

Etwa 40 Jahre war dies der einzige Zugang zu dieser, aus heutiger Sicht, interessanten Ligandverbindung. Diese war daher zu Beginn wenig erforscht. Erst 1928 publizierte *Wibaut* eine Ullmann-Kupplung von 2-Brompyridin als Zugang zu 2,2'-Bipyridin (nachfolgend bpy genannt) in besseren Ausbeuten als *Blau* (Schema 2)^[2].



Schema 2: Ullmann-Kupplung von 2-Brompyridin nach *Wibaut* 1928^[2].

Im gleichen Jahr veröffentlichte auch *Hein* eine verbesserte Synthese, welche aus heutiger Sicht als Templatsynthese bezeichnet werden kann. Er versetzte Pyridin mit Eisen(III)chlorid und erhitzte die Mischung auf knapp über 300 °C, was zur Dimerisierung des Pyridins in 2-Position führte (Schema 3)^[3].

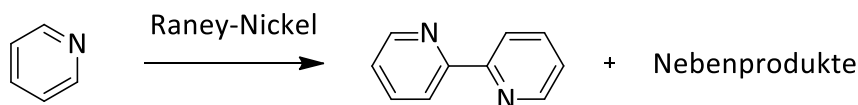


Schema 3: Templatsynthese von 2,2'-Bipyridin nach *Hein* 1928^[3].

Sowohl die Synthese nach *Hein* als auch die von *Wibaut*, erforderten aufwendige Aufarbeitungen. Die entstandenen Produktmischungen, beziehungsweise Verunreinigungen

durch Nebenprodukte mussten aufwendig getrennt werden. Ein großer Vorteil der Templatsynthese ist die Verwendung von Pyridin anstelle von 2-Brompyridin, welches zu Beginn des 20. Jahrhunderts ebenfalls noch aufwendig synthetisiert werden musste^[4] und nicht kommerziell erhältlich war.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass zwischen 1888 und 1928 nur wenige Untersuchungen zu den Komplexeigenschaften von bpy durchgeführt wurden. Soweit bekannt, wurden lediglich die Untersuchungen von *Werner* im Jahr 1912 zu $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Komplexen^[5] und 1926 Adsorptionstudien der gleichen Verbindungen auf verschiedenen natürlichen Materialien wie Blutkohle und Wolle durch *Freudlich* und *Bierstein*^[6] veröffentlicht. Einen noch einfacheren Zugang gewährte die von *Sasse* 1966 publizierte Syntheseroute mit Raney-Nickel als Katalysator bei Raumtemperatur (Schema 4)^[7], welche auch heute noch verwendet wird.



Schema 4: 2,2'-Bipyridinsynthese nach *Sasse* 1966^[7].

Diese erleichterte Syntheseroute zu Bipyridinen ermöglichte erste industrielle Anwendungen in der Mitte des 20. Jahrhunderts, wie beispielsweise die als Unkrautvernichter im Agrarsektor eingesetzten Verbindungen Paraquat und Diquat (Abbildung 1)^[8].

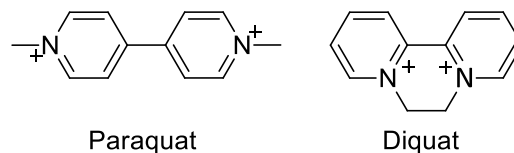


Abbildung 1: Industrielle Anwendungsbeispiele für Bipyridine: Paraquat und Diquat.

Aufgrund der hohen Toxizität für Menschen und Tiere, insbesondere auch Insekten, wird dem Pflanzenschutzmittel eine Rolle in ökologisch relevanten Themen wie dem sogenannten Bienensterben zugesprochen. Aus diesen Gründen sind sowohl Para- als auch Diquat in Deutschland mittlerweile verboten^[9], werden aber in anderen Staaten teilweise noch verwendet.

133 Jahre nach seiner Entdeckung ist 2,2'-Bipyridin eine der wichtigsten Ligandstrukturen der anorganischen Chemie^[10]. Es wurde in der Literatur vielfach erwähnt und eingesetzt, wie beispielsweise zur Untersuchung der Bindung von Metallionen, der zugrunde liegenden Thermodynamik und Kinetik dieser Bindungsknüpfungen^[11], der Photochemie und -physik^[12], der Elektrochemie in Komplexen^[13] und zur Katalyse^[14], um hier nur einige zu nennen.

Ein Beispiel für kinetische Untersuchungen an einem bpy ähnlichen System lieferte *Chmurzyński* im Jahr 2005^[15]. Seine Gruppe untersuchte das Bindungsverhalten von Kohlenmonoxid an einen Chrom(III)phenantrolin Komplex in einem stopped-flow Experiment. Dieses erlaubt das Messen eines Spektrums, wie UV/Vis oder IR, im Millisekundenbereich und bietet im Vergleich mit continuous-flow Methoden den Vorteil eines deutlich geringeren Substanzbedarfs^[16,17]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Substanzen zur Etablierung eines solchen stopped-flow Aufbaus in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Gerhards* der Technischen Universität Kaiserslautern synthetisiert und charakterisiert (siehe Kapitel „3.3 Synthese von Modellkomplexen zur Entwicklung einer neuartigen stopped-flow IR Methode“).

1.1.1 Reaktionsverhalten

Wie bereits erwähnt, besitzt 2,2'-Bipyridin verschiedenste Anwendungen im Bereich der Koordinationschemie. Das liegt nicht zuletzt an der Vielfältigkeit des Liganden selbst. Die offensichtlichste und am häufigsten vertretene Art der Metallbindung ist die *N,N'*-Koordination über die beiden Ringstickstoffatome. Dabei bildet der Ligand σ -Donorbindungen zum Metallzentrum aus. Aufgrund des diffusen Charakters der π -Elektronen kann 2,2'-Bipyridin nur schwache π -Donorwechselwirkungen ausbilden, zusätzlich bedingt durch den Elektronenunterschusscharakter des Heteroaromaten^[18]. Ein Beispiel für Komplexe des bpy wurde bereits durch *Blau*^[1] bei der Entdeckung erwähnt und von *Werner*^[5] 1926 genauer beschrieben. Es handelt sich um einen $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Komplex (Abbildung 2a). Seltener kommen aber auch andere Bindungsmodi vor, wie beispielsweise die *C,N*-Koordination (Abbildung 2b) oder Varianten, in denen bpy über lediglich ein Donoratom koordiniert (Abbildung 2c und d).

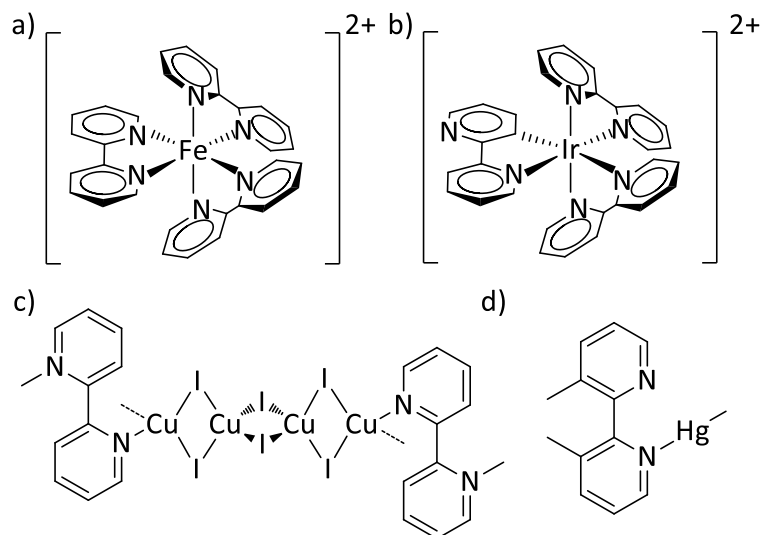


Abbildung 2: Verschiedene mögliche Bindungsmodi von bpy als Ligand; a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[5], b) $2,2'\text{-bipyridin-3-ylIr}(\text{bpy})_2$ ^[19,20], c) $[\text{N-MebpyCu}_2]_2$ ^[21], d) $(3,3'\text{-DiMebpy})\text{MeHg}$ ^[22].

Fallbeispiel b) spannt hierbei eine eigene Bindungsklasse auf, die sogenannten cyclometallierten Verbindungen. Da diese für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse sind, widmet sich Kapitel „1.3 Cyclometallierung“ im Detail diesem Verbindungstyp. In Fall D nutzt das bpy nur eine der beiden möglichen Donorstellen zur Bindung des Metalls, daher spricht man auch von hypodentater Koordination^[23]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ligandsysteme untersucht, die all diese Bindungstypen umfassen und teils auseinander hervorgehend aufbauen. Zu diesem Zweck wurde das klassische bpy Grundgerüst um ein Stickstoffatom erweitert, sodass ein Pyridinylpyrimidin entsteht. Dieses wird in Kapitel „1.1.2 Aufweitung des Bipyridingerüsts zum Pyridinylpyrimidin als Ligand“ näher vorgestellt, und basierend auf Ergebnissen voriger Untersuchungen evaluiert^[24].

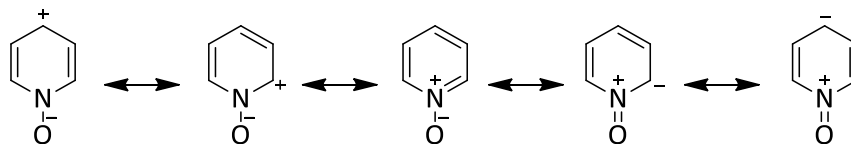
Neben der Variation des bpy Ringsystems ist eine Einflussnahme auf das Bindungsverhalten durch verschiedene Substitutionsmuster möglich. Einige Beispiele wurden bereits stillschweigend abgebildet, ohne näher darauf einzugehen. Dabei reicht die Bandbreite von „gewöhnlichen“ Substitutionen wie beispielsweise in Abbildung 2d) durch Substituenten an den Kohlenstoffatomen des Ringes bis hin zu außergewöhnlicheren Substitutionen wie am Beispiel der Abbildung 2c) am Stickstoffatom des Liganden. Beide Varianten wurden im Verlauf dieses Projektes^[24] an unterschiedlichsten Stellen verwendet und sollen hier ebenfalls kurz erläutert werden.

„Klassische“ Substitution am Kohlenstoffatom

Funktionalisierungen an den C-Atomen des bpy Ligandgerüsts haben sich als effektives Mittel zur Beeinflussung der Reaktivität des Liganden, aber auch der daraus folgenden Komplexe erwiesen^[25,26]. Neben sterischen Einflüssen (siehe Abbildung 2d)) auf das mögliche koordinative Verhalten des Liganden, spielt die Veränderung der Elektronendichte des π -Systems eine wichtige Rolle. Durch Substituenten mit +I- und vor allem +M-Effekt kann diese Dichte erhöht, durch die gegenteiligen Effekte entsprechend verringert werden^[27]. Bei 2,2'-Bipyridin handelt es sich um einen σ -Donor, dessen Bindungseigenschaften stark von der Elektronendichte im System abhängen. Die π -Donor Eigenschaften des bpy sind vernachlässigbar aufgrund des diffusen Charakters der π -Orbitale des Moleküls^[26,18]. Die letztliche Bedeutung einer Änderung der Elektronendichte für die Komplexbildung beziehungsweise die Reaktivität des resultierenden Komplexes ist abhängig vom untersuchten Metall und den anderen Liganden.

Substitutionen am Stickstoffatom

Neben aliphatischen Substitutionen, finden sich auch häufiger *N*-Oxide in der Literatur, entweder zur weiteren organischen Synthese an der jeweiligen heteroaromatischen Untereinheit^[26,28] oder als Ligand selbst^[29]. Die Anwendung innerhalb eines organischen Syntheseweges beruht dabei auf der Änderung der Reaktivität des Heterozyklus gegenüber elektrophilen Angriffen. Eine gewöhnliche Pyridineinheit ist aufgrund der geringeren Elektronendichte, im Vergleich mit Benzol, deaktiviert für elektrophile Substitutionen. Das Pyridin-*N*-oxid hingegen weist wieder eine höhere Reaktivität auf. Dies ist vor allem auf den +M-Effekt des hinzugekommenen Sauerstoffs zurückzuführen (Schema 5), welcher den negativen induktiven Effekt überwiegt.



Schema 5: Mesomere Grenzstrukturen von Pyridin-*N*-oxid^[26,30].

Aus den abgebildeten mesomeren Grenzstrukturen wird aber auch der ambivalente Charakter des Pyridin-*N*-oxids klar. Neben den Grenzstrukturen, welche eine Aktivierung gegenüber elektrophilen Substitutionen nahelegen, existieren auch Strukturen, die eine weitere

Reduktion der Elektronendichte an diesen Positionen nahelegen. Experimente zur elektrophilen Substitution aus dem Arbeitskreis *Thiel* zeigten keinen Reaktionsumsatz ausgehend von Pyridin oder Bipyridin, mit den jeweiligen *N*-Oxiden konnte das erwartete Produkt aber erhalten werden^[26].

1.1.2 Aufweitung des Bipyridingerüsts zum Pyridinylpyrimidin als Ligand

In großen Zügen dieser Arbeit wird ein Ligandsystem behandelt, welches sich vom Bipyridin ableitet und viele Eigenschaften des Bipyridins teilt. Die beispielsweise in Kapitel „1.1.1 Reaktionsverhalten“ gezeigten Bindungsmodi sind noch immer möglich und schließen sich nicht mehr gegenseitig aus. Eine gleichzeitige *N,N'*- und *C,N*-Koordination ist am untersuchten Pyridinylpyrimidinderivat durchaus vorstellbar (Abbildung 3).

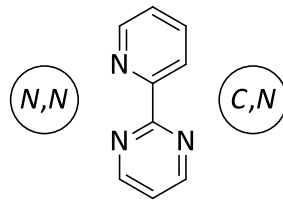


Abbildung 3: Grundgerüst des in dieser Arbeit untersuchten Bipyridinderivates und Darstellung der jeweiligen Bindungsmodi.

Die abgebildeten Positionen ermöglichen die Koordination mehrerer Metalle und anschließende Untersuchung kooperativer Effekte (siehe Kapitel „1.2 Kooperative Effekte in mehrkernigen Komplexen“) aufgrund der räumlichen Nähe der beiden Metallzentren.

Grenzen des dargestellten Systems im Einsatz als Ligand in seiner unveränderten Form konnten bereits in meiner vorherigen Arbeit aus 2018 gezeigt werden^[24]. Lediglich eine Butylgruppe zur Erhöhung der Löslichkeit wurde damals in 5-Position eingeführt. *C,N*-koordinierte Komplexe konnten nicht erhalten werden, was auf eine ungünstige Elektronendichtekonfiguration des Pyridinrings zurückgeführt wurde. Näheres dazu wird in Kapitel „1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel“ erläutert.

1.2 Kooperative Effekte in mehrkernigen Komplexen

Der Begriff „Kooperativität“, welcher in dieser Arbeit und im Sonderforschungsbereich TRR88 „3Met“ auf multimetallische Systeme übertragen wird, stammt ursprünglich aus dem Bereich der Biochemie. Unter diesem Überbegriff sind molekulare Erkennung und Selbstorganisation von Makromolekülen zusammengefasst^[31,32,33]. Es ist dabei nicht von Relevanz, ob sich diese Effekte positiv oder negativ auf Eigenschaften des Gesamtsystems auswirken. Beschrieben werden lediglich einzelne Aspekte, die Einfluss auf die letztlich resultierenden Eigenschaften eines Systems haben^[31,34]. Ein häufig verwendetes Beispiel für Kooperativität in der Biochemie ist die Sauerstoffbindung von Hämoglobin (Abbildung 4^[31]).

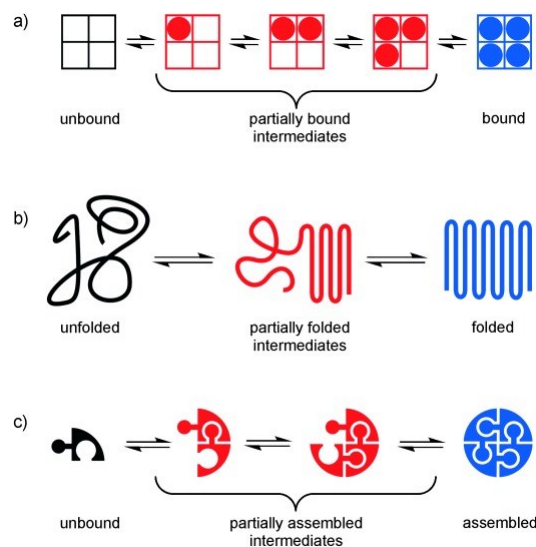


Abbildung 4: Beispiel einer positiven Kooperativität anhand der Sauerstoffbindung in Hämoglobin; a) Schrittweise Bindung von Sauerstoff in Hämoglobin, b) Faltung des Proteins, c) Molekulare Selbstorganisation des Proteins. (Bilddatei übernommen von^[31]).

Hierbei erhöht die Bindung eines Moleküls Sauerstoff die Affinität der anderen Bindungsstellen für die Bindung eines weiteren Sauerstoffmoleküls (Abbildung 4a) und treibt gleichzeitig die Faltung des Proteins voran (Abbildung 4b). Die molekulare Selbstorganisation der Proteine zeigt das gleiche Verhalten mit der schrittweisen Bindung des Sauerstoffs (Abbildung 4c)^[31].

Im Rahmen dieser Arbeit, und des bereits angesprochenen Sonderforschungsbereichs, wird der Begriff „Kooperativität“ auf die Komplexchemie übertragen. Im Zentrum der Untersuchungen stehen dabei Systeme, die mehrere Metallzentren beinhalten. Im SFB wird zwischen drei Hauptfeldern der Forschung unterschieden: A Magnetismus, B Synthese und Katalyse und C Spektroskopie und optische Eigenschaften^[35]. Teil A verfolgt dabei das Ziel, Komplexe zu untersuchen, die durch Liganddesign und Spin-Bahn-Kopplung verschiedener

Metallzentren eine möglichst hohe magnetische Anisotropie aufweisen. Letztlich wird versucht Spin-Crossover-Komplexe zu erzeugen, die durch gezielte Einwirkung von außen (beispielsweise durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen oder durch Temperaturänderung) ihren Spinzustand ändern können. Es würden sogenannte molekulare Schalter erhalten werden, die beispielsweise in Speichermedien eingesetzt werden könnten^[24,36]. Bereich B dient hauptsächlich der Synthese und Charakterisierung von multimetallischen Komplexverbindungen und deren Einsatz in katalytischen Anwendungen. Weiterhin sollen hier erhaltene Verbindungen im Rahmen von Zusammenarbeiten zwischen den Teilprojekten den Bereichen A und C für Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden. Bereich C untersucht die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen in kondensierter Materie und in der Gasphase in Bezug auf Wechselwirkungen der Metallzentren^[24,35].

Diese Arbeit lässt sich dabei hauptsächlich im Bereich B einordnen, umfasst aber auch Untersuchungen aus dem Bereich C (siehe Kapitel „3.1.3 Weitere Ergebnisse mit Substituenten in 6'-Position“). Ein Beispiel für die Untersuchung kooperativer Effekte lieferte *Leist* im Jahr 2019 mit seiner Dissertation. Er beschrieb die Eigenschaften von zweikernigen Komplexen (Pt/Ir, Pd/Ir und Ir/Ir) und der jeweiligen Einzelkomplexe und quantifizierte die auftretenden Differenzen^[33]. Näheres dazu befindet sich in Kapitel „1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel“.

1.3 Cyclometallierung

Neben photochemischen^[37,38,38] und katalytischen^[39,40,40] Anwendungen bieten cyclometallierte Verbindungen auch Einsatzmöglichkeiten in der Medizin^[41]. Diese große Bandbreite erklärt das hohe Interesse der Forschung im Bereich der Organometallchemie an diesen Verbindungen. Allgemein enthält diese Verbindungsklasse ein Metallzentrum sowie einen chelatisierenden Liganden in einem Ringsystem, auch Metallzyklus genannt. Dabei ist es essentiell, dass das Metallzentrum im Ring über ein Kohlenstoff- und ein weiteres Donoratom gebunden ist^[42]. Obwohl bereits *Bähr* und *Müller* in den 1950ern die ersten Beispiele für cyclometallierte Verbindungen publizierten^[43], war es erst *Trofimenko* im Jahr 1973 der den Begriff „Cyclometallierung“ mit seinen *N,N*-Dialkylbenzylpalladaten prägte^[44].

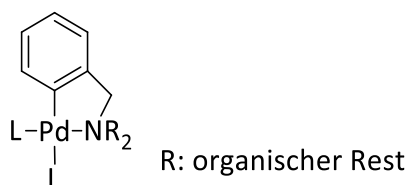
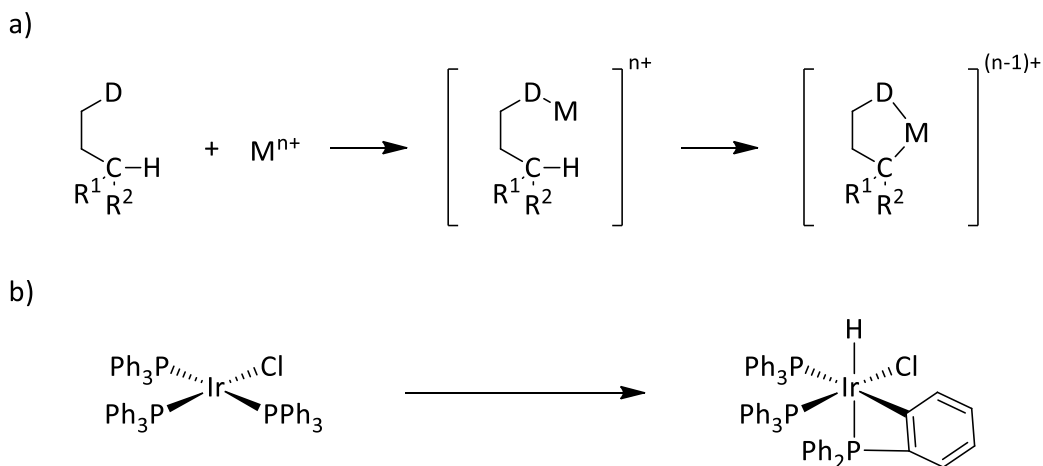


Abbildung 5: Cyclometallierte Verbindung von *Trofimenko* aus dem Jahr 1973^[44].

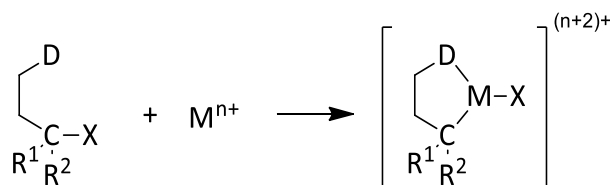
Die Bildung solcher cyclometallierter Verbindungen ist auf unterschiedliche Art und Weise möglich. Die häufigste in dieser Arbeit verwendete Art der Bildung erfolgt durch die thermische Aktivierung einer C-H-Bindung durch das Metallzentrum, wobei zunächst meist eine Vorkoordination über ein oder mehrere Heterodonoratome erfolgt (Schema 6a). Wird die Metall-Kohlenstoff Bindung danach in ortho-Position eines Aromaten geknüpft, spricht man auch von *ortho-Metallierung* als Spezialfall der Cyclometallierung (Schema 6b)^[45,46].



Schema 6: a) Allgemeine Bildung einer cyclometallierten Verbindung ausgehend von einer C-H-Bindung^[47] b) Beispiel einer *ortho-Metallierung*^[45,46].

Formal handelt es sich um eine elektrophile Substitution des Wasserstoffatoms unter Bildung der C-M- σ -Bindung. Besonders aromatische C-H-Bindungen sind geläufig als Vorstufen zu cyclometallierten Verbindungen dieser Art. Aliphatische C-H-Bindungen sind jedoch ebenfalls möglich, wie auch im späteren Verlauf dieser Arbeit klar werden wird (3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von N-Heteroaromaten)^[47].

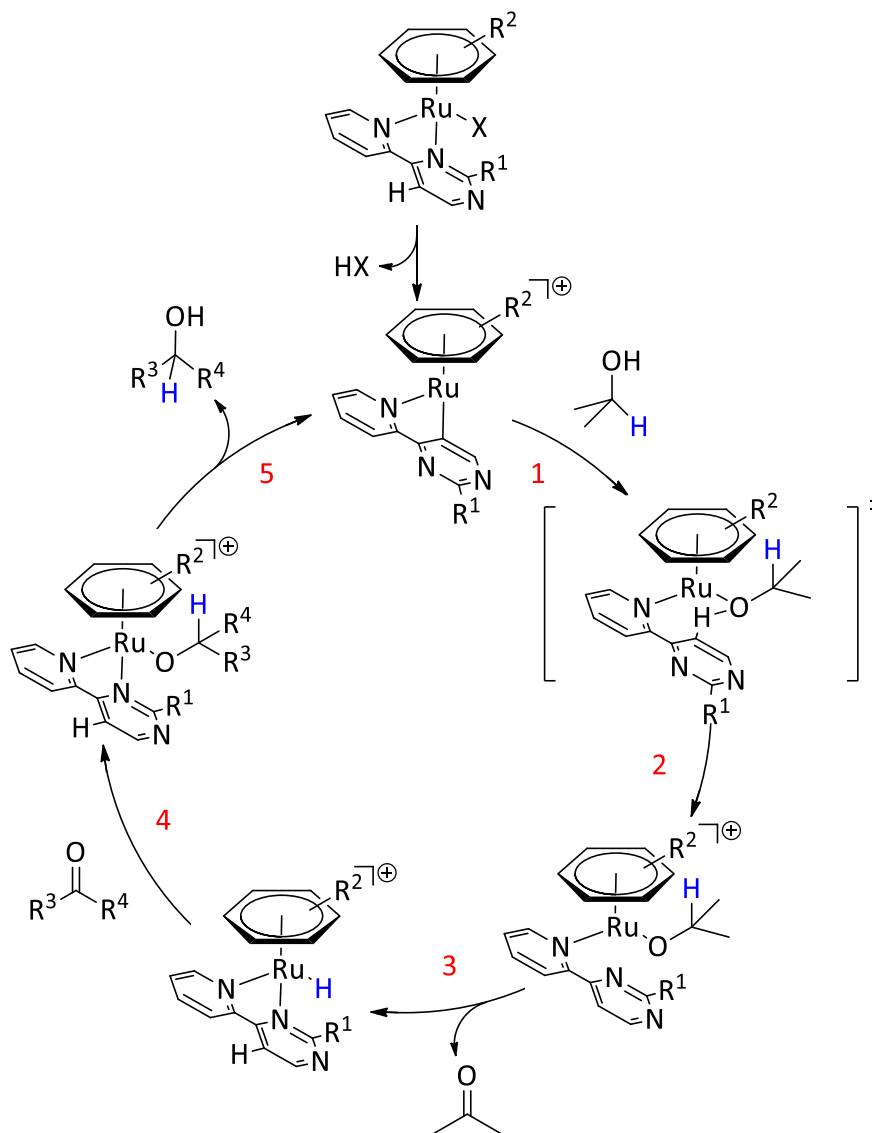
Neben der elektrophilen Aktivierung der C-H-Bindung ist auch eine Insertion in diese Bindung oder eine oxidative Addition an C-X-Bindungen möglich. Außerdem sind viele weitere Bindungen mit Kohlenstoff angreifbar und entsprechend nützlich zur Darstellung von cyclometallierten Verbindungen (Schema 7).



Schema 7: Bildung einer cyclometallierten Verbindung durch oxidative Addition^[47].

Zumeist finden als Donoratome Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel ihren Einsatz, seltener werden auch Arsen oder Selen eingesetzt^[42]. Die Anzahl der Atome im Metallazyklus spielt eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Ringspannung in Ringsystemen mit zu vielen oder zu wenigen Atomen, hat sich ein fünfgliedriger Metallazyklus, wie in den bisherigen Abbildungen stillschweigend dargestellt, in den Untersuchungen von *Cope* und *Friedrich* als optimal herausgestellt^[48]. Aber auch Ringe mit mehr oder weniger Atomen sind durchaus stabil und literaturbekannt^[49]. Als gut geeignete Systeme für Cyclometallierungen stellten sich Bipyridinderivate heraus, wie bereits in Kapitel „1.1 Prototyp eines Chelatliganden – das Bipyridin“ erläutert. Diverse Metalle, wie beispielsweise Palladium, Iridium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Rhenium, Osmium, Gold oder Cobalt wurden dazu bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht^[42,50]. Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden zeigen oft auch hohe katalytische Aktivitäten, wie beispielsweise erstmals in der Arbeitsgruppe von *Baratta* in einer Transferhydrierung mit Ruthenium(II) als Metallzentrum beobachtet^[51]. Dieser Katalysator ist unter basischen Bedingungen in der Lage, innerhalb weniger Minuten hohe Umsätze des Ketons zum Alkohol zu realisieren. Diese basischen Bedingungen limitieren jedoch die Eduktbandbreite, wodurch ersichtlich wird, dass eine basenfreie Reaktionsführung von Vorteil wäre. Aus unserem Arbeitskreis stammt ebenfalls ein sehr aktiver cyclometallierter

Ruthenium(II) Transferhydrierungskatalysator von *Kerner*, welcher durch ein internes Säure-Base System eine basenfreien Reaktionsführung ermöglicht^[40,52]. Im Folgenden ist der Reaktionsmechanismus abgebildet (Schema 8).



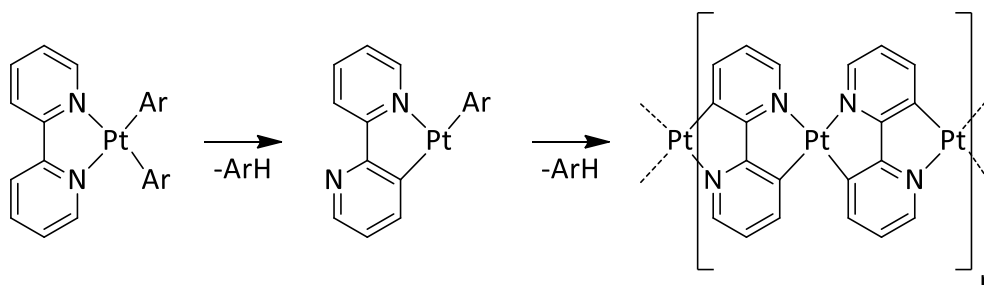
Schema 8: Katalysezyklus der basenfreien Transferhydrierung von *Kerner*^[52].

In dieser Art der Reaktionsführung macht sich *Kerner* die Basizität des koordinierenden Carbanions des Liganden zu Nutze. Für die von ihm untersuchten Systeme erwies sich der Ligand selbst als ausreichend starke Base zur Deprotonierung des Isopropanols zur Generierung des aktiven Isopropanolats (Schritt 1). Im Anschluss rotiert der Ligand um die C-C Bindungsachse der Bindung zwischen Pyridin und Pyrimidin (Schritt 2) und koordiniert nach Abspaltung von Aceton über zwei Stickstoffatome (Schritt 3). Durch Insertion eines Eduktmoleküls in die Metall-Hydrid Bindung (Schritt 4) und anschließender Deprotonierung des Liganden unter Abspaltung des Produktes (Schritt 5) wird der Katalysator regeneriert. Der

Katalysator durchläuft dabei eine spezielle Art der Cyclometallierung, nämlich eine roll-over Cyclometallierung welche im folgenden Kapitel „1.3.1 Roll-over Cyclometallierung“ näher erläutert wird.

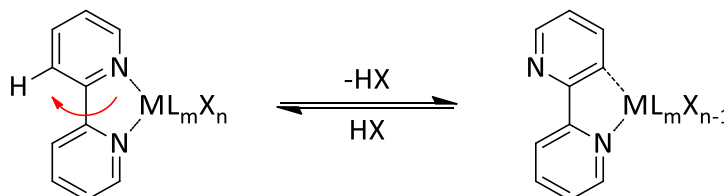
1.3.1 Roll-over Cyclometallierung^[53,54]

Die Anfänge dieser Verbindungen gehen in das Jahr 1977 zurück als *Watts* Iridium(III) mit 2,2-Bipyridin umsetzte^[19] und die erste roll-over cyclometallierte Verbindung erhielt (Komplex bereits dargestellt in Abbildung 2b). Der Begriff „roll-over“ zur Beschreibung der Cyclometallierung erscheint allerdings erstmals 1985 in der Literatur. Namensgebend waren *Young et al.* mit ihren doppelt roll-over cyclometallierten Platinpolymeren (Schema 9)^[55].



Schema 9: Roll-over Cyclometallierungen zur Synthese des Pt Polymers von *Young et al.*^[55].

Die heutige Literatur zählt, nicht zuletzt auch aus unserem Arbeitskreis, etliche Beispiele roll-over cyclometallierter Verbindungen, welche vielfach ausgehend von *N,N*-koordinierenden Liganden wie dem Bipyridin abgeleitet werden^[24]. Allgemein findet bei der roll-over Cyclometallierung zusätzlich zum gewöhnlichen Koordinationsvorgang, wie im letzten Kapitel beschrieben, ein Umklappen entlang einer Bindung des Liganden statt, veranschaulicht in Schema 10 anhand einer C-C Bindung.

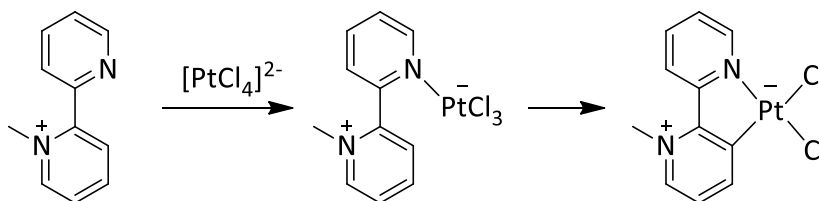


X: Halogen
L: Hilfsligand (z.B. Phosphan)
M: geeignete Metallvorstufe

Schema 10: Allgemeine Veranschaulichung einer roll-over Cyclometallierung^[56-58].

Im gewählten Beispiel wird eine aromatische C-H-Bindung elektrophil durch das Metallzentrum angegriffen und dadurch ein Proton abgespalten. Dieses wird durch einen

Liganden des Metalls mit basischem Charakter aufgenommen und die Koordination zum Metall gelöst. Durch Zugabe einer ausreichend starken Säure kann häufig auch der umgekehrte Prozess wieder angestoßen werden. Ist dies der Fall, spricht man auch von reversibler roll-over Cyclometallierung^[58,59]. Zur Definition einer roll-over Cyclometallierung gehört eine Vorkoordination über zwei Donoratome am Liganden, welche im Fall der Bipyridine durch die beiden Stickstoffdonoratome im Aromaten erfolgt. Es kommt zunächst zu einer *N,N*-Koordination des Metallzentrums. Diese muss einseitig gebrochen werden (häufig thermisch induziert) um den roll-over Prozess anzustoßen. Im Verlauf der Reaktion rotiert der Ligand um die C-C Bindungsachse, die die beiden Pyridine verbindet und eine Kohlenstoff-Metall Bindung wird ausgebildet^[59]. Nicht alle literaturbekannten Komplexe, welche den Kriterien eines roll-over cyclometallierten Komplexes entsprechen, durchlaufen auch tatsächlich eine solche Komplexbildung. Es existieren Beispiele, bei denen das Produkt zwar den Kriterien eines Komplexes dieser Art entspricht, die Synthese allerdings nicht durch die Definition abgedeckt ist. Als Beispiel dient hier der Komplex von *Wimmer* et al. (Schema 11)^[60].



Schema 11: Beispiel einer pseudo roll-over Cyclometallierung von *Wimmer* et al^[60].

Hierbei koordiniert die Metallvorstufe nur monodentat vor, reagiert aber analog zur Erwartung für eine roll-over Cyclometallierung. *Butschke* und *Schwarz* prägten in ihrem Review von 2012 dafür den Begriff pseudo roll-over Cyclometallierung^[61].

Ein entscheidender Faktor für das Design von Liganden für die Cyclometallierung ist der Einfluss von Substituenten am Grundgerüst des Liganden. So beschreibt *Britovsek* einen positiven Effekt auf die Cyclometallierung ausgelöst durch Dimethylaminosubstituenten^[57]. Eine systematische Erklärung dazu lieferte die Gruppe von *Zucca*, welche den allgemein positiven Effekt von elektronenschiebenden Gruppen beschreibt^[58]. Weiteren Einfluss zeigen auch die gewählten Anionen der Metallvorstufe, denn mit zunehmender Basizität des Anions steigt die Aktivität der Cyclometallierung weiter an, wie die Gruppe um *Schwarz* herausfand^[59]. Ähnliche Effekte konnten auch in unserem Arbeitskreis beobachtet und angewendet werden. Die bisherigen Erkenntnisse dazu sind in Kapitel „1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel“ zusammengefasst.

Mit Fortschreiten der Technik wurden in den letzten Jahren auch immer mehr Gasphasenuntersuchungen zur roll-over Cyclometallierung durchgeführt. Erste Erkenntnisse dazu lieferte 1983 *Bursey*^[62]. Er untersuchte Osmium(II)- und Ruthenium(II)komplexe mittels FAB und FD Spektroskopie und wies das Entstehen von roll-over Komplexen nach. Auch die CID-ESI-MS eignet sich für solche Untersuchungen. *Butschke* und *Schwarz* nutzten diese Variante der Massenspektrometrie zur Untersuchung von Platin(II)-, Palladium(II)- und Nickel(II)bipyridinkomplexen^[59]. Hierbei wurden ausschließlich mit Platin(II) roll-over cyclometallierte Verbindungen nachgewiesen. Diese Ergebnisse der synthetischen Versuchsreihen führte die Arbeitsgruppe zur Schlussfolgerung, dass dieses Metall besser geeignet ist für roll-over Anwendungen als die beiden leichteren Vertreter der Gruppe 10^[53]. Im folgenden Kapitel wird zudem eine Gasphasenuntersuchung aus dem Arbeitskreis *Thiel* in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *Niedner-Schatteburg* unter Ausnutzung der CID-ESI-MS diskutiert^[63].

1.3.2 Iridium als Zentralatom in cyclometallierten Verbindungen

Cyclometallierte Iridium(III)verbindungen finden heutzutage viele Anwendungen in der Forschung. Neben dem obligatorischen Bereich der Koordinationschemie, dem die Verbindungsklasse entspringt, ist aktuell das Interesse an solchen Verbindungen im Bereich der Life Sciences hoch. 2019 und 2020 erschienen jeweils Reviews zu diesem Themengebiet von *Din*^[64] und *Massi*^[65], welche die Anwendungen im Bereich Bioimaging und Life Sciences allgemein abdecken. Eine Vielzahl der Untersuchungen sind dabei auf die photochemischen Eigenschaften der Iridium(III)komplexe zurückzuführen^[66]. Dennoch treten auch andere Anwendungsgebiete wie die Elektrochemie^[67], Katalyse^[68], Wasseroxidation^[69] oder die Behandlung von Tumoren^[70] wiederkehrend auf. Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, gehen die Anfänge dieser Iridiumverbindungen auf *Watts* im Jahr 1977 zurück^[19]. Die zentrale Rolle vom Iridium(III) in der Forschung an (roll-over) cyclometallierten Verbindungen ist kein Zufall. Iridium bildet besonders stabile σ -Bindungen zu Kohlenstoff aus. Daraus resultieren oft Komplexe, die luft- und feuchtigkeitsstabil sind^[24,33,40,52,63,71]. Diese Eigenschaft, die Einordnung dieser Arbeit in den SFB TRR88 „3Met“ und mögliche Kooperationen mit anderen untergeordneten Forschungsbereichen, führten zu einer Fokussierung dieser Arbeit auf die Synthese und Charakterisierung von Iridium(III)komplexen mit den untersuchten Liganden.

1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel

Roll-over cyclometallierte Komplexverbindungen werden im Arbeitskreis Thiel nun etwas über ein Jahrzehnt lang untersucht. 2011 berichteten *Taghizadeh* und *Farsadpour* von einem Ligandsystem, welches nach voriger *P,N*-Koordination zu einer roll-over cyclometallierten, *P,C*-koordinierten Komplexverbindung übergeht (Abbildung 6)^[72].

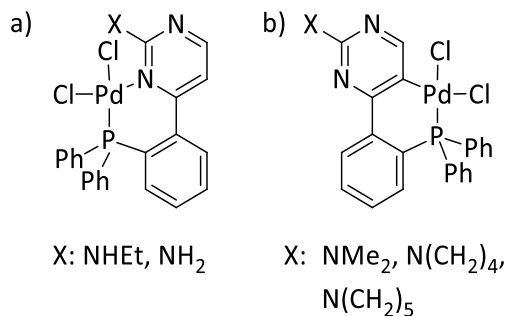


Abbildung 6: Von *Farsadpour* und *Taghizadeh* 2011 untersuchte Komplexe^[72].

Im Zentrum der Untersuchungen stand hierbei der Einfluss verschiedener kleiner Substituenten auf die erhaltene Komplexkoordination. Bei der Verwendung eines unsubstituierten Amins oder eines einfach substituierten Amins wurden *P,N*-koordinierte Komplexe erhalten (Abbildung 6a). Erst die Einführung von zweifach substituierten Aminogruppen führte zu roll-over cyclometallierten Komplexen (Abbildung 6b). Die Autoren machten dafür drei Einflüsse verantwortlich^[24,72]:

1. Die erhöhte Sterik auf der Seite des Pyrimidinringes erleichtert die Dekoordination des Pyrimidinstickstoffs und so den roll-over Prozess.
2. Der stärkere +M-Effekt bei höher substituierten Aminen sorgt für eine höhere Elektronendichte im Pyrimidinsystem und infolgedessen für eine erleichterte S_eAr-Reaktion in 5-Position des Pyrimidins.
3. Substituenten des Falls a) besitzen eine N-H Bindung, welche Wasserstoffbrücken zu den Chloridoliganden des Metalls ausbilden kann. Diese stabilisieren die Koordination auf der *P,N*-Seite und verhindern so die Dekoordination und infolgedessen den rollover Prozess.

Darauf aufbauend untersuchte *Kerner* in seiner Dissertation den ersten bipyridinähnlichen Liganden im Kontext der roll-over cyclometallierten Verbindungen. Er nutzte den bereits in Schema 8 dargestellten Pyridinylpyrimidinliganden mit unterschiedlichen Metallvorstufen. Neben den Ergebnissen seiner Ruthenium(II) Katalyse, bei welcher roll-over cyclometallierte

Komplexe lediglich als Zwischenstufen auftreten, erhielt er mit Iridium(III) einen stabilen Komplex dieser Art (Abbildung 7)^[52].

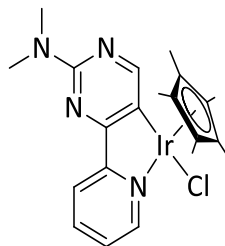


Abbildung 7: Roll-over cyclometallierter Iridium(III)komplex von *Kerner*^[52].

Seine Neuerungen umfassten einen fünfgliedrigen, anstelle eines sechsgliedrigen Zyklus. Nach *Cope* und *Friedrich*^[48] sollte dies stabilere Komplexe ergeben. Weiterhin erfolgte die Koordination mit Hilfe eines Ringstickstoffatoms durch den Austausch der Phenyleinheit gegen eine Pyridineinheit. Die nächste Stufe der Entwicklung schließt sich hier direkt an. *Schön* ersetzte 2016 in seiner Diplomarbeit diesen Pyridinring durch einen Pyrimidinring^[71], wie in Abbildung 8 dargestellt.

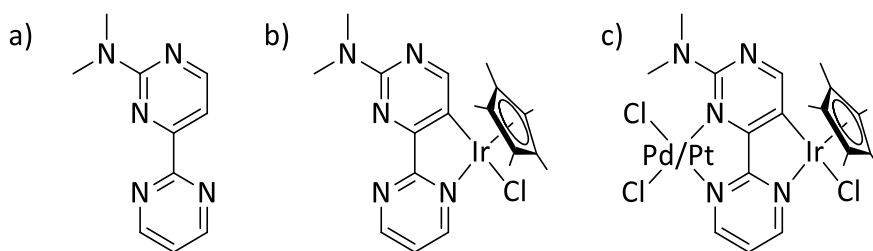
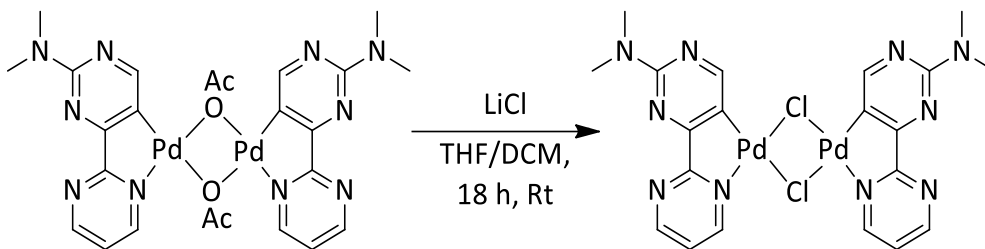


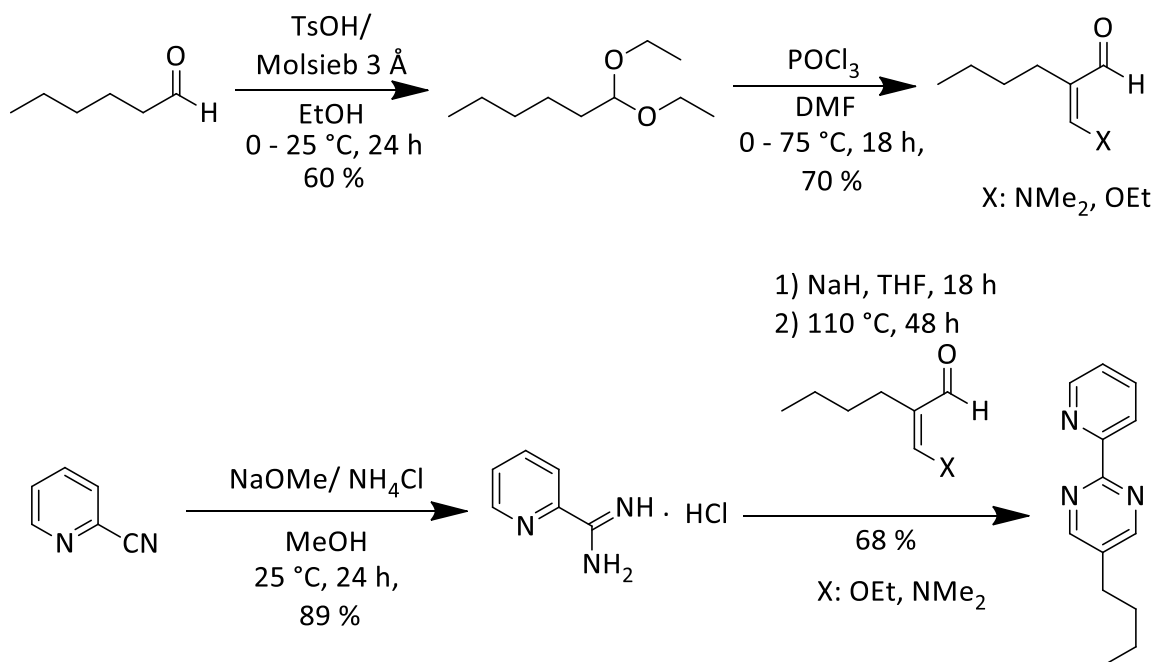
Abbildung 8: Ergebnisse der Diplomarbeit von *Schön*; a) untersuchtes Ligandsystem, b) roll-over cyclometallierter Komplex, c) weiterentwickelter bimettallischer Komplex^[71].

Der Austausch gegen das Pyrimidin wie in Abbildung 8a) abgebildet, bietet einen entscheidenden Vorteil: Nach erfolgter roll-over Cyclometallierung (Abbildung 8b)) eröffnet der Ligand eine weitere Koordinationsstelle, welche *Schön* in seinen Untersuchungen auch weiter besetzen konnte (Abbildung 8c)). Als äußerst problematisch erwies sich die Löslichkeit der von ihm untersuchten Komplexe. Einige seiner Komplexe konnten zwar im „3Met“ Forschungsbereich weiter untersucht werden^[73], andere waren weder in organischen noch in wässrigen Medien gut löslich. Dies erschwerte oder machte weitere Untersuchungen gar unmöglich. Ein Beispiel aus seiner Diplomarbeit, welches zwar äußerst interessant aber schwer löslich war, ist in Schema 12 dargestellt.


 Schema 12: Beispiel der Herstellung eines Palladium(II)komplexes von Schön^[71].

Während der Acetatkomplex noch gut löslich ist, beschreibt Schön den Chloridokomplex als „ungünstig“ für weitere Synthesen, aufgrund seiner schlechten Löslichkeit^[71].

Als nächsten Schritt der Entwicklung dieser Systeme ist meine Masterarbeit aus 2018 zu nennen^[24]. Hier wurde die Einführung einer Butylgruppe in das Ligandenrückgrat zur Verbesserung der zuvor genannten Löslichkeitsprobleme untersucht. Außerdem wurde der aminosubstituierte Pyrimidinring gegen einen Pyridinring ersetzt, um die Elektronendichte der Untereinheit zu erhöhen und folglich eine SeAr-Reaktion zu erleichtern. Da zunächst kein Substituent mit +M-Effekt vorgesehen war, wurde diese Möglichkeit zur Erhöhung der Elektronendichte des Systems verwendet. Die Ligandsysteme werden innerhalb dieser Arbeit weiter untersucht und daher wird an dieser Stelle näher darauf eingegangen. Ein zentraler Aspekt meiner Masterarbeit war die Entwicklung der neuen Syntheseroute, welche maßgeblich im Vergleich zu vorher geändert werden musste (Schema 13).


 Schema 13: Entwickelte Ligandsynthese zum Erhalt des 5-Butyl-2-(2'-pyridinyl)pyrimidins^[24].

Als Schlüsselement dieser Synthese erwies sich der letzte Reaktionsschritt, bei welchem der

Ringschluss des Pyrimidins erfolgt. Neben der Möglichkeit zur Einführung weiterer organischer Reste an Stelle der Butylgruppe, wurde über die Synthese verschiedener, substituierter Pyridinimidamide nachgedacht, welche in der Folge substituierte Ligandsysteme ergeben würden^[24].

Das hergestellte Ligandsystem wurde im Zuge der Masterarbeit mit diversen Metallvorstufen, hauptsächlich Iridium(III)- und Palladium(II)vorstufen, umgesetzt. Die gewünschten roll-over cyclometallierten Verbindungen konnten jedoch nicht erhalten werden. Stattdessen wurden die jeweiligen *N,N*-koordinierten Präkursoren erhalten (Abbildung 9)^[24].

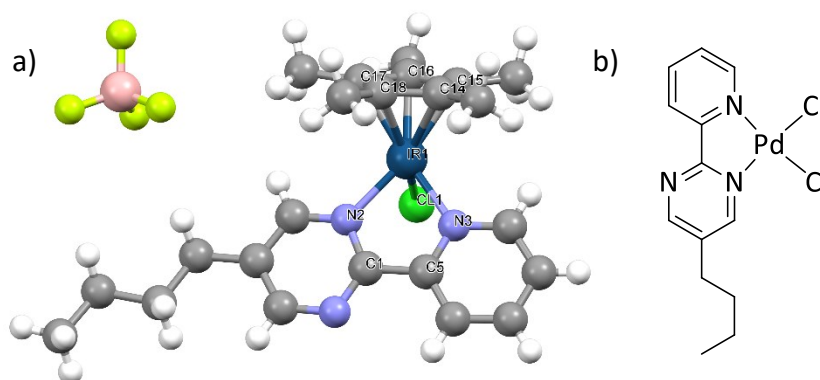


Abbildung 9: a) Kristallstruktur eines erhaltenen *N,N*-koordinierten Iridium(III)komplexes, b) *N,N*-koordinierter Palladium(II)komplex^[24].

In allen untersuchten Fällen konnten keine Indizien für roll-over Cyclometallierungen festgestellt werden. Als Erklärungen für dieses beobachtete Verhalten wurden verschiedene Punkte diskutiert:

1. Die fehlende sterische Hinderung auf der *N,N*-Koordinationsseite im Vergleich zu den Liganden von *Kerner*^[52] und *Schön*^[71] führt zu einer stabileren Pyridinstickstoff Metallbindung. Diese ist folglich schwerer zu brechen und dadurch erhöht sich die Aktivierungsbarriere für den roll-over Prozess.
2. Die im Vergleich reduzierte Elektronendichte durch den fehlenden +M-Effekt des Substituenten erhöht die Aktivierungsbarriere weiter für die $S_{\text{e}}\text{Ar}$ -Reaktion des Metalls in 3-Position des Pyridins.

Im Rahmen der Masterarbeit wurde die Aktivierungsbarriere für den roll-over Prozess durch CID-ESI-MS Experimente näher untersucht. Solche Gasphasenuntersuchungen waren bereits innerhalb des Arbeitskreises bekannt und an den Komplexen von *Kerner* durch den Arbeitskreis von *Niedner-Schatteburg* durchgeführt worden^[63]. Die Verbindung wird dabei durch ESI-MS in die Gasphase gebracht und die Spannung zur Fragmentierung durch die CID

wird schrittweise kontrolliert erhöht. Beobachtet wird in der Folge, ab welcher Spannung eine Fragmentierung auftritt und in welchem Ausmaß dies im Vergleich zum Mutterfragment geschieht. Der schwarze Graph in Abbildung 10a gibt dabei den Anteil der Fragmentierung an, der Rote dient als Kontrolle, ob die Ausgangsverbindung lediglich in ein Tochterfragment übergeht. Die folgende Abbildung 10 enthält die Ergebnisse der Untersuchung des Iridium(III)komplexes (Abbildung 9a) und den Vergleich mit den Resultaten der Komplexe von *Kerner* aus der Masterarbeit^[24].

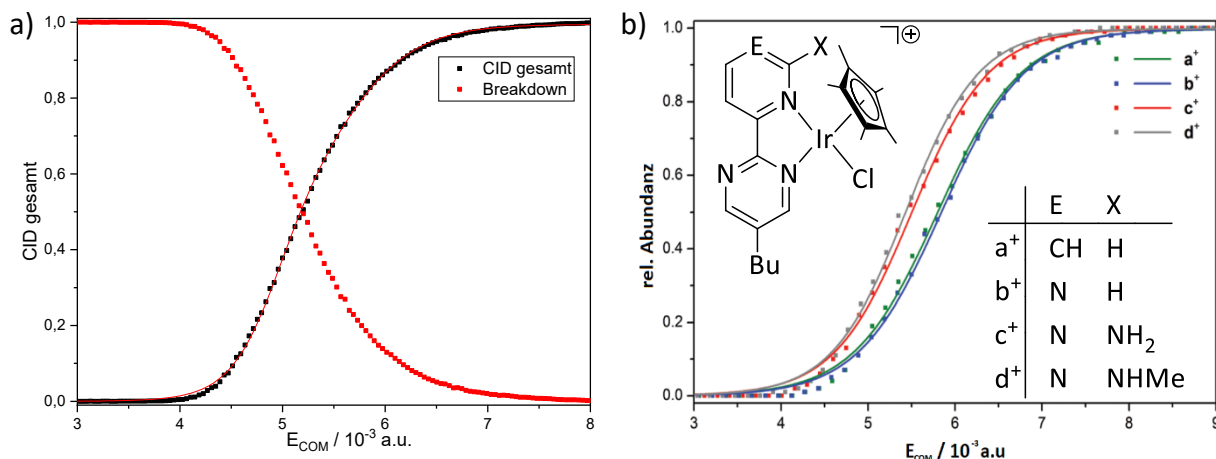


Abbildung 10: a) Ergebnisse der Untersuchung des Iridium(III)komplexes, b) Vergleich mit den Ergebnissen von *Kerner/Niedner-Schatteburg*^[24,52,63].

Die Schlussfolgerung aus diesen Untersuchungen war, dass der untersuchte Iridium(III)komplex (Abbildung 9a) eine Aktivierungsbarriere im gleichen Bereich wie die untersuchten Komplexe von *Kerner* besitzt. Da diese ebenfalls ausschließlich in der Gasphase einen roll-over Prozess durchliefen, stützte dies die These, dass die erhaltene Verbindung dazu in Lösung ebenfalls nicht in der Lage war. Hervorgehoben wurde allerdings, dass trotz des Fehlens eines Substituenten mit +M-Effekt eine vergleichbare Barriere erreicht wurde. Das Einführen einer solchen Funktionalisierung könnte somit den entscheidenden Effekt mit sich bringen.

Die aktuellsten Ergebnisse zu roll-over cyclometallierten Verbindungen aus dem Arbeitskreis *Thiel* lieferte die Dissertation von *Leist* 2019^[33]. Er beschäftigte sich während seiner Arbeit mit der Weiterentwicklung der Systeme von *Schön*^[71], sowie der Quantifizierung von kooperativen Effekten in erhaltenen bimetalischen Komplexen. Hierbei spielten drei Liganden eine zentrale Rolle (Abbildung 11).

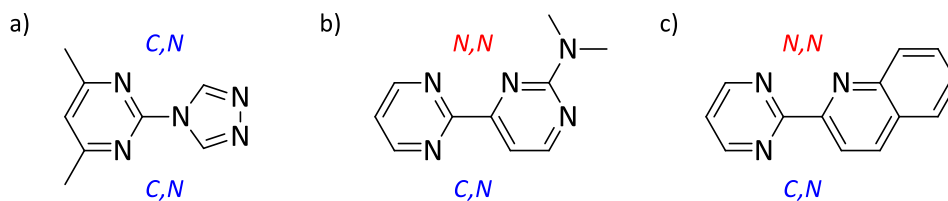


Abbildung 11: Von *Leist* untersuchte Ligandsysteme^[33].

Leists Untersuchungen ergaben, dass lediglich b) in der Lage war, eine Vielzahl von bimetallicen Komplexen mit Palladium(II), Iridium(III) und Ruthenium(II) zu bilden. Diese wurden innerhalb von „3Met“ im Forschungsbereich C durch den Arbeitskreis von *Gerhards* im UV/Vis Bereich untersucht^[33]. Hierbei wurden sowohl die Teilfragmente, als auch die jeweiligen bimetallicen Komplexe spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Einzelspektren wurden anschließend mit dem des mehrkernigen Systems verglichen, um eine Quantifizierung zu ermöglichen (Abbildung 12).

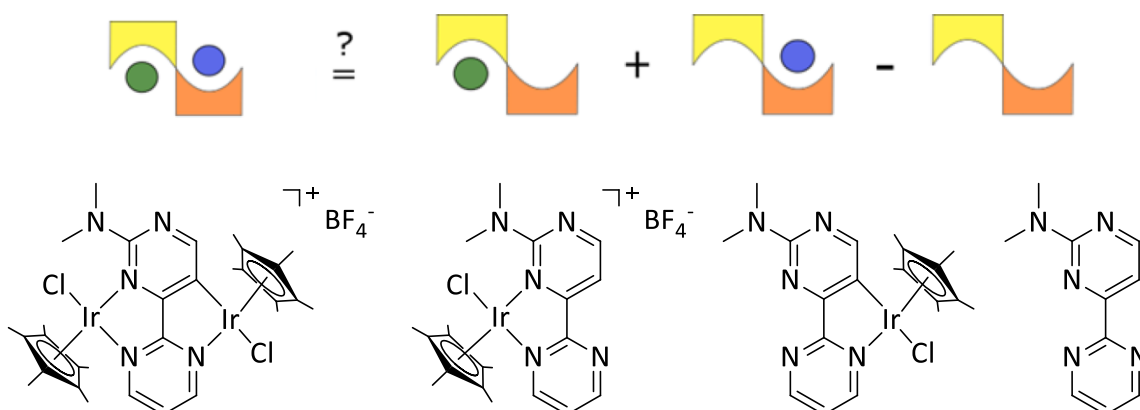


Abbildung 12: a) Darstellung der Quantifizierung durch *Dietrich* (Arbeitskreis *Gerhards*), b) Beispiel für Komplexe, die auf kooperative Effekte untersucht wurden^[33].

Für diese Komplexreihe wurden in der Arbeit von *Leist* Werte für ligandzentrierte π - π^* -Übergänge experimentell bestimmt und theoretisch berechnet, welche eine negative Kooperativität nachweisen. Ähnliche Ergebnisse konnten für zwei weitere Komplexreihen mit Platin(II) und Palladium(II) in *N,N*-Koordination anstelle des *N,N*-koordinierten Iridium(III) erhalten werden^[33].

2. Aufgabenstellung

Diese Arbeit teilt sich in zwei Hauptbereiche auf. Der erste und größere Bereich befasst sich mit der Fortführung der begonnenen Forschungsarbeit am 5-Butyl-2-(2'-pyridinyl)pyrimidin als Ligand zum Erhalt multimetallischer und roll-over cyclometallierter Komplexe. Dazu sollen, wie 2018 in Aussicht gestellt, Substituenten in das Ligandrückgrat eingearbeitet werden. Diese sollen die elektronische und sterische Natur des Liganden dahingehend verändern, dass die bisher lediglich in der Gasphase erreichte C,N-Koordination auch in Lösung realisiert werden kann (Abbildung 13)^[24].

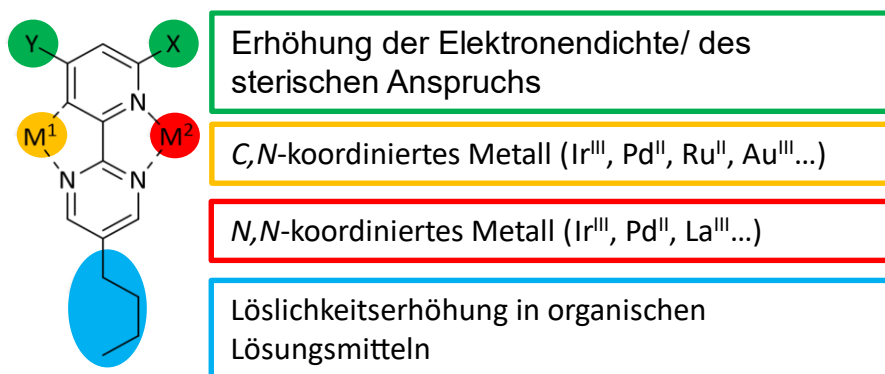
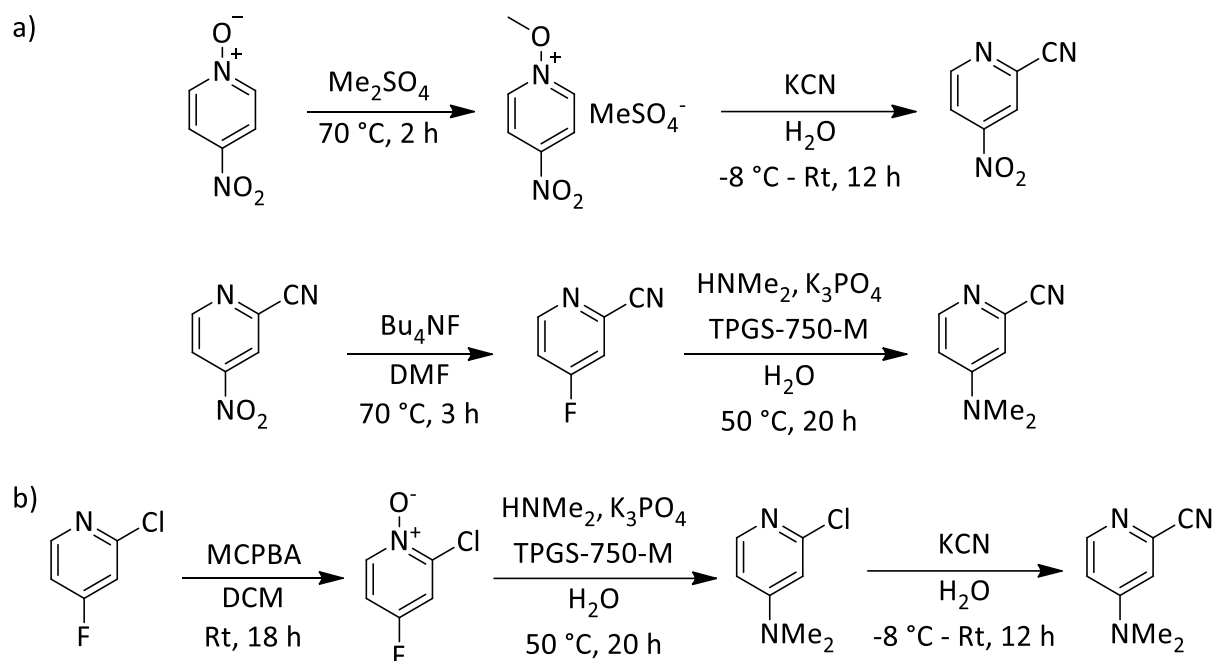


Abbildung 13: Visualisierung der Aufgabenstellung mit dem 5-Butyl-2-(2'-pyridinyl)pyrimidin Liganden.

Dazu soll in 4- oder in 6-Position des Pyridinrings ein Substituent eingebracht werden, da diese synthetisch am einfachsten zugänglich sind und über mesomere Grenzformeln den größten Einfluss auf das Stickstoffatom haben. In Betracht gezogen wurden vor allem Substituenten mit starkem +M-Effekt, wie Alkoxygruppen (-OR) und Organoamine (-NR₂). Der Startpunkt dieses Themenbereiches bezieht sich ebenfalls auf bereits in der Masterarbeit entwickelte Überlegungen und ist in Schema 14 erneut dargestellt. Es wurden zwei Vorgehensweisen vorgeschlagen, um das benötigte Pyridin-2-carbonitril Derivat zu erhalten. Die Butylgruppe in 5-Position des Pyrimidinringes sollte beibehalten werden, da die Löslichkeit der erhaltenen Komplexe während der Masterarbeit im Vergleich mit *Schön* deutlich verbessert werden konnte^[71].



Schema 14: Bereits geplante Syntheserouten zur Substitution der Pyridineinheit in 4-Position^[24,74,75].

Der erhaltene Pyridinbaustein sollte anschließend analog zur erarbeiteten Synthesemethode (dargestellt in Schema 13) eingesetzt werden und so den benötigten, substituierten Pyridinylpyrimidin Liganden ergeben. Für die bereits angesprochenen weiteren Substituenten, auch in der 6-Position, sollten mögliche Syntheserouten ausgearbeitet und erprobt werden, sodass eine Vielfalt von ähnlichen Liganden erhalten wird. Diese sollten mit der bereits vorgestellten Methode, der CID-ESI-MS (siehe 1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel), untersucht werden, um den Einfluss der verschiedenen Substituenten und deren jeweiligen Positionen auf die Aktivierungsbarriere des roll-over Prozesses näher zu beleuchten. Ziel ist es, einen Liganden zu entwickeln, der mit diversen Metallvorstufen, wie bereits in Abbildung 13 dargestellt, zu roll-over cyclometallierten Komplexen reagieren sollte. Nach vollständiger Charakterisierung sollten diese zum Erhalt bimetallischer Komplexe mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen weiter umgesetzt werden. Die erhaltenen neuen Verbindungen können im Anschluss auf ihre katalytischen und photochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Platin(II)bipyridin Komplexen. Diese sollten mit unterschiedlichen Funktionalisierungen im Rückgrat des 2,2'-Bipyridin versehen werden, um eine Reihe ähnlicher Komplexe mit variierender Elektronendichte zu erhalten (Abbildung 14).

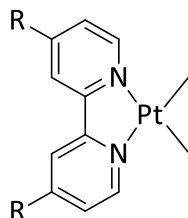


Abbildung 14: Allgemeiner Platin(II) Zielkomplex.

Die dargestellten Reste R in 4- und 4'-Position sollten mittels I-Effekt oder M-Effekt die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums beeinflussen, ohne dabei sterischen Druck auszuüben. Beispiele für solche Substituenten sind Alkylgruppen (+I-Effekt), Alkoxygruppen (+M-Effekt, (-I-Effekt)), Halogene (-I-Effekt, (+M-Effekt)). Als Standard sollte das unsubstituierte 2,2'-Bipyridin zum Vergleich verwendet werden. Mit diesem Liganden ist der entsprechende Platin(II)komplex bereits literaturbekannt^[76].

Die Komplexreihe sollte dem Zweck der Etablierung einer stopped-flow Messapparatur des Arbeitskreises *Gerhards* der *Technischen Universität Kaiserslautern* dienen. Dort sollten die Komplexe mit Acetylchlorid in einer entsprechenden Messzelle umgesetzt werden, während eine IR-spektroskopische Messung das Fortschreiten der Reaktion verfolgen soll. Dadurch sollte die Methode kalibriert und etabliert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Entwicklung eines Ligandsystems zur roll-over Cyclometallierung

Bereits veröffentlichte Ergebnisse

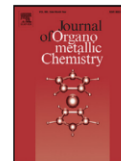
Im Zentrum dieses Abschnittes steht die Entwicklung verschiedener Ligandsysteme, wie bereits in der Aufgabenstellung als Ziel gesetzt und diskutiert. Da einige der Ergebnisse hieraus bereits im *Journal of Organometallic Chemistry* veröffentlicht wurden, wird dieses Kapitel teilkumulativ verfasst. *Elsevier*, der Verleger des Journals, erlaubt auf seiner Website Autoren ausdrücklich die Wiederverwendung des eigenen Materials in Abschlussarbeiten wie Dissertationen^[77]. Der genaue Wortlaut befindet sich im Anhang („7.2 Erlaubnis der Wiederverwendung von bereits veröffentlichtem Material“). Die Veröffentlichung ist auf den folgenden Seiten abgebildet. Im Anschluss werden zusätzlich durchgeführte Untersuchungen, Synthesen und Studien dargestellt, die nicht mitveröffentlicht wurden. Außerdem wird auf aufgetretene Probleme während der Arbeiten an veröffentlichten Verbindungen eingegangen, sofern diese Probleme eine Relevanz für weitere Arbeiten haben.

Zur Abgrenzung der Arbeiten an der Publikation ist zu sagen, dass die Entwicklung der Syntheserouten, die synthetischen Arbeiten und die Charakterisierung der Verbindungen eigens durchgeführt wurden. Die Synthesen und Untersuchungen an **L1**, **Ir1**, sowie die Synthesen der Vorstufen **1 – 3** und **13** wurden nach den bekannten Vorschriften aus der Masterarbeit wiederholt, beziehungsweise mit übrigen Materialien durchgeführt. Die CID-ESI-MS Experimente wurden durch *Huber, M.Sc.* durchgeführt. Die Messung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte entweder durch *Jun.-Prof. Dr. Becker* oder *Dr. Sun*.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

A gas-phase study on the cyclometallation of a series of Cp*Ir(III) complexes bearing bidentate pyrimidine ligands

Yanik Becker, Maximilian Huber, Sabine Becker, Yu Sun, Gereon Niedner-Schatteburg, Werner R. Thiel*

Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Straße 54, D-67663 Kaiserslautern, Germany



ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 July 2021
Revised 23 August 2021
Accepted 25 August 2021
Available online 28 August 2021

Keywords:
Roll-over cyclometallation
Bipyridines
Iridium
CID ESI mass spectrometry
X-ray structure

ABSTRACT

A concerted approach of synthesis and gas phase experiments characterizes the relative cyclometallation barriers of a series of cationic η^5 -Cp* iridium(III) compounds. The common feature of the investigated compounds is a bidentate N,N'-donor ligand possessing a pyridine site functionalized with a 5-butylpyrimidin-2-yl ring in the 2-position. In addition, the pyridine ring was functionalized with electron-donating or -withdrawing groups. The compounds were characterized by means of NMR and IR spectroscopy and elemental analysis. For the measurements of the relative barriers of the cyclometallation, collision-induced dissociation (CID) experiments were carried out, which revealed a clear dependence of the relative barriers from the nature and the position of the substituents at the pyridine ring could be worked out.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Cyclometallated transition metal compounds are known for decades [1]. Such compounds consist of a metal containing cyclic system with at least one carbon-metal bond. Since five or six membered ring-systems are more stable than larger or smaller ones, rings of these sizes are formed preferentially [2]. The formation of metal-containing cyclic structures can take place in different ways. The present report deals with a special type of a cyclometallation reaction, the so-called roll-over cyclometallation.

