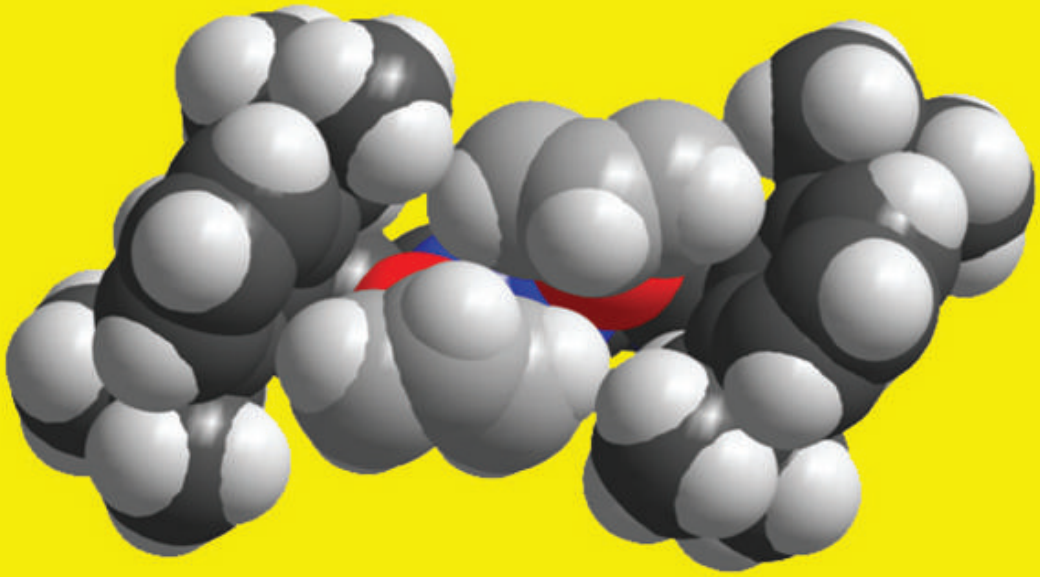
Ulrich Jürgen Scheele

Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen

mit neuartigen Pyrazol-NHC- und Pyridazin-NHC-Hybridliganden



Cuvillier Verlag Göttingen

Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen mit neuartigen Pyrazol-NHC- und Pyridazin-NHC-Hybridliganden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Ulrich Jürgen Scheele
aus Kassel

Göttingen 2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-704-4

D7

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2008

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2008
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-704-4

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 2004 bis März 2008 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franc Meyer am Anorganisch-Chemischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen.

„Wer sich Steine zurechtlegen kann, über die er stolpert,

hat Erfolg in den Naturwissenschaften.“

Erwin Chargaff (1905-2002, österreichisch-amerikanischer Biochemiker und Schriftsteller)

INHALTSVERZEICHNIS

A ALLGEMEINER TEIL 1

1 EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND 1

1.1 Carbene 1

1.1.1 Allgemeines 1

1.1.2 Elektronenkonfiguration, Reaktivität und Stabilität 1

1.1.3 Entwicklung der Carben-Chemie 3

1.1.4 Vorteilhafte Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene 4

1.2 N-heterocyclische Carbene und Katalyse 6

1.2.1 Katalyse 6

1.2.2 *N*-heterocyclische Carbene als Katalysatoren 7

1.2.3 NHC-Komplexe als Katalysatoren 8

2 ZIELSETZUNG 10

3 LIGANDEN 12

3.1 Synthesestrategie 12

3.2 Schlüsselverbindungen 12

3.3 Seitenarme 13

3.4 Liganden auf Basis von Pyrazol 17

3.4.1 Synthesen und Diskussion 17

3.4.2 Ergebnisse 20

3.5 Liganden auf Basis von Pyridazin 21

3.5.1 Synthesen, Analytik und Diskussion 21

3.5.2 Strukturdiskussion 28

3.5.3 Ergebnisse 29

3.6 Liganden auf Basis von Phthalazin 29

3.7 Hybridliganden auf Basis von Pyridazin 30

3.7.1 Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 30

3.7.2 Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 33

3.7.3 Ergebnisse 34

3.8 Sonstige Liganden 35

4 FREIE CARBENE 36

5 NHC-KOMPLEXE 38

5.1 Testreaktionen *38*
5.2 Quecksilberkomplexe *40*
5.2.1 Synthesen, Analytik und Diskussion 40
5.2.2 Strukturdiskussion 42
5.2.3 Weitere Syntheseversuche 44
5.2.4 Ergebnisse 45
5.3 Silberkomplexe *45*
5.3.1 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe 45
5.3.2 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe 48
5.3.3 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis 56
5.3.4 Ergebnisse 57
5.4 Palladiumkomplexe *58*
5.4.1 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe 58
5.4.2 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe 59
5.4.3 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis 63
5.4.4 Pd-Komplexe mit sonstigen NHC-Liganden 76
5.4.5 Ergebnisse 82
5.5 Nickel-, Rhodium- und Rutheniumkomplexe *84*
5.5.1 Nickelkomplexe 84
5.5.2 Rhodiumkomplexe 86
5.5.3 Rutheniumkomplexe 87
5.5.4 Ergebnisse 88
6 WEITERE KOMPLEXE 89
6.1 Komplexe mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden *89*
6.2 Komplexe mit NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden *93*
6.3 Ergebnisse *94*
7 KATALYSE 95
7.1 Mizoroki-Heck Testreaktionen *95*
7.1.1 Hintergrund 95
7.1.2 Durchführung und Resultate 96
7.1.3 Diskussion 96
7.2 Polymerisation von Norbornen *99*
7.2.1 Hintergrund 99
7.2.2 Durchführung, Resultate und Diskussion 100

7.3 Ergebnisse *103*
8 ZUSAMMENFASSUNG 104
8.1 Schlüsselverbindungen, Seitenarme und Liganden *104*
8.2 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis *106*
8.3 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis *108*
8.4 Katalyse *111*
9 PERSPEKTIVEN 112
B EXPERIMENTELLER TEIL 115
1 ALLGEMEINES 115
2 ANALYTIK 117
3 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE 120
3.1 Allgemeine Synthesevorschriften *120*
3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift A 120
3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift B 121
3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift C 121
3.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift D 122
3.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift E 122
3.1.6 Allgemeine Synthesevorschrift F 123
3.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift G 123
3.1.8 Allgemeine Synthesevorschrift H 124
3.1.9 Allgemeine Synthesevorschrift I 124
3.1.10 Allgemeine Synthesevorschrift J 125
3.1.11 Allgemeine Synthesevorschrift K 125
3.1.12 Allgemeine Synthesevorschrift L 126
3.1.13 Allgemeine Synthesevorschrift M 126
3.1.14 Allgemeine Synthesevorschrift N 127
3.2 Synthese von substituierten Imidazolen *127*
3.2.1 Synthese von **1a** 127
3.2.2 Synthese von **1c** 127
3.2.3 Synthese von **1d** 128
3.2.4 Synthese von **1e** 129
3.2.5 Synthese von **1f** 129
3.2.6 Synthese von **1g** 130
3.2.7 Synthese von **1h** 130

3.2.8 Synthese von **1i** 131
3.2.9 Synthese von **1j** 132
3.2.10 Synthese von **1k** 132
3.2.11 Synthese von **1l** 133
3.2.12 Synthese von **1p** 133
3.2.13 Synthese von **1q** 134
3.2.14 Synthese von **1t** 135
3.2.15 Synthese von **1u** 136
3.3 Synthese von Pyrazol-Imidazol-Verbindungen 137
3.3.1 Synthese von **2a** 137
3.3.2 Synthese von **2b** 138
3.3.3 Synthese von **2d** 139
3.3.4 Synthese von **2h** 140
3.3.5 Synthese von **2o** 141
3.3.6 Synthese von **2q** 143
3.3.7 Synthese von **3a** 143
3.3.8 Synthese von **3b** 144
3.3.9 Synthese von **3d** 144
3.3.10 Synthese von **3q** 145
3.3.11 Synthese von **3t** 146
3.3.12 Synthese von **4a** 147
3.3.13 Synthese von **4b** 147
3.3.14 Synthese von **4d** 148
3.3.15 Synthese von **4n** 149
3.3.16 Synthese von **4q** 150
3.3.17 Synthese von **4t** 150
3.4 Synthese von Pyridazin-Imidazol-Verbindungen 151
3.4.1 Synthese von **6a** 151
3.4.2 Synthese von **6b** 152
3.4.3 Synthese von **6c** 153
3.4.4 Synthese von **6d** 154
3.4.5 Synthese von **6i** 155
3.4.6 Synthese von **6m** 155
3.4.7 Synthese von **6n** 156

3.4.8 Synthese von **6o** 157
3.4.9 Synthese von **6p** 158
3.4.10 Synthese von **6q** 158
3.4.11 Versuch der Synthese von **6r** 159
3.4.12 Versuch der Synthese von **6s** 161
3.4.13 Synthese von **8** 163
3.4.14 Synthese von **10b** 164
3.4.15 Synthese von **10d** 165
3.4.16 Synthese von **10h** 165
3.4.17 Synthese von **10i** 166
3.4.18 Synthese von **10j** 167
3.4.19 Synthese von **10k** 168
3.4.20 Synthese von **10p** 169
3.4.21 Synthese von **12a** 170
3.4.22 Synthese von **12b** 171
3.4.23 Synthese von **12c** 172
3.4.24 Synthese von **12d** 172
3.4.25 Synthese von **12m** 173
3.4.26 Synthese von **12n** 174
3.4.27 Synthese von **12o** 175
3.4.28 Synthese von **12p** 176
3.4.29 Synthese von **12q** 177
3.4.30 Synthese von **13b/p** 178
3.4.31 Synthese von **14b** 179
3.4.32 Synthese von **14j** 180
3.4.33 Synthese von **14p** 181
3.4.34 Synthese von **15b** 182
3.5 Synthese von Phthalazin-Imidazol-Verbindungen *183*
3.5.1 Synthese von **16d** 183
3.5.2 Synthese von **17d** 184
3.6 Synthese von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen *185*
3.6.1 Synthese von **18$^{Me/Me}$** 185
3.6.2 Synthese von **19$^{H/H}$** 185
3.6.3 Synthese von **19$^{Me/Me}$** 186

3.6.4 Synthese von **19**$^{\mathbf{Ph/Ph}}$ 187
3.6.5 Synthese von **19**$^{\mathbf{Mes/H}}$ und **19**$^{\mathbf{H/Mes}}$ 187
3.6.6 Synthese von **19**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 188
3.7 Synthese von Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen 189
3.7.1 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 189
3.7.2 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 190
3.7.3 Synthese von **20a**$^{\mathbf{Ph/Ph}}$ 191
3.7.4 Synthese von **20e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 191
3.7.5 Synthese von **20n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 192
3.7.6 Synthese von **21e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 193
3.7.7 Synthese von **21n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 194
3.8 Synthese sonstiger Liganden 195
3.8.1 Synthese von **22b** 195
3.8.2 Synthese von **23b** 196
3.8.3 Synthese von **24b** 197
3.9 Synthese von Quecksilberkomplexen 198
3.9.1 Synthese von **25a** 198
3.9.2 Synthese von **25b** 199
3.9.3 Synthese von **25c** 200
3.9.4 Synthese von **25m** 201
3.9.5 Synthese von **25n** 201
3.9.6 Synthese von **25o** 202
3.9.7 Synthese von **26b** 203
3.9.8 Synthese von **27b** 204
3.9.9 Synthese von **28e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 205
3.10 Synthese von Silberkomplexen 206
3.10.1 Synthese von **29a** 206
3.10.2 Synthese von **29b** 207
3.10.3 Synthese von **29n** 208
3.10.4 Synthese von **30b** 209
3.10.5 Synthese von **30n** 209
3.10.6 Synthese von **30t** 210
3.10.7 Synthese von **31d** 210
3.10.8 Synthese von **33d** 212

3.10.9 Synthese von **34d** 212
3.10.10 Synthese von **35b** 212
3.11 Synthese von Palladiumkomplexen *214*
3.11.1 Synthese von **36n** 214
3.11.2 Synthese von **37b** 214
3.11.3 Synthese von **37d** 216
3.11.4 Synthese von **37n** 218
3.11.5 Synthese von **38b** 219
3.11.6 Synthese von **39b** 221
3.11.7 Synthese von **40b** 222
3.11.8 Synthese von **41b** 223
3.11.9 Synthese von **42b** 224
3.11.10 Synthese von **43b** 225
3.11.11 Synthese von **44b** 226
3.11.12 Nebenprodukte der Bildung von **43b** und **44b** 227
3.11.13 Synthese von **45b** 227
3.11.14 Synthese von **46a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 228
3.11.15 Synthese von **46e**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 229
3.11.16 Synthese von **46n**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 230
3.11.17 Synthese von **48r** 230
3.11.18 Synthese von **49b** 231
3.11.19 Synthese von **51b** 232
3.11.20 Synthese von **52b** 233
3.12 Synthese von Nickelkomplexen *234*
3.12.1 Synthese von **53a** 234
3.13 Synthese von Rhodiumkomplexen *235*
3.13.1 Synthese von **56**$^{\mathbf{Me/Me}}$ 235
3.14 Bimetallische Komplexe *236*
3.14.1 Versuch der Synthese von **57a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 236
3.14.2 Versuch der Synthese von **58a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ 237
3.15 Katalyse-Testreaktionen *237*
3.15.1 Mizoroki-Heck-Kreuzkupplug 237
3.15.2 Polymerisation von Norbornen 238

C ANHANG 239

1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 239
2 RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG 241
3 LITERATURVERZEICHNIS 255
4 FORMELÜBERSICHT 271

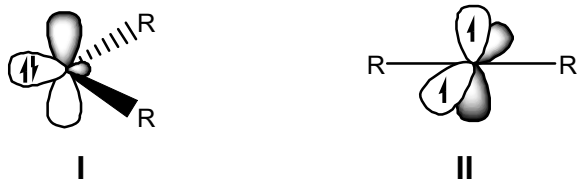
A ALLGEMEINER TEIL

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Carbene

1.1.1 Allgemeines

Kohlenstoff, erstes Element der 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besitzt in der Valenzschale vier Elektronen und kann bis zu vier Bindungen eingehen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass nur zwei Bindungen ausgebildet werden und zwei nichtbindende Elektronen am Kohlenstoffatom verbleiben. Ein solches neutrales Kohlenstoffatom mit sechs Valenzelektronen wird als Carben bezeichnet. Carbene können im Singulett-Zustand **I** vorliegen, sie weisen dann ein Elektronenpaar und ein unbesetztes Orbital auf. Im Triplett-Zustand **II** sind beide Orbitale einfach besetzt (Abbildung 1.1).[1]



I **II**

Abbildung 1.1: Singulett-Carben **I** und Triplett-Carben **II**.

1.1.2 Elektronenkonfiguration, Reaktivität und Stabilität

Ein Triplett-Zustand wird beispielsweise im denkbar einfachsten Carben, dem Methylen (R = H), gefunden.[2,3] Das Kohlenstoffatom weist darin eine sp-Hybridisierung auf und besitzt zwei entartete p-Orbitale (p_x, p_y), das Molekül ist deshalb linear. Weitaus häufiger haben Carbene jedoch gewinkelte Strukturen. Das Kohlenstoffatom ist dann sp^2-hybridisiert, für die nichtbindenden Elektronen stehen zwei Orbitale zur Verfügung: das unveränderte, p_π genannte ursprüngliche p_y-Orbital und ein Hybridorbital, das aufgrund seines s-Anteils mit σ bezeichnet wird. Die vier denkbaren Elektronenkonfigurationen sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Elektronenkonfiguration eines Carbens gibt Auskunft über dessen Reaktionsverhalten. Triplett-Carbene reagieren radikalisch, da sie zwei ungepaarte Elektronen haben und als Diradikale anzusehen sind. Singulett-Carbene können wegen des doppelt besetzten und des leeren Orbitals als Nukleophile oder Elektrophile reagieren.[1] Ob ein Carben als

(lineares) Triplett oder gewinkeltes Singulett vorliegt, hängt von der energetischen Differenz der σ- und p_π-Orbitale ab. Diese Differenz ist davon abhängig, welchen elektronischen Effekten das Carben-Kohlenstoffatom ausgesetzt ist.

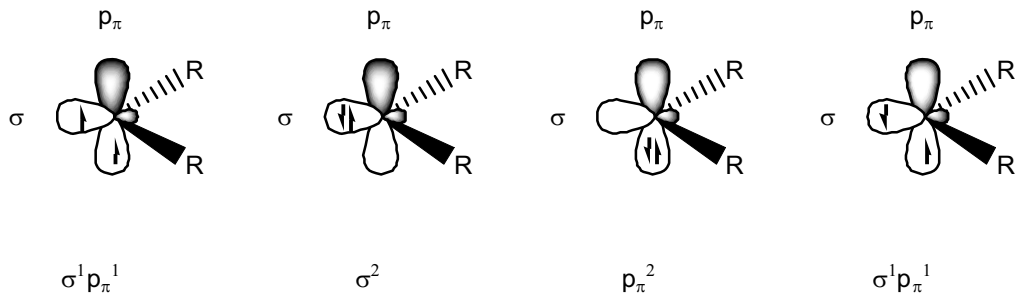


Abbildung 1.2: Elektronenkonfigurationen von Carbenen.

Durch elektronenziehende Substituenten (–I-Effekt) wird das σ-Orbital energetisch abgesenkt und stabilisiert, die Energiedifferenz zum energetisch unveränderten p_π-Orbital wird größer. Die Bevorzugung des Singulett-Zustands ist die Folge. Substituenten mit +I-Effekt führen zu Carbenen mit Triplett-Elektronenkonfiguration.

Außer induktiven spielen auch mesomere Effekte eine Rolle. Ist der Carben-Kohlenstoff an zwei Substituenten mit unbesetztem Orbital (–M-Effekt) gebunden (z. B. Bor), so wird Elektronendichte vom Carben auf die Heteroatome übertragen. Der positive mesomere Effekt führt zur energetischen Anhebung des p_π-Orbitals. Der vergrößerte Abstand der Orbitale erzwingt ein lineares Singulett-Carben **III** (Abbildung 1.3).

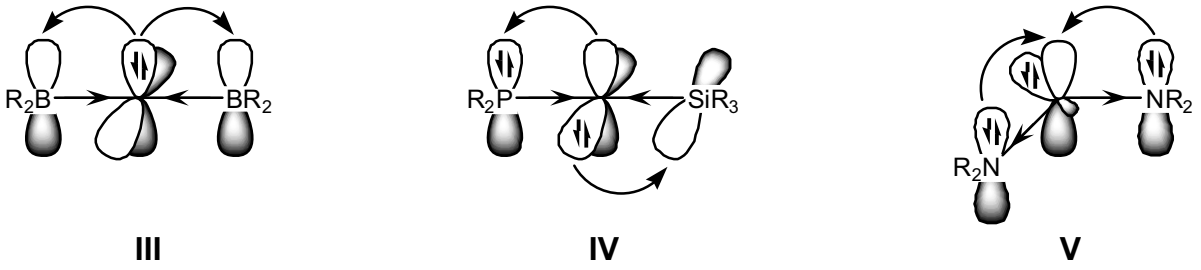


Abbildung 1.3: Elektronische Effekte der Substituenten bei Diboryl- **III**, Phosphinosilyl- **IV** und Diamino-carbenen **V**. Die Pfeile veranschaulichen die induktiven und mesomeren Effekte.

Ist ein Substituent mit –M-Effekt (z. B. SiR_3) und einer mit +M-Effekt (z. B. PR_2) vorhanden, entsteht ein Allen-artiges System **IV**. Zwei Substituenten mit +M-Effekt (z. B. $–NR_2$, –OR, Halogen) können Elektronendichte in das p_π-Orbital übertragen und das Carben **V** dadurch stabilisieren.[1] Die resultierende drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung ist in Abbildung 1.4 anhand zwitterionischer Grenzstrukturen illustriert.

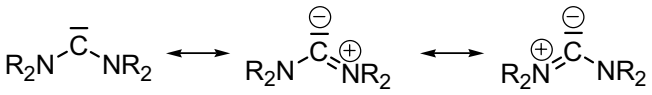


Abbildung 1.4: Mesomere Grenzstrukturen eines Diaminocarbens **V**.

Sterische Effekte sind gegenüber den elektronischen Effekten zweitrangig. Sperrige Reste können aber helfen, Carbene kinetisch zu stabilisieren. Auch die in Imidazol-2-yliden **VI** (Abbildung 1.5) vorhandene Aromatizität trägt zur Stabilisierung bei. *N*-heterocyclische Carbene (NHC) haben sich deshalb zu einer wichtigen Verbindungsklasse entwickelt.

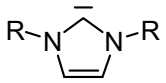
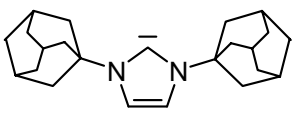


Abbildung 1.5: *N*-heterocyclisches Carben (Imidazol-2-yliden) **VI**.

NHC sind aufgrund der beschriebenen elektronischen Effekte starke Nukleophile und schwache Elektrophile. Ihr Einsatz ist in einer Vielzahl von Reaktionen möglich. Die Bandbreite umfasst dabei 1,2-Umlagerungen, Dimerisierungen, Addition an C–C- und C–X-Doppel- und Dreifachbindungen, Insertion in C–H- und X–H-Bindungen sowie Addition an Lewis-Basen und Lewis-Säuren.[1] *N*-heterocyclische Carbene können deshalb mit sehr vielen Elementen Verbindungen eingehen.[2,4]

1.1.3 Entwicklung der Carben-Chemie

Carbene sind wegen ihrer beiden freien Elektronen hochreaktive Spezies, die oft nicht isoliert werden können. Obwohl sich Chemiker seit über 170 Jahren mit Carbenen beschäftigen,[3] gelang erst 1991 die Isolierung und Charakterisierung eines freien, stabilen Carbens (**VII**, Abbildung 1.6).[5] Diese Entdeckung stellt einen Meilenstein in der Entwicklung der Carben-Chemie dar und führte zu einem rapide wachsenden Interesse an (*N*-heterocyclischen) Carbenen.



VII

Abbildung 1.6: Erstes isoliertes, stabiles NHC.

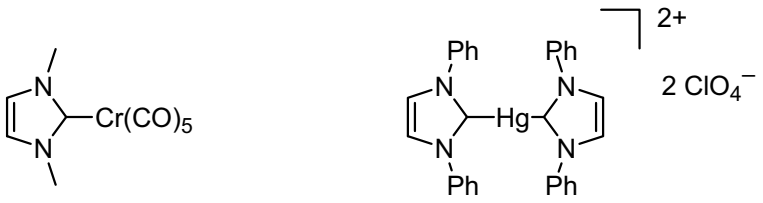
Komplexe mit Carbenen waren schon früher bekannt. 1964 berichtete Fischer über den Carbenkomplex **VIII** (Abbildung 1.7),[6] der das erste Beispiel einer Verbindungsklasse

darstellt, die später als „Fischer-Carbenkomplexe“ bezeichnet wurden. Das elektrophil reagierende Carben besitzt mindestens einen π-Donor-Substituenten (z. B. $–NR_2$, –OR) und ist an ein spätes Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe gebunden, das gute π-Akzeptorliganden trägt.[7] Demgegenüber zeichnen sich sogenannte „Schrock-Carbenkomplexe“ wie z. B. **IX** durch frühe Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen ohne π-Akzeptor-Coliganden aus. Das nukleophil reagierende Carben trägt keine π-Donor-Substituenten, sondern H-Atome oder Alkylreste. Bei Schrock-Komplexen handelt es sich im engeren Sinn nicht um Carben-, sondern um Alkylidenkomplexe.[8]

VIII **IX**

Abbildung 1.7: Beispiele für einen Fischer-Carbenkomplex **VIII** und einen Schrock-Carbenkomplex **IX**.

Über die ersten Komplexe mit NHC wurde 1968 berichtet. Die von Öfele[9] und Wanzlick[10] synthetisierten NHC-Komplexe **X** und **XI** sind in Abbildung 1.8 gezeigt.



X **XI**

Abbildung 1.8: Erste bekannte NHC-Komplexe.

Der durch die Isolierung des freien Carbens **VII** ausgelöste Boom der NHC-Chemie hält unvermindert an, zu diesem Themengebiet erschienen in den letzten Jahren jeweils mehrere hundert Veröffentlichungen, darunter auch einige Bücher[11,12] und Übersichtsartikel,[13-26] die die Entwicklungen zusammenfassen. Ein wesentlicher Grund für das rege Interesse liegt in den Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene begründet.