In our group, we have been studying ligands for roll-over cyclometallations for some years, in particular with a focus on improving the activity of transition metal catalysts [3]. Hereby, we are guided by 2,2'-bipyridine, the archetype of a N,N-chelating ligand, which we modify structurally to provide optimal conditions for the cyclometallation reaction. Kinetically, ligands of this type favor the formation of N,N'-chelated complexes. Thermodynamically however, C,N-chelated structures may be preferred. To achieve this, one of the primarily formed M-N bonds of the N,N'-coordinated complex has to be broken. Subsequently, the released aromatic ring must rotate along the C-C bond connecting both pyridine units to allow an electrophilic substitution in the ortho-position.

Recently we have started to structurally modify 2,2'-bipyridine towards a 2'-(pyridin-2-yl)pyrimidine ligand system, which may

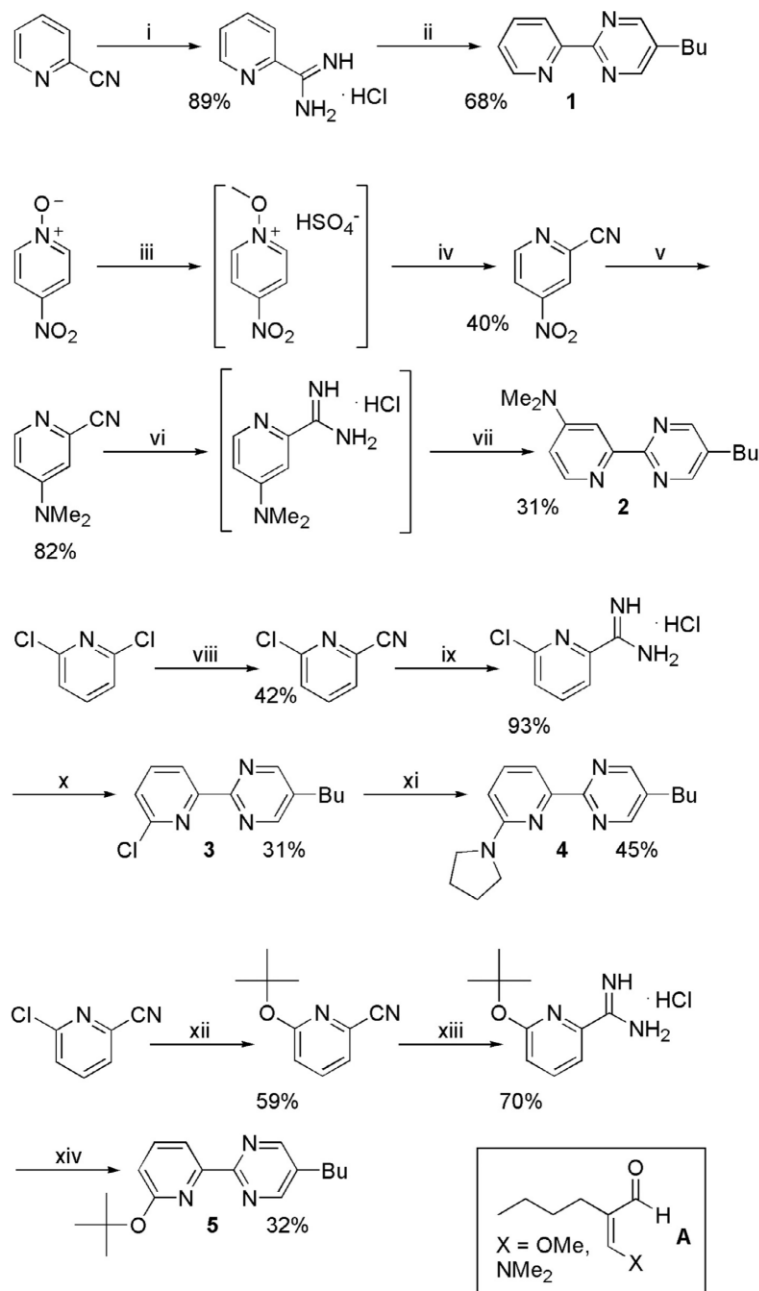
contain different substitution patterns in particular at the pyridine ring. On the one hand, this strategy can facilitate the cyclometallation occurring at the pyridine site by taking steric and electronic effects into account. On the other hand, it allows, for certain ligand structures, the coordination of a second metal center after the C,N-coordination of the first one, providing a rather simple access to bimetallic complexes [4]. Corresponding bimetallic complexes may be of interest for both catalytic and photochemical applications [5].

Due to the very strong Ir-C bond, iridium(III) is one of the most reactive transition metal ions with respect to cyclometallation reactions. We here report a study on a series of η^5 -Cp* iridium(III) complexes that combines preparative pathways and gas-phase CID-MS experiments and provides detailed insight into the requirements of cyclometallation reactions with a well-defined late transition metal fragment.

Results and discussion

We here apply five ligands possessing different electronic and steric properties. The ligands **1-5** are based on a common structural scaffold, containing a (2'-pyridinyl)(5-butyl-2-pyrimidinyl) backbone. The butyl substituent at the pyrimidine ring was chosen to increase the solubility of the resulting complexes due to issues in earlier works. To investigate the steric and electronic impact of different substituents at the pyridine entity on the cyclometallation, the (2'-pyridinyl)(5-butyl-2-pyrimidinyl) system was varied at two different positions, which allows a direct comparison with the

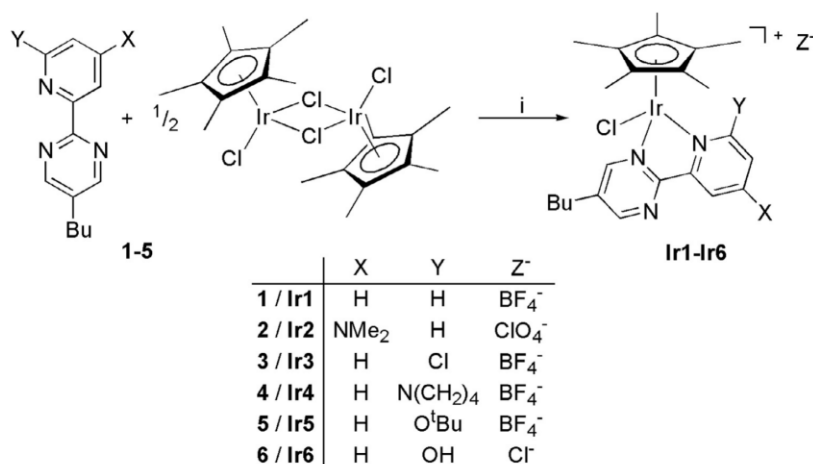
* Corresponding author.
E-mail address: thiel@chemie.uni-kl.de (W.R. Thiel).



Scheme 1. Synthesis routes leading to ligands 1-5. i), vi), ix) and xiii) NaOMe/NH₄Cl, MeOH, 18 h, reflux; ii), vii), x) and xiv) 1) NaH, THF, 18 h, 25°C; 2) A, 48 h, 110°C; iii) Me₂SO₄, 2 h, 75°C; iv) KCN, 18 h, -8 – 25°C [19]; v) aq. HNMe₂, H₂O/DCM, 18 h, 25°C [20]; viii) CuCN, DMF, 18 h, 150°C; xi) n-BuLi, pyrrolidine, THF, 18 h, 25°C, xii) KO^tBu, 18-crown-6, THF, reflux [21].

basic structure. The selected synthesis pathways are depicted in Scheme 1. According to our earlier results, substituents having a +M-effect turned out to be beneficial for this type of cyclometallation reaction, which can be explained by its mechanism. The substitution of the carbon-bound hydrogen atom in ortho-position

(3-position of the pyridine ring) follows a S_EAr reaction. We therefore decided to introduce either alkylamino or alkoxy groups in the 4- or in the 6-position of the pyridine allowing for an optimum delivery of electron density to the critical carbon atom via the mesomeric effect of these groups. Since a chloride substituted ligand



Scheme 2. Synthesis of the N,N'-coordinated iridium(III) compounds. i) salt for the introduction of the appropriate counter anion (see Experimental Section), CH₂Cl₂, 18 h, 25°C.

derivative was an intermediate in the synthesis of ligand **4**, it was included in this investigation as well. However, for a comprehensive understanding of the cyclometallation process, the discussed electronic considerations have to be modified by the steric impact of the substituents.

Although all ligands are structurally rather related, different synthesis routes are required to access them in good yields and high purities. Nevertheless, the basic strategy in each case was the same: the formation of the pyrimidine ring using a mixture of 2-butyl-1-methoxyprop-1-enal and 2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal (denoted as **A** in Scheme 1) to access the butyl substitution in combination with an appropriate amidinium salt. The crucial substituent on the pyridine ring however was obtained either by the regioselective substitution of some commercially accessible pyridine precursors or, in case of ligand **4**, in the final step by a nucleophilic aromatic substitution reaction. While the products of steps iii) and vi) were just intermediates and thus neither completely isolated nor purified nor characterized, all other products and ligands were fully characterized by NMR, IR spectroscopy (see the Experimental section and the Supporting Information) and elemental analysis.

The pyrimidine entity of ligands **1-5** show similar ¹H and ¹³C NMR resonances. Since the rotation around the central C-C bond of the ligand is unhindered, only one singlet proton resonance at around 8.7 ppm is observed for this moiety. On the other hand, the resonances of pyridine protons in the ¹H NMR spectra differ largely due to the electronic influence of the substituents and the substitution pattern. In addition to signals of their pyrimidinylpyridine fragments, ligands **2**, **4** and **5** show resonances in the aliphatic region proving the presence of the tertiary amino resp. tert-butoxy groups (**2**: 3.02; **4**: 3.59, 2.01; **5**: 1.67 ppm).

Treatment of half of an equivalent of [η⁵-Cp*IrCl₂]₂ (η⁵-Cp* = η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl) with ligands **1-4** provided the according N,N'-coordinated iridium(III) compounds **Ir1-Ir4** in high yields (Scheme 2).

Interestingly, ligand **5** yielded two different compounds depending on the reaction conditions: On one side, **Ir5** could be isolated, which bears the intact ligand N,N'-coordinated to the iridium(III) site. Additionally, compound **Ir6** was obtained, which is N,N'-coordinated as well, but the tert-butoxy group had fragmented during the reaction leading to a hydroxy function at the

pyridine ring. Degradation of a tert-butoxy group has been described in the literature and is usually promoted by the presence of Lewis-acids [6].

It has to be mentioned at this point, that in many of our former studies and in particular with ligands possessing a 2-pyridyl instead of the 4-butyl-2-pyrimidinyl ring, treatment of similar 2,2'-bipyridine-type ligands with [η⁵-Cp*IrCl₂]₂ directly led to the cyclometallated, thus C,N-coordinated complexes. N,N'-Coordinated compounds such as **Ir1-Ir6** were postulated to be the primarily formed intermediates on the route to C,N-coordination. N,N'- and C,N-coordination can unambiguously be identified by means of ¹H NMR spectroscopy. We explain the hindrance of the cyclometallation in the case of ligands **1-5** with the presence of the electron deficient 4-butyl-2-pyrimidinyl ring. The presence of the second nitrogen atom in this ring weakens the Ir-N bond at this donor site. This is compensated by a strengthening of the Ir-N bond at the pyridine ring, which rises the barrier for the breaking of this bond that is required in the primary step of the roll-over cyclometallation. The fact that this series of ligands exclusively leads to N,N'-coordination allowed for a detailed gas-phase study on the relative energetics of the cyclometallation process depending on the substitution pattern at the ligand backbone. The perfect method for such a study is CID ESI mass spectrometry, wherein the energy uptake of the cationic complexes caused by collisions with neutral atoms in the gas-phase leads to fragmentation.

All complexes were successfully synthesized and characterized by NMR and IR spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry. According to the free ligands, the NMR resonances of the pyrimidine entities of compounds **Ir1-Ir6** are also largely similar. However, while a singlet peak was observed in the ¹H NMR spectra of ligands **1-5**, there are two doublets for the pyrimidine protons in the ¹H NMR spectra of the iridium(III) complexes proving the chelating coordination of the pyrimidinylpyridine ligands, which prevents rotation around the central C-C on the NMR timescale. Compared to the free ligands, the NMR resonances of the iridium(III) complexes are generally shifted to lower field, indicating a transfer of electron density from the ligand to the Lewis-acidic metal site. Aside some effects concerning the chemical shift, the number of the resonances in the ¹H NMR spectra does not change by coordination of the pyrimidinylpyridine ligands to the iridium(III) centers. This proves that all ligands are undergoing

N,N'-coordination, roll-over cyclometallation does not take place under the given reaction conditions. This would lead to a loss of one proton. The ^1H NMR spectra of **Ir2** and **Ir4** reflect the steric environment of the amino groups: At room temperature, there is one sharp resonance of the two methyl groups of **Ir2**, which speaks for a rapid rotation around the C-N bond according to the NMR time scale. In contrast, the ^1H NMR spectrum of **Ir4** shows dynamic behavior due to hindered rotation of the pyrrolidine moiety that reflects the steric interference with the iridium(III) center and its other ligands. The NMR spectra of complexes **Ir5** and **Ir6** need to be discussed in more detail, since they were synthesized from the same starting materials but are quite different in the end. For **Ir5**, the differences in the chemical shifts of the free ligand and the corresponding iridium(III) complex are similar to those of compounds **Ir1**-**Ir4**. However, for **Ir6** shifts in different directions were observed. In particular, the resonances of protons H3 and H5 are both shifted to lower field compared to the ligand, whilst the same protons shift to different directions for **Ir5**. Most importantly, the ^1H and ^{13}C NMR resonances of the tert-butoxy group are no longer present, proving the partial degradation of this group during the synthesis. In addition to spectroscopic characterization, three of the iridium(III) complexes could be crystallized and thus structurally be analyzed by means of x-ray diffractometry (Figs. 1–3).

Iridium compounds **Ir1**, **Ir2** and **Ir4** are something like teaching examples for the influence of bulky substituents on the environment of the metal center. In **Ir1** and in **Ir2**, the two Ir-N bonds are of almost identical length, while in **Ir4**, the Ir1-N1 bond at the sterically unhindered side is by about 0.1 Å shorter than the Ir1-N3 bond, which is next to the bulky pyrrolidinyl ring. It can be postulated that the bond energy of the Ir1-N3 bond is therefore significantly lowered. According to the changes in the bond lengths, the angles around the iridium(III) site are also influenced. The angle Cl1-Ir1-N3 is for example largely widened. In addition, the distances between the iridium(III) site and the carbon atoms of the $\eta^5\text{-Cp}^*$ ligand are largely differing in **Ir4**, while they are almost identical in **Ir1** and **Ir2**. The most eye-catching effect is the internal twist of the N,N' ligand in **Ir4**, where a torsion angle of about 16° is measured. One can imagine, that the pyridine site of the ligand is on the way to leave the coordination to the iridium(III) center and thus on the way to roll-over cyclometallation.

The stabilities of the cationic iridium(III) complexes were investigated in the gas-phase by means of CID ESI-MS experiments. With the exception of compound **Ir5**, the complexes underwent fragmentation by splitting off a fragment of $m/z = 36$, which corresponds to HCl [7]. In a detailed study on $\eta^5\text{-Cp}^*$ compounds of Group IX elements, we were recently able to show that for $\eta^5\text{-Cp}^*$ iridium(III) compounds of this type, the hydrogen atom of the HCl fragment originates from the N,N' donor ligand [8], which in the present case is the pyridine ring. The alternative C-H bond cleavage at the $\eta^5\text{-Cp}^*$ ligand leading to iridium(I) fulvene compounds is less favored. The fragmentation by HCl expulsion with the hydrogen atom stemming from the pyridine ring results in cyclometallated 16 VE species as depicted in Scheme 3.

In contrast to the complexes **Ir1**⁺-**Ir4**⁺ and **Ir6**⁺, CID ESI-MS experiments with complex **Ir5**⁺ do not yield fragmentation by HCl expulsion, which would give rise to roll-over cyclometallation as observed in the cases of **Ir1**⁺-**Ir4**⁺. Instead, complex **Ir5**⁺ undergoes a cleavage, which yields a fragment of $m/z = 56$, which we assign to isobutene (C_4H_8). Likely, the hydroxy functionalized iridium(III) cation **Ir6**⁺ is formed. This is in agreement with the observation that during the synthesis of **Ir5** compound **Ir6** is formed as well, which underlines the lability of the tert-butoxy substituent. However, CID ESI-MS experiments not only provide some insight into intramolecular rearrangements. Moreover, they may elucidate the influence of the substituents on the fragmentation process by recording the fragment yields as a function of excitation ampli-

tudes. The obtained CID ESI-MS data of **Ir1**⁺-**Ir4**⁺ and **Ir6**⁺ are depicted in Fig. 4.

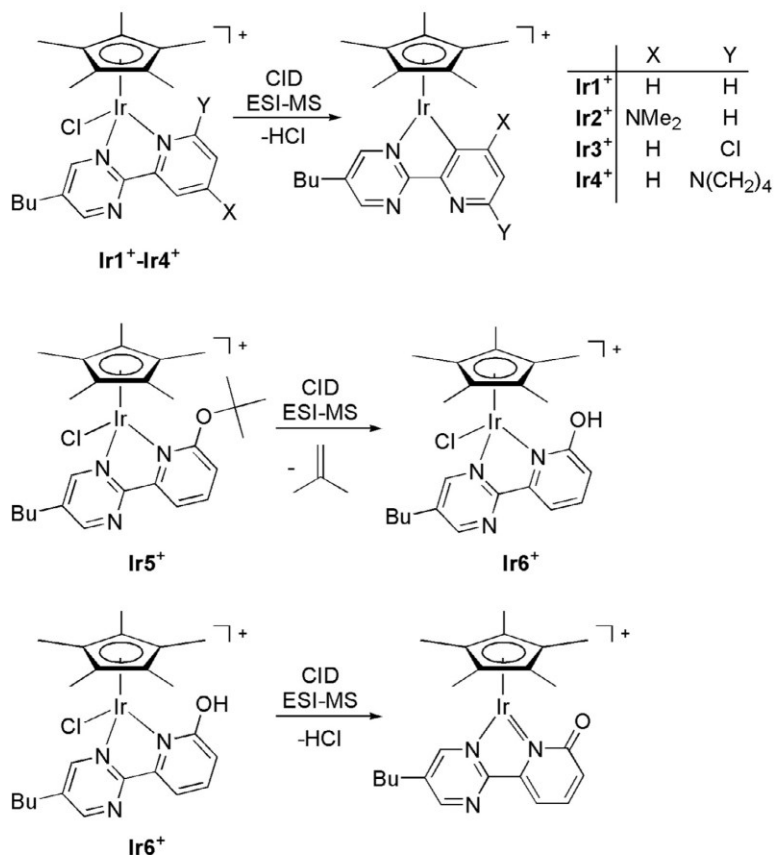
Obviously, there are pronounced differences in the fragmentation energies depending on the nature of the substituents at the N,N' ligand. The lowest fragmentation threshold is found for the cation **Ir6**⁺. As illustrated in Scheme 3 the hydrogen atom in this case does not come from the chelating ligand but from the acidic OH group. Consequently, the cleavage of an Ir-N bond is not necessary for the evolution of HCl. Instead, an anionic amide-type ligand is formed from the hydroxypyridine unit. We proved this by labelling the OH group with deuterium and repeating the CID ESI-MS experiment with the deuterated cation **Ir6(D)**⁺, which leads to an exclusive observation of DCI fragmentation (see the Supporting Information). In contrast to **Ir6**⁺, the cations **Ir1**⁺-**Ir4**⁺ undergo cleavage of a C-H bond at the pyridine ring and form cyclometallated products. In this series, cation **Ir4**⁺ performs this transformation under the mildest conditions, which can be explained by the already stressed Ir1-N3 bond (Fig. 3) being caused by the bulkiness of the pyrrolidinyl substituent in the 6-position of the pyrimidine ring. Cation **Ir4**⁺ is followed by **Ir3**⁺ bearing a less bulky chloro substituent in the same position. Interestingly, cation **Ir2**⁺ with a dimethylamino substituent in the 4-position of the pyrimidine ring is still more active than the unfunctionalized complex **Ir1**⁺, which can be explained by the well-known activating effect of this substituent in $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reactions. It seems not to be detrimental that the dimethylamino substituent will end up in a sterically unfavorable position next to the coordinating carbon atom after the roll-over cyclometallation. This is due to the fact, that these reactions in the gas-phase are no equilibrium reactions! Once the fragment is cleaved, it cannot return anymore.

Conclusion

Five different substituted but related ligand systems were synthesized and characterized. All were treated with an iridium(III) precursor to yield N,N'-coordinated complexes. In case of ligand **5**, two different compounds **Ir5** and **Ir6** could be isolated depending on the reaction conditions. Compounds **Ir1**, **Ir2** and **Ir4** could be analyzed by X-ray diffractometry. CID ESI-MS experiments were carried out to enlighten the influence of the different substitution pattern on the roll-over cyclometallation progress. A clear trend being explained by a combination of electronic and steric effects of the different functional groups at the different positions of the pyridine ring could be worked out. The tert-butoxy group however shows a largely different behavior. Although being sterically demanding in the 6-position of the pyridine ring, it does not result in a facilitated cyclometallation but undergoes fragmentation into a iso-butene molecule and leaves an OH group at the pyridine ring. The protic OH group furthermore easily delivers the proton that is required for the fragmentation of HCl and thus prevents any cyclometallation.

Experimental section

ESI-MS and CID experiments: All electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and collision induced dissociation (CID) measurements were performed with an amaZonSL instrument from Bruker Daltonics. As scan range 200–800 m/z were chosen and scanned with a scan speed of 8100 $m/z \text{ s}^{-1}$. The complexes were dissolved in dichloromethane and diluted in acetonitrile to approximately $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The solutions were continuously infused into the instrument using a syringe pump with a flow rate of 100–200 $\mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ and dried with a nitrogen flow heated to 180°C with a flow rate of 4 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. All transfer parameters were kept constant during the experiments with helium as buffer gas at an average pressure of $\sim 10^{-3}$ mbar. The experiments were performed



Scheme 3. Behavior of the iridium(III) cations **Ir1⁺**–**Ir6⁺** under CID ESI-MS conditions.

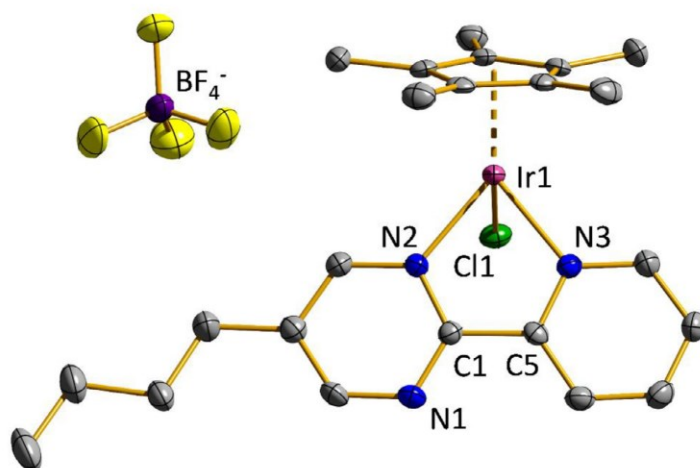


Fig. 1. Molecular structure of the iridium(III) compound **Ir1** in the solid state. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°] and torsion angles [°]: Ir1–Cl1 2.3844(8), Ir1–N2 2.110(3), Ir1–N3 2.097(3), Ir1–C 2.160(3) – 2.193(4), Ir1–Cp* 1.7966(2), Cl1–Ir1–N2 85.02(7), Cl1–Ir1–N3 83.23(8), N2–Ir1–N3 76.90(10), N2–Ir1–N3–C5 –0.9(2). Cp* is the centroid of the η⁵-Cp* ligand.

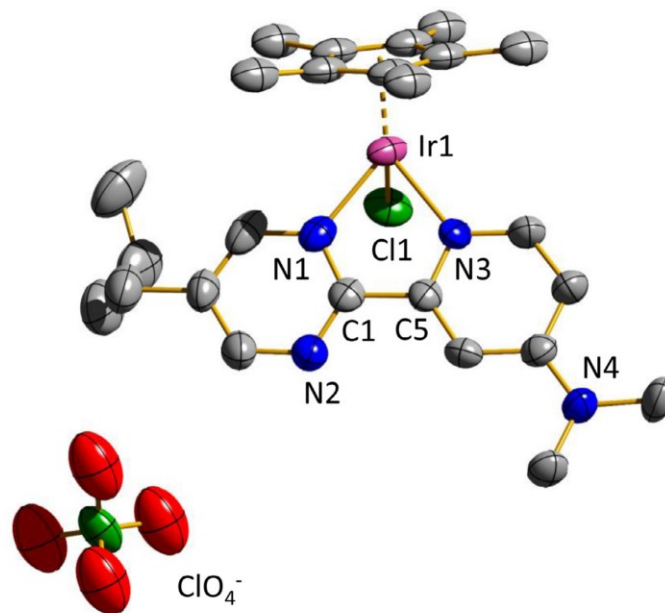


Fig. 2. Molecular structure of the iridium(III) compound **Ir2** in the solid state. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°] and torsion angles [°]: Ir1-Cl1 2.399(3), Ir1-N1 2.080(9), Ir1-N3 2.088(9), Ir1-C 2.15(2) - 2.16(2), Ir1-Cp* 1.7581(6), Cl1-Ir1-N1 84.0(2), Cl1-Ir1-N3 85.5(2), N1-Ir1-N3 76.2(3), N1-C1-C5-N3 0.3(11), Cp* is the centroid of the η^5 -Cp* ligand.

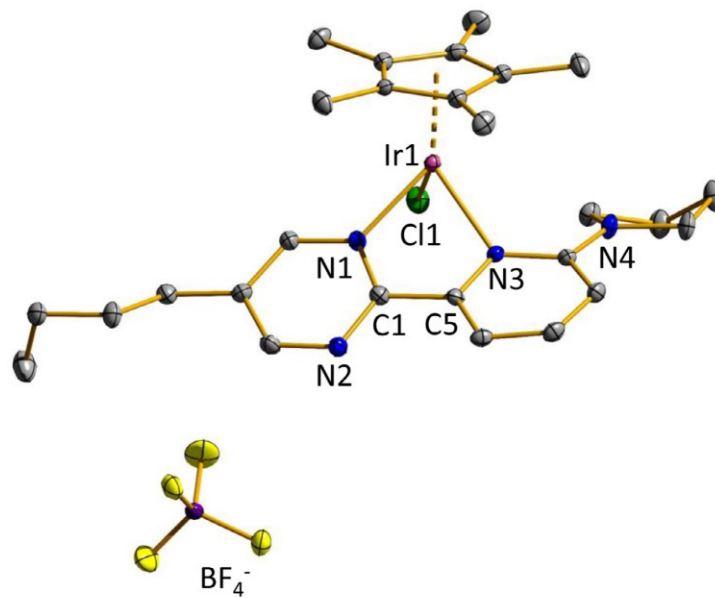


Fig. 3. Molecular structure of the iridium(III) compound **Ir4** in the solid state. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°] and torsion angles [°]: Ir1-Cl1 2.396(2), Ir1-N1 2.084(6), Ir1-N3 2.188(6), Ir1-C 2.134(7) - 2.222(7), Ir1-Cp* 1.7881(3), Cl1-Ir1-N1 83.9(2), Cl1-Ir1-N3 96.4(2), N1-Ir1-N3 76.3(2), N1-C1-C5-N3 15.6(9), Cp* is the centroid of the η^5 -Cp* ligand.

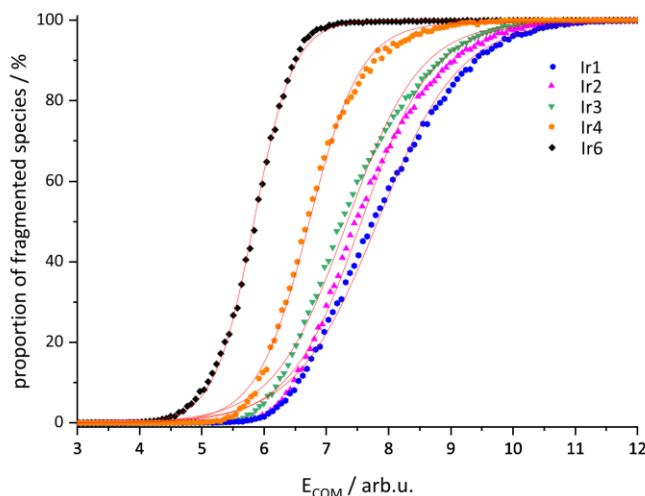


Fig. 4. Fragment yields of the CID ESI-MS experiments on the cationic iridium(III) complexes Ir1*-Ir4* and Ir6*.

Table 1
E_{COM}⁵⁰ values for Ir1-Ir6.

	E _{COM} ⁵⁰ / *10 ⁻³	error / *10 ⁻⁶
Ir1	7.82	± 7.51
Ir2	7.65	± 7.71
Ir3	7.31	± 7.78
Ir4	6.72	± 4.70
Ir5	-	-
Ir6	5.84	± 7.79

with the software trapControl Version 8.0 by Bruker Daltonics, the analysis of the data was carried out with the software DataAnalysis Version 4.0 by Bruker Daltonics. All experiments in the present study were performed under the same set of condition.

By isolating the target complex and stepwise increase of the fragmentation amplitude inside the Paul trap, CID appearance curves were obtained. The instrument specific energy scale (E_{LAB}) was corrected by a center of mass transformation to take into account the dependency of the energy transfer by inelastic collisions on the mass of the precursor ions (m_{ion}) and of Helium atoms (m_{He}) (Eq. 1) [9].

$$E_{\text{COM}} = \left(\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{He}} + m_{\text{ion}}} \right) \cdot E_{\text{LAB}} \quad (1)$$

Finally, the appearance curves were fitted by a sigmoidal function to obtain the so called E_{COM}⁵⁰ values at which half of the precursor ions are fragmented (Table 1). These points also can be associated to the relative stability of the complexes and provide an experimental access to relative activation energies [10].

General Remarks: All reactions were carried out under an atmosphere of dinitrogen. The solvents were dried and degassed before use according to standard techniques. Other reagents were obtained from commercial suppliers and used as received. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on BRUKER Spectrospin Avance 400 and 600 spectrometers at room temperature (unless otherwise denoted). The chemical shifts are referenced to internal solvent resonances and the assignment of the resonances refers to the numbering schemes provided in the Supporting Information to this manuscript. Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-ATR-IR spectrometer Spectrum 100 equipped with a diamond coated ZnSe window. Elemental analyses (C,H,N) were car-

ried out with a vario MICRO cube elemental analyzer at the Analytical Laboratory of Technische Universität Kaiserslautern. All commercially available starting materials were purchased from Sigma Aldrich and used without any further purification. Toluene and dichloromethane were dried in a MB-SPS solvent dryer. Tetrahydrofuran was dried over potassium/benzophenone, acetonitrile was dried over CaH₂. The mixture of 2-butyl-1-methoxyprop-1-enal and 2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal, which was used for the synthesis of the 5-butyl-pyrimidin-2-yl site of the ligand, [11] 2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyridine (1) and 2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyrimidine (2) were synthesized according to published procedures [3a,4].

4-Nitro-2-picolylnitrile [6]: 9.53 g (68 mmol) of 4-nitropyridine-N-oxide and 8.83 g dimethylsulfate (6.64 mL, 70.0 mmol) were heated to 75°C for 2 h (**Caution! Explosive at T > 100°C**). After cooling to room temperature, 25 mL of water was added and the mixture was cooled to -8°C. Then a solution of 5.20 g of potassium cyanide (79.9 mmol) in 20 mL of water was added dropwise over 5 min under vigorous stirring. After completion, the cooling was removed and the mixture was allowed to stir for 18 h at room temperature. The precipitate solid was filtered off, washed with 20 mL of water and dried under vacuum. Yield: 4.15 g (41%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for C₆H₃N₃O₂ (149.11): C 48.33, H 2.03, N 28.18; found: C 48.53, H 2.12, N 27.86%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.08 (d, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, H6, 1H), 8.43 (d, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, H3, 1H), 8.29 (dd, ³J_{H,H} = 5.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, H5, 1H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 154.0 (C2), 153.7 (C6), 136.2 (C4), 121.4 (C3/C5), 119.7 (C3/C5), 115.7 (C7). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 3096m, 2247w, 1578w, 1537m, 1355s.

4-Dimethylamino-2-picolylnitrile: In a 15 mL crimp-cap vial 2.00 g (13.5 mmol) of 4-nitro-2-picolylnitrile were dissolved in 4.56 g (5.37 mL, 40.5 mmol) of a 40% dimethylamine solution in water and 4 mL of dichloromethane. The vial was thoroughly closed and the mixture was stirred for 18 h at room temperature. Then the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted three times with 20 mL of dichloromethane. The combined organic phases were dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum. Yield: 1.62 g (82%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for C₈H₉N₃ × (H₂O)_{0.05} (147.18): C 64.11, H 6.27, N 28.04; found: C 64.55, H 6.25, N 27.68%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.23 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, H6, 1H), 6.86 (d,

$^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H3, 1H), 6.59 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H5, 1H), 3.04 (s, H9, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ 154.2 (C2), 150.8 (C6), 134.2 (C4), 118.3 (C7), 111.7 (C3/C5), 108.8 (C3/C5), 39.3 (C9). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3076w, 2933w, 2234w, 1598s, 991s, 825s.

6-Chloro-2-picolynitrile [12]: 50.0 g (338 mmol) of 2,6-dichloropyridine and 15.3 g (169 mmol) of copper(I) cyanide were added to 100 mL of dry DMF. The mixture was heated to 160°C for 18 h. After cooling to room temperature the resulting suspension was poured onto 400 mL of a saturated aqueous solution of Na_2CO_3 and extracted three times with 300 mL of ethyl acetate. The combined organic phases were dried over MgSO_4 . After filtration of the drying agent, the solvent was removed under reduced pressure and the raw product was purified by column chromatography (ethyl acetate/n-hexane 1:4 v/v). Yield: 9.84 g (42%) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2$ (138.55): C 52.01, H 2.18, N 20.22; found: C 52.01, H 2.25, N 20.30%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.83 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, H3, 1H), 7.7 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, H4, 1H), 7.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, H2, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ 152.9 (C5), 139.8 (C3), 133.6 (C1), 128.6 (C4), 127.3 (C2), 116.0 (CN). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3081w, 3059w, 2240w ($\nu_{\text{C=N}}$), 1570m, 1553m, 1430m, 1143m, 985m, 805s, 678m.

6-tert-butoxy-2-picolynitrile [8]: 5.32 g (46.0 mmol) of potassium tert-butoxide were dissolved in 20 mL of THF and dropwise added to a solution of 289 mg (1.10 mmol) of 18-crown-6 and 3.00 g (46.0 mmol) of 6-chloro-2-picolynitrile in 20 mL of THF. The resulting mixture was heated to 75°C for 18 h. After cooling to room temperature, 50 mL of water were added and the mixture was extracted three times with 100 mL of diethylether. The combined organic phases were dried over MgSO_4 , filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (MPLC, n-hexane:ethylacetate 100:0:0:100). Yield: 2.26 g (59%) of an orange-colored solid. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (176.22): C 68.16, H 6.86, N 15.90; found: C 68.06, H 6.88, N 15.83%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, H4, 1H), 7.21 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.20$ Hz, H5, 1H), 6.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, H3, 1H), 1.59 (s, H9, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ 164.0 (C6), 138.8 (C4), 129.9 (C2), 121.5 (C5), 118.1 (C3), 117.8 (C7), 81.1 (C8), 28.1 (C9). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3082w, 2977s, 2235w, 1591m, 1442s, 1340s, 1158s, 808s.

General method for the synthesis of the guanidinium chlorides [13]: 0.2 eq. of sodium were dissolved in methanol (1.00 mL/mmol of the resp. picolynitrile) and 1 eq. of the resp. picolynitrile was added. After stirring for 17 h at 20°C, 1 eq. of NH_4Cl was added and the resulting mixture was heated to reflux for 3 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum and the remaining solid was diluted with ethanol (1.00 mL/mmol of the resp. picolynitrile). After refluxing for 1 h, the hot solution was filtered and the solvent was again removed under vacuum. The crude product was recrystallized from n-pentane and isopropanol (1:1).

Pyridin-2-ylguanidinium chloride: 10.5 g (100 mmol) of 2-pyridincarbonitrile, 0.46 g (20.0 mmol) of sodium, 5.35 g (100 mmol) of ammonium chloride. Yield: 13.8 g (88%) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}_2$ (156.61): C 45.73, H 5.13, N 26.66; found: C 45.92, H 5.17, N 26.50%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ 9.76 (s, NH_2 , 4H), 8.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, H6, 1H), 8.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, H3, 1H), 8.15 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, H4, 1H), 7.78 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, H5, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6 , 101 MHz): δ 162.3 (C7), 149.9 (C6), 144.0 (C2), 138.3 (C3), 128.5 (C4), 123.5 (C5). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3030w, 2971m, 1739s, 1556s, 1380s, 1218s, 755m.

6-Chloropyridin-2-ylguanidinium chloride: 2.65 g (19.1 mmol) of 6-chloro-2-picolynitrile, 87.9 mg (3.82 mmol) of sodium, 1.02 g (19.1 mmol) of ammonium chloride. Yield: 3.23 g (88%) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3$ (192.05):

C 37.52, H 3.67, N 21.88; found C 37.22, H 3.72, N 21.85%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ 9.72 (br. s, $-\text{NH}_2$, 4H), 8.42–8.39 (m, H3), 8.22 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, H4, 1H), 7.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, H5, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6 , 101 MHz): δ 162.5 (C7), 158.2 (C6), 141.4 (C2), 138.5 (C4), 111.4 (C5), 110.4 (C3), 86.0 (C8), 37.7 (C9). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3228m, 3049s, 1680s, 1565m, 1513m, 1431m, 1147m, 1064m, 820w, 723m.

6-tert-Butoxypyridin-2-ylguanidinium chloride: 3.54 g (20.1 mmol) of 6-tert-butoxy-2-picolynitrile, 92.0 mg (4.00 mmol) of sodium, 1.08 g (20.1 mmol) of ammonium chloride. Yield: 3.23 g (14.1 mmol) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O} \times (\text{NH}_4\text{Cl})_{0.1}$ (229.71): C 51.10, H 7.03, N 18.47; found C 51.12, H 7.04, N 18.55%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 9.11 (br. s, $-\text{NH}_2$, 4H), 8.00–7.92 (m, H4, 1H), 7.84 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, H5, 1H), 7.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, H3, 1H), 1.57 (s, H9, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ 168.5 (C7), 168.0 (C6), 167.6 (C2), 146.5 (C4), 124.2 (C5), 122.0 (C3), 86.0 (C8), 33.6 (C9). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3127m, 3007m, 1692m, 1595m, 1440s, 1168s, 974m, 743s.

General method for the synthesis of the ligands: To a suspension of 1 eq. of sodium hydride (60% in mineral oil) in THF (0.60 mL/mmol of the resp. guanidinium chloride), 1 eq. of the resp. guanidinium chloride was added. The mixture was stirred at room temperature until no more gas evolution could be observed. Then the solvent was removed under vacuum and toluene (1.00 mL/mmol of the resp. guanidinium chloride) was added. 1.1 eq. of a mixture of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal and 2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal were added and the resulting mixture was heated to 120°C for 48 h. After cooling to room temperature, 50 mL of water were added and the aqueous phase was extracted with three times with 50 mL of dichloromethane. The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography [14].

5-Butyl-2-(pyridin-2-yl)pyrimidine (1): 3.81 g (24.2 mmol) of pyridin-2-ylguanidinium chloride, 966 mg (24.2 mmol) of sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), 2.52 g (16.1 mmol) of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal/2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal. Yield: 2.36 g (69%) of a yellow oil. Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3 \times (\text{H}_2\text{O})_{0.1}$ (213.28): C 72.60, H 7.12, N 19.54; found C 72.31, H 6.83, N 19.43%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, H9, 1H), 8.70 (s, H3, 2H), 8.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, H6, 1H), 7.8 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, H7, 1H), 8.4 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, H8, 1H), 2.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, H10, 2H), 1.62 (quin, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, H11, 2H), 1.36 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, H12, 2H), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, H13, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ 161.5 (C1), 157.3 (C3), 154.7 (C5), 150.0 (C9), 136.8 (C7), 134.4 (C4), 124.5 (C8), 123.0 (C6), 32.7 (C10), 29.9 (C11), 22.0 (C12), 13.7 (C13). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2932w, 1584w, 1542w, 1422s.

5-Butyl-2-(4-dimethylaminopyridin-2-yl)pyrimidine (2): 50.6 mg (2.20 mmol) of sodium were completely dissolved in 20 mL of MeOH and 1.62 g (11.0 mmol) of 4-dimethylamino-2-picolynitrile dissolved in 30 mL of MeOH were added. After stirring for 17 h at 20°C, 588 mg (11.0 mmol) NH_4Cl were added and the resulting mixture was heated to reflux for 3 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum and the remaining solid was diluted with 11 mL of ethanol. After refluxing for 1 h, the hot solution was filtered and the solvent was again removed in vacuum. The crude intermediate was used without any further purification and thus suspended in 40 mL of toluene and 455 mg (11.4 mmol) of sodium hydride (60% in mineral oil) were added. After completion of the gas evolution, 1.48 g (9.47 mmol) of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal/2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal were added and the mixture was heated to 120°C for 48 h. After the solvent was removed under vacuum, the crude product was purified by column chromatogra-

phy (MPLC, n-hexane:ethyl acetate 100:0-0:100, + 5 % of triethylamine). Yield: 1.08 g (38%) of an orange-colored oil. Elemental analysis calcd. for $C_{15}H_{20}N_4 \times (H_2O)_{0.6}$ (256.35): C 67.44, H 8.00, N 20.97; found C 67.02, H 7.78, N 21.42%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.77 (s, H3, 2H), 8.25 (d, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H9, 1H), 7.60 (d, $^4J_{HH} = 2.8$ Hz, H6, 1H), 6.70 (dd, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, $^4J_{HH} = 2.4$ Hz, H8, 1H), 3.02 (s, H14, 6H), 2.63 (t, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H10, 2H), 1.59 (quin., $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H11, 2H), 1.32 (sex., $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H12, 2H), 0.90 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H13, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 162.1 (C1), 157.0 (C3), 154.9 (C5), 154.6 (C7), 149.4 (C9), 134.1 (C4), 107.4 (C8), 105.9 (C6), 38.3 (C14), 32.3 (C11), 29.0 (C10), 21.7 (C12), 13.7 (C13). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2962m, 2928m, 2857m, 1589m, 1442s, 781m.

5-Butyl-2-(6-chloropyridin-2-yl)pyrimidine (3): 7.03 g (36.6 mmol) of 6-chloropyridin-2-ylguanidinium chloride, 1.46 g (36.6 mmol) of sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), 5.71 g (36.6 mmol) of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal/2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal. Yield: 3.75 g (41%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for $C_{13}H_{14}N_3Cl$ (247.72): C 63.03, H 5.70, N 16.96; found C 62.72, H 5.74, N 16.96%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.69 (s, H3, 2H), 8.36 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H6, 1H), 7.76 (t, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, H7, 1H), 7.39 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H8, 1H), 2.63 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H10, 2H), 1.61 (p, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H11, 2H), 1.34 (sex., $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H12, 2H), 0.91 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H13, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 160.5 (C1), 157.6 (C3), 155.6 (C5), 152.0 (C9), 139.5 (C7), 135.0 (C4), 125.5 (C8), 121.8 (C6), 32.9 (C11), 30.1 (C10), 22.2 (C12), 13.2 (C13). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2955m, 2927m, 2870w, 1542s, 1417m, 1129m, 778s.

5-Butyl-2-(6-pyrrolidin-1-ylpyridin-2-yl)pyrimidine (4): 579 mg (8.14 mmol) of pyrrolidine were dissolved in 10 mL of THF and 2.57 g (7.46 mmol, 2.98 mL) of a 2.5 M solution of n-butyl lithium in n-hexane were added. The solution was stirred for 1 h at room temperature (solution A). 1.68 g (6.78 mmol) of compound **3** were dissolved in 20 mL of THF and solution A was added drop-wise over a period of 30 min. The resulting mixture was stirred for 18 h at room temperature. The mixture was cautiously added to 100 mL of ice water and extracted three times with (100 mL) of ethyl acetate. The combined organic phases were dried over $MgSO_4$, filtered and the solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (MPLC, EtOAc:Hex, 0:100-25:75, 25 min). Yield: 0.86 g (45%) of a pale-yellow solid. Elemental analysis calcd. for $C_{17}H_{22}N_4 \times (C_4H_8O_2)_{0.10}$ (282.39): C 71.77, H 8.15, N 19.24; found: C 71.53, H 7.90, N 19.61%. 1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ 6.903, H 7.97, N 20.13; found: C 69.16, H 8.02, N 20.15%. 1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ 8.69 (s, H3, 2H), 7.64-7.61 (m, H6, 1H), 7.59-7.54 (m, H7, 1H), 6.47 (dd, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H8, 1H), 3.62-3.57 (m, H14, 4H), 2.64 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, H10, 2H), 2.03-1.99 (m, H15, 4H), 1.63 (quin., $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, H11, 2H), 1.38 (sex., $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H12, 2H), 0.94 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H13, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 163.0 (C1), 157.7 (C9), 157.4 (C3), 153.6 (C5), 137.7 (C7), 133.7 (C4), 111.5 (C6), 108.0 (C8), 46.9 (C14), 33.0 (C11), 30.1 (C10), 25.7 (C15), 22.2 (C12), 13.9 (C13). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2962m, 2928m, 2857m, 1589m, 1457s, 1442s, 781m.

5-Butyl-2-(6-tert-butoxypropyl-2-yl)pyrimidine (5): 2.64 g (11.5 mmol) of 6-tert-butoxypropyl-2-ylguanidinium chloride, 0.46 g (11.5 mmol) of sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), 1.79 g (11.5 mmol) of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal/2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal. Yield: 1.06 g (32%) of an orange-brown oil. Elemental analysis calcd. for $C_{13}H_{15}N_3 \times (H_2O)_{0.25}$ (285.40): C 70.44, H 8.17, N 14.50; found C 70.39, H 8.04, N 14.54%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.69 (s, H3, 2H), 7.94 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H6, 1H), 7.68-7.64 (m, H7, 1H), 6.77 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, H8, 1H), 2.67-2.61 (m, H11, 2H), 1.67 (s, H15, 9H), 1.65-1.59 (m, H10, 2H), 1.44-1.35 (sex., $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H12, 2H), 0.95 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H13, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 163.8 (C1), 162.5 (C9), 157.4 (C3), 152.8 (C5), 139.0 (C7), 133.9 (C4), 116.3 (C6), 114.6 (C8), 80.0

(C14), 32.9 (C11), 30.1 (C10), 29.0 (C15), 22.3 (C12), 13.9 (C13). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2979w, 2937w, 2237w, 1592m, 1443s, 1431s, 1158s, 808s.

General method for the synthesis of the N,N-coordinated iridium(III) complexes: 1.00 eq. of bis((dichlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)), 1.05 eq. of the appropriate ligand and a 1.00 eq. of a salt providing the required counter anion were filled into a crimp-cap vial. The vial was closed and the atmosphere was exchanged against nitrogen. Then 5.0 mL of dichloromethane were added and the mixture was allowed to stir for 18 h.

(N,N'-5-Butyl-2-pyridin-2'-ylpyrimidine)(chlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) tetrafluoroborate (Ir1): 50.6 mg (237 μ mol) of ligand **1**, 90.0 mg (113 μ mol) of bis((dichlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 25.3 mg (226 μ mol) of sodium tetrafluoroborate. Yield: 68.0 mg (91%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for $C_{23}H_{30}BClF_4IrN_3$ (662.99): C 41.67, H 4.56, N 6.34; found C 41.41, H 4.82, N 6.25%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.91 (d, $^4J_{HH} = 2.4$ Hz, H6, 1H), 8.88 (d, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, H11, 1H), 8.74 (d, $^4J_{HH} = 2.4$ Hz, H3, 1H), 8.64 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, H8, 1H), 8.17 (td, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, H9, 1H), 7.95 (m, H8, 1H), 2.90 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H13, 2H), 1.74 (m, H14, H16, 17H), 1.47 (sex., $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, H15, 2H), 0.98 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H16, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 162.0 (C1), 159.5 (C6), 156.1 (C11), 152.4 (C7), 151.3 (C3), 140.1 (C9), 139.2 (C4), 130.4 (C10), 126.4 (C8), 89.7 (C17), 32.1 (C13), 29.9 (C14), 22.1 (C15), 13.6 (C16), 8.6 (18). ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z calcd. 576.18, found 576.06 (M^+). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2934w, 1630w, 1581w, 1437m, 1056s.

(N,N'-5-Butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidine)(chlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) perchlorate (Ir2): 189 mg (737 μ mol) of ligand **2**, 280 mg (351 μ mol) of bis((dichlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 98.6 mg (702 μ mol) of sodium perchlorate. Yield: 139 mg (86%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for $C_{25}H_{35}Cl_2IrN_4O_4$ (718.69): C 41.78, H 4.91, N 7.80; found C 41.28, H 5.11, N 7.44%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.85 (d, $^4J_{HH} = 2.4$ Hz, H6, 1H), 8.67 (d, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, H3, 1H), 8.24 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, H11, 1H), 7.74 (d, $^4J_{HH} = 3.0$ Hz, H8, 1H), 6.96 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 3.1$ Hz, H10, 1H), 3.26 (d, $^4J_{HH} = 3.0$ Hz, H18, 6H), 2.89-2.83 (m, H12, 2H), 1.73 (m, H14, H20, 17H), 1.47 (sex., $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H12, 2H), 1.00 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, H13, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 163.2 (C1), 159.4 (C6), 156.3 (C9), 155.3 (C3), 151.6 (C7), 149.5 (C11), 138.8 (C4), 111.6 (C10), 109.1 (C8), 88.9 (C19), 39.9 (C18), 32.3 (C14), 30.2 (C13), 22.4 (C15), 13.9 (C16), 9.0 (C20). ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z calcd. 619.22, found 619.25 (M^+). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2928w, 2870w, 1624m, 1437m, 1082s, 1027s.

(N,N'-5-Butyl-2-(6'-chloropyridin-2'-yl)pyrimidine)(chlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) tetrafluoroborate (Ir3): 65.3 mg (264 μ mol) of ligand **3**, 100 mg (126 μ mol) of bis((dichlorido)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 35.3 mg (252 μ mol) of sodium tetrafluoroborate. Yield: 164 mg (92%) of an orange-colored solid. Elemental analysis calcd. for $C_{23}H_{29}BCl_2F_4IrN_3$ (697.43): C 39.61, H 4.19, N 6.03; found C 40.33, H 4.21, N 6.23%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.94 (d, $^4J_{HH} = 2.2$ Hz, H5, 1H), 8.79 (d, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, H3, 1H), 8.60 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H8, 1H), 8.35 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H9, 1H), 8.01 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, H10, 1H), 2.93-2.85 (m, H13, 2H), 1.68-1.65 (m, H14, 2H), 1.62 (s, H18, 15H), 1.43-1.36 (m, H15, 2H), 0.91 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H16, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): δ 161.6 (C1), 160.2 (C5), 157.3 (C3), 154.3 (C7), 153.9 (C11), 143.9 (C9), 140.2 (C4), 131.1 (C10), 125.0 (C8), 90.3 (C17), 32.4 (C14), 30.2 (C13), 22.3 (C15), 13.8 (C16), 9.8 (C18). ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z calcd. 610.14, found 610.09 (M^+). IR (ATR, cm^{-1}): ν 2937w, 1551w, 1434m, 1050s, 1028s, 779m.

Table 2
Crystallographic data, data collection and refinement.

	Ir1	Ir2	Ir4
empirical formula	C ₂₃ H ₃₀ BClF ₄ IrN ₃	C ₂₅ H ₃₅ Cl ₂ IrN ₄ O ₄	C ₂₇ H ₃₇ BClF ₄ IrN ₄
formula weight	662.96	718.67	732.06
crystal size [mm]	0.352 × 0.193 × 0.099	0.25 × 0.15 × 0.12	0.620 × 0.065 × 0.062
T [K]	150(2)	150(2)	100(2)
λ [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	P2 ₁ /n	Fdd2	Cc
a [Å]	7.5016(1)	27.5565(4)	11.6103(10)
b [Å]	24.4011(3)	29.4631(4)	11.1196(9)
c [Å]	13.2914(1)	13.6786(2)	21.7330(17)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.160(1)	90	100.572(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2423.09(5)	11105.7(3)	2758.1(4)
Z	4	16	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.817	1.719	1.763
μ [mm ⁻¹]	12.097	11.390	4.989
F(000)	1296	5696	1448
θ-range [°]	3.623–62.718	3.907–62.749	1.906–33.723
refl. coll.	15677	16846	78703
indep. refl.	3853 [R _{int} = 0.0196]	4324 [R _{int} = 0.0273]	10872 [R _{int} = 0.0667]
data/restr./param.	3853/0/304	4324/414/317	10872/597/383
final R indices [I > 2σ(I)] ^a	0.0208, 0.0498	0.0311, 0.0789	0.0407, 0.0853
R indices (all data)	0.0210, 0.0499	0.0316, 0.0796	0.0508, 0.0891
absol. structure parameter	-	-0.016(14)	-0.027(6)
GoF ^b	1.220	1.021	1.099
Δρ _{max/min} (e·Å ⁻³)	0.793/-0.669	0.604/-0.957	3.479/-1.834

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \omega R2 = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum \omega F_o^2]^{1/2}, ^b \text{GoF} = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}.$$

(N,N'-5-Butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2'-yl)pyrimidine (chlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) tetrafluoroborate (Ir4): 50.0 mg (177 μmol) of ligand **4**, 135 mg (169 μmol) of bis((dichlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 18.9 mg (169 μmol) of sodium tetrafluoroborate. Yield: 116 mg (94 %) of an orange solid. Elemental analysis calcd. for C₂₇H₃₇BCl₂F₄IrN₄ (732.09): C 44.30, H 5.09, N 7.65; found C 44.52, H 5.08, N 7.53%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.79 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H5), 8.55 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, H3), 7.82–7.71 (m, 2H, H9, H8), 7.10 (dd, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H10), 3.91–3.84 (m, 1H, H17), 3.71–3.67 (m, 1H, H17), 3.53–3.42 (m, 2H, H17), 2.84–2.76 (m, 2H, H13), 2.20–2.17 (m, 2H, H18), 2.07–1.95 (m, 1H, H18), 1.86–1.75 (m, 1H, H18), 1.73–1.65 (m, 2H, H14), 1.44–1.35 (m, 17H, H15, H20), 0.96 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, H16). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 163.1 (C7), 162.2 (C1), 160.3 (C5), 157.1 (C3), 152.3 (C11), 139.0 (C4), 138.5 (C9), 116.3 (C8), 115.4 (C10), 89.0 (C20), 53.9 (s, C18), 50.4 (s, 18), 32.6 (C14), 30.2 (C13), 26.3 (C19), 25.5 (C19), 22.3 (C15), 13.9 (C16), 8.8 (C21). ESI-MS (CH₂Cl₂): m/z calcd. 645.23, found. 645.22 (M⁺). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 2961w, 2873w, 1615w, 1505m, 1459s, 1051s, 1033s, 776m.

(N,N'-5-Butyl-2-(6'-tert-butoxyppyridin-2'-yl)pyrimidine (chlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) tetrafluoroborate (Ir5): 110 mg (385 μmol) of ligand **5**, 139 mg (175 μmol) of bis((dichlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 39.2 mg (350 μmol) of sodium tetrafluoroborate. Yield: 148 mg (83%) of an orange-colored solid. Elemental analysis calcd. for C₂₇H₃₈BClF₄IrN₃O × (CH₂Cl₂)_{0.40} (735.09): C 42.79, H 5.09, N 5.46; found C 42.54, H 5.05, N 5.82%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.86 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, H5, 1H), 8.62 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H3, 1H), 8.27 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, H8, 1H), 8.12 (dd, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, H9, 1H), 7.50 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, H10, 1H), 2.86–2.82 (m, H13, 2H), 1.61 (s, H18, 9H), 1.59 (s, H20, 15H), 1.50–1.39 (m, H14, 2H), 1.34–1.21 (m, H15, 2H), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, H16, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 164.6 (C7), 162.4 (C1), 160.1 (C5), 157.2 (C3), 152.0 (C11), 142.4

(C4), 139.6 (C9), 120.1 (C8), 119.3 (C10), 89.4 (C19), 30.2 (C13), 29.6 (C18), 22.4 (C14), 14.2 (C15), 13.9 (C16), 9.2 (C20). ESI-MS (CH₂Cl₂): m/z calcd. 648.23, found 648.19 (M⁺). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 2961w, 2929w, 2875w, 1557w, 1447m, 1050s, 1017s, 783m.

(N,N'-5-Butyl-2-(4'-hydroxypyridin-2'-yl)pyrimidine (chlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) chloride (Ir6): 92.3 mg (323 μmol) of ligand **5**, 129 mg (162 μmol) of bis((dichlorido)(η⁵-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)) and 0.1 mL (72.8 mg, 719 μmol) of triethylamine were dissolved in 5 mL of 1,2-dichlorobenzene and heated to 80°C for 18 h. Then the solution was cooled to room temperature and 10 mL of n-pentane were added. The precipitated solid was filtered off and the remaining solution was dried under vacuum. Yield: 112 mg (57%) of a yellow solid. Elemental analysis calcd. for C₂₃H₃₀Cl₂IrN₃O × (C₆H₄Cl₂)_{0.40} × (C₆H₁₄)_{0.05} (592.18): C 44.69, H 4.71, N 6.08; found C 44.35, H 5.06, N 6.10%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8.60 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, H3 or H5), 8.56 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 1H, H3 or H5), 7.23 (m, 1H, H9), 7.38–7.35 (DCB), 7.16 (m, 1H, H8), 6.54 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 1H, H10), 7.14–7.11 (1,2-C₆H₄Cl₂), 2.62 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H13), 1.65 (s, 15H, H18), 1.60 (m, 2H, H14), 1.35 (sex., ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, H15), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 4H, H16). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 168.1 (C7), 166.8 (C1), 158.4 (C3 or C5), 155.7 (C3 or C5), 148.3 (C11), 136.5 (C9), 135.6 (C4), 132.5 (1,2-C₆H₄Cl₂), 130.6 (1,2-C₆H₄Cl₂), 127.8 (1,2-C₆H₄Cl₂), 123.1 (C10), 110.2 (C8), 88.1 (C17), 32.4 (C14), 29.8 (C13), 22.2 (C15), 13.8 (C16), 9.5 (C17). ESI-MS (CH₂Cl₂): m/z calcd. 592.17, found 592.13 (M⁺).

X-ray structure analyses: Crystal data and refinement parameters are collected in Table 2. All structures were solved using the direct method, SIR92 for **Ir1** and **Ir2** [15], and SHELXT for **Ir4** [16], completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures [19]. Analytical numeric absorption correction was carried out to complexes **Ir1** and **Ir2** [17], and for complex **Ir4** semi-empirical absorption correction from equivalents was calculated with SADABS2009 [18]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement pa-

rameters. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. CCDC 2091441, 2086901 and 2086902 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgment

We gratefully thank the DFG-funded transregional collaborative research center SFB/TRR 88 "Cooperative effects in homo- and heterometallic complexes (3MET)" for the financial support.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.jorganchem.2021.122063](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122063).

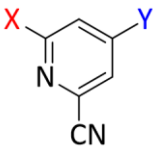
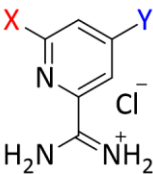
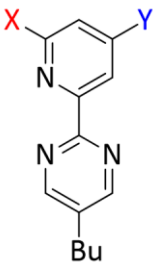
References

- [1] (a) G. Bähr, G.E. Müller, *Chem. Ber.* **88** (1955) 251–264; (b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1215–1221.
- [2] (a) A.C. Cope, E.C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 909–913; (b) L. Maidich, M.A. Cinellu, F. Cocco, S. Stoccoro, M. Sedda, S. Galli, A. Zucca, *J. Organomet. Chem.* **819** (2016) 76–86; (c) F. Cocco, A. Zucca, S. Stoccoro, M. Seratrice, A. Guerri, M.A. Cinellu, *Organometallics* **33** (2014) 3414–3424.
- [3] (a) L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, Y. Sun, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4305–4317; (b) C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chempluschem* **82** (2017) 212–224; (c) A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 14563–14575; (d) M. Leist, C. Kerner, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J.P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K.S.M. Salih, W.R. Thiel, *J. Organometal. Chem.* **863** (2018) 30–43.
- [4] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W.R. Thiel, *Chem. Commun.* **53** (2017) 12016–12019.
- [5] T. Wall, M. Leist, F. Dietrich, W.R. Thiel, M. Gerhards, *ChemPlusChem* **86** (2021) 622–628.
- [6] (a) Y.-Q. Wu, D.C. Limburg, D.E. Wilkinson, M.J. Vaal, G.S. Hamilton, *Tetrahedron Letters* **41** (2000) 2847–2849; (b) G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, M. Locatelli, E. Marcantoni, P. Melchiorre, L. Sambri, *Adv. Synth. Catal.* **348** (2006) 905–910; (c) J. Tian, H. Yue, P. Yang, D. Sang, *ChemistrySelect* **4** (2019) 38–41; (d) D. Sang, H. Yue, Z. Zhao, P. Yang, J. Org. Chem. **85** (2020) 6429–6440.
- [7] D. Imanbaew, Y. Nosenko, C. Kerner, K. Chevalier, F. Rupp, C. Riehn, W.R. Thiel, R. Diller, *Chem. Phys.* **442** (2014) 53–61.
- [8] C. Kerner, J.P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *New J. Chem.* **41** (2017) 6995–7006.
- [9] S.A. McLuckey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3** (1992) 599–614.
- [10] (a) E.-L. Zins, C. Pepe, D. Rondeau, S. Rochut, N. Galland, J.-C. Tabet, *J. Mass Spectrom.* **44** (2009) 12–17; (b) E.-L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *J. Mass Spectrom.* **45** (2010) 1253–1260; (c) E.-L. Zins, D. Rondeau, P. Karoyan, C. Fosse, S. Rochut, C. Pepe, *J. Mass Spectrom.* **44** (2009) 1668–1675.
- [11] D.L. Reger, J.R. Gardinier, T.C. Grattan, M.R. Smith, M.D. Smith, *New J. Chem.* **27** (2003) 1670–1677.
- [12] C. Aranda, A. Cornejo, J.M. Fraile, E. García-Verdugo, M.J. Gil, S.V. Luis, J.A. Mayoral, V. Martínez-Merino, Z. Ochoa, *Green Chem* **13** (2011) 983–890.
- [13] X. Zhang, J.K. Rueter, Y. Chen, M. Moorjani, M.C. Lanier, E. Lin, R.S. Gross, J.E. Tellew, J.P. Williams, S.M. Lechner, S. Markison, T. Joswig, S. Malany, M. Santos, J. C. Castro-Palomino, M.I. Crespo, M. Prat, S. Gual, D.H. Slee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18** (2008) 1778–1783.
- [14] Y. Becker, F. Schön, S. Becker, Y. Sun, W.R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **940** (2021) 121780.
- [15] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 435.
- [16] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
- [17] CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.38, 46, 2015.
- [18] APEX2SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2009.
- [19] M. Hayashi, N. Shiomi, Y. Funahashi, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 19366–19369.
- [20] N.R. Lee, F. Gallou, B.H. Lipshutz, *Org. Process Res. Dev.* **21** (2017) 218–221.
- [21] M.T. La, H.-K. Kim, *Tetrahedron* **74** (2018) 3748–3754.

Vorwort

Da nicht alle synthetisierten Vorstufen in der Publikation nummeriert wurden, werden im neu verfassten Teil dieses Kapitels neue Nummern zugewiesen, die für die gesamte Dissertation einheitlich bleiben. Zur Erleichterung für den Leser ist hier eine kurze Übersicht der Nummerierung der Liganden und Vorstufen abgebildet (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der Nummerierung der Substanzen dieses Kapitels.

	H H	H NMe ₂	Cl H	Pyr H	NMe ₂ H	^t BuO H	OMe H	
A		*1	7	8	9	10	12	–
B		13	*2	14	*3	15	16	–
C		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7

*1 käuflich erwerblich, *2 7 wurde ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung zu L2 umgesetzt, *3 hier erfolgte die Synthese ausgehend von L3 durch Substitution.

Allgemein sind die Synthesen der Liganden alle sehr ähnlich aufgebaut: zunächst wird ein Pyridin-2-carbonitril-derivat synthetisiert (**A**), im Anschluss ein Picolinimidamidhydrochlorid (**B**) und letztlich erfolgt der Ringschluss zum Liganden (**C**). Einige Ausnahmen existieren und wurden gekennzeichnet. Die genauen Bedingungen der einzelnen Synthesen, können entweder der Publikation^[78] oder dem Kapitel „5.3 Organik“ entnommen werden. Die Liganden **L8** und **L9** wurden in dieser Übersicht aus Platzgründen und aufgrund ihrer geringeren Relevanz für die Gesamtarbeit exkludiert. Sie werden im späteren Verlauf der Arbeit aber diskutiert. Da neben den publizierten Komplexen in diesem Kapitel weitere metallorganische Verbindungen diskutiert werden, werden diese im Sinne des Kapitels neu nummeriert (siehe Abbildung 15).

3.1.1 Zusammenfassung der Publikation

Im Rahmen der Publikation wurden verschiedene kationische Cp*Iridium(III)komplexe mit dem in dieser Dissertation untersuchten Ligandtyp 5-Butyl-2-(pyridin-2'-yl)pyrimidin synthetisiert und charakterisiert. Drei der Komplexe, nämlich **Ir1**, **Ir2** und **Ir5**, konnten zusätzlich als Einkristalle erhalten und ihre Struktur mit der Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[78] **Ir1** ist bereits seit 2018 aus meiner Masterarbeit bekannt^[24]. Das genannte Ligandgrundgerüst hat dabei entweder in 4- oder in 6-Position einen elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten oder lag völlig unsubstituiert vor, um den Einfluss der unterschiedlichen Positionen und Substituenteneffekte auf die Aktivierungsbarriere in Gasphasenexperimenten untersuchen zu können. Dazu wurde die Collision Induced Dissociation (CID) Technik der ESI-MS verwendet (Erklärung siehe Kapitel „1.4 Entwicklungen aus dem Arbeitskreis Thiel“). Da bei den beschriebenen Komplexen immer zunächst die Abspaltung von HCl beobachtet wurde, kann aus den Daten auf die Aktivierungsbarriere des roll-overs geschlossen werden (Abbildung 15). Die Abspaltung der HCl erfolgt während des roll-over Cyclometallierungsprozesses.

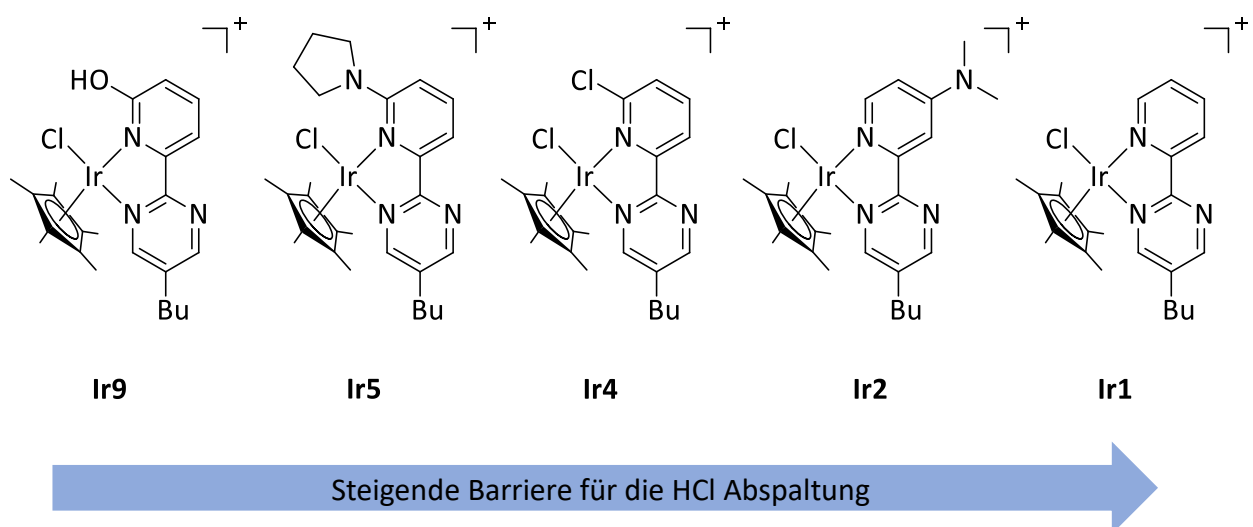


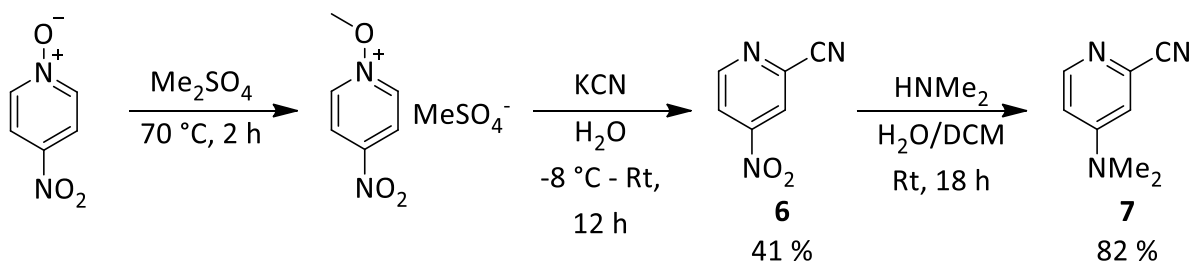
Abbildung 15: Aufsteigende Reihung der Aktivierungsbarrieren der Komplexe der Veröffentlichung.

Die Benennung der Komplexe in Abbildung 15 wurde an diese Arbeit angepasst. Wie bereits in der Publikation beschrieben, handelt es sich bei **Ir9** zwar ebenfalls um eine Abspaltung von HCl in der Gasphase, hier allerdings nicht durch den roll-over Prozess, sondern durch Abspaltung des schwächer gebundenen Hydroxyprotons. Diese Theorie wurde durch Deuterierungsexperimente untermauert, nachlesbar in der „Supporting Information“ der Veröffentlichung^[78].

Der Trend der restlichen Komplexe ist dennoch klar erkennbar: ein elektronenschiebender Effekt wirkt sich immer positiv auf die roll-over Cyclometallierung aus, wie im Vergleich zwischen **Ir1** und **Ir2** erkennbar. Nicht zu vernachlässigen ist allerdings auch die Sterik. Aus der Theorie sollte ein elektronenziehender Effekt die SeAr-Reaktion des Metalls mit dem Pyridinring erschweren. Dennoch ist beim Vergleich der erhaltenen Werte von **Ir2** und **Ir4** ersichtlich, dass hier die sterische Hinderung auf der C,N-Seite die Reaktion hemmt, beziehungsweise der sterische Druck auf der N,N-Seite die Dekoordination des Metalls nach Vorkoordination erleichtert. Das zeigt auch eindrucksvoll, dass die Aktivierungsbarriere des roll-over Prozesses nicht allein auf die Theorie einer SeAr-Reaktion reduziert werden darf, sondern sich aus verschiedenen Teilen zusammensetzt. Einerseits ist die SeAr-Reaktion des Metalls an den Aromaten von Bedeutung, andererseits aber auch die Bindungsstärke der N,N-Koordinationsseite (tiefergreifende Studien und Erläuterungen finden sich zusätzlich in Kapitel „3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von N-Heteroaromaten“). Dennoch unterstreicht der Vergleich von **Ir4** und **Ir5** den günstigeren Einfluss elektronenschiebender Effekte auf den untersuchten Reaktionstypus. Vereint man Sterik und Elektronik geschickt zum Zwecke der roll-over Cyclometallierung, wie im Falle des Liganden **L4**, ergibt sich die geringste Barriere. Folglich erhält man die beste Möglichkeit C,N-koordinierte Komplexe zu synthetisieren, wie im weiteren Verlauf der Arbeit auch ersichtlich wird.

3.1.2 Synthese und Untersuchung der Liganden mit 4-Substitution

Zu Beginn der praktischen Arbeit an dieser Dissertation wurde der in meiner Masterarbeit erstellte Vorschlag (Schema 14) für die weitere Vorgehensweise umgesetzt. In Schema 15 befindet sich eine Übersicht der Syntheseroute.

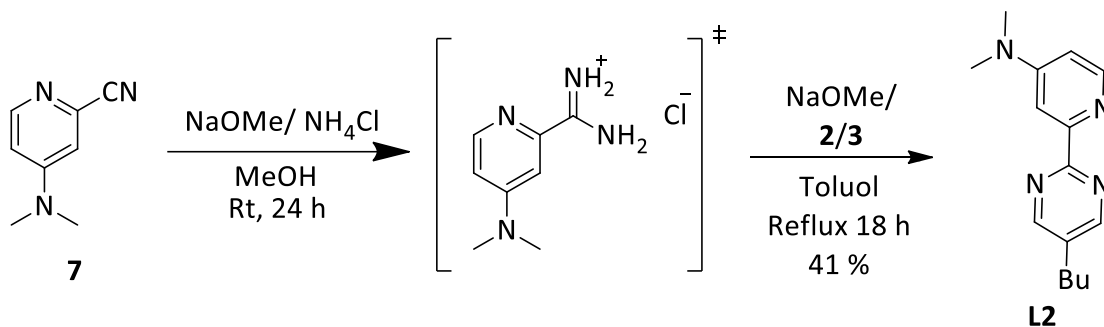


Schema 15: Ergebnis der Entwicklung der Syntheseroute zu **7**.

Die Synthese von **6** erfolgte problemlos nach *Hayashi et al.*^[74]. Für den Austausch der

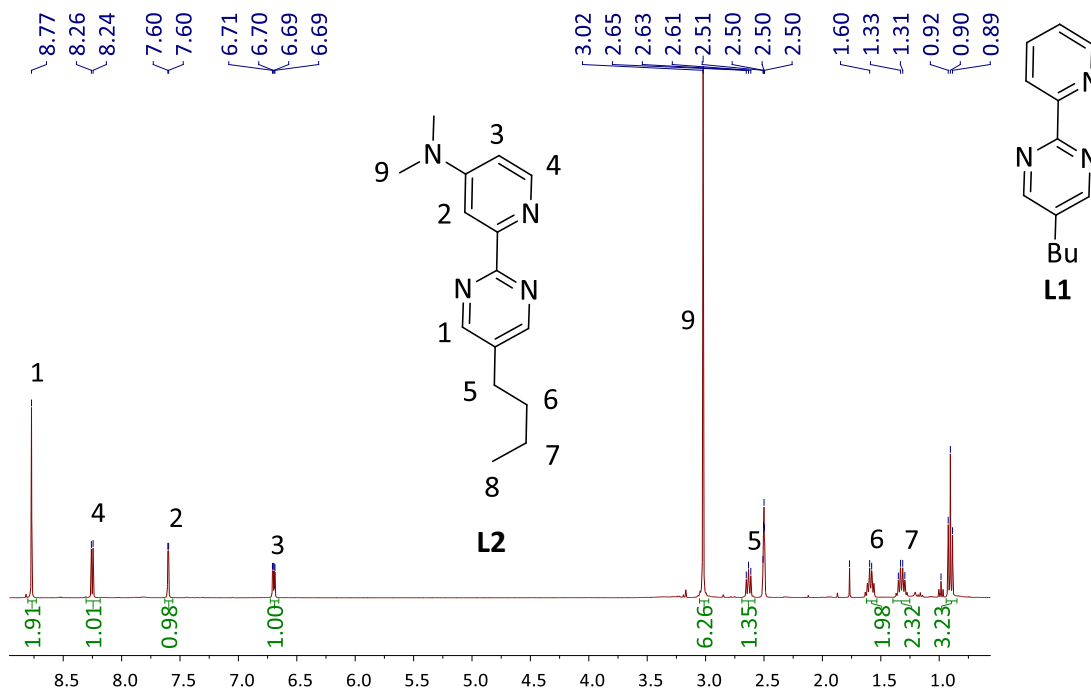
Nitrogruppe wurde nach einer aufwendigen Synthesereihe eine einfachere Variante als die vorüberlegten Methoden gefunden. Hier wird **6** in wässriger Dimethylamin Lösung vorgelegt und mit DCM versetzt und unter kräftigem Rühren emulgiert. Versuche zur Substitution der Nitrogruppe gegen eine Ethoxygruppe oder eine *tert*-Butylgruppe scheiterten. (Pyrrolidin konnte durch Deprotonieren mit *n*-Butyllithium zwar zu 4-Pyrrolidin-2'-ylpyridin-2-carbonitril umgesetzt werden, die Ausbeute dieses Versuchs war jedoch deutlich niedriger und der Aufwand höher als für die in Schema 15 dargestellte Substitution.)

Nach der Aufarbeitung konnte **7** in guten Ausbeuten gewonnen werden. Die entwickelte Pyrimidinringschlussvariante^[24] konnte zum Erhalt von **L2** erfolgreich auf dieses Pyridin-2-carbonitril übertragen werden. Eine Isolation der entsprechenden Picolinimidamidhydrochloridzwischenstufe war bei diesem Liganden allerdings nicht möglich, da eine Hydrolyse der Verbindung mit Luftfeuchtigkeit beobachtet wurde. Infolgedessen wurde **7** direkt und ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung zu **L2** umgesetzt (Schema 16).



Schema 16: Synthese von **L2**.

L2 konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung analysenrein erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 16 exemplarisch für die 4-substituierten 5-Butyl-2-(pyridin-2'-yl)pyrimidin Liganden dargestellt.

Abbildung 16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L2**; Struktur von **L1** als Vergleich.

Wie erwartet wurde, zeigt **L2** bei 8.77 ppm ein scharfes Singulett. Dieses wurde bereits während der Masterarbeit für **L1** beobachtet und wird durch die beiden Protonen des Pyrimidinrings verursacht, da diese chemisch äquivalent sind. Im Gegensatz zu **L1** zeigt **L2** jedoch die ebenfalls erwartete geänderte Aufspaltung und Verschiebung der Pyridinprotonen. Anstelle von vier Signalen sind nur noch drei Signale zu erkennen. Anhand der Aufspaltungsmuster und der Kopplungskonstanten lassen sich die Signale den einzelnen Protonen sehr gut zuordnen. Zusätzlich tritt im Fall von **L2** ein Signal bei 3.02 ppm auf, welches durch die Dimethylamino Gruppe verursacht wird.

Die Umsetzung von **L2** mit $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ lieferte den bereits publizierten Komplex **Ir2**^[78]. Außerdem wurden einige Versuche unternommen, eine *C,N*-Koordination zu erzielen, welche im Folgenden dargestellt sind (Schema 17).

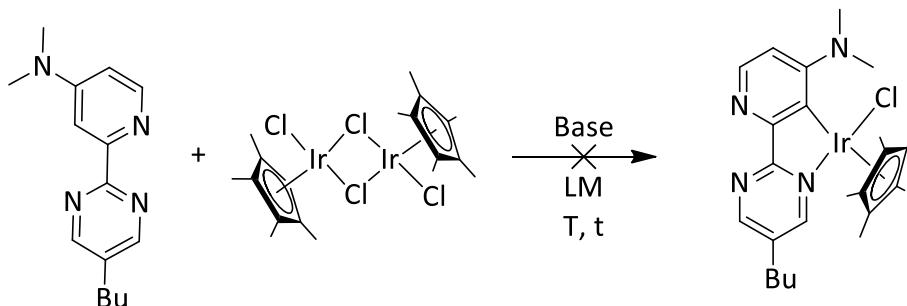
Schema 17: Reaktionsübersicht zur Synthese *C,N*-koordinierte Komplexe mit **L2**.

Tabelle 2 zeigt die jeweils angewandten Bedingungen, welche alle erfolglos verliefen und entweder Zersetzungsprodukte lieferten oder nur den *N,N*-koordinierten Komplex.

Tabelle 2: Synthesebedingungen zu Schema 17.

Versuchsnummer	Base	LM	Temperatur	Zeit	Ergebnis
1	-	DCM	40 °C	18 h	<i>N,N</i>
2	-	DCB	80 °C	18 h	<i>N,N</i>
3	-	DCB	120 °C	18 h	<i>N,N</i>
4	KOAc	DCB	80 °C	18 h	<i>N,N</i>
5	KOAc	DCB	120 °C	18 h	<i>N,N</i>
6	NEt ₃	DCB	80 °C	18 h	<i>N,N</i>
7	NEt ₃	DCB	120 °C	18 h	<i>N,N</i>
8	<i>n</i> -BuLi	DCB	80 °C	18 h	Zersetzung
9	<i>n</i> -BuLi	DCB	80 °C	6 h	Zersetzung
10	<i>n</i> -BuLi	DCB	40 °C	6 h	Zersetzung

Da die Versuche mit *n*-BuLi alle ausschließlich Zersetzungsprodukte lieferten, wurde als Gegenprobe daher **L2** mit *n*-BuLi über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dies führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Eine Umsetzung mit dieser Base ist daher nicht möglich, da die Basizität für den organischen Liganden zu hoch ist. Die anderen Eintragungen in der Tabelle lieferten immer *N,N*-koordinierte Komplexe unterschiedlicher Reinheit. Die optimalen Bedingungen für die Synthese von **Ir2** sind der vorab dargestellten Publikation zu entnehmen^[78]. Zuletzt wurde versucht **Ir2** zu einer *C,N*-koordinierten Spezies zu überführen, da es sich bei dieser Verbindung um die vorkoordinierte Variante des Komplexes im roll-over Prozess handelt (siehe Kapitel „1.3.1 Roll-over Cyclometallierung^[53,54]“). Es ergab sich das gleiche Bild wie zuvor. Die Umsetzungen mit KOAc, NEt₃ und *n*-BuLi lieferten entweder Zersetzungsprodukte oder zeigten keinen Umsatz. Ein zusätzlicher Versuch der Umsetzung mit KOH in Isopropanol bei 82 °C lieferte neben einer kleinen Menge Zersetzungsprodukten keinen Umsatz. Die Schlussfolgerung dieser Reihe war, dass die Aktivierungsbarriere des Liganden noch immer zu hoch ist, um in Lösung eine stabile roll-over Cyclometallierung in Lösung zu erreichen. Diese Vermutung wurde durch die späteren Ergebnisse der CID-ESI-MS Experimente untermauert.

Dennoch wurde ein Deuterierungsexperiment durchgeführt, welches zeigen sollte, ob in Lösung kurzzeitig *C,N*-koordinierte Spezies vorliegen. Dazu sollte **Ir2** in einem abgeschmolzenen NMR Röhrchen mit deuterierter Essigsäure bei 100 °C umgesetzt werden (Abbildung 17).

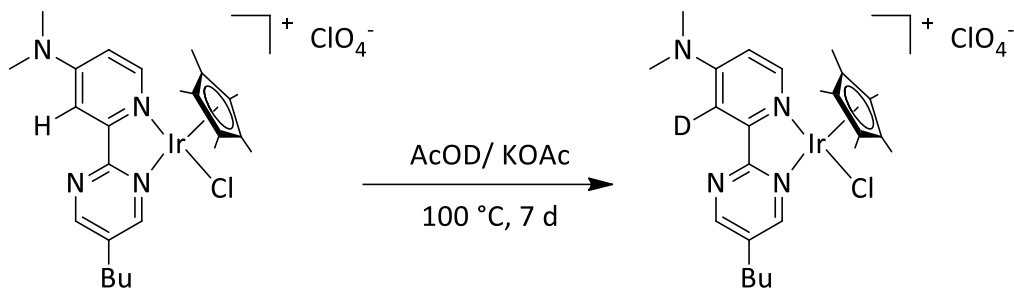


Abbildung 17: Reaktionsbedingungen des Deuterierungsexperimentes.

Abbildung 18 zeigt die ^1H -NMR Daten des Eduktes und der Reaktionsmischung wie dargestellt nach Ablauf der Reaktionszeit.

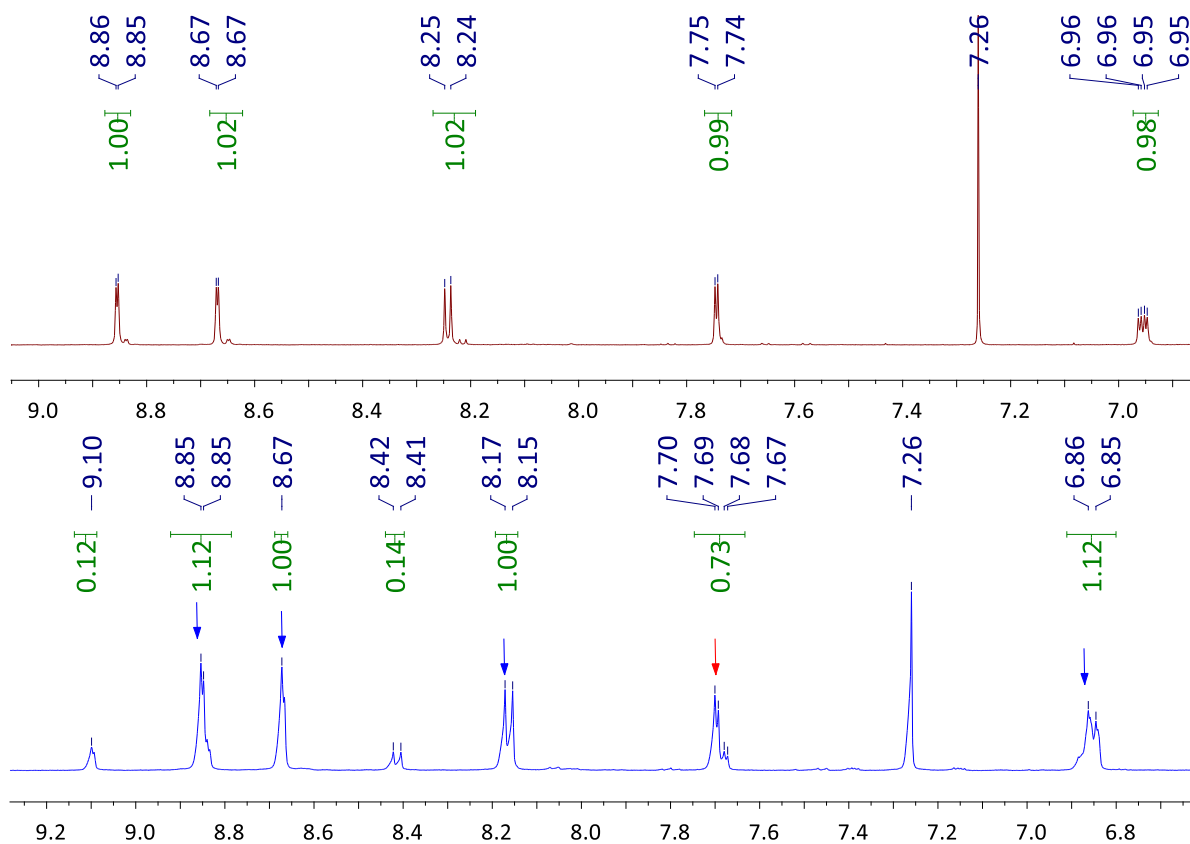


Abbildung 18: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des eingesetzten Eduktes Ir2 (rot) und des entsprechenden Spektrums des Deuterierungsexperiments nach 7 d bei 100 °C (blau).

Im Spektrum nach 7 d bei 100 °C sind sehr deutlich neue aromatische Signale erkennbar. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen Teil des Komplexes, welcher das Chloridanion gegen ein Acetatanion ausgetauscht hat. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Signale gehören dabei zur untersuchten Chloridspezies. Vergleicht man nach der Reaktionszeit die Integrale der Signale mit den Intensitäten zuvor und den erwarteten Signale, ergibt sich eine Abweichung des Signals mit rotem Pfeil, welche auf die Deuterierung der Substanz zurückzuführen ist. Die höher ausfallenden Integrale der Signale bei 8.85 und 6.86 ppm sind durch eine Überlagerung

mit den Signalen des Acetatderivats verursacht. Die Reaktionsmischung wurde zusätzlich zur Validierung der Ergebnisse mit der ESI-MS untersucht (Abbildung 19).

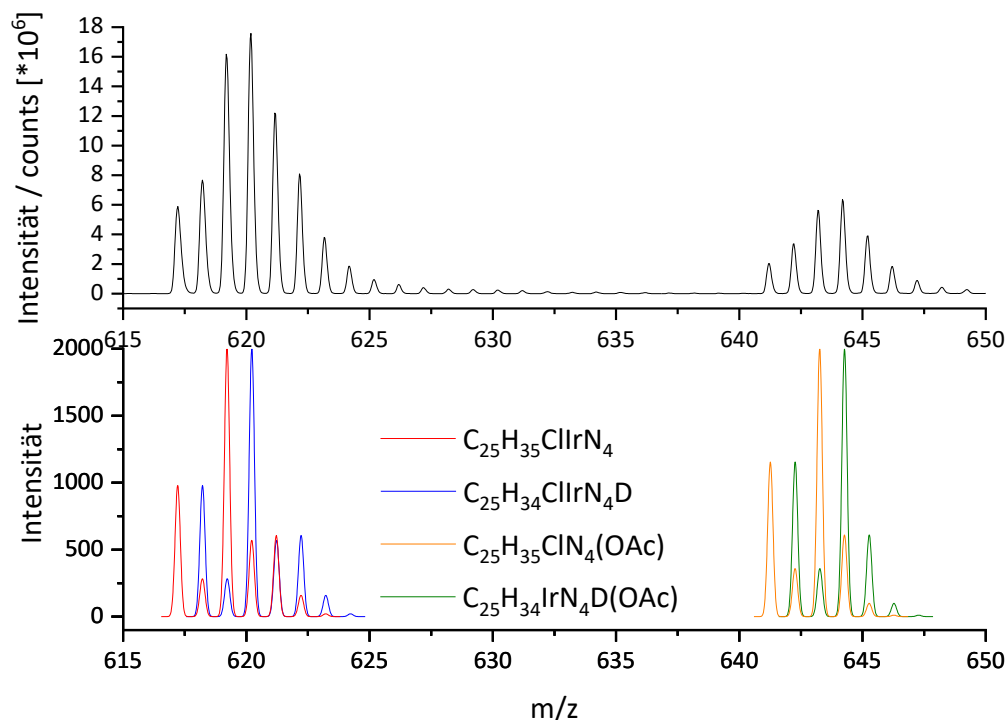


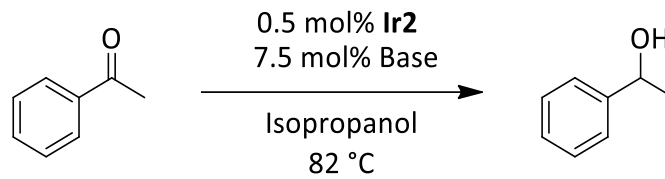
Abbildung 19: Gemessenes ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung zur Deuterierung und in Farbe Simulationen der Signale.

Wie erwartet, zeigt das Massenspektrum zwei Signale iridiumhaltiger Verbindungen um 620 m/z und 644 m/z. Diese lassen sich den im NMR-Spektrum beobachteten Acetat- und Chloridspezies zuordnen, wenn von einer Deuterierung ausgegangen wird. Eine Überlagerung der beiden, jeweils für die deuterierte und die nicht deuterierte Variante des Komplexes, passt sehr gut zum jeweilig gemessenen Aufspaltungsmuster.

Aufgrund dieses Ergebnisses sollte **Ir2** in Transferhydrierungsreaktionen analog zu der beschriebenen Katalysereaktion von *Kerner*^[52] getestet werden, da zumindest kurzfristig in Lösung roll-over cyclometallierte Komplexe auftreten können. Die Idee dahinter ist identisch zu *Kerners* Vorgehensweise, den intermediären, *C,N*-koordinierten Komplex und die somit variable Koordinationsumgebung für die Katalyse auszunutzen. Bestenfalls soll der Katalysator die Transferhydrierung ebenfalls basenfrei durchführen können, da im auftretenden *C,N*-koordinierten Fall ein basisches Carbanion intermediär auftritt.

Zu diesem Zweck wurde **Ir2** in einer kleinen Versuchsreihe zur Transferhydrierung als Katalysator eingesetzt. Untersucht wurde die Reduktion von Acetophenon zu Phenylethanol

als Modellreaktion, wie bereits mehrfach im Arbeitskreis untersucht^[52,79,80] (Schema 18).



Schema 18: Mit Ir2 untersuchte Transferhydrierung.

Es wurde eine starke Base (KOH), eine schwache Base (Natriumcarbonat) und eine basenfreie Durchführung (analog zu *Kerners Arbeit*^[52]) genutzt. Alle Versuche wurden zur Verifizierung der Ergebnisse wiederholt und gemittelt. Es wurden daneben Blindproben ohne Katalysator angesetzt. Da sowohl die Durchführung ohne Base als auch die mit Natriumcarbonat nach 24 h ohne nennenswerten Umsatz verliefen (< 4 %, ähnlich wie die Ergebnisse der Blindproben), ist im Folgenden nur der Umsatz der Durchführung mit KOH in Abhängigkeit der Zeit abgebildet (Abbildung 20).

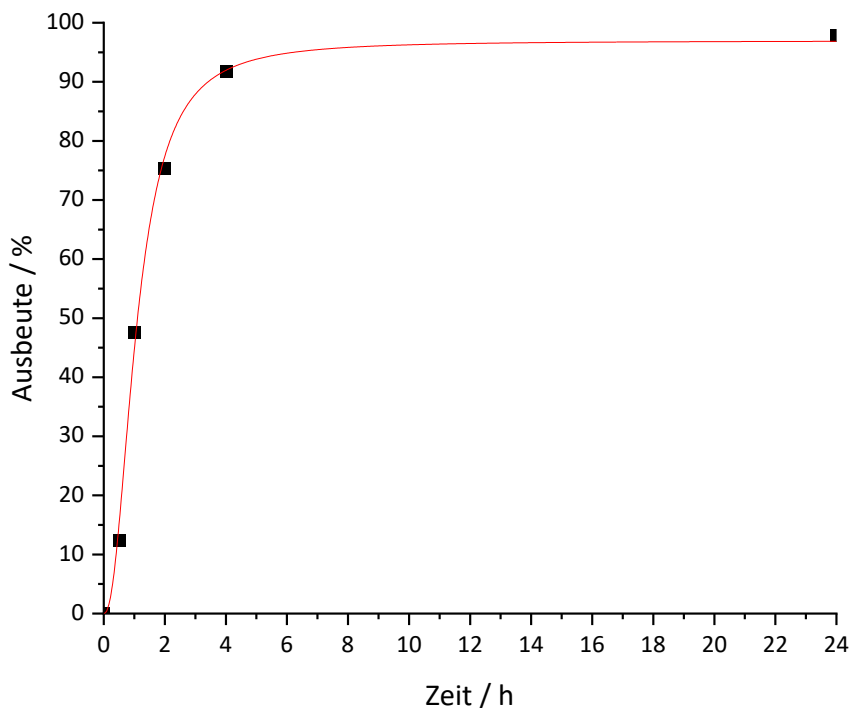
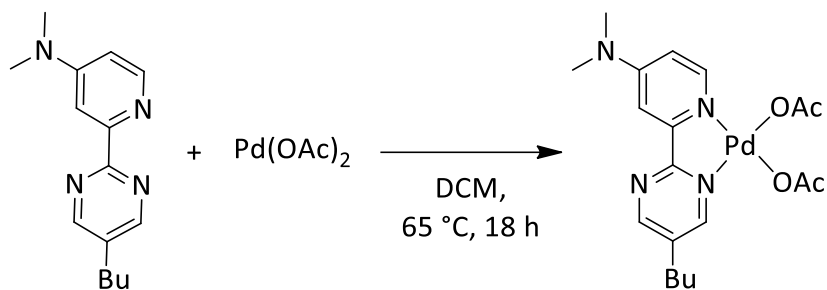


Abbildung 20: Ausbeute gegen Zeit aufgetragen aus der Transferhydrierung mit KOH und Ir2.

Zu Beginn zeigt der Katalysator eine vernachlässigbar kurze Einlaufphase. Danach erfolgt die Produktbildung innerhalb der ersten 6 h nahezu vollständig. Im Vergleich zu anderen Katalysatorsystemen des Arbeitskreises *Thiel*, ist dies jedoch eine langsame Umsetzung (siehe

beispielsweise *Weingart* in unter 10 min^[79]). Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente mit **Ir2** durchgeführt. Im Verlauf der Arbeit wurden jedoch weitere, für die Katalyse interessante Komplexe synthetisiert, welche im Rahmen der Bachelorarbeit von *Wang* untersucht wurden^[81]. Außerdem wird im Verlauf dieser Arbeit die Synthese verschiedener aktiverer Katalysatoren versucht, beispielsweise durch hydridische oder alkylierte Komplexe dieser Art.

Da die Experimente zur Umsetzung von **L2** mit Iridium(III)-Vorstufen, mit dem Ziel eine stabile C,N-Koordinationsumgebung zu erhalten, erfolglos waren, wurde außerdem Pd(OAc)₂ als Metallvorstufe eingesetzt. Dieses ist für hohe Aktivität bei sogenannten C-H-Aktivierungen, beziehungsweise bei Metallierungen an aromatischen Systemen, bekannt^[82]. Die Reaktionsbedingungen finden sich in Schema 19.



Schema 19: Synthese eines N,N-koordinierten Palladiumkomplexes mit **L2**.

Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Versuches (Abbildung 21) zeigt deutlich das Vorliegen eines N,N-koordinierten Komplexes nach der Aufarbeitung, da noch immer drei Pyridinwasserstoffsignale erkennbar sind.

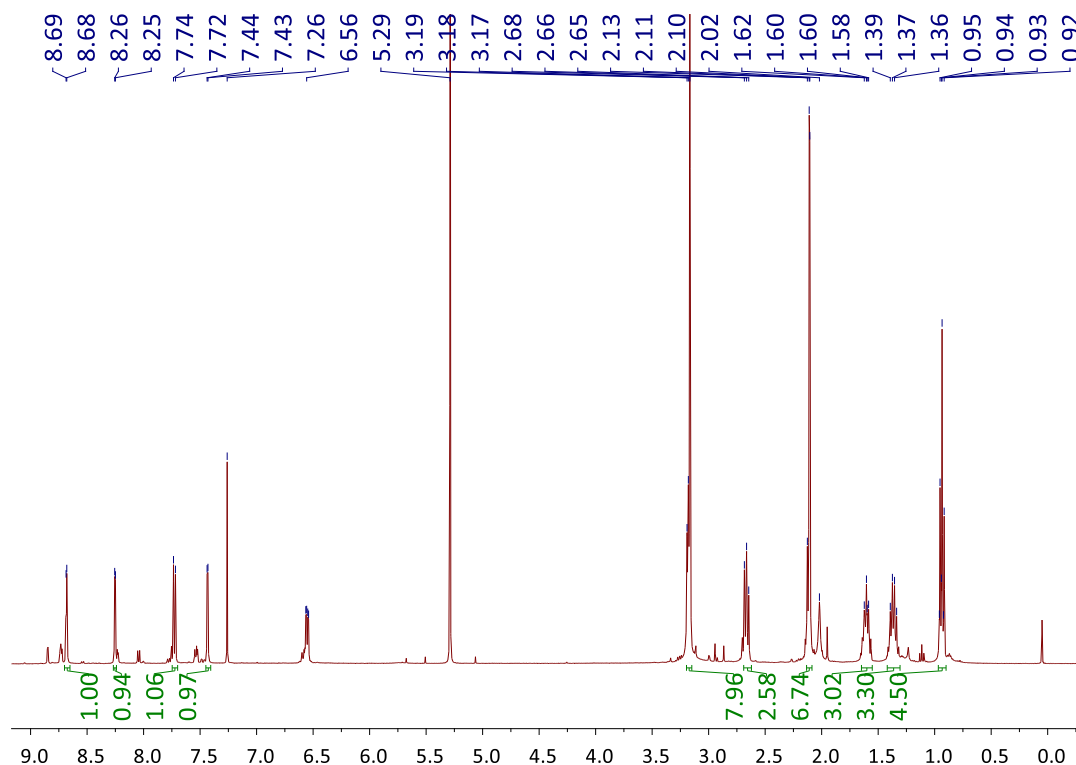


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **L2** mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

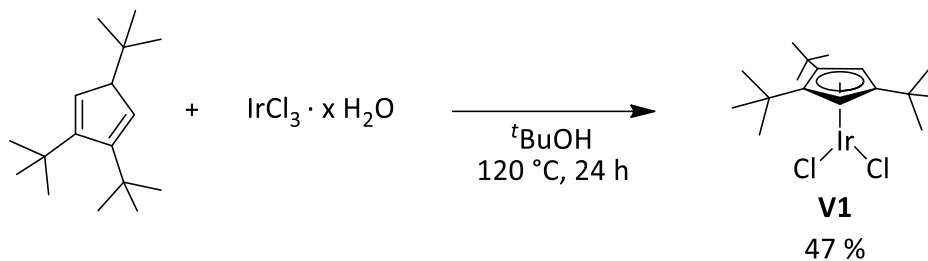
Da auch hier keine erfolgreiche Synthese eines stabilen roll-over cyclometallierten Komplexes möglich war, wurde **L2** nicht weiter für den Erhalt *C,N*-koordinierter oder multimetallischer Komplexe untersucht. Ab diesem Zeitpunkt wurde ein neues Ligandsystem entwickelt, welches den Substituenten in 6'-Position trägt und somit einen positiven Einfluss des Substituenten durch Elektronik und Sterik vereint. Diese Überlegungen resultierten in **L4**, welcher ebenfalls bereits in der Publikation erwähnt wurde und später noch näher diskutiert wird^[78].

Außer **Ir2** wurde mit **L2** ein weiterer Komplex vollständig charakterisiert. Es handelt sich um eine Variation der Iridium(III)-Vorstufe. Neben der veröffentlichten CID-ESI MS Reihe war eine weitere Reihe von Experimenten geplant, welche letztlich zwar nicht erfolgreich war, dennoch einige Erkenntnisse lieferte, die bis dato nicht publiziert wurden.

Zusätzlich zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten am Liganden selbst auf den roll-over Prozess, sollte die Auswirkung anderer Liganden am gleichen Metallzentrum untersucht werden. Für die Untersuchungen der Publikation wurden alle Komplexe mit der Vorstufe Pentamethylcyclopentadienyliridium(III)chlorid Dimer $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ umgesetzt. Zur Variation der Liganden der Vorstufe, sollten analoge Verbindungen des Iridiums mit unterschiedlichen Cyclopentadien (Cp) Derivaten als Liganden hergestellt werden. Hierbei

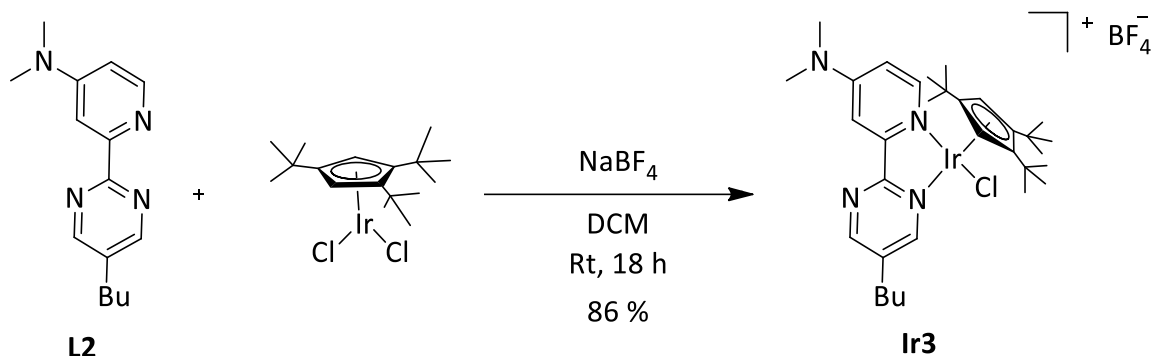
sollte eine Bandbreite unterschiedlicher sterischer Ansprüche und Elektronendichtekonfigurationen realisiert werden^[83]. Der Arbeitskreis *Sitzmann* hat in den letzten Jahren an der Technischen Universität Kaiserslautern große Beiträge zur Erforschung von Cp-Verbindungen, insbesondere von Metallocenen gemacht^[84]. Freundlicherweise wurden die im folgenden Abschnitt verwendeten Cp-Vorstufen von *Dipl.-Chem. Kowollik* aus diesem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt.

Suzuki et al. synthetisierten 2017 einen für die geplante Reihe in Frage kommenden Iridium(III)Cp^{3'} Komplex^[85]. Die Synthesebedingungen ähneln sehr stark der gewöhnlichen Vorgehensweise für die Synthese von (Cp*IrCl₂)₂^[86]. Das Cp ist in ihrem Komplex mit drei *tert*-Butyl Gruppen funktionalisiert (Cp^{3'}). In Schema 20 ist die für diese Arbeit nachvollzogene Synthese abgebildet.



Schema 20: Synthese von **V1** nach der Vorschrift von *Suzuki* et al. 2017^[85].

V1 konnte in guter Ausbeute mit hoher Reinheit gewonnen werden. Interessanterweise handelt es sich, wie von *Suzuki* beschrieben, um einen monomeren 16 VE Komplex. Im Gegensatz zur käuflich erwerblichen Cp* Vorstufe des Iridiums, bildet **V1** keine Dimere aus und hat somit eine vakante Koordinationsstelle. Dieser Unterschied in der Koordinationsgeometrie der beiden Verbindungen weckte das Interesse des Arbeitskreises *Schünemann* der TU Kaiserslautern, welcher aktuell Mössbauer-Messungen am Mainzer Mikrotron mit dem hier synthetisierten Komplex durchführt. Außerdem wurde **V1** mit **L2** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie publiziert umgesetzt.



Schema 21: Reaktionsbedingungen für die Synthese von Ir3.

Die Synthese eines *N,N*-koordinierten Komplexes mit der neuen Vorstufe **V1** verlief problemlos. Der Erhalt von *C,N*-koordinierten Komplexen wurde hier nicht erwartet, da Cp^{3+} aufgrund der *tert*-Butylgruppen einen höheren sterischen Anspruch besitzt als Cp^* . Folglich erhöht sich der Einfluss der sterischen Hinderung auf der *C,N*-Seite durch die Dimethylaminogruppe weiter und erhöht dadurch die Aktivierungsbarriere für den roll-over Prozess zusätzlich. Es war allerdings möglich, eine Kristallstruktur des *N,N*-koordinierten Komplexes durch Übersichten einer gesättigten Chloroformlösung von **Ir3** mit *n*-Hexan zu erhalten. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 22 dargestellt.

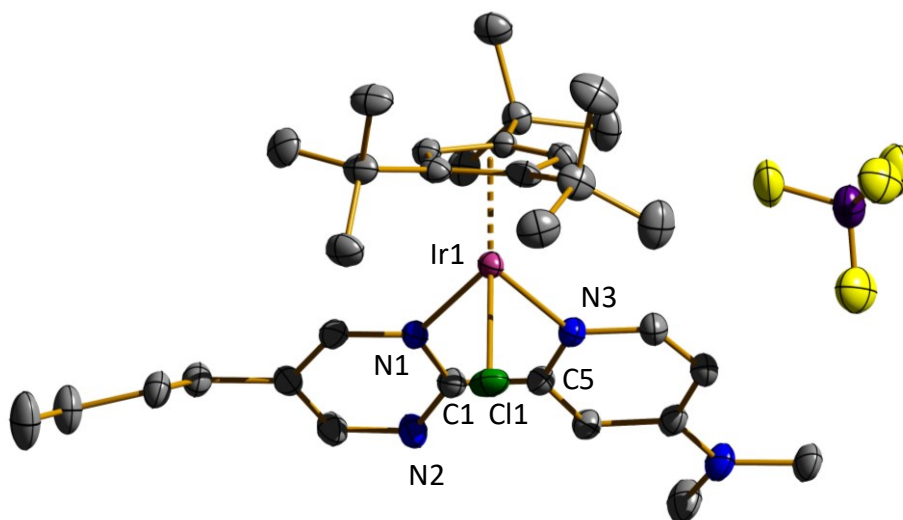


Abbildung 22: Kristallstruktur von Ir3.

Tabelle 3 enthält die Strukturdaten von **Ir3** im Vergleich mit den bereits veröffentlichten Parametern von **Ir1** (Komplex der Masterarbeit ohne Substituent im Ligandrückgrat^[24]) und **Ir2**.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsparameter der Komplexe Ir1 - Ir3.

	Ir1	Ir2	Ir3
Abstand / Å			
Ir – Cp	1.797	1.796	1.788
Ir – N1	2.110	2.080	2.090
Ir – N3	2.097	2.088	2.088
Ir – Cl1	2.384	2.399	2.393
Bindungswinkel / °			
Cp – Ir – N1	132.60	128.72	131.65
Cp – Ir – N3	133.26	133.81	130.03
Cp – Ir – Cl1	127.09	129.56	131.31

Distanzen und Winkel wurden jeweils zum Mittelpunkt des Cyclopentadien Derivats gemessen.

Die erhaltene Struktur von **Ir3** zeigt keine größere Abweichung der Parameter im Vergleich mit den anderen beiden Komplexen. Die Substituenten des Cp^{3'} hindern die Koordination der Vorstufe nicht bei diesem Liganden. **V1** wird im späteren Verlauf der Arbeit noch mit einem 6'-substituierten Liganden umgesetzt, dies wird aber an gegebener Stelle in Kapitel „3.1.3 Weitere Ergebnisse mit Substituenten in 6'-Position“ diskutiert.

Die gleichen Reaktionsbedingungen wie in Schema 21 wurden auch auf andere funktionalisierte Cp Liganden übertragen, um weitere Vorstufen für die Synthese verwandter Verbindungen für die Versuchsreihe zu erhalten. Vorhanden waren folgende Cp Spezies (Abbildung 23), die folglich im Mittelpunkt der Arbeit zu diesem Abschnitt standen.

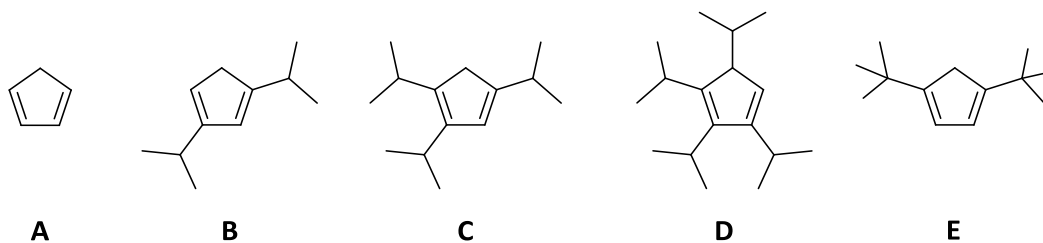


Abbildung 23: Untersuchte Cp Liganden: A Monomeres Cp, B ²Cp, C ³Cp, D ⁴Cp, E Cp^{2'}.

Da E strukturell am nächsten verwandt ist mit dem erfolgreich verwendeten Cp^{3'}, wurde dieses zunächst in Analogie mit Iridium(III)chlorid Hydrat umgesetzt. Es ergab sich bei gleicher Reaktionsführung folgendes NMR-Spektrum (Abbildung 24).

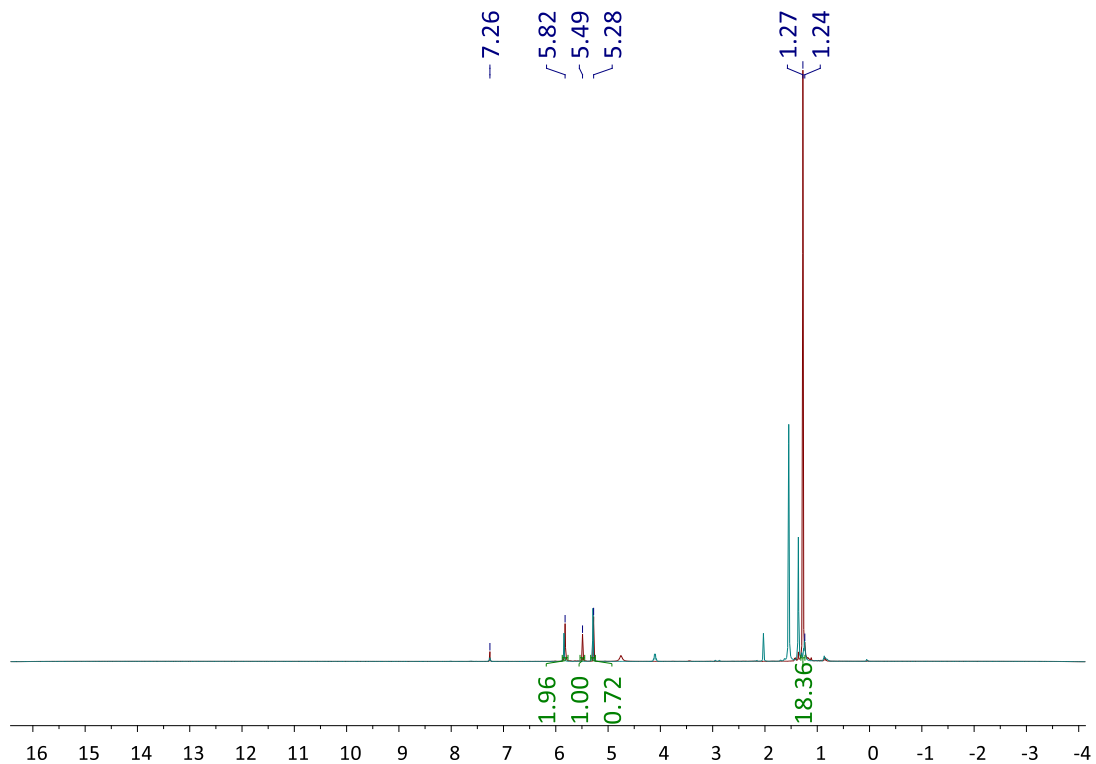


Abbildung 24: Erhaltenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Aufarbeitung der Reaktion; rot - Reaktion mit Cp^{2+} , blau - Vergleichsspektrum des literaturbekannten Komplexes V1.

Nach Erhalt dieses Spektrum war zunächst die Annahme, dass die gesuchte Zielverbindung erfolgreich synthetisiert werden konnte. Im Vergleich mit dem freien Cp findet erstens eine starke Verschiebung der Signale statt und zweitens liegt die Cp-Einheit nun aromatisch vor. Es konnte aus der Reaktionslösung durch Überschichten mit *n*-Hexan ein messbarer Einkristall erhalten werden, der folgende Struktur ergab (Abbildung 25).

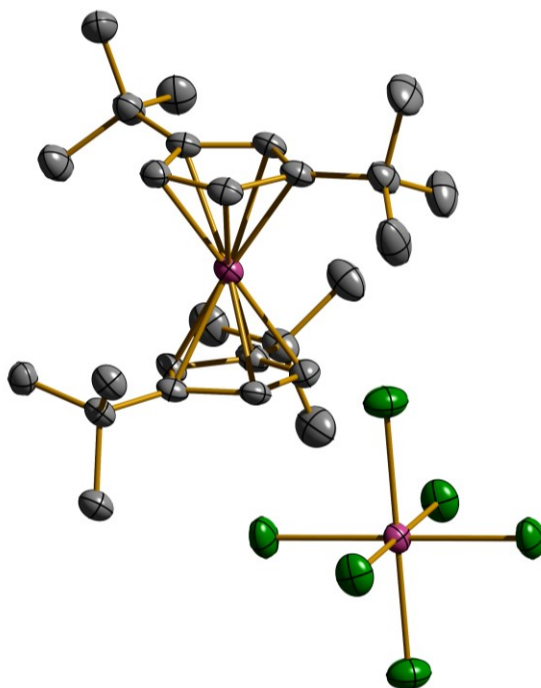


Abbildung 25: Erhaltene Kristallstruktur des vermessenen Einkristalls.

Aus der Kristallstruktur ist deutlich erkennbar, dass nicht eine Cp^{2*} Einheit am Iridium(III) gebunden wurde sondern zwei. Es handelte sich also um ein Iridocen mit einem Ir(III)Cl_6^{3-} Gegenion. Tabelle 4 enthält einige Parameter der Struktur.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsparameter des erhaltenen $\text{Cp}^{2*}_2\text{Ir}$ Derivates.

$\text{Cp}^{2*}_2\text{Ir}$	
Abstand / Å	
Ir – Cp^{2*}	1.828
Cp^{2*} – Cp^{2*}	3.656
Bindungswinkel / °	
Cp^{2*} – Ir – Cp^{2*}	176.08

Insgesamt besitzt Iridium somit 18 VE und weist eine sehr stabile Koordinationsumgebung mit hoher sterischer Abschirmung des Zentrums auf. Eine weitere Umsetzung dieser Verbindung zur gewünschten Vorstufe beziehungsweise mit dem Liganden **L2** ist nicht erfolgversprechend. Zurückzuführen ist der Erhalt dieses Produktes vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch des Cp^{2*} im Vergleich mit dem dreifach substituierten Derivat.

Im nächsten Schritt wurde das Cp-Derivat **D** (^4Cp) umgesetzt, da hier der sterische Anspruch im Vergleich mit den anderen isopropylsubstituierten Derivaten am höchsten ist. Auch hier wurden die Reaktionsbedingungen in Analogie zu *Suzuki et al.* gewählt^[85]. Abbildung 26 zeigt das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum nach der Aufarbeitung des Versuchs.

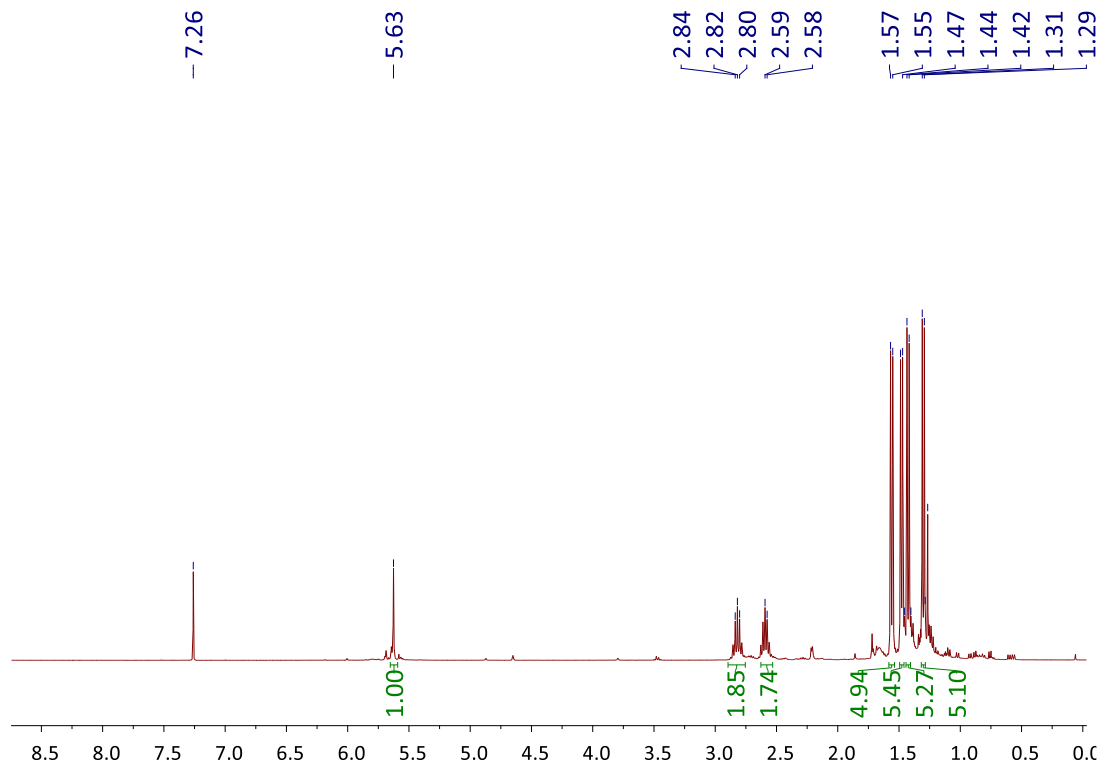


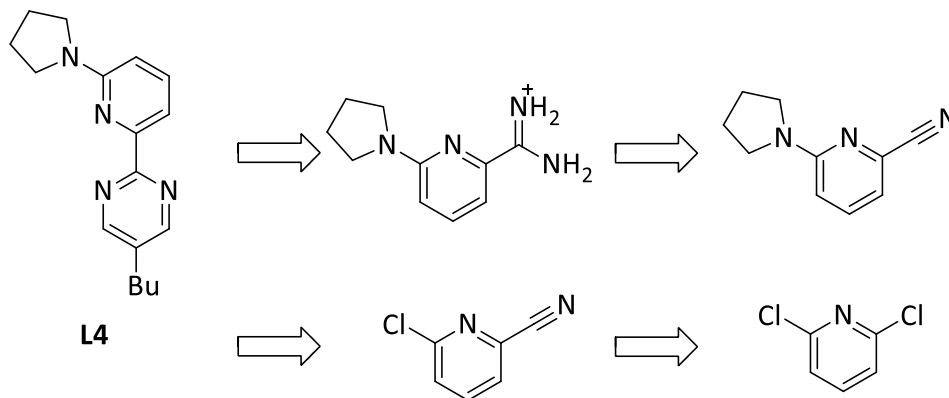
Abbildung 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von ^4Cp mit Iridium(III)chlorid Hydrat.

Wie im Fall des Cp^{21} ergibt sich ein Spektrum, das zu einem Iridium(III)sandwich und zu einem -halbsandwichkomplex passen würde. Kristallisationsversuche blieben mit dieser Verbindung erfolglos. Da auch die Reinheit des Komplexes nicht ausreichend hoch war, um verlässliche CHN Resultate zu erzielen, wurde eine kleine Menge der Substanz mit **L2** umgesetzt, ohne Anzeichen einer Reaktivität. Infolge dieser Beobachtung wird davon ausgegangen, dass es sich auch hier um ein Iridocen handelt und nicht wie erhofft um einen Halbsandwichkomplex.

Die Umsetzungen der Cp Derivate **B** und **C** aus Abbildung 23 waren noch weniger erfolgreich als mit **D** und **E**. Während dort Metallocene synthetisiert und identifiziert werden konnten, lieferte die Umsetzung von **B** und **C** $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die von vielen Neben- oder Zersetzungsprodukten geprägt waren. Im aliphatischen Bereich des Spektrums konnten einzelne Signale teils nicht mehr ausgemacht werden, sodass auch hier keine Komplexe mit **L2** und Iridium(III) erhalten werden konnten. Nach diesen Ergebnissen wurde der Grundkörper Cp nicht experimentell eingesetzt, da nicht erwartet wurde, dass ein sterisch noch weniger anspruchsvoller Ligand besser funktionieren sollte. Aufgrund der Tatsache, dass aus der ursprünglich geplanten Reihe von sechs verschiedenen Cp-Derivaten nur zwei das gewünschte Produkt lieferten und die Erwartungen gegen Cp selbst standen, wurde dieses Teilprojekt nicht weiterverfolgt.

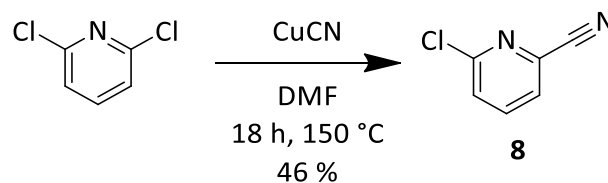
3.1.3 Weitere Ergebnisse mit Substituenten in 6'-Position

Aufgrund der Erkenntnisse des letzten Kapitels sollte der Substituent des Liganden von der 4'-Position in die 6'-Position verschoben werden. Durch dieses Vorgehen wird der roll-over Prozess in der Theorie doppelt begünstigt. Zum einen wird die Pyridinstickstoff-Metall-Bindung durch die sterische Hinderung in direkter Nachbarschaft zum Pyridinstickstoff geschwächt, zum anderen sollte der elektronische Einfluss durch den +M-Effekt des Substituenten beibehalten werden. Dazu wurde die folgende Retrosynthese erarbeitet (Schema 22).



Schema 22: Retrosynthese von **L4**^[87].

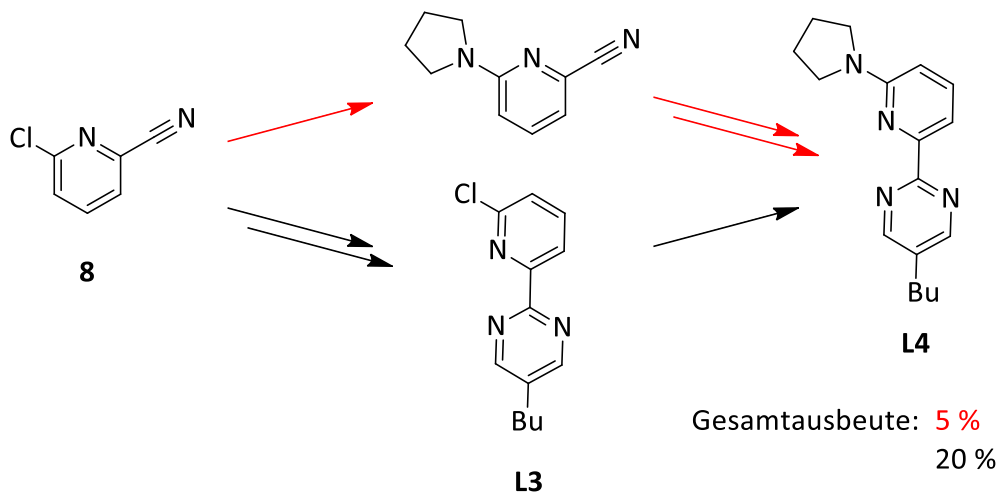
In der ursprünglichen Version der geplanten Synthese, sollte von 2,6-Dichlorpyridin ausgegangen werden. Diese Synthese wurde wie folgt durchgeführt (Schema 23).



Schema 23: Reaktionsbedingungen zur Synthese von **8**.

Da sich die Aufarbeitung als sehr ressourcenintensiv herausstellte, wurde diese Vorstufe aber gegen Ende der Arbeit bei *Apollo Scientific* erworben^[88].

Nach Substitution eines Chlorides gegen ein Carbonitril, sollte analog zur Synthese von **L2** der Substituent vor dem Pyrimidinringschluss eingeführt werden. Diese Vorgehensweise war erfolgreich, ergab jedoch im Vergleich mit einem Ringschluss zu **L3** und Substitution des Chlorides am fertigen Ligandgerüst geringere Ausbeuten, weshalb der schwarz abgebildete Weg in Schema 24 gewählt wurde.



Schema 24: Vergleich der Ausbeuten der beiden untersuchten Herangehensweisen zur Synthese von L4.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum samt Zuordnung der Signale befindet sich in Abbildung 27.

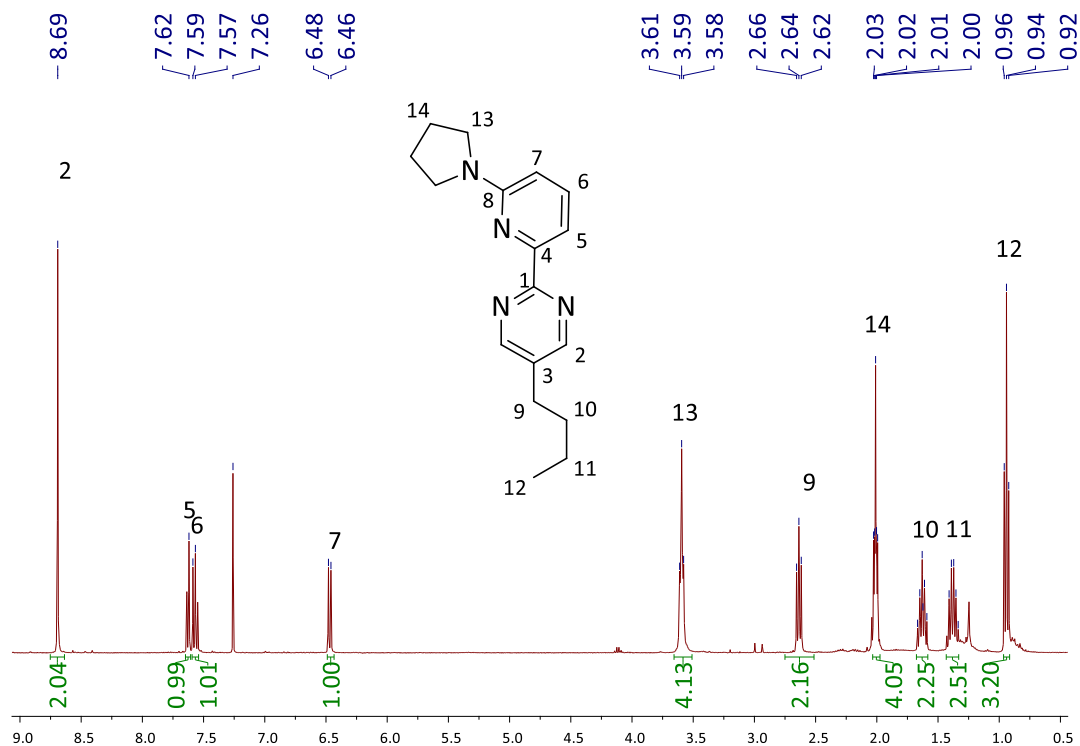


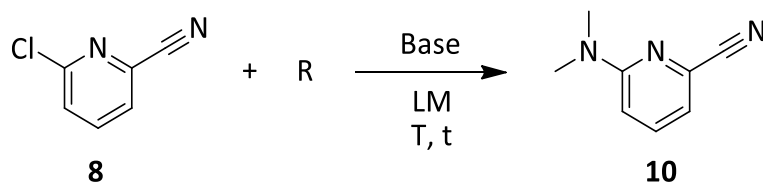
Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von L4 mit Zuordnung der gefundenen Signale.

Im Vergleich zum elektronenarmen **L3** erfahren die aromatischen Signale der Wasserstoffatome des Pyridins von **L4** eine deutliche Hochfeldverschiebung, wie am Beispiel von *H*-7 von 7.39 ppm (**L3**) zu 6.47 ppm (**L4**) ersichtlich wird. Das deutet, wie erwartet wurde, auf eine wesentlich höhere Elektronendichte dieses Liganden im aromatischen Bereich hin. Dieser Effekt ist aber ausschließlich im Pyridinring erkennbar. Die Verschiebung des Singulett für *H*-2 ändert sich beim Vergleich von **L3** und **L4** nicht. In beiden Fällen sind die Signale bei einer

Verschiebung von 8.69 ppm zu finden.

Ein weiterer Vorteil der Synthese über den schwarz dargestellten Weg aus Schema 24 ist der Erhalt der Zwischenstufe **L3**. Dieser Ligand wird nach Umsetzung mit $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ zu **Ir4** in der Publikation als Beispiel für einen Liganden mit elektronenziehendem Effekt untersucht^[78].

Neben der Synthese von **L4** wurde eine Möglichkeit gesucht, Dimethylamin als Substituenten in 6'-Position zu erhalten, da dies die Vergleichbarkeit mit **L2** verbessern würde. Dazu wurden diverse Reaktionen getestet (Schema 25).



Schema 25: Allgemeine Reaktion zur Synthese von **10**.

Tabelle 5: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Synthese von **10**.

Eintrag	R	Base	LM	T / °C	t / h	Ausbeute / %
1	HNMe ₂ (aq).	-	H ₂ O/DCM	Rt	18	-
2	HNMe ₂ (aq).	-	H ₂ O	40	18	-
3	HNEt ₂	K ₂ CO ₃	DMF	Rt	18	-
4	HNEt ₂	K ₂ CO ₃	DMF	120	18	-
5	-	-	DMF	180	18	20
6	-	-	DMF	180	96	55
7	-	-	DEF	180	96	19*
8	-	-	D'PrF	180	96	-

Es handelt sich immer um die Ausbeute von **10**, außer bei **7** und **8**. *meint die Ausbeute an 6-Diethylaminopyridin-2-carbonitril.

Eintrag 1 der Tabelle 5 zeigt die analoge Reaktionsführung zur Umsetzung von **6** zu **7**, bei welcher aber Nitrit als Abgangsgruppe in 4-Position des Pyridins vorliegt. Bei der Umsetzung nach Eintrag 8 konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Auch ein leichtes Erhitzen resultierte nicht in **10**, sondern in der Bildung eines Nebenproduktes, bei welchem das Dimethylamin an das nucleophile Kohlenstoffatom des Carbonitrils addierte. Da Dimethylamin bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt (Siedepunkt 7 °C^[89]), war eine weitere Temperaturerhöhung ohne Druckerhöhung im Autoklaven nicht möglich. Diethylamin wurde deshalb zunächst als Modellamin eingesetzt, um eine Möglichkeit zur Umsetzung zu finden. Eintrag 4 aus Tabelle 5 lieferte dabei ein überraschendes Ergebnis. Zwar wurde kein 6-Diethylaminpyridin-2-carbonitril gebildet, aber im NMR-Spektrum wurden Spuren von **10**

gefunden. Eine Literaturrecherche ergab, dass sich DMF unter Hitze zu CO und Dimethylamin zersetzt^[90]. Letzteres reagiert infolgedessen mit **8** und bildet **10**. Diese Erkenntnis wurde in den Einträgen **5 – 8** bereits angewandt und versucht auf längerkettige, sterisch anspruchsvollere Amine zu übertragen. Im Falle von Ethylgruppen ergab sich eine Ausbeute von 19 %, Isopropylketten endeten ohne Produktbildung. Das 6-Diethylaminopyridin-2-carbonitril konnte in der Folge zu **L8** weiter umgesetzt werden, sowie **10** weiter umgesetzt wurde und letztlich in Ligand **L5** resultierte. Da **L4** sehr ähnliche Eigenschaften und die bessere Gesamtausbeute besitzt, wurde **L5** nur in Kapitel „3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von *N*-Heteroaromaten“ näher untersucht, da es für dortige Zwecke die besseren Ausbeuten und Reinheiten lieferte. **L8** wurde aufgrund noch schlechterer Ausbeuten nicht näher untersucht. **L4** dagegen wurde einer ähnlichen Synthesesequenz wie **L2** unterzogen, um eine *C,N*-Koordination zu erreichen. Das hauptsächlich untersuchte Zentralatom dabei war wieder Iridium(III), im späteren Verlauf werden aber auch Versuche mit Palladium(II) (siehe auch Kapitel „3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von *N*-Heteroaromaten“), Ruthenium(II) und Gold(III) erläutert. Ebenso wurde versucht, die in Schema 25 und Tabelle 5 gefundenen Synthesebedingungen zur Herstellung von **10** aus **8** auf **L3** zu übertragen, um **L5** in höheren Ausbeuten zu erhalten. Die harschen Reaktionsbedingungen führten aber lediglich zur Zersetzung von **L3**.

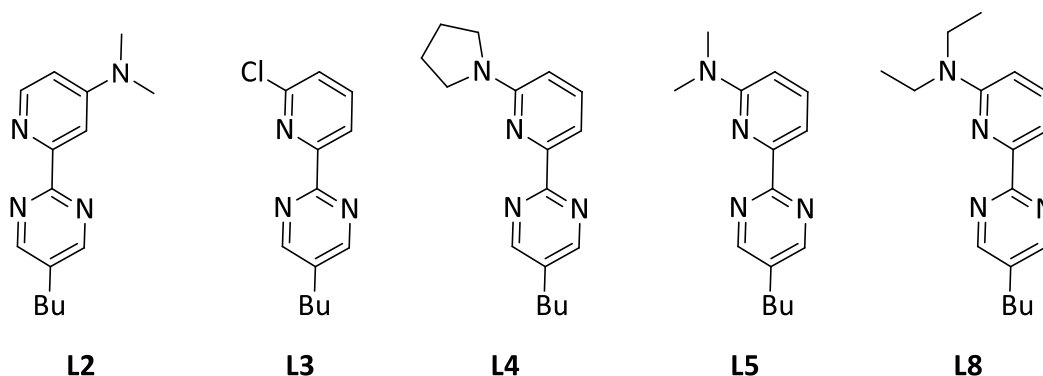
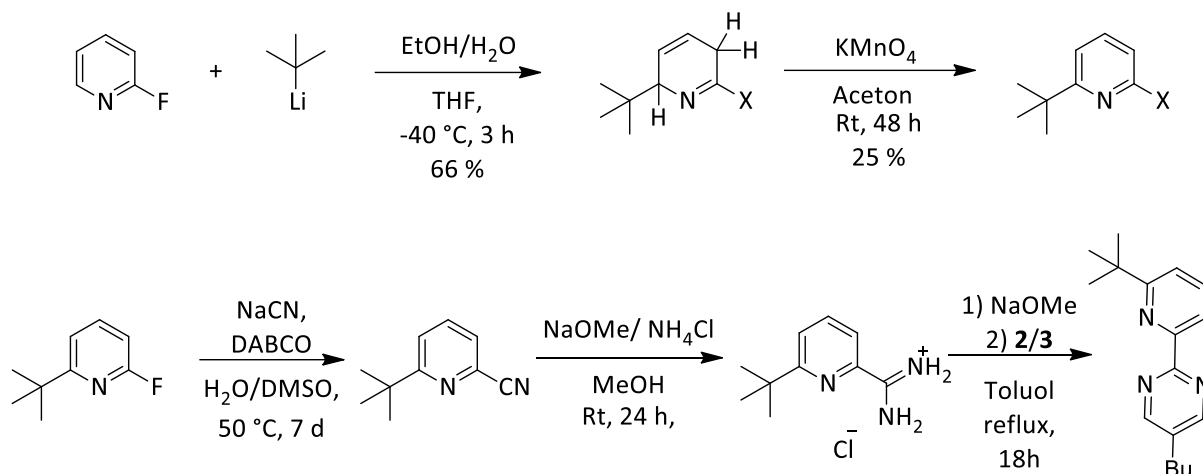


Abbildung 28: Im Text diskutierte Strukturen zur Übersicht.

Gegen Ende der praktischen Arbeiten wurde zudem versucht, einen weiteren Pyridinylpyrimidinliganden mit Substituent in 6-Position zu synthetisieren. Es sollte eine *tert*-Butylgruppe eingeführt werden, um die Ergebnisse der CID-Experimente zu erweitern und den tatsächlichen Einfluss der Sterik näher zu beleuchten, unabhängig von den starken elektronenschiebenden +M-Effekten von Alkoxy oder Organoamingruppen. Die dazu geplante

Syntheseriehe befindet sich in Schema 26.

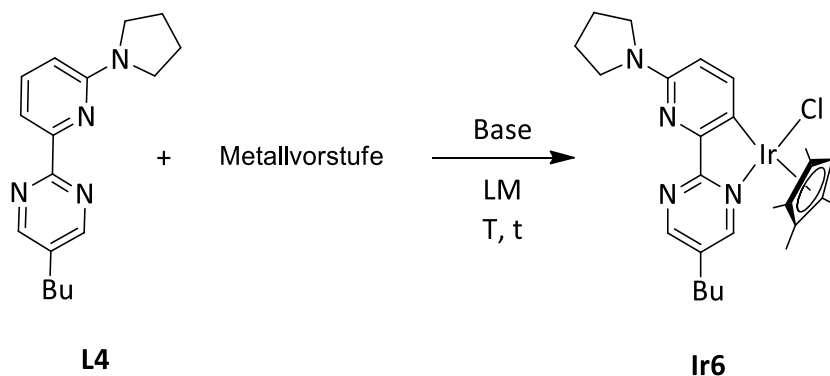


Schema 26: Syntheseriehe zum Erhalt eines *tert*-Butylsubstituenten in 6-Position^[91].

Bereits der erste Schritt bereitete bei dieser Synthese massive Probleme. Anstelle des erwarteten fluorierten Pyridins wurde eine Hydroxygruppe in 2-Position vorgefunden. Da das Wasser aber essenziell für die Aufarbeitung des Versuchs ist, wurde zunächst weitergearbeitet. Die Idee war, nach der Rearomatisierung die Hydroxygruppe durch den Einsatz von Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid gegen das entsprechende Halogen auszutauschen. Da die Ausbeuten bereits nach der Rearomatisierung sehr niedrig waren und für den Austausch gegen ein Halogen ebenfalls keine Ausbeuten über 60 % erwartet wurden, wurde dieses Projekt aus wirtschaftlichen Erwägungen eingestellt.

3.1.3.1 Ergebnisse mit Iridium

L4 wurde mit verschiedenen Iridium(III)vorstufen umgesetzt, wobei zunächst wieder von $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ ausgegangen wurde. Die folgende Übersicht (Schema 27 und Tabelle 6) enthält eine Aufstellung der unternommenen Versuche mit verschiedenen Vorstufen.



Schema 27: Übersicht der Experimente zur Synthese von roll-over cyclometallierten Komplexen.

Tabelle 6: Experimentelle Bedingungen zur Synthese roll-over cyclometallierter Verbindungen mit L4.

Eintrag	Metallvorstufe	Base	LM	T / °C	t / h	Ausbeute / %
1	Ir(Cp*Cl ₂) ₂	KOAc	DCM	Rt	18	-
2	Ir(Cp*Cl ₂) ₂	KOAc	DCB	85	6	-
3	Ir(Cp*Cl ₂) ₂	KOAc	DCB	85	18	-
4	Ir(Cp*Cl ₂) ₂	NEt ₃	DCB	85	18	70
5	V1	KOAc	DCB	85	18	-

Die Versuchsführung bei Raumtemperatur aus Eintrag 1 lieferte keine Ausbeute laut ¹H-NMR-Spektrum. Die Reaktionsbedingungen in Eintrag 2 hingegen, zeigten deutlich interessantere Ergebnisse und das ¹H-NMR-Spektrum wird im Folgenden kurz diskutiert. Zur besseren Darstellung wurde der aromatische Bereich des NMR-Spektrums vergrößert (Abbildung 29).

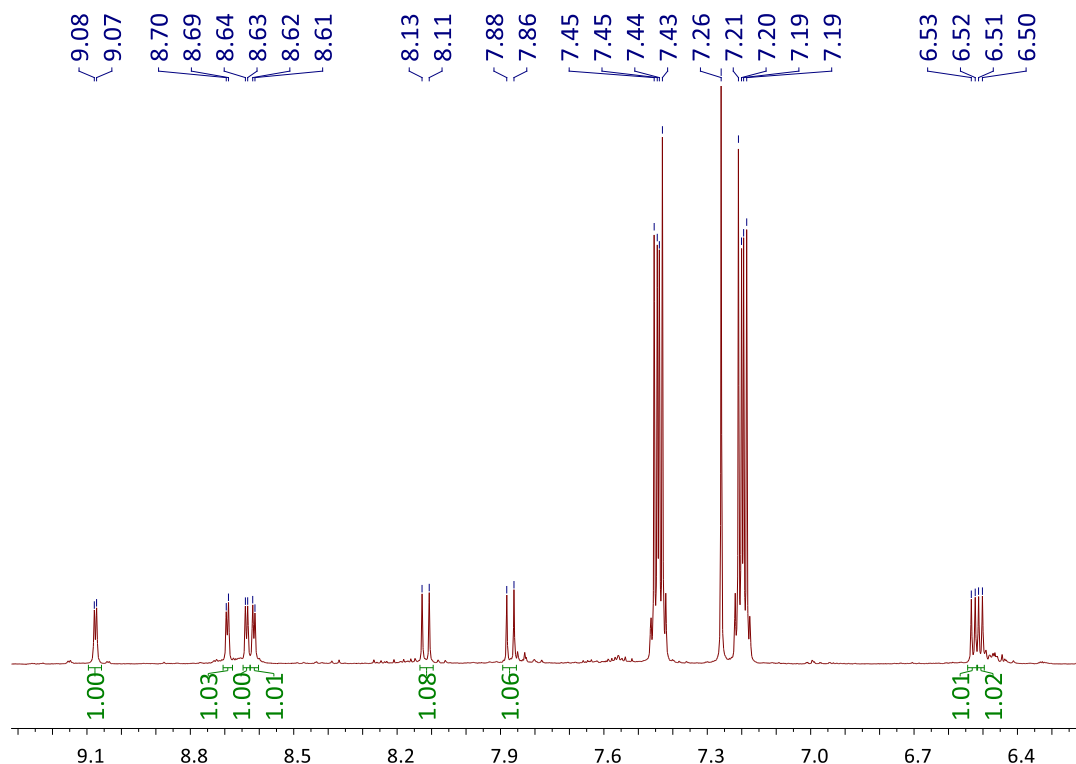


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektrum des Versuches zur roll-over Cyclometallierung von L4 nach Eintrag 2; die Signale bei 7.44 ppm und 7.20 ppm gehören zu DCB.