1.1.4 Vorteilhafte Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene

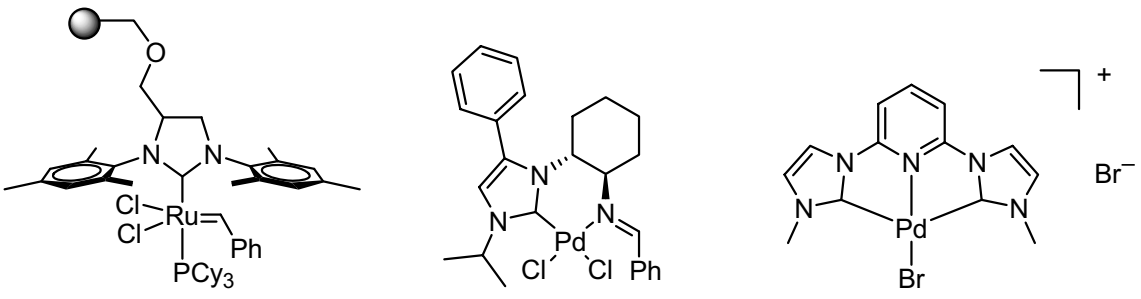
N-heterocyclische Carbene sind ausgeprägte σ-Donoren. Sie sind eher mit Liganden vergleichbar, die über Heteroatome wie N, O oder P binden, als mit klassischen Fischer- oder Schrock-Carbenen. Experimentelle und theoretische Arbeiten belegen, dass der π-Rück-

bindungsanteil in NHC-Komplexen gering, aber nicht vernachlässigbar ist.[27-34] Röntgenstrukturdaten verschiedener Carbenkomplexe zeigen signifikant längere Kohlenstoff-Metall-Bindungen, als in Alkylidenkomplexen mit C=M-Doppelbindungen gefunden werden. Eine freie Drehbarkeit um die Metall-NHC-Bindung legt die Annahme einer Einfachbindung ebenfalls nahe. NHC weisen also einen fast ausschließlichen σ-Donor-Charakter auf.

Der starke σ-Donor-Charakter der NHC führt in Komplexen zu einer Polarisierung von Orbitalen des Metallatoms. Das auf den NHC-Liganden gerichtete p-Orbital des Metalls wird positiv polarisiert, die gegenüberliegende Seite erfährt eine negative Polarisierung. Der *trans*-ständige Ligand wird durch die axiale Polarisierung der Bindung geschwächt, man bezeichnet diese Tatsache als *trans*-Effekt.[35-37]

Als starke σ-Donoren bilden NHC sehr stabile Bindungen zu Metallen aus, eine geringe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der NHC-Komplexe ist die Folge. Diese Eigenschaften und die Möglichkeit, sterisch anspruchsvolle Gruppen an den Stickstoffatomen des NHC einzuführen, stellen einen großen Vorteil gegenüber tertiären Phosphanen dar.[32,38,39]

Die einfache Variierbarkeit der NHC ist generell ein Vorteil. Die ursprünglich verwendeten NHC wurden aus Imidazoliumsalzen mit zwei identischen Kohlenwasserstoff-Resten gewonnen, die über ein Standardverfahren leicht zugänglich sind.[40] Im Lauf der Zeit wurden vielfältige Veränderungen entwickelt, dazu gehören unter anderem Rückgrat-Substitution,[41,42] Immobilisierung,[16,25,43] Verknüpfung mit weiteren direkt oder indirekt an das NHC gebundenen Metallatomen,[44-50] Chiralität[51-53] und Einführung verschiedener *N*-Substituenten, darunter auch solche mit zusätzlichen Donoratomen und/ oder mehreren NHC, die zur Chelatbildung geeignet sind.[51,54-73] Beispiele für Komplexe mit substituierten NHC sind in Abbildung 1.9 gezeigt.



XII **XIII** **XIV**

Abbildung 1.9: Beispiele für funktionalisierte NHC-Komplexe. Rückgrat-Substitution und Fixierung an einem Harz (**XII**), chiraler Pd-NHC-Imin-Chelatkomplex (**XIII**), dreizähniger CNC-Komplex (**XIV**).

Günstig wirkt sich auch aus, dass NHC-Komplexe über viele sehr verschiedene Synthesewege zugänglich sind.[74,75] Die am häufigsten verwendeten Methoden sind der Umsatz von Azoliumsalzen mit basischen Metallsalzen und die Verwendung freier Carbene, die ggf. *in situ* hergestellt werden. Oft ist auch eine Transmetallierung mit Silber-NHC-Komplexen möglich.[19]

1.2 *N*-heterocyclische Carbene und Katalyse

1.2.1 Katalyse

Um Edukte in Produkte überführen zu können, muss die dafür erforderliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Ist die Energiebarriere hoch, so verläuft die Reaktion langsam, sie kann aber durch Zugabe eines Katalysators beschleunigt werden. Der Katalysator greift in die Reaktion ein, indem er den Verlauf/ Mechanismus der Reaktion verändert, so die notwendige Aktivierungsenergie verringert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Der Katalysator nimmt also an der Reaktion teil, geht aber unverändert aus ihr hervor. Die Lage eines chemischen Gleichgewichts wird durch einen Katalysator nicht verändert, da er Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt.

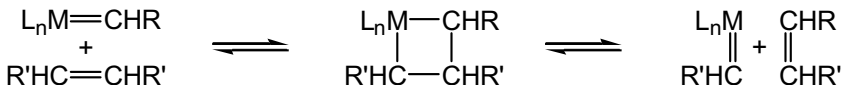
Seit dem Beginn des Lebens auf der Erde vor mehreren Milliarden Jahren hat die Evolution eine faszinierende Vielfalt von Biokatalysatoren hervorgebracht. Diese Enzyme sind in der Lage, schnell und gezielt bestimmte Reaktionen zu katalysieren. Damit erfüllen sie alle Anforderungen, die an einen Katalysator gestellt werden: Sie besitzen eine hohe Aktivität, zeigen große Selektivität bezüglich bestimmter Produkte und haben eine ausreichend lange Lebensdauer. Vom Menschen entwickelte technische Katalyseverfahren bleiben hinter der herausragenden Leistungsfähigkeit von Enzymen oft weit zurück, liefern aber trotzdem einen wertvollen Beitrag, ohne den die heutige hochindustrialisierte und technisierte Gesellschaft nicht denkbar wäre. In den unterschiedlichsten Themenfeldern sind katalytische Prozesse von Bedeutung, diese reichen von der Petrochemie über die Darstellung von Grundchemikalien wie z. B. Ammoniak bis zu umweltrelevanten Anwendungen (Abgasreinigung) oder der Synthese von Materialien (z. B. Polymeren).

Bei Katalyseprozessen wird zwischen homogenen und heterogenen Verfahren unterschieden, abhängig davon, ob Katalysator und reagierende Stoffe in einer einzigen oder in verschiedenen Phasen vorliegen. Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile, beispielsweise ist bei der heterogenen Katalyse eine Trennoperation von Produkten und Katalysator nicht nötig oder sehr einfach und die Verluste an Katalysator sind gering. Für homogene Katalysatoren

gilt dies nicht, sie besitzen dafür andere positive Eigenschaften: Aufgrund der definierten Struktur weisen sie oft eine hohe Selektivität auf, sind modifizierbar und können unter milden Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren werden industriell eingesetzt.

Unter den technischen Verfahren mit wirtschaftlicher Bedeutung kommt der Olefinmetathese eine herausragende Bedeutung zu.[76,77] Bekannte Verfahren mit hohen Jahresproduktionen sind der Shell Higher Olefin Process (SHOP), der Phillips-Triolefin-Prozess, der Norsorex-Prozess und das Hüls-Vestenamer-Verfahren. Grundlage all dieser Prozesse ist die Metathese-Reaktion, für deren Entwicklung Chauvin, Grubbs und Schrock mit dem Nobelpreis für Chemie 2005 ausgezeichnet wurden.

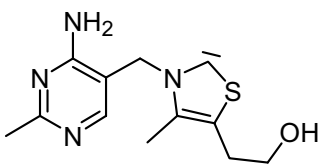
Der Begriff „Metathese“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie Umstellung. Umgestellt bzw. ausgetauscht werden Alkylideneinheiten $=CR_2$. Der Mechanismus der Olefinmetathese wurde von Chauvin aufgeklärt (Schema 1.1). Durch [2+2]-Cycloaddition wird zunächst ein Metallacyclobutan gebildet, aus dem anschließend durch [2+2]-Cycloreversion das Produkt freigesetzt und der Katalysator zurückgebildet wird.[78]



Schema 1.1: Mechanismus der Olefinmetathese (Chauvin-Mechanismus).

1.2.2 *N*-heterocyclische Carbene als Katalysatoren

NHC können z. B. in Cycloadditionsreaktionen und nukleophilen aromatischen Substitutionen als Katalysatoren dienen.[23] Die Umesterung von Enolestern mit primären Alkoholen[23,79] und Polymerisationsreaktionen[80] sind weitere Einsatzgebiete für metallfreie NHC-Katalysatoren. Auch in der Natur werden durch Carbene Reaktionen katalysiert, beispielsweise wird Pyruvat durch das vom Vitamin B_1 abgeleitete Thiamin-Carben **XV** (Abbildung 1.10) decarboxyliert, wobei Acetaldehyd entsteht.[2,3]

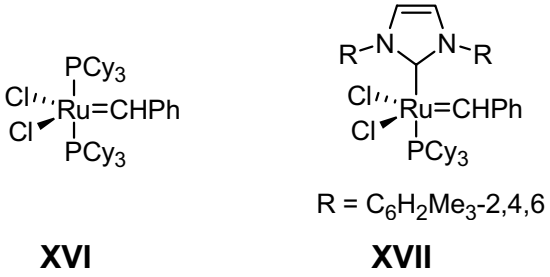


XV

Abbildung 1.10: Thiamin-Carben.

1.2.3 NHC-Komplexe als Katalysatoren

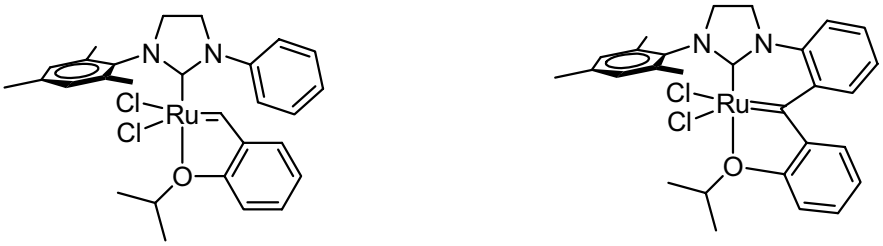
Weitaus häufiger werden NHC jedoch nicht selbst als Katalysatoren verwendet, sondern dienen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Ein von Grubbs entwickelter Katalysator für die Olefinmetathese ist **XVI** (Abbildung 1.11). Dieser Komplex kann mit einem NHC umgesetzt werden, wobei ein Grubbs-Katalysator der zweiten Generation (**XVII**) entsteht.[81-83]



XVI **XVII**

Abbildung 1.11: Grubbs-Katalysator der ersten (**XVI**) und zweiten (**XVII**) Generation.

Vorteil dieses Typs von Komplex sind unter anderem eine deutlich verbesserte Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sowie die Möglichkeit der gezielten Einstellung der Komplexeigenschaften durch Variationen am NHC-Liganden.[38,83-85] Allgemein geht man davon aus, dass ein großer Vorteil von NHC deren inertes Reaktionsverhalten ist. Gerade in den letzten Jahren wurden jedoch mehrere Deaktivierungsmechanismen von Ruthenium-NHC-Komplexen gefunden, in denen der NHC-Ligand seine reine Zuschauerrolle verliert und unter C–C- oder C–H-Bindungsaktivierung angegriffen wird.[86-91] Ein Beispiel für einen Katalysator des Hoveyda-Grubbs Typs (**XVIII**) und das daraus durch C–H-Aktivierung gebildete Zersetzungsprodukt **XIX** sind in Abbildung 1.12 dargestellt.



XVIII **XIX**

Abbildung 1.12: Hoveyda-Grubbs-Verbindung der 2. Generation **XVIII** und deren Zersetzungsprodukt **XIX**.

Während man für Ruthenium-NHC-Komplexe mittlerweile nicht nur die Mechanismen möglicher Selbstreaktionen kennt, sondern bereits Ansätze zu deren Vermeidung entwickelt wurden,[85,92,93] sind für NHC-Komplexe anderer Metalle entsprechende Zersetzungsprozesse oft nicht bekannt. Eine Ausnahme stellen Palladium-NHC-Komplexe dar, die abgesehen von

einer wohlbekannten reduktiven Eliminierung (s. auch Seite 97) durch Ligand-Austausch-reaktionen,[94] Kopplung des NHC an Olefine,[95] Methylgruppenwanderung und -insertion[96] und nukleophilen Angriff von Alkoxiden auf (Allyl)Pd-NHC-Komplexe[97] (s. auch Seite 60) zerstört werden können. Solche Reaktionen sind natürlich nicht gewollt. Um sie gezielt vermeiden zu können, wäre zunächst ihre Erforschung erforderlich. Unabhängig davon kann jedoch auch einfach versucht werden, die Stabilität von NHC-Komplexen zu erhöhen, beispielsweise durch Nutzung von Chelateffekten.[24,25] Eine Vielzahl entsprechender Arbeiten wurde mit NHC-Komplexen verschiedener Metalle durchgeführt, die Bandbreite der dabei genutzten Liganden ist beachtlich. So wurde z. B. über Experimente mit verschiedenen Arten und Anzahlen von zusätzlichen Donoratomen, unterschiedlichen Linkern und die Verknüpfung mehrerer NHC-Einheiten berichtet.[51,54-69]

2 Zielsetzung

In der Literatur sind viele *N*-heterocyclische Carbene beschrieben, die mit einem Stickstoff-Heterocyclus verknüpft sind, wie z. B. in Verbindungen der Typen **A** und **C** in Abbildung 2.1.[67,68,98-106] Komplexe solcher NHC haben in der Vergangenheit viel Aufmerksamkeit erregt und ein großes Potential in katalytischen Anwendungen gezeigt.[25,68,103-106] Die formale Kombination von zwei Einheiten **A** oder **C** stellt eine Weiterentwicklung dar und führt zu deren dinuklearen Analoga **B** und **D**, in denen ein Stickstoff-Heterocyclus nicht nur die Bildung eines Chelats ermöglicht, sondern gleichzeitig zwei NHC-Einheiten verknüpft und Metallionen verbrückt. Komplexe dieser Art waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch nicht bekannt.

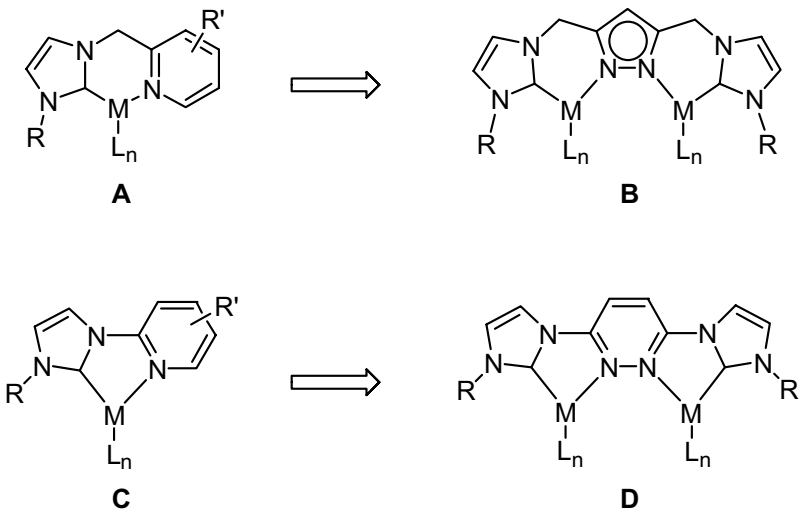


Abbildung 2.1: Bekannte Arten mononuklearer NHC-Chelatkomplexe (links) und daraus abgeleitete dinukleare Komplexe (rechts).

Pyrazolatliganden mit chelatisierenden Seitenarmen in 3- und 5-Position können zur Synthese vielfältiger bimetallischer Komplexe eingesetzt werden,[107-123] einige sind als bioanorganische Modellsysteme oder in Katalysereaktionen einsetzbar.[124-131] Auch von Pyridazin ist bekannt, dass es über seine Stickstoffatome zwei Metallionen verbrücken und damit bimetallische Komplexe bilden kann.[132-135] Aus diesem Grund erscheinen Komplexe des Typs **B** und **D** vielversprechend. Die Synthese von dinuklearen Übergangsmetall-NHC-Komplexen dieser Art ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit.

Die zur Darstellung der Komplexe benötigten Liganden sind zu entwickeln. Für die Ligandsynthese ist ein modularer Ansatz erstrebenswert, um eine breite Palette von Liganden

einfach zugänglich zu machen. Der Einfluss verschiedener Substituenten R auf Ligand- und Komplexeigenschaften kann auf diese Weise untersucht werden.

Den Schwerpunkt der Arbeit bilden die Synthese und Charakterisierung der Liganden und der Komplexe. Es ist bekannt, dass NHC-Liganden in einigen Fällen unerwartete (Neben-)Reaktionen wie C–C- oder C–H-Bindungsaktivierungen eingehen,[86-91,136-138] woraus nicht-klassische Bindungstypen resultieren können.[15] Solche Veränderungen können weitreichende Folgen für die (katalytischen) Eigenschaften eines Komplexes haben, wie anhand zweier verwandter Palladium-NHC-Komplexe mit normaler und abnormaler Koordination gezeigt wurde.[139] Daher ist es von zentraler Bedeutung, die Komplexe vollständig zu charakterisieren und ihre Festkörperstrukturen zu ermitteln. Ein wesentlicher zu erforschender Aspekt ist, ob die Komplexe auch in Lösung stabil sind oder ob sich Veränderungen ergeben.

Die angestrebten Kompartimentliganden stellen eine hochgradig präorganisierte Umgebung zur Verfügung, in der zwei Metallionen in räumlicher Nähe fixiert werden können. Diese werden durch die Liganden, insbesondere solche mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, nach außen abgeschirmt. Somit entsteht im Komplexzentrum von **B** und **D** zwischen den Metallionen eine Bindungstasche. Dort gebundene Coliganden sind wegen des *trans*-Effekts der beiden NHC-Einheiten labil und leicht austauschbar. Komplexe mit katalyserelevanten Metallen wie z. B. Palladium sollten daher in der Lage sein, in der definierten Umgebung des Komplexzentrums Substrate umzusetzen. Dabei können möglicherweise kooperative Effekte auftreten, was in den ursprünglichen Systemen **A** und **C** nicht möglich ist. Es kann daher interessant sein, Komplexe des Typs **B** oder **D** als (Prä-)Katalysatoren in verschiedenen Anwendungen zu testen.

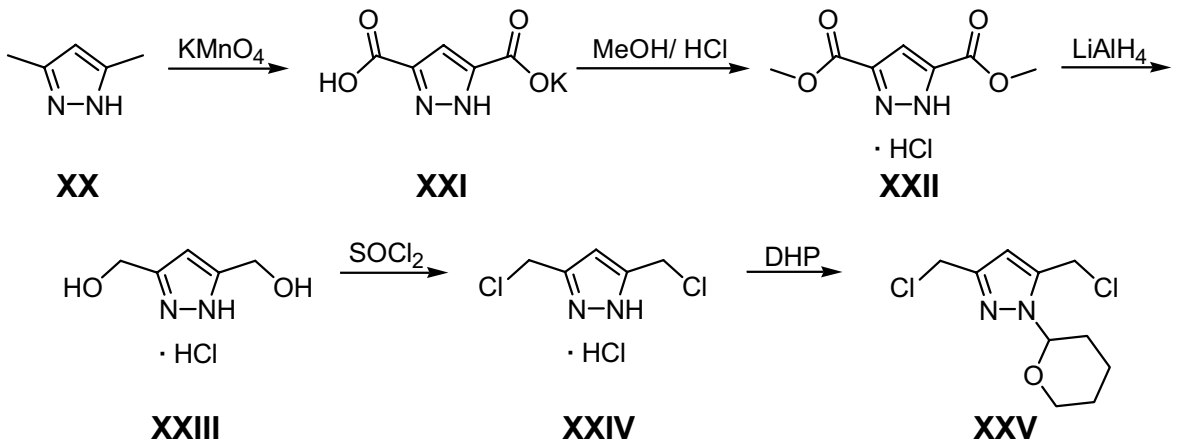
3 Liganden

3.1 Synthesestrategie

Für die Darstellung der Liganden, die jeweils aus einer zentralen verbrückenden Komponente und zwei peripheren Bausteinen bestehen, wurde ein modularer Aufbau gewählt. Sowohl für die Schlüsselverbindung als auch für die Seitenarme stehen jeweils verschiedene Substanzen zur Auswahl, so dass nach dem Baukastenprinzip eine umfangreiche Bibliothek verwandter Verbindungen synthetisiert werden konnte. Auf diese Weise ist eine Vielzahl von Liganden zugänglich, die eine vergleichende Untersuchung zulässt, Rahmenbedingungen für die Synthese von Liganden und Komplexen erkennen lässt und eine gezielte Optimierung der Eigenschaften der Ligandsysteme ermöglicht.

3.2 Schlüsselverbindungen

Ein Grundbaustein für die Ligandsynthese ist 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXV**, dessen Darstellung in Schema 3.1 gezeigt ist.

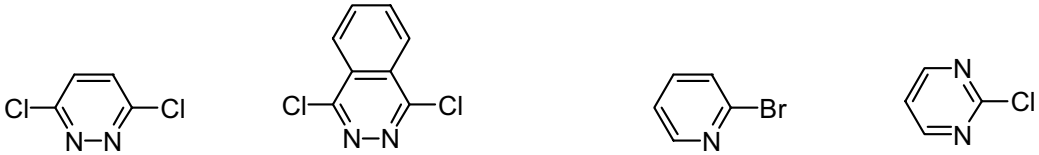


Schema 3.1: Synthese von 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXV**.

Die Darstellung von 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXV** erfolgt in einer Gesamtausbeute von ca. 20 % über die gezeigte fünfstufige Syntheseroute. Nach Literaturvorschrift wird zunächst 3,5-Bis(chlormethyl)-1*H*-pyrazol Hydrochlorid **XXIV** dargestellt.[107] Dazu wird 3,5-Dimethylpyrazol **XX** mit Kaliumpermanganat unter Einleitung von CO_2-Gas zum Monokaliumsalz der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure **XXI** oxidiert, das nach säurekatalytischer Veresterung mit Methanol Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester Hydrochlorid **XXII** ergibt. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu 3,5-Bis(hydroxy-

methyl)pyrazol Hydrochlorid **XXIII**, das durch Reaktion mit Thionylchlorid in **XXIV** überführt wird. Nach abschließender Einführung der Schutzgruppe gemäß Literaturvorschrift wird **XXV** erhalten.[140]

Die in Abbildung 3.1 gezeigten Verbindungen sind kommerziell erhältlich und werden ebenfalls als Schlüsselverbindungen für die Ligandsynthese verwendet. Die aus 3,6-Dichlorpyridazin **XXVI** und 1,4-Dichlorphthalazin **XXVII** synthetisierbaren Liganden sind für die Synthese ein- und zweikerniger Komplexe geeignet, aus 2-Brompyridin **XXVIII** und 2-Chlorpyrimidin **XXIX** können Liganden für mononukleare Komplexe dargestellt werden.



XXVI **XXVII** **XXVIII** **XXIX**

Abbildung 3.1: Grundbausteine der Ligandsynthese

3.3 Seitenarme

Die Stickstoffatome der Schlüsselverbindungen stellen in den Liganden zusätzliche chelatisierende Donoren dar, während die Carbenfunktion an den Seitenarmen lokalisiert ist. Für die Synthese der angestrebten NHC-Komplexe kommen daher theoretisch verschiedene Stickstoff-Heterocyclen als Seitenarme in Frage, darunter Imidazole mit ungesättigtem oder gesättigtem Rückgrat sowie Triazole. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf substituierte Imidazole mit ungesättigtem Rückgrat. Synthesen für Imidazole mit gesättigtem Rückgrat sind oft vielstufig und daher aufwendig.[141-143] Außerdem neigen die resultierenden Carbene zur Dimerisierung, wobei Tetraaminoethylene gebildet werden. Die Folge sind Probleme in der Reaktionsführung. Die Frage, ob zwischen Monomeren und Dimeren ein Gleichgewicht besteht, wird kontrovers diskutiert, neueste Ergebnisse sprechen dafür.[1-3,40] Triazole sind noch weniger geeignet, da bei ihrer Synthese bzw. der darauffolgenden Ligandsynthese bezüglich der Stabilität der stickstoffreichen Heterocyclen unter drastischen Synthesebedingungen Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Imidazole mit ungesättigtem Rückgrat ist bekannt, Darstellung, Anwendung und Eigenschaften dieser Verbindungen sind aus verschiedenen Gründen untersucht worden. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zum Histidin zeigen substituierte Imidazole in biologischen Systemen ein ähnliches Verhalten und erlangen damit

biologisch–medizinische Bedeutung.[144-150] So können Imidazole (und Triazole) beispielsweise an Hämproteine binden und damit die Änderung der Oxidationsstufe des enthaltenen Eisenatoms verhindern.[145] Unter dem Gesichtspunkt der Bioverfügbarkeit sind dabei insbesondere lipophile Verbindungen mit großen, aliphatischen Substituenten von Interesse.[146,147] Ein Problem für Handhabung und Verwendung ergibt sich aus der möglichen Resorbierbarkeit bzw. latenten Toxizität jedoch nicht. Ein weiteres Themenfeld, in dem Imidazole eine Rolle spielen, sind ionische Flüssigkeiten. In anderen Arbeiten spielen dagegen Anwendung und Eigenschaften der Imidazole keine oder nur untergeordnete Rollen, da vielmehr neue bzw. grundlegend veränderte Bedingungen für deren Synthese, z. B. unter Mikrowellenbestrahlung, untersucht werden.[151,152]

Aufgrund des vielschichtigen Interesses sind diverse substituierte Imidazole bekannt. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten bzw. verwendeten substituierten Imidazole **1** sind in Tabelle 3.1 und Abbildung 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Imidazolderivate **1**.

	Verbindung		Verbindung
1a	1-(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazol	**1k**	1-(4-Methoxyphenyl)imidazol
1b	1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol	**1l**	4,5-Dimethyl-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol
1c	1-(2-Methyl-6-*iso*-propylphenyl)-imidazol	**1m**	1,4,5-Trimethylimidazol
1d	1-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imidazol	**1n**	1-Methylimidazol
1e	1-(3,5-Dimethylphenyl)imidazol	**1o**	1-(*n*-Butyl)imidazol
1f	1-(4-Methylphenyl)imidazol	**1p**	1-*(tert*-Butyl)imidazol
1g	1-Phenylimidazol	**1q**	1-(1-Adamantyl)imidazol
1h	1-(4-Nitrophenyl)imidazol	**1r**	4,5-Dichlor-1-methylimidazol
1i	1-(2-Trifluormethylphenyl)imidazol	**1s**	1-Methylbenzimidazol
1j	1-(2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl)-imidazol	**1t**	Imidazo[1,5-*a*]pyridin
		1u	1-Methyl-4,5-dihydro-imidazol

Einige der Verbindungen sind kommerziell erhältlich (**1h**, **1i**, **1k**, **1n**, **1o**, **1r**), allerdings mit Ausnahme von **1n** und **1o** nur in kleinen Mengen verfügbar. Die Halogenierung von Imidazolen ist zwar in der Literatur beschrieben,[153-156] allerdings aufwendig und mit Problemen behaftet (Einfach- und Mehrfachhalogenierung, Identifizierung und Trennung der

Produkte etc.), daher wurde auch **1r** gekauft. Anders stellt sich die Situation für 1-aryl-substituierte Imidazole dar, über deren mögliche Synthesemethoden bereits in der Diplomarbeit ein Überblick gegeben wurde.[74] Als Methode der Wahl wurde hier eine Eintopfsynthese identifiziert (Schema 3.2), über die größere Mengen des jeweiligen Produkts schnell und aus gut verfügbaren Edukten in guten Ausbeuten zugänglich sind. Diese Synthese basiert auf literaturbekannten Vorschriften,[157-161] die bereits in der Diplomarbeit[74] weiterentwickelt und im Rahmen dieser Arbeit maßgeblich optimiert wurden (siehe allgemeine Synthesevorschrift A, Seite 120).

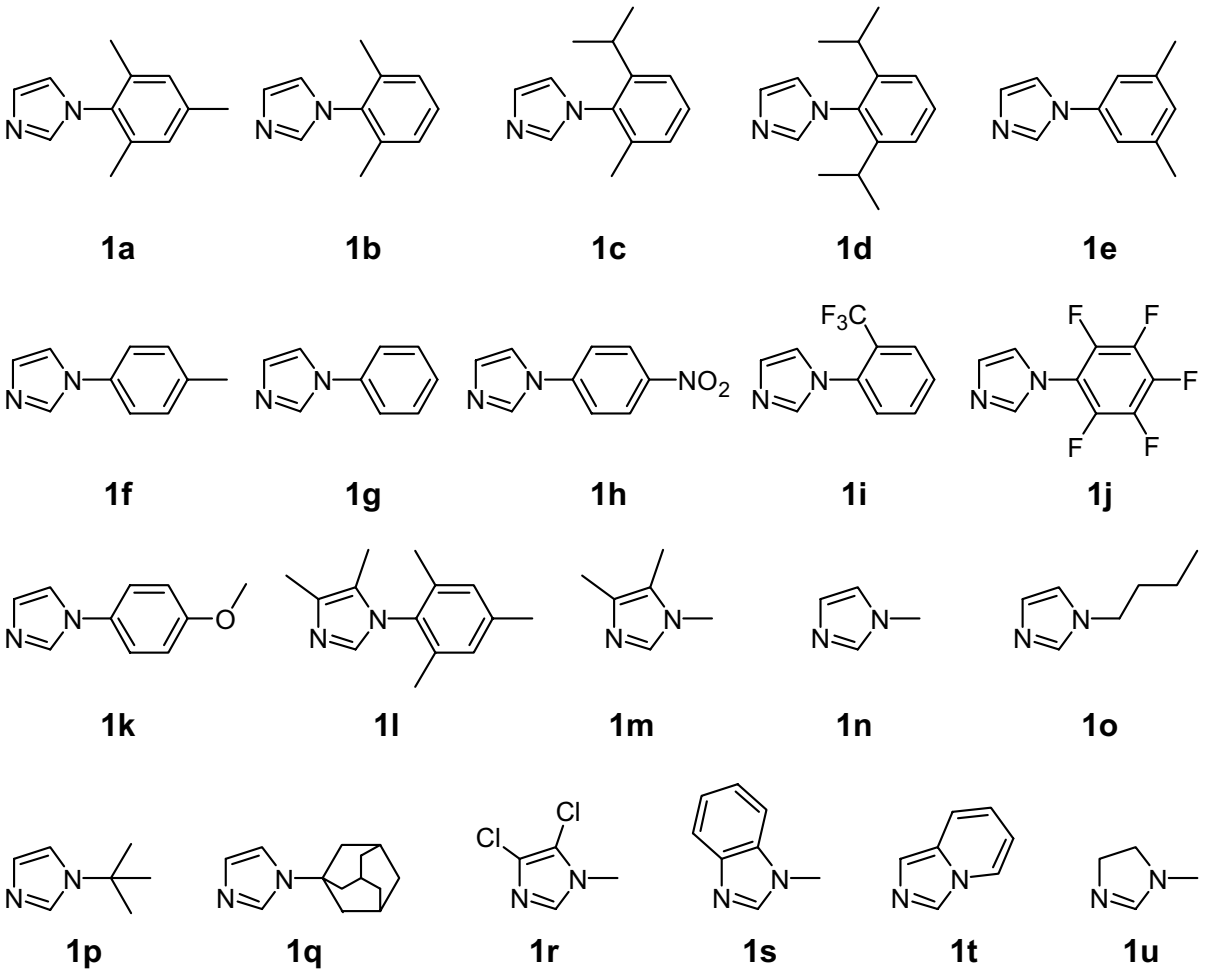
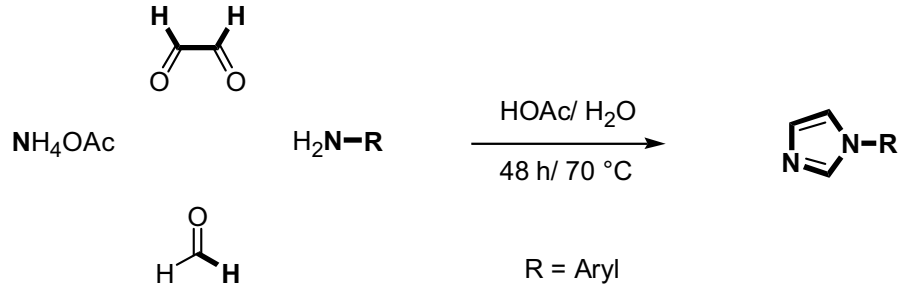


Abbildung 3.2: Imidazolderivate **1**.

Die Verbindungen **1a-g** sowie **1i-k** konnten nach einer einheitlichen Methode dargestellt werden, wodurch keine weitere Ausarbeitung und Optimierung verschiedener Syntheserouten durchgeführt werden musste. In einigen Fällen sind noch verschiedene weitere mögliche Synthesewege bekannt, die teilweise bessere Ausbeuten aufweisen, z. B. unter Verwendung von Kupfer-Katalysatoren.[160,162-166] Nachteilig ist aber in der Regel, dass diese Methoden nur für kleine Ansätze ausgelegt sind und deshalb geringe Mengen an Produkt liefern, das oft

noch säulenchromatographisch gereinigt werden muss, außerdem sind die erforderlichen Edukte (u. a. Brom- und Iodaromaten, Arylboronsäuren) vergleichsweise teuer.



Schema 3.2: Eintopfsynthese für die Darstellung von 1-arylsubstituierten Imidazolen **1**.

Die Synthese von **1h** ging mangels 4-Nitroanilin von 1*H*-Imidazol und 1-Fluor-4-nitrobenzol aus und erfolgte auf zwei verschiedene Arten: Einer Synthese unter konventionellen Bedingungen[144,167] und einer Mikrowellensynthese,[152] die zwar schneller ist, aber nur die Darstellung kleiner Chargen ermöglicht. Bei der Darstellung von **1l** traten Schwierigkeiten auf, da große Mengen eines öligen schwarzen Nebenprodukts entstanden. Auch die Synthese in Anlehnung an andere Vorschriften war nicht erfolgreich.[168,169] Die erzielte Ausbeute lag bei 2 %, die erhaltene Substanz wurde für die Charakterisierung genutzt, die Syntheseversuche ansonsten aber eingestellt.

Die Verbindungen **1c** und **1i** wurden vollständig charakterisiert, allerdings sind für keine der beiden Substanzen in der Literatur Synthesewege oder analytische Daten verfügbar.

Bei einer langsamen Sublimation von **1i** konnten farblose Kristalle erhalten werden, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **1i**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.3118(18), N2–C1 1.3583(18); N1–C1–N2 112.24(12).

Die Imidazole mit aliphatischen Resten konnten nicht nach einer einheitlichen Vorschrift dargestellt werden. Literaturangaben wurden für Synthese und Identifizierung von **1m**,[169-173] **1p**[158] und **1q**[145,147,174] herangezogen. In etwas geringerer Ausbeute konnte **1q** auch über die für arylsubstituierte Imidazole entwickelte Eintopfsynthese dargestellt werden. Die Synthese

von **1p** analog zu der von **1q** ist dagegen nicht durchführbar, da *tert*-Butylbromid bei diesen Bedingungen unter Gasentwicklung (*iso*-Buten) zersetzt wird.

Die übrigen Seitenarme konnten nach Literaturverfahren hergestellt werden. Benzimidazol und Methyliodid konnten mit Natronlauge zu **1s** umgesetzt werden,[175] in Anlehnung an die Literaturvorschrift für die Synthese von **1u**[176] wurde eine Mikrowellensynthese ausgearbeitet (s. Seite 136), die eine deutlich verbesserte Ausbeute lieferte. Der einzige Seitenarm, der über eine zweistufige Synthese dargestellt werden musste, ist **1t**. Dabei wurde im ersten Schritt 2-Picolylamin mit Ameisensäure zu 2-Formamidomethylpyridin umgesetzt,[177] das durch Abgleich mit NMR- und MS-Literaturdaten identifiziert und ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.[178] In der zweiten Stufe der Reaktion wurde das erhaltene 2-Formamidomethylpyridin mit Phosphorylchlorid umgesetzt, wobei der Ringschluss zu **1t** erfolgte.[177,179-181]

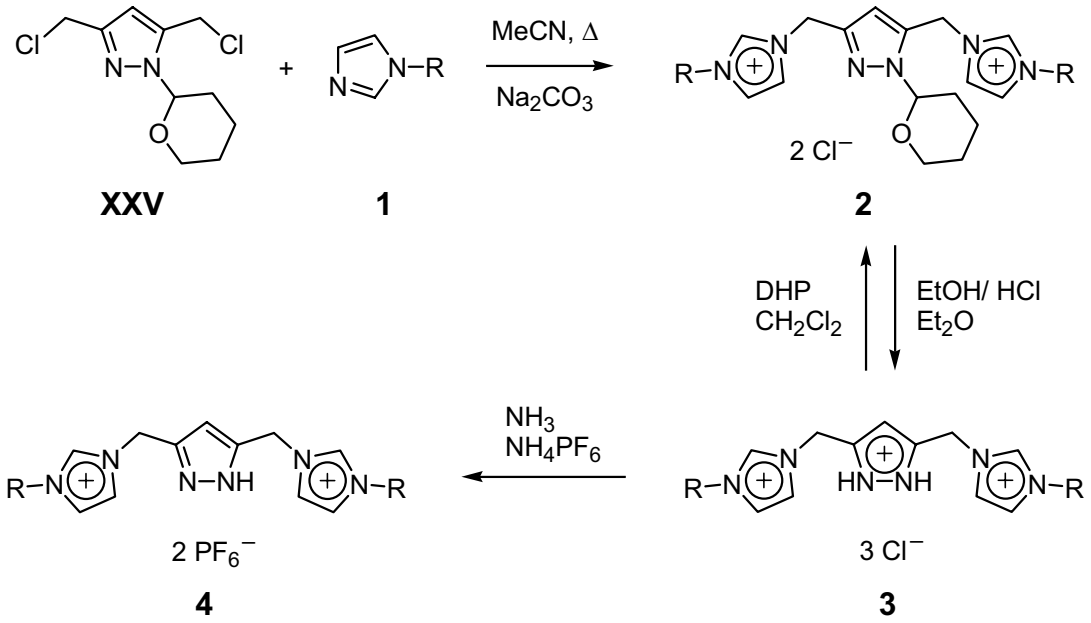
Die einzelnen Imidazole **1** weisen jeweils unterschiedliche Eigenschaften auf, die ihre Einsatzmöglichkeiten beeinflussen. Eine Einschränkung können nachteilige Eigenschaften wie für die Handhabung ungünstige Schmelzpunkte ungefähr bei RT (**1f**, **1m**), Probleme aufgrund sehr guter oder sehr schlechter Löslichkeit (**1h**, **1j**, **1k**), stark hygroskopisches Verhalten (**1m-p**), NMR-Spektren ohne charakteristische Signale (**1g**, **1j**) und unbefriedigende oder unerwartete Reaktivität in der Ligandsynthese (**1h**, **1j**, **1k**, **1r**, **1s**) sein. Überwiegen positive Aspekte, sind die Imidazole **1** oft trotzdem sinnvoll in der Ligandsynthese einsetzbar.

3.4 Liganden auf Basis von Pyrazol

3.4.1 Synthesen und Diskussion

Aus der Tetrahydropyran-(THP)-geschützten Schlüsselverbindung **XXV** und Seitenarmen **1** lassen sich die Vorläuferverbindungen für pyrazolatverbrückte bis(NHC)-Liganden darstellen (Schema 3.3). Im ersten Schritt der Synthese erfolgt durch das Imidazol ein nukleophiler Angriff auf das Kohlenstoffatom des pseudo-benzylischen Chlorids, das abgespalten wird, aber als Gegenion erhalten bleibt. Der kürzlich in der Literatur als erforderlich beschriebene Zusatz von Natriumiodid ist nicht notwendig.[182] Bei der Synthese von **2** erwies sich der Zusatz von Natriumcarbonat als wichtig, da es sonst aufgrund der im Lösungsmittel enthaltenen oder während der Synthese (mehrtägiges Refluxieren) entstehenden Säurespuren zu einer partiellen Abspaltung der Schutzgruppe kommt. Wider Erwarten ließen sich Mischungen aus geschütztem und entschütztem Produkt nicht quantitativ voneinander trennen, alle Versuche hierzu (u. a. Umkristallisation, säulenchromatographische Trennung,

HPLC) schlugen fehl. Zugabe von 3,4-Dihydropyran (DHP) zum Rohprodukt führte ebenfalls nicht zu der reinen Verbindung **2**, allerdings konnte **2** aus **3** und DHP dargestellt werden.



XXV **1** **2** **4** **3**

Schema 3.3: Synthese von **2**, **3** und **4**.

Bei der Synthese von **2n** und **2o** (d. h. Verbindungen **2** mit Methyl- bzw. *n*-Butyl-Rest, vgl. Abbildung 3.2 oder Tabelle 3.1) konnte auf Zusatz der Base verzichtet werden, da es sich in diesen Fällen um lösungsmittelfreie Ansätze handelte. Auf Basenzusatz kann auch verzichtet werden, wenn das gewünschte Produkt nicht **2**, sondern **3** ist. Durch Zugabe von ethanolischer HCl zu einer Lösung von **2** in Ethanol wurde die Schutzgruppe abgespalten und das Hydrochlorid **3** gebildet, das durch Zugabe von Diethylether als weißer Feststoff ausgefällt wurde. Konzentrationen und Lösungsmittel spielen eine zentrale Rolle: Ist die ursprüngliche Lösung zu verdünnt, fällt das Produkt nicht quantitativ, ist sie zu hoch konzentriert, beginnt **3** sofort auszufallen und die Mischung erstarrt, was eventuell eine vollständige Umsetzung verhindert und die Aufarbeitung erschwert. Der Wassergehalt der Reaktionsmischung muss in jedem Fall niedrig sein, da **3** sonst nur als verunreinigtes gelbbraunes Öl erhalten wird, dies war insbesondere bei den hygroskopischen Verbindungen **3n** und **3o** der Fall. Erstaunlicherweise war es schwierig, Lösungsmittelreste aus **3** im Vakuum vollständig zu entfernen, hierfür musste die Substanz auf 80–90 °C erwärmt werden. Aus analytischen Daten (Elementaranalyse, TG-DSC) folgte, dass bei der Erwärmung immer auch ein Teil der als Hydrochlorid gebundenen Salzsäure freigesetzt wurde, was z. B. bei der Einwaage für Folgereaktionen (exakte Stöchiometrie) Probleme aufwarf.

1-(Alkyl)substituierte Imidazole sind stärkere Basen als Pyrazol,[183] daher sollten die Hydrochloride **3** theoretisch auch aus **XXIV** und **1** dargestellt werden können, ohne dass es zu einer intermolekularen Polymerisation von **XXIV** kommt. Eine solche Selbstreaktion wird in der Literatur beschrieben,[184] wurde hier aber in keinem untersuchten Fall beobachtet. Allerdings ist dieser Ansatz aus zwei Gründen ungünstig: Einerseits aufgrund des Umgangs mit der potentiell gefährlichen Verbindung **XXIV** (s. Seite 117), andererseits liegt ein Gleichgewicht zwischen **3** und protoniertem Imidazol **1** vor, was die Aufarbeitung der Reaktionsmischung deutlich erschwert.

Außer durch ethanolische HCl kann die THP-Schutzgruppe in **2** auch thermisch entfernt werden, beispielhaft ist dies für **2n** in Abbildung 3.4 gezeigt. Zwischen 140 °C und 170 °C erfolgt ein Masseverlust von etwa 20 %, der dem rechnerischen Wert von 20.3 % für die Abspaltung der THP-Gruppe entspricht. Zur Bestätigung dieser Interpretation wurden Proben von **2n** für einige Stunden auf 110, 180 und 275 °C erwärmt und dann per ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht. Bei 110 °C lag **2n** unverändert vor, bei 180 °C wurde hauptsächlich die entschützte Verbindung gefunden und bei hoher Temperatur erfolgte Zersetzung. Die DSC-Kurve zeigt einen deutlichen Energiebedarf bei einer Temperatur von etwa 160 °C an, bei der die THP-Gruppe abgespalten wird. Das Volumen der Probe vervielfacht sich, da das entstehende gasförmige DHP (Siedepunkt 89 °C) die Substanz aufschäumt.

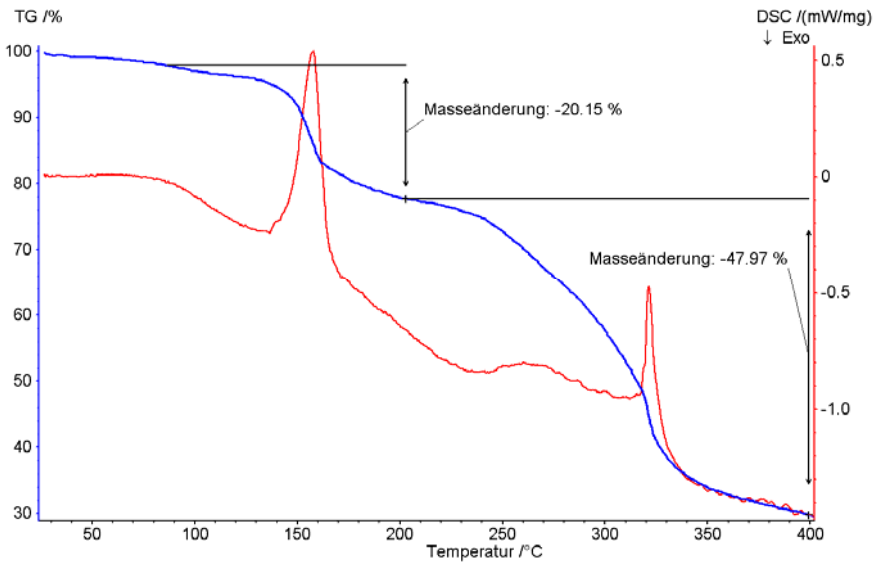


Abbildung 3.4: TG-DSC-Messung von **2n**.

Die thermische Entschützung stellt aber aus verschiedenen Gründen keine praktikable Alternative zur Abspaltung durch ethanolische HCl dar. Die Abspaltung verläuft langsam,

zudem überlappen bei den meisten Verbindungen die Temperaturbereiche für Abspaltung der Schutzgruppe und Zersetzung, d. h. dass die Abspaltung nicht quantitativ erfolgt, bevor weitere Zersetzung eintritt. Die Verwendung eines Feststoffs bringt das Problem einer ungleichmäßigen Probenerwärmung mit sich, außerdem erschwert die drastische Volumenvergrößerung die Handhabung. In Lösung besteht dagegen das Problem der vollständigen Abtrennung der benötigten hochsiedenden Lösungsmittel.

Die nach der Entschützung mit ethanolischer HCl vorliegenden Hydrochloride **3** können nach Neutralisierung mit Ammoniak-Lösung durch Ionenaustausch in **4** überführt werden. Ein analoges Verfahren (ohne NH_3) ist für **2** möglich und wurde für **2a** getestet, wobei **5a** erhalten wurde. Aus einer Acetonitrillösung der Verbindung konnten durch Diffusion von Diethylether Kristalle geringer Qualität erhalten werden, Abbildung 3.5 zeigt die Molekülstruktur, die gefundene Fehlordnung ist angedeutet.

5a ist die einzige THP-geschützte Verbindung, die kristallisiert werden konnte. Aus Acetonitril/ Diethylether konnten die nicht THP-geschützten Verbindungen **4b** und **4d** kristallisiert werden, exemplarisch ist die Festkörperstruktur von **4b** in Abbildung 3.6 gezeigt.

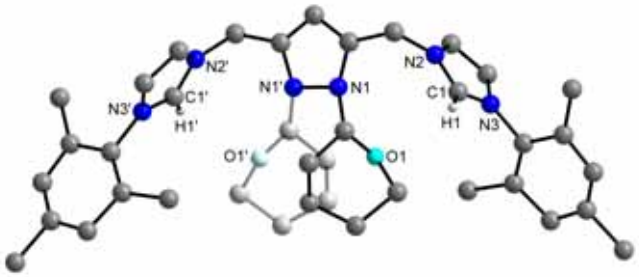


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **5a** mit Fehlordnung (hell dargestellt). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die PF_6^--Ionen sowie die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt.

3.4.2 Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass über die in Schema 3.3 gezeigten Reaktionen eine Reihe von pyrazolbasierten Bis(imidazolium)-Verbindungen zugänglich sind. Das zur Synthese von **2** und **3** entwickelte Verfahren stellt eine Verbesserung und Erweiterung des in der Diplomarbeit entwickelten Vorgehens dar.[74] Es konnten weitere Vertreter dieser Substanzklassen dargestellt und charakterisiert werden, die Aufarbeitung wurde maßgeblich optimiert. Außerdem wurde die wechselseitige Überführung von geschützten und

ungeschützten Verbindungen untersucht und die Salzmetathese zur Darstellung von **4** und **5** ergänzt.

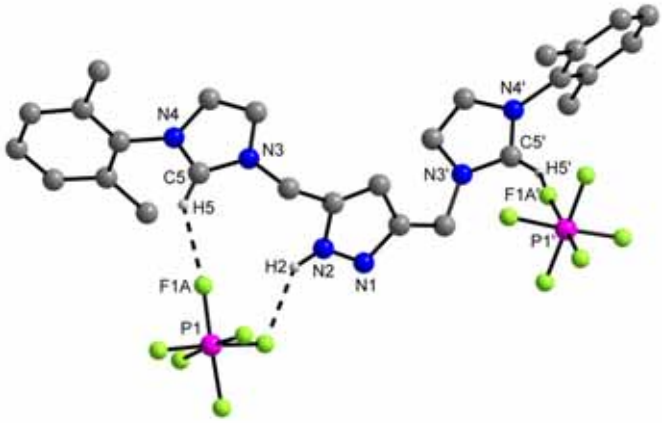
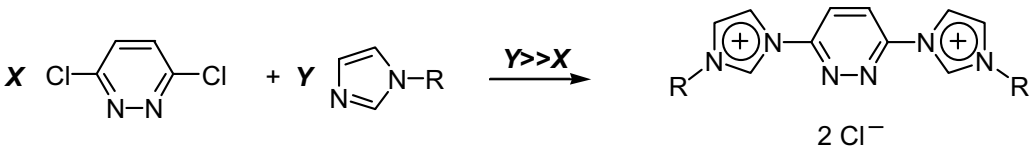


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **4b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome sowie die Fehlordnung des Pyrazolrings und der PF_6^--Ionen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N3–C5 1.326(5), N4–C5 1.325(5), C5···F1A/B 2.86(1)/3.39(1); N3–C5–N4 109.2(4), C5–H5···F1A/B 130(4)/157(4).