Im abgebildeten Spektrum sieht man die Signale von zwei verschiedenen Komplexen und dem Reaktionslösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol. Es handelt sich um den erwarteten, C,N-kordinierten Komplex und zusätzlich um einen Iridium(III)komplex mit L4 und Acetat als Gegenion durch einen Austausch des Chlorids. Die Art der Koordination ist zum einen an der Aufspaltung der Signale des Pyrimidins erkennbar, da dort die chemische Äquivalenz durch die Koordination aufgehoben wird. Andererseits ist die Anzahl und die Aufspaltung der Pyridinsignale um ein Proton reduziert. Im Falle einer N,N-Koordination, müssten drei Signale

(zwei Dupletts und ein Triplet) zu sehen sein. Hier sind es aber zwei Signale, welche ausschließlich in Dupletts aufspalten. Folglich fehlt das Wasserstoffatom in 3'-Position, was auf eine dortige Koordination nahelegt. Da sich die beiden Verbindungen im Nachhinein aber nicht trennen ließen und die Erhöhung der Reaktionszeit in Eintrag 3 nicht zu einem vollständigen Umsatz führte, wurde der Einsatz einer anderen Base untersucht. Mit Triethylamin konnte ebenfalls eine Umsetzung des Liganden zum *C,N*-koordinierten Komplex **Ir6** beobachtet werden, dem analogen roll-over cyclometallierten Komplex zu **Ir5** aus der Publikation. Das als Nebenprodukt entstandene Triethylammoniumchlorid konnte einfach durch Ausfällen mit *n*-Pentan aus der Reaktionslösung und durch anschließende Filtration entfernt werden, sodass der Komplex rein in Lösung zurückblieb. Das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Vergleich mit Abbildung 29 ist im Folgenden mit Zuordnung der Signale zu **Ir6** gezeigt (Abbildung 30).

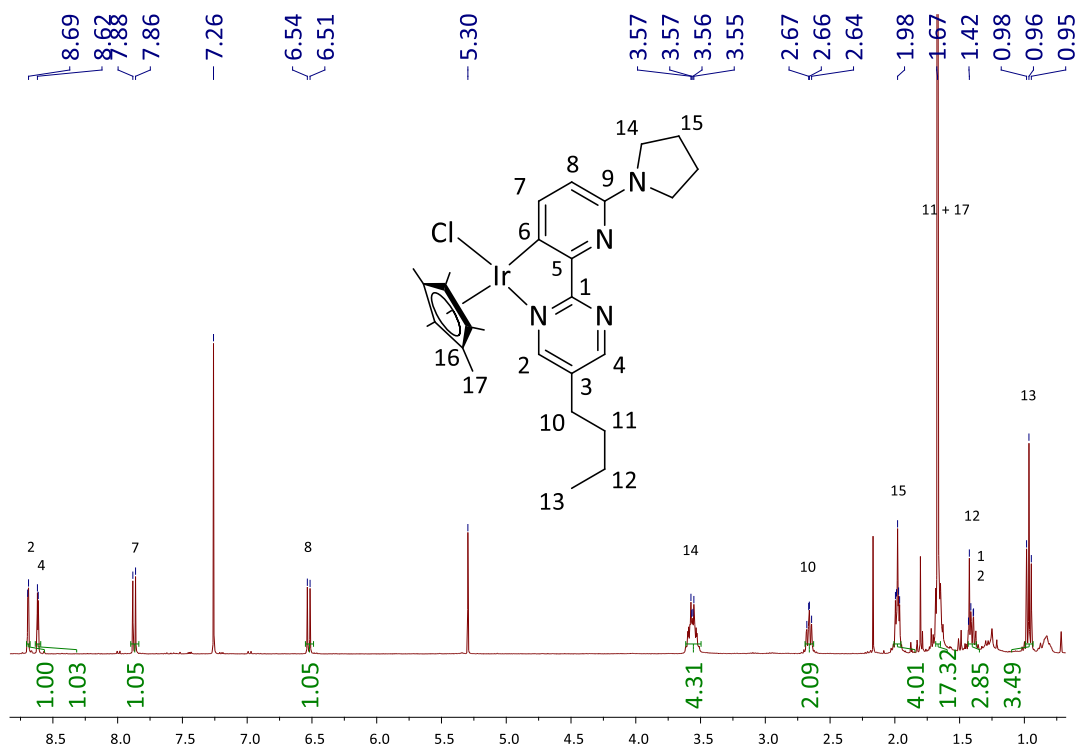


Abbildung 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Ir6** mit Zuordnung der Signale.

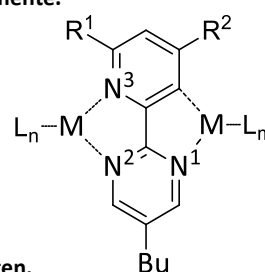
Zum zusätzlichen Nachweis einer erfolgreichen *C,N*-Koordination, wurden zunächst ESI-MS Experimente durchgeführt. Hier konnten keine Signale des gewünschten Komplexes gefunden werden. Da es sich bei **Ir6** im Gegensatz zu **Ir5** um einen neutralen Komplex handelt, bestand die Möglichkeit, dass der Komplex mit dieser Methode nicht detektierbar ist. Es wurde daher eine andere Methode, nämlich $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektroskopie, zur Validierung der Ergebnisse verwendet. Die Idee dahinter war, anhand der Verschiebung der Stickstoffatome zu erkennen,

ob diese eine koordinative Bindung ausgebildet haben oder unkoordiniert vorliegen. Um einen Vergleich zu erhalten, wurden von **L4**, **Ir2** und **Ir6** ^{15}N -HMBC Spektren ohne besondere Isotopenmarkierung vermessen. Da die natürlich vorkommenden, NMR-aktiven Isotope des Stickstoffs nur in geringen Bruchteilen vorkommen, musste auf das HMBC zurückgegriffen werden. Hier wird durch die Kopplung mit den ^1H -Atomen, die Intensität der auftretenden ^{15}N -Signale verstärkt. Es wurde auf **Ir2** als Vergleichskomplex zurückgegriffen, da wie in der Publikation zu sehen, bei **Ir4** eine erhebliche sterische Wechselwirkung auftritt, die die Ergebnisse verfälschen könnte^[78]. Tabelle 7 zeigt die Verschiebungen der verschiedenen Stickstoffatome. Eine kurze Übersicht zur Benennung der einzelnen Stickstoffatome bist angrenzend abgebildet.

Tabelle 7: Ergebnisse der ^{15}N -HMBC Experimente.

(ppm)	L4	Ir2	Ir6
N ¹	286 - 290	290	212
N ²	286 - 290	220	286
N ³	260	178	255
N ⁴	90	74	83

N⁴ ist das Stickstoffatom des Substituenten.



Es ist deutlich erkennbar, dass die unkoordinierten Signale im Fall des Pyrimidinringes bei etwa 290 ppm und das Signal des Stickstoffatoms des Pyridinringes bei etwa 260 ppm liegen. Im Fall von **Ir2** ist eines der Signale des Pyrimidinstickstoffs im erwarteten Bereich für ein unkoordiniertes Stickstoffatom, das andere ist um etwa 70 ppm zu 220 ppm verschoben. Hier liegt eine Koordination des Metallzentrums vor. Gleiches ist für N³ des Pyridins zu beobachten: Das Signal des Stickstoffatoms erfährt eine Verschiebung um etwa 80 ppm auf 178 ppm. Vergleicht man nun die erhaltenen Werte der bekannten und vollständig charakterisierten Verbindungen **L4** und **Ir2** mit den Signalen von **Ir6**, lässt sich die vorliegende Art der Koordination näher bestimmen. Wie bei **Ir2** liegt eines der Signale der Stickstoffatome des Pyrimidins bei etwa 290 ppm, das andere ist deutlich hochfeldverschoben zu 212 ppm. Interessanter ist N³, denn dieses liegt bei etwa 260 ppm vor. Im Vergleich mit den wie aus den Werten von **L4** handelt es sich hierbei um den Erwartungswert für den nicht koordinierten Fall. Eine *N,N*-Koordination kann somit nicht vorliegen und mit den Ergebnissen der ^1H -Experimente ist sicher, dass der Komplex *C,N*-koordiniert vorliegt. Dies bestätigt sich auch durch die in Abbildung 31 dargestellte Kristallstruktur. Der dafür benötigte, messbare Einkristall wurde durch Übersichten einer Lösung von **Ir6** in Chloroform mit *n*-Hexan

erhalten.

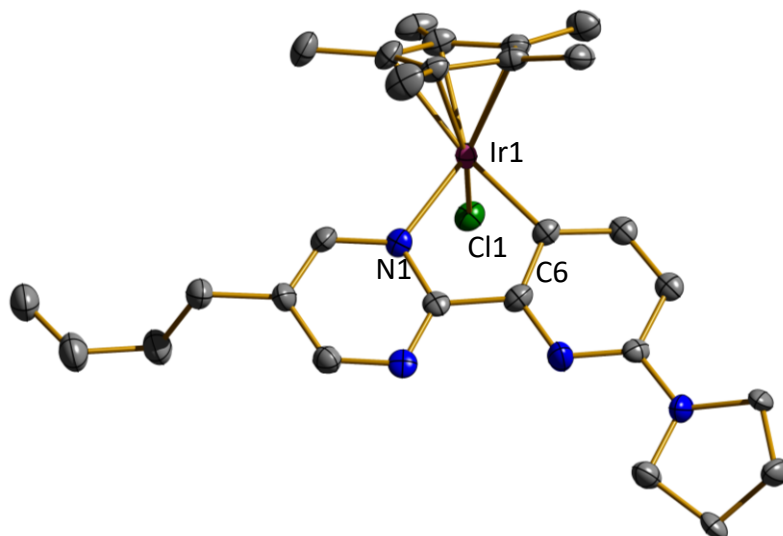


Abbildung 31: Kristallstruktur von Ir6.

Durch die Lage des Substituenten war in dem erhaltenen Datensatz eindeutig zu identifizieren, dass es sich um einen *C,N*-koordinierten Komplex handelt. Die sehr ähnlichen Reflexe eines Stickstoffatoms und eines Carbanions sind aufgrund der konstitutionellen Umstände eindeutig der dargestellten Struktur zuzuweisen. Einige Parameter der Struktur sind in Tabelle 8 angegeben. Es ist zu erwähnen, dass die Struktur eine Fehlordnung aufwies.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsparameter von Ir5 und Ir6 im Vergleich.

	Bindungslänge / Å			Winkel / °	
	Ir5	Ir6		Ir5	Ir6
Ir – Cp*	1.785	1.819	Cp* – Ir – N1	-	134.05
Ir – N1	-	2.100	Cp* – Ir – N2	128.39	-
Ir – N2	2.080	-	Cp* – Ir – N3	134.10	-
Ir – N3	2.188	-	Cp* – Ir – C6	-	131.58
Ir – C6	-	2.044	Cp* – Ir – Cl1	129.56	125.35
Ir – Cl1	2.399	2.405	Py – Pym ^x	171.70	173.71

^x Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen in 4- und 5'-Position um den Zentroid der C-C Bindung zwischen den Heteroaromaten (vereint Krümmung und Torsion des Liganden in einem vergleichbaren Wert).

Die Parameter zeigen keine größeren Änderungen von Bindungswinkeln oder -längen beim Vergleich von *N,N*- und *C,N*-Koordination. Die Bindungslängen vom Iridium zu N1 beispielsweise ändert sich um 0.02 Å. Der Vergleich von N3 mit C6 ergibt eine Abweichung von 0.04 Å. Die Koordinationsgeometrie des Iridiumzentrums ist folglich vor und nach dem roll-over Prozess sehr ähnlich. Interessant ist noch der Zustand des Liganden selbst. Durch die

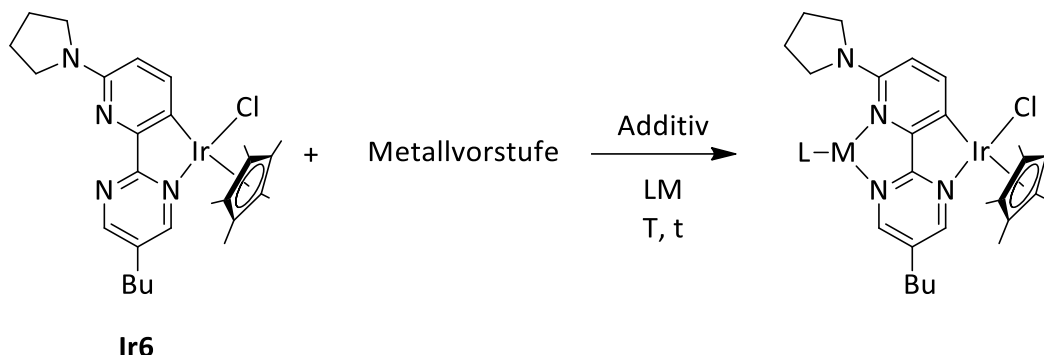
Koordination an das Metall erfährt der Ligand eine Verdrillung entlang der C-C Bindung zwischen den beiden aromatischen Einheiten, hier dargestellt durch einen imaginären Zentroid zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Der entsprechende Winkel Py-Pym wurde durch diesen Zentroid und das jeweilig im Ring gegenüberliegende Kohlenstoffatom bestimmt (nähere Erläuterung in der Tabellenbeschreibung von Tabelle 8). Es zeigt sich, dass der Ligand um $6 - 8^\circ$ vom erwarteten Normalzustand ohne Koordination abweicht (als Resultat der Krümmung und der Torsion). Umgekehrt bedeutet dies eine Aufweitung der *N,N*-Koordinationsstelle, was die Bindung eines zweiten Metallzentrums erschweren kann.

Für Eintrag 5 aus Tabelle 6 wurde **L4** mit der bereits vorgestellten Vorstufe **V1** umgesetzt. Da hier die Sterik des Cp Liganden höher ist als beim Cp* und der Substituent im Vergleich mit **L2** auf der Seite der *N,N*-Koordinationsstelle ist, wurde erwartet, dass die Barriere für den roll-over Prozess entsprechend niedriger sein müsste. Im Versuch beobachtet wurde allerdings keine Reaktivität gegenüber der *N,N*-Bindungsstelle und folglich auch keine roll-over Cyclometallierung. Die Vermutung ist, dass sterisch zu viel Hinderung für diese Vorkoordination besteht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte ebenfalls nicht zur Produktbildung.

Der erhaltene Komplex **Ir6** stellt einen zentralen Punkt dieser Arbeit für weitere Projekte dar. Neben den bereits erwähnten Syntheseversuchen zum Erhalt bimetallischer Komplexe, wurden mit Verbindungen dieses Typs auch Katalysen, photochemische Messungen sowie Versuche zum Erhalt von weiteren katalytisch interessanten Verbindungen unternommen. Im Folgenden wird vor allem auf die Ergebnisse der Synthese, der photochemischen Experimente und zugehörigen Rechnungen sowie der Generierung neuer Katalysatorspezies eingegangen. Die katalytischen Experimente mit den Iridiumverbindungen **Ir5**, **Ir6** und **M21** (siehe folgenden Abschnitt) wurden durch *Wang* in seiner Bachelorarbeit durchgeführt und im Rahmen dieser bereits veröffentlicht^[81].

3.1.3.2 Synthese bimetallischer Komplexe mit Ir6

Zur weiteren Umsetzung wurden diverse Metallvorstufen unter verschiedenen Bedingungen (Tabelle 9) mit Ir6 nach Schema 28 umgesetzt.



Schema 28: Umsetzungsversuche von Ir6 zu bimetallichen Komplexen.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der verschiedenen Versuche aus Schema 28.

Eintrag	Metallvorstufe	Additiv	LM	T / °C	t / h	Ausbeute / %	Produkt
1	Ir(Cp*Cl ₂) ₂	KPF ₆	DCM	Rt	18	91	M₂1
2	PdCl ₂ (PhCN) ₂	-	DCM	Rt	18	94	M₂2
3	Pd(OAc) ₂	-	DCM	60	2	-	-
4	LaCl ₃ x 7 H ₂ O	-	MeOH	Rt	0.5	*1	-
5	La(OTf) ₃	-	MeOH	Rt	0.5	*1	-
6	KAuCl ₄	AgPF ₆	DCM	Rt	1	-	-
7	KAuCl ₄	AgPF ₆	DCM	40	18	*1	-
8	Fe(dba)(CO) ₃	-	DCM	Rt	18	-	-

*1 mehrere verschiedene, unbekannte Komplexe als Gemisch.

Die Einträge 1 und 2 der Tabelle 9 ergaben nach Aufarbeitung des Versuchs jeweils das erwartete bimetalliche Produkt. Es handelt sich dabei um einen Iridium(III)-Iridium(III) (**M₂1**) beziehungsweise Iridium(III)-Palladium(II) (**M₂2**) Komplex wie nachfolgend dargestellt (Abbildung 32).

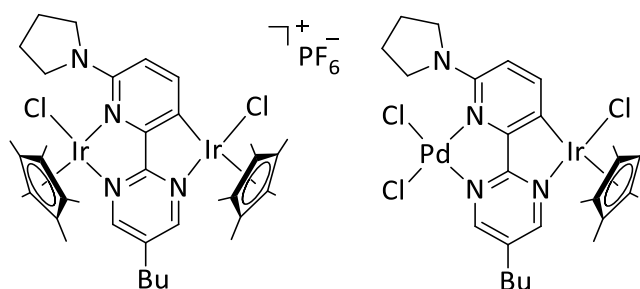


Abbildung 32: Strukturformeln von M₂1 (links) und M₂2 (rechts).

Die Synthese dieser beiden bimetallichen Komplexe funktionierte ebenso problemlos wie die

Charakterisierung der Verbindungen. Im Folgenden sind die beiden erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen im Vergleich abgebildet (Abbildung 33).

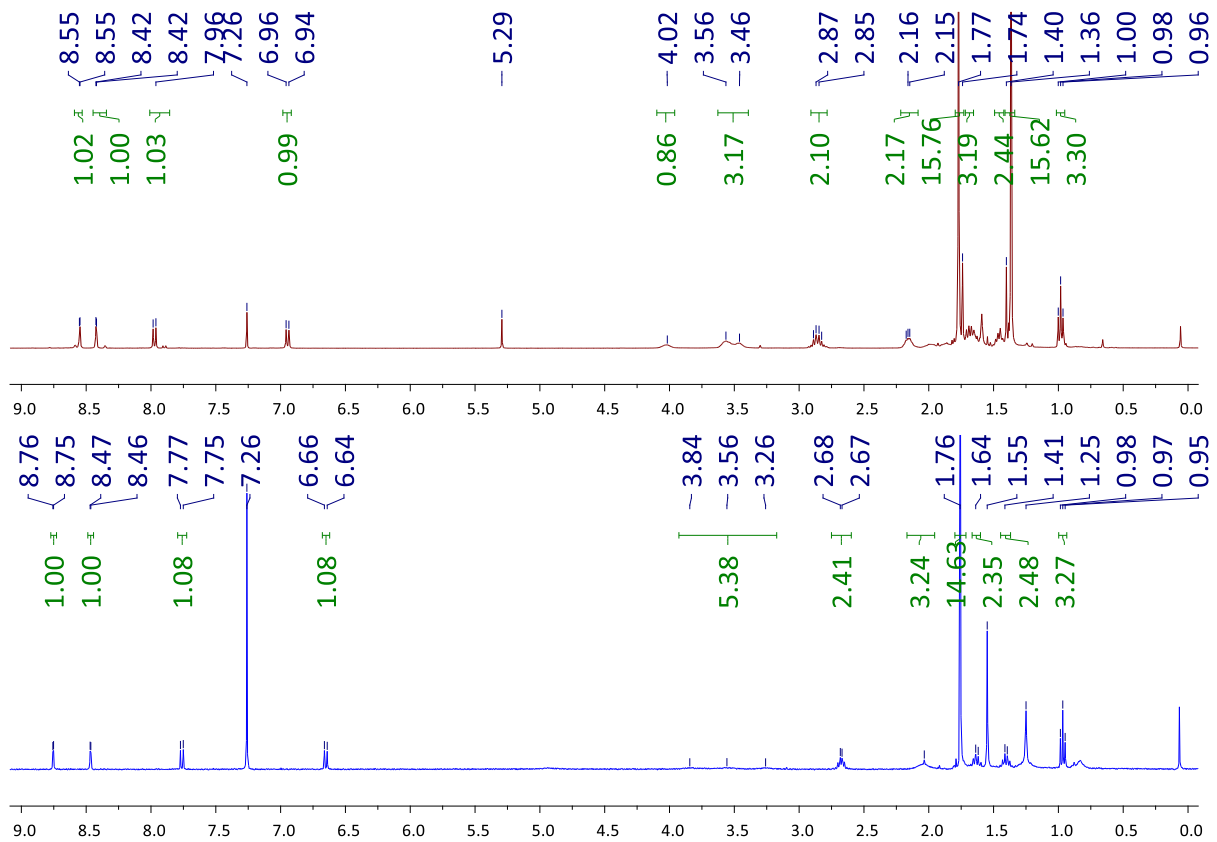


Abbildung 33: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von M_{21} (rot) und M_{22} (blau).

Beide Spektren sind sehr ähnlich aufgebaut. Im aromatischen Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren finden sich vier Signale, von welchen die beiden stärker tieffeldverschobenen dem Pyrimidin, die beiden verbleibenden dem Pyridin zuzuordnen sind. Der aliphatische Bereich weist neben den Signalen der Butylgruppe zusätzlich ein charakteristisches Merkmal für N,N -koordinierte Komplexe mit **L4** auf. Wie bei **Ir5** in der Publikation tritt für die Pyrrolidinylgruppe des Liganden eine Rotationshinderung durch das gebundene Metallzentrum und die anderen Liganden auf. Es werden daher nicht mehr die beiden charakteristischen Multipletts für fünfgliedrige, symmetrische Ringe, welche über je vier Protonen integrieren, beobachtet. Stattdessen erfolgte eine Verbreiterung und Aufspaltung der Signale. Zum Nachweis einer hier vorliegenden Hinderung, wurden temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Chloroform im Bereich von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ – $50\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Nachfolgend ist die Messreihe für **M₂₁** exemplarisch abgebildet (Abbildung 34).

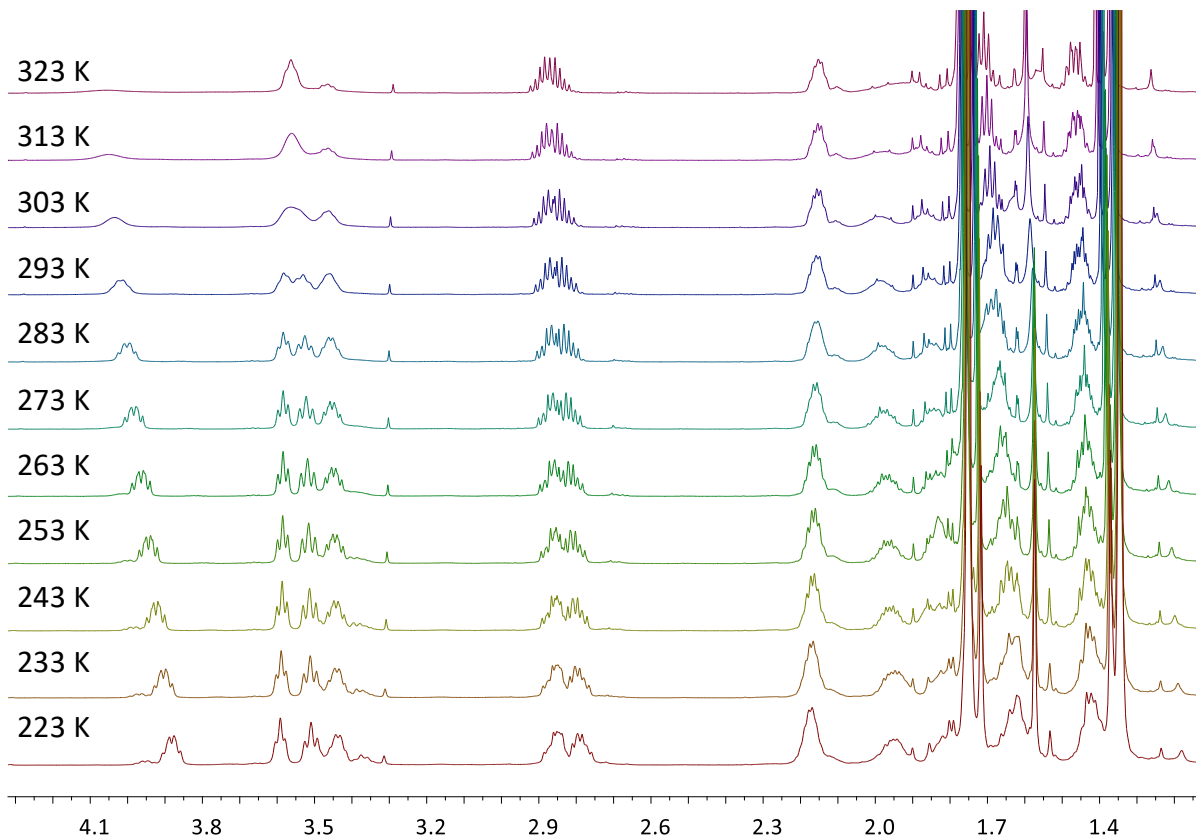


Abbildung 34: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $\text{M}_2\mathbf{1}$ im Bereich von 223 – 323 K.

Dargestellt ist für alle Temperaturen jeweils nur der aliphatische Bereich des jeweiligen NMR-Spektrums, da die aromatischen Signale keine Änderung erfahren. Deutlich erkennbar ist eine Verschiebung des Signals bei etwa 4.10 ppm (323 K) zu etwa 3.90 ppm (223 K) sowie eine Änderung der Form des Signals vom breiten Singulett zu einem Multiplett mit Feinstruktur. Letzteres gilt auch für die Signale im Bereich von 3.60 – 3.40 ppm. Von 2.90 – 2.70 ppm ist ebenfalls eine Änderung der Multiplizität zu beobachten. Alle diese Signale lassen sich durch zweidimensionale Spektren dem Pyrrolidinsubstituenten zuordnen, welcher eine Rotationshinderung durch die sperrige Cp^* Einheit am Iridiumkern erfährt.

Von $\text{M}_2\mathbf{1}$ konnte zusätzlich ein ESI-Massenspektrum aufgenommen werden, welches samt Simulation in Abbildung 35 dargestellt ist.

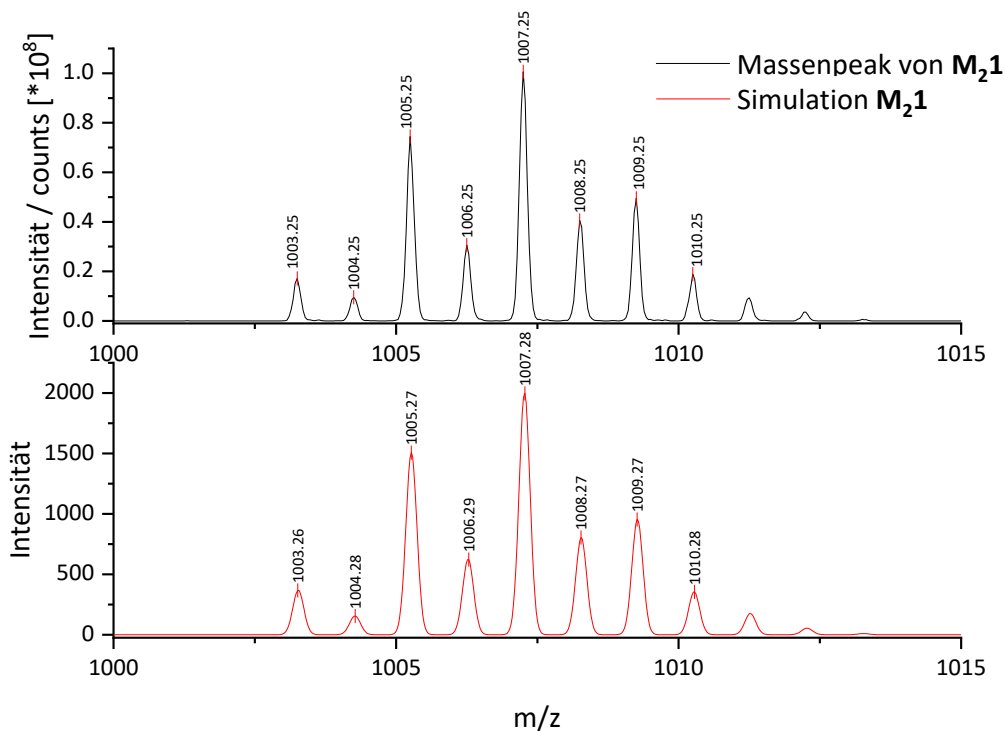


Abbildung 35: ESI-Massenpeak von M_{21} (schwarz) und Simulation des gefundenen Signale (rot).

Masse und Isotopenmuster des gefundenen Signale stimmen mit dem erwarteten Wert für M_{21} ohne PF_6^- -Anion überein. ESI-MS- und MALDI-MS-Messungen mit M_{22} scheiterten aufgrund des neutralen Charakters dieser Verbindung.

Stattdessen konnten sowohl von M_{21} als auch M_{22} durch Überschichten einer gesättigten Chloroformlösung mit *n*-Hexan messbare Einkristalle erhalten werden. Die Strukturen befinden sich in Abbildung 36.

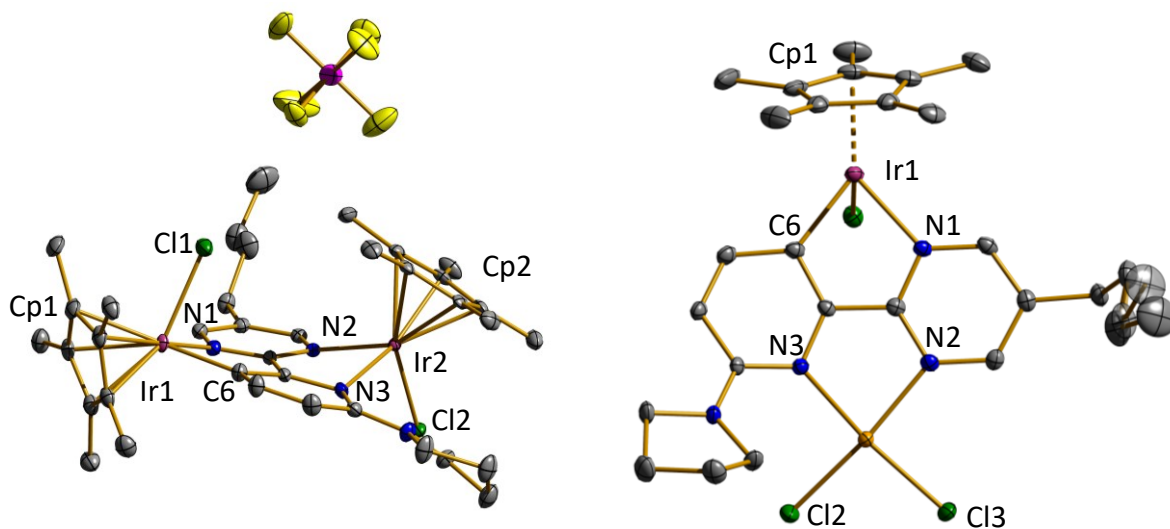


Abbildung 36: Gemessene Kristallstrukturen von M_{21} (links) und M_{22} (rechts).

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsparameter von **M₂1** und **M₂2** im Vergleich mit **Ir5** und **Ir6**.

	Bindungslänge / Å			
	Ir5	Ir6	M₂1	M₂2
M – Cp1	-	1.819	1.817	1.822
M – Cp2	1.785	-	1.779	-
M – N1	-	2.100	2.125	2.106
M – N2	2.080	-	2.103	2.053
M – N3	2.188	-	2.192	2.062
M – C6	-	2.044	2.036	2.049
M – Cl1	2.399	2.405	2.403	2.392
M – Cl2	-	-	-	2.285
M – Cl3	-	-	-	2.270
	Winkel / °			
	Ir5	Ir6	M₂1	M₂2
Cp – M – N1	-	134.05	136.87	132.13
Cp – M – N2	128.39	-	126.84	-
Cp – M – N3	134.10	-	127.90	-
Cp1 – M – C6	-	131.58	130.94	131.05
Cp1 – M – Cl1	-	125.35	124.16	2.392
Cp2 – M – Cl2	129.56	-	127.94	-
Cl2 – M – N2	-	-	-	163.80
Cl3 – M – N3	-	-	-	173.22
Py – Pym	171.40	173.71	179.20	175.71

Als Vergleich für die Parameter der Strukturen werden die Parameter von **Ir5** und **Ir6** in Tabelle 10 ebenfalls gezeigt, da es sich um sehr gute Vergleichskomplexe für **M₂1** handelt. Der vorliegende Komplex enthält das Metallfragment IrCp*Cl sowohl in *N,N*- als auch in *C,N*-Koordination. Die beiden genannten monometallischen Komplexe haben je genau eine dieser Koordinationsarten zu identischen Fragmenten. Für **M₂2** wurde der vergleichbare, monometallische Komplex mit **L4** und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid als Vergleich synthetisiert (**Pd1**), konnte aber nicht kristallisiert werden.

Beim Vergleich der Parameter der Komplexe **Ir5**, **Ir6** und **M₂1** fällt auf, dass die Metall-Cp Bindung auf der *C,N*-koordinierten Seite des Liganden immer etwas länger ist, als auf der *N,N*-Seite, trotz der größeren sterischen Abstoßung bei dieser Art der Koordination durch den Pyrrolidinsubstituenten in Nachbarschaft. Vermutlich liegt dies an der Koordination durch das formale Carbanion des Liganden auf der *C,N*-Seite, welches eine stärkere σ -Bindung ausbildet als das entsprechende Stickstoffatom. Bei **M₂2** ist neben den allgemein kürzeren Bindungslängen von Palladium(II) im Vergleich mit Iridium(III) auffällig, dass Palladium(II),

obwohl es eine 16 VE Koordinationsumgebung mit vier Liganden besitzt, nicht vollständig quadratisch planar koordiniert ist (erkennbar an Cl2 – Pd – N2 und Cl3 – Pd – N3). Ersteres lässt sich durch die unterschiedlichen Ionenradien in Abhängigkeit der Koordinationsumgebung von Palladium(II) (78 pm) und Iridium(III) (82 pm) erklären^[92], zweiteres erneut durch die sterische Hinderung durch den Pyrrolidinsubstituenten.

Die Reaktionsführung nach Schema 28 mit den Reaktionsbedingungen aus Eintrag 3 der Tabelle 9 ergab ein Gemisch verschiedener Substanzen und wurde nicht näher untersucht. Welche Komplexe hier als Gemisch vorliegen könnten, wird im Verlauf von Kapitel „3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von *N*-Heteroaromaten“ ersichtlich.

Eintrag 4 – 7 waren Versuche, photochemisch interessante, zweikernige Komplexe von Lanthan(III) und Iridium(III) oder Gold (III) und Iridium(III) zu erhalten. Die Bedeutung von Iridium für die Photochemie wurde einleitend erläutert, aber auch Lanthan^[93] und Gold^[94] sind häufige Vertreter dieses Teilbereichs. Im ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzungen mit Lanthan war erkennbar, dass eine Reaktion mit **Ir6** stattgefunden hat.

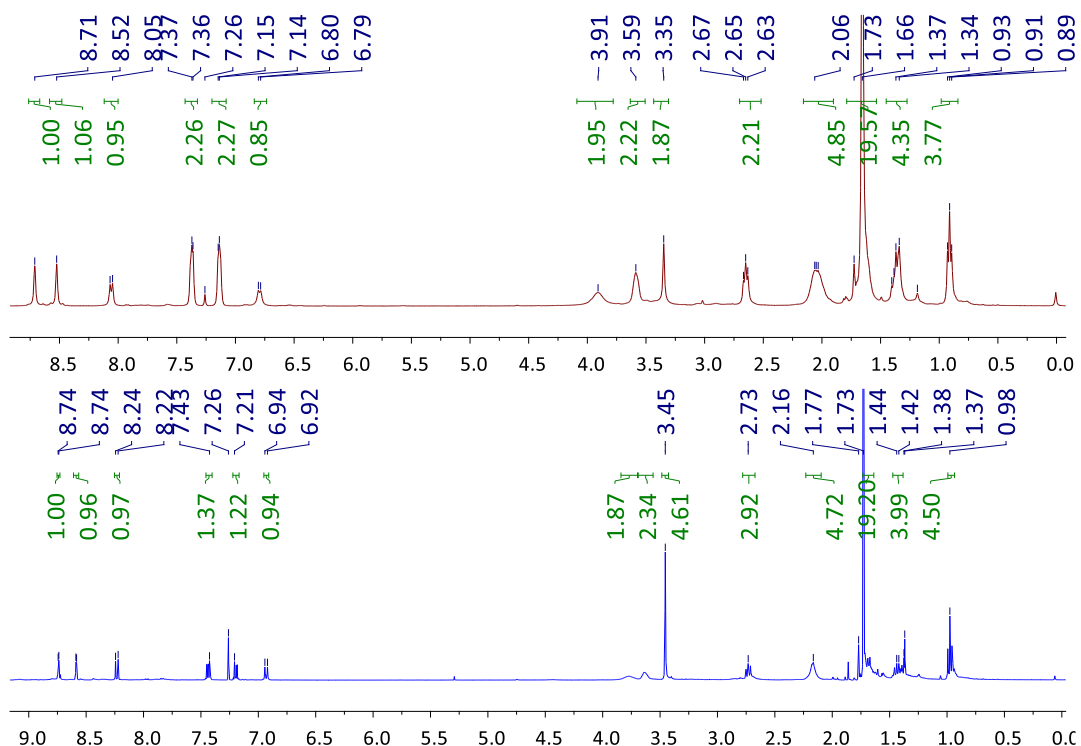


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektren von Eintrag 4 (rot) und Eintrag 5 (blau).

Eine Rotationshinderung des Pyrrolidins ist eindeutig auszumachen und lässt somit auf eine erfolgreiche Koordination schließen. Zur Aufklärung der genauen Struktur wurden ESI-MS-

Messungen (Abbildung 38), sowie Versuche zur Kristallisation unternommen. Letztere blieben allerdings erfolglos.

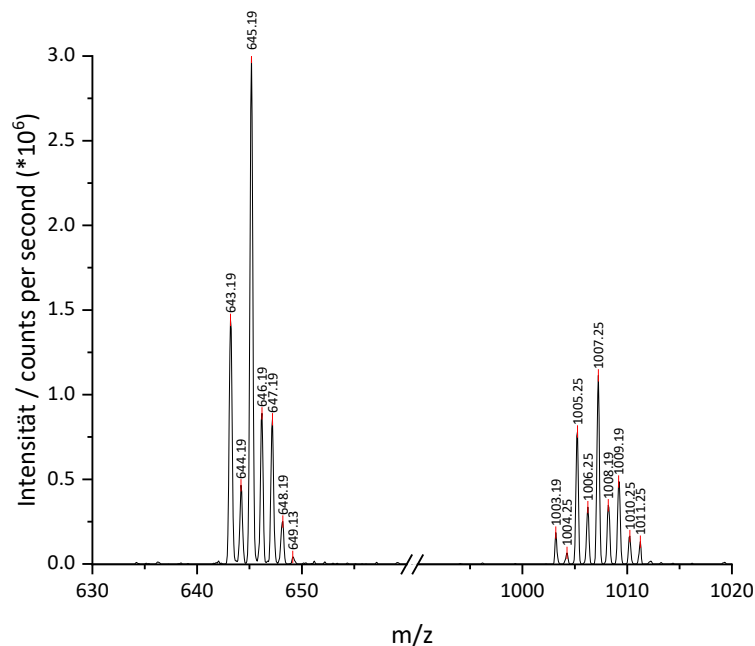


Abbildung 38: Erhaltenes ESI-Massenspektrum bei der Reaktionsführung nach Eintrag 4 der Tabelle 9.

In den Massenspektren waren zwei sehr schwache Signale erkennbar, die sich **Ir6** und **M₂1** zuordnen lassen. **M₂1** entsteht hier entweder in der Gasphase im ESI durch Spaltung vorhandener Komplexe oder durch Reste des $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ im Edukt. Im NMR-Spektrum sind die Signale von **M₂1** nicht erkennbar, ein Signalmuster passend zu einem mehrkernigen Komplex der gesuchten Art allerdings schon, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass ein Lanthan(III)komplex gebildet wurde, welcher allerdings nicht im ESI-MS identifiziert werden konnte. Ein durchgeführtes MALDI-MS Experiment lieferte ebenfalls keine nutzbaren Informationen. Auch der Wechsel vom Lanthan(III)chlorid (Eintrag 4) auf Lanthan(III)triflat (Eintrag 5) ergab keine Besserung des Bildes. Es konnte daher kein eindeutiger, mehrkerniger Lanthankomplex synthetisiert werden.

Bei der Umsetzung mit Kaliumtetrachloraurat(III) fand keine Reaktion, beziehungsweise nur zu einem kleinen Bruchteil, statt, weshalb die Reaktionszeit und -temperatur erhöht wurden. Dies führte allerdings zu der Bildung von vielen, nur schwach in Spektren auftretenden Produkten ohne vollständige Umsetzung und daher wurde auch Gold(III) als zweites Metallzentrum nicht weiter in Betracht gezogen.

Eintrag 8 aus Tabelle 9 verfolgte ein anderes Ziel, nämlich die erste *N,N*-Koordination in einem

roll-over cyclometallierten Komplex eines 3d-Elements der Oxidationsstufe 0 aus dem Arbeitskreis, führte jedoch zum gleichen Ergebnis. Eine Reaktion mit **Ir6** ist wahrscheinlich, aber eine Identifikation eines oder mehrerer Produkte schlug fehl.

3.1.3.3 Photochemische Experimente mit **Ir5**, **Ir6** und **M₂1**

Zum Vergleich der photochemischen Eigenschaften der drei genannten Komplexe wurden zunächst UV/Vis Spektren von *Steiger* und *Marhöfer* aus der Abteilung der physikalischen Chemie in DCM Lösung ($c = 2 \times 10^{-5}$ M) vermessen (Abbildung 39).

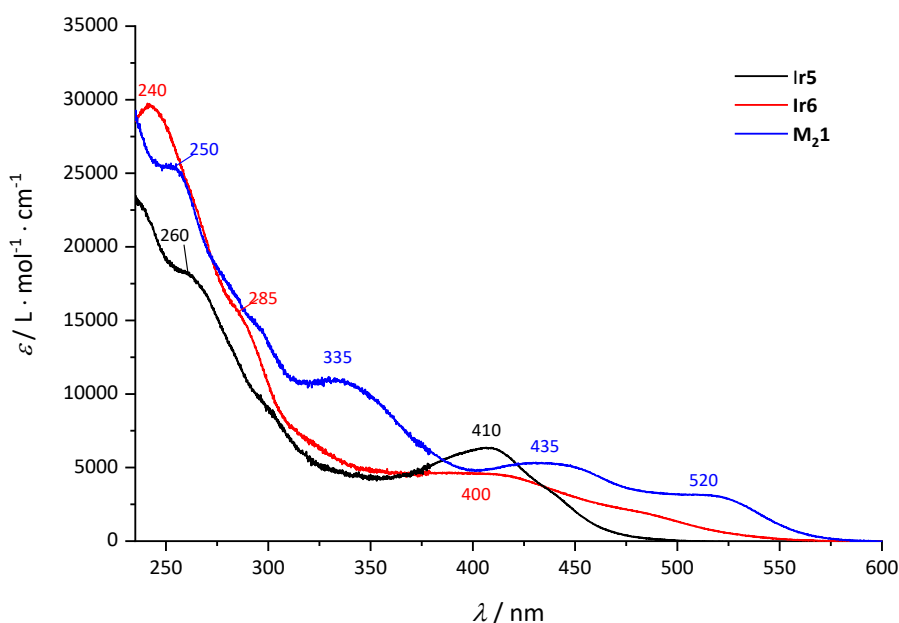


Abbildung 39: UV/Vis Spektren von **Ir5**, **Ir6** und **M₂1**.

Die dargestellten Spektren wurden in einem Bereich von 200 – 800 nm aufgenommen, aber oberhalb von 600 nm konnten keine Absorptionen festgestellt werden. Im Bereich von 200 – 300 nm sind klassische $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge erkennbar, welche dem Ligandrückgrat zugeordnet werden können. Interessant sind die Übergänge, die sich bei längerwelligem Licht darüberliegend erkennen lassen. **M₂1** weist dabei das Onset mit der stärksten Rotverschiebung vor (etwa 590 nm), **Ir5** hingegen zeigt die geringste Rotverschiebung (etwa 500 nm). **Ir6** zeigt nur eine sehr breite, kaum aufgelöste Absorption. Bei diesen Anregungen handelt es sich vermutlich zumeist um sogenannte MLCT (Metall Ligand Charge Transfer) Übergänge, also Übergänge von besetzten d-Orbitalen der Metallzentren auf ligandzentrierte, unbesetzte Orbitale (wie π^* -Orbitale). Im Fall von **M₂1** können womöglich aber auch Metall-

Metall-Wechselwirkungen vorliegen, die die beiden Monomere nicht aufweisen. Es wurden daher DFT-Rechnungen durch *Proscnc* angefertigt, welche in der Theorie zeigen sollen, wie sich einzelne Absorptionen zusammensetzen.

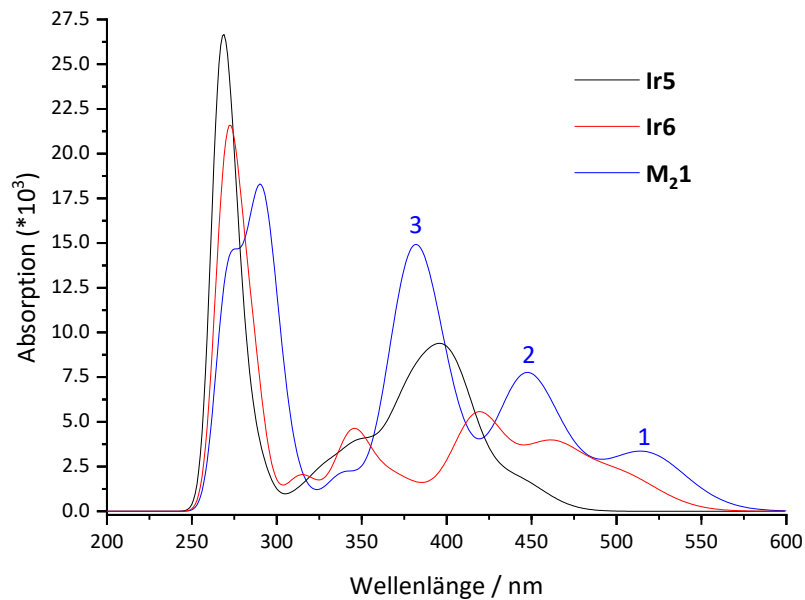


Abbildung 40: Durch *Proscnc* berechnete UV/Vis Spektren.

Der Vergleich des berechneten Spektrums (Abbildung 40) und des gemessenen zeigen eine gute Übereinstimmung. Für die Banden von **M₂₁** sollten außerdem *Natural Transition Orbitals* (NTOs) berechnet werden, die Rechnungen konnten jedoch leider nicht vor Ende der Verschriftlichung dieser Dissertation fertiggestellt werden.

Neben diesen Untersuchungen am Absorptionsspektrum im UV/Vis Bereich, wurden außerdem für den **M₂₁** Emissionsspektren im UV/Vis (Abbildung 41) und im NIR-Bereich (Abbildung 42) gemessen. Beide Messungen wurden ebenfalls an einer DCM-Lösung mit einer Konzentration $c = 2 \times 10^{-5}$ M durch *Steiger und Marhöfer* aus der physikalischen Chemie durchgeführt.

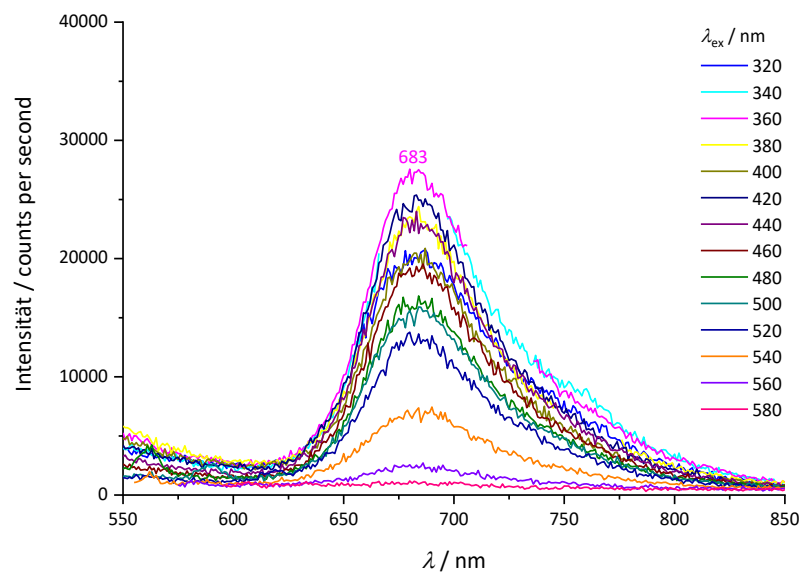


Abbildung 41: Emissionsspektrum von M_21 im UV/Vis Bereich. Die Streulichtbanden des Anregungslichtes wurden zur besseren Übersicht herausgeschnitten.

Im UV/Vis Bereich zeigt sich eine schwache Bande bei 683 nm, welche ab einer Anregungswellenlänge von 580 nm erkennbar ist. Bei 360 nm erreicht die Bande ihr Maximum. Da das beobachtete Signal über die komplette Messreihe beständig ist, ist davon auszugehen, dass M_21 unter Bestrahlung stabil bleibt.

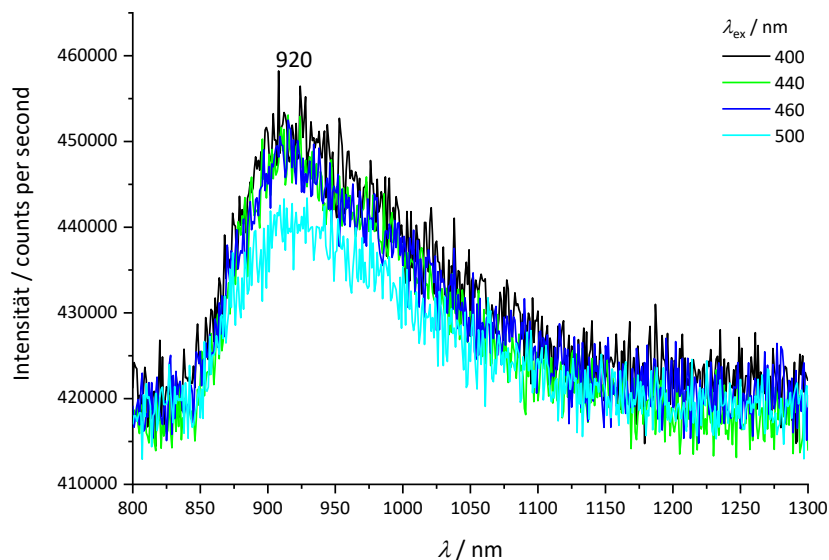


Abbildung 42: Emissionsspektrum von M_21 im NIR Bereich.

Der NIR Bereich wurde von 800 nm bis 1550 nm gemessen. Dabei wurde eine deutliche Emission bei 920 nm beobachtet, welche bis etwa 1150 nm in den roten Bereich hineinragt.

Für **Ir5** und **Ir6** wurden ähnliche Experimente durchgeführt. **Ir5** zeigte dabei allerdings eine

Instabilität während des Bestrahlungsvorgangs, sodass die Ergebnisse hier nicht verwertbar waren. **Ir6** hingegen war wieder stabil und im UV/Vis Bereich konnte daher ein Signal beobachtet werden (Abbildung 43).

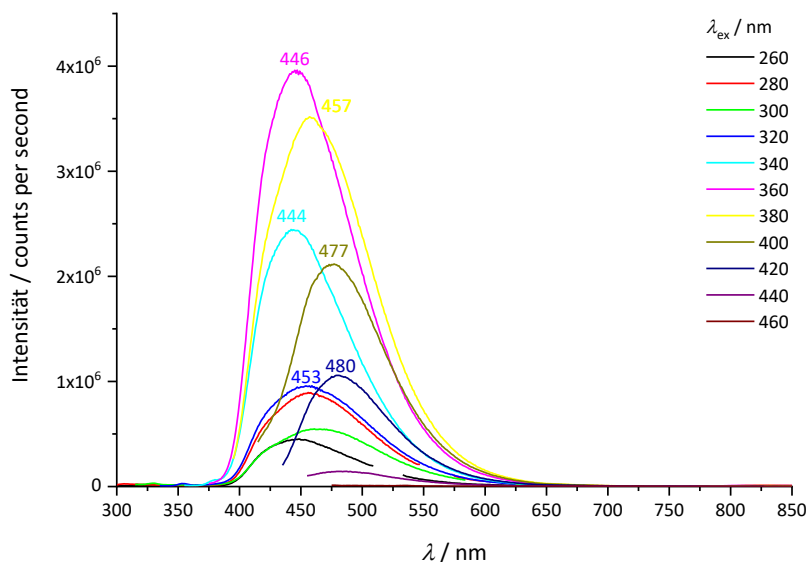


Abbildung 43: Emissionsspektrum von Ir6 im UV/Vis Bereich. Die Streulichtbanden des Anregungslichtes wurden zur besseren Übersicht herausgeschnitten.

Das abgebildete Emissionsspektrum zeigt eine deutliche Emission im Bereich von 440 – 480 nm. Die maximale Intensität erhält man erneut bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm. Auffällig ist, dass sich die Maxima der Absorptionen verschieben. Da aber die Lage und die Intensität über die ganze Messreihe hinweg identisch bleibt, ist von einem bei Bestrahlung stabilen Komplex auszugehen. Die Verschiebung der Maxima deutet aber auf verschiedene Isomere im Komplex hin, was zum erhaltenen UV/Vis Spektrum und der breiten Absorption dort passt. Es handelt sich dabei vermutlich um Enantiomere mit Iridium(III) als Stereozentrum.

Abschließend wurden von **Ir6** und **M₂1** mit Hilfe der *time-correlated single photon counting* (TCSPC) Methode die Lebensdauern der sichtbaren Emissionbanden bestimmt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Mit der TCSPC Methode bestimmte Lebensdauern von M₂1 und Ir6 im UV/Vis Bereich.

	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ_1 / ns	$A_1 / \%$	τ_2 / ns	$A_2 / \%$
M₂1	398	683	107	99	7	1
Ir6	398	460	14	100	-	-
	345	444	14	100	-	-

Die Lebensdauer des Zweikerners lässt sich mit einer zweiten, sehr kleinen Komponente

biexponentiell fitten. Die kurze Komponente beschreibt dabei allerdings nur die kleine, methodenbedingte Spitze, um einen besseren Fit zu erhalten. Die Hauptkomponente mit einem Anteil von über 99 % ergibt eine Lebensdauer von 107 ns. Die Messungen von **Ir6** wurden bei zwei verschiedenen Anregungs-/Emissionswellenlängen durchgeführt und lassen sich in beiden Fällen monoexponentiell mit nahezu identischer Lebensdauer fitten. Hier fällt die Lebensdauer mit 14 ns deutlich geringer aus. Für **Ir5** wurde aufgrund der beobachteten Instabilität keine TCSPC Messung durchgeführt.

Zusätzlich wurden die Komplexe **Ir5**, **Ir6** und **M₂2** nach Stuttgart zu *Ringenberg* gesendet, welcher freundlicherweise bereit war, Cyclovoltammogramme der Verbindungen zu messen. Die erhaltenen Ergebnisse befinden sich in Abbildung 44. Die Graphen wurden von *Ringenberg* erstellt und werden nur zur Diskussion der Ergebnisse abgebildet.

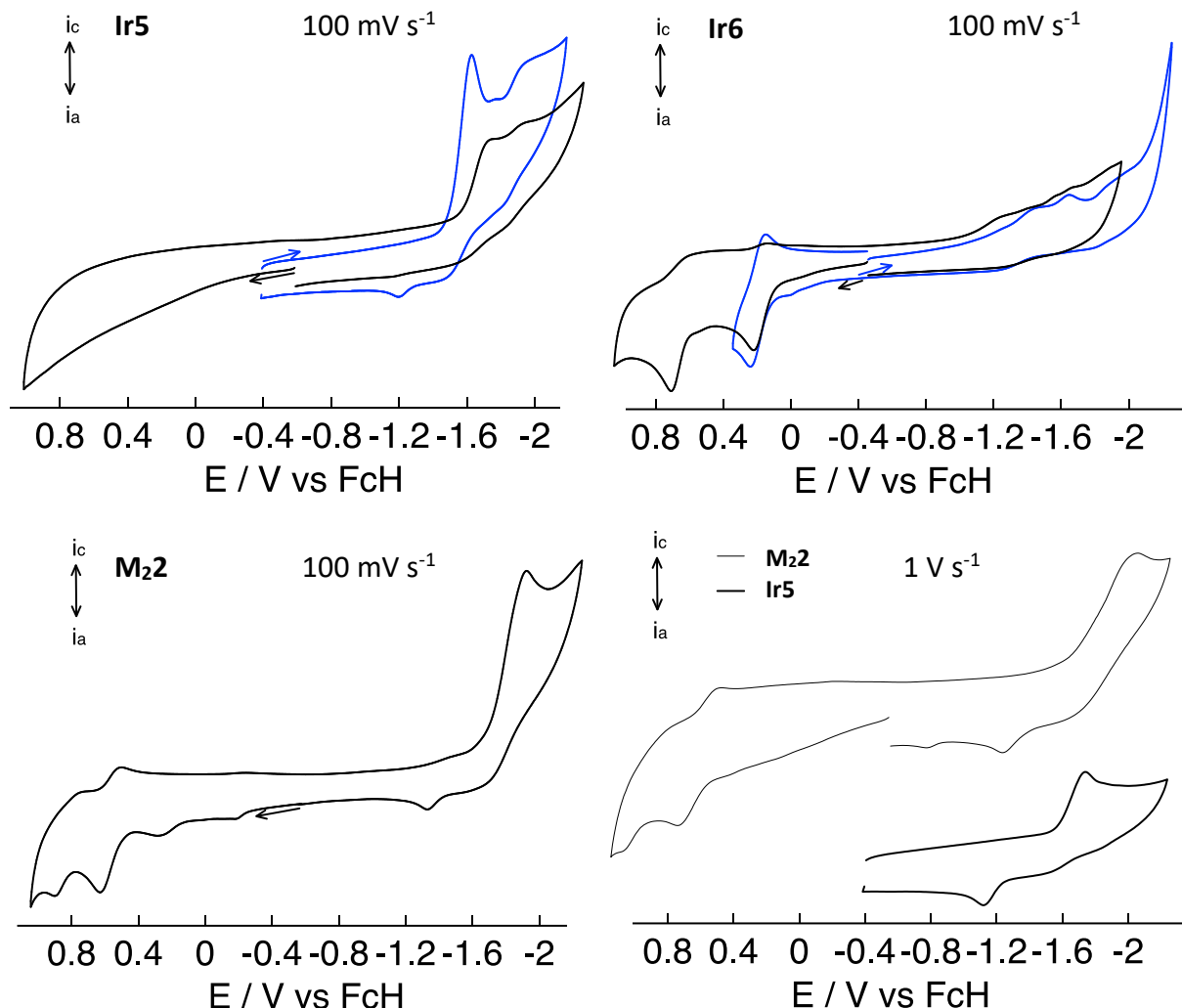


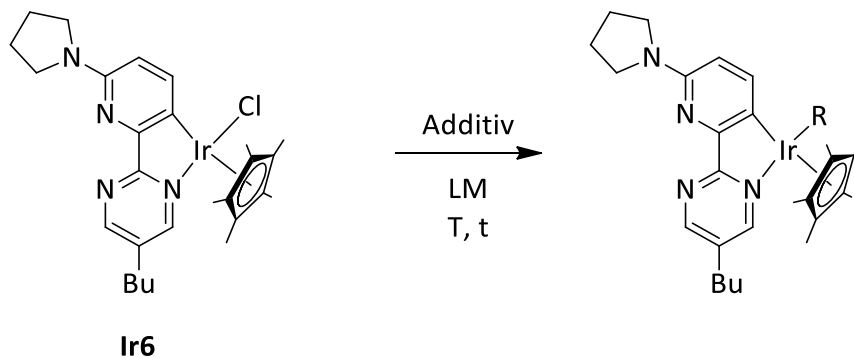
Abbildung 44: Von *Ringenberg* gemessene Cyclovoltammogramme der Komplexe **Ir5**, **Ir6** und **M₂2**.

Alle erhaltenen CVs sehen zunächst irreversibel aus. Bei näherer Begutachtung der ersten Reduktion von **Ir6**, könnte es sich aber auch um einen reversiblen Vorgang handeln. Gleiches

gilt für **M₂2** und die erste Oxidation von **Ir5**. Betrachtet man die von *Ringenberg* gemessenen Bereiche, sind Anzeichen für Zersetzungen in den Randbereichen unter -1.6 V und über 0.4 V erkennbar. Die genannten, womöglich reversiblen Vorgänge sollten folglich erneut isoliert und in einem engeren Bereich gemessen werden, um verlässliche Daten zu erhalten.

3.1.3.4 Synthese katalytisch interessanter Iridium(III)verbindungen

Die Ergebnisse der Katalysen von *Wang*^[81] zeigten zwar Umsatz, aber im Vergleich zu anderen Transferhydrierungen aus dem Arbeitskreis *Thiel*^[79] nicht besonders hohe Umsatzraten. Es wurde daher versucht, aktivere Spezies zu generieren. Ein erster Versuch zum Erreichen eines unterkoordinierten 16 VE Komplex durch Ausfällen des Chlorides mit AgPF₆ zeigte keinen Umsatz. Infolgedessen sollten anstelle des Chlorides Co-Liganden eingeführt werden, die für eine hohe Aktivität bekannt sind. Metallhydride beispielsweise sind aufgrund ihrer Aktivität häufig eingesetzte Spezies in katalytischen Umsetzungen^[95] und können auch in aktuellen Themen wie CO₂ Reduktion^[96] Verwendung finden. Speziell Iridium(III)hydride sind bereits im Bereich der Katalysatorforschung allgegenwärtig^[97]. Verschiedene Ansätze zum Erhalt hydridischer Komplexe wurden gewählt, wie nachfolgend in der Übersicht dargestellt (Schema 29, Tabelle 12).



Schema 29: Ansatz zur Synthese von Iridium(III)hydriden.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen zur Generierung aktiver Katalysatorspezies.

Eintrag	Additiv	LM	T / °C	t / h	R
1	MeMgBr	THF	Rt	18	Me
2	MeMgBr	THF	85	18	Me
3	EtMgBr	THF	Rt	18	Et o. H
4	EtMgBr	THF	85	18	Et o. H
5	HSiMe ₃	1,2-Dichlorethan	85 / Rt	2 / 2	H
6	KBH ₄	THF	85	18	H
7	KBH ₄	MeOH	40	18	H
8	KBH ₄	MeOH	65	2	H
9	TIOEt	THF	Rt	18	Et o. H

Eintrag 1 ergab kleine Änderungen des Spektrums, welche nach Durchführung des Versuchs nach Eintrag 2 hauptsächlich als Produkte der Reaktion des Ligandenrückgrates mit dem Reagenz identifiziert werden konnten. Vermutlich wird einerseits der Ligand durch die hohe Basenstärke zerstört, ähnlich wie zuvor beschrieben bei den Versuchen zur C,N-Koordination von **L2**. Für die Einträge 3 und 4 ergibt sich das gleiche Bild, allerdings bestand hier zusätzlich die Möglichkeit einer β -H-Eliminierung, weshalb diese Versuche dennoch durchgeführt wurden. Für Eintrag 5 wurde beobachtet, dass mehrere Reaktionen stattfinden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt viele Signalsätze, die laut Aufspaltungsmuster zu Komplexen des hier untersuchten Typs passen, allerdings keine hydridischen Signale. Eintrag 6 zeigte keine Reaktivität, da sich das Kaliumtetrahydridoborat auch bei siedender Lösung nicht löste. Ein Wechsel zu Methanol (Eintrag 7) zeigte zunächst wenig Reaktivität. Da hier zumindest Anzeichen eines hydridischen Signale vorlagen, wurde die Temperatur der Reaktion erhöht (Eintrag 8) und nach Aufarbeitung der Reaktion konnte folgendes Spektrum (Abbildung 45) erhalten werden.

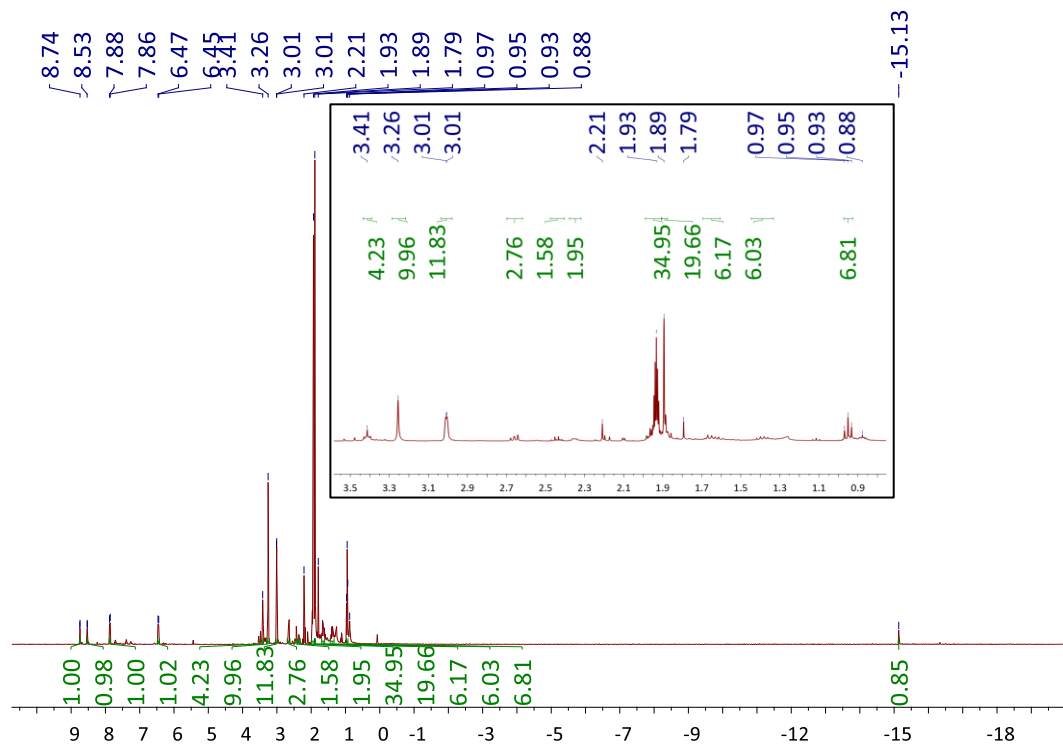
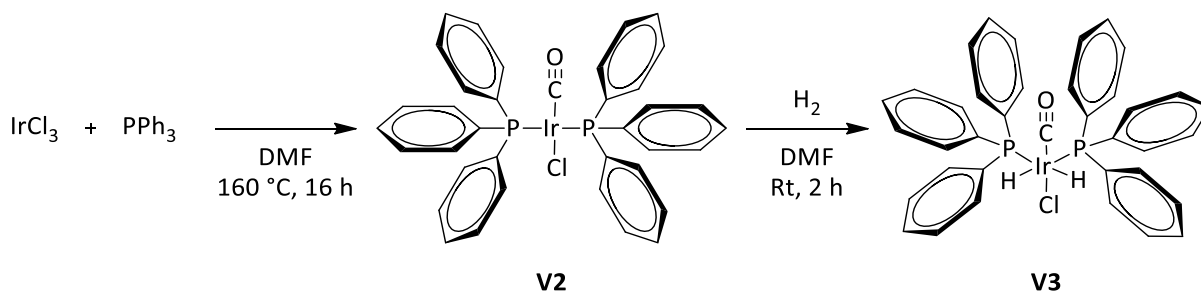


Abbildung 45: Erhaltenes ^1H -NMR-Spektrum unter Verwendung der Reaktionsbedingungen in Eintrag 8 aus Tabelle 12.

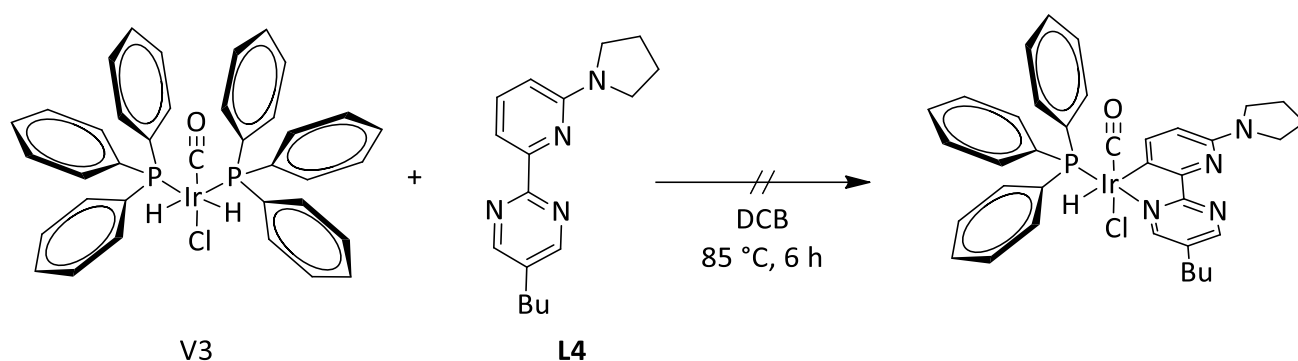
Deutlich erkennbar ist ein hydridisches Signal bei -15.1 ppm, welches etwa über eins integriert. Dies spricht sehr stark für den Erhalt einer Iridium(III)hydridverbindung nach der in Schema 29 abgebildeten Struktur. Da der aliphatische Bereich sehr viele Verunreinigungen aufwies, wurde das Rohprodukt erneut mit getrockneten Lösungsmitteln gewaschen und das Spektrum nach etwa 4 h erneut gemessen. Es konnten keine hydridischen Signale mehr nachgewiesen werden, allerdings größere Anteile der Verunreinigungen. Vermutet wird daher, dass der entstandene Komplex nicht stabil ist. Zumindest nicht in Lösung und womöglich die eigene Basizität genügt, um sich langsam selbst zu zersetzen. Dennoch bestünde die Möglichkeit, den hier nachgewiesenen hydridischen Komplex katalytisch zu nutzen, beispielsweise durch Zusatz von Kaliumtetrahydridoborat direkt in eine Reaktionslösung und *in-situ* Generierung der aktiven Spezies. Für Eintrag 9 aus Tabelle 12 wurde erneut die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet, zurückzuführen auf die Basizität des Ethanolats.

Eine weitere Möglichkeit hydridische Komplexe mit dem Liganden **L4** zu synthetisieren, besteht darin hydridische Vorstufen in einer roll-over Cyclometallierungsreaktion einzusetzen. Dazu wurde zunächst Vaskas Komplex **V2** nach Literatursynthese hergestellt und ebenfalls literaturgemäß nach Schema 30 hydriert^[98–100].



Schema 30: Literaturbekannte Synthesen von V2 und V3^[98–100].