3.5 Liganden auf Basis von Pyridazin

3.5.1 Synthesen, Analytik und Diskussion

Eine mit den pyrazolbasierten Ligandvorläufern verwandte Klasse von Verbindungen lässt sich auf Basis von 3,6-Dichlorpyridazin **XXVI** aufbauen. Ein Vorteil gegenüber **XXV** ist, dass dessen fünfstufige Synthese vermieden wird, wodurch neben der signifikanten Zeit- und Materialersparnis auch der Verzicht auf den Umgang mit **XXIV** ermöglicht wird. Sowohl **XXV** als auch **XXVI** weisen zwei Chloratome auf, die in einer nukleophilen Substitution durch Imidazole ausgetauscht werden können (Schema 3.4).



XXVI **1** **6**

Schema 3.4: Synthese von **6**.

In Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Synthese konnte **6n** (R = Me) dargestellt werden.[135] Wie für alle Verbindungen **6** beschränkt sich dessen Löslichkeit im Wesentlichen

auf Wasser und Methanol. Durch NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Imidazolium-C^2H-Protonen sehr azide sind und in polar-protischen Lösungsmitteln austauschen. Während in aprotischen Lösungsmitteln oder CD_3OH die erwarteten NMR-Spektren erhalten werden, findet in CD_3OD (oder D_2O) ein konzentrationsabhängiger Austausch statt, der dazu führt, dass die Intensität des Signals bei 10.30 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum fast auf null zurückgeht. Dementsprechend verändern sich auch die Kopplungsmuster der Imidazol-Rückgrat-Protonen, weil dann keine $^4J_{HH}$-Kopplung mehr gefunden wird. Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist bei weitgehendem H-D-Austausch ein Mehrlinien-Signal zu finden, das aus dem verbliebenen C–H-Restsignal bei 137.9 ppm und dem aus C–D-Kopplung resultierenden Triplett bei 137.6 ppm ($^1J_{CD}$ = 34.5 Hz) besteht (Abbildung 3.7). Ein entsprechendes Verhalten wird für alle Verbindungen **6** gefunden. Der schnelle Austausch mit dem Lösungsmittel legt die Vermutung nahe, dass es leicht möglich ist das Proton mit einer Base zu abstrahieren und das entstehende Carben an ein Metall zu addieren, was Verbindungen des Typs **6** zu interessanten Ligandvorläufern macht.

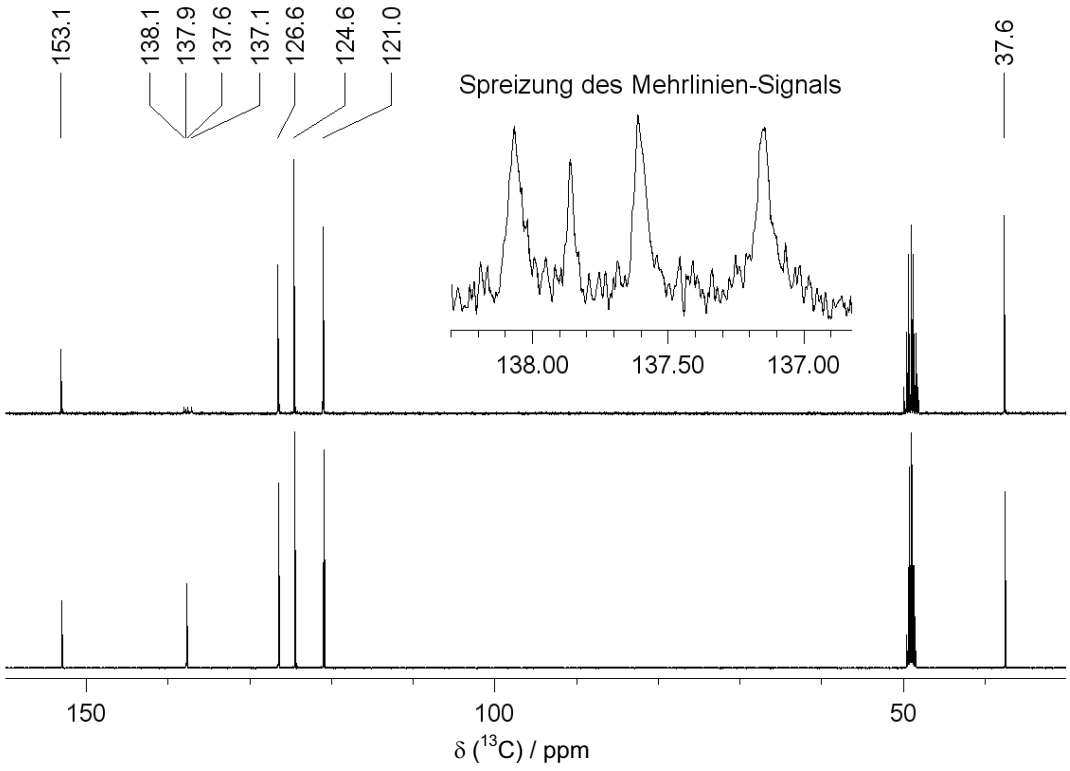


Abbildung 3.7: ^{13}C-NMR-Spektren von **6n** in CD_3OD (oben) und CD_3OH (unten).

Bei der Synthese von **6n** wird **XXVI** einfach in einem Überschuss von **1n** gelöst, was für die meisten anderen Seitenarme nicht möglich ist, da es sich hier um Feststoffe handelt. Es wurden daher Mischungen aus **XXVI** und **1** in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, aber

selbst nach mehrtägigem Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Xylol, Chlorbenzol) wurden ausschließlich Edukte gefunden. Einige orientierende Berechnungen unter Verwendung des Programms *Titan*[185] und Abgleich mit Literaturdaten zeigten,[183,186-189] dass die Schwierigkeiten nicht in der Basizität der Imidazole **1** begründet liegen. Sterische Effekte konnten ebenfalls als nicht ursächlich ausgeschlossen werden. Ein Zugang zu Verbindungen des Typs **6** wurde schließlich gefunden, indem die Edukte ohne Lösungsmittel in einem vollständig in ein Ölbad eingetauchten evakuierten Glaskolben erhitzt wurden: Auf diese Weise konnte unter den offensichtlich für die aromatische nukleophile Substitution erforderlichen drastischen Bedingungen gearbeitet werden. Gleichzeitig konnte durch die vollständige gleichmäßige Erwärmung die Entfernung großer Teile des Edukts aus der Reaktionsmischung (durch Sublimation und Abscheidung an kalten Apparaturteilen) verhindert werden. Es konnten zehn Verbindungen synthetisiert und mit einer Ausnahme auch vollständig charakterisiert werden. Zusätzlich konnten von acht dieser Verbindungen Kristalle erhalten werden. Die Kristallisation erfolgte aus Methanol/ Diethylether (**6a**, **6b**, **6i**, **6n-p**) bzw. Dichlormethan/ Diethylether (**6d**) oder aus Wasser/ Aceton (**6q**). In allen Fällen wurden die Festkörperstrukturen untersucht, als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 3.8 die Struktur der Verbindung **6d** gezeigt.

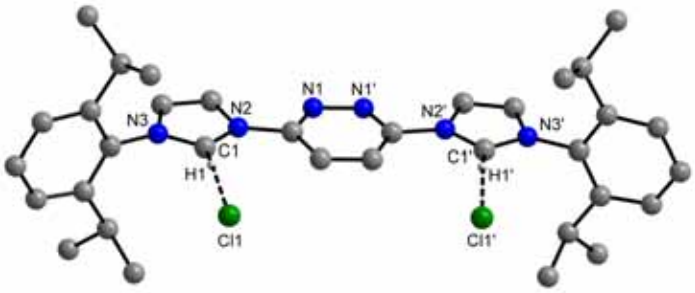


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von **6d**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N2–C1 1.332(6), N3–C1 1.329(6), C1···Cl1 3.234(4); N2–C1–N3 108.3(3), C1–H1···Cl1 177(6).

Die Darstellung der Verbindungen **6h**, **6j**, **6k** und **6t** ist dagegen nicht möglich. Insbesondere die Imidazole mit elektronenarmen Substituenten erfordern besonders hohe Reaktionstemperaturen (> 160 °C), bei denen es dann jedoch direkt zur Zersetzung kommt. TG-DSC-Untersuchungen und die für verschiedene Verbindungen bestimmten Zersetzungspunkte zeigen, dass ab ca. 150 °C eine langsame Verfärbung einsetzt, Zersetzung tritt meistens im Bereich von 200–250 °C ein.

Einen unerwarteten Verlauf nahmen auch die Reaktionen von **XXVI** mit **1r** bzw. **1s**, es wurden in beiden Reaktionen stets Produktmischungen erhalten, die im Fall von **1s** von der

Reaktionstemperatur abhängig waren. Bei 110 °C entsteht als Hauptkomponente die Zielverbindung **6s**, bei 160 °C dagegen **7s** und **8s** (Abbildung 3.9). Bei Einsatz von **1r** konnte die Zielverbindung **6r** nicht nachgewiesen werden, dafür wurden **7r** und die Nebenprodukte **8r** und **9r** gefunden (Abbildung 3.9). Aus Chloroform/ Diethylether konnten Kristalle von **7r** erhalten werden, die röntgenographische Untersuchung ergab die in Abbildung 3.10 gezeigte Struktur. Die nach Durchführung umfangreicher Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind nur so zu erklären, dass zunächst die beabsichtigte Reaktion stattfindet, die im (Zwischen-) Produkt enthaltenen Methylreste dann aber sofort auf weitere Substratmoleküle übertragen werden. Die an sich vielseitige Syntheseroute stößt hier offenbar an ihre Grenzen. Eine Darstellung der Produkte **7-9** auf diese Art ist synthetisch nicht sinnvoll. Zudem sind Verbindungen dieses Typs und besser geeignete Verfahren zu ihrer Darstellung literaturbekannt (**7**[80,190-192] und **8**/ **9**[193,194]). Eine Synthese von **6** aus **8** durch nachträgliche Methylierung mit Methyliodid lieferte nur Produktmischungen. Somit konnten **6r** und **6s** im Rahmen dieser Arbeit nicht in reiner Form dargestellt werden.

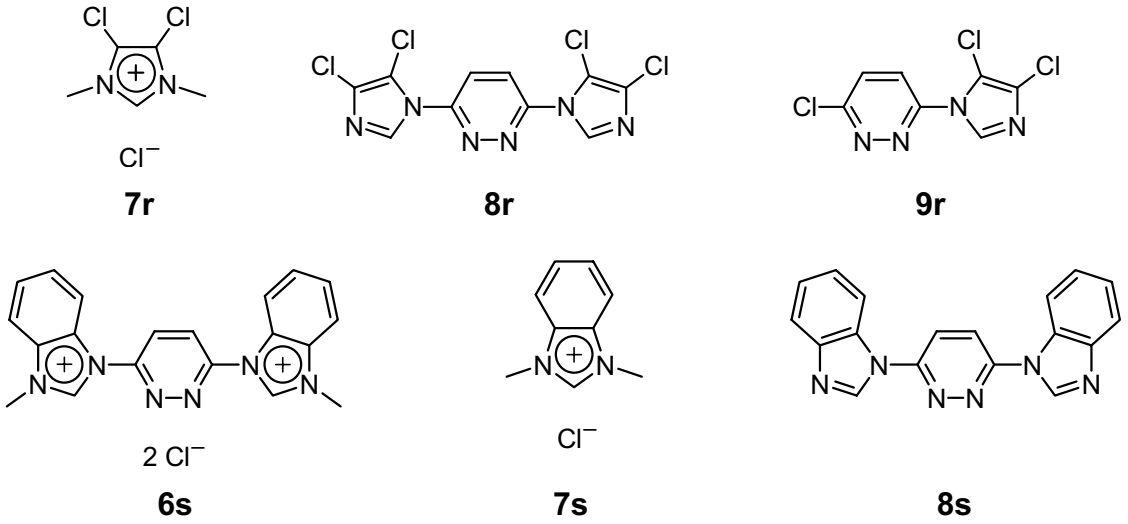


Abbildung 3.9: Produkte der Umsetzung von **XXVI** mit **1r** bzw. **1s**.

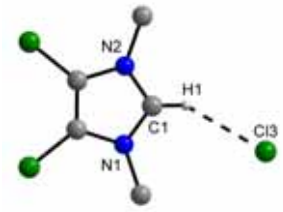
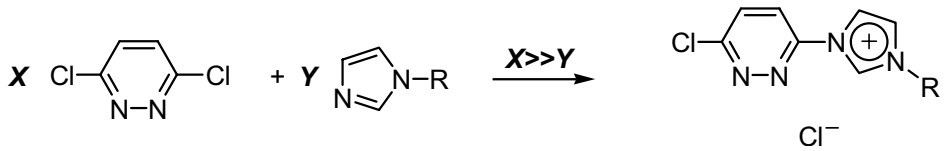


Abbildung 3.10: Molekülstruktur von **7r**. Mit Ausnahme von H1 sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.325(3), N2–C1 1.335(3), C1···Cl3 3.390(2); N1–C1–N2 109.2(2), C1–H1···Cl3 149(2).

Im Verlauf der Experimente wurde festgestellt, dass die Stöchiometrie einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Optimale Ergebnisse bei der Synthese von **6** lassen sich erzielen, wenn nicht das stöchiometrisch erforderliche Verhältnis von 1:2 eingesetzt wird, sondern ein deutlicher Überschuss an Seitenarm. Anderenfalls erstarrt die Reaktionsmischung bereits bei geringen Umsätzen und es werden bei geringer Gesamtausbeute Produktmischungen von **6** und der entsprechenden einseitig substituierten Verbindung **10** erhalten. Letztere konnten bei identischen Reaktionsbedingungen, aber invertierter Stöchiometrie auch gezielt dargestellt werden (Schema 3.5). Der Überschuss des eingesetzten Edukts konnte bei allen Synthesen stets nahezu quantitativ zurückgewonnen werden, zumindest solange es sich nicht um eines der meist stark hygroskopischen 1-alkylsubstituierten Imidazole handelte.



XXVI **1** **10**

Schema 3.5: Synthese von **10**.

Es wurden sieben Verbindungen dargestellt und charakterisiert, auch Imidazole mit elektronenarmen Substituenten sind bei der Synthese von Verbindungen **10** einsetzbar. Die erforderliche Reaktionstemperatur kann niedrig gehalten werden, da die gegenüber der Synthese von **6** invertierte Stöchiometrie bereits bei niedrigeren Temperaturen eine Schmelze ergibt, so dass Zersetzungsreaktionen vermieden werden konnten. **10b**, **10h** und **10p** wurden aus Methanol/ Diethylether kristallisiert, Abbildung 3.11 zeigt die Struktur von **10h**. Die unsymmetrische Substitution des Pyridazinrings ist in ^{1}H-NMR-Spektren durch zwei charakteristische Signale erkennbar (Dubletts bei ca. 8.25 und 8.50 ppm, jeweils $^{3}J_{HH}$ = 9.2 Hz). Die exakte Zuordnung dieser Signale als CH^{Pdz4} bzw. CH^{Pdz5} sowie die Zuordnung der vier charakteristischen Signale im ^{13}C-NMR (bei ca. 124 (CH^{Pdz5}), 134 (CH^{Pdz4}), 152 (C^{Pdz6}) und 159 (C^{Pdz3}) ppm) konnte ausgehend von 3-Chlor-6-(3-(2,6-dimethylphenyl)-imidazolium-1-yl)pyridazin Chlorid (**10b**) mit Hilfe verschiedener 2D-NMR-Experimente ermittelt und für die übrigen Verbindungen übernommen werden. Die oben für **6** beschriebenen Austauschreaktionen mit protischen Lösungsmitteln wurden auch für **10** gefunden.

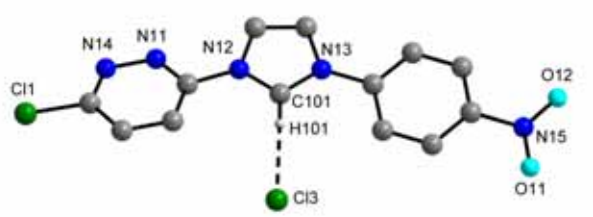
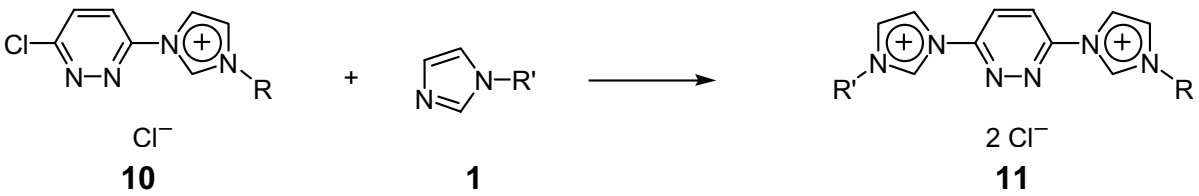


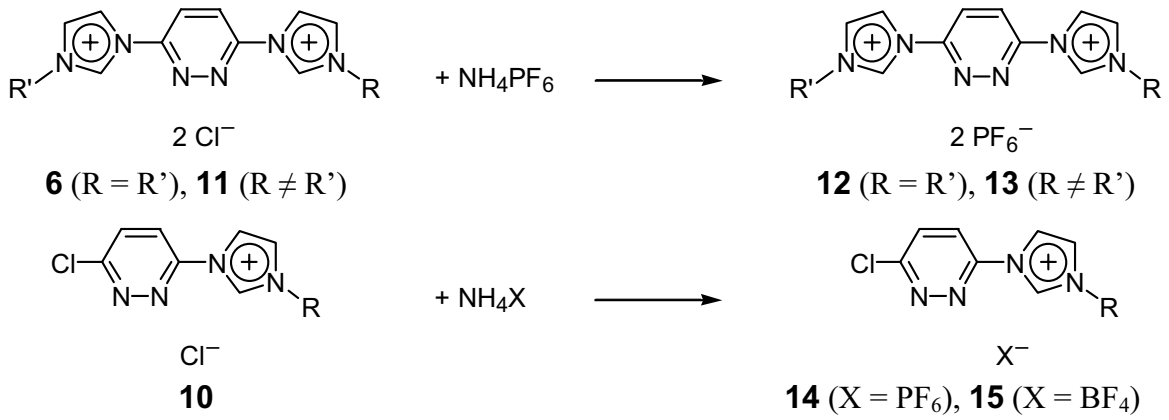
Abbildung 3.11: Molekülstruktur von **10h**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt, außerdem ist nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Auf die Darstellung der gefundenen Fehlordnung von Chloridionen und Wassermolekülen (das eingesetzte Methanol wurde nicht absolutiert) wird im Hinblick auf eine bessere Übersichtlichkeit ebenfalls verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N12–C101 1.337(4), N13–C101 1.333(4), C101···Cl3 3.310(9); N12–C101–N13 108.5(3), C101–H101···Cl3 176(3).

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen ist es möglich, ausgehend von **10** in einer zweiten Synthesestufe einen zweiten, anders substituierten Seitenarm einzuführen (Schema 3.6). Dabei werden unsymmetrisch substituierte Verbindungen **11** erhalten, was am Beispiel einer Verbindung mit 2,6-Dimethylphenyl- (**b**) bzw. *tert*-Butyl-Rest (**p**) gezeigt werden konnte. Die Reihenfolge der Einführung ist dabei prinzipiell egal, allerdings müssen die richtigen Reaktionsparameter (Temperatur, Zeit) bestimmt und exakt eingehalten werden, da es sonst zum Austausch der Seitenarme kommen kann. Die Verwendung von Imidazolen mit elektronenarmen Substituenten war hier wie bei der Synthese von **6** nicht möglich.



Schema 3.6: Synthese von **11**.

Die Produkte **6**, **10** und **11** sind nur in Methanol und Wasser löslich, eine Ausnahme bilden die Verbindungen mit 2,6-Di-*iso*-propylphenylrest (**d**), die auch in chlorierten Lösungsmitteln eine geringfügige Löslichkeit aufweisen. Durch eine Salzmetathese mit Ammoniumhexafluorphosphat konnte **6** in **12** überführt werden. Analog konnte **11** zu **13** umgesetzt werden bzw. **10** zu **14** oder **15** (Schema 3.7). Diese Stufe stellt einen zusätzlichen Reinigungsschritt dar. Daher werden auf diese Weise in sehr guten Ausbeuten zumeist sehr saubere Produkte erhalten, die in polar-aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril löslich sind.



Schema 3.7: Salzmetathese zur Darstellung von **12**, **13**, **14** und **15**.

Dargestellt und charakterisiert wurden neun Verbindungen des Typs **12** sowie **13b/p** als Beispiel einer unsymmetrischen Substitution. Mit Ausnahme von **12b** und **12c** wurden diese Verbindungen kristallisiert (Acetonitril/ Diethylether), **12d** konnte zusätzlich auch aus Aceton/ Diethylether kristallisiert werden. Für **12q** konnte aufgrund geringer Kristallqualität nur die Konstitution ermittelt werden. Von den Verbindungsklassen **14** und **15** wurden drei bzw. ein Vertreter dargestellt. **14b** und **15b** wurden aus Acetonitril/ Diethylether kristallisiert. Von **14b** konnten zwei verschiedene Sorten von Kristallen aus dem gleichen Ansatz erhalten werden, die auf vorhandene bzw. nicht vorhandene Fehlordnung der Gegenionen zurückzuführen sind. Alle erhaltenen Kristalle wurden röntgenographisch untersucht, die Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen repräsentative Beispiele.

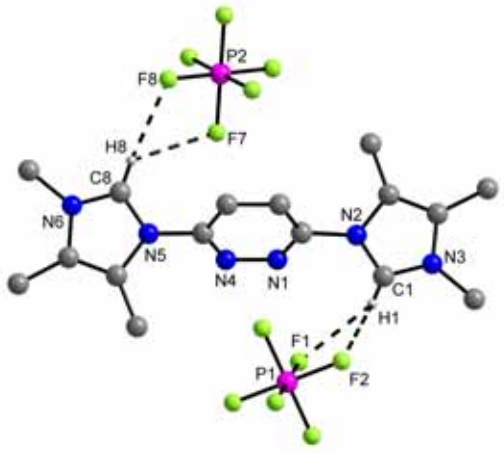


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von **12m**. Mit Ausnahme von H1 sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N2–C1 1.328(3), N3–C1 1.320(3), C1···F1 3.168(3), C1···F2 3.310(3), N5–C8 1.335(3), N6–C8 1.317(3), C8···F7 3.251(3), C8···F8 3.228(3); N2–C1–N3 107.6(2), C1–H1···F1 147(3), C1–H1···F2 146(3), N5–C8–N6 108.1(2), C8–H8···F7 130(2), C8–H8···F8 158(3).

Abbildung 3.13: Molekülstruktur von **15b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N2–C1 1.340(2), N3–C1 1.327(2), C1···F1 3.079(2); N2–C1–N3 108.33(16), C1–H1···F1 170(2).

3.5.2 Strukturdiskussion

In den Festkörperstrukturen aller Verbindungen auf Basis von Pyridazin sind die Ebene des Imidazolium- und die des Pyridazinrings unterschiedlich stark gegeneinander geneigt. Auch die beiden Imidazoliumebenen in Verbindungen **6**, **11**, **12** und **13** sind je nach Substitutionsmuster unterschiedlich stark verdreht. Die Ausrichtung der Imidazolium-C^2H-Gruppen und Pyridazin-Stickstoffatome variiert, sie zeigen oft in entgegengesetzte Richtungen, seltener in die gleiche Richtung und in wenigen Fällen wird eine gemischte Ausrichtung gefunden (z. B. in **12m**, Abbildung 3.12). Dies deutet darauf hin, dass eine Rotation um die Bindung zwischen den Heterocyclen einfach möglich ist und keine generelle Vorzugskonformation besteht.

Sehr oft werden zwischen den Imidazolium-C^2H-Gruppen und den Gegenionen recht kurze Abstände gefunden. Es wird angenommen, dass C–H···X^--Wechselwirkungen Ähnlichkeit zu normalen N/O–H···X^--Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen,[195] aber schwächer als diese sind.[196] Gefundene C–H···Cl^--Wechselwirkungen liegen im Bereich von 3.23 bis 3.55 Å, H···Cl^--Abstände sind geringer als die Summe der van der Waals-Radien von H und Cl (2.95 Å).[197] Alle Werte liegen damit einem Bereich, der üblicherweise für C–H···Cl^--Wechselwirkungen diskutiert wird.[198,199] Für echte Wasserstoffbrückenbindungen sollten C–H···Cl^--Winkel größer als 140° sein,[199] was hier nicht immer der Fall ist und wahrscheinlich an der Konkurrenz von C–H···Cl^-- und stärkeren O–H···Cl^--Wasserstoffbrücken liegt,[195,200] die aufritt, wenn Methanol oder Wasser in Einkristallen enthalten ist. Bei einigen Verbindungen (z. B. **6q**) ist es fraglich, ob Wasserstoffbrückenbindungen existieren, da die gefundenen kurzen Abstände wahrscheinlich eher als sterische oder Kristallpackungseffekte zu interpretieren sind.