Die Idee hinter dem Einsatz von **V3** als Vorstufe für die roll-over Cyclometallierung war das Ausnutzen eines der Hydride als interne Base, das andere Hydrid sollte im resultierenden Komplex verbleiben. Die Umsetzung mit **L4** nach Schema 31 zeigte nach Aufarbeitung keine Reaktivität des Liganden gegenüber der Vorstufe.



Schema 31: Umsetzung von V3 mit L4.

Sowohl die Signale der Metallvorstufe, samt beider hydridischen Signale, als auch die des freien Liganden konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugeordnet werden. Es wurde daher in einem zweiten Ansatz die Reaktionstemperatur auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Das im Anschluss erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Reaktionsansatzes zeigte allerdings sehr starke Zersetzung. Dennoch wurde die Reaktionslösung zur Kristallisation angesetzt. Durch Überschichten einer konzentrierten Chloroformlösung mit *n*-Hexan konnte nach einigen Wochen ein messbarer Einkristall erhalten werden. Die Struktur davon wurde erst während der Endphase dieser Arbeit erhalten, daher werden die Ergebnisse zwar kurz gezeigt (Abbildung 46) und diskutiert, allerdings nicht im weiteren Verlauf dieser Arbeit angewendet. Die Struktur wird im Folgenden als **IrV3** bezeichnet.

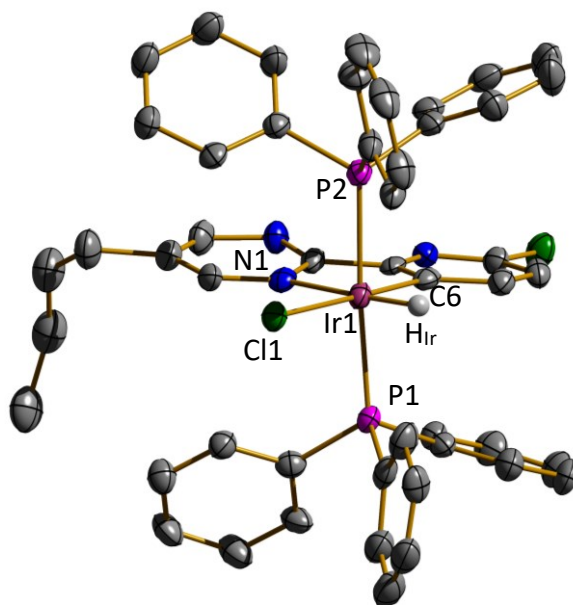


Abbildung 46: Kristallstruktur der Umsetzung von L4 mit V3 bei 150 °C (IrV3).

Die erhaltene Struktur weist zwar ein Hydrid am Iridium(III) auf, zeigt aber einige überraschende Merkmale. Anstelle des eingesetzten Liganden **L4**, wurde ein Komplex mit dessen Vorstufe **L3** erhalten. Da die erhaltene Menge der Kristalle sehr gering war, stammt **L3** möglicherweise aus der Zersetzung des Liganden oder war durch Verunreinigungen des Eduktes in der Reaktionslösung vorhanden. Neben diesem Liganden und dem bereits angesprochenen Hydrid, bindet das Iridium(III)zentrum außerdem zwei Triphenylphosphaneinheiten und ein Chlorid. Trotz der gewöhnlich hohen Bindungsstärke des Kohlenmonoxids in Komplexen, wurde dieser Ligand in der Reaktion abgespalten. In Tabelle 13 befinden sich einige Bindungsparameter der Struktur.

Tabelle 13: Bindungsparameter von IrV3 im Vergleich mit Ir6.

	Bindungslänge / Å			Winkel / °	
	Ir6	IrV3		Ir6	IrV3
Ir – Cp1	1.819	-	Cp – Ir – N1	134.05	-
Ir – N1	2.100	2.166	Cp – Ir – C6	131.58	-
Ir – C6	2.044	2.017	Cp – Ir – Cl1	125.35	-
Ir – Hir	-	1.416	C6 – Ir – Hir	-	91.58
Ir – Cl1	2.405	2.475	P1 – Ir – Hir	-	83.86
Ir – P1	-	2.327	P2 – Ir – Hir	-	90.84
Ir – P2	-	2.337	N1 – Ir – Cl1	89.50	97.99
			Py – Pym	173.71	176.79

Mit Hilfe der Restelektronendichte des Hydrides konnte während der Verfeinerung durch *Jun.-Prof. Dr. S. Becker* die Position des Hydrides zwar bestimmt werden, die Verfeinerung war damit allerdings nicht stabil. Die Bindungslänge des Hydrides wurde daher mit einem Constraint auf 1.416 Å fixiert werden musste (die während der Verfeinerung beobachtete Bindungslänge).

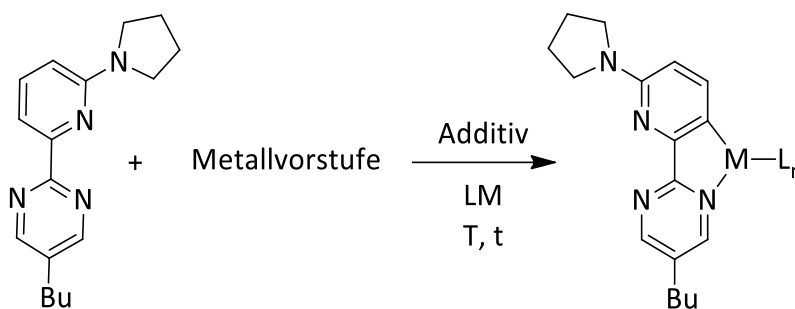
Interessanterweise weiten sich die Bindungen von **IrV3** im Vergleich mit **Ir6** bei den Bindungen zwischen Stickstoff und Iridium, sowie Chlorid und Iridium auf, während sich die Bindung von Kohlenstoff zu Iridium leicht verkürzt. Die Winkel der beiden Komplexe sind sehr unterschiedlich, bedingt durch die deutlich unterschiedliche Koordinationsumgebung. Während **Ir6** stark vereinfacht als verzerrt tetraedrisch betrachtet werden kann, liegt im Fall von **IrV3** eine verzerrt oktaedrische Koordination vor. Die Verzerrung bei letzterem entsteht hauptsächlich durch den chelatisierenden Liganden **L3**, welcher keinen 90 ° Winkel zulässt.

Diese äußerst interessante Verbindung konnte aufgrund der stark fortgeschrittenen Zeit des Dissertationsvorhabens, sowie der sehr kleinen erhaltenen Menge nicht näher untersucht oder in Katalysen eingesetzt werden. Auch eine ausführliche Analytik konnte nicht erstellt werden, sodass hier lediglich die Kristallstruktur vorliegt. Eine nähere Untersuchung dieser Struktur dürfte aber für zukünftige Forschungsarbeiten von Interesse sein.

3.1.3.5 Weitere untersuchte Metalle

Obwohl der Fokus der vorliegenden Dissertation hauptsächlich auf Iridium(III) (und Palladium(II)) lag, wurden weitere Metalle zur Bildung roll-over cyclometallierter Komplexe mit **L4** eingesetzt. Diese und die angewandten Bedingungen sind im Folgenden dargestellt

(Schema 32).



Schema 32: Versuchsbedingungen zur Synthese weiterer Übergangsmetallhaltiger, C,N-kordinierter Komplexe.

Tabelle 14: Reaktionsbedingungen zu Schema 32.

Eintrag	Metallvorstufe	Additiv	LM	T / °C	t / h
1 ^[71]	Ru(Cym)(OAc) ₂	-	MeCN	40	0.75
2	V4	-	DCB	85	6
3	V4	-	Toluol	120	6
4	V5	-	DCB	85	6
5	V5	-	Toluol	120	6
6 ^[101]	KAuCl ₄	-	H ₂ O/MeCN	85	18
7 ^[102]	Au(OAc) ₃	-	HOAc	120	18
8	Au(OAc) ₃	-	DCB	120	18
9	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂	NEt ₃	DCB	85	6
10	Pd(OAc) ₂	-	DCM	65	18
11	Pd(OAc) ₂	-	DCM	Rt	18

Eintrag 1 zeigte eine schnelle tiefrote Verfärbung. Ein ¹H-NMR der getrockneten Reaktionslösung indizierte paramagnetische Anteile, vermutlich aus der Zersetzung der Rutheniumvorstufe. Nach Aufarbeitung konnte das in Abbildung 47 dargestellte ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

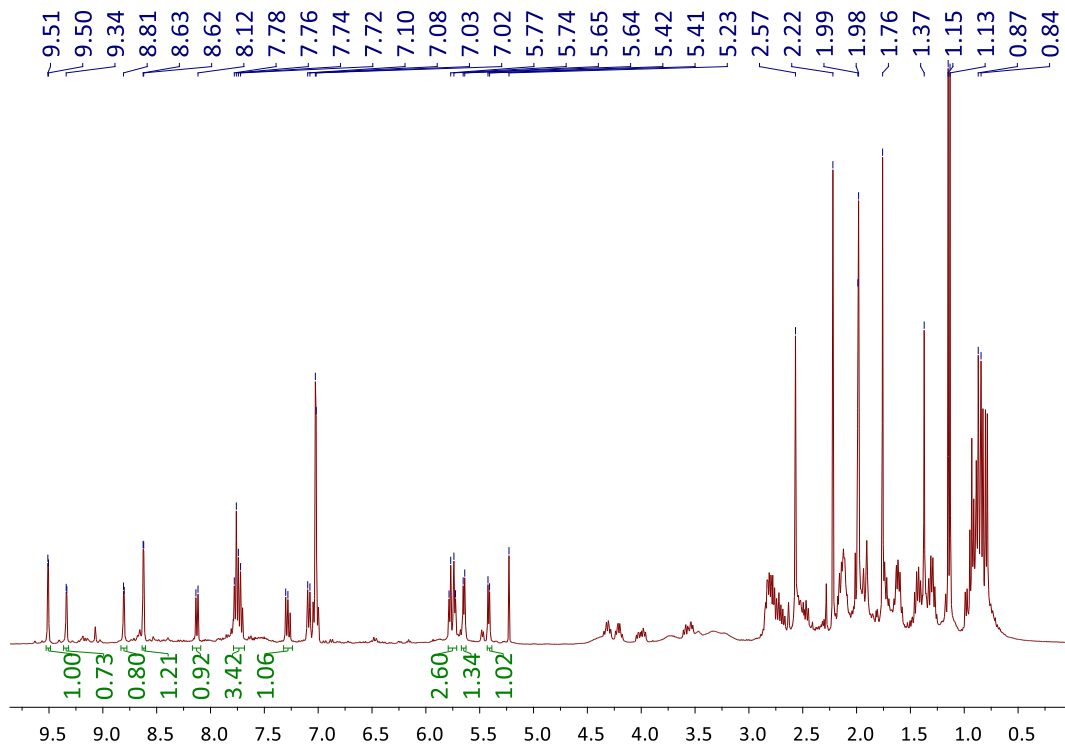


Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektrum von Eintrag 1 der Tabelle 14.

Neben einem hohen Anteil an Verunreinigungen ist erkennbar, dass zwei Verbindungen entstanden sind, welche von der Aufspaltung und den Integralen zu einem Komplex der gesuchten Art passen können. Da die Signale aber teils sehr stark überlagert sind, ist aufgrund der Aufspaltung noch nicht auszumachen, ob es sich um *N,N*- oder *C,N*-koordinierte Komplexe handelt. Zusätzlich zu den Signalen von **L4** bei beiden Verbindungen liegen die Signale des *p*-Cymols ebenfalls im aromatischen Bereich. Zur näheren Identifikation wurde ein ESI-Massenspektrum vermessen (Tabelle 14).

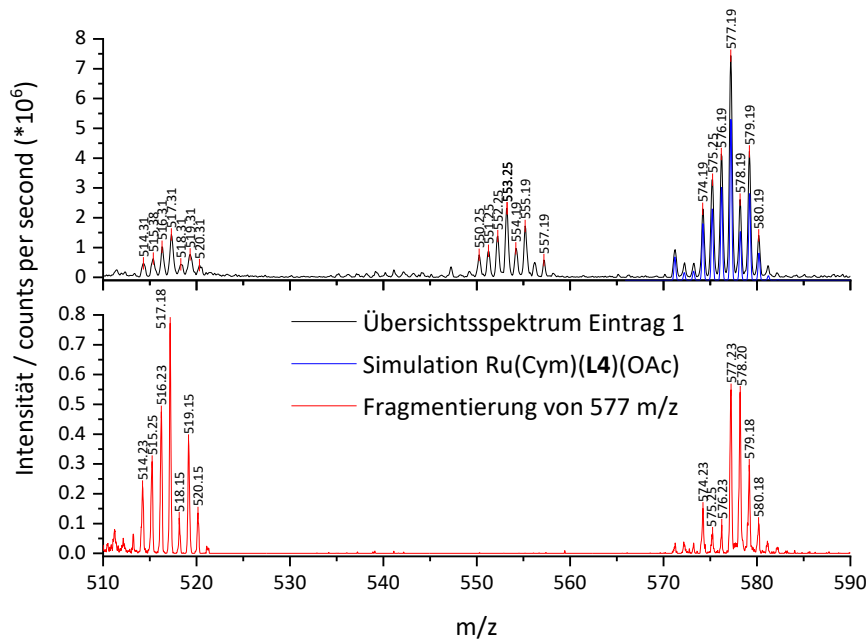


Abbildung 48: ESI-Massenspektrum zu Eintrag 1 aus Tabelle 14.

Im Übersichtsspektrum konnten hauptsächlich drei Signale identifiziert werden (517 m/z, 553 m/z und 577 m/z). Der Peak bei 577 m/z lässt sich einem *N,N*-koordinierten Rutheniumkomplex mit Acetat als Gegenion zuordnen. Dieser wurde ebenfalls isoliert und fragmentiert und liefert in der Folge den Peak bei 517 m/z. Es wird davon ausgegangen, dass dieser erst unter ESI Bedingungen entsteht, da es sich hierbei um einen koordinativ ungesättigten 16 VE Komplex handeln würde (Ru(Cym)L4). Bei 553 m/z handelt es sich vermutlich um einen RuCl(Cym)L4 Komplex. Da die Metallvorstufe im Arbeitskreis synthetisiert worden war, besteht die Möglichkeit, dass Chloride der Ausgangsverbindung dieser Synthese im Produkt verblieben waren. Weiterhin könnten die Chloride als Verunreinigung aus dem ESI-MS Gerät stammen oder durch Reaktion des Acetats mit DCM (Lösungsmittel während der ESI-MS Messung) freigesetzt worden sein. Eine Fragmentierung von 553 m/z liefert ebenfalls 517 m/z als Fragment. In beiden Fällen handelt es sich also vermutlich um *N,N*-koordinierte Komplexe. Für die Einträge 2 – 5 aus Tabelle 14 wurde literaturbekannte Ruthenium(II)hydrid Vorstufen synthetisiert^[103]. Das hier verfolgte Ziel war ähnlich wie zuvor mit **V3**. Die internen, basischen Hydride sollten zur Deprotonierung des Liganden während des roll-over Prozesses ausgenutzt werden. Die Versuche mit **V4** zeigten laut ¹H-NMR keine Reaktion mit **L4**. **V5** zeigte zudem eigene Zersetzung, allerdings ebenfalls wenig bis keine Reaktivität **L4** gegenüber. Für Eintrag 6 konnte eine Reaktion mit **L4** festgestellt werden, allerdings nicht auf erwartete

Art und Weise (Abbildung 49).

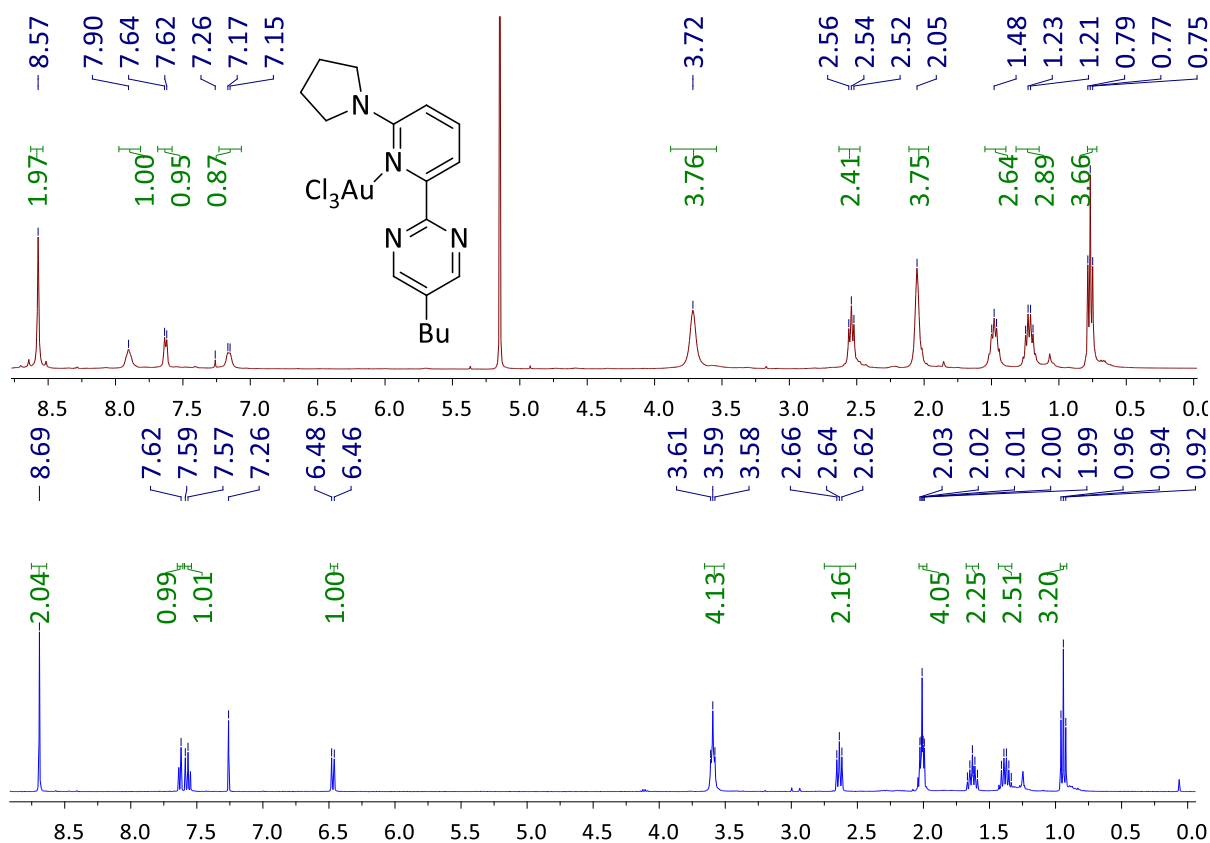


Abbildung 49: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Eintrag 6 aus Tabelle 14 (rot) und L4 (blau), sowie Struktur des erhaltenen Komplexes. Zur besseren Darstellung sind die Integrale über den jeweiligen Signale in grün dargestellt.

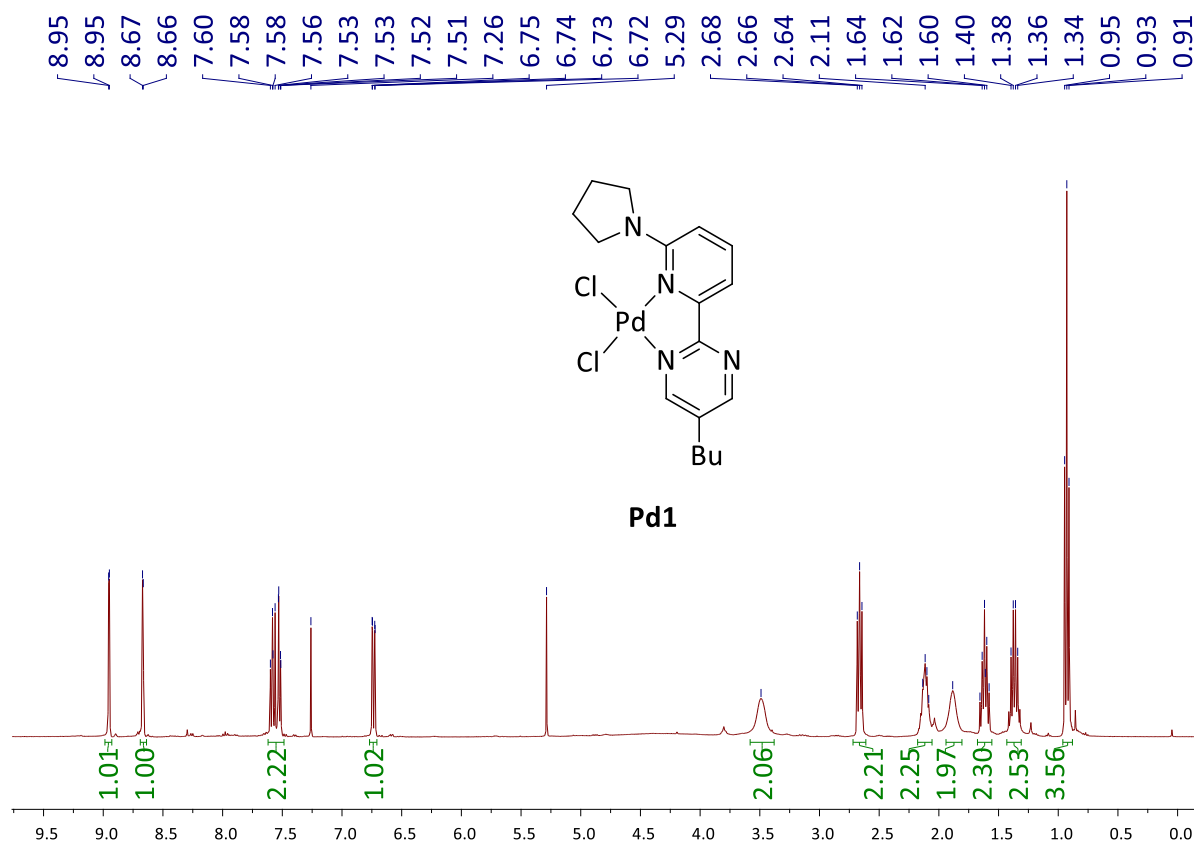
Zunächst war die Annahme, dass aufgrund des Singulett bei 8.57 ppm keine Reaktion stattgefunden hat. Da die Signale des Pyridins jedoch eine starke Verschiebung im Vergleich mit dem freien Liganden **L4** aufweisen, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion lediglich an dieser Untereinheit stattfand. Die Pyrimidinstickstoffatome besitzen noch immer ihre chemische Äquivalenz und somit liegt hier keine Koordination vor. Eine solche hypodentate Koordination von Gold(III) ist literaturbekannt und wird häufiger als Ausgangspunkt zur Synthese höher chelatisierter Verbindungen genutzt^[104]. Die hier erhaltene Verbindung wurde ohne weitere Aufarbeitung oder Charakterisierung zunächst in Testmaßstäben weiter umgesetzt, um herauszufinden, ob roll-over cyclometallierte Verbindungen zugänglich sind. Die Umsetzungen unter den folgenden Bedingungen waren jedoch erfolglos und das Gold(III) Zentrum verblieb immer in reiner *N*-Koordination zum Pyridinstickstoff (Tabelle 15).

Tabelle 15: Versuchsbedingungen zur weiteren Umsetzung des hypodentaten Rohproduktes.

Eintrag	Zusatz	LM	T / °C	t / min	Bemerkungen
1	-	H ₂ O	180	2 × 10 min	Mikrowelle
2	AgPF ₆	DCM	60	240	-

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine andere Gold(III)vorstufe, das Gold(III)acetat, nach den Bedingungen von Zucca^[102] umgesetzt (Eintrag 7). Da auch hier keine Reaktion festgestellt wurde, erfolgte ein weiterer Versuch zur Umsetzung dieser Vorstufe unter den bereits erfolgreich zur Synthese von **Ir6** verwendeten Bedingungen. Nach 18 h bei 85 °C konnte kein Umsatz festgestellt werden und auch ein Erhöhen der Temperatur auf 120 °C brachte keine Verbesserung mit sich.

Die Umsetzung von **L4** mit Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) resultierte nicht in roll-over cyclometallierten Komplexen, es konnte aber ein sauberer *N,N*-koordinierter Komplex **Pd1** gewonnen und charakterisiert werden. Im Folgenden sind die Struktur und das ¹H-NMR-Spektrum abgebildet (Abbildung 50).

Abbildung 50: Struktur und ¹H-NMR-Spektrum von Pd1.

Die Umsetzung mit Pd(OAc)₂ stellt den Ausgangspunkt für die Untersuchungen im nächsten Kapitel „3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von

N-Heteroaromaten“ dar. Hier wurden ebenfalls unterschiedliche Komplexe erhalten, allerdings auf bisher nicht beobachtete Art und Weise. Abbildung 51 zeigt einen Ausschnitt des gemessenen ^1H -NMR-Spektrums bei der ersten Umsetzung. Der aliphatische Bereich wurde ausgeblendet, um detaillierter auf den verbleibenden Bereich eingehen zu können. Außerdem sind dort fast ausschließlich überlagerte Signale zu sehen.

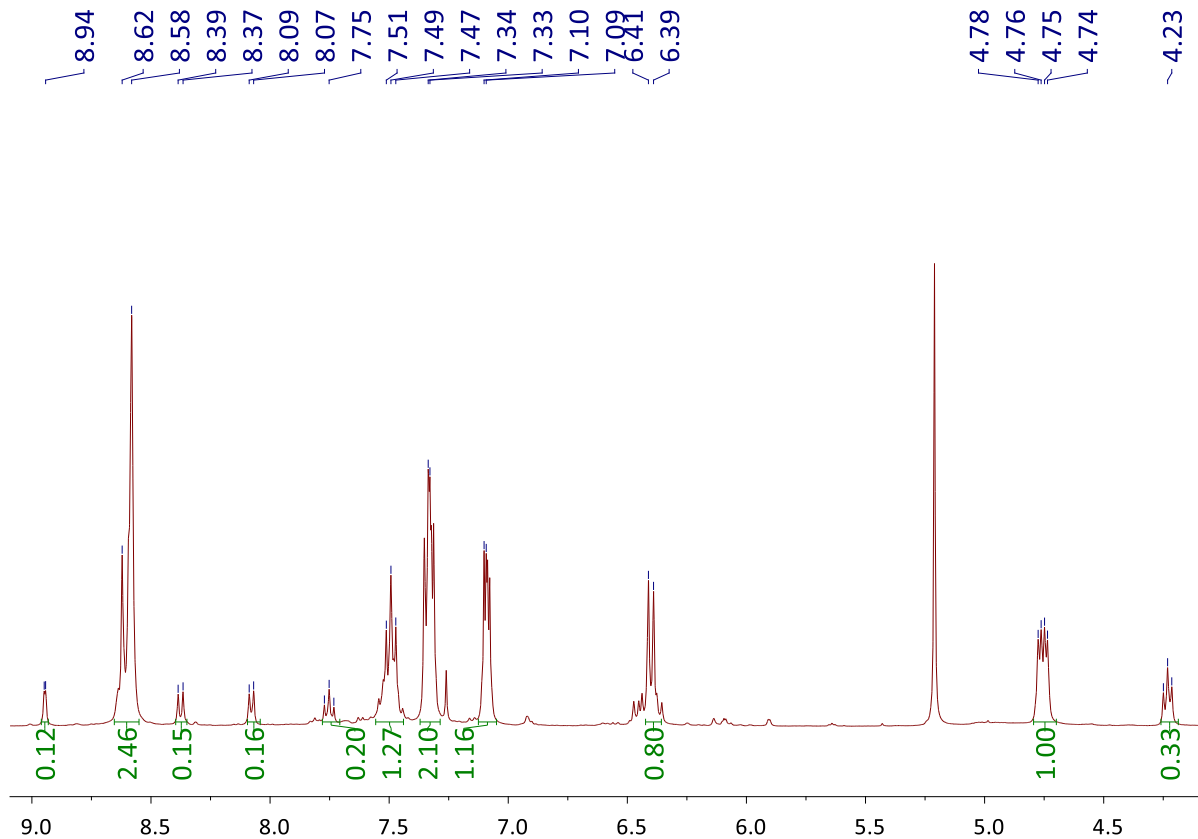


Abbildung 51: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Versuchs zu Eintrag 10 aus Tabelle 14.

Insgesamt sind zwei Hauptprodukte und mindestens ein kleineres Nebenprodukt erkennbar. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Produkten um eine Mischung aus *N,N*- und *C,N*-koordiniertem Komplex, sowie einem bislang nicht beobachteten Produkt handelt. Neben den erwarteten Signalsätzen im aromatischen Bereich, befindet sich ein Signal einer entstandenen Verbindung bei einer für diese Verbindungsklasse unüblichen Verschiebung von 4.76 ppm. In späteren Versuchen (siehe nächstes Kapitel) zeigte sich, dass es anstelle der erwarteten Substitution des sp^2 -H-Atoms in 3-Position des Pyridinringes, zu einer Reaktion an einem sp^3 -C-Atom des Pyrrolidinsubstituenten gekommen war. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals bei 4.75 ppm resultiert also aus dem starken Elektronenzug des Metallzentrums, koordiniert an das gleiche Kohlenstoffatom. Ein Strukturvorschlag für dieses Produkt befindet sich in Abbildung 52, konnte aber nicht sicher durch eine

Kristallstruktur für diese Verbindung belegt werden.

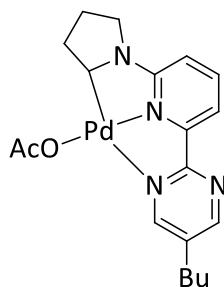


Abbildung 52: Strukturvorschlag für eines der erhaltenen Produkte nach den Bedingungen von Eintrag 10 aus Tabelle 14.

Eine Reaktion an solche aliphatische Zentren ist unüblich und wurde für diesen Fall nicht erwartet. Ähnliche Strukturen sind aber auch in unserem Arbeitskreis nicht unbekannt. Bereits *Leist*^[33] beschrieb in seiner Dissertation eine entsprechende Platin(II)verbindung. Begründet wird dies durch die hohe Bindungsstärke zwischen Pyridinstickstoff und Metall, sodass es vor der Lockerung der Vorkoordination in der *N,N*-Bindungstasche zu einer Überwindung der Aktivierungsbarriere für die Substitution des Wasserstoffatoms kommt. Eine ausführlichere Diskussion zu diesem Sachverhalt befindet sich im folgenden Kapitel. Da dennoch andere entstandene Komplexe beobachtet wurden, wurde Eintrag 11 aus Tabelle 14 bei niedrigerer Temperatur durchgeführt, um womöglich ein anderes, kinetisch stabiles Produkt zu erhalten. Diese führte jedoch nicht zu einer Reaktion.

3.2 Spezielle Unterschiede der Reaktivitäten in Abhängigkeit der Elektronendichte von *N*-Heteroaromaten

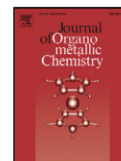
Dieser Abschnitt befasst sich detailliert mit den zuletzt beschriebenen Ergebnissen aus Kapitel „3.1 Entwicklung eines Ligandsystems zur roll-over Cyclometallierung“. Es wurde eine Substitution der Seitenkette anstelle des Wasserstoffatoms in 3-Position des Pyridinrings durchgeführt. Im Folgenden wird dieser Sachverhalt durch Vergleiche mit ähnlichen Liganden näher untersucht. Der Großteil der Ergebnisse wurde bereits im *Journal of Organometallic Chemistry* veröffentlicht und daher wird dieses Kapitel teilkumulativ verfasst^[105]. Wie in Kapitel „3.1 Entwicklung eines Ligandsystems zur roll-over Cyclometallierung“ erwähnt, erlaubt der Verleger *Elsevier* seinen Autoren die Verwendung eigener Ergebnisse in Abschlussarbeiten. Der Wortlaut dazu befindet sich im Anhang^[77].

Die beschriebene Publikation behandelt drei verschiedene Liganden, welche bei Reaktion mit Palladium(II)acetat unterschiedlich koordinierte Komplexe bilden. Diese Komplexe sind in der Veröffentlichung bezeichnet als 4, 5 und 6, werden jedoch innerhalb dieser Dissertation neu nummeriert. 4 wird daher als **Pd2** bezeichnet, 6 als **Pd3**. 5 wurde nicht als Teil dieser Arbeit synthetisiert, sondern bereits durch Schön^[71] in seiner Masterarbeit vollständig charakterisiert. Der Ligand für **Pd2** wurde ebenfalls nicht selbst synthetisiert und untersucht, sondern Restbeständen von Kerner^[52] entnommen. **Pd2** selbst wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert, charakterisiert und kristallisiert, ebenso wie **Pd3** und alle Vorstufen zu letzterem. Die Kristallstrukturen wurden wie zuvor von Dr. Sun, Jun.-Prof. Dr. S. Becker und Dr. J. Becker gemessen und verfeinert. Alle Texte der Veröffentlichung wurden mit Hilfe von Prof. Dr. W. Thiel verfasst.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Structure-dependent regioselectivity of a roll-over cyclopalladation occurring at 2,2'-bipyridine-type ligands

Yanik Becker^a, Florian Schön^b, Sabine Becker^a, Yu Sun^a, Werner R. Thiel^{a,*}^a Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, Erwin-Schrödinger-Straße 54, D-67663 Kaiserslautern, Germany^b Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234, 69120 Heidelberg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 February 2021

Revised 8 March 2021

Accepted 9 March 2021

Available online 12 March 2021

Keywords:

Roll-over cyclometallation

N-donor

Palladium(II)

NMR spectroscopy

X-ray structure analysis

ABSTRACT

In this work, different bipyridine-analogue ligands bearing a dimethylamino group in the *meta*-position of one of the heterocyclic rings were synthesized and reacted with palladium(II) acetate under identical conditions. Cyclometallated palladium(II) complexes with C,N- or C,N,N'-coordinating chelate ligands are formed which were characterized by elemental analysis, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction analysis. In the case of the mononuclear, C,N,N'-coordinated complex, which is formed by an attack of the palladium(II) site at of the N-methyl groups, the primarily coordinating acetato ligand is exchanged against a chlorido ligand, which is liberated from the solvent dichloromethane by a nucleophilic substitution reaction. In contrast, cyclometallation occurring at one of the six-membered heterocycles leads to dinuclear acetato-bridged palladium(II) complexes.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In 1973 Trofimenko defined a cyclometallation reaction as a chemical transformation leading to a (small) ring system that contains a metal site and a carbon atom directly bound to each other [1]. However, cyclometallation reactions have been known much longer. Bähr and Müller for example described a first cyclometallated aluminum compound in 1955 [2]. In this early synthesis, the M–C bond was formed by activation of a C–X bond (X = halogen). However, the activation of a C–H bond is also possible and in particular this strategy has led to a multitude of cyclometallated systems during the last decades [3–5].

The situation may become complicated in case there is more than one position in a ligand molecule where a cyclometallation can occur. While the activation of aromatic units is usually considered to be easier achievable than the activation of aliphatic groups [6], there are electronic as well as steric effects leading to some modifications of this general rule. Friedrich and Cope for example established that five-membered metallacyclones usually exhibit particularly high stabilities [7].

Some time ago, we started to investigate a special type of cyclometallation reactions in more detail, the so-called roll-over cyclometallation. Herein, a chelating ligand such as 2,2'-bipyridine plays the central role, which kinetically will provide access to a

N,N'-chelate complex. However, thermodynamically a cyclometallated species may be favored. To achieve this with our example, one of the M–N bonds of 2,2'-bipyridine has to be broken and a rotation around the C–C bond between the two pyridyl rings has to occur, allowing the metal to attack at the *ortho*-C–H unit of the ligand. This often enables a direct comparison of the properties of classical chelate complexes with those of their cyclometallated congeners. During the last years, we were able to show that roll-over cyclometallation may provide profound benefits for homogeneous catalysis [8]. A common feature of the ligand systems we used for these studies is the presence of a 2-aminopyrimidin-4-yl ring, that undergoes a type of roll-over cyclometallation reaction which is mechanistically closely related to an electrophilic aromatic substitution reaction. A series of studies that combined deuterium-labeling experiments with ESI-MS studies in combination with DFT calculations supported this mechanism [9].

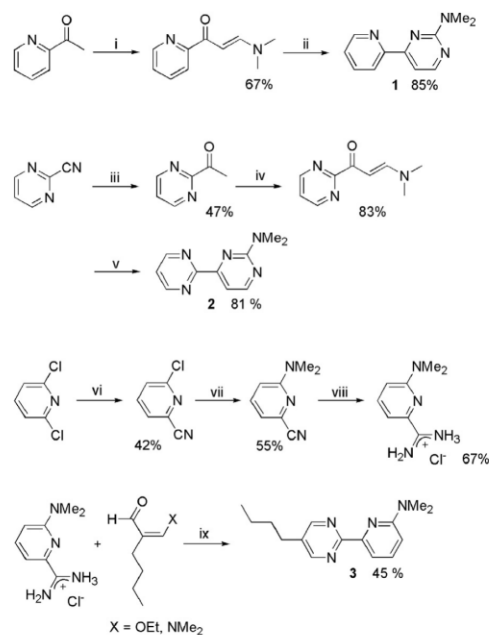
In case there are different sites in one ligand where a cyclometallation can occur, it is important to be able to predict the regioselectivity of the attack. This is in particular true for the application of cyclometallated transition metal complexes in catalysis. We here report on the regioselectivity of cyclopalladation reactions occurring at a series of structurally closely related N-donor ligands.

2. Results and discussion

A common feature of the ligands 1–3 (Scheme 1) we applied in this study is a six-membered nitrogen containing heterocycle bearing a dimethylamino group next to the nitrogen atom. This

* Corresponding author.

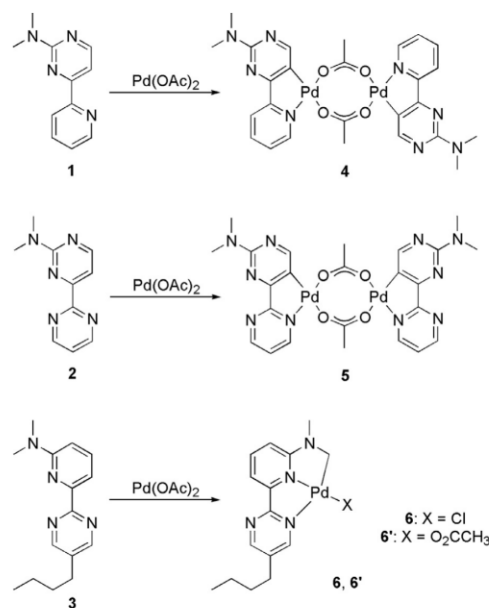
E-mail address: thiel@chemie.uni-kl.de (W.R. Thiel).



Scheme 1. Synthesis routes leading to ligands **1–3**. i) and iv) $\text{HC}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$, 6 h, reflux; ii) and v) $[(\text{Me}_2\text{N})\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)$, EtOH, reflux, 24 h; iii) MeMgBr in Et₂O, THF, 18 h, 0 °C; vi) CuCN , DMF, 18 h, 150 °C; vii) DMF, 72 h, 160 °C; viii) NaOMe then NH_4Cl , MeOH, 3 h, reflux then EtOH, 1 h, reflux; ix) NaOMe , toluene, 18 h, reflux.

fragment is combined with either a second pyrimidine or a pyridine ring. Using a simple primary amino (NH_2) instead of a tertiary dimethylamino group (NMe_2) leads to stable N,N' -coordinated systems, which do not undergo roll-over cyclometallation at all. From our mechanistic studies it is clear, that the dimethylamino substituent is beneficial for a roll-over cyclometallation in different ways: 1) it is sterically more demanding than a primary amino group, which weakens the $N\text{-M}$ bond at the N,N' -coordinated intermediate, 2) it is not able to undergo any intramolecular hydrogen bonding e.g. to a halogenido ligand coordinated at the metal site which would strongly stabilize the N,N' -coordinated species, and 3) it is a substituent with a strong +M effect (stronger than the +M effect of a NH_2 group), which allows the cyclometallation to occur as a $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction. **Scheme 1** summarizes all information about the ligand synthesis.

Ligands **1** and **2** are synthesized following the same strategy: The dimethylaminopyrimidine ring is closed by a cyclisation reaction between an appropriate 3-aminoprop-2-en-1-one and dimethylaminoamidinium sulfate [8f,10]. 1-(2-Pyridinyl)- respectively 1-(2-pyrimidinyl)-3-aminoprop-2-en-1-one are obtained from the corresponding acetyl derivatives by treatment with dimethylformamide dimethylacetale in high yields [8f,10,8b]. While 2-acetyl pyridine is commercially available, the pyrimidine derivative was synthesized by reacting 2-cyanopyrimidine with methylmagnesium bromide [8b]. The access to ligand **3** is different, since it bears a 2-dimethylaminopyridin-6-yl instead of a 2-dimethylaminopyrimidin-6-yl ring. An appropriate starting material is not commercially available. We therefore decided not to construct the 2-dimethylaminopyridin-6-yl ring but the pyrimidin-2-yl ring. The primary intention to introduce the butyl group in the 4-position of the pyrimidin-2-yl ring was to enhance the solubility of the derived transition metal complexes in organic solvents. To achieve ligand **3**



Scheme 2. Synthesis of the palladium complexes **4–6**.

from simple starting materials, 2,6-dichloropyridine was converted into 2-chloro-6-cyanopyridine, which gave 2-dimethylamino-6-cyanopyridine after treatment with DMF at elevated temperatures [11,12]. 1-(6-(Dimethylamino)pyridin-2-yl)amidinium chloride is obtained by treating 6-dimethylamino-2-cyanopyridine with sodium methanolate and ammonium chloride [13]. The final closure of the pyrimidine entity was done by treating the guanidinium intermediate with a mixture of appropriate prop-1-enals which was generated by reacting 1,1-diethoxyhexane [14] with phosphoroxotrichloride in dimethylformamide [15]. All ligands and intermediates were fully characterized by NMR and infrared spectroscopy (see the Supporting Information) and by elemental analysis.

To get a deeper insight in the regioselectivity of the roll-over cyclometallation reactions occurring with ligands **1–3**, they were treated with palladium(II) acetate under identical conditions in refluxing dichloromethane. The results are summarized in **Scheme 2**.

While ligands **1** and **2** are undergoing roll-over cyclometallation at the dimethylamino functionalized heterocycle, one of the methyl groups of the dimethyl amino substituent is activated with ligand **3**. This leads to a trident C,N,N' -coordination mode in the derived palladium(II) complex **6** (for a detailed structural discussion see below) while C,N -coordination is observed in compounds **4** (from ligand **1**) and **5** (from ligand **2**) leading to acetato-bridged dinuclear palladium(II) complexes. At a first glance, it seems strange that instead of the expected acetato complex **6**, the chlorido complex **6** is obtained. The chlorido ligand probably originates from the solvent, which undergoes nucleophilic substitution by acetate. The trident C,N,N' -coordination mode is proved by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and elemental analysis as well as an X-ray structure analysis on compound **6'** which is present in the raw product in traces and could be isolated in crystalline form (see below).

The most striking difference between the ¹H NMR spectra of ligands **1** and **2** and their palladium(II) complexes **4** and **5** is that the resonance of H5 (for the numbering see the Supporting Information) at the aminopyrimidinyl ring is no longer present in the spectra of these complexes. By metalation of this ring, the

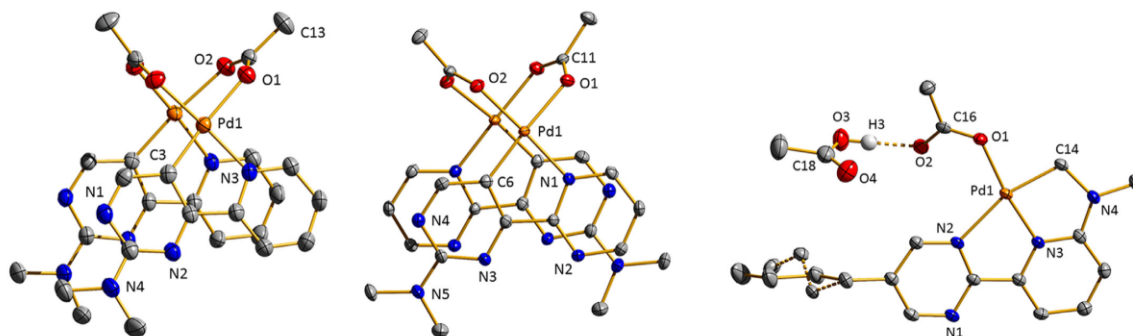


Fig. 1. Molecular structures of compounds **4** (left), **5** (middle) and **6'** (right) in the solid state. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The ellipsoids are at the 50% level.

Table 1
Characteristic bond lengths [Å] and angles [°] of the palladium(II) complexes **4**, **5** and **6'**.

Bond lengths				
4	Pd1-C3 1.965(2)	Pd1-N3 2.016(2)	Pd1-O2 2.128(2)	Pd1-O1A 2.052(2)
5	Pd1-C6 1.951(3)	Pd1-N1 2.016(2)	Pd1-O1 2.140(2)	Pd1-O2 2.048(2)
6	Pd1-C14 1.995(2)	Pd1-N3 1.943(2)	Pd1-N2 2.190(2)	Pd1-O1 2.050(1)
Bond angles				
4	C3-Pd1-N3 81.50(9)	C3-Pd1-O2 95.04(8)	N3-Pd1-O1 93.65(7)	O1-Pd1-O2 89.70(7)
	C3-Pd1-O1 174.39(8)	N3-Pd1-O2 176.01(8)		
5	C6-Pd1-N1 81.1(1)	C6-Pd1-O2 95.3(1)	N1-Pd1-O1 94.9(1)	O1-Pd1-O2 89.5(1)
	C6-Pd1-O1 171.0(1)	O2-Pd1-N1 173.3(1)		
6	C14-Pd1-N3 82.36(7)	C14-Pd1-O1 90.27(6)	N2-Pd1-O1 108.87(6)	N2-Pd1-N3 78.60(6)
	C14-Pd1-N2 160.81(7)	N3-Pd1-O1 171.98(6)		

two doublets at about 8.5 (H6) and 7.4 ppm (H5) have disappeared and one singlet is observed at about 8.1 ppm (H6). The resonances of H8 (in **4**) respectively H7 (in **5**) are shifted to higher field due to the carbanionic nature of metallated carbon next to their position. The resonance of the formerly magnetically equivalent protons next to the nitrogen atoms of the pyrimidin-2-yl ring (9.00 ppm) in palladium complex **5** splits into two doublets of doublets at 8.74 and 8.29 ppm. At this point it has to be mentioned, that according to the X-ray structures of compounds **4** and **5** (see below) two different orientations of the C,N donors are possible in the dimeric, acetato-bridged arrangements leading either to a C_2 symmetric or a C_s symmetric structure. In both cases, no trace of a second isomer could be detected in the NMR spectra, which suggests that the observed structures are the energetic minima. There is one case in the literature where a C_2 symmetric and a C_s symmetric structure are present in the reaction mixture of a cyclometallation: Zucca *et al.* reported this for the unsymmetrical precursor 6-methoxy-2,2'-bipyridine [16].

In contrast, the number of aromatic protons does not change for complex **6**. As in compound **5**, the two protons of the pyrimidine ring are no longer chemically equivalent due to the coordination of one of the pyrimidine nitrogen atoms to the palladium(II) center. The resonances of the pyrimidine protons appear at 8.72 and 8.70 ppm (AB spin system), which is close to the value being measured for these protons in ligand **3**. This is different to complex **5**, where the proton next to the nitrogen atom that coordinates to the palladium site is shifted strongly to lower field compared to the other one (see above). The absence of this effect indicates one rather weak Pd-N bond in compound **6**. This is due to the steric consequences of the strong Pd-C bond in the trans-position, which is formed with one of the methyl groups of the former dimethylamino moiety. In the ^1H NMR spectrum the new situation at this site of the ligand is clearly reflected: The resonance of the methylene group is observed at 4.46 and the resonance of the methyl

group at 2.97 ppm, which demonstrates the withdrawing of electron density by the palladium(II) center. The same effect is observed in the ^{13}C NMR spectrum of compound **6** (N-CH₂-Pd: 50.8, N-CH₃: 36.6 ppm).

While the complexes **4** and **5** crystallized without any problems, crystallization of complex **6** led to microcrystalline powders in most attempts. Compound **4** was achieved crystalline by layering a chloroform solution with *n*-hexane, while single crystals of compound **5** were obtained by slow diffusion of diethyl ether into a dichloromethane solution. A few crystals from a crystallization experiment with compound **6** were of sufficient quality for single crystal X-ray diffraction. The solution and refinement process however derived the expected C,N,N' coordination but the fourth coordination site was occupied by a η^1 -coordinating acetato instead of a chlorido ligand. We believe that the acetato complex **6'** is the primary product of the cyclometallation reaction, whereby one equivalent of acetic acid is liberated. Most of this compound, which is not accessible in larger amounts, is in the following converted into the chlorido complex **6**, by chloride that is liberated from the solvent dichloromethane via a nucleophilic substitution reaction as discussed above. Nevertheless, the molecular structure found for **6'** is fully consistent with the ^1H and ^{13}C NMR data of **6**. Compound **6'** crystallizes with one additional molecule of acetic acid, which undergoes hydrogen bonding to the free oxygen atom of the acetato ligand. The solid-state structures **4**, **5** and **6'** are presented in Fig. 1. Table 1 summarizes the relevant bond parameters.

The most striking difference between the molecular structures of complexes **4** and **5** is the relative orientation of the C,N-donor ligands. While complex **4** occupies a C_2 symmetrical geometry, complex **5** is C_s symmetric. At a first glance, C_2 symmetry should be preferred with respect to some steric repulsion of the dimethylamino groups. Additionally, the C_2 symmetric arrangement should be preferred since it allows for π -stacking of more and less electron-rich π -systems. It therefore might be that

the electronic difference between the pyridine rings and the cyclometallated aminopyrimidine rings in compound **5** is small and that attractive interactions of the dimethylamino methyl groups are stabilizing the C_5 symmetric arrangement. Aside these differences, the bond parameters of complexes **4** and **5** are rather similar and found in the range of related structures, which have been reported in the literature [17]. Labinger *et al.* have for example studied in detail the electronic structures of acetato-bridged dimeric palladium(II) complexes bearing cyclometallated 2-phenylpyridine ligands in combination with acetate and trifluoro acetate [18]. As expected, the largely covalent Pd–C bonds are shorter than the Pd–N bonds. The Pd–O bonds in *trans*-position to the Pd–C bonds are by about 0.1 Å shorter than those in the *trans*-position to the Pd–N bonds indicating a stronger *trans*-influence of the carbanion compared to the nitrogen donor site. Due to the tridentate C,N,N'-coordination mode of the chelating ligand, the bond parameters of complex **6'** are different. The strong Pd–C bond in combination with the steric strain of the two five-membered rings that are annulated to one pyridine ring leads to a pronounced elongation of the Pd–N bond in the *trans*-position to the Pd–C bond (see NMR discussion), which is by almost 0.2 Å longer than the Pd–N bonds in complexes **4** and **5**. The Pd–N bond in *trans*-position to the acetato ligand is in contrast shorter than the Pd–N bonds in complexes **4** and **5**, which can be explained by the weak *trans*-influence of the acetato ligand and again with the steric strain of the two five-membered rings. The Pd–C bond in complex **6'** is slightly longer than in complexes **4** and **5**, which can be explained by the different hybridizations of the involved carbanionic carbon atoms. In the literature, there is a series of structurally characterized C,N,N' coordinated palladium(II) complexes with bond parameters similar to those of compound **6'** [19].

At the end arises the question on the stereoelectronic reasons that are responsible for the different regioselectivities of the roll-over cyclometallation. A few years ago, Cinellu *et al.* published the roll-over cyclometallation of 6,6'-dimethoxy-2,2'-bipyridine with palladium(II) acetate and found, depending on the reaction conditions, cyclometallation at one of the heterocycles (like in compounds **4** and **5**) as well as at the methoxy group, which is comparable to the process leading to **6'** [16]. The corresponding platinum(II) complexes were also obtained. Here the regioselectivity of the roll-over cyclometallation depends on the reaction conditions and on the applied palladium(II) precursors.

At this point it is helpful to remember the mechanism that explains the roll-over cyclometallation of an aromatic ring system as it occurs with complexes **4** and **5**. This reaction can be considered as an electrophilic aromatic substitution with the metal cation acting as the electrophile and one of its ligands acting as a base that takes the proton that is substituted during the cyclometallation. In the course of the roll-over cyclometallation it is known that the chelating ligand coordinates first with its two nitrogen atoms. To allow the metal site to attack the carbon atom, one of the M–N bonds has to be broken. Therefore, the strength of this bond is critical. The σ -donor ability of the nitrogen donor is lowered by σ -accepting fragments such as additional nitrogen atoms that are located in the heterocycle or directly bound to it. In addition, the dimethylamino group next to the donating nitrogen atom weakens the M–N bond by steric repulsion with the ligand in the *cis*-position at the metal site. This explains why the 2-dimethylaminopyrimidin-4-yl ring is undergoing cyclometallation so easily. However, the dimethylamino group is also a strong π -donor, which is favorable in the sense of an electrophilic aromatic substitution, since it stabilizes the intermediate where the metal site is σ -bound to the ring. Astonishingly, the second ring, that does not undergo cyclometallation, also has an influence on the cyclometallation of the first ring. Ligand **1** e.g. reacts spontaneously with $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ to give the cyclometallated product, while ligand **2**

requires elevated temperatures and the presence of a base [8b,9d]. The Lewis-acidic metal cation requires the deliverance of a certain amount of electron density from the chelating ligand. In case of the weaker donating pyrimidin-2-yl ring in ligand **2** (poorer compared to the pyridine-2-yl ring in ligand **1**) the M–N bond to the 2-dimethylaminopyrimidin-4-yl ring therefore has to become stronger, which hinders the cyclometallation of this ring. The understanding of these subtle effects allows to explain the reactivity of ligand **3**: Here the pyrimidin-2-yl ring is a weaker donor, which strengthens the Pd–N bond to the 6-dimethylaminopyridin-2-yl ring in a way that the cyclometallation of the pyridine ring is impossible. However, there are basic acetato ligands not only at the palladium(II) site, but also in close proximity to the N-methyl groups, which are already activated for deprotonation by the electronegative nitrogen atom. The role of the acetato groups is crucial! We never observed any cyclopalladation with palladium dichloride. In the case of compound **6**, we therefore believe that the cyclometallation occurs first followed by a slower substitution reaction at the solvent dichloromethane that delivers the chlorido ligand for the formation of **6** from the acetato intermediate **6'**.

3. Conclusion

Three different bipyridine-analogue ligands bearing dimethylamino units and their cyclometallated palladium(II) complexes were synthesized and structurally as well as spectroscopically characterized. Despite of closely related ligand structures, the cyclopalladation reaction occurs either at the heteroaromatic fragment or at the dimethylamino moiety. The regioselectivity of the product formation depends on subtle effects, in particular on the Pd–N bond strengths of the intermediately formed N,N'-adducts. A profound knowledge of these effects in the future will allow for a prediction of cyclometallation reactivity, which is of importance, e.g. for the design of a series of catalysts.

4. Experimental section

4.1. General remarks

All reactions were carried out under an atmosphere of dinitrogen. The solvents were dried and degassed before use according to standard techniques. Other reagents were obtained from commercial suppliers and used as received. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on BRUKER Spectrospin Avance 400 and 600 spectrometers at room temperature (unless otherwise denoted). The chemical shifts are referenced to internal solvent resonances and the assignment of the resonances refers to the numbering schemes provided Scheme 3 and in the Supporting Information to this manuscript. Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer FT-ATR-IR spectrometer Spectrum 100 equipped with a diamond coated ZnSe window. Elemental analyses (C,H,N) were carried out with a vario MICRO cube elemental analyzer at the Analytical Laboratory of the Fachbereich Chemie. All commercially available starting materials were purchased from Sigma Aldrich and used without any further purification. Toluene and dichloromethane were dried in a MB-SPS solvent dryer. Tetrahydrofuran was dried over potassium/benzophenone, acetonitrile was dried over CaH_2 . 2-(2-Dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyridine (**1**) and 2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyrimidine (**2**) were synthesized according to published procedures [8b,f].

4.2. 6-Chloro-2-picolylnitrile

50.0 g of 2,6-dichloropyridine (338 mmol) and 15.3 g of copper(I) cyanide (169 mmol) were added to 100 mL of dry DMF. The

mixture was heated to 160 °C for 18 h. After cooling to room temperature, the resulting suspension was poured onto 400 mL of a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ and extracted three times with 300 mL of ethyl acetate. The combined organic phases were dried over MgSO₄. After filtration of the drying agent, the solvent was removed under reduced pressure and the raw product was purified by column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane 1:4 v/v). Yield: 9.84 g (42%) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for C₆H₃ClN₂ (138.55): C 52.01, H 2.18, N 20.22; found: C 52.01, H 2.25, N 20.30%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.83 (dd, ³J_{HH} = 8.6, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H3, 1H), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, H4, 1H), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, H2, 1H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 152.9 (C5), 139.8 (C3), 133.6 (C1), 128.6 (C4), 127.3 (C2), 116.0 (CN). IR (ATR, cm⁻¹): ν₃081 w, 3059 w, 2240 w (ν_{C=N}), 1570 m, 1553 m, 1430 m, 1143 m, 985 m, 805 s, 678 m.

4.3. 6-(Dimethylamino)-2-picolyl nitrile

5.00 g (36.1 mmol) of 6-chloro-2-picolyl nitrile were dissolved in 20 mL of DMF and heated to 160 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed under vacuum and the resulting solid was in a first step purified by column chromatography (ethyl acetate/*n*-hexane 1:5 v/v). Final purification was carried out by subliming off residuals of 6-chloro-2-picolyl nitrile. Yield: 2.94 g (55 %) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for C₈H₉N₃ (147.18): C 65.29, H 6.16, N 28.55; found: C 65.07, H 6.19, N 28.51%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.45 (dd, ³J_{HH} = 8.8, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H3, 1H), 6.86 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H4, 1H), 6.66 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, H2, 1H), 3.06 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 159.0 (C5), 137.3 (C3), 131.5 (C1), 118.3 (CN), 116.2 (C4), 109.8 (C2), 37.8 (NMe₂). IR (ATR, cm⁻¹): ν⁻ = 2915 w, 2230 m, 1739 m, 1599 s, 1550 m, 1380 s, 1186 s, 784 s.

4.4. 6-(Dimethylamino)pyridin-2-yl)amidinium chloride

89.2 mg (3.9 mmol) of sodium were dissolved in 15 mL of methanol. 2.94 g (19.4 mmol) of 6-(dimethylamino)-2-picolyl nitrile were added and the mixture was stirred for 18 h at room temperature. Then 1.25 (23.3 mmol) of ammonium chloride were added and the resulting solution was stirred under reflux for 3 h. After cooling to room temperature the solvent was stripped off under reduced pressure, the remaining solid was treated with 20 mL of ethanol and heated to reflux for another hour. After filtration of the hot solution, the solvent was removed under vacuum and the resulting raw product was recrystallized from a 1:1 mixture of *n*-hexane and isopropanol. Yield: 2.61 g (67%) of a colorless solid. Elemental analysis calcd. for C₈H₁₃ClN₄·(NH₄Cl)_{0.4} (200.67): C 43.27, H 6.63, N 27.75; found C 43.11, H 6.75, N 27.90%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.31 (br. s, NH₂, 4H), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 7.3 Hz, 1H, H3), 7.51 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H2, 1H), 7.00 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H4, 1H), 3.10 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 162.5 (C6), 158.2 (C5), 141.4 (C1), 138.5 (C3), 111.4 (C4), 110.4 (C2), 37.7 (C7). IR (ATR, cm⁻¹): ν₃360 m, 3053 s, 1686 m, 1599 s, 1513 s, 1383 m, 1190 m, 799 m, 740 m.

4.5. 2-Butyl-1-ethoxyprop-1-enal and 2-Butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal [15]

12.9 mL (21.3 g, 139.0 mmol) of phosphoroyl trichloride were cooled to 0 °C. 14.2 mL (13.4 g, 183.0 mmol) of dimethylformamide were added dropwise over a period of 30 min. 11.0 g (63.3 mmol) of 1,1-diethoxyhexane were added dropwise over a period of 30 min at 0 °C. The mixture was stirred for another 20 min at 0 °C. It was heated to 75 °C for 2 h and then poured onto 150 g of crushed ice. By addition of K₂CO₃ the mixture was brought to pH = 9. The aqueous phase was extracted four times

with 4 × 30 mL of dichloromethane and 4 × 30 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. According to the ¹H NMR spectrum a 2:3 mixture of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal and 2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal was obtained, which was not further purified. The two components were not separated because they react in the same way in the next step. Yield: 95% of a brown oil. ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) of the minor ethoxy derivative: δ 9.18 (s, 1H, H1), 6.92 (s, 1H, H3), 4.14 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H8), 2.20 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3H, H9), 1.34 (m, 6H, H4, H5, H6), 0.88 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, H7). ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) of the major dimethylamino derivative: δ 8.72 (s, 1H, H1), 6.46 (s, 1H, H3), 3.09 (s, 6H, H8), 2.35–2.29 (m, 2H, H4), 1.35–1.17 (m, 4H, H5, H6), 0.88–0.80 (m, 3H, H7). For the ¹³C{¹H} NMR spectrum of the product mixture see the Supporting Information.

4.6. 5-Butyl-2-(6-dimethylaminopyridin-2-yl)pyrimidine (3)

316 mg (13.8 mmol) of sodium were dissolved in 25 mL of methanol. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining solid was suspended in 30 mL of toluene. 2.50 g (12.5 mmol) of 6-(dimethylamino)pyridin-2-yl)guanidinium chloride were added and the mixture was stirred for 30 min at room temperature. Then 1.95 g (ca. 12.5 mmol) of the mixture of 2-butyl-1-ethoxyprop-1-enal and 2-butyl-1-dimethylamino-prop-1-enal described above were added and the reaction mixture was heated to reflux for 18 h. After cooling to room temperature, 20 mL of saturated brine and 10 mL of water were added. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with 3 × 30 mL of dichloromethane. The combined organic solutions were dried over Na₂SO₄ and the solvents were removed under reduced pressure. The raw product obtained this way was purified by column chromatography (ethyl acetate / *n*-hexane, 1:5). Yield: 897 g (28%) of a pale yellow solid. Elemental analysis calcd. for C₁₅H₂₀N₄ × (C₄H₈O₂)_{0.25} (256.35): C 69.03, H 7.97, N 20.13; found: C 69.16, H 8.02, N 20.15%. ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): C 69.03, H 7.97, N 20.13; found: C 69.16, H 8.02, N 20.15%. ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.69 (s, 2H, H7), 7.66 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H2), 7.62–7.56 (m, 1H, H3), 6.63 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H4), 3.20 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.64 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H9), 1.63 (p, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H10), 1.38 (m, 2H, H11), 0.94 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, H12). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 162.9 (C6), 159.61 (C5), 157.4 (C7), 153.3 (C1), 138.0 (C3), 133.8 (C8), 111.7 (C2), 107.23 (C4), 38.2 (N(CH₃)₂), 33.0 (C9), 30.1 (C10), 22.2 (C11), 13.9 (C12) IR (ATR, cm⁻¹): ν₃2957 w, 2929 w, 2858 w, 1594 m, 1414 s, 983 m, 783 s.

4.7. General method for the synthesis of the palladium complexes 4–6

Palladium(II) acetate (1.0 equiv.) and the appropriate ligand (1.05 equiv.) were filled into a crimp-cap vial. The vial was closed and the atmosphere was exchanged against nitrogen. Then 5.0 mL of dichloromethane were added and the vial was heated to 60 °C for 18 h. After this time, the solvent was removed under reduced pressure. Single crystals for x-ray were obtained either by ether diffusion into a dichloromethane solution (5) or by layering a chloroform solution with *n*-hexane (4 and 6).

4.8. Bis[μ²-acetato(2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyridine)palladium(II)] (4)

124 mg (617 μmol) of **1**, 132 mg (588 μmol) of palladium(II) acetate, yield: 156 mg (73%) of a red solid. Elemental analysis calcd. for C₂₆H₂₈N₈O₄Pd₂ (729.39): C 42.81, H 3.87, N 15.36; found: C 42.84, H 3.60, N 15.62%. ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.00 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H, H5), 7.88 (s, 1H, H8), 7.57 (m, 2H, H3, H4), 6.86

Table 2
Crystallographic data, data collection and refinement.

	4	5	6'
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₈ N ₈ O ₄ Pd ₂	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₂ Pd	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₂ Pd(C ₂ H ₄ O ₂)
Formula weight	729.36	365.67	480.84
Crystal size [mm]	0.04 × 0.14 × 0.16	0.20 × 0.33 × 0.44	0.08 × 0.21 × 0.36
T [K]	150	150	100
λ [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ /n	C2/c	Pī
a [Å]	10.7994(2)	16.8803(3)	8.0745(4)
b [Å]	16.8431(2)	12.8934(2)	8.6118(4)
c [Å]	14.9851(2)	11.9995(2)	15.0409(8)
α [°]	90	90	81.143(2)
β [°]	98.579(2)	92.034(1)	78.060(2)
γ [°]	90	90	88.612(2)
V [Å ³]	2695.22(7)	2609.98(8)	1011.02(9)
Z	4	8	2
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.798	1.861	1.579
μ [mm ⁻¹]	11.184	11.574	0.950
θ-range [°]	3.974–62.775	4.316–62.720	2.394–30.506
Refl. coll.	19,003	8074	63,494
Indep. refl.	4318	2097	6177
Data/restr./param.	4318/0/367	2097/0/184	6177/130/289
Final R indices [I > 2σ(I)] ^a	0.0196, 0.0488	0.0284, 0.0726	0.0298, 0.0636
R indices (all data)	0.0220, 0.0496	0.0288, 0.0730	0.0386, 0.0668
Goof ^b	1.012	1.115	1.068
Δρ _{max} /min (e•Å ⁻³)	0.590/-0.378	0.516/-1.126	1.298/-0.941

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $\omega R2 = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum \omega F_o^2]^{1/2}$, ^b $Goof = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$.

(s, 1H, H2), 3.08 (s, 6H, NMe₂), 2.21 (s, 3H, O₂CCH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 182.4 (O₂CCH₃), 167.7 (C9), 162.1, 160.2 (C5, C8), 159.3, 150.1 (C1, C6), 138.1 (C7), 125.2, 124.3, 120.9 (C2, C3, C4), 37.3 (N(CH₃)₂), 24.4 (O₂CCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 2926 w, 2853 w, 1547 s, 1517 s, 1393 s, 981 m, 773 s.

4.9. Bis[μ²-acetato(2-(2-dimethylaminopyrimidin-4-yl)pyrimidine)palladium(II)] (5)

94.0 mg (467 μmol) of **2**, 100 mg (445 μmol) of palladium(II) acetate, yield: 120 mg (74%) of a reddish-brown solid. Elemental analysis calcd. for C₂₄H₂₆N₁₀O₄Pd₂ (731.38): C 39.41, H 3.58, N 19.15; found: C 39.26, H 3.88, N 18.85%. ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.74 (dd, ³J_{HH} = 4.8, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H4), 8.29 (dd, ³J_{HH} = 5.6, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H2), 8.06 (s, 1H, H10), 6.89 (dd, ³J_{HH} = 5.5, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H3), 3.15 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.22 (s, 3H, O₂CCH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 182.8 (O₂CCH₃), 169.1 (C8), 164.1 (C1), 160.9 (C5), 159.8, 158.7, 156.6 (C2, C4, C7), 124.8 (C6), 119.8 (C3), 37.5 (NMe₂), 24.4 (O₂CCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 3039 w, 2857 w, 1584 w, 1547 vs, 1462s, 1401 vs, 1386 vs, 1336 s, 1267 m, 1225 m, 1195 m, 1163s, 1070 m, 1020 m, 983 m, 951 m, 840 w, 816 m, 780 s, 734 s, 686 m.

4.10. Chlorido(N-(6-(2-(5-butyl-pyrimidin-2-yl)pyridyl))-(N-methylamino)methylpalladium(II)) (6)

68.1 mg (166 μmol) of **2**, 56.8 mg (253 μmol) of palladium(II) acetate, yield: 81 mg (76%) of a red solid. Elemental analysis calcd. for C₁₅H₁₉ClN₄Pd × (C₄H₁₀O)_{0.3} × (H₂O)_{0.8} (433.85): C 44.85, H 5.48, N 12.91; found: C 44.80, H 5.21, N 12.66%. ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 8.72, 8.70 (2 × d, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 2H, H7, H7'), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.8, 7.3 Hz, 1H, H3), 7.38 (dd, ³J_{HH} = 7.3, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, H2), 6.41 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, H4), 4.49 (s, 2H, H14), 3.03 (s, 3H, H13), 2.71–2.65 (m, 2H, H9), 1.67–1.60 (m, 2H, H10), 1.38 (sextett, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H11), 0.94 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, H12). ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 161.9, 160.1 (C5, C6), 157.9, 155.4 (C7, C7'), 149.9 (C1), 137.9, 137.1 (C2, C3), 110.2, 109.5 (C4, C8), 50.8 (C14), 36.6 (C13), 32.8 (C9), 30.3 (C10), 22.4 (C11), 13.8

(C12). IR (ATR, cm⁻¹): ν̄ 2955 m, 2928 m, 2871 m, 1586 s, 1560 s, 1361s, 1013 m, 766 s.

4.11. X-ray structure analyses

Crystal data and refinement parameters are collected in Table 2. All structures were solved using direct method, completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures based on F² [20]. Analytical numeric absorption correction was carried out to compounds **4** and **5**, while semi-empirical absorption correction (multi-scan) was applied to complex **6'** [21]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms except hydrogen atom H3 (complex **6'**) were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The position of H3 was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U-value to 1.5 times the U(eq) value of the bonded oxygen atom O3. CCDC 2061925–2061927 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data centre via www.ccdc.cam.ac.uk.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

We gratefully thank the DFG-funded transregional collaborative research center SFB/TRR 88 "Cooperative effects in homo- and heterometallic complexes (3MET)" for the financial support. We also thank S. Schindler and J. Becker, Justus-Liebig-University, Gießen, for providing assistance with the crystal measurement.

References

- [1] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1215–1221.
- [2] G. Bähr, G.E. Müller, *Chem. Ber.* 88 (1955) 251–264.
- [3] M.I. Bruce, *Angew. Chem.* 89 (1977) 75–89 *Angew. Chem. Int. Ed.* 16 (1977) 73–86.
- [4] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 327–352.
- [5] a) A.D. Ryabov, *Synthesis* (1985) 233–252; b) G.R. Newkome, W.E. Puckett, V.K. Gupta, G.E. Kiefer, *Chem. Rev.* 86 (1986) 451–489; c) J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527–2571; d) M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2010) 576–623; e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 97–115.
- [6] E.C. Constable, *Polyhedron* 3 (1984) 1037–1057.
- [7] A.C. Cope, E.C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 909–913.
- [8] a) M. Leist, C. Kerner, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J.P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K.S.M. Salih, W.R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* 863 (2018) 30–43; b) F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W.R. Thiel, *Chem. Commun.* 53 (2017) 12016–12019; c) S. Farsadpour, L.T. Ghoochany, Y. Sun, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 4603–4609; d) S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W.R. Thiel, *Chem. Cat. Chem.* 4 (2012) 395–400; e) A. Fizia, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 14563–14575; f) L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, Y. Sun, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4305–4317; g) C. Kerner, S.-D. Straub, Y. Sun, W.R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 3060–3064.
- [9] a) D. Imanbaew, Y. Nosenko, C. Kerner, K. Chevalier, F. Rupp, C. Riehn, W.R. Thiel, R. Diller, *Chem. Phys.* 442 (2014) 53–61; b) C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *Chempluschem* 82 (2017) 212–224; c) F. Menges, J. Lang, Y. Nosenko, C. Kerner, M. Gaffga, L. Taghizadeh Ghoochany, W.R. Thiel, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 4422–4434; d) C. Kerner, J.P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W.R. Thiel, *New J. Chem.* 41 (2017) 6995–7006.
- [10] a) A. Schubert, PhD thesis, Technische Universität Kaiserslautern, 2012; b) E. Bejan, H.A. Haddou, J.C. Daran, G.G.A. Balavoine, 1996 *Synthesis* 1012–1018.
- [11] C. Aranda, A. Cornejo, J.M. Fraile, E. García-Verdugo, M.J. Gil, S.V. Luis, J.A. Mayoral, V. Martínez-Merino, Z. Ochoa, *Green Chem.* 13 (2011) 983–990.
- [12] A. Samadi, D. Silva, M. Chioua, M. do Carmo Carreiras, J. Marco-Contelles, *Synth. Commun.* 41 (2011) 2859–2869.
- [13] a) R.A.B. Bannard, A.A. Casselman, W.F. Cockburn, G.M. Brown, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 1541–1549; b) R. Phillips, H.T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 1755–1757.
- [14] Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16213–16219.
- [15] a) Y. Becker, master thesis, Technische Universität Kaiserslautern, 2018; b) D.L. Reger, J.R. Gardinier, T. Christian Stottan, M.R. Smith, M.D. Smith, 2003 *New J. Chem.*, 27 1670–1677.
- [16] L. Maidich, M.A. Cinellu, F. Cocco, S. Stoccoro, M. Sedda, S. Galli, A. Zucca, *J. Organomet. Chem.* 819 (2016) 76–86.
- [17] a) F. Cocco, A. Zucca, S. Stoccoro, M. Serratrice, A. Guerri, M.A. Cinellu, *Organometallics* 33 (2014) 3414–3424; b) S.P. Zucker, F. Wossidlo, M. Weber, D. Lentz, C.C. Tzschucke, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 5616–5633; c) M. Ghedini, D. Pucci, G. De Munno, D. Viterbo, F. Neve, S. Armentano, *Chem. Mater.* 3 (1991) 65–72.
- [18] a) J.E. Bercaw, A.C. Durrell, H.B. Gray, J.C. Green, N. Hazari, J.A. Labinger, J.R. Winkler, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1801–1810; b) T. Yoshidomi, T. Fukushima, K. Itami, Y. Segawa, *Chem. Lett.* 46 (2017) 587–590.
- [19] a) T.T.-H. Fong, C.-N. Lok, C.Y.-S. Chung, Y.-M.E. Fung, P.-K. Chow, P.-K. Wan, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 11935–11939; b) F. Neve, A. Crispini, C. Di Pietro, S. Campagna, *Organometallics* 21 (2002) 3511–3518; c) P.-K. Chow, W.-P. To, K.-H. Low, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* 9 (2014) 534–545.
- [20] a) G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 64 (2008) 112–122; b) G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 71 (2015) 3–8; c) G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* 71 (2015) 3–8.
- [21] a) CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.38.41, 2015 and Version 1.171.38, 46, 2015; b) L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke, 2015 *J. Appl. Cryst.*, 48 3–10.

3.2.1 Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

Im Rahmen der Arbeiten für diese Publikation wurden drei verschiedene Liganden unter gleichen Bedingungen eingesetzt, nämlich 2-Dimethylamin-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (kurz **L_K**), 2-Dimethylamin-4-(pyrimidin-2-yl)pyrimidin (kurz **L_S**) und **L5** (Abbildung 53)^[105].

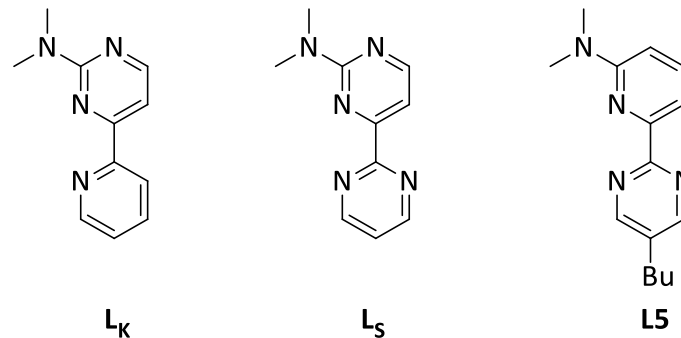
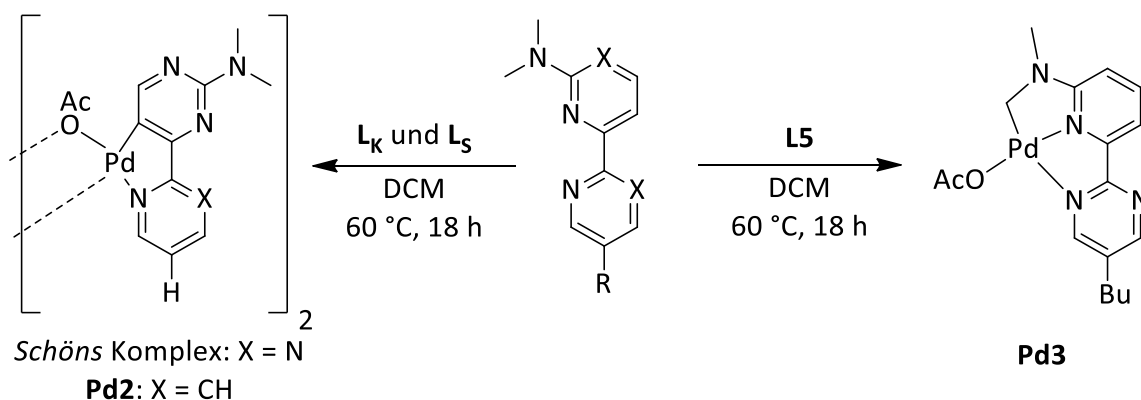


Abbildung 53: Strukturen der drei untersuchten Ligandsysteme.

Dabei verfolgen die Liganden ein genaues Aufbaumuster. Alle tragen einen Dimethylamin-substituenten, das Ligandrückgrat wird jedoch variiert. Im Fall von **L_K** befindet sich die Funktionalisierung an einem Pyrimidinring, der zweite *N*-Donor ist ein Pyridinring. Bei **L_S** ist der Substituent ebenfalls an einem Pyrimidin, der *N*-Donor allerdings nicht ein Pyridin, sondern ein Pyrimidin. Im Fall von **L5** ist das Dimethylamin an einem Pyridin und der *N*-Donor erneut ein Pyrimidin. Dies dient der Untersuchung des Einflusses der verwendeten Heteroaromaten auf die (Vor-)Koordination des Metallzentrums und entsprechend auf den roll-over Prozess, sofern möglich. Dazu wurden die Liganden mit Palladium(II)acetat bei 60 °C in DCM umgesetzt (Schema 33).



Schema 33: Produkte unterschiedlicher Koordinationsumgebung bei Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen^[71,105].

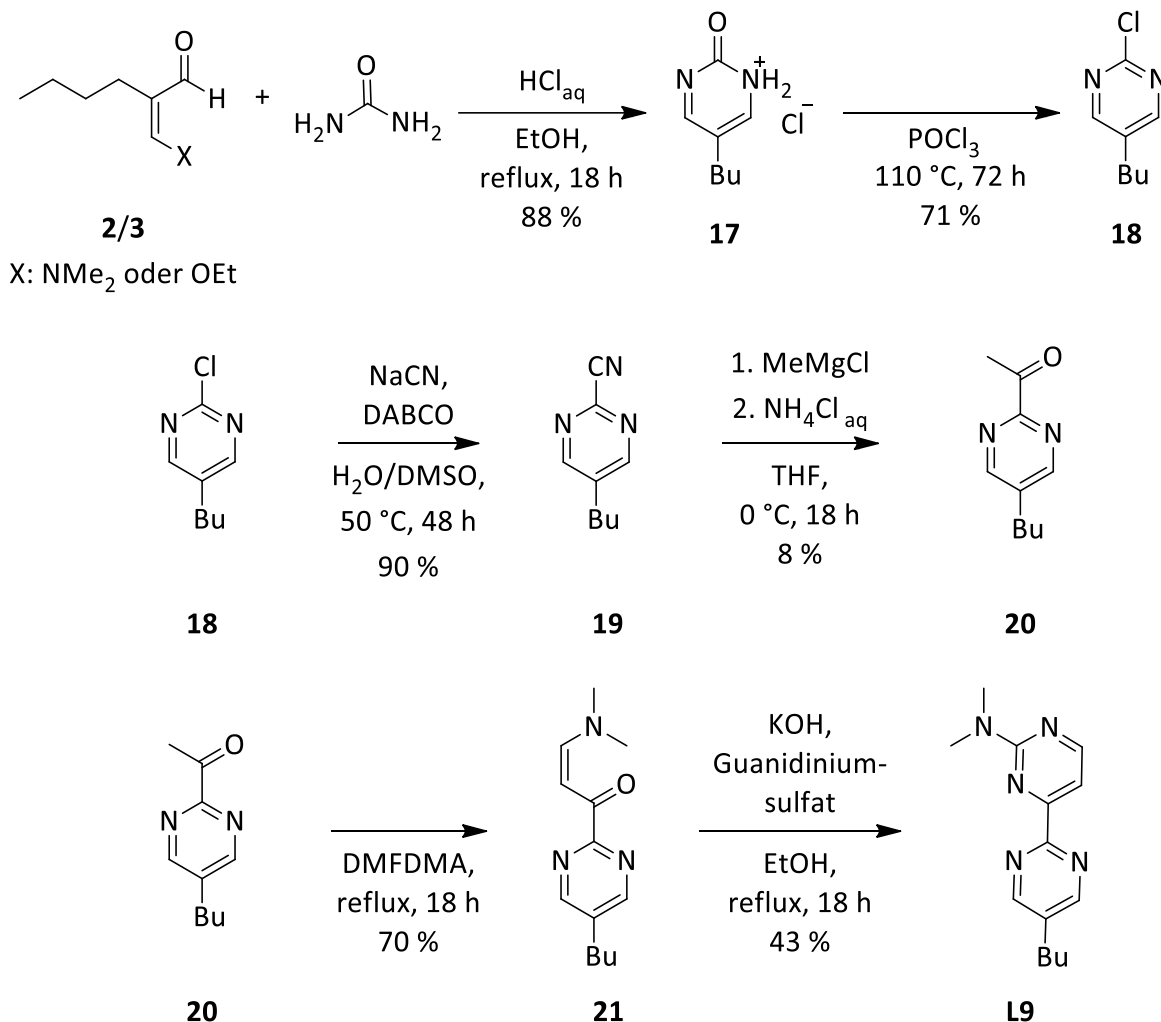
Die Liganden **L_K** und **L_S** lieferten sehr ähnliche Produkte in erwarteter *C,N*-Koordination nach erfolgter roll-over Cyclometallierung. **L5** resultierte jedoch in einem anderen eher

überraschenderen Ergebnis. Palladium(II) war in *C,N,N*-Koordination zwar in einer Cyclometallierung gebunden, allerdings erfolgte hier nicht die erwartete roll-over Cyclometallierung. Bewiesen wird dies einerseits durch die ungewöhnliche Verschiebung der Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes, andererseits durch die vermessene Kristallstruktur^[105]. Zusätzlich gemessene ESI und MALDI Massenspektren zeigten leider keine Ergebnisse, da es sich um einen Neutralkomplex handelt. Zurückzuführen ist dieser Sachverhalt, auf die Unterschiede des Ligandrückgrats. Im Fall von **L_K** und **L_S** erfolgt die Substitution und somit die roll-over Cyclometallierung im Pyrimidinring, nach Lösen der Stickstoff-Metall Bindung auf der gegenüberliegenden Seite. Diese Donorbindung ist im Vergleich mit der bei **L₅** vorliegenden Pyridinstickstoff-Palladium Bindung geschwächt und daher leichter zu spalten. Im Fall von **L₅** wird zunächst die Aktivierungsbarriere zur Substitution an der Methylgruppe des Dimethylamins überwunden, bevor die Bindung zum Pyridin gespalten wird. Der Ligand kann somit nicht rotieren und folglich ist die 3-Position des Pyridins nicht erreichbar für eine Reaktion, unabhängig davon, ob die Substitution an dieser Stelle zum thermodynamisch stabileren Produkt führen würde. Allgemein zeigt eine Erhöhung der Elektronendichte im Heteroaromaten, welcher eine roll-over Cyclometallierung durchlaufen soll, einen positiven Einfluss durch das Erleichtern des S_eAr Mechanismus. Dies erhöht aber in der Folge auch die Stabilität der Bindung der Vorkoordination des Heteroaromaten mit der Metallvorstufe, was zu einer Blockade des roll-over Mechanismus führen kann. Die Folge ist, dass es einen eingeschränkten Bereich geben muss, welcher eine roll-over Cyclometallierung am Liganden erlaubt.

3.2.2 Weiterentwicklungen aufgrund dieser Ergebnisse

Eine zentrale Erkenntnis dieser Publikation war, dass die weitere Entwicklung des Ligandensystems zwischen der Arbeit von Schön^[71] und dieser Arbeit für das Ziel, die Erleichterung der roll-over Cyclometallierung und das Synthetisieren von mehrkernigen Metallkomplexen, problematisch ist. Der Austausch des Pyrimidins im Falle von **L_K** gegen ein Pyridin, wie in bisher allen Liganden dieser Arbeit, erschwerte die roll-over Cyclometallierung durch Stärkung der Stickstoff-Metall Bindung. Ein Effekt, welcher vor dieser Arbeit nicht ersichtlich war. Da die sonstige Weiterentwicklung, wie beispielsweise das Einführen der Butylgruppe, sehr von Vorteil für die Löslichkeit und somit die weiteren Untersuchungen war,

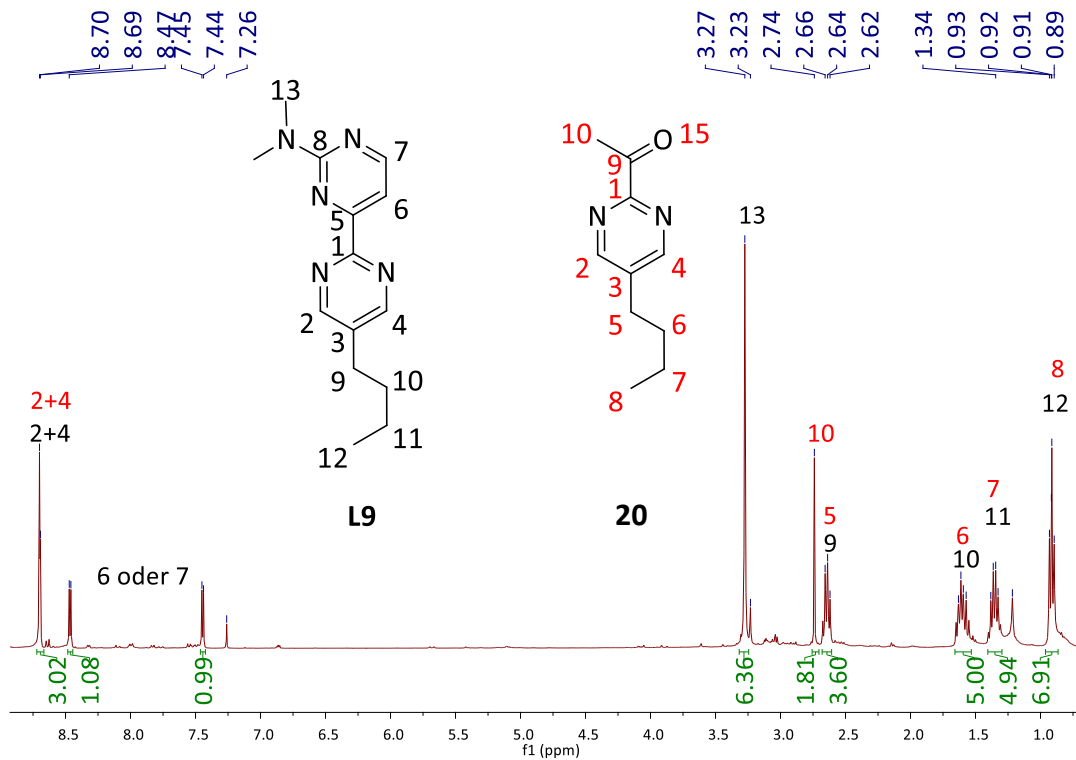
sollte das Strukturmotiv dieser Arbeit auf den Pyrimidinylpyrimidinliganden übertragen werden. Daher musste eine grundlegend geänderte Ligandsynthese entwickelt werden, die alle positiven Eigenschaften der verschiedenen Liganden am Ende in einer Verbindung vereint. Die geplante Synthesekaskade befindet sich in Schema 34.



Schema 34: Synthesekaskade zur Herstellung von L9^[106–109].

Die Synthese wurde erneut auf **2** und **3** aufgebaut, um die Butylgruppe beizubehalten. Der Ringschluss zum Pyrimidin erfolgte mit einem ähnlichen Strukturmotiv, nämlich den beiden Amingruppen. In diesem Fall handelt es sich allerdings nicht um das fertig substituierte Pyrimidinimidamid wie bei vielen sonstigen Ligandsynthesen dieser Arbeit, sondern um Harnstoff in Analogie zu *Breitmaier*^[106]. Das Produkt konnte problemlos synthetisiert werden, die Reinheit war allerdings nur mäßig. Gebundenes Wasser war durch etwaige Wasserstoffbrücken nur schwer entfernbar und Salzurückstände entsprechend ebenfalls. Dennoch konnten akzeptable Reinheiten erzielt und **17** in der Folge vollständig charakterisiert werden. Die Umsetzung zu **18** erfolgte anhand der Literatur^[107] erneut ohne Probleme und das

Produkt konnte nach Aufarbeitung erfolgreich charakterisiert werden. Die Substitution des Chlorides von **18** gegen die Cyanogruppe bereitete Probleme. Eine Umsetzung analog zu den bisherigen Substitutionen mit Kupfercyanid in DMF bei 150 °C wie bei der Synthese von **8**, führte ausschließlich zu Zersetzungsprodukten. Bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet, weder mit Kupfercyanid noch mit Natriumcyanid. Langsames Erhöhen der Temperatur auf 50 °C, der Zusatz von DABCO und das Verlängern der Reaktionszeit erbrachte schließlich zufriedenstellende Ergebnisse bei der Umsetzung mit dem Natriumsalz^[108]. Die folgende Synthese bereitete die größten Probleme. Zwar war literaturseitig^[109] auch hier Vergleichbares bekannt, allerdings erfolgte dabei die Methylierung meist nicht an einem Pyrimidinring, sondern an stabileren Aromaten. Bei der in Schema 34 gezeigten Reaktion zu **20** entstanden mehrere Nebenprodukte, wodurch die Ausbeute der Umsetzung sehr schlecht ausfiel. Zudem war die Reinheit nur mäßig und nur durch mehrfache Säulenchromatographie erreichbar, was die Ausbeute zusätzlich verminderte. Problematisch ist bei den Substanzen **2/3** und **18 – 21**, dass es sich um braun-schwarze Öle handelt. Folglich kann hier eine Aufreinigung nicht durch Umkristallisation erfolgen, sondern nach jeder Synthese ist eine aufwendige Säulenchromatographie nötig. Destillationen scheiterten aufgrund von Zersetzung der Produkte und teils sehr hoher Siedepunkte der Verbindungen. Dennoch wurde nach vollständiger Charakterisierung eine Umsetzung im kleinen Maßstab in Analogie zu den Arbeiten von *Leist*^[33] und *Schön*^[71] von **20** zu **21** angesetzt. Nach Aufarbeitung konnte **21** in guter Ausbeute erhalten und anschließend charakterisiert werden. Letztlich erfolgte der Ringschluss zur zweiten Pyrimidineinheit mit Guanidiniumsulfat wie ebenfalls aus Vorarbeiten bekannt^[33,71]. Es wurde folgendes ¹H-NMR-Spektrum für **L9** erhalten (Schema 35).

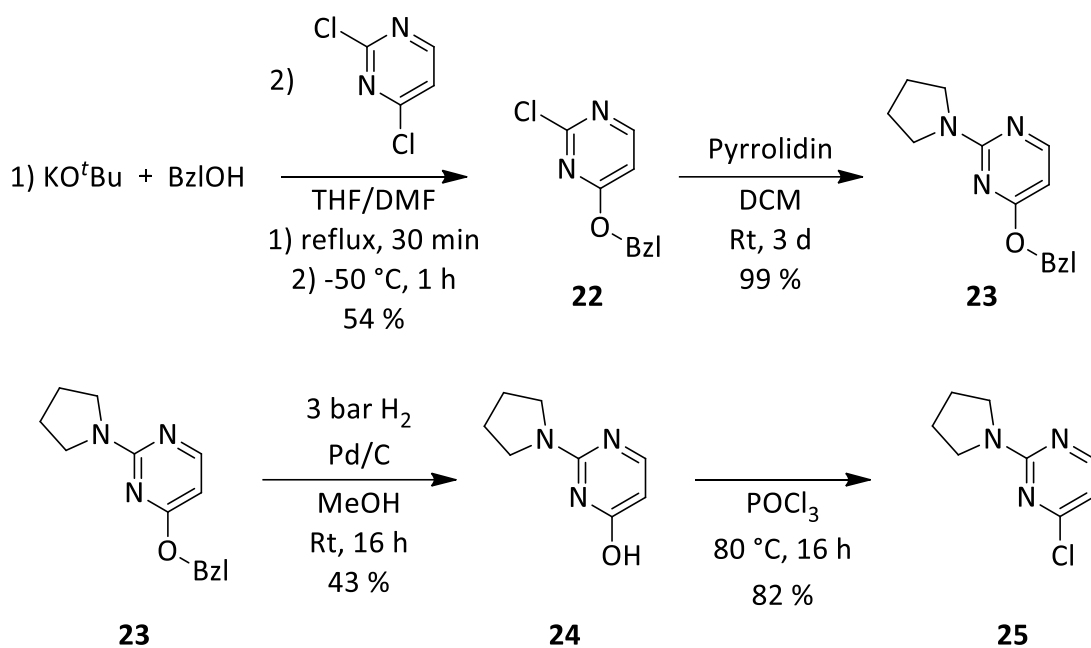


Schema 35: ¹H-NMR-Spektrum mit Zuordnung der Synthese von **L9**.

Das dargestellte ¹H-NMR-Spektrum wurde nach zweimaliger Säulenchromatographie der Rohsubstanz aufgenommen. Erkennbar ist im Vergleich mit **L5**, welcher das gleiche Substitutionsmuster trägt und lediglich das Pyridin anstelle des Pyrimidins im Ligandrückgrat besitzt, dass neben dem charakteristischen Singulett mit Integration über zwei Protonen, nur zwei Dupletts im aromatischen Bereich auftreten. Diese integrieren je über ein Proton und lassen sich der neuen Pyrimidineinheit zuordnen. Im Vergleichsliganden **L5** sind drei Signale zusätzlich zum Pyrimidin Singulett erkennbar, zurückführbar auf die Pyridineinheit. Zusätzlich ist sehr deutlich erkennbar und gut zuzuordnen, dass **L9** mit einem Äquivalent der Vorstufe **20** verunreinigt ist, welche sich nicht abtrennen lässt. In beiden Fällen handelt es sich wieder um braun-schwarze Öle. Bei **20** handelt es sich in diesem Fall um ein Zersetzungsprodukt von **21** durch Rückreaktion. Dieses Verhalten wurde im Arbeitskreis bereits öfter unter diesen harschen Bedingungen beobachtet. Aufgrund der Aufreinigungsprobleme während der Synthesekaskade und aufgrund der niedrigen Gesamtausbeute von < 1 %, wurde versucht eine andere Herangehensweise an die Ligandsynthese zu finden. Der bisher beschriebene Weg produziert sehr viel Abfall, ist wenig ergiebig, sehr aufwändig und verhältnismäßig teuer. Dafür sollten die beiden Pyrimidineinheiten getrennt voneinander synthetisiert werden und in einer letzten Kreuzkupplungsreaktion zum fertigen Liganden gekuppelt werden. Diese

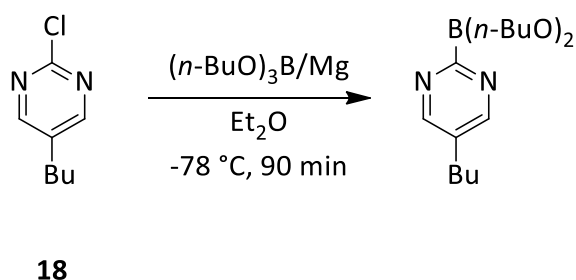
Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die bereits erarbeiteten Synthesen bis **18** verwendet werden können, da sich diese Vorstufe für den Einsatz in einer Kreuzkupplung eignen könnte. Nachteilig an einer Kreuzkupplung zum fertigen Liganden könnte die Affinität des entstehenden Produktes zum Metallzentrum des Katalysators der Kupplungsreaktion sein und infolgedessen Verunreinigungen, welche nur schwer abtrennbar sind.

Synthesevorschriften für eine in Frage kommende zweite Pyrimidineinheit sind bereits im Arbeitskreis aus der Dissertation von *Fizia* bekannt und wurden reproduziert^[110]. Die Reaktionsbedingungen sind in Schema 36 abgebildet.



Schema 36: Synthese des zweiten Pyrimidinbausteins nach Vorschriften von *Fizia*^[110].

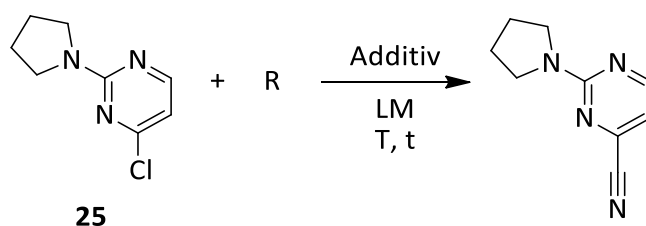
Die dargestellten Ausbeuten entsprechen den erhaltenen Ergebnissen im Rahmen dieser Arbeit. Zum Zwecke der Kreuzkupplung, sollte entweder **18** oder **25** in einen Borsäureester überführt werden, um in der Folge eine *Suzuki* Kupplung durchführen zu können. Zunächst wurde dazu **18** nach literaturbekannter Synthese umgesetzt (Schema 37)^[111].



Schema 37: Umsetzung von **18** nach Vorschrift von *Lam*^[111].

Zwischen **18** und dem Borsäureester konnte keine Reaktivität festgestellt werden. Beide wurden nach Aufarbeitung der Reaktion zurückerhalten. Für die analoge Umsetzung mit **25** ergab sich das gleiche Bild. Es konnte keine Reaktivität festgestellt werden.

Da **25** vom Aufbau an die Vorstufen für die Synthese von **L4** erinnert, wurde für dieses Unterthema abschließend noch versucht das Halogen gegen eine Cyanogruppe auszutauschen (Schema 38, Tabelle 16). Dies sollte den in dieser Arbeit häufig verwendeten Weg über die Cyclisierung mit einem Imidamid und dem Gemisch aus **2/3** ermöglichen.



Schema 38: Substitutionsversuche an **25**.

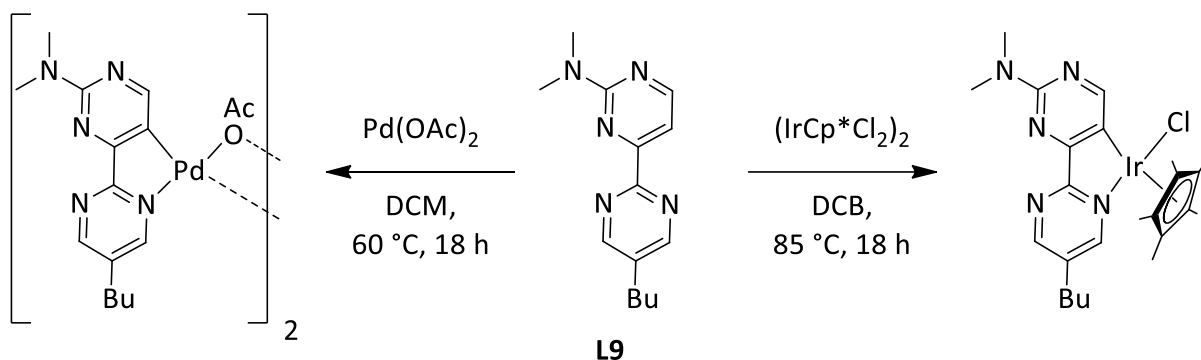
Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zu Schema 38.

Eintrag	R	Additiv	LM	T / °C	t / h
1	CuCN	-	DMF	150	16
2	KCN	DABCO	H ₂ O/DMSO	RT	48
3	KCN	DABCO	H ₂ O/DMSO	50 °C	48
4	KCN	DABCO	H ₂ O/DMSO	100 °C	48

Aber auch hier scheiterten alle angesetzten Syntheseveruche, unabhängig der Temperatur oder der zugesetzten Reagenzien. Es wurden wie bei ähnlichen Versuchen zuvor entweder Zersetzungsprodukte oder keine Reaktivität beobachtet. Vermutlich ist hier das Problem, dass bei hohen Temperaturen (DMF, 150 °C) die Instabilität des Pyrimidinringes im Vergleich zu entsprechenden Pyridineinheiten eine Zersetzung zur Folge hat. Bei niedrigen Temperaturen hingegen reicht die vorhandene Energie nicht aus, um die Aktivierungsbarriere der S_NAr Reaktion zu überwinden. Vermutlich ist dies dem bereits vorhandenen, elektronenschiebenden Substituenten geschuldet. In Folge dieser mäßig erfolgreichen Synthesekaskaden wurde die Arbeit an den Pyrimidinpyrimidinliganden eingestellt.

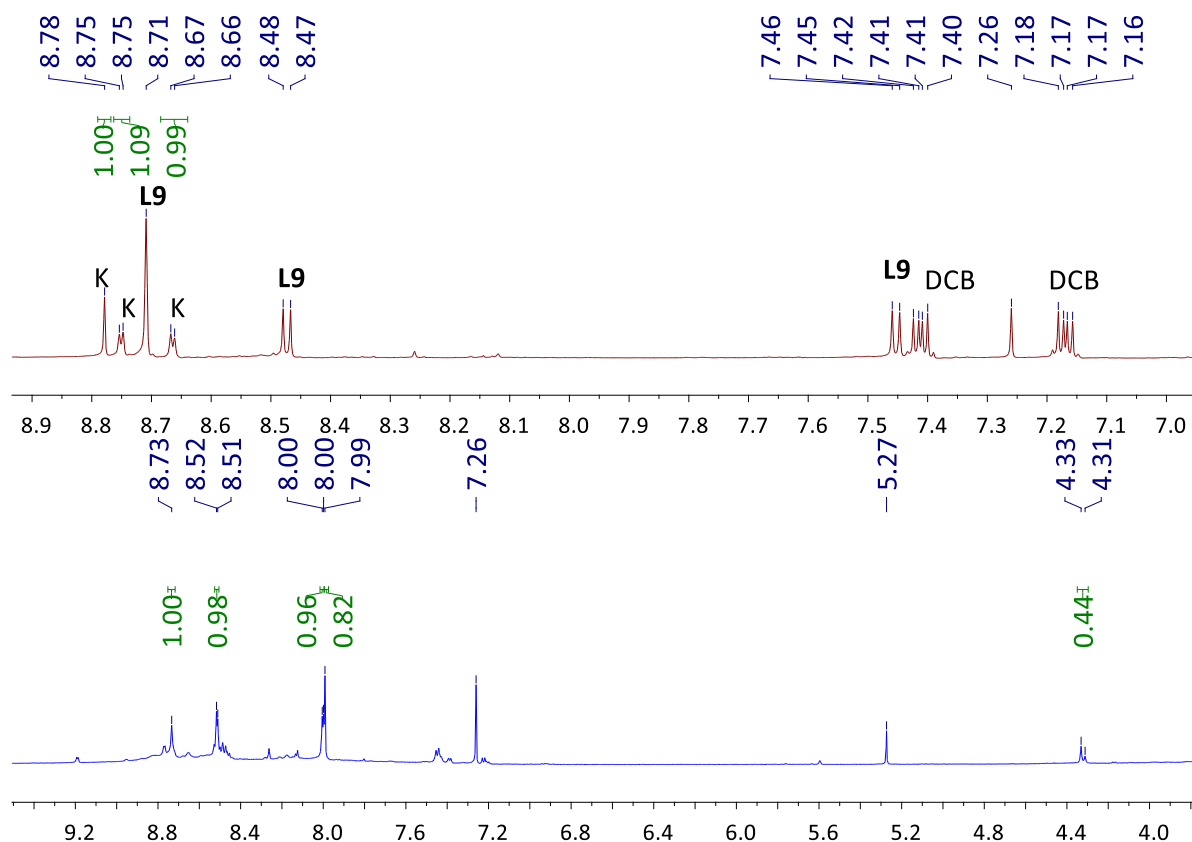
3.2.3 Komplexsynthesen

Da eine kleine Menge des Liganden dennoch vorhanden war, wurden sehr kleine Testreaktionen (je 30 mg Ligand) angesetzt, um zu erfahren, ob dieser prinzipiell zur roll-over Cyclometallierung geeignet ist (Schema 39).



Schema 39: Umsetzungen von L9.

In beiden Fällen konnte keine analysenreine Substanz erhalten werden, auch deshalb, weil Aufreinigungsschritte durch die geringe vorhandene Menge deutlich erschwert waren. Dennoch kann zumindest aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung mit $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ (Abbildung 54 in rot) die klare Aussage getroffen werden, dass der Ligand zu einer roll-over Cyclometallierung fähig ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung mit Palladium(II)acetat (Abbildung 54 in blau) ist leider stärker verunreinigt, aber auch hier kann zumindest eine Vermutung angestellt werden.

Abbildung 54: Ausschnitte aus den erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern der Umsetzungen von L9 mit $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ (rot) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (blau); grün – Integration des darunter liegenden Spektrums.

Neben einem Anteil des Reaktionslösungsmittels 1,2-Dichlorbenzol, sind im aromatischen

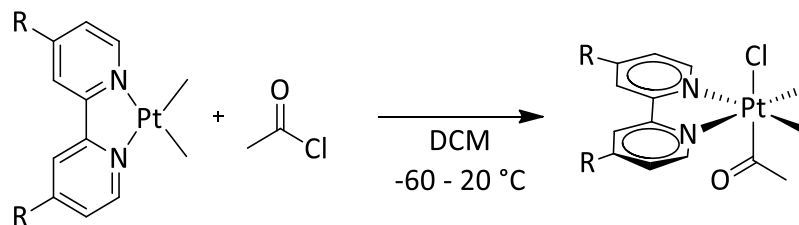
Bereich des rot dargestellten Spektrums zwei weitere Signalsätze erkennbar. Einerseits handelt es sich um den nicht umgesetzten Ligand **L9** und andererseits um die erwartete roll-over cyclometallierte Komplexverbindung. *C,N*-koordinierte Komplexe mit **L9** spalten nicht wie zuvor in zwei Dupletts je Heteroaromat auf, sondern aufgrund des zusätzlichen Stickstoffatoms in der zweiten Ringeinheit in ein Singulett und zwei Dupletts, also sehr ähnlich zur Aufspaltung des freien Liganden. Unterscheidbar sind allerdings die Werte der Integrale im Verhältnis zueinander. Liegt im Liganden noch ein Verhältnis des Singuletts von zwei Protonen zu je einem Proton der Dupletts vor, integrieren die Signale des Komplexes alle über ein Proton. Der hohe Anteil an freiem Ligand lässt sich durch verschiedene Einflüsse erklären. Der Maßstab der Reaktion war sehr klein gewählt, was den Fehler beim Einwiegen deutlich erhöht, sodass womöglich nicht exakt äquimolare Mengen eingesetzt wurden. Zusätzlich ist **L9** ein zähes Öl, welches das Einwiegen weiter erschwert. Letztlich könnte auch die Reaktion selbst deutlich langsamer ablaufen, aufgrund des elektronenärmeren Charakters von **L9** im Vergleich mit den Pyridinylpyrimidinliganden, was zu einem unvollständigen Umsatz geführt haben kann.

Die Umsetzung mit Palladium(II)acetat ist deutlich schwieriger zu interpretieren, da hier keine klaren Aufspaltungen vorliegen. Eindeutig erkennbar ist aber, dass zumindest teilweise ein *C,N,N*-koordinierter Komplex entstanden sein könnte, da ähnlich wie bei Pd3 Signale im Bereich von 4.00 – 5.00 ppm auftreten. Beim Vergleich der Integrale mit den größeren Signalen des aromatischen Bereichs ist auffällig, dass die Verhältnisse hier nicht stimmen. Außerdem passt das Aufspaltungsmuster eher zu einem *C,N*-koordinierten Komplex. Es wird also davon ausgegangen, dass wie im Falle der Umsetzung von L4 mit Palladium(II)acetat aus Tabelle 14 (Eintrag 10), beide Produkte entstanden sind, jedoch das erwartete roll-over cyclometallierte Produkt in größerem Anteil.

Weitere Synthesen und Untersuchungen zu **L9** und den daraus herstellbaren Komplexen wurden nicht unternommen, da wie bereits zuvor diskutiert, die Synthese des Liganden sehr unergiebig ist. Versuche zur Kristallisation der vorhandenen Komplexe lieferten leider keine messbaren Einkristalle. Auch massenspektrometrische Messungen zeigten keine Signale, vermutlich aufgrund des neutralen Charakters aller Komplexe.

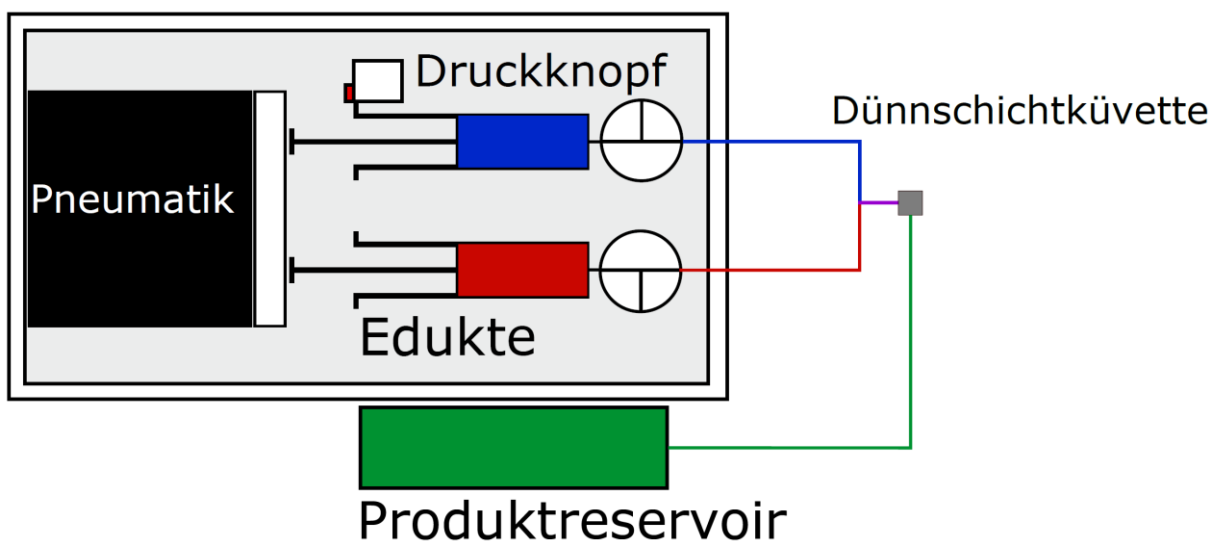
3.3 Synthese von Modellkomplexen zur Entwicklung einer neuartigen stopped-flow IR Methode

Wie bereits in der Aufgabenstellung erwähnt, widmet sich dieser letzte Teil der Arbeit einem geänderten Themengebiet: Der Synthese und Charakterisierung von Platin(II)bipyridin-komplexen unterschiedlicher Funktionalisierung. Diese sollten im Rahmen der Masterarbeit von *Gond*^[17] eingesetzt werden, um eine neue stopped-flow Methode im Arbeitskreis von *Gerhards* zu etablieren. Unterstützt wurden diese physikochemischen Aufgaben zusätzlich durch *Di Martino-Fumo*, welcher betreuend für die Abschlussarbeit von *Gond* tätig war. Bei der infrarotspektroskopisch untersuchten Reaktion, handelt es sich um die Reaktion von Acetylchlorid mit den Platin(II)bipyridinkomplexen unter oxidativer Addition des Acetylchlorids (Schema 40).



Schema 40: Mit der stopped-flow Technik untersuchte Reaktion.

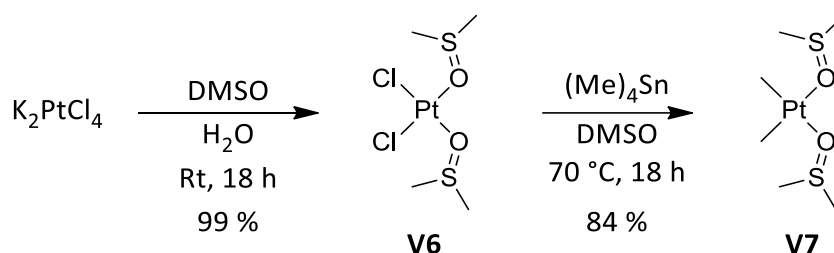
Da diese Reaktion bei den angegebenen niedrigen Temperaturen sehr schnell abläuft, wird durch einen speziellen Aufbau garantiert, dass sich die beiden Edukte erst kurz vor der Messzelle vermischen. In Schema 41 befindet sich eine Zeichnung des schematischen Aufbaus der Messzelle von *Gond*^[17].



Schema 41: Schematischer Aufbau der Messzelle^[17].

Die beiden Edukte werden dazu getrennt in DCM gelöst und in verschiedene Hamiltonspritzen des gleichen Volumens gegeben. Wird eine Messung gestartet, schiebt die Pneumatik die Spritzen ruckartig zusammen bis der Druckknopf ausgelöst wird und die Pneumatik stoppt. Durch dieses schlagartige Vermischen der Lösungen kurz vor der Messzelle, findet der größte Teil der Reaktion erst in der Zelle selbst statt und kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt werden. Details zur Messzelle, dem Aufbau oder den Messungen selbst sind in der Masterarbeit von Gond^[17] zu finden. Dieses Kapitel beschäftigt sich vorrangig mit der Synthese der benötigten Platin(II)verbindungen.

Zu Beginn dieses Kapitels sollte eine literaturbekannte, elektronenreiche Platin(II)vorstufe reproduziert werden, da Sie den Ausgangspunkt der Synthesen mit den verschiedenen Bipyridinderivaten bildet. Wie bereits in Schema 40 dargestellt, besitzen die untersuchten Komplexe neben der funktionalisierten Bipyridineinheit zwei Methylgruppen als Liganden. Diese werden über die Vorstufe *cis*-Dimethylbis(dimethylsulfoxid)platin(II) (**V7**) in die Verbindung eingeführt, welches zunächst aus *cis*-Dichloro(dimethylsulfoxid)platin(II) (**V6**) hergestellt werden muss. Diese Synthesereihe befindet sich in Schema 42.



Schema 42: Synthesen von **V6** und **V7**^[112,113].

Die Synthese von **V6** verlief problemlos, das Produkt konnte nach Ablauf der Reaktion abfiltriert werden. Aufgrund der Kristallinität des Produktes war allerdings sehr viel Kristallwasser gebunden, welches sich nur schwer entfernen ließ. Auch Zerkleinern mit Mörser und Stößel und anschließendes Trocknen bei 50 °C im Hochvakuum reichten nicht, um innerhalb von 3 d das Wasser restlos zu entfernen. Da in den Folgeumsetzungen ohnehin keine getrockneten Lösungsmittel verwendet werden müssen und das eingesetzte DMSO oft verhältnismäßig große Anteile Wasser enthält, wurde der Versuch zur Umsetzung zu **V7** mit vorhandener Restfeuchtigkeit durchgeführt, was der Produktbildung nicht abträglich war. Wichtiger scheint bei dieser Umsetzung ein verschlossenes Reaktionsgefäß zu sein. Während die Reaktion unter Rückfluss eine Ausbeute von unter 40 % lieferte, konnten in einem verschlossenen Reaktionsvial 84 % erreicht werden. Eine Reduktion der Reaktionszeit führte

zu einem Gemisch aus einem monomethyliertem und einem dimethyliertem Platin(II)komplex. Weiterhin scheint das Produkt empfindlich gegenüber zu starker Erhitzung zu sein. Das Überschreiten einer Temperatur von 40 °C während des Trocknens nach Ablauf der Reaktionszeit führt zur Braunfärbung des Rückstandes durch Zersetzung des Produktes. Ein ^1H -NMR-Spektrum von der sauberen Verbindung **V7** befindet sich in Abbildung 55.

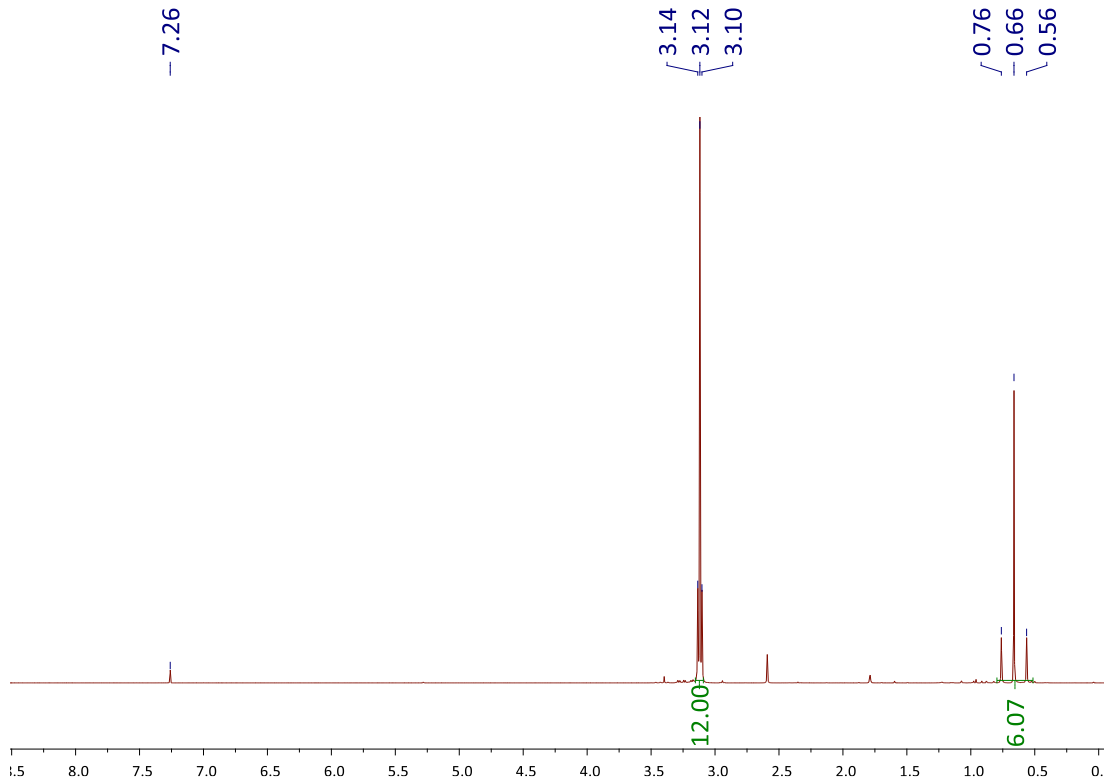
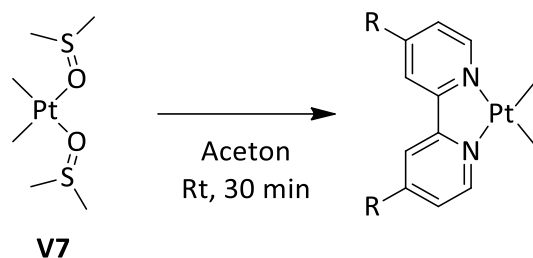


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von **V7**.

Neben den Signalen des DMSOs mit einem Integral über zwölf Protonen und einer ^{195}Pt -Kopplung ($^4J_{\text{H,Pt}} = 13.1$ Hz), sind eindeutig die Signale der Methylgruppen mit Integral über sechs Protonen und einer Kopplung von $^2J_{\text{H,Pt}} = 79.2$ Hz zu erkennen. Die weitere Umsetzung von **V7** erfolgte immer am gleichen Tag wie das Ende der Synthese, um die Lagerzeiten der empfindlichen Substanz zu verkürzen.

Zunächst wurde auch hier die literaturbekannte Substanz (2,2'-Bipyridin)dimethylplatin(II) **Pt1** reproduziert nach der Vorschrift von *Zucca et al.*^[114]. Dazu wurde **V7** in Aceton aufgenommen und langsam mit Bipyridin versetzt. Gleiche Vorgehensweise wurde im Anschluss für andere Bipyridinderivate durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen und die eingesetzten Derivate befinden sich im Folgenden (Schema 43, Tabelle 17).



Schema 43: Synthese der Bipyridinplatin(II) Verbindungen.

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen für Schema 43.

Eintrag	R	Produktnummer	Ausbeute / %
1	H	Pt1	82
2	Me	Pt2	91
3	^t Bu	Pt3	69
4	Cl	Pt4	71
5	OMe	-	-

Die eingesetzten Bipyridinderivate wurden alle, bis auf das 2,2'-Dimethoxybipyridin, käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das Dimethoxyderivat wurde durch *Hütchen*^[26] aus Restbeständen seiner eigenen Dissertationsarbeiten bereitgestellt. Für die Verbindungen **Pt1** und **Pt2** verlief die Synthese problemlos. Hier konnten die beiden Komplexe als roter Feststoff und als gelber Feststoff durch einfaches Entfernen des Reaktionslösungsmittels gewonnen werden.

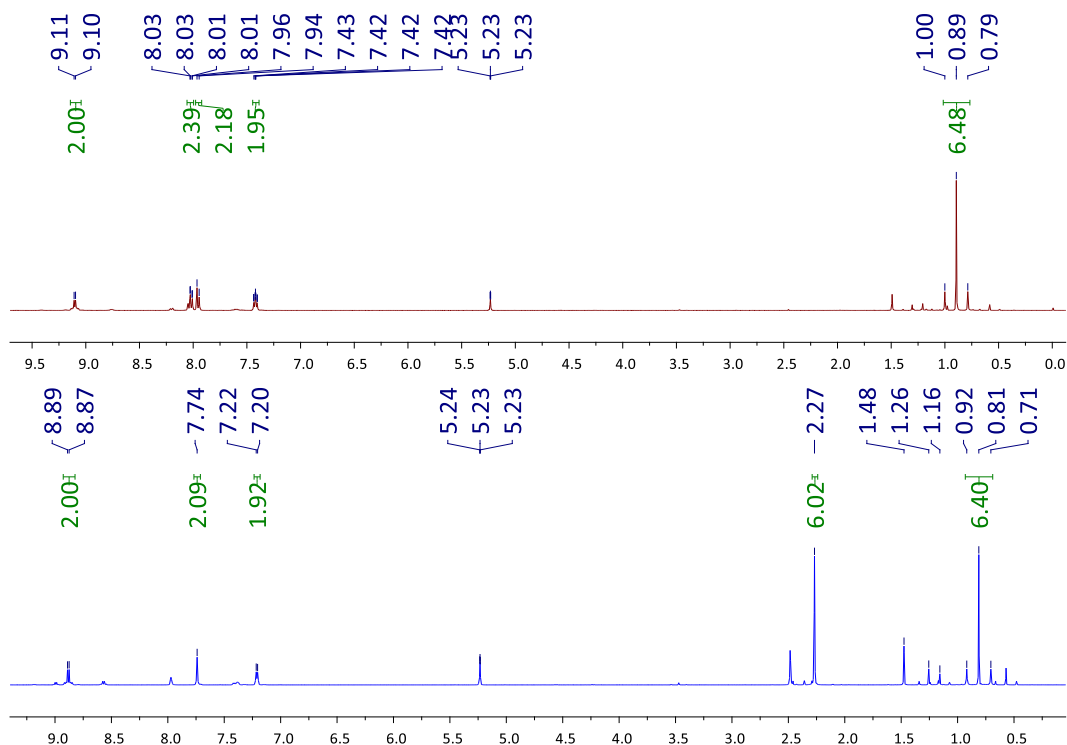


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektren von Pt1 (rot) und Pt2 (blau) im Vergleich; grün – Integration des darunterliegenden Spektrums.

In beiden Fällen ist erkennbar, dass die beiden Methylgruppen der Vorstufe **V7** erhalten geblieben sind und die ^{195}Pt Kopplung noch immer auftritt. Im aromatischen Bereich ist das Fehlen des vierten Protons durch die beiden Methylgruppen des Bipyridins erkennbar, sowie das Signal für eben diese im aliphatischen Bereich von **Pt2**. Für **Pt4** konnte eine ähnlich leichte Vorgehensweise und eine ähnlich hohe Reinheit im Anschluss erzielt werden. Die Spektren werden hier nicht mehr aufgezeigt, da sie den bisher gezeigten stark ähneln. Sie sind jedoch im elektronischen Anhang dieser Arbeit zu finden.

Pt3 sowie die Durchführung nach Eintrag 5 aus Tabelle 17 bereiteten größere Probleme. Anhand der in Abbildung 57 dargestellten NMR-Spektren von **Pt3** soll erläutert werden, wodurch diese Probleme auftreten.

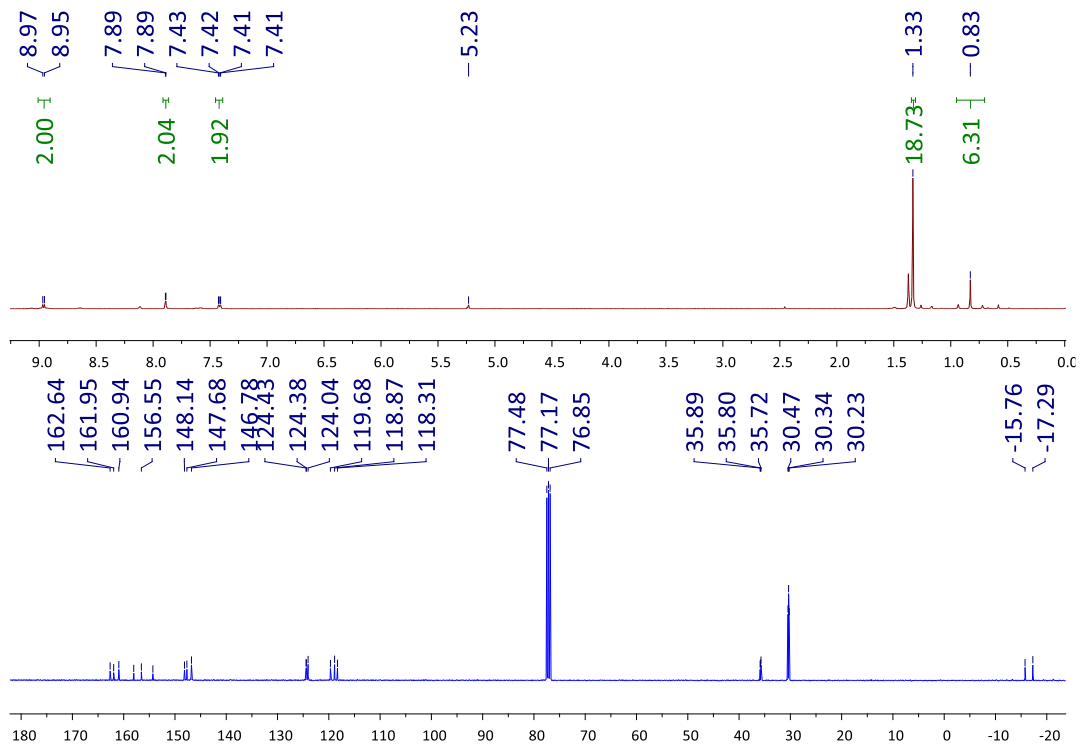


Abbildung 57: NMR Spektren von Pt3; rot – $^1\text{H-NMR}$, blau – $^{13}\text{C-NMR}$, grün – Integration des darunterliegenden Spektrums.

Während das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Pt3** nach einer klaren Zielverbindung aussieht, treten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei Signalsätze auf. Es wird vermutet das durch den hohen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe und die normalerweise planare Anordnung des Bipyridins, eine Torsion entlang der C-C Bindungsachse der Pyridineinheiten auftritt. Folglich wird die chemische Äquivalenz der Atome aufgehoben und es treten zwei Isomere auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ändern sich die Verschiebungen der Protonen hierbei scheinbar nicht ausreichend stark, um in verschiedene Signale aufzuspalten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist dies jedoch sehr gut zu beobachten. Ein weiteres Problem ist die zunehmende Elektronendichte des Systems. Durch die beiden Methylgruppen in *trans*-Position und wegen des starken *trans*-Effektes von Methylgruppen, ist die Substitutionsgeschwindigkeit für Liganden auf der gegenüber liegenden Seite ohnehin hoch. Das heißt ein Austausch der Bipyridinliganden kann schnell ablaufen, sofern andere Bindungspartner verfügbar sind. Weiterhin sorgt die Erhöhung der Elektronendichte des Bipyridinliganden zusätzlich durch den *trans*-Einfluss für eine Schwächung der Platin-Kohlenstoff Bindungen zu den Methylgruppen. Diese sind wie bereits bei der Vorstufe **V7** beobachtet ohnehin schon labil, was zu einer weiteren Quelle für Folgereaktionen führt. **Pt3** wurde daher, im Gegensatz zu **Pt1** und **Pt2** unter Schutzgas synthetisiert und die Analytik erfolgte ebenfalls unter Schutzgas. Bei Eintrag 5 aus Tabelle 17

wurde das gleiche Vorgehen angewandt. Durch den +M-Effekt des Methoxysubstituenten und die daraus resultierende drastisch höhere Elektronendichte, konnte hier jedoch kein reiner Platinkomplex gewonnen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden neben dem hauptsächlich auftretenden monomethylierten, ein kleiner Anteil des gesuchten dimethylierten Produktes, sowie einige Nebenprodukte durch Folgereaktionen beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Elektronendichte über den *tert*-Butyl-substituierten Liganden, beziehungsweise den entsprechenden Komplex **Pt3** hinaus, wird nicht als sinnvoll erachtet und daher nicht weiterverfolgt. Da die Datenlage nach den Messungen an **Pt1** – **Pt4** bereits sehr gut war und sich die vorliegenden Daten erfolgreich interpretieren ließen, wurden keine weiteren elektronenärmeren Derivate eingesetzt. Eine Veröffentlichung der erhaltenen Ergebnisse ist zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Dissertation in Arbeit, wurde aber nicht rechtzeitig fertiggestellt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zahlreiche Pyridinylpyrimidinliganden für den Einsatz zur Synthese roll-over cyclometallierter Verbindungen untersucht. Neben der Entwicklung der sieben verschieden substituierten Liganden **L2** – **L8**, wurde der an der Pyridineinheit unsubstituierte Ligand **L1** aus der Masterarbeit reproduziert. Die Liganden wurden vollständig charakterisiert und teils in größeren Folgeuntersuchungen eingesetzt, welche in zwei Fällen auch in Veröffentlichungen im *Journal of Organometallic Chemistry* mündeten. Zusätzlich wurde der Ligand **L9**, ein Pyrimidinylpyrimidin Ligand wie im Fall von Schön^[71], auf eine neue Herangehensweise synthetisiert. Der sehr kleine Maßstab und die Probleme während dieser Synthese erlaubten allerdings nur wenige Folgeuntersuchungen.

Für die erste der Veröffentlichungen wurden **L1** – **L4**, **L6** und **L7** mit $(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2$ umgesetzt. Dies führte zu einer Reihe von *N,N*-koordinierten Komplexen, allgemein dargestellt in Abbildung 58.

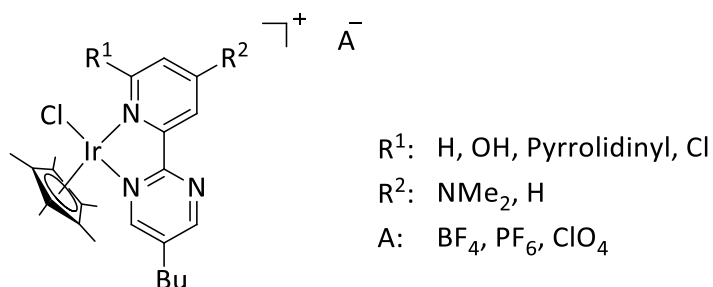


Abbildung 58: Allgemeine Struktur der untersuchten *N,N*-koordinierten Komplexe; beim jeweils anderen organischen Rest bei Substitution handelt es sich um ein Wasserstoff.

Die erhaltenen Verbindungen konnten vollständig charakterisiert und ihre Struktur teilweise mittels Röntgenstrukturanalyse näher untersucht werden. Aufgrund des kationischen Charakters der Komplexe konnten diese in CID-ESI-MS Reihenexperimenten eingesetzt werden. Durch das schrittweise Erhöhen der Fragmentierungsspannung konnten die Aktivierungsbarrieren dieser Komplexe in Relation zueinander bestimmt und so der Einfluss der Substitution durch sterische und elektronische Einflüsse quantifiziert werden. Hierbei ergaben sich erstaunliche Ergebnisse. War zuvor angenommen worden, dass die Elektronik den hauptsächlichen Einfluss auf die Barriere des roll-over Prozesses hat, zeigte der Vergleich aus **Ir2** und **Ir4** einen weiteren Effekt. Die Sterik der Substituenten am Ligandgerüst beeinflussten die Reaktivität ebenfalls in nicht zu vernachlässigendem Ausmaß. Die Richtigkeit der generellen Annahme, dass elektronenschiebende Effekte günstiger sind als elektronenziehende, bestätigte sich dennoch im Vergleich von **Ir4** und **Ir5**. Wie bereits in

Kapitel „3.1.1 Zusammenfassung der Publikation“ als Ergebnis der Veröffentlichung genannt, zeigte sich aus diesen Experimenten, dass **L5** der vermutlich am besten geeignete Ligand für die Synthese von *C,N*-koordinierten Komplexen im Rahmen dieser Arbeit ist. Nach einer umfangreichen Synthesereihe konnte hier auch der erste roll-over cyclometallierte Iridium(III)komplex mit Liganden des untersuchten Typs erhalten werden (**Ir6**), dargestellt in Abbildung 59.

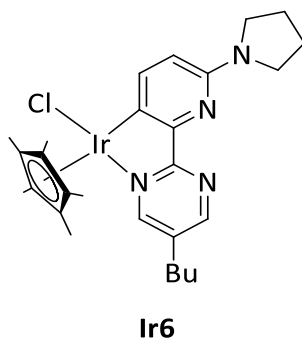


Abbildung 59: Struktur der zentralen Verbindung Ir6.

Ir6 stellt eine zentrale Verbindung dieser Arbeit dar, da basierend darauf weitere Untersuchungen wie Katalysen, photochemische Untersuchungen, sowie weiterführende Synthesen durchgeführt wurden. Während die katalytischen Experimente größtenteils durch Wang^[81] durchgeführt wurden, konnten die Photochemie und die Eigenschaften der Verbindungen als Edukt für weitere Synthesen im Rahmen dieser Arbeit sehr detailliert beleuchtet werden. Es wurden neben UV/Vis Messungen in Lösung, NIR-Messungen und Fluoreszenz-Messungen durchgeführt. Im NIR-Spektrum konnte dabei für **M21** eine Bande festgestellt werden, welche in den beiden Einzelfragmenten nicht vorhanden war. Von den Ergebnissen der Fluoreszenz-Messungen ist besonders die Bestimmung der Lebensdauern hervorzuheben. Hier ist die Lebensdauer von **M21** im Vergleich mit **Ir6** durch das zweite Metallzentrum deutlich erhöht.

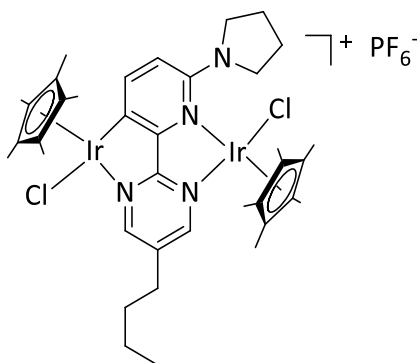


Abbildung 60: Struktur von M21.

Während der Untersuchungen zur Synthese von **L4** und dem anschließenden Fokus auf diesen Liganden für weitere Komplexbildungen, konnte auch **L5** synthetisiert und charakterisiert werden. Dieser trägt anstelle der Pyrrolidingruppe eine Dimethylaminogruppe als Substituenten. Bei Experimenten mit Palladium(II)acetat wurde mit **L5** eine besondere Art der Koordination festgestellt. Statt der erwarteten *C,N*-Koordination nach erfolgter *N,N*-Koordination wurde im Fall einer zu hohen Aktivierungsbarriere für den roll-over Prozess ein anderer Komplex erhalten. Durch Substitution eines sp^3 -hybridisierten Wasserstoffatoms des Substituenten wurde eine *C,N,N*-Koordination über den Dimethylaminosubstituenten erreicht (Abbildung 61).

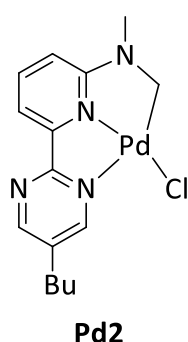
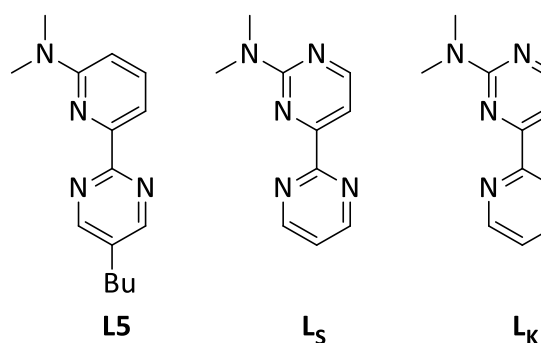


Abbildung 61: Struktur von Pd2.

Nach vollständiger Charakterisierung samt Röntgenkristallstruktur, wurden vergleichbare Komplexe beziehungsweise Liganden gesucht. Die Liganden von *Kerner*^[52] und *Schön*^[71] stellen zusammen mit **L5** eine interessante Reihe dar. Es handelt sich um einen Pyridinylpyrimidin- (**L5**), einen Pyrimidinylpyrimidin- (*Schön*^[71]) und einen Pyrimidinylpyridinliganden (*Kerner*^[52]) mit ähnlichem Substitutionsmuster. Es wurde also das Grundgerüst anstelle des Substitutionsmusters durch den Einsatz von Pyridin und Pyrimidin an unterschiedlicher Stelle im Liganden variiert (Abbildung 62).

Abbildung 62: Strukturen der Ligandreihe^[52,71].

Bei der Umsetzung dieser sehr ähnlichen Liganden unter den gleichen Reaktionsbedingungen

(DCM, 18 h, 60 °C) mit Palladium(II)acetat konnte die beschriebene Art der Bindung über den Substituenten nur bei **L5** beobachtet werden. **L_S** und **L_K** koordinierten den Palladium(II)kern über eine *C,N*-Koordination, wie schon durch Schön^[71] für seinen Liganden gezeigt und im Rahmen dieser Arbeit mit dem Liganden von Kerner nachgewiesen. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf die hohe Elektronendichte in der Pyridineinheit von **L5** im Vergleich mit den Pyrimidineinheiten der anderen Liganden. Dies führte zu der bereits in Kapitel „3.2.1 Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse“ gemachten Schlussfolgerung, dass eine hohe Elektronendichte im Liganden zwar für die *SeAr*-Reaktion des Metallatoms an den aromatischen Ring vorteilhaft ist, aber eine zu hohe Elektronendichte zu sehr starken Stickstoff-Metall-Bindungen führt. Dies erschwert in der Folge die Bindungstrennung nach *N,N*-Vorkoordination deutlich und hemmt dadurch den roll-over Prozess wieder. Beim Design eines Liganden für die roll-over Cyclometallierung wird ein schmaler Grat beschrieben, der einerseits eine niedrige Aktivierungsbarriere der *SeAr*-Reaktion fordert, andererseits aber eine schwache Vorkoordination, sodass die Bindungstrennung noch erfolgen kann. Wird zudem das zusätzlich gesteckte Ziel, der mehrkernigen Metallverbindungen zu diesem bereits komplexen Sachverhalt hinzugezogen, erschwert sich die Lage zusätzlich. Da hier die Bindung des zweiten Metallzentrums in *N,N*-Koordination erfolgt, also exakt der Bindungsstelle, die für die Vorkoordination des Metalls für den roll-over Prozess nötig ist, kann die Bindungsstärke dieser Donoratome auch nicht beliebig verringert werden. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Bindungsstärke, ohne die Elektronendichte wieder zu verringern, wäre die Erhöhung des sterischen Anspruchs auf der Seite des Pyridinstickstoffatoms. Eine Umsetzung von **L4** mit **V1** zeigte, dass auch hier Grenzen gesetzt sind (Kapitel „3.1.2 Synthese und Untersuchung der Liganden mit 4-Substitution“). Bei dieser Umsetzung war der sterische Anspruch so hoch, dass aufgrund der Hinderung keine Reaktion stattfinden konnte. Als Resultat davon wurde **L9** entwickelt, welcher die Vorteile des Liganden von Schön mit den Vorteilen der Liganden dieser Arbeit vereinen sollte. Leider konnte dieser bisher nur in schlechten Ausbeuten beziehungsweise unrein erhalten werden, sodass die Analytik und die Untersuchungen der Koordinationseigenschaften des Liganden noch ausstehen. Erste Experimente indizieren aber, dass dieser Ligand dazu in der Lage ist, eine roll-over Cyclometallierung zu durchlaufen. Die Entwicklung eines Zugangs mit höherer Ausbeute beziehungsweise höherer Reinheit könnte das Ziel zukünftiger Arbeiten darstellen.

Gegen Ende der praktischen Arbeiten wurde zusätzlich in Zusammenarbeit mit *Gond* und *Di Martino-Fumo* eine stopped-flow-Messapparatur an der Technischen Universität Kaiserslautern etabliert. Dazu wurden die Verbindungen **Pt1** – **Pt4** aus **V6** und **V7** in Anlehnung an die Literatur synthetisiert und vollständig charakterisiert^[114].

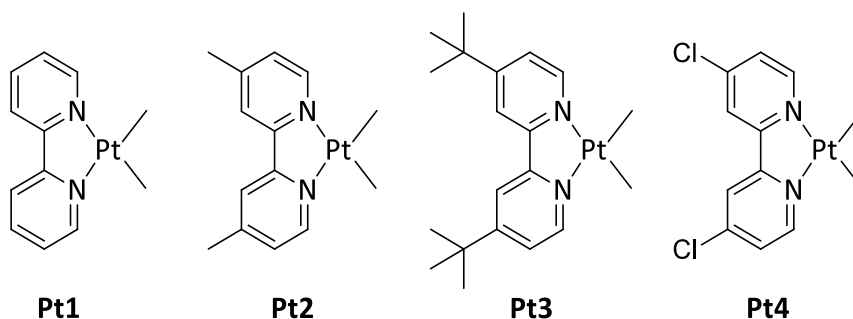


Abbildung 63: Strukturen der Platin(II)komplexe Pt1 - Pt4.

Die erhaltene Reihe von Platin(II)bipyridin Komplexen mit unterschiedlicher Elektronendichtekonfiguration wurden mit Acetylchlorid in der in Kapitel „3.3 Synthese von Modellkomplexen zur Entwicklung einer neuartigen stopped-flow IR Methode“ beschriebenen Messzelle durch *Gond* zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzung wurde IR-spektroskopisch mit Hilfe des stopped-flow-Verfahrens vermessen und von *Gond* und *Di Martino-Fumo* ausgewertet. Die erhaltenen Daten befinden sich im Veröffentlichungsprozess.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle kommerziell bei ABCR, Acros, Alfa Aesar, Apollo Scientific, Carbolution, Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, TCI Chemicals oder Fluorochem erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Zur Verwendung luft- oder feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe wurden Standard Schlenk-, Kanülen- und Septentechniken unter Stickstoff-Inertgas-Atmosphäre verwendet. Verwendete Glasgeräte wurden hierfür standardmäßig sekuriert. Trockene Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, n-Pentan, Toluol) wurden der Lösungsmittelanlage *MBraun MB-SPS* entnommen oder nach Standardverfahren (1,2-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Ethanol, Methanol) getrocknet^[115]. Der Anlage entnommene Lösungsmittel wurden durch zehnmütiges Einleiten eines Stickstoffstroms entgast. Wurden Synthesvorschriften in Anlehnung an die Literatur durchgeführt, so sind die entsprechenden Literaturstellen hinter den Namen der jeweiligen Moleküle vermerkt.