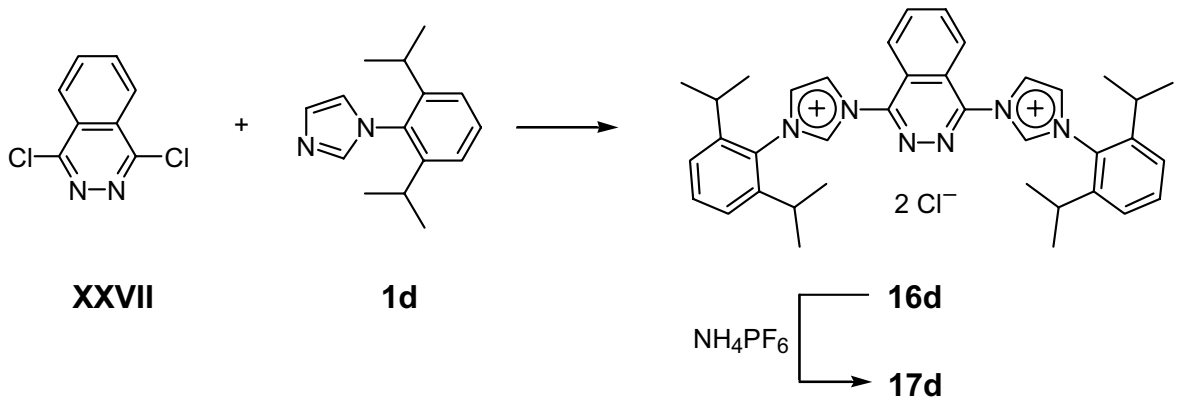
Die Bewertung der Situation in PF_6^-- oder BF_4^--Verbindungen ist komplizierter. Unter anderem aufgrund von Fehlordnungen der PF_6^--Ionen existieren zum Teil mehrere kurze C–H···F^--Abstände. C–H···F^--Abstände sollten gegenüber C–H···Cl^- ~ 0.5 Å kürzer sein.[199] Bei kovalent gebundenem Fluor sind C–H···F–C-Abstände im Vergleich zu C–H···Cl^- nur geringfügig kürzer (~ 0.1 Å).[201,202] Weder die C–H···F^-- noch die C–H···F–C-Bindungssituation ist mit der hier vorliegenden C–H···FPF_5^-- (bzw. C–H···FBF_3^--) Situation direkt vergleichbar, wirkliche Vergleichsdaten fehlen. Die gefundenen C–H···F^--Abstände liegen zwischen 3.08 und 3.42 Å, die Annahme eines echten Wasserstoffbrückenbindungscharakters ist damit nicht sicher, zumindest aber plausibel.

3.5.3 Ergebnisse

Eine effiziente und unkomplizierte Synthese für eine Serie von Ligandvorläufern für ein- und zweikernige Komplexe wurde entwickelt. Bezüglich der nutzbaren Seitenarme bestehen gewisse Einschränkungen, diese wurden diskutiert. Die im Festkörper gefundenen C–H···X^- Wasserstoffbrückenbindungen und die in Lösung gefundenen Austauschreaktionen des Imidazolium-C^2H-Protons illustrieren dessen Acidität, die für die Generierung von Carbenen und anschließende Komplexbildung ausschlaggebend ist.

3.6 Liganden auf Basis von Phthalazin

An Stelle von 3,6-Dichlorpyridazin **XXVI** kann auch 1,4-Dichlorphthalazin **XXVII** zur Synthese von stickstoffverbrückten Bis(imidazolium)-Verbindungen eingesetzt werden, was exemplarisch für **16d** in Schema 3.8 gezeigt ist. Anschließender Ionenaustausch mit NH_4PF_6 war möglich, wodurch **17d** erhalten wurde. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsverfahren entsprechen denen der Pyridazin-Analoga. Gegenüber diesen bestehen jedoch einige Nachteile. Einerseits ist **XXVII** viel teurer als **XXVI** und andererseits kristallisierten die Produkte nicht bzw. viel schlechter, so dass die Synthese nicht weiter verfolgt wurde.



Schema 3.8: Synthese von **16d** und **17d**.

3.7 Hybridliganden auf Basis von Pyridazin

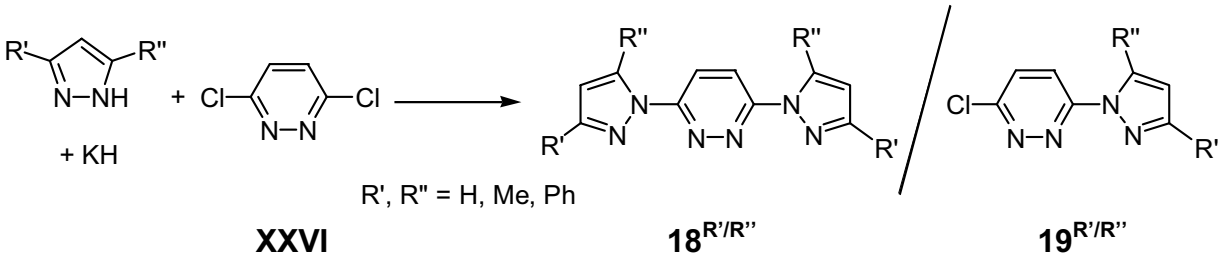
3.7.1 Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen

In Verbindungen wie **13b/p** entstehen durch die verschiedenen Seitenarme zwei Ligandhälften mit inäquivalenten Eigenschaften. Trotz signifikanter Unterschiede der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten bestehen jedoch nur unwesentliche Unterschiede bezüglich der Reaktivität beider Imidazolium/ NHC-Einheiten. Deshalb ist es nicht möglich, gezielt eine der beiden NHC-Funktionen zur Reaktion zu bringen, d. h. nur ein Metallatom einzuführen, was als erster Schritt für die Synthese hetero-bimetallischer Komplexe interessant wäre. Insbesondere aufgrund eines Liganddesigns, das die Metallatome in räumlicher Nähe fixiert und damit wünschenswerte kooperative Effekte ermöglichen könnte, sind heterobimetallische Komplexe von Relevanz.

Es wurde daher eine weitere Art von Liganden entworfen, die strukturelle Ähnlichkeiten mit **6**, **11**, **12** und **13** aufweisen, sich aber durch die (formale) Substitution eines der beiden Imidazolium-Seitenarme durch ein (substituiertes) Pyrazol unterscheiden. Hierdurch sollte es möglich sein, zwei potentielle „Koordinationstaschen“ zu bilden, die eine räumlich sehr ähnliche Koordinationsumgebung erzeugen, sich aber aufgrund der verschiedenen Donor-atome (N, N bzw. C, N) in elektronischer Hinsicht deutlich unterscheiden. Eine selektive Umsetzung jeder der Hälften des Liganden wäre dann denkbar.

Die Darstellung von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen ist in der Literatur sowohl für disubstituierte Derivate **18**$^{R'/R''}$ als auch für deren monosubstituierte Analoga **19**$^{R'/R''}$ beschrieben. Prinzipiell kommen zwei verschiedene Reaktionswege in Betracht. Dies sind die Deprotonierung von (substituierten) Pyrazolen und anschließende Umsetzung mit 3,6-Di-

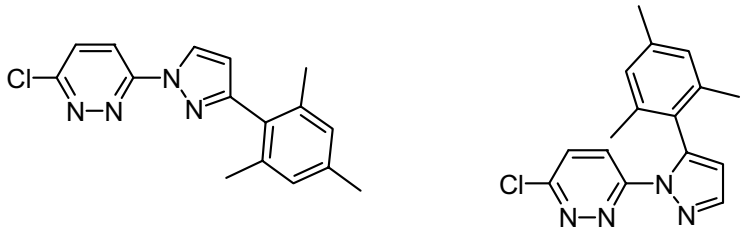
chlorpyridazin (Schema 3.9)[203] oder der schrittweise Aufbau der Verbindungen über eine zweistufige Kondensationsreaktion (Schema 3.10, Seite 32).[193,204]



Schema 3.9: Synthese von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **18** bzw. **19** durch Deprotonierung.

Für die Synthese gemäß Schema 3.9 werden entsprechende Pyrazole in THF mit Kalium oder vorzugsweise Kaliumhydrid deprotoniert und die jeweiligen Pyrazolate mit **XXVI** zur Reaktion gebracht. Je nach Stöchiometrie werden dann mono- oder disubstituierte Verbindungen erhalten. Die Verbindungen $\mathbf{19^{H/H}}$ und $\mathbf{18^{Me/Me}}$ bzw. $\mathbf{19^{Me/Me}}$ lassen sich problemlos darstellen, isolieren und charakterisieren. Vergleichsdaten und Synthesewege für $\mathbf{18^{Me/Me}}$,[203,205] $\mathbf{19^{H/H}}$[193,206] und $\mathbf{19^{Me/Me}}$[204,207] sind in der Literatur zu finden, $\mathbf{19^{Me/Me}}$ ist außerdem auch kommerziell erhältlich. Bezüglich der Interpretation/ Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren von $\mathbf{19^{Me/Me}}$ gibt es in der Literatur Widersprüche, aus Folgeexperimenten (s. Seite 92) gewonnene Daten, mit *ChemDraw Ultra*®[208] simulierte Werte und einige Quellen[205,209] stimmen überein, andere Zuordnungen sind inkorrekt.[204]

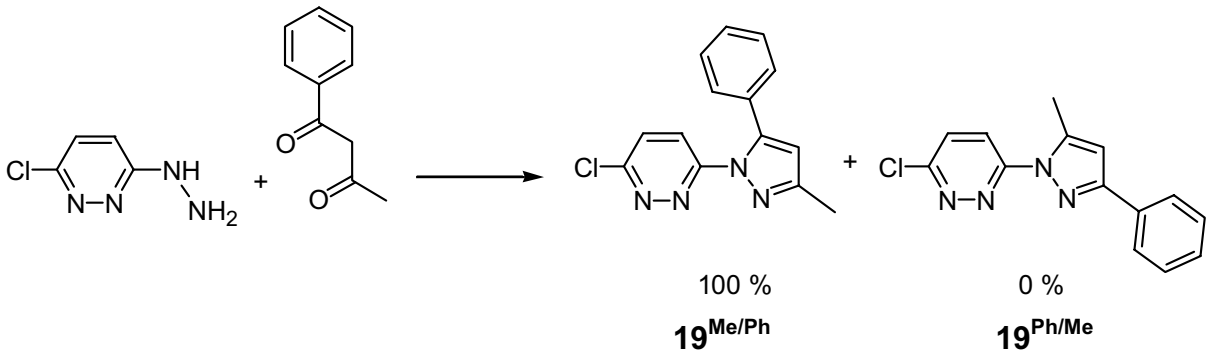
Ausgehend von 3,5-Diphenylpyrazol kann auch das literaturbekannte Derivat $\mathbf{19^{Ph/Ph}}$ dargestellt werden,[210] das allerdings in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich ist. Ein sterisch anspruchsvoller Rest in 3-Position des Pyrazolrings ist wünschenswert, um in Komplexen das Metall abzuschirmen, der sterische Anspruch in 5-Position ist dagegen nicht erforderlich. Daher wurde versucht, mit 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)pyrazol[211] unter verschiedenen Reaktionsbedingungen $\mathbf{19^{Mes/H}}$ darzustellen, es ergab sich aber ein Regioselektivitätsproblem. Neben $\mathbf{19^{Mes/H}}$ entstand immer auch $\mathbf{19^{H/Mes}}$ (Abbildung 3.14), das Verhältnis der Produkte variierte je nach eingesetzter Base, ein Einfluss anderer Faktoren (Lösungsmittel, Temperatur, Zeit, Stöchiometrie) auf die Regiochemie wurde nicht festgestellt. Die Trennung der Produkte stellt keinen gangbaren Ausweg dar, vielmehr müssen die Reaktionsbedingungen so verändert werden, dass nur das gewünschte Produkt entsteht, was hier nicht gelang, aber möglich ist.[212]



19$^{Mes/H}$ **19**$^{H/Mes}$

Abbildung 3.14: Regioisomere **19**$^{Mes/H}$ und **19**$^{H/Mes}$.

Vorteil des alternativen Synthesewegs für **19** ist, dass das Produkt frei von **18** ist, eventuell entstehende Spuren werden in der Synthese zuverlässig abgetrennt. Nachteile sind der höhere (Zeit-) Aufwand für eine zweistufige Synthese, der Einsatz von Hydrazin-Hydrat (R 45) und mäßige Ausbeuten. Schema 3.10 zeigt exemplarisch die Synthese von **19**$^{Me/Ph}$.



100 % 0 %

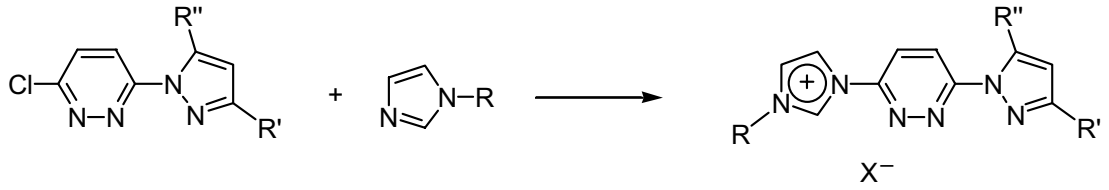
19$^{Me/Ph}$ **19**$^{Ph/Me}$

Schema 3.10: Synthese der Pyridazin-Pyrazol-Verbindung **19**$^{Me/Ph}$.

Die Umsetzung von 3-Chlor-6-hydrazinpyridazin[213,214] mit Benzoylaceton erfolgte gemäß Literaturangaben,[215] wobei ausschließlich eines der denkbaren Regioisomere erhalten wurde, das in der Literatur als **19**$^{Ph/Me}$ identifiziert wird.[215] Tatsächlich handelt es sich jedoch um das eigentlich unerwünschte Isomer **19**$^{Me/Ph}$, was u. a. durch Vergleich mit Literaturdaten[209] und Röntgenstrukturanalyse einer Folgeverbindung (s. Seite 34) belegt werden kann. Die Variation des pH-Werts könnte möglicherweise helfen, dieses Problem zu lösen.[216] Gegebenenfalls ist auch in Erwägung zu ziehen, statt des 3-Mesitylpyrazols 3-(2'-Pyridyl)-pyrazol[217] zu verwenden, da bekannt ist, dass dann selektiv und ausschließlich die in Pyrazol-3-Position substituierte Pyridazin-Pyrazol-Verbindung gebildet wird. Die zusätzliche Koordinationsstelle könnte für Komplexe eine interessante Variation darstellen.

3.7.2 Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen

Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **19**$^{R'/R''}$ können in einem weiteren Syntheseschritt mit verschiedenen 1-substituierten Imidazolen **1** zur Reaktion gebracht werden, was zu Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ führt (Schema 3.11). Die Synthese von **20**$^{R'/R''}$ erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie die von **6** bzw. **10**, es gelten die gleichen Einschränkungen bezüglich der eingesetzten Seitenarme. Eine Salzmetathese ist auch für **20**$^{R'/R''}$ möglich und ergibt **21**$^{R'/R''}$, alle dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Andere Synthesewege kommen nicht in Frage: Pyridazin-Imidazolium-Verbindungen **10**, **14** oder **15** können nicht mit Pyrazolaten umgesetzt werden, da es sonst zur Deprotonierung der Imidazoliumeinheit und unkontrollierbaren Folgereaktionen kommt. Ausgehend von **10**, **14** oder **15** könnte der Pyrazolring zwar analog zu Schema 3.10 aufgebaut werden, aber die zu erwartenden niedrigen Ausbeuten lassen diesen Weg unattraktiv erscheinen. Verbindung **20a**$^{Ph/Ph}$ konnte nicht wie alle übrigen Substanzen vollständig charakterisiert werden, da sie – genauso wie ihr Edukt – nahezu unlöslich ist.

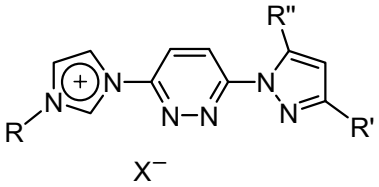


19$^{R'/R''}$ **1** **20**$^{R'/R''}$ (X = Cl), **21**$^{R'/R''}$ (X = PF_6)

Schema 3.11: Synthese von Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ und **21**$^{R'/R''}$ (nach Umsalzen).

Mehrere Verbindungen wurden kristallisiert (Tabelle 3.2), Abbildung 3.15 zeigt eine typische Molekülstruktur. Sowohl die Imidazolium-C^2H-Gruppe und die Stickstoffatome des Pyridazinrings als auch die Stickstoffatome von Pyrazol und Pyridazin zeigen relativ zueinander immer in entgegengesetzte Richtungen. Die Winkel zwischen den Heterocyclen-Ringebenen betragen meist 8–12°, Ausnahmen stellen **20n**$^{Me/Me}$ und **20a**$^{Me/Ph}$ dar. In erstgenanntem liegen alle Ringe exakt in einer Ebene, letzteres weist einen deutlich größeren Pyridazin-Pyrazol-Winkel auf (34°), der sich möglicherweise durch sterische Wechselwirkungen zwischen Pyridazin und dem Phenylrest am Pyrazol erklären lässt. C–H···Cl^--Wechselwirkungen werden in allen Fällen für X = Cl gefunden, die C–H···Cl^--Winkel (158–178°) und Donor-Akzeptor-Abstände (3.26–3.46 Å) liegen im erwarteten Bereich (s. Seite 28), gleiches gilt für C–H···FPF_5^--Wechselwirkungen (3.17–3.22 Å; 139–172°).

Tabelle 3.2: Dargestellte Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ und **21**$^{R'/R''}$.

	Verbindung	R	R’	R’’	X	Krist. aus
	**20a**$^{Me/Me}$	$C_6H_2Me_3$-2,4,6	Me	Me	Cl	MeOH/ Et_2O
	20a$^{Me/Ph}$	$C_6H_2Me_3$-2,4,6	Me	Ph	Cl	MeOH/ Et_2O
	20a$^{Ph/Ph}$	$C_6H_2Me_3$-2,4,6	Ph	Ph	Cl	
	20e$^{Me/Me}$	$C_6H_3Me_2$-3,5	Me	Me	Cl	
	20n$^{Me/Me}$	Me	Me	Me	Cl	MeOH/ Et_2O
	21e$^{Me/Me}$	$C_6H_3Me_2$-3,5	Me	Me	PF_6	Aceton/ Et_2O
	21n$^{Me/Me}$	Me	Me	Me	PF_6	Aceton/ Et_2O

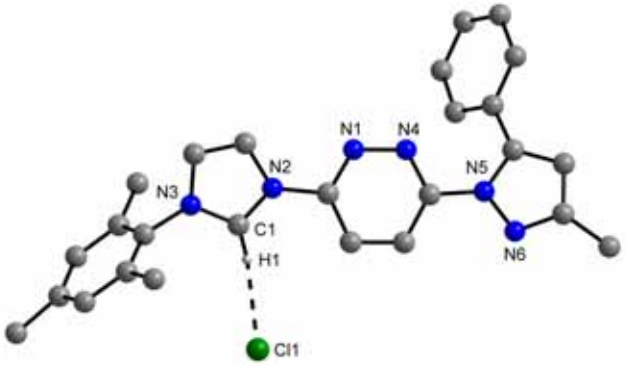


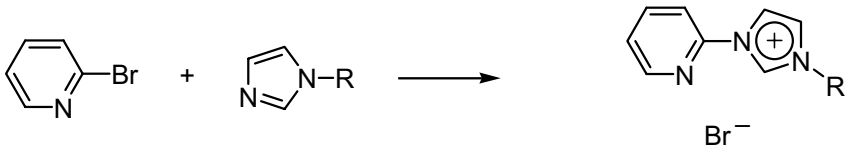
Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **20a**$^{Me/Ph}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N2–C1 1.339(3), N3–C1 1.328(3), C1···Cl1 3.261(3); N2–C1–N3 107.8(2), C1–H1···Cl1 158(2).

3.7.3 Ergebnisse

Eine Reihe von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **19**$^{R'/R''}$ ist über zwei verschiedene Synthesewege zugänglich. Beide Wege funktionieren problemlos, solange die eingesetzten bzw. erzeugten Pyrazole bezüglich ihrer 3- und 5-Positionen symmetrisch substituiert sind (d. h. $R' = R''$), anderenfalls kann es zu Regioselektivitätsproblemen und damit zu Produktmischungen bzw. „falschen“ Produkten kommen. Die weitere Umsetzung zu Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ bzw. **21**$^{R'/R''}$ wurde gezeigt, mehrere solcher Verbindungen wurden dargestellt und charakterisiert.

3.8 Sonstige Liganden

Aus 2-Brompyridin **XXVIII** und Seitenarmen **1** können Vorläufer für NHC dargestellt werden (Schema 3.12).[54] Hier wurde **1b** eingesetzt, um **22b** zu erhalten.



XXVIII **1** **22**

Schema 3.12: Synthese von **22**.

Die Verbindung wurde aus Methanol/ Diethylether kristallisiert, Abbildung 3.16 zeigt die gefundene Struktur. Auch 2-Chlorpyrimidin **XXIX** wurde in Anlehnung an die Allgemeine Synthesevorschrift F (s. Seite 123) mit **1b** umgesetzt, wobei **23b** erhalten wurde (Abbildung 3.17). Da sich diese Verbindung jedoch als stark hygroskopisch und damit schlecht handhabbar erwies, wurde sie zu **24b** umgesetzt.

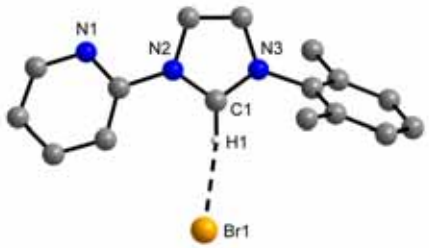
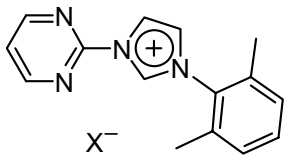


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von **22b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die meisten Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N2–C1 1.338(3), N3–C1 1.333(3), C1···Br1 3.2994(19); N2–C1–N3 107.99(17), C1–H1···Br1 103(3).



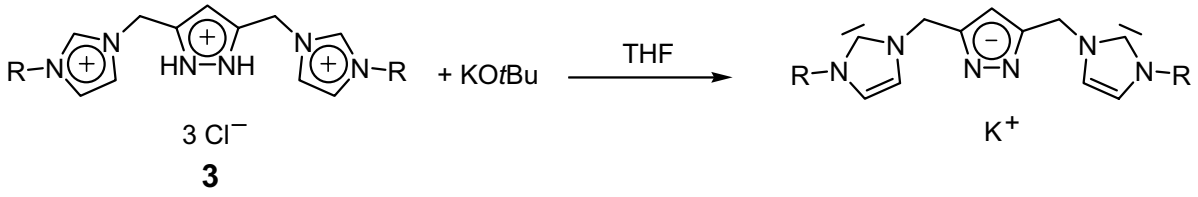
23b (X = Cl), **24b** (X = PF_6)

Abbildung 3.17: Verbindungen **23b** und **24b**.

4 Freie Carbene

Die 1991 gelungene Isolierung eines stabilen Carbens durch Arduengo *et al.* stellt einen herausragenden Meilenstein in der NHC-Chemie dar,[5] der als Startschuss für die darauf folgende rasante Entwicklung gesehen werden kann. Dieses Carben besitzt, ebenso wie weitere in der Literatur beschriebene isolierbare NHC, zwei identisch substituierte Stickstoff-Atome mit aromatischen oder extrem sperrigen aliphatischen Resten.[56,218-220] Bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten kann es schwieriger sein, das freie Carben zu isolieren. Die NHC werden dann *in situ* erzeugt und direkt weiter umgesetzt. Einige der oben beschriebenen Imidazoliumverbindungen wurden genutzt, um freie Carbene darzustellen, was durch Zusatz einer Base möglich ist.

Entscheidend sind dabei die Reaktionsbedingungen, d. h. die Temperatur, das Lösungsmittel und die gewählte Base. Die Kombinationsmöglichkeiten aus Lösungsmittel, Imidazoliumsalz und jeweiliger Base sind begrenzt, da immer mindestens eine Komponente (NHC-Vorläufer oder Base) gelöst sein muss und alle Edukte und Produkte inert gegenüber Folge- und Nebenreaktionen sein sollten. Schema 4.1 zeigt beispielhaft die Reaktion von **3** mit Kalium-*tert*-butylat in THF, Bedingungen, die auch in der Literatur oft angewendet werden.



Schema 4.1: Synthese eines freien Carbens.

Es konnte beobachtet werden, dass aus der Suspension von **3** in THF bei Zugabe von Base eine klare, farblose bis schwach gelbliche Lösung mit feinem weißem Bodensatz (KCl) entstand, gleiches gilt für den Einsatz der analogen THP-geschützten Verbindungen **2**. Bei Raumtemperatur fand innerhalb kurzer Zeit eine Verfärbung von gelb über orange zu rot statt (Abbildung 4.1), die ein Indiz für eine Zersetzung der Produkte oder das Auftreten von Nebenreaktionen ist.[2] Bekannt ist, dass die Methylenbrücken zwischen Pyrazol und NHC dabei eine wesentliche Rolle spielen.[22] Denkbar wäre eine 1,2-Benzyl-Migration.[17] Die Farbänderungen waren bei THP-geschützten Verbindungen geringer als bei ungeschützten. Bei tiefen Temperaturen (–35 °C) trat keine weitere Verfärbung auf. Der Prozess war aber irreversibel, eine bereits vorhandene Verfärbung ging nicht wieder zurück. Neben dieser Temperaturempfindlichkeit führte Feuchtigkeit (Luftfeuchtigkeit oder Zusatz von Wasser) zu

einer Trübung der Lösung, wahrscheinlich durch Rückbildung der in THF unlöslichen Edukte (Imidazoliumsalze). Eine inerte Reaktionsführung ist daher erforderlich.