5.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Soweit nicht anders erwähnt wurden die Kernresonanzspektren bei 20 °C mit den Geräten *Bruker Avance 400* und *600* aufgenommen. Der interne Standard dabei waren Rest-¹H- oder ¹³C-Signale des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels (CDCl₃, CD₃OD, DMSO-d₆, (CD₃)₂CO, C₆D₆). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *Mestrelab Research MestReNova 12.0.0*. Die chemischen Verschiebungen δ werden auf der ppm Skala angegeben.

Infrarotspektroskopie

Alle Infrarotspektren wurden mit einem *Spectrum FT-ATR-IR Spectrometer* der Firma *Perkin Elmer* mit einem Diamant-/Zinkselenidfenster oder einem *INVENIO R* der Firma *Bruker* mit einem Diamantfenster aufgenommen. Der aufgenommene Spektralbereich war von 650 – 4000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 1 cm⁻¹. Die Signalintensitäten werden mit strong (s), medium (m) und weak (w) beschrieben. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mit der Software *Perkin Elmer Spectrum 6.3.5* beziehungsweise mit *Bruker OPUS*. Die dargestellten Spektren wurden mit der Software *Origin 2021* erstellt.

Elementaranalyse

Die Messungen zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden von Jana Ellmer und Birgit Dusch in der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie, TU Kaiserslautern, durchgeführt. In Verwendung waren dabei ein *vario Micro cube* der Firma *elementar* und ein *Elemental Analyzer 2400 CHN* der Firma *Perkin Elmer*.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle der Komplexe wurden von *Dr. Y. Sun* an einem *Röntgendiffraktometer Gemini S Ultra* der Firma *Oxford Diffraction*. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit der Software *SHELXS-97* respektive *SHELXL-97*.

Andere Einkristalle wurden von *Dr. J. Becker* an der Universität Gießen an einem Fomblin Y auf einem MiTeGen Dual Thickness MicroMount™ gemounted und in den Stickstoffstrom (100 K) eines OXFORD CRYOSYSTEMS 700 Tieftemperatursystem überführt. Die Daten wurden bei 100 K auf einem *BRUKER D8* mit einem *PHOTON 100* Detektor gesammelt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch *Jun.-Prof. Dr. S. Becker* mit der Software *SHELXT*^[116], *SHELXL* (Re. 859)^[117] und *SHELXL*^[118].

Elektrospray-Ionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS)

Die ESI-MS-Spektren wurden im AK Niedner-Schatteburg der TU Kaiserslautern von Maximilian Huber, M.Sc. an einem *amazon ETD* der Firma *Bruker* mit der Software *trap control* durchgeführt. Zur graphischen Auswertung wurde *mMass 5.5.0* verwendet, die Darstellung erfolgt mit *Origin 2021*.

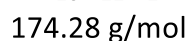
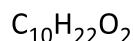
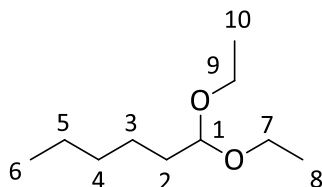
Säulenchromatographie

Zur Aufreinigung wurden manuelle, klassische Säulen, sowie automatisierte Verfahren mittels MPLC verwendet. Die manuelle Säule wurde mit Flashkieselgel (40-63 µm) bepackt und dieses mit Seesand umgeben. Geeignete Fließmittelmischungen wurden dünnschichtchromatographisch ermittelt. Die automatisierten Aufreinigungen erfolgten mit der MPLC *Combi Flash Rf200* über vorgepackte *RediSept®* Säulen (12 – 80 g Silica, *Teledyne Isco*). Der Lösungsmittelgradient wurde dabei durch die interne Software stetig angepasst.

5.3 Organische Vorläufermoleküle

5.3.1 Ligandvorstufen

1,1-Diethoxyhexan^[24,119] 1



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

4-Toluolsulfonsäure (5.48 g, 31.8 mmol) und Molsieb 3 Å (20.0 g) wurde in Ethanol (250 mL) vorgelegt und die Mischung auf 0 °C gekühlt. Zur Suspension wurde 1-Hexanal (20.0 mL, 16.3 g, 100 mmol) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Diese Mischung wurde für weitere 20 min auf 0 °C gekühlt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und für 17 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Et₂O (120 mL) aufgenommen, der Feststoff durch Filtration abgetrennt und der pH-Wert des Filtrats mit Natriumhydroxidlösung (2 M, 15 mL) auf ca. 11 eingestellt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Et₂O (3 × 120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden destillativ getrocknet und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Et₂O:Pentan = 1:50) aufgereinigt.

Ausbeute: 11.7 g (67.3 mmol, 42 %) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ (ppm) = 4.48 (t, ³J_{H,H} = 5.72 Hz, 1H, H-1), 3.65 (dq, ³J_{H,H} = 9.06 Hz, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 2H, H-7 oder H-9), 3.50 (dq, ³J_{H,H} = 9.50 Hz, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 2H, H-7 oder H-9), 1.57 (m, 2H, H-2), 1.33 (m, 6H, H-3, H-4, H-5), 1.18 (t, ³J_{H,H} = 7.08 Hz, 6H, H-8, H-10), 0.91 (t, ³J_{H,H} = 6.92 Hz, 3H, H-6).

¹³C-NMR (CD₃OD, 151 MHz): δ (ppm) = 104.6 (s, C-1), 62.3 (s, C-7, C-9), 34.8 (s, C-2), 32.9 (s, C-3), 25.5 (s, C-4), 23.7 (s, C-5), 15.7 (s, C-8, C-10), 14.4 (s, C-6).

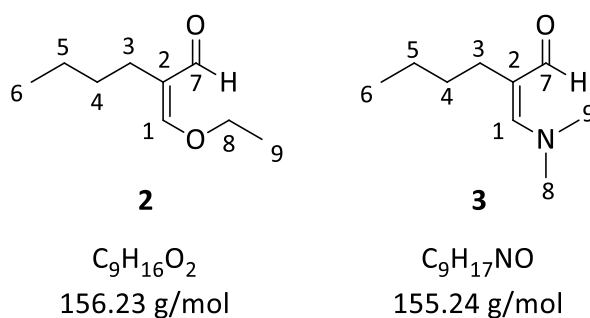
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2931 (w), 1433 (m), 1055 (s).

Elementaranalyse: C₁₀H₂₂O₂ 174.28 g/mol

Theoretisch: C: 68.92 % H: 12.72 %

Messwerte: C: 69.21 % H: 12.76 %

2-Butyl-1-ethoxyprop-1-enal **2** und 2-Butyl-1-dimethylaminoprop-1-enal^[24,120] **3**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Phosphoroxchlorid (12.9 mL, 21.3 g, 139 mmol) wurde vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. DMF (14.2 mL, 13.4 g, 183 mmol) wurde innerhalb von 30 min zugetropft. Zur Suspension wurde 1,1-Diethoxyhexan **1** (11.0 g, 63.3 mmol) über weitere 30 min bei 0 °C zugegeben und das Gemisch für 20 min bei 0 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 75 °C erhitzt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf Eis (150 g) gegeben. Der pH-Wert wurde mit Kaliumcarbonat auf 9 gestellt und mit DCM (4 × 30 mL) und Et₂O (4 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt.

Ausbeute: 9.32 g (95 %) eines braunen Öls mit Verhältnis Verbindung **2**:Verbindung **3** = 2:3.

Verbindung 2:

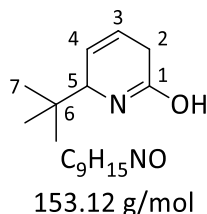
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 9.12 (s, 1H, H-7), 6.89 (s, 1H, H-1), 4.11 (q, ³J_{H,H} = 7.11 Hz, 2H, H-8), 2.15 (t, ³J_{H,H} = 7.72 Hz, 3H, H-9), 1.35 – 1.17 (m, 6H, H-3, H-4, H-5), 0.88 – 0.80 (m, 3H, H-6).

Verbindung 3:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.72 (s, 1H, H-7), 6.46 (s, 1H, H-1), 3.09 (s, 6H, H-8, H-9), 2.35 – 2.29 (m, 2H, H-3), 1.35 – 1.17 (m, 4H, H-4, H-5), 0.88 – 0.80 (m, 3H, H-6).

Verbindung 2 + 3:

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 192.0 (s), 191.5 (s), 168.5 (s), 124.7 (s), 71.1 (s), 43.3 (s), 33.6 (s), 33.5 (s), 30.2 (s), 22.8 (s), 22.6 (s), 22.5 (s), 21.2 (s), 15.4 (s), 14.0 (s), 14.0 (s), 13.9 (s), 13.8 (s).

2-tert-Butyl-6-hydroxy-2,5-dihydropyridin 4^[91]

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Eine 1.5 M *tert*-Butyllithiumlösung (10.4 g, 22.7 mmol, 15.1 mL, Lösungsmittel Pentan) wurde in THF (100 mL) vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise 2-Fluorpyridin (2.00 g, 20.6 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Nach 1 h bei -40 °C wurde zu der Reaktionsmischung ein Gemisch aus Ethanol (3.17 g, 68.9 mmol, 4.00 mL), Wasser (0.37 g, 0.21 mmol, 0.37 mL) und THF (10 mL) gegeben. Nach weiteren 3 h bei dieser Temperatur, wurde die Reaktionslösung auf -10 °C erwärmt und anschließend Wasser (60 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 60 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das überschüssige Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde sublimativ im Vakuum aufgereinigt.

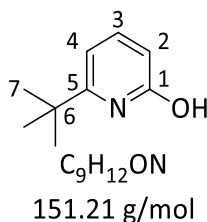
Ausbeute: 2.11 g (20.6 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 5.87 – 5.73 (m, 2H, H-3, H-4), 3.66 (m, 1H, H-5), 2.93 – 2.80 (m, 2H, H-2), 0.92 (s, 9H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 170.5 (s, C-1), 123.4 (s, C-3 o. C-4), 123.2 (s, C-3 o. C-4), 63.5 (s, C-5), 36.7 (s, C-6), 31.6 (s, C-2), 25.6 (s, C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3195 (w), 3047 (w), 2952 (m), 2868 (w), 1676 (m), 1651 (s), 1479 (m), 1329 (m), 1128 (w), 854 (m).

2-tert-Butyl-6-hydroxypyridin 5^[91]



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

4 (2.00 g, 12.9 mmol) und Kaliumpermanganat (2.39 g, 15.1 mmol) wurden in Aceton (30 mL) aufgenommen und für 48 h, gerührt. Im Anschluss wurde das Gemisch über Celite filtriert und mit Aceton (100 mL) nachgespült. Das überschüssige organische Lösungsmittel wurde destillativ entfernt.

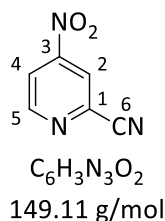
Ausbeute: 499 mg (12.9 mmol, 25 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.35 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.10, 7.00$ Hz, 1H, H-3), 6.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.10, ^4J_{\text{H,H}} = 0.70$ Hz, 1H, H-2), 6.09 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.00, ^4J_{\text{H,H}} = 0.70$ Hz, 1H, H-3), 1.33 (s, 8H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 164.8 (s, C-1), 156.7 (s, C-5), (s, C-5 o. C-1), 141.6 (s, C-3), 117.7 (s, C-4), 101.6 (s, C-2), 34.9 (s, C-6), 29.1 (s, C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400 (m), 3204 (m), 2960 (m), 1647 (s), 1616, (s), 1219 (m), 993 (m), 796 (m), 733 (m).

4-Nitropyridin-2-carbonitril^[121] 6



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

4-Nitropyridin-*N*-oxid (9.53 g, 68.0 mmol) und Dimethylsulfat (6.64 mL, 8.83 g, 70.0 mmol) wurden vorgelegt und für 2 h auf 75 °C erhitzt (**Achtung! Explosiv bei Temperaturen über 100 °C**). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser (25 mL) hinzugefügt und die Mischung auf -8 °C gekühlt. Im Anschluss wurde Kaliumcyanid (5.20 g, 79.9 mmol) in Wasser (20 mL) innerhalb von 5 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für weitere 18 h bei Raumtemperatur belassen. Entstandener Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser (20 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 4.15 g (27.8 mmol, 41%) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 9.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.30$ Hz, 1H, H-5), 8.43 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.90$ Hz, 1H, H-2), 8.29 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.30$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.00$ Hz 1H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 154.0 (s, C-1), 153.7 (s, C-5), 136.2 (s, C-3), 121.4 (s, C-2 o. C-4), 119.7 (s, C-2 o. C-4), 115.7 (s, C-6).

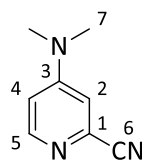
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3096 (m), 2247 (w), 1578 (w), 1537 (m), 1355 (s).

Elementaranalyse: C₆H₃N₃O₂ 149.11 g/mol

Theoretisch: C: 48.33 % H: 2.03 % N: 28.18 %

Messwerte: C: 48.53 % H: 2.12 % N: 27.86 %

4-Dimethylaminopyridin-2-carbonitril^[122] 7



C₈H₉N₃
147.18 g/mol

2-Cyano-4-nitropyridin **6** (2.00 g, 13.5 mmol) wurde in Dimethylamin-Lösung (40 % in Wasser, 5.37 mL, 4.56 g, 40.5 mmol) und DCM (4 mL) gelöst, das Reaktionsgefäß verschlossen und die Temperatur des Gemischs für 18 h auf 20 °C eingestellt. Die beiden Phasen wurden nach Ablauf der Reaktionszeit getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und überschüssiges Lösungsmittel destillativ entfernt.

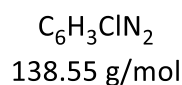
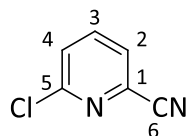
Ausbeute: 1.62 g (11.0 mmol, 82 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.23 (d, ³J_{H,H} = 6.10 Hz, 1H, H-5), 6.86 (d, ⁴J_{H,H} = 2.70 Hz, 1H, H-2), 6.59 (dd, ³J_{H,H} = 6.10 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.70 Hz, 1H, H-4), 3.04 (s, 6H, H-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 154.2 (s, C-1), 150.8 (s, C-5), 134.2 (s, C-3), 111.7 (s, C-2 o. C-4), 108.8 (s, C-2 o. C-4), 118.3 (s, C-6) 39.3 (s, C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w), 2933 (w), 2234 (w), 1598 (s), 991 (s), 825 (s).

Elementaranalyse:	$C_8H_9N_3$	147.18 g/mol	
Theoretisch:	C: 65.29 %	H: 6.16 %	N: 28.55 %
× 0.05 H ₂ O	C: 64.11 %	H: 6.27 %	N: 28.04 %
Messwerte:	C: 64.55 %	H: 6.25 %	N: 27.68 %

6-Chlorpyridin-2-carbonitril^[123] 8

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

2,6-Dichlorpyridin (6.27 g, 70.0 mmol) und Kupfer(I)cyanid (20.7 g, 140 mmol) wurden in DMF (18 mL) gelöst und diese Mischung für 18 h auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch unter Bildung eines Niederschlags zu einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (200 mL) gegeben. Nach Filtration wurde das Filtrat mit Ethylacetat (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde säulenchromatographisch (Hexan:EtOAc, 4:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 4.44 g (32.1 mmol, 46 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.83 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, H-3), 7.65 (d, ³J_{H,H} = 7.50 Hz, 1H, H-4), 7.58 (dd, ³J_{H,H} = 8.20 Hz, 1H, H-2).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 152.9 (s, C-5 o. C-1), 139.8 (s, C-3), 133.6 (s, C-1 o. C-5), 128.6 (s, C-4), 127.3 (s, C-2), 116.0 (s, C-6).

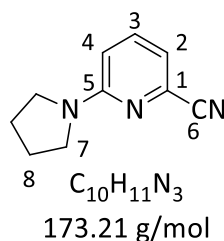
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w), 2241 (w), 1570 (m), 1553, (m), 1431 (m), 1144 (m), 805 (s).

Elementaranalyse: C₆H₃CIN₂ 138.55 g/mol

Theoretisch: C: 52.01 % H: 2.18 % N: 20.22 %

Messwerte: C: 52.01 % H: 2.25 % N: 20.30 %

6-(Pyrrolidin-1'-yl)pyridin-2-carbonitril **9**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Pyrrolidin (2.47 g, 34.7 mmol) wurde mit THF (5 mL) und *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan; 17.8 g, 41.6 mmol, 26.1 mL) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde 6-Chlorpyridin-2-carbonitril **8** (4.00 g, 28.9 mmol) in THF (15 mL) zugetropft und die resultierende Mischung für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Natriumhydrogencarbonatlösung (100 mL) gegeben und mit Ethylacetat (3 × 50 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels MPLC (Hexan:EtOAc 100:0 - 75:25, 25 min) aufgereinigt, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden. Die erste Fraktion enthält 2-Chloro-6-cyanopyridin, die Zweite sowohl Edukt als auch Produkt. Fraktion 2 wurde im Weiteren sublimativ getrennt (Ölpumpenvakuum bei 75 °C).

Ausbeute: 1.04 g (6.01 mmol, 21 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.43 (dd, ³J_{H,H} = 8.60, 7.20 Hz, 1H, *H*-3), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 7.10 Hz, 1H, *H*-4), 6.51 (d, ³J_{H,H} = 8.70 Hz, 1H, *H*-2), 3.46 – 3.41 (m, 4H, *H*-7), 2.02 – 1.98 (m, 4H, *H*-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 157.2 (s, *C*-5 o. *C*-1), 137.1 (s, *C*-3), 131.9 (s, *C*-1 o. *C*-5), 118.5 (s, *C*-6), 116.2 (s, *C*-4), 110.7 (s, *C*-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2970 (w), 2858 (w), 1593 (m), 1162 (s), 1049 (s), 1001 (m), 769 (s).

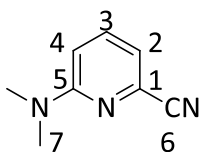
Elementaranalyse: C₆H₃N₃O₂ 149.1 g/mol

Theoretisch: C: 69.34 % H: 6.40 % N: 24.26 %

× 0.05 EtOAc C: 68.97 % H: 6.47 % N: 23.66 %

Messwerte: C: 69.15 % H: 6.49 % N: 23.62 %

6-(Dimethylamino)pyridin-2-carbonitril 10



C₈H₉N₃

147.18 g/mol

2-Chloro-6-cyanopyridin **8** (5.00 g, 36.1 mmol) wurde in DMF (20 mL) gelöst und für 48 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff säulenchromatographisch (Ethylacetat/n-Hexan 1:5) aufgereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum durch Sublimation vom Edukt befreit.

Ausbeute: 2.94 g (19.4 mmol, 55 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.45 (t, ³J_{H,H} = 8.80, 7.20 Hz, 1H, H-3), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 7.40 Hz, 1H, H-4), 6.66 (d, ³J_{H,H} = 8.80 Hz, 1H, H-2), 3.06 (s, 6H, H-7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 159.0 (s, C-5 o. C-1), 137.3 (s, C-3), 131.5 (s, C-1 o. C-5), 118.3 (s, C-6), 116.2 (s, C-4), 109.8 (s, C-2), 37.8 (s, C-7).

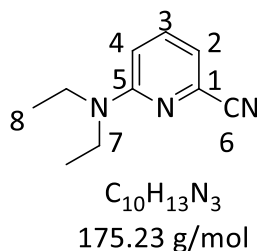
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2972 (w), 2237 (w), 1592(m), 1599(s), 1443 (s), 1341 (m), 1158 (s), 808 (s).

Elementaranalyse: C₆H₃N₃O₂ 149.1 g/mol

Theoretisch: C: 65.29 % H: 6.16 % N: 28.55 %

Messwerte: C: 69.07 % H: 6.19 % N: 28.51 %

6-(Diethylamino)pyridin-2-carbonitril 11



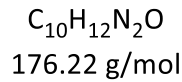
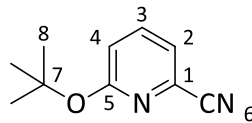
2-Chloro-6-cyanopyridin **8** (2.50 g, 18.0 mmol) wurde in DEF (20 mL) gelöst und für 48 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff säulenchromatographisch (Ethylacetat/n-Hexan 1:5) aufgereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum durch Sublimation vom Edukt befreit.

Ausbeute: 600 mg (3.42 mmol, 19 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.42 (t, ³J_{H,H} = 8.80, 7.20 Hz, 1H, H-3), 6.84 (d, ³J_{H,H} = 7.10 Hz, 1H, H-4), 6.62 (d, ³J_{H,H} = 8.90 Hz, 1H, H-2), 3.49 (q, ³J_{H,H} = 7.10 Hz, 4H, H-7), 1.16 (t, ³J_{H,H} = 7.10 Hz, 6H, H-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 157.5 (s, C-5 o. C-1), 137.3 (s, C-3), 132.0 (s, C-1 o. C-5), 118.5 (s, C-6), 115.9 (s, C-4), 109.6 (s, C-2), 42.7 (s, C-7), 12.8 (s, C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2973 (m), 2932, (w), 2232 (w), 1594 (s), 1498 (m), 1435 (s), 785 (s).

6-tert-Butoxypyridin-2-carbonitril^[124] 12

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Kalium-*tert*-butanolat (5.32 g, 46.0 mmol) wurde in THF (20 mL) aufgenommen und zu einer Lösung aus 18-Krone-6 (289 mg, 1.10 mmol) und **8** (3.00 g, 46.0 mmol) in THF (20 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 18 h auf 75 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser (50 mL) versetzt und mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Hexan:Ethylacetat, 1:0 – 0:1, 40 min) aufgereinigt.

Ausbeute 2.26 g (12.8 mmol, 59 %) eines orangenen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.58 (dd, ³J_{H,H} = 8.50 Hz, 7.30 Hz, 1H, *H*-3), 7.21 (d, ³J_{H,H} = 7.20 Hz, 1H, *H*-4), 6.83 (d, ³J_{H,H} = 8.50 Hz, 1H, *H*-2), 1.59 (s, 9H, *H*-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 164.0 (s, *C*-5), 138.8 (s, *C*-3), 129.9 (s, *C*-1), 121.5 (s, *C*-4), 118.1 (s, *C*-2), 117.8 (s, *C*-6), 81.1 (s, *C*-7), 28.4 (s, *C*-8).

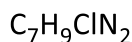
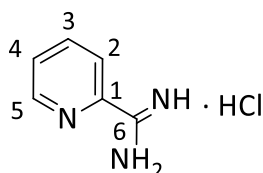
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3082 (w), 2977 (s), 2235 (w), 1591 (m), 1442 (s), 1340 (s), 1158 (s), 808 (s).

Elementaranalyse:	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	176.22 g/mol	
Theoretisch:	N: 15.90 %	C: 68.16 %	H: 6.86 %
Messwerte:	N: 15.83 %	C: 68.06 %	H: 6.88 %

Allgemeine Synthesevorschrift der Picolinimidhydrochloride^[125]

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Natrium (0.2 Äquivalente) wurde in Methanol (1.00 mL pro mmol des Carbonitrils) gelöst und mit dem jeweiligen Carbonitril (1 Äquivalent) versetzt. Nach 17 h bei 20 °C wurde Ammoniumchlorid (1 Äquivalent) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h auf Siedehitze erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff in Ethanol (1.00 mL pro mmol des Carbonitrils) aufgenommen. Nach 1 h Sieden wurde der verbliebene Feststoff heiß filtriert und das überschüssige Lösungsmittel des Filtrats destillativ entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Pentan und Isopropanol (1:1) umkristallisiert.

Picolinimidhydrochlorid^[24,126] 13

156.61 g/mol

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift für Picolinimidhydrochloride.

Ansatzgröße: Pyridin-2-carbonitril (5.00 g, 47.5 mmol)

Ausbeute: 5.99 g (38.0 mmol, 80 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 9.76 (s, 4H, NH₂), 8.81 (d, ³J_{H,H} = 4.68 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.68 Hz, 1H, H-5), 8.45 (d, ³J_{H,H} = 7.96 Hz, 1H, H-2), 8.15 (td, ³J_{H,H} = 7.84 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.68 Hz, 1H, H-3), 7.78 (ddd, ³J_{H,H} = 7.65 Hz, ³J_{H,H} = 4.73 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.85 Hz, 1H, H-4).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ (ppm) = 162.3 (s, C-6), 149.9 (s, C-5), 144.0 (s, C-1), 138.3 (s, C-2), 128.5 (s, C-3), 123.5 (s, C-4).

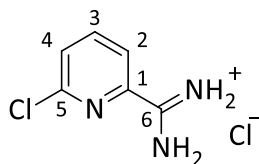
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3303 (w), 2990 (m), 1629 (w), 1578 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ 156.61 g/mol

Theoretisch: N: 26.66% C: 45.73% H: 5.12%

Messwerte: N: 26.50% C: 45.92% H: 5.17%

6-ChlorPicolinimidamidhydrochlorid **14**



$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3$
192.05 g/mol

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift für Picolinimidamidhydrochloride.

Ansatzgröße: **8** (2.65 g, 19.1 mmol).

Ausbeute: 3.23 g (16.8 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffs.

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 9.72 (br. s, 4H, $-\text{NH}_2$), 8.42 – 8.39 (m, H-2), 8.22 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 7.90$ Hz, 1H, H-3), 7.90 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.00$ Hz, 1H, H-4).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ (ppm) = 161.2 (s, C-6), 150.3 (s, C-1), 144.8 (s, C-5), 141.8 (s, C-3), 129.4 (s, C-4), 123.0 (s, C-2).

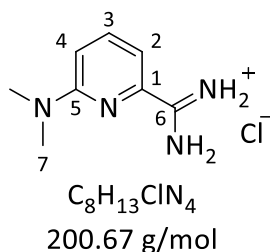
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3228 (m), 3049 (s), 1680 (s), 1513 (m), 1431 (s), 1147 (m), 1064 (m), 820 (w), 723 (m).

Elementaranalyse: C₆H₇Cl₂N₃ 192.05 g/mol

Theoretisch: C: 37.52 % H: 3.67 % N: 21.88 %

Messwerte: C: 37.22 % H: 3.72 % N: 21.85 %

6-(Dimethylamino)Picolinimidhydrochlorid 15



Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift für Picolinimidamidhydrochloride.

Ansatzgröße: 10 (5.14 g, 37.1 mmol).

Ausbeute: 6.30 g (37.1 mmol, 88 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 9.31 (br. s, 4H, -NH₂), 7.75 (dd, ³J_{H,H} = 8.70 Hz, 7.30 Hz, 1H, H-3), 7.51 (d, ³J_{H,H} = 7.30 Hz, 1H, H-2), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 8.50 Hz, 1H, H-4), 3.10 (s, 6H, H-7).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ (ppm) = 162.5 (s, C-6), 158.2 (s, C-5), 141.4 (s, C-1), 138.5 (s, C-3), 111.4 (s, C-4), 110.4 (s, C-2), 37.7 (s, C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3360 (m), 3053 (s), 1686 (m), 1599 (s), 1513 (s), 1383 (m), 1190 (m), 799 (m), 740 (m).

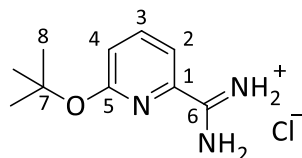
Elementaranalyse: C₈H₁₃ClN₄ 200.67 g/mol

Theoretisch: C: 47.88 % H: 6.53 % N: 27.92 %

× 0.40 NH₄Cl C: 43.27 % H: 6.63 % N: 27.75 %

Messwerte: C: 43.11 % H: 6.75 % N: 27.90 %

6-tert-Butoxypicolinimidamidhydrochlorid 16



C₁₀H₁₆ClN₃O
229.71 g/mol

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift für Picolinimidamidhydrochloride.

Ansatzgröße: 12 (3.54 g, 20.1 mmol).

Ausbeute 3.23 g (14.1 mmol, 70 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ (ppm) = 9.11 (br. s, 4H, -NH₂), 8.00 – 7.92 (m, 1H, H-3), 7.84 (d, ³J_{H,H} = 7.40 Hz, 1H, H-4), 7.08 (d, ³J_{H,H} = 8.30 Hz, 1H, H-2), 1.57 (s, 9H, H-8).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ (ppm) = 168.5 (s, C-6), 168.0 (s, C-5), 167.6 (s, C-1), 146.5 (s, C-3), 124.2 (s, C-4), 122.0 (s, C-2), 86.0 (s, C-7), 33.6 (s, C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3127 (m), 3007 (m), 1692 (m), 1595 (m), 1440 (s), 1168 (s), 974 (m), 743 (s).

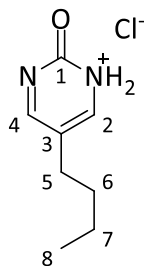
Elementaranalyse: C₁₀H₁₆ClN₃O 229.71 g/mol

Theoretisch: C: 52.29 % H: 7.02 % N: 18.29 %

× 0.10 NH₄Cl C: 51.10 % H: 7.03 % N: 18.47 %

Messwerte: C: 51.12 % H: 7.04 % N: 18.55 %

5-Butyl-2-oxo-1,2-dihydropyrimidinhydrochlorid^[106] 17



C₈H₁₃ClN₂O
188.65 g/mol

Ein Gemisch aus 2-Butyl-1-ethoxyprop-1-enal **2** und 2-Butyl-1-dimethylaminoprop-1-enal **3** (15.6 g, ca. 99.6 mmol) wurde mit Harnstoff (5.98 g, 99.6 mmol) in konzentrierter Salzsäure (7.50 mL) und Ethanol (15 mL) vorgelegt und für 18 h auf Siedetemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene Rückstand in Ethanol aufgenommen. Durch Zugabe von Diethylether (1 L) wurde das Produkt aus der Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.4 g (88.0 mmol, 88 %) eines grauen Feststoffs.

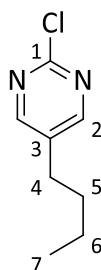
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400.1 MHz): δ (ppm) = 8.70 (s, 2H, *H*-2 und *H*-4), 2.46 (t, ³*J*_{H,H} = 6.8 Hz, 2H, *H*-5), 1.48 (p, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, *H*-6), 1.28 (s, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, *H*-7), 0.88 (t, ³*J*_{H,H} = 7.6 Hz, 3H, *H*-8).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ (ppm) = 158.0 (s, *C*-2 und *C*-4), 148.0 (s, *C*-1), 117.7 (s, *C*-3), 32.0 (s, *C*-5), 26.9 (s, *C*-6), 21.3 (s, *C*-7), 13.7 (s, *C*-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (w), 2930 (w), 2861 (w), 1646 (m), 730 (s).

Elementaranalyse:	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	152.20 g/mol		
Theoretisch:	C: 50.93 %	H: 6.95 %	N: 14.85 %	
× 0.05 Et ₂ O × 0.5 H ₂ O	C: 48.91 %	H: 7.26 %	N: 13.91 %	
Messwerte:	C: 48.80 %	H: 7.60 %	N: 13.67 %	

5-Butyl-2-chloropyrimidin^[107] 18



C₈H₁₁ClN₂
170.64 g/mol

17 (13.4 g, 87.8 mmol) wurde in Phosphoroxychlorid (134 g, 875 mmol, 81.3 mL) vorgelegt und für 18 h auf Siedehitze erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid destillativ entfernt und der verbliebene Rückstand mit Eiswasser (100 mL) hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das überschüssige Lösungsmittel destillativ entfernt.

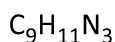
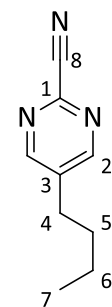
Ausbeute: 10.7 g (62.7 mmol, 71 %) eines braunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.44 (s, 2H, H-2), 2.59 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H-4), 1.60 (p, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H-5), 1.37 (sex, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, H-6), 0.94 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 159.5 (s, C-2), 159.2 (s, C-1), 134.2 (s, C-3), 32.8 (s, C-5), 29.4 (s, C-4), 22.2 (s, C-6), 13.8 (s, C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957 (w), 2930 (w), 2861 (w), 1547 (m), 1391 (s), 1152 (m), 769 (w).

5-Butylpyrimidin-2-carbonitril^[108] **19**



161.20 g/mol

Natriumcyanid (2.61 g, 53.3 mmol) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (0.57 g, 5.08 mmol) wurden in DMSO (30 mL) und Wasser (15 mL) vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde **18** (8.67 g, 50.8 mmol) über einen Zeitraum von 15 min bei 50 °C getropft. Nach weiteren 48 h bei 50 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (50 mL) und konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das überschüssige Lösungsmittel destillativ entfernt.

Ausbeute: 7.34 g (45.5 mmol, 90 %), braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.66 (s, 2H, H-2), 2.72 – 2.66 (m, 2H, H-4), 1.69 – 1.60 (m, 2H, H-5), 1.38 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, H-6), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 157.8 (s, C-2), 143.0 (s, C-1), 138.9 (s, C-3), 115.9 (s, C-8), 32.5 (s, C-5), 30.4 (s, C-4), 22.2 (s, C-6), 13.8 (s, C-7).

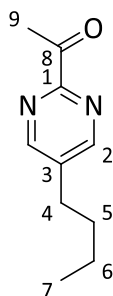
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (w), 2930 (w), 2861 (w), 1646 (m), 730 (s).

Elementaranalyse: C₉H₁₁N₃ 161.21 g/mol

Theoretisch: C: 67.06 % H: 6.88 % N: 26.07 %

Messwerte: C: 67.01 % H: 6.86 % N: 26.36 %

1-(5-Butylpyrimidin-2-yl)ethanon^[109] **20**



C₁₀H₁₄N₂O
178.23 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

19 (6.00 g, 37.2 mmol) wurde in THF (50 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Methylmagnesiumbromidlösung (3 M in Diethylether, 24.8 mL, 74.4 mmol) wurde tropfenweise zugegeben und die resultierende Mischung für 2 h weitergerührt. Im Anschluss wurde das Gemisch auf konzentrierte Ammoniumchloridlösung (50 mL) gegeben und anschließend die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wurde mit EtOAc (2 × 100 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung (100 mL) reextrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, EtOAc:Hex, 38 min, 0:1 – 1:0) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.52 g (2.92 mmol, 8 %) eines gelben Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.71 (s, 2H, H-2), 2.75 (s, 3H, H-9), 2.71 – 2.64 (m, 2H, H-4), 1.67 – 1.59 (m, 2H, H-5), 1.42 – 1.32 (m, 2H, H-6), 0.93 (t, ³J_{H,H} = 7.30 Hz, 3H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 197.8 (s, C-8), 158.4 (s, C-1), 157.4 (s, C-2), 137.8 (s, C-3), 32.7 (s, C-5), 30.3 (s, C-4), 26.9 (s, C-9), 22.3 (s, C-6), 13.8 (s, C-7).

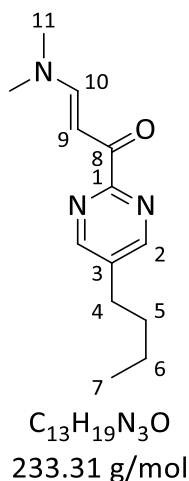
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2956 (w), 2933 (w), 1919 (w), 1715 (s), 1550 (m), 1116 (m), 792 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 213.28 g/mol

Theoretisch: C: 67.39 % H: 7.92 % N: 15.72 %

Messwerte: C: 67.61 % H: 8.03 % N: 15.34 %

(E)-1-(5-butylpyrimidin-2-yl)-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on^[109] **21**



20 (100 mg, 561 μmol) wurde mit Dimethylformamid-dimethylacetal (449 mg, 3.76 mmol, 0.50 mL) versetzt und für 24 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde der Rückstand mit THF (3 mL) und Diethylether (15 mL) versetzt und umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

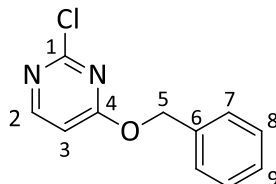
Ausbeute: 92.0 mg (394 μmol , 70 %) eines beigen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.54 (s, 2H, H-2), 7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 12.6$ Hz, H-9), 6.31 – 6.14 (m, 1H, H-10), 3.03 (s, 3H, H-11), 2.84 (s, 3H, H-11), 2.56 – 2.46 (m, 2H, H-4), 1.54 – 1.43 (m, 2H, H-5), 1.23 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.43$ Hz, 2H, H-6), 0.79 (m, 3H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 197.83 (s, C-8), 160.93 (s, C-1), 157.30 (s, C-2), 156.71 (s, C-10), 155.11 (s, C-3), 135.67 (s, C-9), 44.96 (s, C-11), 37.28 (s, C-11), 32.50 (s, C-5), 29.84 (s, C-4), 21.88 (s, C-6), 13.51 (s, C-7).

Die nachfolgenden Pyrimidinsynthesen der Verbindungen **22** – **25** erfolgten nach Literatursynthesen von A. Fizia^[110]. Da in diesen Fällen die vollständige Charakterisierung bereits vorliegt, wurden nur NMR-Spektren angefertigt und mit den vorhandenen abgeglichen.

4-Benzoyloxy-2-chloropyrimidin^[110] **22**



$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$
220.04 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik verwendet.

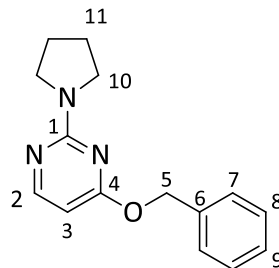
Kalium-*tert*-butanolat (6.14 g, 54.7 mmol) und Benzylalkohol (11.3 g, 104 mmol, 10.8 mL) wurden in THF (60 mL) vorgelegt und 30 min zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt (**Lösung A**).

2,4-Dichlorpyrimidin (7.76 g, 52.1 mmol) wurde in DMF (60 mL) gelöst und auf -50 °C gekühlt. **Lösung A** wurde tropfenweise zugegeben, für 1 h bei -50 °C gerührt und dann über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser (200 mL) gegeben und 15 min gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol (50 mL) gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.04 g (32.0 mmol, 54 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.73$ Hz, 1H, H-2), 7.52 – 7.32 (m, 5H, H-7, H-8, H-9), 6.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.73$ Hz, 1H, H-3), 5.43 (s, 6H, H-5).

4-Benzoyloxy-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin^[110] **23**



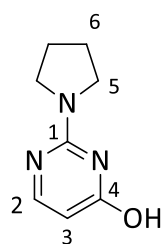
$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$
255.31 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik verwendet.

Pyrrolidin (6.19 g, 87.0 mmol, 7.14 mL) wurde in THF (20 mL) gelöst und zu **22** (5.99 g, 29.0 mmol) in THF (30 mL) bei 0 °C getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Diethylether (150 mL) wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und mit konzentrierter Natriumchloridlösung (40 mL) sowie Wasser (40 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 8.20 g (28.9 mmol, 99 %) eines zu 85 % reinen, farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.06 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.65$ Hz, 1H, H-2), 7.45 – 7.41 (m, 2H, H-7), 7.38 – 7.29 (m, 3H, H-8, H-9), 5.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.65$ Hz, 1H, H-3), 5.38 (s, 6H, H-5), 3.59 – 3.51 (m, 4H, H-10), 2.03 – 1.91 (m, 4H, H-11).

4-Hydroxy-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin^[110] 24

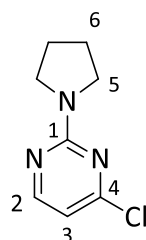
$C_8H_{11}N_3O$
165.19 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik verwendet.

23 (8.20 g, 28.9 mmol; 85 % rein) wurde in MeOH (40 mL) gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle (10 Gew.%, 170 mg, 0.16 mmol) versetzt. Die resultierende Suspension wurde für 16 h mit etwa 3 bar H_2 Druck bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Feststoff über Celite abfiltriert und mit Methanol (50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff aus Ethylacetat (75 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.05 g (12.4 mmol, 43 %) eines farblosen Feststoffs.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 11.33 (br. s, 1H, O-H), 7.70 (d, $^3J_{H,H} = 6.31$ Hz, 1H, H-2), 5.65 (d, $^3J_{H,H} = 6.34$ Hz, 2H, H-3), 3.59 – 3.51 (m, 4H, H-5), 2.04 – 1.89 (m, 4H, H-6).

4-Chlor-2-(pyrrolidin-1'-yl)pyrimidin^[110] 25

$C_8H_{11}ClN_3$
183.64 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik verwendet.

24 (1.00 g, 6.05 mmol) und Phosphoroxychlorid (9.28 g, 60.5 mmol, 5.62 mL) wurden für 18 h

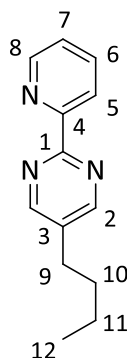
auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eiswasser gegeben und für 30 min gerührt. Der pH Wert der Lösung wurde mit Kaliumcarbonat basisch gestellt und das Gemisch mit DCM (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt.

Ausbeute: 910 mg (4.95 mmol, 82 %) eines beigen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.13 (d, ³J_{H,H} = 5.13 Hz, 1H, H-2), 6.45 (d, ³J_{H,H} = 5.13 Hz, 2H, H-7), 3.57 – 3.50 (m, 4H, H-5), 1.99 – 1.94 (m, 4H, H-6).

5.3.2 Ligandsynthesen

5-Butyl-2-(pyridin-2'-yl)pyrimidin^[24] L1



C₁₃H₁₅N₃
213.28 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

13 (3.81 g, 24.2 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl; 966 mg, 24.2 mmol) versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt und das Gemisch aus **2** und **3** (2.52 g, 16.1 mmol) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch in DCM (50 mL) aufgenommen und die organische Phase mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet

und das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Hexan:EtOAc, Produktpeak bei 40:60) aufgearbeitet.

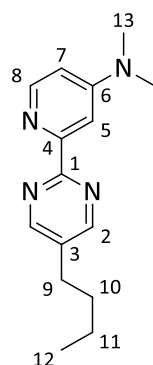
Ausbeute: 2.36 g (11.1 mmol, 69%) eines gelbbraunen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.72$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.68$ Hz 1H, *H*-8), 8.70 (s, 2H, *H*-2), 8.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.96$ Hz, *H*-5), 7.81 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.74$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.68$ Hz, 1H, *H*-6), 8.35 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.46$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.76$ Hz, 1H, *H*-7), 2.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.74$ Hz, 2H, *H*-9), 1.62 (quin, $^3J_{\text{H,H}} = 7.63$ Hz, 2H, *H*-10), 1.36 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz, 2H, *H*-11), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, 3H, *H*-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 161.5 (s, *C*-1), 157.3 (s, *C*-2), 154.7 (s, *C*-4), 150.0 (s, *C*-8), 136.8 (s, *C*-6), 134.4 (s, *C*-3), 124.5 (s, *C*-7), 123.0 (s, *C*-5), 32.7 (s, *C*-9), 29.9 (s, *C*-10), 22.0 (s, *C*-11), 13.7 (s, *C*-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2932 (w), 1584 (w), 1542 (w), 1422 (s).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$	213.28 g/mol	
Theoretisch:	N: 19.70%	C: 73.21%	H: 7.09%
Berechnet $\times 0.10$ H_2O :	N: 19.54%	C: 72.60%	H: 7.12%
Messwerte:	N: 19.43%	C: 72.31%	H: 6.83%

5-Butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2-yl)pyrimidin L2

$C_{15}H_{20}N_4$
256.35 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Natrium (50.6 mg, 2.20 mmol) wurde unter Wasserstoffentwicklung in Methanol (20 mL) gelöst und anschließend mit **5** (1.62 g, 11.0 mmol) in Methanol (30 mL) versetzt. Nach 17 h bei 20 °C wurde Ammoniumchlorid (588 mg, 11.0 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff in Ethanol (30 mL) aufgenommen. Nach 1 h Refluxieren und erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde der verbliebene Feststoff abfiltriert und das überschüssige Lösungsmittel des Filtrats destillativ entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Toluol (40 mL) suspendiert und mit Natriumhydrid (60 % auf Mineralöl, 455 mg, 11.4 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 20 °C wurde ein Gemisch aus **2:3** (2:3, n/n) (1.48 g, 9.47 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h refluxiert und im Anschluss das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Hexan:EtOAc (+5 % TEA), 100:0 – 0:100, 27.0 min) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.08 g (4.21 mmol, 38 %) eines orangenen Öls.

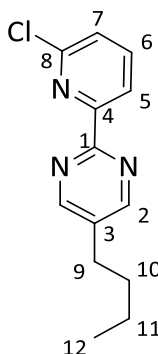
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.77 (s, 2H, H-2), 8.25 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.00$ Hz, 1H, H-8), 7.60 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.80$ Hz, 1H, H-5), 6.70 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5.80$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.40$ Hz, 1H, H-7), 3.02 (s, 6 H, H-13), 2.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.00$ Hz, 2H, H-9), 1.59 (quin, $^3J_{\text{H,H}} = 6.80$ Hz, 2H, H-10), 1.32 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$ Hz, 2H, H-11), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, 3H, H-12).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 162.0 (s, C-1), 157.0 (s, C-2), 154.9 (s, C-4), 154.6 (s, C-6), 149.4 (s, C-8), 134.1 (s, C-3), 107.4 (s, C-7), 105.9 (s, C-5), 38.3 (s, C-13), 32.3 (s, C-10), 29.0 (s, C-9), 21.7 (s, C-11), 13.7 (s, C-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2966 (m), 2931 (m), 1591 (m), 1544 (m), 1419 (s), 1272 (m), 1163 (m), 779 (s).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$	256.17 g/mol	
Theoretisch:	C: 70.28 %	H: 7.86 %	N: 21.86 %
$\times 0.6 \text{ H}_2\text{O}$	C: 67.44 %	H: 8.00 %	N: 20.97 %
Messwerte:	C: 67.02 %	H: 7.78 %	N: 21.42 %

5-Butyl-2-(6'-chloropyridin-2'-yl)pyrimidin **L3**



$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$
247.09 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

11 (7.03 g, 36.6 mmol) wurde in THF (30 mL) suspendiert und mit Natriumhydrid (60 % in Mineralöl; 866 mg, 36.1 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 20 °C wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und zum verbliebenen Rest das Gemisch aus **2:3** (2:3, n/n) (5.71 g, 36.6 mmol) in Toluol (30 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h refluxiert und im Anschluss wurde das Lösungsmittel erneut destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Hexan:EtOAc (+5 % TEA), 100:0 – 0:100, 30.0 min) aufgereinigt.

Ausbeute: 3.75 g (15.1 mmol, 41 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.69 (s, 2H, H-2), 8.36 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.60$ Hz, 1H, H-5), 7.76 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.00$ Hz, 1H, H-6), 7.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.60$ Hz, 1H, H-7), 2.63 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.60$ Hz, 2H, H-9), 1.61 (p, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, H-10), 1.34 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.80$ Hz, 2H, H-11), 0.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 3H, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 160.5 (s, C-1), 157.6 (s, C-2), 155.6 (s, C-4), 152.0 (s, C-8), 139.5 (s, C-6), 135.0 (s, C-3), 125.5 (s, C-7), 121.8 (s, C-5), 32.9 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 22.2 (s, C-11), 13.8 (s, C-12).

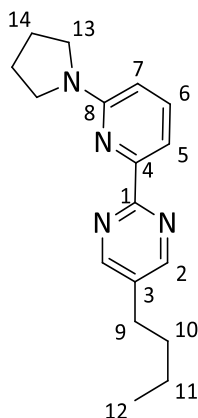
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (m), 2927 (m), 2870 (w), 1542 (s), 1417 (m), 1129 (m), 778 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ 247.72 g/mol

Theoretisch: C: 63.03 % H: 5.70 % N: 16.96 %

Messwerte: C: 62.79 % H: 5.60 % N: 16.77 %

5-Butyl-2-(6'-pyrrolidin-1''-yl)pyridin-2'-yl)pyrimidin L4



$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4$
282.38 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Pyrrrolidin (579 mg, 8.14 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst, mit *n*-Butyllithium (2.5 M, 2.57 g,

7.46 mmol, 2.98 mL) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt (**Lösung A**). Im Anschluss wurde **L3** (1.68 g, 6.78 mmol) in THF (20 mL) vorgelegt und **Lösung A** zugetropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser (100 mL) gegeben und mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert, die organischen Phasen wurden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatografisch (MPLC, EtOAc:Hex 0:100 - 25:75, 25 min) aufgereinigt.

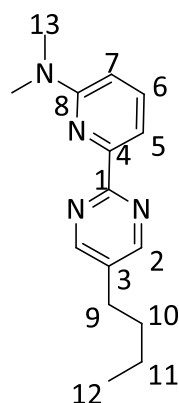
Ausbeute: 860 mg (3.05 mmol, 45 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.69 (s, 2H, H-2), 7.64 – 7.61 (m, 1H, H-5), 7.59 – 7.54 (m, 1H, H-6), 6.47 (dd, ³J_{H,H} = 8.10 Hz, 1H, H-7), 3.62 – 3.57 (m, 4H, H-13), 2.64 (t, ³J_{H,H} = 7.70 Hz, 2H, H-9), 2.03 – 1.99 (m, 4H, H-14), 1.63 (quin, ³J_{H,H} = 7.70 Hz, 2H, H-10), 1.38 (sex, ³J_{H,H} = 7.40 Hz, 2H, H-11), 0.94 (t, ³J_{H,H} = 7.30 Hz, 3H, H-12).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 163.0 (s, C-1), 157.7 (s, C-8), 157.4 (s, C-2), 153.6 (s, C-4), 137.7 (s, C-6), 133.7 (s, C-3), 111.5 (s, C-5), 108.0 (s, C-7), 46.9 (s, C-13), 33.0 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 25.7 (s, C-14), 22.2 (s, C-11), 13.9 (s, C-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2962 (m), 2928 (m), 2857 (m), 1589 (m), 1457 (s), 1442 (s), 781 (m).

Elementaranalyse:	C ₁₇ H ₂₂ N ₄	282.39 g/mol	
Theoretisch:	C: 72.31 %	H: 7.85 %	N: 19.84 %
× 0.05 DCM	C: 71.31 %	H: 7.77 %	N: 19.55 %
Messwerte:	C: 71.31 %	H: 7.79 %	N: 19.46 %

5-Butyl-2-(6'-dimethylaminpyridin-2'-yl)pyrimidin **L5**

$C_{15}H_{20}N_4$
256.35 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Natrium (316 mg, 13.8 mmol) wurde unter Wasserstoffentwicklung in Methanol (25 mL) gelöst. Das übrige Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff in Toluol (30 mL) aufgenommen. **13** (2.50 g, 12.5 mmol) wurde zugegeben und die Mischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Gemisch aus **2** und **3** (2:3, n/n) (~1.95 g, 12.5 mmol) zugegeben und die Mischung für 18 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde gesättigte Kochsalz Lösung (20 mL) und Wasser (10 mL) zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit DCM (3 × 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Ethylacetat/ *n*-Hexan (+ 5 % TEA, 40 min, 0:1 – 1:0) aufgereinigt.

Ausbeute: 897 mg (3.50 mmol, 28 %) eines blassgelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.69 (s, 2H, *H*-2), 7.66 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.20$ Hz, 1H, *H*-5), 7.62 – 7.56 (m, 1H, *H*-6), 6.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.30$ Hz, 1H, *H*-7), 3.20 (s, 6H, *H*-13), 2.64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.60$ Hz, 2H, *H*-9), 1.63 (p, $^3J_{\text{H,H}} = 7.70$ Hz, 2H, *H*-10), 1.38 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.60$ Hz, 2H, *H*-11), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, 3H, *H*-12).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 162.9 (s, C-1), 159.6 (s, C-8), 157.4 (s, C-2), 153.3 (s, C-4), 138.0 (s, C-6), 133.8 (s, C-3), 111.7 (s, C-5), 107.2 (s, C-7), 38.2 (s, C-13), 38.1 (s, C-13), 33.0 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 22.2 (s, C-11), 13.9 (s, C-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2957 (w), 2929 (w), 2858 (w), 1594 (m), 1414 (s), 983 (m), 783 (s).

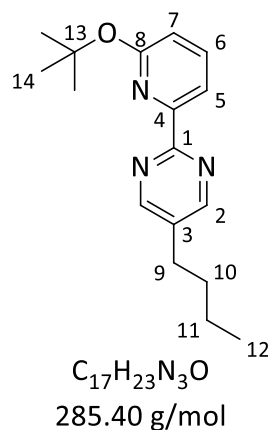
Elementaranalyse: C₁₅H₂₀N₄ 256.35 g/mol

Theoretisch: C: 70.28 % H: 7.86 % N: 21.86 %

× 0.25 EtOAc C: 69.03 % H: 7.97 % N: 20.13 %

Messwerte: C: 69.16 % H: 8.02 % N: 20.15 %

5-Butyl-2-(6'-*tert*-butoxy)pyridin-2'-ylpyrimidin **L6**



Natrium (291 mg, 12.7 mmol) wurde in Methanol (15 mL) aufgenommen und zu einer Lösung aus **14** (2.64 g, 11.5 mmol) in Methanol (20 mL) hinzugegeben. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum destillativ entfernt und das Gemisch aus **2** und **3** (1.79 g, 11.5 mmol) zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 48 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in DCM (50 mL) aufgenommen und mit Wasser (2 x 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (MPLC, Ethylacetat/ *n*-Hexan (+ 5 % TEA, 40 min, 0:1 – 1:0) aufgearbeitet.

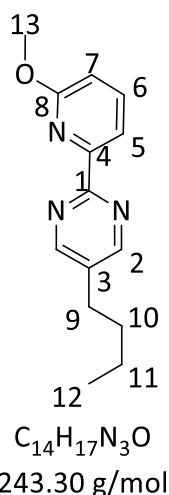
Ausbeute 1.06 g (3.71 mmol, 32 %) eines orange-braunen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.69 (s, 2H, H-2), 7.94 (d, ³J_{H,H} = 7.40 Hz, 1H, H-5), 7.68 – 7.64 (m, 1H, H-6), 6.77 (d, ³J_{H,H} = 8.10 Hz, 1H, H-7), 2.67 – 2.61 (m, 2H, H-10), 1.67 (s, 9H, H-14), 1.65 – 1.59 (m, 2H, H-9), 1.44 – 1.35 (sex, ³J_{H,H} = 7.60 Hz, 2H, H-11), 0.95 (t, ³J_{H,H} = 7.30 Hz, 1H, H-12).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 163.8 (s, C-1), 162.5 (s, C-8), 157.4 (s, C-2), 152.8 (s, C-4), 139.0 (s, C-6), 133.9 (s, C-3), 116.3 (s, C-5), 114.6 (s, C-7), 32.9 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 29.0 (s, C-14 o. C-13), 28.9 (s, C-14 o. C-13), 22.3 (s, C-11), 13.9 (s, C-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2979 (w), 2937 (w), 2237 (w), 1592 (m), 1443 (s), 1431 (s), 1158 (s), 808 (s).

Elementaranalyse:	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O	285.40 g/mol	
Theoretisch:	C: 71.55 %	H: 8.12 %	N: 14.72 %
× 0.25 H ₂ O	C: 70.44 %	H: 8.17 %	N: 14.50 %
Messwerte:	C: 70.39 %	H: 8.04 %	N: 14.54 %

5-Butyl-2-(6'-methoxypyridin-2'-yl)pyrimidin L7

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

L3 (1.68 g, 6.78 mmol) wurde in THF (30 mL) gelöst. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise Natriummethanolat (366 mg, 6.78 mmol) in THF (10 mL) gegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde vorsichtig Wasser (30 mL) zugegeben. Die Mischung wurde mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das überschüssige Lösungsmittel destillativ entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatografisch (MPLC, Ethylacetat/ *n*-Hexan (+ 5 % TEA, 40 min, 0:1 – 1:0) aufgearbeitet.

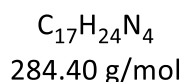
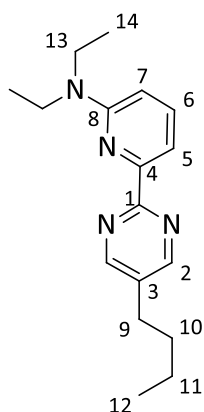
Ausbeute: 528 mg (2.17 mmol, 32 %) eines hellgelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.71 (s, 1H, H-2), 8.03 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.39$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.67$ Hz, 1H, H-5), 7.72 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.16$, 7.44 Hz, 1H, H-6), 6.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.23$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.68$ Hz, 1H, H-7), 4.10 (s, 3H, H-13), 2.68 – 2.63 (m, 2H, H-9), 1.67 – 1.60 (m, 2H, H-10), 1.39 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz, 2H, H-11), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.37$ Hz, 3H, H-12).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 164.5 (s, C-4), 162.0 (s, C-1), 157.5 (s, C-2), 152.8 (s, C-8), 139.4 (s, C-6), 134.2 (s, C-3), 116.9 (s, C-5), 112.6 (s, C-7), 53.7 (s, C-13), 32.9 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 22.2 (s, C-11), 13.9 (s, C-12).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2980 (m), 1543 (m), 1462 (m), 1413 (s), 1269 (s), 1022 (m), 791 (s).

Elementaranalyse:	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O	234.30 g/mol	
Theoretisch:	C: 69.11 %	H: 7.04 %	N: 17.27 %
× 0.4 H ₂ O	C: 67.17 %	H: 7.16 %	N: 16.77 %
Messwerte:	C: 67.17 %	H: 7.14 %	N: 16.88 %

5-Butyl-2-(6'-diethylaminpyridin-2'-yl)pyrimidin **L8**

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Diethylamin (354 mg, 4.84 mmol, 0.50 mL) wurde in THF (10 mL) gelöst und mit *n*-Butyllithium (1.6 M, 2.48 g, 5.81 mmol, 3.65 mL) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt (**Lösung A**). Im Anschluss wurde **L3** (1.20 g, 4.84 mmol) in THF (20 mL) vorgelegt und **Lösung A** zugetropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser (100 mL) gegeben und mit Ethylacetat extrahiert (3 x 100 mL), die organischen Phasen vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (MPLC, EtOAc:Hex 0:100 - 25:75, 25 min) aufgereinigt.

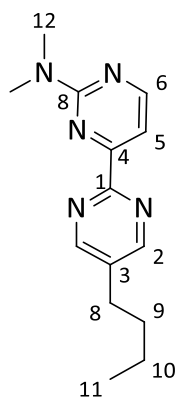
Ausbeute: 165 mg (581 μmol , 12 %) eines hellgelben Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.68 (s, 2H, *H*-2), 7.60 – 7.50 (m, 2H, *H*-5, *H*-6), 6.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.70 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.38 \text{ Hz}$, 1H, *H*-7), 3.65 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.07 \text{ Hz}$, 4H, *H*-13), 2.63 (m, 2H, *H*-9), 1.63 (p, $^3J_{\text{H,H}} = 8.85 \text{ Hz}$, 2H, *H*-10), 1.39 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.41 \text{ Hz}$, 2H, *H*-11), 1.20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.07 \text{ Hz}$, 6H, *H*-14), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34 \text{ Hz}$, 3H, *H*-12).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 163.2 (s, C-1), 157.9 (s, C-8), 157.3 (s, C-2), 153.6 (s, C-4), 137.8 (s, C-6), 133.6 (s, C-3), 111.2 (s, C-5), 107.0 (s, C-7), 41.9 (s, C-13), 33.0 (s, C-10), 30.1 (s, C-9), 22.2 (s, C-11), 13.9 (s, C-12), 13.1 (s, C-14).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961 (m), 2929 (m), 2871 (w), 1591 (m), 1418 (s), 1272 (m), 1163 (w), 983 (m), 780 (s).

5-Butyl-2-(2'-dimethylaminopyrimidin-4'-yl)pyrimidin **L9**



$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5$
257.33 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

N,N-Dimethylguanidiniumsulfat (185 mg, 665 μmol) und **21** (100 mg, 429 μmol) wurden in Ethanol (10 mL) aufgenommen. Kaliumhydroxid (96.3 mg, 1.72 mmol) wurden zugegeben und die Mischung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und Wasser (20 mL) und DCM (20 mL) zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (MPLC, EtOAc:Hex + 3 % TEA, 0:100 - 25:75, 25 min) aufgereinigt.

Ausbeute: 47.2 mg (184 μmol , 43 %) eines gelben Feststoffs verunreinigt mit **20**.

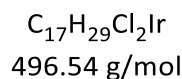
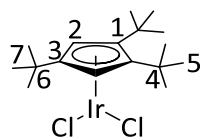
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.70 (s, 2H, H-2), 8.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.97$ Hz, 1H, H-5), 7.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.97$ Hz, 1H, H-6), 3.27 (s, 6H, H-12), 2.68 – 2.60 (m, 2H, H-8), 1.66 – 1.54 (m, 2H, H-9), 1.41 – 1.29 (m, 2H, H-10), 0.94 – 0.88 (m, 3H, H-11).

Anmerkung: Das Spektrum ist, insbesondere im aliphatischen Bereich, durch Signale von **20** überlagert.

5.4 Komplexsynthesen

Komplexvorstufen

η^5 -1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyldichloridiridium(III)^[85] **V1**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Iridium(III)chlorid Hydrat (1.00 g, 3.16 mmol) und 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadien (1.92 g, 8.19 mmol) wurden in *tert*-Butanol (20 mL) aufgenommen und in einem Druckschlenkrohr für 24 h auf 120 °C erhitzt (**Achtung!** Gasentwicklung während der Reaktion, notfalls muss aufgebauter Druck abgelassen werden). Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Kristallisation des Produktes für weitere 24 h stehen gelassen. Das Produkt wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol (10 mL), Diethylether (10 mL) und Pentan (10 mL) gewaschen.

Ausbeute: 730 mg (1.46 mmol, 47 %) eines schwarzen, metallisch glänzenden Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 5.85 (s, 2H, H-2), 1.56 (s, 18H, H-5), 1.38 (s, 9H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 104.6 (s, C-3), 103.2 (s, C-1), 75.4 (s, C-2), 33.3 (s, C-4), 31.8 (s, C-5), 30.5 (s, C-6), 28.9 (s, C-7).

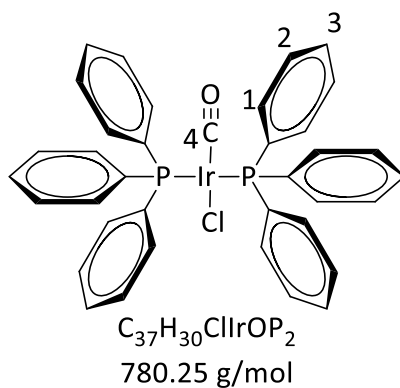
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2965 (m), 1468 (s), 1366 (s), 1250 (m), 879 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{Ir}$ 496.54 g/mol

Theoretisch: C: 41.12 % H: 5.89 % N: 0.00 %

Messwerte: C: 40.92 % H: 5.85 % N: 0.00%

Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium(I) **V2**^[98,99,127]



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Iridium(III)chlorid (0.72 g, 2.41 mmol) und Triphenylphosphan (1.39 g, 5.30 mmol) wurden in DMF (30 mL) gelöst und für 16 h auf Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde anschließend heiß filtriert und mit Methanol (100 mL) versetzt. Die einsetzende Kristallisation wurde über Nacht in der Kälte vervollständigt. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem Methanol (30 mL) gewaschen.

Ausbeute: 1.46 g (1.87 mmol, 77 %) eines zitronengelben, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.97$ Hz, 12H, H-1), 7.09 – 6.95 (m, 18H, H-2, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 101 MHz): δ (ppm) = 135.4 (s, C-1), 130.4 (s, C-2), 128.3 (s, C-3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162 MHz): δ (ppm) = 23.9 (s), 5.3 (s).

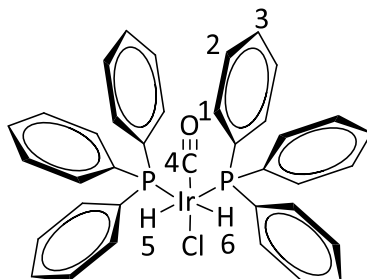
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3071 (w), 3048 (w), 1949 (s, CO), 1434 (m), 1096 (m), 688 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{ClIrOP}_2$ 780.25 g/mol

Theoretisch: C: 56.96 % H: 3.88 % N: 0.00 %

Messwerte: C: 56.91 % H: 3.80 % N: 0.00%

cis-Dihydridocarbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium(III) **V3**^[99,127]



$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{ClIrOP}_2$
782.27 g/mol

V2 (1.00 g, 1.28 mmol) wurde in Benzol (30 mL) gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur unter stetiger Einleitung von H_2 Gas gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgefäß versiegelt und über Nacht unter H_2 Atmosphäre weiter gerührt. Währenddessen entstandener Feststoff wurde abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

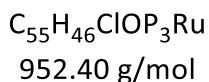
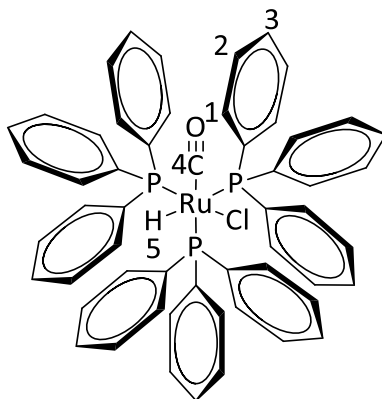
Ausbeute: 490 mg (626 μmol , 49 %) eines hellgelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 600 MHz): δ (ppm) = 7.94 – 7.90 (m, 12H, H-1), 7.07 – 6.94 (m, 18H, H-2, H-3), -6.66 (t, $J_{\text{H,P}} = 4.58$ Hz, 1H, H-5) -17.47 (t, $J_{\text{H,P}} = 4.58$ Hz, 1H, H-5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 243 MHz): δ (ppm) = 22.5 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 11.3$ Hz), 16.7 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3049 (w), 2192 (m), 2104 (m), 1978 (s, CO), 1481 (m), 1433 (m), 1093 (m), 745 (m), 685 (s).

Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II) **V4**^[103]



Ruthenium(III)chloridhydrat (260 mg, 0.99 mmol) und Formaldehydlösung (37 % in Wasser, 21.8 g, 269 mmol, 20.0 mL) wurden in 2-Methoxyethanol (30 mL) gelöst und unter starkem Rühren zu einer siedenden Lösung aus Triphenylphosphan (1.58 g, 6.02 mmol) in 2-Methoxyethanol (60 mL) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für weitere 10 min refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (20 mL), Ethanol (20 mL), und *n*-Hexan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 360 mg (378 μmol , 38 %) eines farblosen Feststoffs.

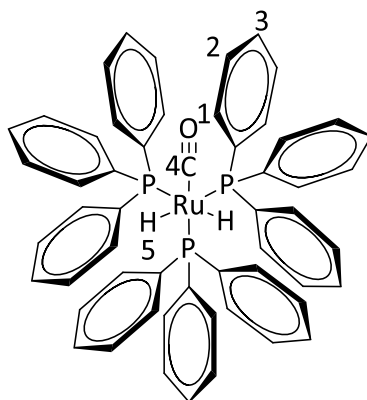
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2022 (w), 1918 (m), 1479 (m), 1432 (m), 1087 (m), 739 (m), 691 (s), 677 (s).

Elementaranalyse: $C_{55}H_{46}ClOP_3Ru$ 952.40 g/mol

Theoretisch: C: 69.36 % H: 4.87 % N: 0.00 %

Messwerte: C: 69.07 % H: 4.85 % N: 0.00 %

Carbonylbishydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II) **V5**^[103]



$C_{55}H_{47}OP_3Ru$
917.95 g/mol

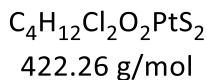
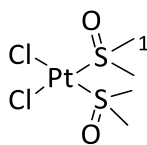
Triphenylphosphan (3.14 g, 12.0 mmol) wurde in Ethanol (140 mL) gelöst und zum Sieden erhitzt. Dazu wurden nacheinander Ruthenium(III)chloridhydrat (520 mg, 1.99 mmol) in Ethanol (20 mL), Formaldehydlösung (37 % in Wasser, 21.8 g, 269 mmol, 20.0 mL) und Kaliumhydroxid (600 mg, 10.7 mmol) in Ethanol (20 mL) gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für weitere 15 min refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (20 mL), Ethanol (20 mL), und *n*-Hexan (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 510 mg (556 μ mol, 28 %) eines farblosen Feststoffs.

Elementaranalyse: $C_{55}H_{47}OP_3Ru$ 917.95 g/mol

Theoretisch: C: 71.96 % H: 5.16 % N: 0.00 %

Messwerte: C: 70.91 % H: 5.12 % N: 0.00 %

cis-Dichloridobis(dimethylsulfoxid)platin(II)^[112] V6

Kaliumtetrachloroplatinat(II) (1.00 g, 2.41 mmol) wurde in Wasser (10 mL) gelöst und mit DMSO (1.10 g, 14.1 mmol) versetzt. Die resultierende Lösung wurde für 2 min gerührt und anschließend über Nacht zur Kristallisation bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Die überstehende Lösung wurde entfernt und die verbliebenen Kristalle im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.01 g (2.37 mmol, 99 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ (ppm) = 2.54 (s, 12H, *H*-1).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 151 MHz): δ (ppm) = 40.4 (s, C-1).

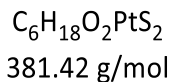
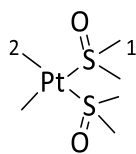
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3360 (m, H₂O), 2973 (m), 1647 (w), 1382 (m), 1152 (s), 1127 (s), 1017 (m).

Elementaranalyse: C₆H₁₈O₂PtS₂ 422.26 g/mol

Theoretisch: C: 11.38 % H: 2.86 % N: 0.00 % S: 15.19 %

× 1.20 H₂O C: 10.82 % H: 3.27 % N: 0.00 % S: 14.45 %

Messwerte: C: 10.74 % H: 2.79 % N: 0.00 % S: 13.88 %

cis-Dimethylbis(dimethylsulfoxid)platin(II)^[113] V7

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

V6 (1.01 g, 2.41 mmol) wurde in DMSO (5 mL) aufgenommen und mit Tetramethylzinn (1.29 g, 7.21 mmol, 1.00 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in einem versiegelten Reaktionsgefäß für 18 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Lösungsmittel innerhalb von 7 h bei maximal 40 °C (darüber zersetzt sich das Produkt!) entfernt und der verbliebene Feststoff mit Diethylether (2 × 20 mL) gewaschen. Im Anschluss wurde der Feststoff in DCM (30 mL) gelöst und mit Aktivkohle (2.00 g) versetzt. Das Gemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, die Aktivkohle anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 0.77 g (2.02 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 3.21 (s, 12H, H-1), 0.66 (s, 6H, H-2).

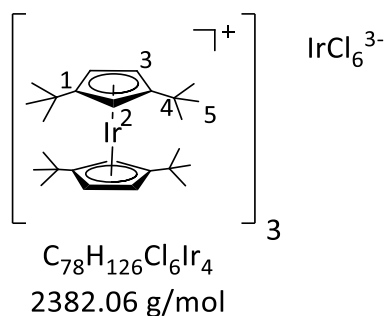
¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 44.2 (s, C-1), -3.4 (m, ¹J_{13C,195Pt} = 722.2 Hz, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2997 (w), 2884 (m), 1416 (m), 1070 (s), 1011 (s), 726 (m), 684 (m).

Elementaranalyse: C₆H₁₈O₂PtS₂ 381.42 g/mol

Theoretisch: C: 18.89 % H: 4.76 % N: 0.00 % S: 16.81 %

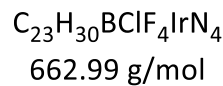
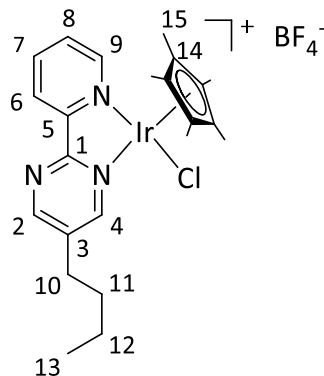
Messwerte: C: 18.68 % H: 4.55 % N: 0.00 % S: 16.39 %

Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)iridium(III)hexachloroiridat(III) Cp^2Ir 

Iridium(III)chlorid (500 mg, 1.67 mmol) und 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien (964 mg, 5.01 mmol) wurden in einem Druckschlenk vorgelegt und in *tert*-Butanol (20 mL) aufgenommen. Die entstandene Mischung wurde im verschlossenen Reaktionsgefäß für 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das restliche Lösungsmittel destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Diethylether (20 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Methanol durch Etherdiffusion kristallisiert.