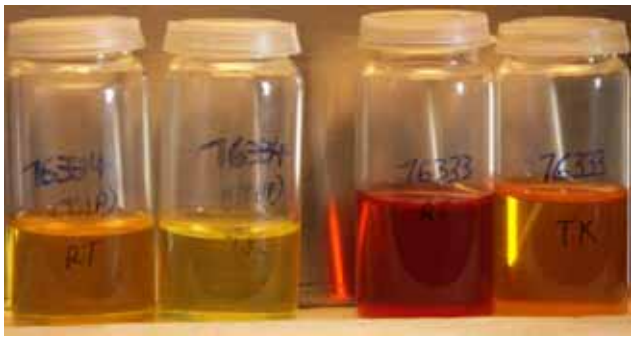


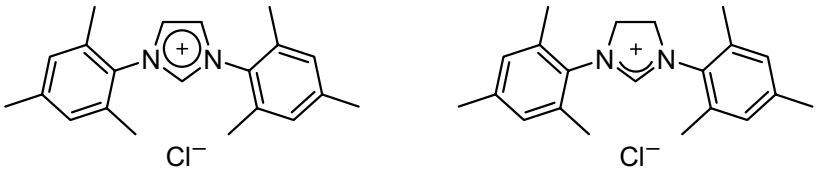
Abbildung 4.1: Aus verschiedenen Ligandvorläufern dargestellte NHC-Lösungen in THF. V. l. n. r.: **2b** (RT), **2b** (–35 °C), **3b** (RT) und **3b** (–35 °C).

Die Entfernung von flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel, *tert*-Butanol) und Nebenprodukten (KCl) unter inerten Bedingungen bei tiefer Temperatur gelang nicht, die freien Carbene konnten nicht isoliert werden. Dies gilt sowohl für die beschriebenen oder diesen ähnliche Bedingungen wie auch für exotischere Verfahren der Carbensynthese in flüssigem Ammoniak.[221-223] Daraufhin wurden Reaktionsmischungen von Imidazoliumsalz (u. a. **2b**, **3b**, **6b**) und Base NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde Natrium in Methanol-d_4 vorgelegt, somit die Base ($NaOCD_3$) *in situ* erzeugt (Der Einsatz von KO*t*Bu ist nicht möglich, entstehendes *tert*-Butanol führt zu einer starken Viskositätserhöhung bei den Versuchsbedingungen). Bei –60 °C wurde dann der NHC-Vorläufer zugesetzt, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Messungen wurden bei –50 °C durchgeführt. Hierbei erhaltene Ergebnisse sind uneindeutig. Es ist zu erkennen, dass das jeweilige Edukt abreagiert. Die gefundenen Signale sprechen für die Entstehung mehrerer Spezies. Die für einen Carben-Kohlenstoff typischen ^{13}C-NMR-Signale wären bei 205 bis 220 ppm zu erwarten,[1] wurden aber nicht gefunden.
Weiterer Umsatz der Carbene, d. h. Abfangen mit verschiedenen Reagenzien wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff,[220] Methyliodid,[224,225] Iod,[226,227], Triethylborat[228] etc. ist möglich, hierfür können auch verschiedene Metallsalze eingesetzt werden. Diese Versuche von Komplexsynthese mit *in situ* dargestellten Carbenen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.
Die Isolierung von Carbenen unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ligandvorläufer-Verbindungen gelang nicht. Die durchgeführten Untersuchungen liefern aber wichtige Informationen bezüglich der Empfindlichkeit der Carbene und damit Hinweise zu deren Handhabung.

5 NHC-Komplexe

5.1 Testreaktionen

Einkernige Komplexe sind nicht das primäre Ziel dieser Arbeit, aber ihre Darstellung erschien trotzdem sinnvoll. Sie können dazu genutzt werden, Erfahrungen in Synthese und Handhabung von Carbenkomplexen zu sammeln und als Vergleichsverbindungen für die hier entwickelten Systeme dienen. Geeignete Liganden können beispielsweise aus den in Abbildung 5.1 gezeigten „Standard"-Vorläuferverbindungen **XXX** und **XXXI** gewonnen werden, die nach literaturbekannten Verfahren zugänglich sind.[218,220,229]



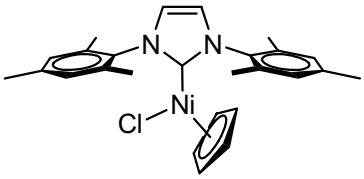
XXX **XXXI**

Abbildung 5.1: Ligandvorläufer **XXX** und **XXXI**.

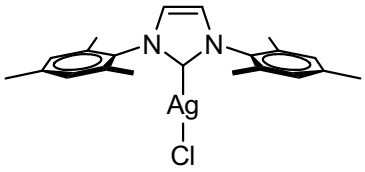
Die Umsetzung von **XXX** mit Chromocen,[230] Bis(indenyl)nickel(II)[231] oder Nickelocen[232] ist in der Literatur beschrieben, letztere wurde testweise durchgeführt. Innerhalb von 30 Minuten erfolgt in siedendem THF eine Farbänderung von grün nach rot, man erhält **XXXII** (Abbildung 5.2). Setzt man **XXX** mit Silber(I)oxid um,[233] so entsteht **XXXIII**. In beiden Fällen wird das NHC durch das verwendete basische Metallsalz deprotoniert, es kann aber auch eine Base zugesetzt werden. Bei Einsatz von Superhydrid ($LiBEt_3H$) wird das entstehende Carben durch BEt_3 abgefangen, und das Addukt **XXXIV** erhalten, das beispielsweise mit Carbonylkomplexen zu NHC-Komplexen weiter umgesetzt werden kann.[228] Dieser Ansatz wurde für **2n** getestet, ^{11}B-NMR-Spektren weisen auf die Entstehung des NHC-BEt_3-Addukts hin (Signal bei –12.8 ppm), allerdings entstehen auch diverse Nebenprodukte, was die Ausbeute erheblich senkt. Die für Folgechemie auf Carbonylkomplexe eingeschränkte Wahl an Reagenzien und das Risiko der Bildung von stabilen B–N-Bindungen, insbesondere mit pyrazolverbrückten Liganden, lassen diese Methode wenig vielversprechend erscheinen. Dieser Ansatz wurde nicht weiter verfolgt.

Bei Einsatz anderer Basen wie KO*t*Bu oder KHMDS entstehen keine Addukte, hier liegen die NHC in Lösung frei vor. Präkursoren wie Tetrakis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)tetrakis-(μ_3-chlor)tetraruthenium(II)[234,235] oder Grubbs I (**XVI**) ermöglichen die Synthese von Rutheniumkomplexen.[84,218] Die Reaktionen von **XXX** und **XXXI** zu **XXXV** und **XXXVI**

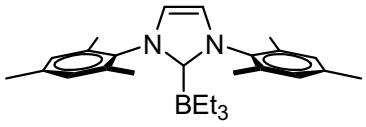
wurden nach Literaturvorschriften durchgeführt.[81,82,236] Einziger wesentlicher Unterschied ist, dass die Reaktion bei **XXXI** erst bei Erwärmen (80 °C) erfolgt, während das aus **XXX** generierte NHC schon bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktionen müssen unter Inertbedingungen mit (unter-) stöchiometrischen Mengen an Base durchgeführt werden, Überschuss an Base reduziert die Ausbeuten drastisch. Der Reaktionsforschritt lässt sich sowohl optisch (Farbumschlag von violett über weinrot nach rotbraun) als auch spektroskopisch (charakteristische Signale in ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren) verfolgen.



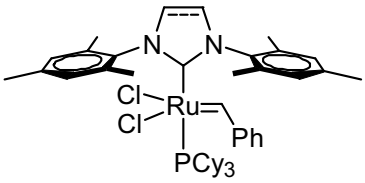
XXXII



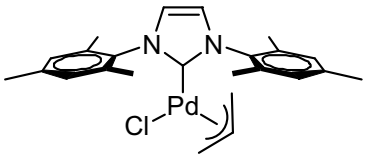
XXXIII



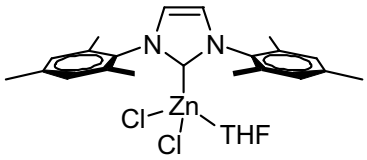
XXXIV



XXXV bzw. **XXXVI**



XXXVII



XXXVIII

Abbildung 5.2: NHC-Komplexe **XXXII**–**XXXVIII**.

Vorschriften zur Synthese von Allylpalladium-Carbenkomplexen, z. B. **XXXVII**, sind in der Literatur beschrieben,[97,237] sie basieren auf Vorschriften zur Synthese von Allylpalladium-Phosphankomplexen.[238] Auch für diese Verbindungen ist entscheidend, dass die Base nicht im Überschuss vorliegt.

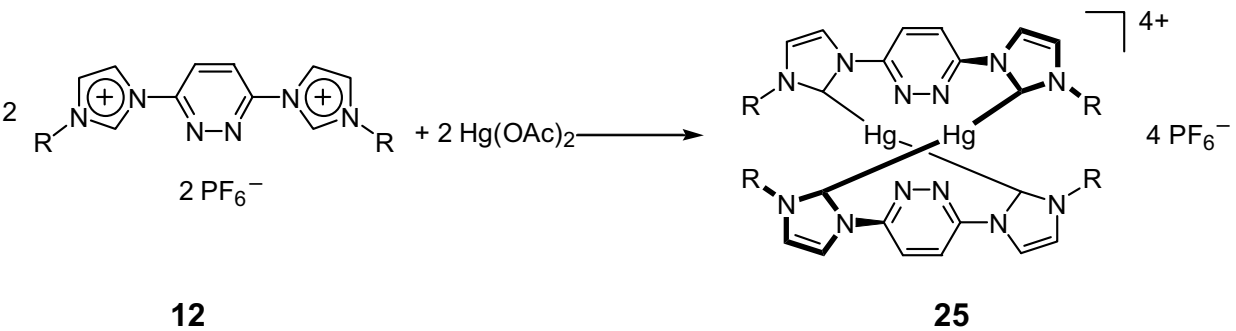
Versuche zur Darstellung von **XXXVIII** verliefen enttäuschend. Unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen kam es zwar zu einer Reaktion,[239] aber die erhaltenen Produkte waren schwerlöslich. Aufgrund dessen wurde die Synthese von Zink-NHC-Komplexen nicht weiter verfolgt.

Weiterhin wurde versucht, unter Verwendung von **XXX** und Quecksilber(II)acetat einen NHC-Komplex darzustellen. Während das Diphenylimidazoliumsalz zur Bildung eines bis(NHC)-Quecksilberkomplexes **XI** führt,[10] konnte mit **XXX** keine Reaktion beobachtet und nur das Edukt isoliert werden, was wahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist.

5.2 Quecksilberkomplexe

5.2.1 Synthesen, Analytik und Diskussion

Obwohl die Testreaktionen dies zunächst nicht nahe legten, wurden weitere Versuche zur Synthese von Quecksilber-NHC-Komplexen unternommen, insbesondere da bekannt war, dass ein solcher Komplex mit **12n** existiert.[135] Die Ligandvorläufer **12a-d**, **12i**, **12m-q** und **13b/p** wurden verwendet, um gemäß der allgemeinen Vorschrift (s. Seite 124) weitere Komplexe **25** darzustellen, was für **25a-c**, **25i**, **25m-o** und **25b/p** gelang (Schema 5.1). FAB-MS zeigte in allen Fällen charakteristische Isotopenmuster für $[Hg_2L_2(PF_6)_3]^+$, $[Hg_2L_2(PF_6)_2\text{-}H]^+$ und $[Hg_2L_2(PF_6)\text{-}2H]^+$, wenn auch nur in geringen Intensitäten, da die Verbindungen unter den Bedingungen des MS-Experiments zerstört werden. Nach der Messung wurde ein Quecksilberspiegel gefunden, die intensivsten Signale sind für organische Bruchstücke bei kleinen *m*/*z*-Werten zu finden (diese sind im experimentellen Teil nicht aufgeführt). Für **12d**, **12p** und **12q** wurde dagegen auch nach verlängerter Reaktionszeit ausschließlich Edukt gefunden, was darauf hindeutet, dass die sterisch anspruchsvollen Reste (2,6-Di-*iso*-propylphenyl, *tert*-Butyl und 1-Adamantyl) dieser Verbindungen die Bildung der Komplexe verhindern. Diese Beobachtung deckt sich insoweit mit den oben beschriebenen Erfahrungen für die Synthese der Testverbindung aus **XXX**, als dort der – verglichen mit Phenyl – sperrige Mesitylrest die Reaktion verhindert. Man beachte, dass bereits relativ geringe Unterschiede zwischen zwei Verbindungen über Erfolg bzw. Misserfolg einer Reaktion entscheiden können, z. B. ist die Synthese von Verbindungen **25** mit 2,6-Dimethylphenylrest (**b**) möglich, die mit 2-Methyl-6-*iso*-propylphenyl (**c**) auch noch, während der 2,6-Di-*iso*-propylphenylrest (**d**) bereits zu groß ist.

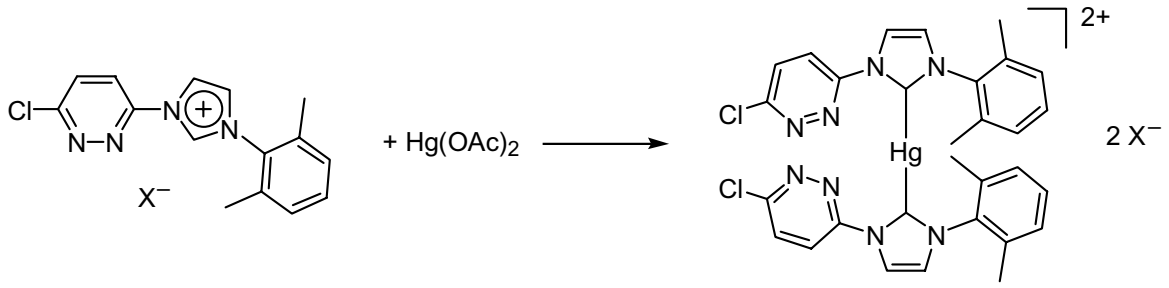


12 **25**

Schema 5.1: Synthese von dinuklearen Quecksilber-NHC-Komplexen **25**.

Die Ligandvorläufer **14b** und **15b** wurden ebenfalls für Versuche zur Synthese von Quecksilberkomplexen verwendet (Schema 5.2). Die Verbindungen **26b** und **27b** wurden

dargestellt, sterisch anspruchsvolle Reste konnten auch im Fall von mononuklearen Komplexen nicht eingesetzt werden.



14b (X = PF_6), **15b** (X = BF_4) **26b** (X = PF_6), **27b** (X = BF_4)

Schema 5.2: Synthese von mononuklearen Quecksilber-NHC-Komplexen **26** und **27**.

Die erfolgreiche Synthese der NHC-Komplexe konnte auch durch NMR-Spektroskopie belegt werden, eindeutige Spektren wurden allerdings nur für **25a-c** und **25m-o** sowie **26b** und **27b** erhalten. Signale für das charakteristische, tieffeldverschobene Imidazolium-C^2H-Proton sind in ^{1}H-NMR-Spektren des Produkts nicht mehr zu finden, in ^{13}C-NMR-Spektren verschiebt sich das Imidazolium-C^2-Signal um etwa 40 auf ca. 174 ppm. ^{199}Hg-NMR-Spektren wurden ebenfalls aufgenommen. Um den Umgang mit dem hoch toxischen Standard Dimethylquecksilber zu vermeiden, kann eine 0.1 molare Lösung von $Hg(ClO_4)_2$ in 0.1 molarer Perchlorsäure in D_2O als externer Standard verwendet werden, die eine bekannte ^{199}Hg-NMR-Verschiebung von –2250 ppm bezogen auf Dimethylquecksilber (0 ppm) aufweist.[240] Einfacher und weniger fehlerbehaftet ist jedoch die Referenzierung bezüglich der allgemeinen Ξ-Skala [$\Xi((CH_3)_2{}^{199}Hg)$ = 17.910822],[241] die sowohl hier als auch für alle anderen Heterokerne genutzt wurde. Anhand der gefundenen chemischen Verschiebungen in ^{199}Hg-NMR-Spektren lässt sich ein Trend ablesen: Verbindungen mit Arylsubstituenten (**25a**, **25b**) weisen eine geringfügig stärkere Hochfeldverschiebung auf (–1306.8 bzw. –1305.6 ppm) als solche mit Alkylsubstituenten (**25m-o**, –1297.0 bis –1268.4 ppm). **26b** und **27b** weisen noch weniger ausgeprägte Hochfeld-Verschiebungen auf (–1232.5 bzw. –1227.5 ppm). Wie zu erwarten koordinieren die Gegenionen nicht an die Quecksilberatome, chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind gegenüber den Edukten unverändert, die Aufspaltung im ^{19}F-NMR-Spektrum von **27b** ist auf die Kopplungen mit ^{10}B und ^{11}B zurückzuführen.[242,243]

25c und **25i** besitzen asymmetrisch substituierte Arylringe, NMR-Spektren für diese Verbindungen sind uneindeutig. Die Rotation um die Imidazol-Aryl-Bindung ist für alle Verbindungen **25** eingeschränkt, was für die beiden genannten Verbindungen bedeutet, dass

verschiedene Konformere nebeneinander vorliegen. Auch für **25b/p** sind die NMR-Spektren unklar bzw. zeigen Mischungen von Verbindungen. Die Reaktivität der beiden NHC-Funktionen in **13b/p** ist sehr ähnlich, eine gezielte Umsetzung nur einer Seite ist daher nicht möglich. Es kommt zu einer statistischen Mischung von Produkten, in der die Quecksilberionen jeweils durch zwei gleiche oder zwei verschiedene Seitenarme koordiniert sein können.

Der Mechanismus der Bildung von **25n** wurde bereits untersucht.[135] Erstaunlich ist, dass selektiv und in sehr guten Ausbeuten bimetallische doppelt-helicale Strukturen gebildet werden, es aber insbesondere dann, wenn sterisch anspruchsvolle Reste deren Entstehung verhindern, nicht zur Ausbildung von theoretisch möglichen oligomeren Kettenstrukturen kommt. Die offensichtliche Stabilität der dimeren Strukturen und Möglichkeiten der Ligand-Reorganisation wurden deshalb weiter untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Komplexe **25** den Bedingungen ausgesetzt, unter denen die Komplexe dargestellt wurden, anschließend wurden ausschließlich Edukte und kein „gemischtes" Produkt $[Hg_2L^1L^2](PF_6)_4$ gefunden. Die Mischung eines Komplexes mit einem anderen Ligandvorläufer, z. B. **25a** mit **12n**, führte dagegen zur Zerstörung des ursprünglichen Komplexes unter Bildung von Produktmischungen (**25a, 25n** und **25a/n**). Eine Reorganisation kann also auf einen assoziativen Mechanismus zurückgeführt werden, ein dissoziativer Mechanismus ist auszuschließen.

5.2.2 Strukturdiskussion

Es konnten durch Diethyletherdiffusion in Acetonitrillösungen Kristalle von **25a**, **25n** und **27b** erhalten werden. **26b** wurde aus Aceton/ Diethylether kristallisiert, die erhaltenen Kristalle setzten auch bei tiefer Temperatur langsam enthaltenes Lösungsmittel frei und waren daher für eine röntgenographische Untersuchung nur sehr bedingt geeignet. Die gefundene Struktur ähnelt der von **27b**, **26b** wird hier nicht weiter diskutiert. Die Molekülstrukturen von **25a** und **27b** sind in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 dargestellt, in Tabelle 5.1 sind wichtige Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

25a und **25n** besitzen sehr ähnliche Strukturen, in beiden Fällen werden doppelhelixartige Anordnungen der Liganden gefunden. Die bereits in der Literatur publizierten Daten zu **25n** weichen von den hier erhaltenen geringfügig ab,[135] was unter anderem auf die Verwendung verschiedener Lösungsmittel bei der Kristallisation und andere Messtemperaturen zurückzuführen ist. Wesentliche Merkmale sind jedoch in allen Fällen gleich, beispielsweise die Hg···Hg-Abstände von etwa 5.9 Å, die klar zeigen, dass es keine Wechselwirkungen

zwischen den Metallionen gibt. Auch wenn für die übrigen dinuklearen Quecksilber-NHC-Komplexe keine röntgenographische Strukturaufklärung durchgeführt wurde, sind aufgrund der erhaltenen analytischen Daten analoge Strukturen anzunehmen. Die aus der Molekülstruktur resultierende räumliche Nähe der am NHC gebundenen Reste erklärt, warum mit sperrigen Substituenten am NHC keine Komplexe dieser Art gebildet werden.

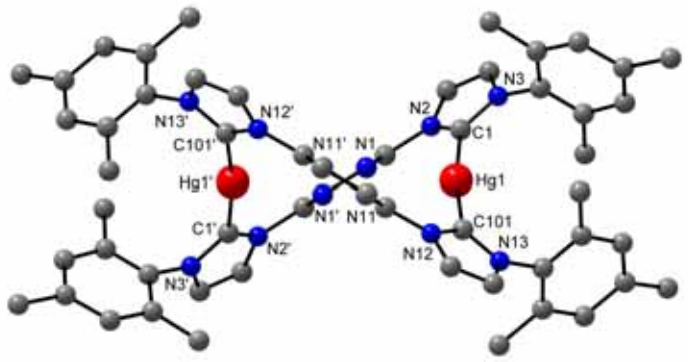


Abbildung 5.3: Molekülstruktur von **25a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen nicht dargestellt. Für ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°) siehe Tabelle 5.1.

Für mononukleare Komplexe sollte die Verwendung von Liganden mit großen Resten prinzipiell möglich sein, da sich Wechselwirkungen zwischen diesen durch Drehung der NHC-Einheiten um die Hg–C-Bindung minimieren lassen. Dennoch ließ sich z. B. mit **12p** (*tert*-Butyl-Rest) kein Komplex darstellen, die Gründe hierfür konnten nicht geklärt werden.
Für alle hier untersuchten Komplexe wurden Hg–C-Bindungslängen von ca. 2.06 Å gefunden, dieser Wert weist eine gute Übereinstimmung mit Daten für andere Quecksilber-NHC-Komplexe auf.[244,245] Die durchschnittliche Abweichung von einer ideal linearen Koordination der Quecksilberionen beträgt 8°, die Metall-Pyridazin-Abstände sind dadurch etwas kleiner als dies bei exakt linearer Koordinationssphäre der Fall wäre. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung von Pyridazin-N und Hg^{2+} hin. Daneben wurden noch Wechselwirkungen mit Gegenionen und/ oder Lösungsmittelmolekülen (MeCN) gefunden, so dass sich insgesamt eine 4-fache (2+2) oder stark verzerrt oktaedrische 6-fache (2+4) Koordination ergibt: Zwei kurze NHC–Hg-Abstände und zwei oder vier lange Coligand-Abstände. Die Bindungslängen belegen, dass diese Kontakte als relativ schwach anzusehen sind, da sie nur geringfügig kürzer als die Summe der van der Waals-Radien der beteiligten Atome (HgF: 3.02 Å, HgN: 3.10 Å) sind.[197]

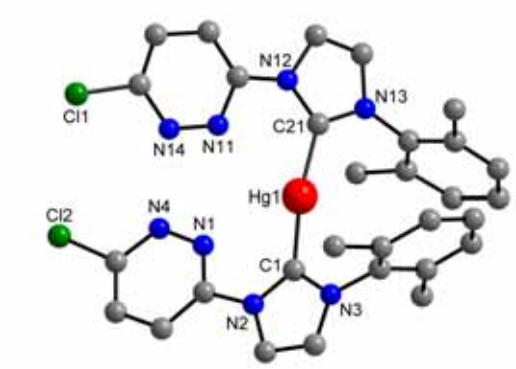


Abbildung 5.4: Molekülstruktur von **27b**. Es ist nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen nicht dargestellt. Für ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) siehe Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°).

	25a	**25n**	**27b**
Hg–C^{Carben}	2.060(10), 2.072(9)	2.058(6)–2.078(6)	2.037(12)–2.074(11)
Hg···$N^{Pyridazin}$	2.920(8), 2.939(8)	2.729(6)–3.117(4)	2.670(11)–2.735(10)
Hg···$N^{Acetonitril}$	2.804(11), 2.869(12)	2.879(7), 2.905(7)	2.89(2)
Hg···F (< 3.0 Å)	–	2.836(4), 2.868(4)	2.731(16)–2.93(2)
Hg···Hg	5.9946(8)	5.8583(4), 5.9891(4)	–
C^{Carben}–Hg–C^{Carben}	171.4(4)	171.1(2)–173.9(2)	170.6(5), 170.9(5)
N–C^{Carben}–N	105.1(7), 105.4(8)	105.7(5)–107.2(5)	105.6(10), 106.6(9)

5.2.3 Weitere Syntheseversuche

Pyridazinbasierte Liganden mit Chlorid-Gegenionen (z. B. **6**) reagieren ebenfalls mit Quecksilber(II)acetat, es entstehen aber schwerlösliche bis unlösliche Produkte.