Ausbeute: 408 mg (171 μmol , 41 %) eines dunkelroten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 5.82 (s, 4H, *H*-3), 5.49 (s, 2H, *H*-2), 1.27 (s, 36H, *H*-5).

ZielverbindungenChlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- N,N' -5-butyl-2-pyridin-2'-ylpyrimidiniridium(III)-tetrafluoroborat^[24] **Ir1**

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

8 (50.6 mg, 237 μmol), η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridoiridium(III)dimer (90.0 mg, 113 μmol) und Natriumtetrafluoroborat (25.3 mg, 226 μmol) wurden in DCM (10 mL) gelöst und für 18 h auf 60 °C erhitzt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel wurde destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Chloroform und *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 68.0 mg (103 μmol , 91 %) eines gelben, kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.91 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.44$ Hz, 1H, *H*-4), 8.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.16$ Hz, 1H, *H*-9), 8.74 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.40$ Hz, 1H, *H*-2), 8.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.94$ Hz, 1H, *H*-6), 8.17 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.81$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.29$ Hz, 1H, *H*-7), 7.95 (m, 1H, *H*-8), 2.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.80$ Hz, 2H, *H*-10), 1.74 (m, 17H, *H*-11, *H*-15), 1.47 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.56$ Hz, 2H, *H*-12), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, *H*-13).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 162.0 (s, C-1), 159.5 (s, C-4), 156.1 (s, C-9), 152.4 (s, C-5), 151.3 (s, C-2), 140.1 (s, C-7), 139.2 (s, C-3), 130.4 (s, C-8), 126.4 (s, C-6), 89.7 (s, C-14), 32.1 (s, C-10), 29.9 (s, C-11), 22.1 (s, C-12), 13.6 (s, C-13), 8.6 (s, C-14).

^{19}F -NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ (ppm) = -153.0 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2934 (w), 1630 (w), 1581 (w), 1437 (m), 1056 (s).

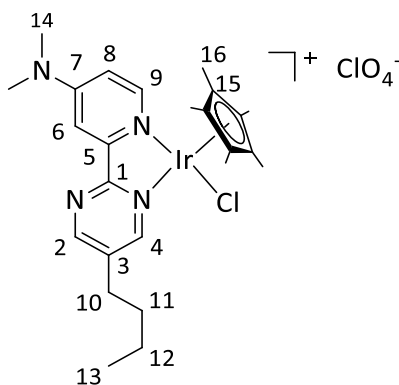
ESI-(CH₂Cl₂): theo.: 576.18 m/z expt.: 576.06 (M⁺-BF₄) m/z.

Elementaranalyse: C₂₇H₃₆BClF₄IrN₃ 662.99 g/mol

Theoretisch: C: 41.67 % H: 4.56 % N: 6.34 %

Messwerte: C: 41.41 % H: 4.82 % N: 6.25 %

Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-*N,N'*-5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat **Ir2**



C₂₅H₃₅Cl₂IrN₄O₄
718.69 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

L2 (189 mg, 737 μmol), η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (280 mg, 351 μmol) und Natriumperchlorat Monohydrat (98.6 mg, 702 μmol) wurden in DCM (5 mL)

gelöst und für 18 h auf 60 °C erhitzt. Der entstandener Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel wurde destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Chloroform und *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 496 mg (688 μ mol, 98 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.85 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.36$ Hz, 1H, *H*-4), 8.67 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.34$ Hz, 1H, *H*-2), 8.24 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.78$ Hz, 1H, *H*-9), 7.74 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 3.04$ Hz, 1H, *H*-6), 6.96 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.81$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.06$ Hz, 1H, *H*-8), 3.26 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 3.03$ Hz, 6H, *H*-14), 2.89 – 2.83 (m, 2H, *H*-10), 1.73 (m, 17H, *H*-16, *H*-11), 1.47 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz, 2H, *H*-12), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz, 3H, *H*-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 163.2 (s, *C*-1), 159.4 (s, *C*-4), 156.3 (s, *C*-7), 155.3 (s, *C*-2), 151.6 (s, *C*-5), 149.5 (s, *C*-9), 138.8 (s, *C*-3), 111.6 (s, *C*-8), 109.1 (s, *C*-6), 88.9 (s, *C*-15), 39.9 (s, *C*-14), 32.3 (s, *C*-11), 30.2 (s, *C*-10), 22.4 (s, *C*-12), 13.9 (s, *C*-13), 9.0 (s, *C*-16).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2928 (w), 2870 (w), 1624 (m), 1437 (m), 1082 (s), 1027 (s).

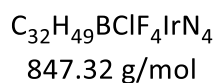
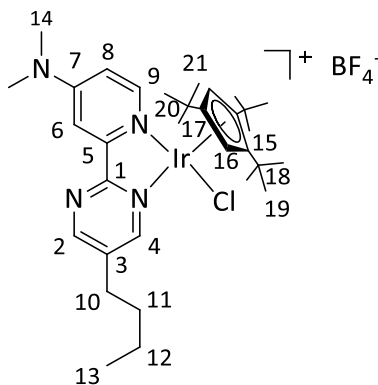
ESI- (CH_2Cl_2) : theo.: 619.22 m/z expt.: 619.25 ($\text{M}^+ - \text{ClO}_4$) m/z.
theo.: 582.78 m/z expt.: 583.28 ($\text{M}^+ - \text{ClO}_4 - \text{HCl}$) m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{IrN}_4\text{O}_4$ 718.69 g/mol

Theoretisch: C: 41.78 % H: 4.91 % N: 7.80 %

Messwerte: C: 41.28 % H: 5.11 % N: 7.44 %

Chlorido- η^5 -1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-*N,N'*-5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat **Ir3**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

L2 (51.5 mg, 201 μmol), **V1** (100 mg, 201 μmol) und Natriumtetrafluoroborat (27.0 mg, 241 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel wurde destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Chloroform und *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 139 mg (173 μmol , 86 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 9.23 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.30$ Hz, 1H, *H*-4), 8.82 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.28$ Hz, 1H, *H*-2), 8.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.86$ Hz, 1H, *H*-9), 7.70 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 3.08$ Hz, 1H, *H*-6), 6.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.88$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.17$ Hz, 1H, *H*-8), 6.26 (s, 1H, *H*-16), 5.96 (s, 1H, *H*-16), 3.22 (s, 6H, *H*-14), 2.87 (m, 2H, *H*-10), 1.61 (m, 20H, *H*-11, *H*-19), 1.40 (m, 3H, *H*-12), 0.96–0.89 (m, 12H, *H*-13, *H*-21).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 163.1 (s, C-1), 160.6 (s, C-4), 159.06 (s, C-2), 155.0 (s, C-7), 153.2 (s, C-9), 151.8 (s, C-5), 139.2 (s, C-3), 111.2 (s, C-8), 109.3 (s, C-6), 100.1 (s, C-17), 99.9 (s, C-15), 84.3 (s, C-16), 84.2 (s, C-16), 39.8 (s, C-14), 33.7 (s, C-20), 33.7 (s, C-14), 32.6 (s, C-19), 32.6 (s, C-19), 32.1 (s, C-11), 30.6 (s, C-18), 29.8 (s, C-21), 29.7 (s, C-10) 22.0 (s, C-12), 13.8 (s, C-13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2965 (m), 2922 (m), 2871 (w), 1626 (m), 1556 (w), 1437 (m), 1248 (w), 1028 (s).

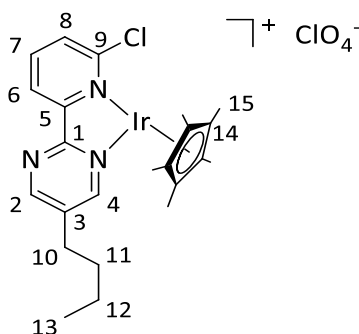
Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{BClF}_4\text{IrN}_4$ 804.33 g/mol

Theoretisch: C: 47.79 % H: 6.14 % N: 6.97 %

× 0.15 DCM C: 47.24 % H: 6.08 % N: 6.83 %

Messwerte: C: 47.27 % H: 6.06 % N: 6.83 %

Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- N,N' -5-butyl-2-(6'-chlorpyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)perchlorat **Ir4**



$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{IrN}_3\text{O}_4$
674.62 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

L3 (65.3 mg, 264 μmol), η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (100 mg, 126 μmol) und Natriumperchlorat (35.3 mg, 252 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration

abgetrennt, das Lösungsmittel wurde destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan (20 mL) gewaschen.

Ausbeute: 164 mg (231 μmol , 92 %) eines orangenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.94 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.18$ Hz, 1H, *H*-4), 8.79 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.14$ Hz, 1H, *H*-2), 8.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.51$ Hz, 1H, *H*-6), 8.35 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.78$ Hz, 1H, *H*-7), 8.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.80$ Hz, 1H, *H*-8), 2.93 – 2.85 (m, 2H, *H*-10), 1.68 – 1.65 (m, 2H, *H*-11), 1.62 (s, 15H, *H*-15), 1.43 – 1.36 (m, 2H, *H*-12), 0.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, 3H, *H*-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 161.6 (s, *C*-1), 160.2 (s, *C*-4), 157.3 (s, *C*-2), 154.3 (s, *C*-5), 153.9 (s, *C*-9), 143.9 (s, *C*-7), 140.2 (s, *C*-3), 131.1 (s, *C*-8), 125.0 (s, *C*-6), 90.3 (s, *C*-14), 32.4 (s, *C*-11), 30.2 (s, *C*-10), 22.3 (s, *C*-12), 13.8 (s, *C*-13), 9.8 (s, *C*-15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2937 (w), 1551 (w), 1434 (m), 1050 (s), 1028 (s), 779 (m).

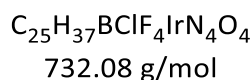
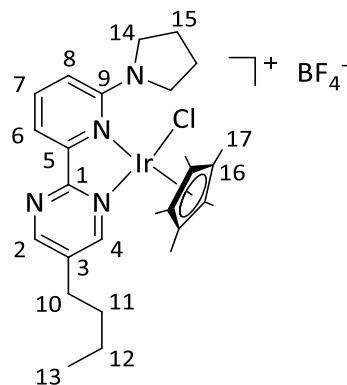
ESI- (CH_2Cl_2) : theo.: 610.14 m/z expt.: 610.09 ($\text{M}^+ - \text{BF}_4$) m/z.
theo.: 574.16 m/z expt.: 574.13 ($\text{M}^+ - \text{BF}_4 - \text{HCl}$) m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{IrN}_3$ 697.43 g/mol

Theoretisch: C: 39.61 % H: 4.19 % N: 6.03 %

Messwerte: C: 40.33 % H: 4.21 % N: 6.23 %

Chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyl- N,N' -5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-yl)pyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)tetrafluoroborat **Ir5**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

L4 (50.0 mg, 177 μmol), η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (135 mg, 169 μmol) und Natriumtetrafluoroborat (18.9 mg, 169 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, das Lösungsmittel wurde destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde aus Chloroform und *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 116 mg (158 μmol , 94 %) eines orangenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.79 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.42$ Hz, 1H, *H*-4), 8.55 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.41$ Hz, 1H, *H*-2), 7.82 – 7.71 (m, 2H, *H*-7, *H*-6), 7.10 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.24$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.53$ Hz, 1H, *H*-8), 3.91 – 3.84 (m, 1H, *H*-14), 3.71 – 3.67 (m, 1H, *H*-14), 3.53 – 3.42 (m, 2H, *H*-14), 2.84 – 2.76 (m, 2H, *H*-10), 2.20 – 2.17 (m, 2H, *H*-15), 2.07 – 1.95 (m, 1H, *H*-15), 1.86 – 1.75 (m, 1H, *H*-15), 1.73 – 1.65 (m, 2H, *H*-11), 1.44 – 1.35 (m, 17H, *H*-12, *H*-18), 0.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.33$ Hz, 3H, *H*-13).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 163.1 (s, C-5), 162.2 (s, C-1), 160.3 (s, C-4), 157.1 (s, C-2), 152.3 (s, C-9), 139.0 (s, C-3), 138.5 (s, C-7), 116.3 (s, C-6), 115.4 (s, C-8), 89.0 (s, C-17), 53.9 (s, C-14), 50.4 (s, C-14), 32.6 (s, C-11), 30.2 (s, C-10), 26.3 (s, C-15), 25.5 (s, C-15), 22.3 (s, C-12), 13.9 (s, C-13), 8.8 (s, C-18).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961 (w), 2873 (w), 1615 (w), 1505 (m), 1459 (s), 1051 (s), 1033 (s), 776 (m).

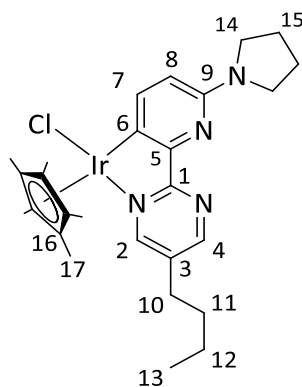
ESI- (CH_2Cl_2) : theo.: 645.23 m/z expt.: 645.22 (M^+ - BF_4) m/z.
theo.: 609.26 m/z expt.: 609.25 (M^+ - BF_4 -HCl) m/z.

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{IrN}_4$ 732.09 g/mol

Theoretisch: C: 44.30 % H: 5.09 % N: 7.65 %

Messwerte: C: 44.52 % H: 5.08 % N: 7.53 %

Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)-*C,N*-5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-yl)pyridin-2',6'-diyl)pyrimidiniridium(III) Ir6



$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_4$
644.27 g/mol

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (434 mg, 550 μmol), **L4** (314 mg, 1.11 mmol) und Triethylamin (221 mg, 2.18 mmol, 0.30 mL) wurden in 1,2-Dichlorbenzol

(5 mL) gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Pentan (10 mL) versetzt, ausgefallenes Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Ether (10 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 491 mg (762 μ mol, 70 %) eines orange-roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.63 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.60$ Hz, 1H, *H*-2), 8.55 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.60$ Hz, 1H, *H*-4), 7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.40$ Hz, 1H, *H*-7), 6.46 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.40$ Hz, 1H, *H*-8), 3.67 – 2.97 (m, 4H, *H*-14), 2.60 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.40$, 6.30 Hz, 2H, *H*-10), 1.87 – 1.95 (m, 4H, *H*-15), 1.55 – 1.63 (m, 17H, *H*-11, *H*-17), 1.33 (m, 2H, *H*-12), 0.90 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, 3H, *H*-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 170.8 (s, *C*-1), 158.4 (s, *C*-2, *C*-6), 157.7 (s, *C*-4), 155.4 (s, *C*-5), 154.4 (s, *C*-9), 144.0 (s, *C*-7), 142.3 (s, *C*-3), 112.5 (s, *C*-8), 88.4 (s, *C*-16), 47.0 (s, *C*-14), 32.8 (s, *C*-11), 29.7 (s, *C*-10), 25.7 (s, *C*-15), 22.2 (s, *C*-12), 13.9 (s, *C*-13), 9.1 (s, *C*-17).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2954 (m), 2921 (m), 2860 (m), 1575 (m), 1457 (s), 1374 (s), 1232 (w), 1175 (w), 803 (m).

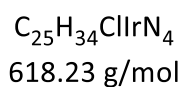
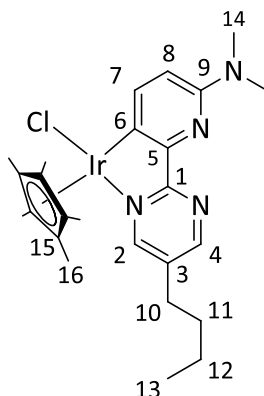
Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_4$ 644.28 g/mol

Theoretisch: C: 50.33 % H: 5.63 % N: 8.70 %

× 0.5 DCM C: 48.10 % H: 5.43 % N: 8.16 %

Messwerte: C: 48.02 % H: 5.43 % N: 8.39 %

Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)-C,N-5-butyl-2-(4'-dimethylaminopyridin-2',6'-diyl)pyrimidiniridium(III) Ir7



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (134 mg, 169 μmol), **L5** (86.4 mg, 337 μmol) und Triethylamin (39.2 mg, 388 μmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (5 mL) gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Pentan (10 mL) versetzt, ausgefallenes Ammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit kaltem Ether (10 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 159 mg (257 μmol , 76 %) eines orange-roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.68 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.50$ Hz, 1H, H-2 o. H-4), 8.61 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.55$ Hz, 1H, H-2 o. H-4), 7.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.48$ Hz, 1H, H-7), 6.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.50$ Hz, 1H, H-8), 3.12 (s, 6H, H-14), 2.68 – 2.63 (m, 2H, H-10), 1.70 – 1.61 (m, 17H, H-11, H-16), 1.39 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz, 2H, H-12), 0.95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz, 3H, H-13).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 170.6 (s, C-1), 158.3 (s, C-2 o. C-4), 157.7 (s, C-2 o. C-4), 157.3 (s, C-6), 154.4 (s, C-9), 144.3 (s, C-7), 142.9 (s, C-5), 132.8 (s, C-3), 112.0 (s, C-8), 88.4 (s, C-15), 38.6 (s, C-14), 38.6 (s, C-14), 32.7 (s, C-11), 29.7 (s, C-10), 22.1 (s, C-12), 13.8 (s, C-13), 9.1 (s, C-16).

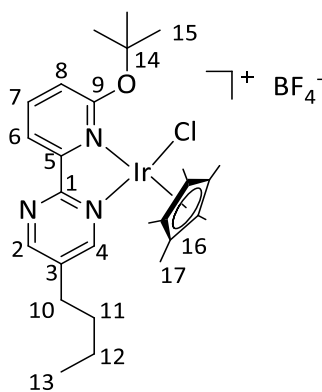
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2927 (m), 1630 (w), 1572 (m), 1456 (s), 1360 (s), 1015 (m), 808 (m).

Elementaranalyse: C₂₅H₃₄ClN₄Ir 618.23 g/mol

Theoretisch: C: 48.57 % H: 5.54 % N: 9.06 %

Messwerte: C: 48.87 % H: 5.43 % N: 8.93 %

Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)-N',N''-5-butyl-2-(6'-tert-butoxypyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)tetrafluoroborat **Ir8**



C₂₇H₃₈Cl₂IrN₃O
683.73 g/mol

L6 (110 mg, 385 μmol) und η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridoiridium(III)dimer (139 mg, 175 μmol) und Natriumtetrafluoroborat (39.2 mg, 350 μmol) wurden in DCM (5 mL) vorgelegt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit Diethylether (20 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen.

Ausbeute: 148 mg (216 μmol , 83 %) eines orangenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.86 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.44$ Hz, 1H, *H*-4), 8.62 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.45$ Hz, 1H, *H*-2), 8.27 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.00$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.46$ Hz, 1H, *H*-6), 8.12 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.33$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.57$ Hz, 1H, *H*-7), 7.50 (dd, $^4J_{\text{H,H}} = 1.03$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.43$ Hz, 1H, *H*-8), 2.86 – 2.82 (m, 2H, *H*-10), 1.61 (s, 9H, *H*-15), 1.59 (s, 15H, *H*-17), 1.50 – 1.39 (m, 2H, *H*-11), 1.34 – 1.21 (m, 2H, *H*-12), 0.97 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz, 3H, *H*-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 164.6 (s, *C*-5), 162.4 (s, *C*-1), 160.1 (s, *C*-4), 157.2 (s, *C*-2), 152.0 (s, *C*-9), 142.4 (s, *C*-3), 139.6 (s, *C*-7), 120.1 (s, *C*-6), 119.3 (s, *C*-8), 89.4 (s, *C*-16), 30.2 (s, *C*-10), 29.6 (s, *C*-15), 22.4 (s, *C*-11), 14.2 (s, *C*-12), 13.9 (s, *C*-13), 9.2 (s, *C*-17).

ESI- (CH_2Cl_2) : theo.: 648.23 m/z expt.: 648.19 ($\text{M}^+ - \text{ClO}_4$) m/z.

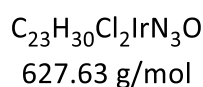
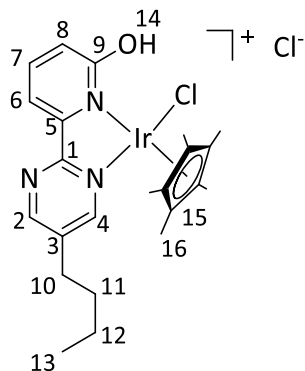
Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{BClF}_4\text{IrN}_3\text{O}$ 735.09 g/mol

Theoretisch: C: 44.12 % H: 5.21 % N: 5.72 %

$\times 0.4$ DCM C: 42.79 % H: 5.09 % N: 5.46 %

Messwerte: C: 42.54 % H: 5.05 % N: 5.82 %

Chlorido- η^5 -(pentamethylcyclopentadienyl)- N,N'' -5-butyl-2-(6'-hydroxypyridin-2'-yl)pyrimidiniridium(III)chlorid **Ir9**



Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (129 mg, 162 μ mol), **L7** (78.7 mg, 323 μ mol) und Triethylamin (72.8 mg, 719 μ mol, 0.10 mL) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (5 mL) gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether (10 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 136 mg (230 μ mol, 71 %) eines orangenen Feststoffs.

1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.60 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.46 Hz, 1H, *H*-2 o. *H*-4), 8.56 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.46 Hz, 1H, *H*-2 o. *H*-4), 7.23 (m, 1H, *H*-7), 7.38 – 7.35 (DCB), 7.16 (m, 1H, *H*-6), 6.54 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.46 Hz, 1H, *H*-8), 7.14 – 7.11 (DCB), 2.62 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.60 Hz, 2H, *H*-10), 1.65 (s, 15H, *H*-16), 1.60 (m, 2H, *H*-11), 1.35 (sex, $^3J_{H,H}$ = 7.27 Hz, 2H, *H*-12), 0.90 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.33 Hz, 4H, *H*-13).

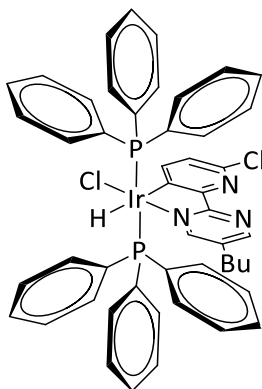
^{13}C -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 168.1 (s, C-5), 166.8 (s, C-1), 158.4 (s, C-2 o. C-4), 155.7 (s, C-2 o. C-4), 148.3 (s, C-9), 136.5 (s, C-7), 135.6 (s, C-3), 132.5 (DCB), 130.6 (DCB), 127.8 (DCB), 123.1 (s, C-8), 110.2 (s, C-6), 88.1 (s, C-15), 32.4 (s, C-11), 29.8 (s, C-10), 22.2 (s, C-12), 13.8 (s, C-13), 9.5 (s, C-16).

Anmerkung: Die mit „DCB“ markierten Signale sind dem Reaktionslösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol zuzuordnen und verblieben als Verunreinigung im Spektrum.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2958 (m), 2926 (m), 2862 (w), 1622 (w), 1585 (w), 1455 (s), 1260 (w), 1029 (m), 780 (m).

Elementaranalyse:	C ₂₃ H ₃₀ Cl ₂ IrN ₃ O	529.18 g/mol		
Theoretisch:	C: 46.56 %	H: 5.56 %	N: 6.26 %	
× 0.40 EtOAc × 0.05 C ₆ H ₁₄	C: 44.63 %	H: 4.71 %	N: 6.08 %	
Messwerte:	C: 44.35 %	H: 5.06 %	N: 6.10 %	

Chloridohydridobis(triphenylphosphan)-C,N-5-butyl-2-(6'-chlorpyridin-2'-yl)pyrimidin-iridium(III)chlorid IrV3



C₄₉H₄₄Cl₂IrN₃P₂
999.96 m/z

V3 (133 mg, 170 μmol) und **L4** (45.7 mg, 162 μmol) wurden in DCB (5 mL) gelöst und für 18 h bei 150 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der

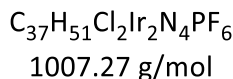
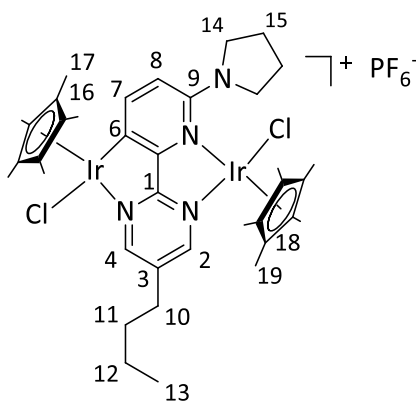
erhaltene Rückstand mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus einer konzentrierten Chloroformlösung durch Überschichten mit *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: ein messbarer Einkristall

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz); roh: δ (ppm) = 8.73 (m, 2H), 8.35 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H), 6.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H), 5.88 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H), -17.06 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 16.1$ Hz, 1H)

Anmerkung: Das Spektrum weist starke Verunreinigungen vor. Die Bereiche von 7.60 – 7.00 ppm und 1.85 – 0.50 ppm weisen sehr viele und breite Banden vor, welche alle Signale des Produktes überlagern. Die Aufnahme eines sauberen Spektrums war aufgrund der geringen vorhandenen Menge nicht möglich. Es konnte zusätzlich aber eine Kristallstruktur der Verbindung erhalten werden.

Bis(chlorido- η^5 -pentamethylcyclopentadienyliridium(III))-1*K*-*N'*,*N''*-2*K*-*C,N*-5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-yl)pyridin-2',3'-diyl)pyrimidinhexafluorophosphat **M₂1**^[81]



Ir6 (82.0 mg, 127 μmol), η^5 -Pentamethylcyclopentadienyldichloridiridium(III)dimer (50.6 mg, 63.5 μmol) und Kaliumhexafluorophosphat (25.0 mg, 127 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei 25 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit Diethylether (10 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen.

Ausbeute: 117 mg (116 μmol , 91 %) eines roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.55 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.81$ Hz, 1H, *H*-2 o. *H*-4), 8.42 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.80$ Hz, 1H, *H*-2 o. *H*-4), 7.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.62$ Hz, 1H, *H*-7), 6.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.65$ Hz, 1H, *H*-8), 4.08 – 3.97 (m, 1H, *H*-14), 3.62 – 3.38 (m, 3H, *H*-14), 2.93 – 2.76 (m, 2H, *H*-10), 2.24 – 2.06 (m, 2H, *H*-15), 1.77 (s, 15H, *H*-17 o. *H*-19), 1.72 – 1.63 (m, 4H, *H*-11, *H*-15), 1.49 – 1.42 (m, 2H, *H*-12), 1.36 (s, 15H, *H*-17 o. *H*-19), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.33$ Hz, 3H, *H*-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 173.2 (s, *C*-1), 159.2 (s, *C*-6), 158.0 (s, *C*-2), 157.9 (s, *C*-4), 155.9 (s, *C*-9), 147.0 (s, *C*-3), 145.3 (s, *C*-8 o. *C*-7), 137.0 (s, *C*-7 o. *C*-8), 117.3 (s, *C*-8), 90.3 (s, *C*-16), 88.7 (s, *C*-18), 32.7 (s, *C*-11), 29.8 (s, *C*-10), 22.2 (s, *C*-12), 13.8 (s, *C*-13), 9.4 (s, *C*-19), 8.5 (s, *C*-17).

Anmerkung:

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein weiterer Signaleatz erkennbar, der möglicherweise auf Enantiomere zurückführbar ist. Angegeben wurden nur die Signale des Hauptproduktes. Außerdem ist eine Rotationshinderung um die C-N Bindung zum Pyrrolidin erkennbar, welche die Signale des Pyrrolidins im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stark verbreitert. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind doppelte Signalsätze vermutlich aufgrund der Verbreiterung nicht mehr erkennbar.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (w), 2924 (w), 2868 (w), 1571 (w), 1455 (m), 1025 (w), 833 (s).

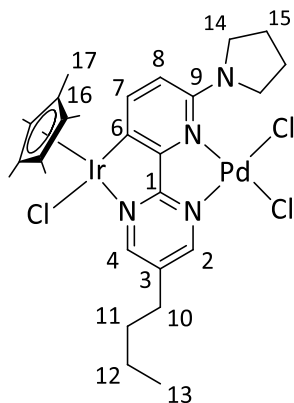
ESI- (CH_2Cl_2) : theo.: 1007.27 m/z expt.: 1007.25 (M^+ - PF_6) m/z.

Elementaranalyse: C₃₇H₅₁Cl₂F₆Ir₂N₄P 1152.14 g/mol

Theoretisch: C: 38.57 % H: 4.46 % N: 4.86 %

Messwerte: C: 38.00 % H: 4.38 % N: 4.62 %

1κ-C,N-Chlorido-η⁵-pentamethylcyclopentadienyliridium(III)-2κ-N',N''-dichloridopalladium(II)-5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-yl)pyridin-2',3'-diyl)pyrimidin **M₂2**



C₂₇H₃₆Cl₃IrN₄Pd
821.60 g/mol

Ir6 (100 mg, 155 μmol) und Bis(benzonitril)palladium(II) (59.5 mg, 155 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei 25 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit Diethylether (10 mL) und Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt konnte in kristalliner Form erhalten werden, durch Diethyletherdiffusion in eine Chloroformlösung.

Ausbeute: 120 mg (146 μmol, 94 %) eines roten Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.75 (d, ⁴J_{H,H} = 2.06 Hz, 1H), 8.47 (d, ⁴J_{H,H} = 2.06 Hz, 1H), 7.76 (d, ³J_{H,H} = 8.75 Hz, 1H), 6.65 (d, ⁴J_{H,H} = 8.77 Hz, 1H), 3.97 – 3.11 (m, 5H), 2.68 (m, 2H), 2.05 (m, 3H), 1.76 (s, 15H), 1.68 – 1.59 (m, 3H), 1.40 (sex, ³J_{H,H} = 7.25 Hz, 2H), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.32 Hz, 3H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 174.0 (s, C-1), 159.0 (s, C-6), 157.6 (s, C-4), 156.5 (s, C-9), 156.4 (s, C-2), 147.0 (s, C-3), 145.3 (s, C-7 o. C-8), 137.0 (s, C-8 o. C-7), 117.9 (s, C-8), 89.8 (s, C-16), 53.6 (s, C-14) 32.6 (s, C-11), 30.1 (s, C-10), 25.7 (s, C-15) 22.3 (s, C-12), 13.8 (s, C-13), 9.4 (s, C-17).

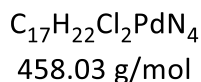
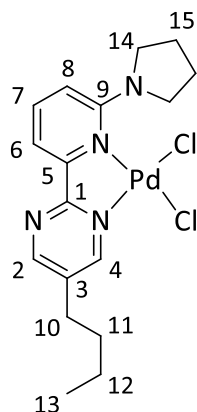
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2953 (m), 2918 (s), 2851 (s), 1584 (m), 1476 (s), 1376 (m), 1027 (m), 810 (w), 731 (w).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{IrPdN}_4$	821.60 g/mol		
Theoretisch:	C: 39.47 %	H: 4.42 %	N: 6.82 %	
× 0.30 CHCl ₃ × 0.10 Et ₂ O	C: 38.81 %	H: 4.32 %	N: 6.63 %	
Messwerte:	C: 38.80 %	H: 4.30 %	N: 6.51 %	

Allgemeine Synthesevorschrift Pd

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Palladium(II)acetat (1 Äquivalent) und der jeweilige Ligand (1.05 Äquivalente) wurden in einem versiegelten Reaktionsgefäß in Dichlormethan (5 mL) gelöst und für 18 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff mit Diethylether (10 mL) und Pentan (10 mL) gewaschen.

Bischlorido-C,N'-5-butyl-2-(4'-pyrrolidin-1''-ylpyridin-2',6'-diyl)pyrimidinpalladium (II) Pd1

Bei dieser Reaktion wurde die Schlenktechnik angewandt.

Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (136 mg, 354 μmol) und **L4** (100 mg, 354 μmol) wurden in DCM (5 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene Feststoff mit Pentan (20 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (287 μmol , 81 %) eines orangenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.95 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.54$ Hz, 1H, H-4), 8.67 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.53$ Hz, 1H, H-2), 7.62 – 7.49 (m, 2H, H-7, H-6), 6.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.69$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.15$ Hz, 1H, H-8), 3.49 (br. s, 2H, H-14), 2.71 – 2.62 (m, 2H, H-10), 2.20- 1.99 (m, 2H, H-15), 1.88 (m, 2H, H-15), 1.62 (m, 2H, H-11), 1.37 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.42$ Hz, 2H, H-12), 0.93 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.32$ Hz, 3H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 164.0 (s, C-5), 161.1 (s, C-1), 158.8 (s, C-4), 156.6 (s, C-2), 152.4 (s, C-9), 138.2 (s, C-3), 136.3 (s, C-7), 114.6 (s, C-6), 112.1 (s, C-8), 32.6 (s, C-11), 30.3 (s, C-10), 25.6 (s, C-15), 22.3 (s, C-12), 13.8 (s, C-13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (m), 2930 (m), 2870 (m), 1615 (m), 1549 (m), 1516 (s), 1452 (s), 1158 (m), 983 (w), 871 (w), 770 (s).

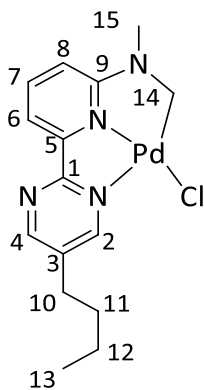
Elementaranalyse: C₁₇H₂₂Cl₂N₄Pd 479.71 g/mol

Theoretisch: C: 44.42 % H: 4.82 % N: 12.19 %

× 0.15 DCM C: 43.60 % H: 4.76 % N: 11.86 %

Messwerte: C: 43.50 % H: 4.69 % N: 12.03 %

Chlorido(*N*-(2-(5'-butylpyrimidin-2'-yl)pyridin-6-yl))(*N*-methyl)amino)methylpalladium(II) Pd2



C₁₅H₁₉ClN₄Pd
396.03 g/mol

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift **Pd**.

Ansatzgröße: Palladium(II)acetat (56.8 mg, 253 μmol)

L5 (68.1 mg, 166 μmol)

Ausbeute: 81 mg (192 μmol, 76 %) eines roten Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.72 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.79$ Hz, 1H, H-2 o. H-4), 8.70 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.80$ Hz, 1H, H-2 o. H-4), 7.58 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.76$, 7.34 Hz, 1H, H-7), 7.38 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.56$ Hz, 1H, H-8), 6.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.46$ Hz, 1H, H-6), 4.49 (s, 2H, H-14), 3.03 (s, 3H, H-15), 2.71 – 2.65 (m, 2H, H-10), 1.67 – 1.60 (m, 2H, H-11), 1.38 (sex, $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz, 2H, H-12), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.36$ Hz, 3H, H-13).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 161.9 (s, C-1), 160.1 (s, C-5), 157.9 (s, C-2 o. C-4), 155.4 (s, C-2 o. C-4), 149.9 (s, C-9), 137.9 (s, C-7), 137.1 (s, C-5), 110.2 (s, C-8), 109.5 (s, C-6), 50.8 (s, C-14), 36.6 (s, C-15), 32.8 (s, C-11), 30.3 (s, C-10), 22.4 (s, C-12), 13.8 (s, C-13).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2955 (m), 2928 (m), 2871 (m), 1586 (s), 1560 (s), 1361 (s), 1013 (m), 766 (s).

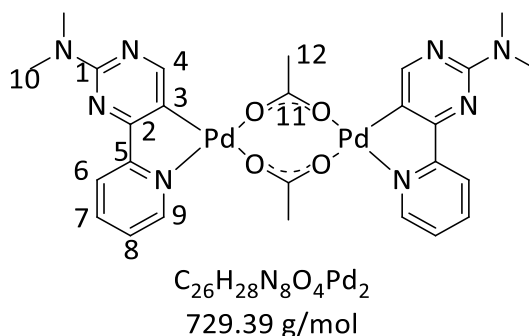
Elementaranalyse: C₁₅H₁₉ClN₄Pd 396.03 g/mol

Theoretisch: C: 45.36 % H: 4.82 % N: 14.11 %

× 1.00 AcOH C: 44.65 % H: 5.07 % N: 12.55 %

Messwerte: C: 44.80 % H: 5.21 % N: 12.66 %

Bis[μ^2 -acetato(2-(2'-dimethylaminopyrimidin-4'-yl)pyridin)palladium(II)] Pd₂



Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift **Pd**.

Ansatzgröße: Palladium(II)acetat (132 mg, 588 μmol)

2-Dimethylamino-4-pyridin-2'-ylpyrimidin^[52] (124 mg, 617 μmol)

Ausbeute: 156 mg (429 μmol , 73 %) eines orangeroten Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.00 (d, ³J_{H,H} = 5.32 Hz, 1H, H-6), 7.88 (s, 1H, H-4), 7.57 (m, 2H, H-7, H-9), 6.86 (s, 1H, H-8), 3.08 (s, 6H, H-10), 2.21 (s, 3H, H-12).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 182.4 (s, C11), 167.7 (s, C3), 162.1 (s, C5), 160.2 (s, C1), 159.3 (s, C4), 150.1 (s, C6), 138.1 (s, C7), 125.2 (s, C2), 124.3 (s, C8), 120.9 (s, C9), 37.4 (s, C10), 24.6 (s, C12).

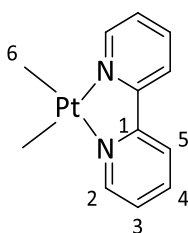
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2926 (w), 2853 (w), 1547 (s), 1517 (s), 1393 (s), 981 (m), 773 (s).

Elementaranalyse: C₂₆H₂₈N₄O₄Pd₃ 729.39 g/mol

Theoretisch: C: 42.81 % H: 3.87 % N: 15.36 %

Messwerte: C: 42.84 % H: 3.60 % N: 15.62 %

(2,2'-Bipyridin)dimethylplatin(II)^[114] Pt1



C₁₂H₁₄N₂Pt
381.08 g/mol

V7 (205 mg, 537 μmol) wurde in Aceton (25 mL) gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 2,2'-Bipyridin (83.9 mg, 537 μmol) in Aceton (10 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung aufkonzentriert und das

Produkt mit Pentan (100 mL) ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 169 mg (443 μmol, 82 %) eines roten Feststoffs.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 9.26 (m, 2H, H-2), 8.10 (m, 2H, H-4), 8.01 (m, 2H, H-5), 7.52 (m, 2H, H-3), 1.13 (m, 6H, H-6).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ (ppm) = 156.5 (s, C-1), 147.3 (s, C-2), 136.5 (s, C-4), 127.1 (s, C-5), 122.4 (s, C-3), -16.7 (m, ¹J_{13C,195Pt} = 818.1 Hz, C-6).

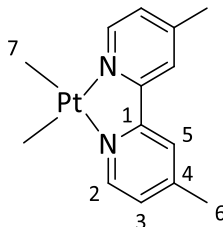
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3107 (w), 3080 (w), 2844 (w), 2781 (m), 1601 (m), 1442 (m), 737 (s).

Elementaranalyse: C₁₂H₁₄N₂Pt 381.34 g/mol

Theoretisch: C: 37.80 % H: 3.70 % N: 7.35 % S: 0.00 %

Messwerte: C: 37.60 % H: 3.61 % N: 7.18 % S: 0.00 %

(4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II) Pt2



C₁₄H₁₈N₂Pt
409.11 g/mol

V7 (200 mg, 524 μmol) wurde in Aceton (25 mL) gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (96.5 mg, 524 μmol) in Aceton (10 mL) getropft und das

Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung aufkonzentriert und das Produkt mit Pentan (100 mL) ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 195 mg (476 μ mol, 91 %) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 9.04 (m, 2H, H-2), 7.79 (s, 2H, H-5), 7.30 (m, 2H, H-3), 2.38 (s, 6H, H-6), 1.05 (m, 6H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ (ppm) = 156.4 (s, C-1), 148.1 (s, C-4), 146.7 (s, C-2), 127.6 (s, C-5), 123.1 (s, C-3), 22.0 (s, C-6), -17.4 (s, C-7).

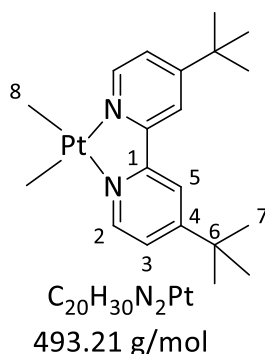
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (w), 2848 (w), 2783 (m), 1614 (m), 1414 (m), 818 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Pt}$ 409.39 g/mol

Theoretisch: C: 41.07 % H: 4.43 % N: 6.84 %

× 0.20 DCM C: 40.00 % H: 4.35 % N: 6.56 %

Messwerte: C: 39.99 % H: 4.38 % N: 6.57 %

(4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II) Pt3

V7 (200 mg, 524 μmol) wurde in Aceton (25 mL) gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 2,2'-Bipyridin (141 mg, 524 μmol) in Aceton (10 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung aufkonzentriert und das Produkt mit Pentan (100 mL) ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan (2 \times 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 176 mg (357 μmol , 69 %) eines orangenen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 9.06 (m, 2H, H-2), 7.98 (d, ⁴J_{H,H} = 1,86 Hz, 2H, H-5), 7.42 (dd, ³J_{H,H} = 5.88 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.97 Hz, 2H, H-3), 1.42 (s, 18H, H-7), 0.92 (m, 6H, H-8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm) = 162.0 (s, C-1), 159.5 (s, C-4), 156.1 (s, C-9), 152.4 (s, C-5), 151.3 (s, C-2), 140.1 (s, C-7), 139.2 (s, C-3), 130.4 (s, C-8), 126.4 (s, C-6), 89.7 (s, C-14), 32.1 (s, C-10), 29.9 (s, C-11), 22.1 (s, C-12), 13.6 (s, C-13), 8.6 (s, C-14).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2964 (m), 2871 (m), 2785 (m), 1612 (m), 1410 (m), 837 (s).

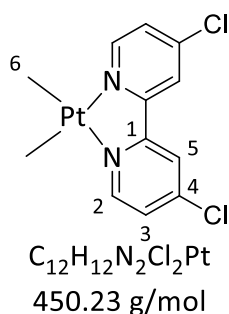
Elementaranalyse: C₂₀H₃₀N₂Pt 493.55 g/mol

Theoretisch: C: 48.67 % H: 6.13 % N: 5.68 %

× 0.15 DCM C: 47.80 % H: 6.03 % N: 5.53 %

Messwerte: C: 47.91 % H: 6.02 % N: 5.47 %

(4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin)dimethylplatin(II) Pt4



V7 (507 mg, 1.33 mmol) wurde in Aceton (40 mL) gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 2,2'-Bipyridin (300 mg, 1.33 mmol) in Aceton (20 mL) getropft und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung aufkonzentriert und das Produkt mit Pentan (100 mL) ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan (2 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 423 mg (939 μmol, 71 %) eines roten Feststoffs.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 9.14 (m, 2H, H-2), 7.98 (d, ⁴J_{H,H} = 2.06 Hz, 2H, H-5), 7.55 (dd, ³J_{H,H} = 5.96 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.09 Hz, 2H, H-3), 1.01 (m, 6H, H-6).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ (ppm) = 157.2 (s, C-1), 148.1 (s, C-2), 144.4 (s, C-4), 128.2 (s, C-5), 123.8 (s, C-3), -16.4 (s, C-6).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3101 (w), 3072 (w), 2850 (w), 2783 (m), 1587 (s), 1398 (m), 1107 (m), 856 (m), 820 (s), 744 (s).

Elementaranalyse: $C_{12}H_{14}N_2Cl_2Pt$ 662.99 g/mol

Theoretisch: C: 32.01 % H: 2.69 % N: 6.22 %

Messwerte: C: 31.86 % H: 2.62 % N: 6.05 %

6. Literatur

- [1] F. Blau, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1888**, 21, 1077.
- [2] J. P. Wibaut, J. Overhoff, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1928**, 47, 761.
- [3] F. Hein, W. Retter, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1928**, 61, 1790.
- [4] O. Fischer, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1899**, 32, 1297.
- [5] A. Werner, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1912**, 45, 433.
- [6] H. Freudlich, V. Birstein, *Kolloidchem. Beih.* **1926**, 23, 27.
- [7] W. H. F. Sasse, *Org. Synth.* **1966**, 46, 5.
- [8] L. A. Summers, *The bipyridinium herbicides*. L. A. Summers, Academic Press, London, New York, **1980**.
- [9] a) D. Sante, "EU Pesticides Database (v.2.2) Active substance", zu finden unter https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=952, **2021.000Z**; zuletzt aufgerufen am 19.05.2021 um 10:44 Uhr; b) D. Sante, "EU Pesticides Database (v.2.2) Active substance", zu finden unter https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=659, **2021.000Z**; zuletzt aufgerufen am 19.05.2021 um 10:47 Uhr.
- [10] a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553; b) E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Molecules* **2019**, 24.
- [11] a) D. A. V. Griend, D. K. Bediako, M. J. DeVries, N. A. DeJong, L. P. Heeringa, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 656; b) J. Drzeżdżon, A. Piotrowska, D. Wyrzykowski, A. Tesmar, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2017**, 122, 729.
- [12] a) A. W. Adamson, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1800; b) J. N. Demas/D. G. Taylor; c) D. M. Roundhill in *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes* (Hrsg.: D. M. Roundhill), Springer US, Boston, MA, **1994**, S. 165–215; d) S. Sadiq Shah/Andrew W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1867.
- [13] a) D. M. Cabral, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* **2016**, 220, 347; b) S. Roffia, M. Marcaccio, C. Paradisi, F. Paolucci, V. Balzani, G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3003; c) E. Eskelinen, M. Haukka, T.-J. Kinnunen, T. A.

- Pakkanen, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 556, 103.
- [14] a) M. L. Clark, P. L. Cheung, M. Lessio, E. A. Carter, C. P. Kubiak, *ACS Catal.* **2018**, 8, 2021; b) K. Irie, K. Watanabe, *BCSJ* **1981**, 54, 1195; c) B. Saavedra, N. González - Gallardo, A. Meli, D. J. Ramón, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 3868.
- [15] D. Jacewicz, A. Łapińska, A. Dąbrowska, L. Chmurzyński, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 111.
- [16] a) A. J. White, K. Drabble, C. W. Wharton, *Biochem. J.* **1995**, 306 (Pt 3), 843; b) B. Chance, *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, 22, 619.
- [17] D. Gond, *IR-spektroskopische, kinetische und quantenchemische Analysen an platinhaltigen Komplexen*, Masterarbeit, **2021**.
- [18] T. L. Gilchrist, H. Neunhoeffler (Hrsg.) *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [19] R. J. Watts, J. S. Harrington, J. van Houten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2179.
- [20] W. A. Wickramasinghe, P. H. Bird, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284.
- [21] D. Adam, B. Herrschaft, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 738.
- [22] A. Canty, N. Chaichit, B. Gatehouse, A. Marker, *Acta Crystallogr. B* **1978**, 34.
- [23] a) E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 84; b) E. C. Constable, M. J. Hannon, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher, J. V. Walker, *Supramol. Chem.* **1993**, 2, 243.
- [24] Y. Becker, *Entwicklung von 2-(2'-Pyridinyl)pyrimidinliganden für die Synthese bimetallischer Komplexe mittels roll-over-Cyclometallierung*, Masterarbeit, **2018**.
- [25] L. Rotundo, E. Azzi, A. Deagostino, C. Garino, L. Nencini, E. Priola, P. Quagliotto, R. Rocca, R. Gobetto, C. Nervi, *Front. Chem.* **2019**, 7, 417.
- [26] P. Huetchen, *Rutheniumbipyridylkomplexe und deren photochemische Variation*, Dissertation, **2021**.
- [27] T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, M. Nousiainen, A. Patrikka, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2649.
- [28] a) J. Liu, D. Ba, Y. Chen, S. Wen, G. Cheng, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4078; b) H. Yu, C. Pi, Y. Wang, X. Cui, Y. Wu, *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 124.
- [29] A. M. Kłonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski,

- Chem. Mater.* **2003**, *15*, 656.
- [30] R. A. Abramovitch, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Pyridine and Its Derivatives: Supplement. Part 2*, 99. Aufl., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, **2009**.
- [31] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7488.
- [32] a) J. D. Badjić, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723; b) A. Mulder, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3409; c) M. F. Perutz, *Q. Rev. Biophys.* **1989**, *22*, 139; d) S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494.
- [33] M. Leist, *Cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe. Synthese, Charakterisierung, kooperative Effekte*, Dissertation, **2019**.
- [34] A. Whitty, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 435.
- [35] M. Prosenc, G. Niedner-Schatteburg, *Proposal for the Third Funding Period for the Collaborative Research Centre SFB/TRR 88. Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET)*, **2018**.
- [36] P. Gülich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin/ Heidelberg, **2004**.
- [37] a) I. N. Mills, J. A. Porras, S. Bernhard, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 352; b) S. Mukhopadhyay, R. S. Singh, A. Biswas, D. S. Pandey, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3840; c) D. Ashen-Garry, M. Selke, *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 257.
- [38] G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, Garry E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451.
- [39] J.-H. Shon, S. Sittel, T. S. Teets, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8646.
- [40] C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, F. S. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 212.
- [41] X. Ge, S. Chen, X. Liu, Q. Wang, L. Gao, C. Zhao, L. Zhang, M. Shao, X.-A. Yuan, L. Tian; L. Che, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14175.
- [42] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576.
- [43] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, 251.
- [44] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215.
- [45] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [46] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden,

2003.

- [47] E. C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037.
- [48] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909.
- [49] a) X. Chu, S. Zhang, Z. Wang, T. Li, B. Zhu, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7164; b) X.-F. Wu (Hrsg.) *Transition metal-catalyzed heterocycle synthesis via C-H activation*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2016**.
- [50] M. Leist, C. Kerner, L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. Salih, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 30.
- [51] a) W. Baratta, P. Da Ros, A. Del Zotto, A. Sechi, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3584; b) W. Baratta, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5570.
- [52] C. Kerner, *Reversible rollover-Cyclometallierung in der homogenen Katalyse*, Dissertation, **2016**.
- [53] A. Zucca, M. I. Pilo, *Molecules* **2021**, *26*.
- [54] B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308.
- [55] Andrzej C. Skapski, Vivienne F. Sutcliffe, G. Brent Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 609.
- [56] E. C. Constable, S. J. Dunne, D. G. F. Rees, C. X. Schmitt, *Chem. Commun.* **1996**, 1169.
- [57] G. J. P. Britovsek, R. A. Taylor, G. J. Sunley, D. J. Law, A. J. P. White, *Organometallics* **2006**, *25*, 2074.
- [58] M. A. Cinellu, L. Maiore, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, C. Manassero, *Organometallics* **2009**, *28*, 7015.
- [59] B. Butschke, H. Schwarz, *Organometallics* **2010**, *29*, 6002.
- [60] S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 179.
- [61] *Transition Metal-Catalyzed Heterocycle Synthesis via C-H Activation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **op.** **2016**.
- [62] a) R. L. Cerny, B. P. Sullivan, M. M. Bursey, T. J. Meyer, *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1954; b) R. L. Cerny, B. P. Sullivan, M. M. Bursey, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 397.
- [63] C. Kerner, J. P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R.

- Thiel, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6995.
- [64] S. Abbas, I.-D. Din, A. Raheel, A. Tameez ud Din, *Appl. Organometal. Chem.* **2020**, *34*, 9306.
- [65] C. Caporale, M. Massi, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 71.
- [66] a) Y. Kuramochi, O. Ishitani, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 259; b) A. Kando, Y. Hisamatsu, H. Ohwada, T. Itoh, S. Moromizato, M. Kohno, S. Aoki, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5342; c) S. Mühlmel, D. Alpers, F. Hoffmann, M. Brasholz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12308; d) D.-L. Ma, S. Lin, W. Wang, C. Yang, C.-H. Leung, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 878.
- [67] a) J. L. Kahl, K. W. Hanck, K. DeArmond, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 540; b) B. Newman, L. Chen, L. C. Henderson, E. H. Doeven, P. S. Francis, D. J. Hayne, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 583631.
- [68] a) L. A. Schwartz, M. Holmes, G. A. Brito, T. P. Gonçalves, J. Richardson, J. C. Ruble, K.-W. Huang, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2087; b) Y. Wei, D. Xue, Q. Lei, C. Wang, J. Xiao, *Green Chem.* **2013**, *15*, 629.
- [69] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210.
- [70] X. Ge, S. Chen, X. Liu, Q. Wang, L. Gao, C. Zhao, L. Zhang, M. Shao, X.-A. Yuan, L. Tian, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14175.
- [71] F. Schön, *Synthese von homo- und heterobimetallischen Komplexen mit Bispyrimidin-Liganden*, Diplomarbeit, **2016**.
- [72] S. Farsadpour, L. T. Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4603.
- [73] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12016.
- [74] M. Hayashi, N. Shiomi, Y. Funahashi, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19366.
- [75] a) S. D. Kuduk, R. M. DiPardo, M. G. Bock, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 577; b) N. A. Isley, R. T. H. Linstadt, S. M. Kelly, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4734.
- [76] N. Chaudhury, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 105.
- [77] Elsevier, "Journal Author Copyrights Policies | Elsevier", zu finden unter <https://www.elsevier.com/about/policies/copyright>, **2021.000Z**; zuletzt aufgerufen am

01.06.2021 um 08:56 Uhr.

- [78] Y. Becker, M. Huber, S. Becker, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, J. *Organomet. Chem.* **2021**, 954-955, 122063.
- [79] P. Weingart, *Bispyrazolylpyridinhaltige Rutheniumkomplexe und deren Anwendung in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen*, Dissertation, **2020**.
- [80] C. Groß, *Mono- und multimetallische Bispyrazolylpyridinkatalysatoren und deren Anwendungen*, Dissertation, **2019**.
- [81] S. Wang, *Untersuchung der katalytischen Aktivität struktureller verwandter, cyclometallierter Iridium(III)komplexe*, Bachelorarbeit, **2020**.
- [82] a) A. Schmoldt, H. F. Benthe, G. Haberland, *Biochem. Pharmacol.* **1975**, 24, 1639; b) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 5094; c) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1147; d) T. Nishikata, A. R. Abela, S. Huang, B. H. Lipshutz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 1040.
- [83] a) Z. Xi, *Top. Catal.* **2005**, 35, 63; b) Siegel, Tobe, Shinkai (Hrsg.) *Category 6, Compounds with All-Carbon Functions*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**; c) in *Category 6, Compounds with All-Carbon Functions* (Hrsg.: Siegel, Tobe, Shinkai), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [84] a) W. Gidt, I. Smytschkow, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, D. Kratzert, J. Klingele, B. Oelkers, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4472; b) I. Smytschkow, W. Gidt, C. Kunz, Y. Sun, J. Langer, B. Oelkers, T. Böttcher, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 2742.
- [85] R. Shimogawa, T. Takao, H. Suzuki, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 197.
- [86] a) R. N. Grimes (Hrsg.) *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1992**; b) C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: R. N. Grimes), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1992**, S. 228–234.
- [87] T. Iida, T. Wada, T. Mase, PCT/JP2001/000463, **2001**.
- [88] "33252-29-8 Cas No. | 6-Chloropyridine-2-carbonitrile | Apollo Scientific", zu finden unter <https://store.apolloscientific.co.uk/product/6-chloropyridine-2-carbonitrile>, **2021.000Z**; zuletzt aufgerufen am 04.06.2021 um 08:46 Uhr.
- [89] "Dimethylamin - GESTIS-Stoffdatenbank", zu finden unter

- <https://gestis.dguv.de/data?name=011030>, **2021.000Z**; zuletzt aufgerufen am 29.04.2021 um 14:10 Uhr.
- [90] a) *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**; b) D. L. Comins, S. P. Joseph in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**, S. 4691.
- [91] F. Marsais, P. Granger, G. Queguiner, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4494.
- [92] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [93] a) C. Le Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. Le Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6156; b) A. Michaelides, M. Aravia, M. G. Siskos, S. Skoulika, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 124; c) G.-T. Pan, S. Chong, T. C.-K. Yang, P. Shukla, W. S. Chiu, J. C. Juan, *Results Phys.* **2017**, *7*, 2118.
- [94] a) A. Albini, S. Protti (Hrsg.) *Photochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2019**; b) A. Mezni, T. Dammak, A. Fkiri, A. Mlayah, Y. Abid, L. S. Smiri, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17956; c) Z. Cao, D. M. Bassani, B. Bibal in *Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, S. Protti), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2019**, S. 421–456.
- [95] D. Esposito, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 897.
- [96] K. M. Waldie, A. L. Ostericher, M. H. Reineke, A. F. Sasayama, C. P. Kubiak, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1313.
- [97] Z. Lu, V. Cherepakhin, I. Demianets, P. J. Lauridsen, T. Williams, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7711.
- [98] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1262.
- [99] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 756.
- [100] K. Vrieze, J. P. Collman, C. T. Sears, M. Kubota, A. Davison, E. T. Shawl in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: K. Vrieze, J. P. Collman, C. T. Sears, M. Kubota, A. Davison, E. T. Shawl), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1968**, S. 101–104.
- [101] M. A. Cinellu, A. Zucca, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *54*, 4217.
- [102] F. Cocco, M. A. Cinellu, G. Minghetti, A. Zucca, S. Stoccoro, L. Maiore, M. Manassero, *Organometallics* **2010**, *29*, 1064.

- [103] N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, E. R. Wonchoba, G. W. Parshall in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: G. W. Parshall), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1974**, S. 45–64.
- [104] R. Malmberg, M. Bachmann, O. Blacque, K. Venkatesan, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3627.
- [105] Y. Becker, F. Schön, S. Becker, Y. Sun, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *940*, 121780.
- [106] R. Kruse, E. Breitmaier, *Chem. Ztg.* **1882**.
- [107] M. P. V. Boarland, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1218.
- [108] J. Šturala, S. Boháčová, J. Chudoba, R. Metelková, R. Cibulka, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2676.
- [109] D. Bhuniya, R. Mukkavilli, R. Shivahare, D. Launay, R. T. Dere, A. Deshpande, A. Verma, P. Vishwakarma, M. Moger, A. Pradhan, H. Pati, V. S. Gopinath, S. Gupta, S.K. Guri, D. Martin, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *102*, 582.
- [110] A. Fizia, *Aminopyrimidinylsubstituierte N-heterocyclische Carbene und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen*, Dissertation, **2015**.
- [111] C.-C. Ko, W. H. Lam, V. Wing-Wah Yam, *Chem. Commun.* **2008**, 5203.
- [112] N. K. Allampally, C.-G. Daniliuc, C. A. Strasser, L. de Cola, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1588.
- [113] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 933.
- [114] G. Minghetti, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics* **2003**, *22*, 4770.
- [115] a) W. L. Armarego (Hrsg.) *Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition)*, Butterworth-Heinemann, **2017**; b) W. L. Armarego in *Purification of Laboratory Chemicals (Eighth Edition)* (Hrsg.: W. L. Armarego), Butterworth-Heinemann, **2017**, S. 95–634.
- [116] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3.
- [117] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3.
- [118] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281.
- [119] Q. Zhang, K. Tiefenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16213.
- [120] D. L. Reger, J. R. Gardinier, T. Christian Grattan, M. R. Smith, M. D. Smith, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1670.

-
- [121] M. Hayashi, N. Shiomi, Y. Funahashi, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19366.
- [122] N. R. Lee, F. Gallou, B. H. Lipshutz, *Org. Proc. Res. Dev.* **2017**, *21*, 218.
- [123] C. Aranda, A. Cornejo, J. M. Fraile, E. García-Verdugo, M. J. Gil, S. V. Luis, J. A. Mayoral, V. Martínez-Merino, Z. Ochoa, *Green Chem.* **2011**, *13*, 983.
- [124] M. T. La, H.-K. Kim, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3748.
- [125] X. Zhang, J. K. Rueter, Y. Chen, M. Moorjani, M. C. Lanier, E. Lin, R. S. Gross, J. E. Tellew, J. P. Williams, S. M. Lechner, S. Markison, T. Joswig, S. Malany, M. Santos, J. C. Castro-Palomino, M. Crespo, M. Prat, S. Gual, J. Diaz, J. Saunders, D. H. Slee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 1778.
- [126] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- [127] K. Vrieze, J. P. Collman, C. T. Sears, M. Kubota, A. Davison, E. T. Shawl (Hrsg.) *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1968**.

7. Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Definition:

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

n: Anzahl der Reflexionen; p: Anzahl der Parameter

7.1.1 Kristallstrukturdaten von Ir2

Identification code	1998o	
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₅ Cl ₂ IrN ₄ O ₄	
Formula weight	718.67	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Fdd2	
Unit cell dimensions	a = 27.5565(4) Å	∠ = 90°.
	b = 29.4631(4) Å	∠ = 90°.
	c = 13.6786(2) Å	∠ = 90°.
Volume	11105.7(3) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.719 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.390 mm ⁻¹	
F(000)	5696	
Crystal colour and habit	Yellow block	
Crystal size	0.250 x 0.150 x 0.120 mm ³	
Theta range for data collection	3.907 to 62.749°.	
Index ranges	-31<=h<=28, -23<=k<=33, -15<=l<=15	
Reflections collected	16846	
Independent reflections	4324 [R(int) = 0.0273]	
Completeness to theta = 62.749°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.393 and 0.176	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4324 / 414 / 317	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0789	
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0796	
Absolute structure parameter	-0.016(14)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.604 and -0.957 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1998o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von Ir3

Identification code	19100o	
Empirical formula	C ₃₂ H ₄₉ BClF ₄ IrN ₄	
Formula weight	804.21	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 20.1888(3) Å	a = 90°.
	b = 9.2888(1) Å	b = 119.141(2)°.
	c = 20.5580(3) Å	g = 90°.
Volume	3367.25(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.586 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.823 mm ⁻¹	
F(000)	1616	
Crystal colour and habit	Yellow block	
Crystal size	0.470 x 0.260 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	4.285 to 62.673°.	
Index ranges	-23<=h<=16, -10<=k<=10, -23<=l<=23	
Reflections collected	23624	
Independent reflections	5370 [R(int) = 0.0266]	
Completeness to theta = 62.673°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.336 and 0.123	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5370 / 0 / 400	
Goodness-of-fit on F ²	1.161	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0666	
R indices (all data)	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0670	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.711 and -0.781 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 19100o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von Ir5

Identification code	D21031_c	
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₇ BClF ₄ IrN ₄	
Formula weight	732.06	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 11.6103(10) Å	a = 90°.
	b = 11.1196(9) Å	b = 100.572(3)°.
	c = 21.7330(17) Å	g = 90°.
Volume	2758.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.763 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.989 mm ⁻¹	
F(000)	1448	
Crystal size	0.620 x 0.065 x 0.062 mm ³	
Theta range for data collection	1.906 to 33.723°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -17<=k<=17, -33<=l<=33	
Reflections collected	78703	
Independent reflections	10872 [R(int) = 0.0667]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10872 / 597 / 383	
Goodness-of-fit on F ²	1.099	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0853	
R indices (all data)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.0891	
Absolute structure parameter	-0.027(6)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.479 and -1.834 e.Å ⁻³	

7.1.4 Kristallstrukturdaten von Ir6

Identification code	D19209_a	
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ ClIrN ₄	
Formula weight	883.02	
Temperature	102(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 14.1989(6) Å	a = 90°.
	b = 15.6406(6) Å	b = 99.379(2)°.
	c = 15.4143(6) Å	g = 90°.
Volume	3377.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.737 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.534 mm ⁻¹	
F(000)	1744	
Crystal size	0.588 x 0.576 x 0.380 mm ³	
Theta range for data collection	2.229 to 32.030°.	
Index ranges	-21<=h<=21, -23<=k<=23, -23<=l<=23	
Reflections collected	199395	
Independent reflections	11751 [R(int) = 0.0634]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11751 / 2626 / 788	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0481	
R indices (all data)	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0519	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.710 and -0.660 e.Å ⁻³	

7.1.5 Kristallstrukturdaten von IrV3

Identification code	D19209_a	
Empirical formula	C29 H38 Cl7 Ir N4	
Formula weight	883.02	
Temperature	102(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 14.1989(6) Å	a = 90°.
	b = 15.6406(6) Å	b = 99.379(2)°.
	c = 15.4143(6) Å	g = 90°.
Volume	3377.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.737 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.534 mm ⁻¹	
F(000)	1744	
Crystal size	0.588 x 0.576 x 0.380 mm ³	
Theta range for data collection	2.229 to 32.030°.	
Index ranges	-21<=h<=21, -23<=k<=23, -23<=l<=23	
Reflections collected	199395	
Independent reflections	11751 [R(int) = 0.0634]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11751 / 2626 / 788	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0481	
R indices (all data)	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0519	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.710 and -0.660 e.Å ⁻³	

7.1.6 Kristallstrukturdaten von M₂1

Identification code	D21075_a	
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₆ Cl ₅ F ₆ Ir ₂ N ₄ P	
Formula weight	1357.62	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.2081(4) Å	a = 90°.
	b = 23.2049(9) Å	b = 98.5670(10)°.
	c = 21.2666(8) Å	g = 90°.
Volume	4981.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.810 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.696 mm ⁻¹	
F(000)	2664	
Crystal size	0.425 x 0.184 x 0.138 mm ³	
Theta range for data collection	1.755 to 27.484°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -30<=k<=30, -27<=l<=27	
Reflections collected	795122	
Independent reflections	11419 [R(int) = 0.0434]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11419 / 570 / 665	
Goodness-of-fit on F ²	1.235	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0542	
R indices (all data)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0556	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.906 and -1.308 e.Å ⁻³	

7.1.7 Kristallstruktur von M₂2

Identification code	D19279
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₆ Cl ₃ IrN ₄ Pd
Formula weight	821.55
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.0449(4) Å a = 90°. b = 21.1404(7) Å b = 115.668(2)°. c = 12.3827(4) Å g = 90°.
Volume	2841.91(17) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.920 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.617 mm ⁻¹
F(000)	1600
Crystal size	0.205 x 0.084 x 0.058 mm ³
Theta range for data collection	2.654 to 28.282°.
Index ranges	-16<=h<=16, -28<=k<=28, -16<=l<=16
Reflections collected	76902
Independent reflections	7045 [R(int) = 0.0429]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7045 / 1046 / 399
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0644
R indices (all data)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0677
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	6.235 and -1.624 e.Å ⁻³

7.1.8 Kristallstrukturdaten von Pd2

Identification code	19236o	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₈ N ₈ O ₄ Pd ₂	
Formula weight	729.36	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.7994(2) Å	β = 90°.
	b = 16.8431(2) Å	γ = 98.579(2)°.
	c = 14.9851(2) Å	α = 90°.
Volume	2695.22(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.797 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.184 mm ⁻¹	
F(000)	1456	
Crystal colour and habit	Red plate	
Crystal size	0.160 x 0.140 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	3.974 to 62.775°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	19003	
Independent reflections	4318 [R(int) = 0.0299]	
Completeness to theta = 62.775°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.659 and 0.261	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4318 / 0 / 367	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0196, wR2 = 0.0488	
R indices (all data)	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0496	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.378 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 19236o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 Kristallstrukturdaten von Pd3

Identification code	D19401_a	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ Pd	
Formula weight	480.84	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.0745(4) Å	a = 81.143(2)°.
	b = 8.6118(4) Å	b = 78.060(2)°.
	c = 15.0409(8) Å	g = 88.612(2)°.
Volume	1011.02(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.579 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.950 mm ⁻¹	
F(000)	492	
Crystal size	0.360 x 0.207 x 0.079 mm ³	
Theta range for data collection	2.394 to 30.506°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -21<=l<=21	
Reflections collected	63494	
Independent reflections	6177 [R(int) = 0.0497]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7466 and 0.6557	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6177 / 130 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.068	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0636	
R indices (all data)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0668	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.298 and -0.941 e.Å ⁻³	

7.1.10 Kristallstrukturdaten von Cp²⁺₂Ir

Identification code	20218o	
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₂ Cl ₃ Ir _{1.50}	
Formula weight	749.24	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.1015(5) Å	a = 72.068(5)°.
	b = 10.4149(5) Å	b = 74.301(5)°.
	c = 15.4743(9) Å	g = 63.143(5)°.
Volume	1365.16(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.823 Mg/m ³	
Absorption coefficient	16.802 mm ⁻¹	
F(000)	729	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.283 x 0.141 x 0.113 mm ³	
Theta range for data collection	4.875 to 62.813°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -11<=k<=10, -17<=l<=17	
Reflections collected	8822	
Independent reflections	4338 [R(int) = 0.0241]	
Completeness to theta = 62.813°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.240 and 0.048	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4338 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.115	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0636	
R indices (all data)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0642	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.775 and -0.949 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 20218o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Erlaubnis der Wiederverwendung von bereits veröffentlichtem Material

Die in dieser Dissertation dargestellten Publikationen des *Journal of Organometallic Chemistry* wurden mit Zustimmung des Verlegers laut deren Website erneut gedruckt (Abbildung 64)^[77].

Author rights

The below table explains the rights that authors have when they publish with Elsevier, for authors who choose to publish either open access or subscription. These apply to the corresponding author and all co-authors.

Author rights in Elsevier's proprietary journals	Published open access	Published subscription
Retain patent and trademark rights	√	√
Retain the rights to use their research data freely without any restriction	√	√
Receive proper attribution and credit for their published work	√	√
Re-use their own material in new works without permission or payment (with full acknowledgement of the original article): 1. Extend an article to book length 2. Include an article in a subsequent compilation of their own work 3. Re-use portions, excerpts, and their own figures or tables in other works.	√	√
Use and share their works for scholarly purposes (with full acknowledgement of the original article): 1. In their own classroom teaching. Electronic and physical distribution of copies is permitted 2. If an author is speaking at a conference, they can present the article and distribute copies to the attendees 3. Distribute the article, including by email, to their students and to research colleagues who they know for their personal use 4. Share and publicize the article via Share Links, which offers 50 days' free access for anyone, without signup or registration 5. Include in a thesis or dissertation (provided this is not published commercially) 6. Share copies of their article privately as part of an invitation-only work group on commercial sites with which the publisher has a hosting agreement	√	√
Publicly share the preprint on any website or repository at any time.	√	√
Publicly share the accepted manuscript on non-commercial sites	√	√ using a CC BY-NC-ND license and usually only after an embargo period (see Sharing Policy for more information)
Publicly share the final published article	√ in line with the author's choice of end user license	×
Retain copyright	√	×

Abbildung 64: Autorenrechte beim Verlag Elsevier^[77].

8. Lebenslauf

Name: Yanik Peter Becker
 Familienstand: ledig



Ausbildung

09.2018 – 10.2021	Promotion an der TU Kaiserslautern
10.2016 – 07.2018	Masterstudium in Chemie an der TU Kaiserslautern
09.2017 – 12.2017	Gaststudienaufenthalt an der University of Edinburgh
04.2014 – 09.2016	Bachelorstudium in Chemie an der TU Kaiserslautern
08.2005 – 03.2014	Immanuel-Kant-Gymnasium in Pirmasens Allgemeine Hochschulreife

Auszeichnungen und Kenntnisse

Auszeichnungen: 2019 Auszeichnung der Masterarbeit durch die
 Kreissparkassen Stiftung für die TU Kaiserslautern

2015 – 2018 Deutschlandstipendium

Sprachkenntnisse: Englisch (fließend), Französisch (Grundkenntnisse),
 Latinum

Publikationen:

[1] Jones, Alexander; Rank, Christian; Becker, Yanik; Malchau, Christian; Funes-Ardoiz, Ignacio; Maseras, Feliu; Patureau, Frederic, *Chem.-Eur. J.*, **2018**, *24*, 15178.

DOI: 10.1002/chem.201802886

[2] Becker, Yanik; Schön, Florian; Becker, Sabine; Sun, Yu; Thiel, Werner R., *J. Organomet. Chem.* **2021**, *940*, 121780.

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121780

[3] Becker, Yanik; Huber, Maximilian; Becker, Sabine; Sun, Yu; Niedner-Schatteburg, Gereon; Thiel, Werner R, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *954-955*, 122063.

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122063

Waldfishbach-Burgalben, den 24.10.2021

Yanik Becker