Die Umsetzung von Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen wurde u. a. am Beispiel von **21e$^{Me/Me}$** getestet, wobei der mononukleare bis(NHC)-Komplex **28e$^{Me/Me}$** entstand. Die Isolierung dieser und verwandter Verbindungen in reiner Form gelang bisher nicht, die genaue Einhaltung der richtigen Stöchiometrie ist entscheidend. Bei Versuchen **28e$^{Me/Me}$** zu kristallisieren, wurde eine gelartige Substanz erhalten, möglicherweise ein Oligo-/ Polymer, das im ursprünglichen Lösungsmittel nur noch schwer löslich ist. Es ist denkbar, dass Queck-

silberionen darin (auch) durch zwei Pyrazoleinheiten oder durch Pyrazol- und NHC koordiniert sein können.
Die Umsetzung mit Ligandvorläufern auf Pyrazol-Basis war nicht erfolgreich. MS-Daten deuten auf Hg-haltige Spezies hin, allerdings insbesondere dann, wenn Verbindungen ohne THP-Schutzgruppe verwendet wurden, was für eine Koordination am Pyrazol(at) spricht. Die Signale für die Imidazolium-C^2H-Gruppe sind teilweise noch vorhanden, d. h. ein vollständiger Umsatz findet nicht statt.

5.2.4 Ergebnisse

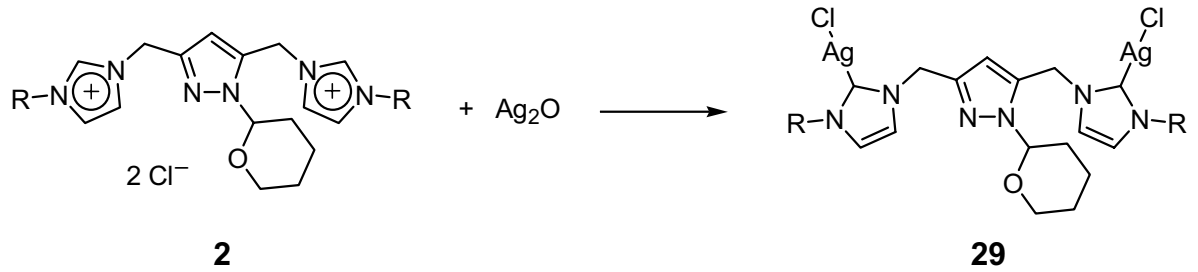
Ein allgemeines Syntheseverfahren für die Darstellung von mono- und dinuklearen Quecksilber-NHC-Komplexen wurde ausgearbeitet und eine Reihe dieser Verbindungen wurde dargestellt und charakterisiert. Die Adaption auf verwandte (pyrazol(at)haltige) Ligandsysteme gelang bisher jedoch nicht. Es konnte gezeigt werden, dass der am NHC gebundene Rest einen erheblichen Einfluss haben kann, sterisch sehr anspruchsvolle Reste verhindern die Bildung der Komplexe. Weiterhin wurde gezeigt, dass die dinuklearen Komplexe doppelhelixartige Strukturen aufweisen, die relativ stabil sind. Die Öffnung eines einmal gebildeten Komplexes gelingt nur in Anwesenheit von zusätzlicher NHC-Vorläuferverbindung, was einen assoziativen Mechanismus nahe legt.

5.3 Silberkomplexe

5.3.1 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe

Es wurde zunächst die Darstellung von Silberkomplexen mit THP-geschützten pyrazolbasierten Liganden **2** untersucht. Diese Verbindungen ermöglichen die gezielte Umsetzung der beiden Imidazoliumeinheiten zu NHC-Komplexen, das Pyrazol ist durch die Schutzgruppe „ausgeschaltet“ und nimmt nicht an der Reaktion teil. Die Umsetzung kann auf diese Weise ohne Störungen durch Neben- oder Konkurrenzreaktionen durchgeführt werden.
Lösungen von **2** in Dichlormethan wurden mit Silber(I)oxid umgesetzt (Schema 5.3), einer mittlerweile sehr verbreiteten Methode,[19] die von Lin und Mitarbeitern entwickelt wurde.[246] Die Deprotonierung der Imidazolium-C^2H-Gruppe und Bildung des Silber-NHC-Komplexes erfolgt dabei unter Entstehung von Wasser, eine inerte Reaktionsführung ist nicht erforderlich. Allerdings sollte die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt werden, da

Silberverbindungen bei Bestrahlung zu Zersetzungsreaktionen neigen. Die hier untersuchten Verbindungen erwiesen sich als wenig empfindlich, nur in Lösung kam es in geringem Maße in einzelnen Fällen zur Bildung eines Silberspiegels oder zu dunkelbraunen, ggf. trüben Lösungen. Feststoffe erwiesen sich als lichtstabil.



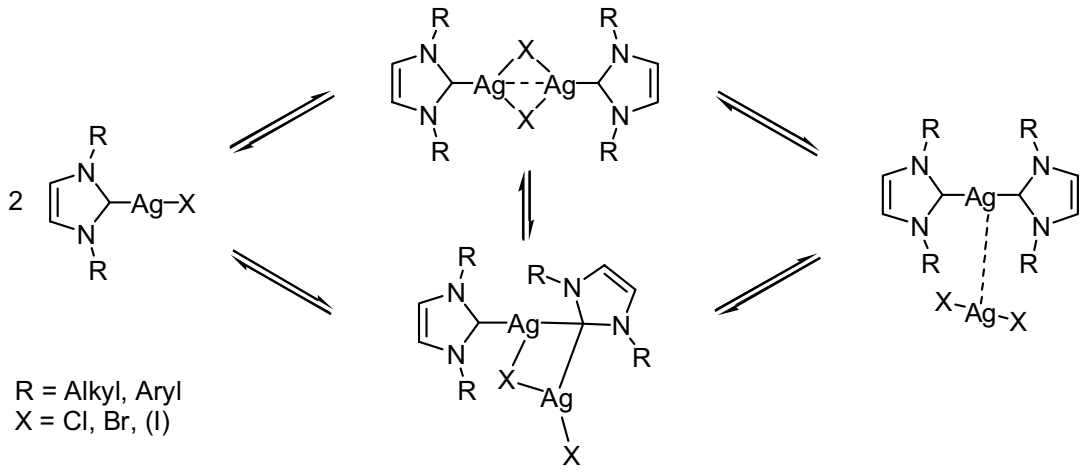
2 **29**

Schema 5.3: Synthese von **29**.

Die Struktur von **29** ist unbekannt, da es nicht gelang, zumindest einen Vertreter der Verbindungsklasse zu kristallisieren. Schema 5.3 zeigt einen Strukturvorschlag, der auf analytischen Daten von **29a**, **29b** und **29n** beruht, ein Dimer $[Ag_2L_2][AgCl_2]_2$ ist aber nicht auszuschließen. Möglicherweise liegt auch ein Gleichgewicht vor (vgl. Schema 5.4).[19,22] Eine endgültige Aussage zur Struktur von **29** lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht treffen, hier würde nur eine Festkörperstruktur weiterhelfen.

Elementaranalysen (CHN und Cl, für **29a** auch Ag) sprechen für eine Zusammensetzung $(Ag_2L_1Cl_2)_n$. Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI) wurden durchgeführt, das intensivste Signal steht immer für das Fragment $[AgL]^+$ und/ oder $[Ag_2L_2]^{2+}$. Eine eindeutige Interpretation ist nicht möglich, da sich einzelne Spezies auch unter den Bedingungen des MS-Experiments gebildet haben könnten. Daneben gibt es immer noch mehrere Signale, die für eine Zusammensetzung von mehreren Liganden, Silber- und Chloridionen sprechen, diese Signale weisen aber oft nur sehr geringe Intensitäten auf (< 5 %).

Gegenüber **2** zeigen ^{1}H-NMR-Spektren von **29** eine deutliche Hochfeld-Verschiebung der meisten Signale, insbesondere für die Imidazol-Rückgrat-Protonen. Die Imidazolium-C^{2}H-Protonen werden im Spektrum der Komplexe nicht mehr gefunden. ^{13}C-NMR-Spektren zeigen die Carben-Kohlenstoffatome bei ca. 180 ppm als ein breites (**29a**, **29b**) oder zwei scharfe Signale (**29n**) für die beiden inäquivalenten Hälften des Komplexes, eine $^1J_{CAg}$-Kopplung wird nicht gefunden. Für **29n** konnte zusätzlich noch ein ^{109}Ag-NMR-Spektrum aufgenommen werden, es zeigt ein einziges Signal bei 639.6 ppm. Die chemischen Verschiebungen (^{13}C und ^{109}Ag) fallen in den jeweils zu erwartenden Bereich.[22] Das Fehlen von Silber-Kohlenstoff-Kopplungen deutet auf ein dynamisches Gleichgewicht hin,[22,246] wie es in Schema 5.4 gezeigt ist.



Schema 5.4: Mögliches Gleichgewicht zwischen Koordinationstypen.

Erstaunlich ist, dass die Stöchiometrie Einfluss auf die Farbe der Produkte hat. Wird ein Überschuss von Silber(I)oxid eingesetzt, so entstehen Silber-Nanopartikel, die die Silberkomplexe gelb bis braun färben. Solange freier Ligand vorliegt, reagiert alles Silber(I)oxid zu den jeweiligen Komplexen ab, die erhaltenen Produkte sind dann weiß. MS- und NMR-Spektren sind für weiße und farbige Komplexe identisch. Die Bildung von Nanopartikeln wird neben der Stöchiometrie auch durch die Substituenten der NHC-Stickstoffatome beeinflusst, (lange) Alkylketten bzw. -gruppen begünstigen deren Entstehung.[247] Der Nachweis von Partikeln gelingt über UV/Vis-Spektroskopie, wobei die Lage und Intensität der von Nanopartikeln herrührenden Banden unterschiedlich sein können. Sie sind von vielen Faktoren abhängig, dazu zählen Größe und Form der Partikel, Umgebung (z. B. Lösungsmittel), Konzentration usw. Ursache für das Auftreten der Banden ist Oberflächen-Plasmonresonanz.[248-250] Die Erzeugung von Nanoteilchen gelingt hier nur in geringen Mengen und ist nicht Ziel der Arbeit, deshalb wurden keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt. Die Entfernung der Partikel ist durch Filtration von Lösungen der Rohprodukte über Aktivkohle möglich.[247]

Abbildung 5.5 (links) zeigt die aufgenommenen UV/Vis-Spektren des THP-geschützten Liganden **2b** (schwarze Kurve) sowie des daraus gebildeten Silberkomplexes **29b** vor Filtration über Aktivkohle (rote Kurve) sowie nach der Filtration (blaue Kurve). Alle Kurven weisen Banden bei 243, 264 und 272 nm auf, die daher auf π-π*-Übergänge des Liganden zurückgeführt werden können. Der Silberkomplex weist zudem eine breite Schulter bei ca. 310 nm auf. Wesentlich unterschiedlich ist der Verlauf der roten und blauen Kurve nur im Bereich zwischen 300 und 600 nm, dieser Bereich ist vergrößert in Abbildung 5.5 (rechts)

gezeigt. Deutlich zu sehen sind zwei Banden bei 396 und 438 nm, die für Silber-Nanopartikel sprechen.[247] Filtration über Aktivkohle entfernt die Partikel, wie die blaue Kurve zeigt.

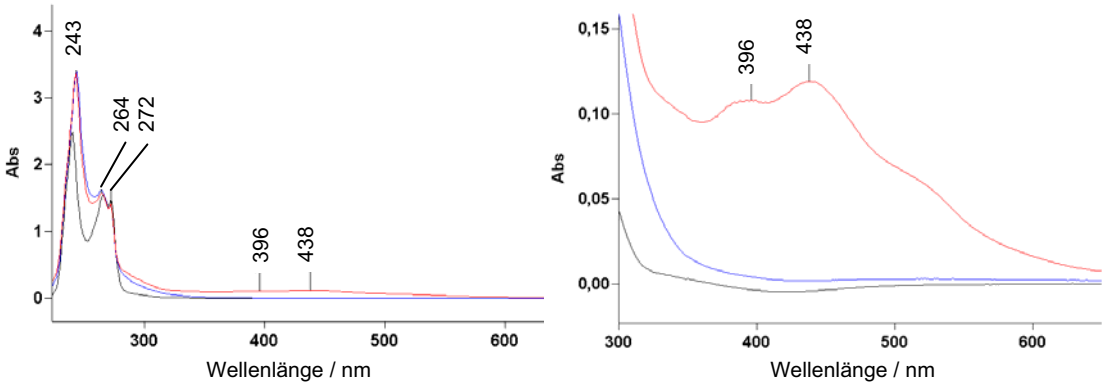


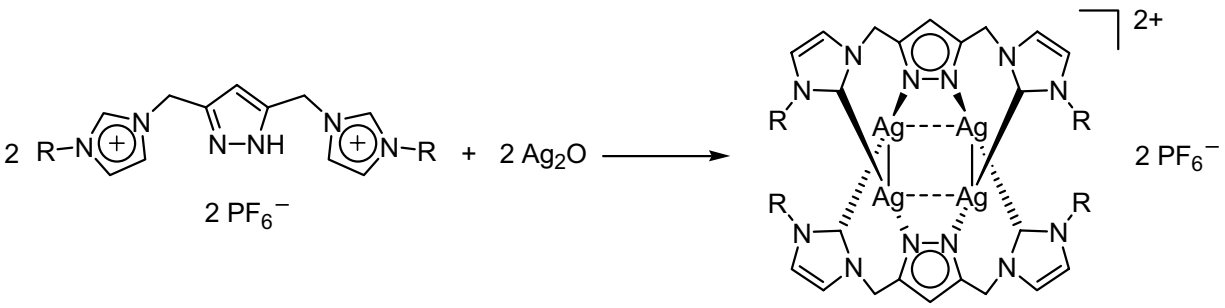
Abbildung 5.5: UV/Vis-Spektren des Silberkomplexes **29b** vor (rot) und nach (blau) Filtration über Aktivkohle, sowie Spektrum des Edukts **2b** (schwarz). Lösungsmittel ist Dichlormethan, c = 1.0 mmol/l.

Die erzeugten Silberkomplexe **29** können zwar für Transmetallierungsreaktionen eingesetzt werden, aber die Entfernung der Schutzgruppe stellt ein Problem dar. Alle untersuchten Komplexe werden sowohl durch die Zugabe von ethanolischer HCl als auch bei Versuchen zur thermischen Abspaltung zerstört. Theoretisch kann Pyrazol auch mit anderen Schutzgruppen als THP versehen werden,[251-253] diese stellen aber keine sinnvollen Alternativen dar, da sie wie THP nur im sauren Milieu abgespalten werden können und außerdem auch noch einen anderen, oft aufwendigeren Syntheseweg zur Einführung erfordern. Daraus folgt, dass geschützte Verbindungen für einige Testreaktionen, in denen die Pyrazoleinheit nicht mitreagieren soll, eingesetzt werden können. Einen Zugang zu den angestrebten Komplexen mit *C*,*N*-Chelatliganden bieten Verbindungen wie **2** oder **29** jedoch nicht.

5.3.2 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe

Wie bereits gezeigt wurde,[74] können Hydrochloride **3** für die Darstellung von Silberkomplexen nicht eingesetzt werden. Zusammensetzung und Strukturen der gebildeten Produkte ließen sich nicht ermitteln, zudem besteht teilweise ein Löslichkeitsproblem.

Diese Probleme lassen sich durch Verwendung von **4** lösen. Setzt man **4n** mit Silber(I)oxid um, so erhält man **30n** (Schema 5.5), einen tetranuklearen Komplex, dessen Silber(I)ionen jeweils von einem NHC und einem Pyrazolat-Stickstoffatom des zweiten Liganden nahezu linear koordiniert sind. Je zwei der Silberionen weisen eine Ag···Ag-Wechselwirkung auf.[184]



4 **30**

Schema 5.5: Synthese von **30**.

Komplex **30t** konnte in einer analogen Reaktion dargestellt werden. Dieser Komplex ist vergleichsweise schlecht löslich, könnte sich aber aufgrund des kondensierten Pyridinrings deutlich von den übrigen Substanzen dieser Reihe abheben und somit eine interessante Verbindung darstellen. Schon das Rohprodukt ergibt eindeutige, saubere NMR-Spektren und unterscheidet sich damit wesentlich von den aus **4a**, **4b** und **4d** erzeugten Rohprodukten, deren Spektren jeweils auf mehrere Verbindungen schließen lassen. Die Festkörperstruktur von **30a** ist bekannt,[254] sie ist der von **30n** sehr ähnlich. Diese Struktur hat in Lösung jedoch nicht unbedingt Bestand: NMR-Spektren von Acetonitrillösungen des kristallinen Feststoffs zeigen eine stabile Verbindung, die sich auch nach längerer Zeit und bei Erwärmen nicht verändert. In DMSO dagegen liegen zwei Verbindungen in Lösung vor.[255] NMR-Spektren von kristallinem Feststoff und Rohprodukt sind identisch, das relative Verhältnis der beiden gefundenen Spezies scheint konzentrationsabhängig zu sein.[255]

Auch für **30b** erhält man für das Rohprodukt NMR-Spektren, die zwei Verbindungen zeigen. Vermutlich verhalten sich die Komplexe **30a** und **30b** ähnlich. Für **30a** wurden jedoch noch keine weiteren Untersuchungen zum Verhalten in Lösung und zur Lösungsmittelabhängigkeit durchgeführt. Experimente mit **30b** konnten mangels Kristallen nicht durchgeführt werden: Wenn für Synthese und Kristallisationsversuche von **30b** ausschließlich Aceton und Diethylether als Lösungsmittel verwendet werden, erhält man keine Einkristalle, sondern weißes Pulver. Verwendet man dagegen Acetonitril statt Aceton, so erhält man zwar farblose Kristalle, röntgenographische Untersuchungen zeigten aber, dass es sich hierbei nie um **30b**, sondern immer um $[(MeCN)_4Ag]PF_6$ handelte. Wird bereits in der Synthese Acetonitril verwendet, so erhält man eine große Menge an Kristallen. Wird es dagegen erst zur Kristallisation verwendet (und bei der Synthese Aceton), so werden nur wenige Kristalle erhalten. Das spricht dafür, dass das gebildete $[(MeCN)_4Ag]PF_6$ ein Nebenprodukt aus der Synthese darstellt, das enthaltene Silber wird wahrscheinlich nicht aus dem gebildeten

Komplex herausgelöst. **30b** konnte nicht sauber isoliert und vollständig charakterisiert werden, der Einsatz des Rohprodukts für Transmetallierungsreaktionen ist aber möglich.

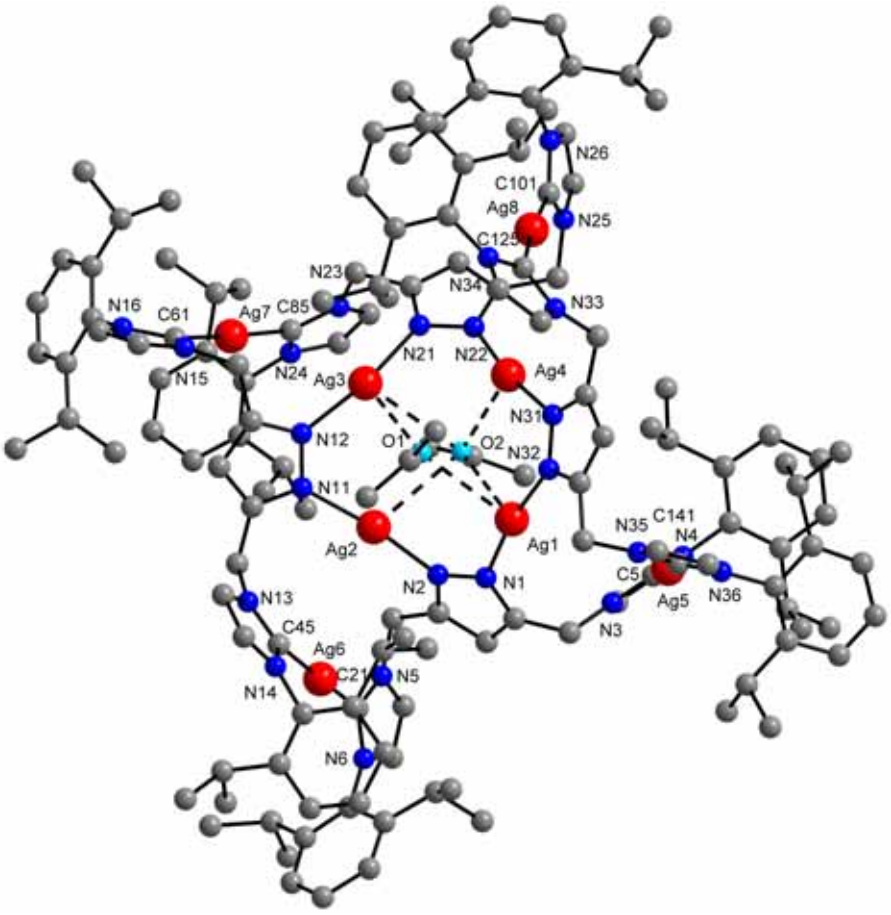


Abbildung 5.6: Molekülstruktur von **31d**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Gegenionen sowie die meisten Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°): Ag1–N1 2.102(4), Ag1–N32 2.107(5), Ag1···O1 2.908(7), Ag1···O2 2.906(4), Ag2–N2 2.093(4), Ag2–N11 2.093(5), Ag2···O1 3.134(8), Ag2···O2 2.921(4), Ag3–N12 2.105(4), Ag3–N21 2.101(4), Ag3···O1 3.009(6), Ag3···O2 3.033(5), Ag4–N22 2.086(4), Ag4–N31 2.086(4), Ag4···O1 3.081(7), Ag4···O2 2.877(5), Ag5–C5 2.082(6), Ag5–C141 2.087(6), Ag6–C21 2.094(6), Ag6–C45 2.112(7), Ag7–C61 2.083(6), Ag7–C85 2.093(6), Ag8–C101 2.100(6), Ag8–C125 2.074(6), Ag1···Ag2 3.6996(5), Ag1···Ag3 5.0862(6), Ag1···Ag4 3.5744(6), Ag1···Ag5 4.0833(6), Ag2···Ag3 3.5706(6), Ag2···Ag4 5.1637(6), Ag2···Ag6 3.9940(7), Ag3···Ag4 3.6754(5), Ag3···Ag7 4.0033(5), Ag4···Ag8 3.7764(6); N1–Ag1–N32 170.58(17), N2–Ag2–N11 171.32(17), N12–Ag3–N21 170.91(17), N22–Ag4–N31 171.22(18), C5–Ag5–C141 176.2(3), C21–Ag6–C45 174.4(3), C61–Ag7–C85 175.7(2), C101–Ag8–C125 173.9(2), N4–C5–N3 104.6(5), N5–C21–N6 104.1(5), N13–C45–N14 103.7(6), N16–C61–N15 103.8(5), N23–C85–N24 104.9(5), N26–C101–N25 104.9(5), N34–C125–N33 103.3(5), N35–C141–N36 104.1(6).

Das aus **4d** erhaltene Produkt konnte aus Aceton/ Diethylether kristallisiert werden, Abbildung 5.6 zeigt die Festkörperstruktur von **31d**, die sich erheblich von denen der verwandten Komplexe **30** unterscheidet. Dieser achtkernige Komplex weist eine doppelkronenartige Struktur auf, die inneren Silber(I)ionen sind *N*-koordiniert, die äußeren *C*-koordiniert (vgl. Abbildung 5.7). Die vier zentralen Silber(I)ionen spannen eine beinahe perfekt quadratische Ebene auf und sind durch abwechselnd über und unter der Ebene angeordnete Pyrazolateinheiten verbrückt. Die Ag···Ag-Abstände liegen zwischen 3.5706(6) und 3.6996(5) Å und sind damit deutlich länger als die Summe der van der Waals-Radien (3.44 Å),[197] so dass Ag–Ag-Kontakte auszuschließen sind. Statt dessen gibt es schwache Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen zweier Acetonmoleküle (d(Ag–O) = 2.877(5)–3.134(8) Å), die sich ober- und unterhalb der Ebene befinden. Ag–N-Bindungslängen (2.086(4)–2.107(5) Å, Ø 2.097 Å) und N–Ag–N-Winkel (170.58(17)–171.32(17)°, Ø 171.01°) entsprechen den Erwartungen für ein solches [Ag_4Pz_4]-Motiv.[256] Die äußeren vier Silber(I)ionen sind durch NHC zweier verschiedener Liganden koordiniert, Ag–C-Bindungslängen (2.074(6)–2.112(7) Å, Ø 2.091 Å) und C–Ag–C Winkel (173.9(2)–176.2(3)°, Ø 175.1°) liegen ebenfalls im erwarteten Bereich.[22] Die Minimierung von sterischen Wechselwirkungen zwischen den Arylresten wird durch eine Verdrehung der NHC-Ringebenen von 39.5–46.7° (Ø 43.6°) um die C–Ag–C-Achse erreicht. Dadurch ergeben sich C^{Pz}–CH_2–N^{Im}–C^{Carben}-Diederwinkel von 72 bzw. 127°, so dass die beiden Hälften jedes Liganden chemisch inäquivalent sind.

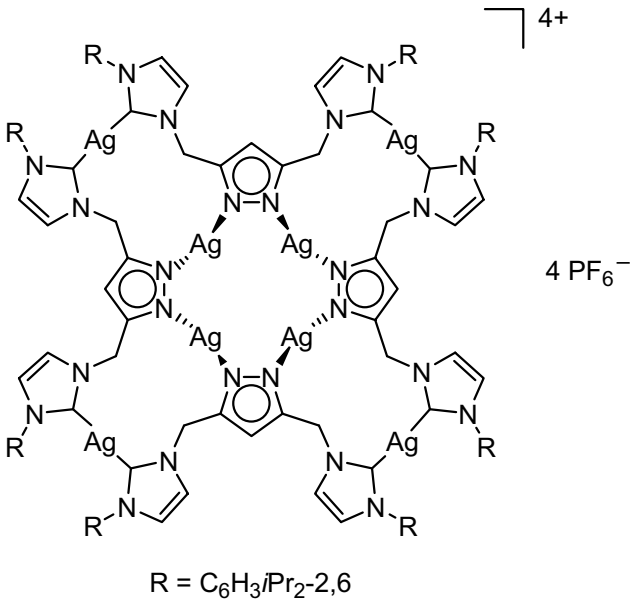


Abbildung 5.7: Silberkomplex **31d**.

Die Synthese- und Kristallisationsbedingungen waren identisch mit denen von **30a**, so dass die Bildung des oktanuklearen Komplexes **31d** auf den erhöhten sterischen Anspruch der Arylreste zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung beweist, dass schon kleine Änderungen an einem Liganden gravierende Auswirkungen auf die Komplexbildung haben können. Statt einer Art von heteroleptisch koordinierten Silberionen wie in **30** liegen in **31d** zwei Typen von homoleptisch gebundenen Silberionen vor.

Pyrazolatkomplexe von einwertigen Münzmetallen weisen üblicherweise das in Abbildung 5.8 links gezeigte Strukturmotiv auf. Das in Abbildung 5.8 rechts gezeigte tetramere „sattelartige“ Motiv wird dann gebildet, wenn ein sehr großer sterischer Anspruch der Substituenten R die Bildung der bevorzugten $[M_3Pz_3]$-Einheiten verhindert.[256] Silber bildet verglichen mit den anderen Münzmetallen die längsten Bindungen aus, so dass die Abstände zwischen den Resten R groß sind und die Bildung eines Trimers meist möglich bleibt. Bisher ist erst eine tetramere Silberverbindung bekannt (R = *t*Bu).[256] Obwohl die Substituenten R in **31d** nur relativ kleine, flexible CH_2R'-Gruppierungen sind, wird ein Tetramer gebildet, der sterische Anspruch ist hier in die Peripherie verlagert.

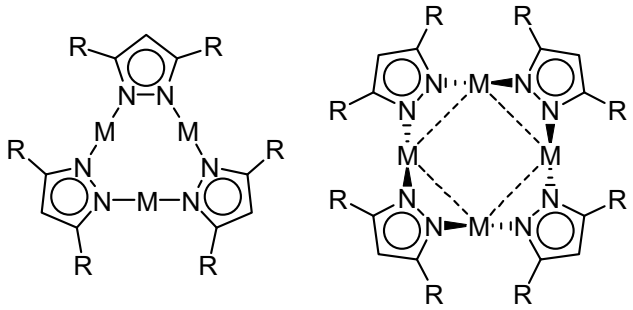


Abbildung 5.8: Mögliche Strukturmotive in Münzmetall-Pyrazolatkomplexen.

Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass **31d** in Lösung nur bei tiefen Temperaturen stabil ist. Bei –50 °C in Aceton aufgenommene NMR-Spektren eines gelösten Einkristalls zeigen zwei ^{109}Ag-Resonanzen für die beiden Pyrazolat- bzw. NHC-koordinierten Silberatome, ^{1}H-, ^{13}C- und ^{15}N-NMR-Spektren zeigen jeweils einen Signalsatz. Dies zeigt, dass in Lösung alle Liganden äquivalent sind, die beiden Hälften jedes Liganden hingegen sind wie im Festkörper inäquivalent. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in ^{13}C-, ^{15}N- und ^{109}Ag-NMR-Spektren (Tabelle 5.2) passen zu den erwarteten Werten für eine Verbindung mit C–Ag–C- und N–Ag–N-Koordination.[22]

Unter identischen Bedingungen wurden NMR-Spektren für **30a** aufgenommen, wesentliche Daten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Sie zeigen, dass sowohl die Protonen des Imidazolrings als auch die des Pyrazolrings mit einer einzigen Silber-Resonanz koppeln, was eine C–Ag–N

Bindungssituation beweist. Die gegenüber **31d** veränderte Koordination zeigt sich deutlich in den Änderungen der Silber-Kohlenstoff- und Silber-Stickstoff-Kopplungskonstanten (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Ausgewählte NMR-Daten der angegebenen Komplexe in Aceton-d_6.

	31d[a]	**30a**[a]	**30d**[b]	**32d**[b]
^{13}C / ppm	180.0 / 183.4[c]	177.6	179.4	181.0
$^{1}J_{^{13}C^{109}Ag}$ / Hz	210 / 211[c]	269	272	209
$^{1}J_{^{13}C^{107}Ag}$ / Hz	181 / 183[c]	233	236	181
$^{15}N^{Pz}$ / ppm	–117.6 / –116.4	–109.4	–109.8	–116.1
$^{1}J_{^{15}NAg}$ / Hz[d]	97	79	72	96
^{109}Ag / ppm	469.7[e] / 636.5[f]	618.2[g]	614.8[g]	503.6[e] / 651.1[f]

[a] T = –50 °C. [b] T = +25 °C. [c] Die Werte beziehen sich auf die beiden inäquivalenten Ligandhälften. [d] Mittelwert von $^{1}J_{^{15}N^{107}Ag}$ und $^{1}J_{^{15}N^{109}Ag}$. [e] N–Ag–N. [f] C–Ag–C. [g] C–Ag–N.

Wie bereits oben erwähnt ist **30a** temperaturstabil, bei –50 °C und +25 °C aufgenommene Spektren unterscheiden sich nur minimal bezüglich der chemischen Verschiebungen. Im Gegensatz dazu verändern sich NMR-Spektren von **31d** mit steigender Temperatur (Abbildung 5.9). Bei langsamer Erwärmung werden mit Ausnahme des CH^{Pz}-Signals alle Signale breit, beispielsweise das AB-System der Methylengruppen (Abbildung 5.9). Dies deutet auf eine erhöhte Austauschrate zwischen den chemisch inäquivalenten Ligandhälften hin. Bei +25 °C wandelt sich **31d** teilweise langsam in **30d** und **32d** um. Das Verhältnis der Verbindungen hängt von der Ausgangskonzentration von **31d** ab, was auf ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht schließen lässt. Die Gleichgewichtseinstellung ist nach einigen Stunden erfolgt, NMR-Spektren sind dann identisch mit denen des Rohprodukts.

Die Identifizierung der im Gleichgewicht vorliegenden Verbindungen erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Die Identität von **30d** konnte durch Vergleich mit den Daten der verwandten Verbindung **30a** geklärt werden, wesentliche NMR-Daten sind nahezu identisch (Tabelle 5.2). Eine zusätzliche Bestätigung wurde durch ein DOSY-Experiment erhalten, das die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D der beteiligten Spezies ermöglicht (Abbildung 5.10). Unter der Annahme, dass alle vorliegenden Verbindungen näherungsweise kugelförmig sind, kann mit Hilfe der Beziehung $M \sim D^{-3}$ das Verhältnis der Molmassen M der Verbindungen berechnet werden. Die gefundenen Verhältnisse sind M(**31d**):M(**32d**) = 1:0.81

und *M*(**31d**):*M*(**30d**) = 1:0.47. Dieses Ergebnis bestätigt die Identifizierung der dimeren Verbindung **30d**, deren Molmasse halb so groß wie die des Tetramers **31d** ist.

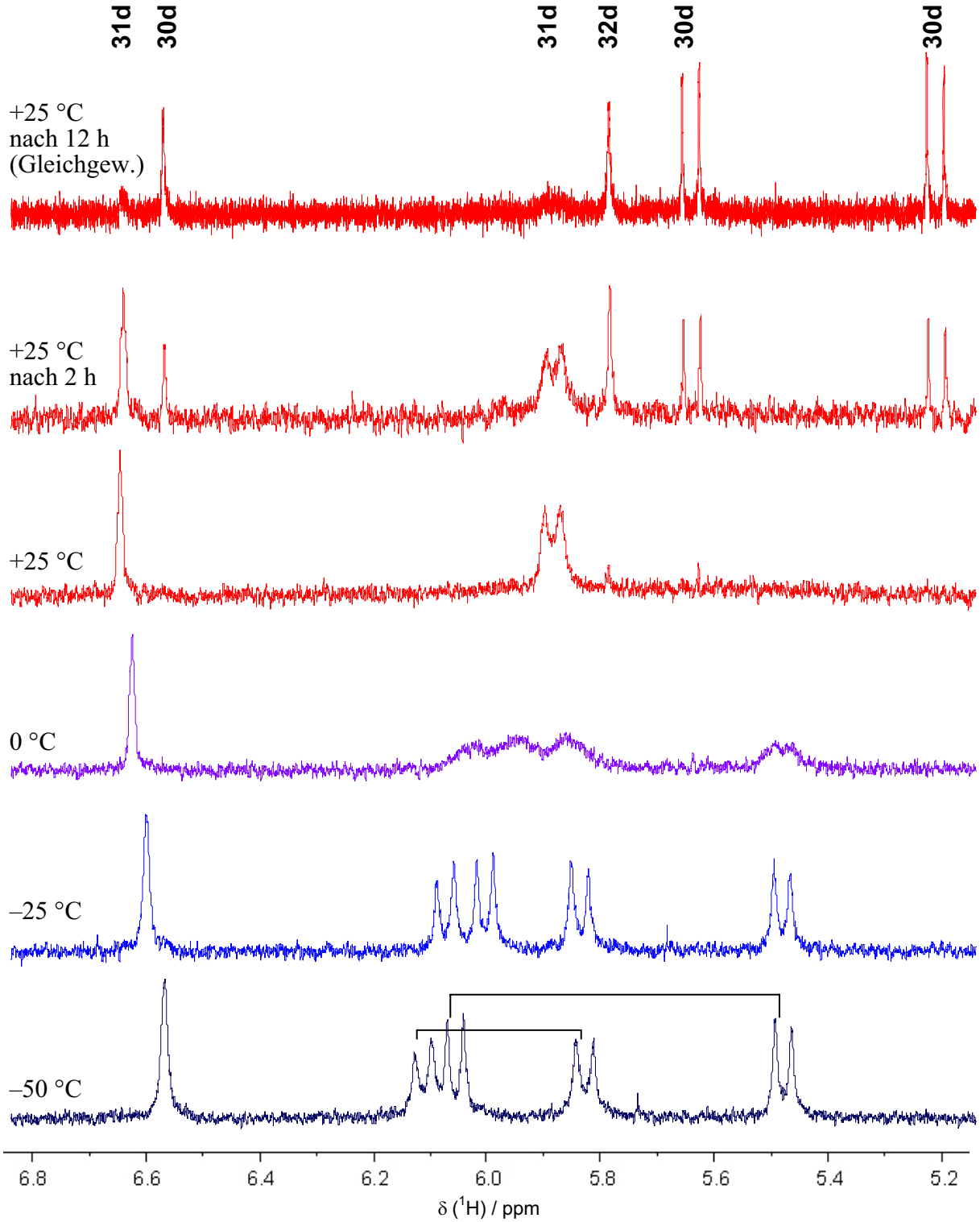


Abbildung 5.9: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren eines gelösten Einkristalls von **31d**. Der Kristall wurde bei –50 °C in Aceton-d_6 gelöst und die Lösung schrittweise auf +25 °C erwärmt. Gezeigt ist der Bereich der Methylenbrücken und der CH^{Pz}-Signale. (Das CH^{Pz}-Signal in **32d** ist aufgrund seiner starken Tieffeldverschiebung auf 7.19 ppm hier nicht zu sehen).

NMR-Spektren von Komplex **32d** zeigen, dass die Ligandhälften auf der NMR-Zeitskala äquivalent sind, ähneln ansonsten aber stark denen von **31d** (Tabelle 5.2), was eine identische Koordination der Silberionen (C–Ag–C und N–Ag–N) nahe legt. Vor dem Hintergrund des bekannten Molmassenverhältnisses und mit dem Wissen, dass trimere Strukturen das übliche und häufigste Motiv in Münzmetall-Pyrazolatkomplexen sind, ist die in Abbildung 5.11 gezeigte Struktur von **32d** denkbar.

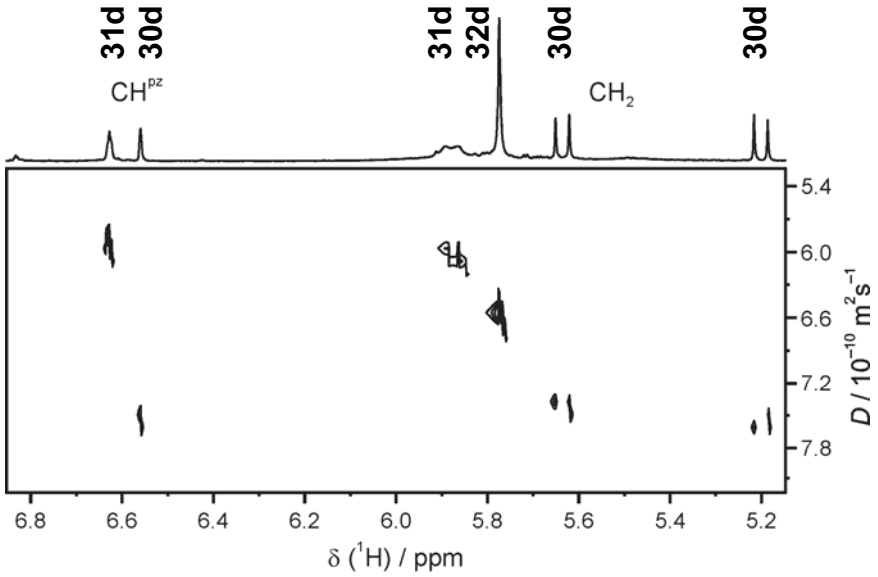


Abbildung 5.10: Ausschnitt aus dem DOSY-NMR-Spektrum der aus **31d** gebildeten Produktmischung, abgebildet ist der Bereich der Methylenbrücken und der CH^{Pz}-Signale. (Das CH^{Pz}-Signal in **32d** ist aufgrund seiner starken Tieffeldverschiebung auf 7.19 ppm hier nicht zu sehen).

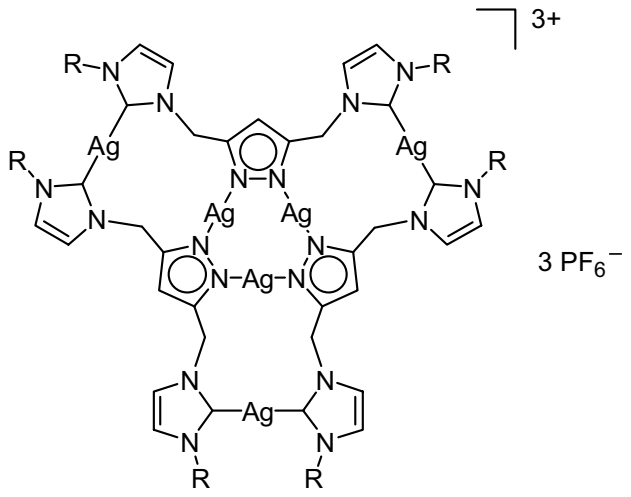


Abbildung 5.11: Mögliche und wahrscheinliche Struktur von **32d**.

Die Ergebnisse der NMR-Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen: Silber-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten sind ein wichtiger Indikator für die Koordinationssphäre um ein Silberion. $^{1}J_{CAg}$ Kopplungen in C–Ag–X-Systemen (X = O, Cl) sind etwa 50–60 Hz größer als die der entsprechenden C–Ag–C-Verbindungen,[22,42,53,233,257,258] hier konnte gezeigt werden, dass das gleiche für C–Ag–N gilt. (Ein in der Literatur[184] angegebener Wert von 23 Hz für die $^{1}J_{CAg}$ Kopplung ist falsch, richtig wären 230 Hz, was dem Mittelwert der nicht aufgelösten $^{1}J^{13}C^{109}Ag$- und $^{1}J^{13}C^{107}Ag$-Kopplungen entspricht).

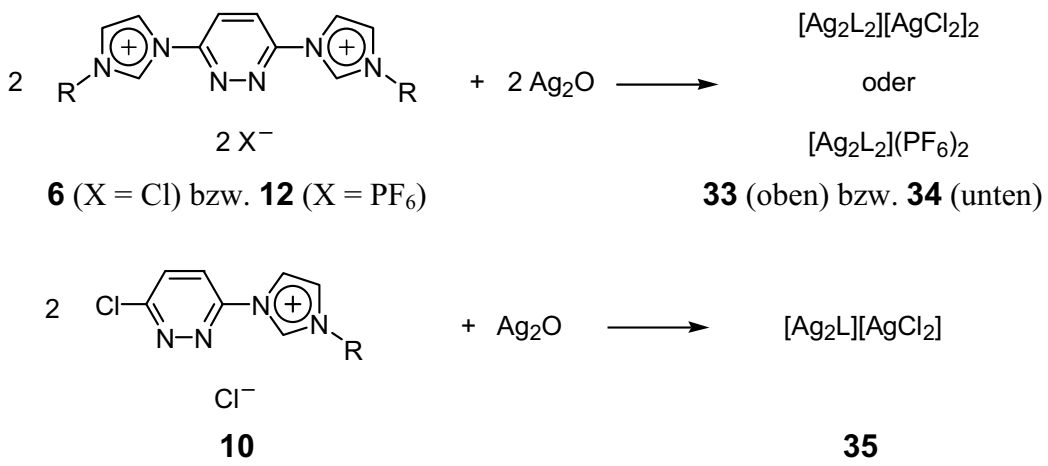
Weitere wichtige Indikatoren sind die chemische Verschiebung von ^{109}Ag und Silber-Stickstoff-Kopplungskonstanten. Die am stärksten tieffeldverschobenen ^{109}Ag-NMR-Signale bei 636.5 (**31d**) und 651.1 ppm (**32d**) zeigen eine C–Ag–C-Koordination an, die vergleichsweise weniger verschobenen Signale bei 469.7 (**31d**) und 503.6 ppm (**32d**) stehen für eine N–Ag–N-Bindungssituation. Heteroleptisch gebundene Silberionen führen zu Resonanzen, die zwischen diesen Bereichen liegen (618.2 (**30a**) and 614.8 ppm (**30d**)). Die Bereiche liegen sehr eng beieinander und lassen alleine keine eindeutige Interpretation zu, bieten aber die Möglichkeit einer tendenziellen Abschätzung. Die wenigen vorhandenen Literaturdaten für ^{109}Ag-NMR-Verschiebungen in NHC-Komplexen stimmen mit den hier gefundenen Werten überein.[233,259,260] Die Größe der $^{1}J_{NAg}$-Kopplung enthält ebenfalls wichtige Informationen. Für rein *N*-koordinierte Silberionen werden Werte über 90 Hz gefunden, die Kopplung bei heteroleptischer Koordination ist etwa 20 Hz kleiner.

Damit ist heteronukleare NMR-Spektroskopie ein wichtiges Werkzeug für die Untersuchung von pyrazolatverbrückten bis(NHC)-Silberkomplexen. Einerseits besteht so die Möglichkeit, auch ohne Kenntnis der Festkörperstruktur Aussagen über die Koordination zu treffen, andererseits kann verfolgt werden, welche Spezies entstehen, wenn sich eine Verbindung mit bekannter Struktur in Lösung umwandelt.

5.3.3 Ag-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis

Versuche zur Darstellung von Silberkomplexen mit pyridazinbasierten Liganden wurden unternommen (Schema 5.6), diese Liganden erwiesen sich für die Synthese von Silberkomplexen jedoch als ungeeignet. Das Hauptproblem ist die Löslichkeit, denn wenige der Ligandvorläufer sind in den üblicherweise verwendeten chlorierten Lösungsmitteln löslich und können mit dem ebenfalls unlöslichen Silber(I)oxid deswegen nicht reagieren. Andere Lösungsmittel wie z. B. Methanol führen zu Problemen, da Chlorid in variablen Mengen gegen Methanolat ausgetauscht wird. Im Fall der monosubstituierten Verbindungen (**10**, **14**)

wird auch das am Pyridazin gebundene Chloratom teilweise gegen Methanolat ausgetauscht! Eine saubere, reproduzierbare Darstellung ist damit nicht möglich.



Schema 5.6: Synthese von **33**, **34** und **35**.

^{13}C-NMR-Spektren zeigen Signale bei ca. 180 ppm, die für eine Silber-Carben-Bindung sprechen, sind ansonsten aber nicht aussagekräftig. Isotopenmuster und *m*/*z*-Werte in Massenspektren (ESI) zeigen, dass Silberkomplexe entstanden sind. Die in Schema 5.6 angegebenen Formeln für **33**, **34** und **35** beruhen auf den Ergebnissen von Elementaranalyse und MS. Im Gegensatz zu den pyrazolbasierten Liganden tritt keine Bildung von Nanopartikeln auf, dafür sind die Komplexe in Lösung viel stärker lichtempfindlich.

5.3.4 Ergebnisse

Liganden auf Pyridazin-Basis sind für die Synthese von Silberkomplexen offenbar nicht geeignet, hauptsächlich aufgrund von Löslichkeitsproblemen.

Die Darstellung von Silberkomplexen mit pyrazolbasierten, THP-geschützten Liganden **2** ist möglich. Die oft auftretende gelbe bis braune Färbung der Rohprodukte konnte auf die Anwesenheit von Silber-Nanopartikeln zurückgeführt werden, die Entfernung dieser Teilchen ist durch Filtration über Aktivkohle möglich. Die strukturelle Charakterisierung der Komplexe gelang nicht, da diese wie alle THP-geschützten Verbindungen sehr schlecht oder gar nicht kristallisieren. Einen sinnvollen synthetischen Ansatz stellen Silberkomplexe mit THP-geschützten Pyrazolliganden nicht dar, da die Abspaltung der Schutzgruppe ohne Zerstörung der Komplexe nicht möglich ist.

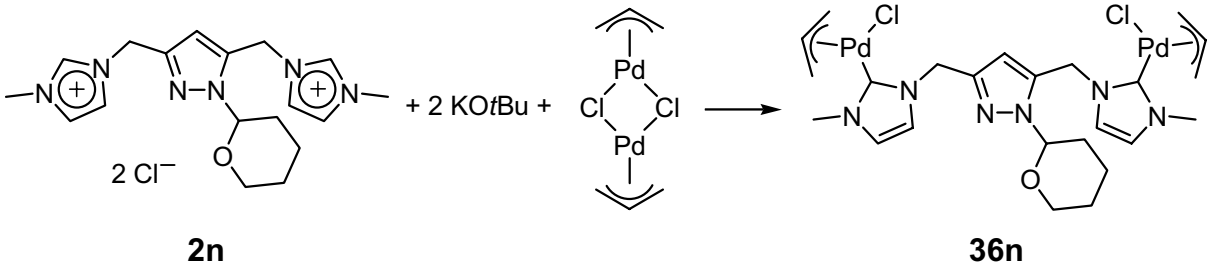
Die Hydrochloride **3** können aus verschiedenen Gründen nicht für die Darstellung von Silberkomplexen eingesetzt werden.

Aus den durch Salzmetathese gewonnenen Ligandvorläufern **4** lassen sich problemlos die entsprechenden Silberkomplexe darstellen. Ein Beispiel ist der oktanukleare Komplex **31d**, er besitzt eine bisher unbekannte doppelkronenartige Struktur, deren Ausbildung auf die sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Imidazol-Stickstoffatomen zurückgeführt werden kann. In Lösung bleibt der Komplex jedoch nur teilweise erhalten. Es bildet sich ein Gleichgewicht mit zwei weiteren Komplexen aus, die beide durch heteronukleare 2D-NMR-Experimente identifiziert werden konnten. Die dabei gewonnenen Daten können als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen, da Wertebereiche für Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen verschiedener Kerne mit charakteristischen Strukturmerkmalen verknüpft werden konnten.

5.4 Palladiumkomplexe

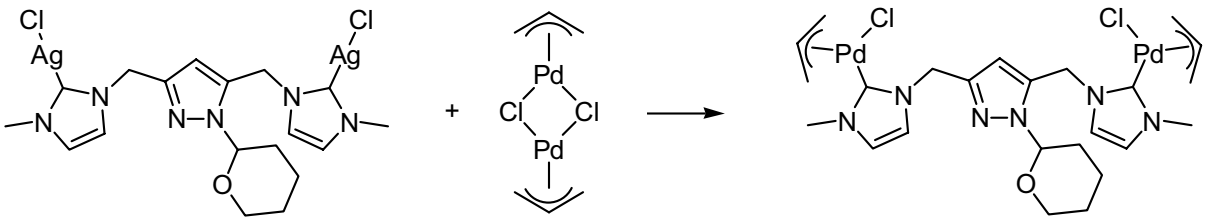
5.4.1 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis mit THP-Schutzgruppe

Es wurden die in Schema 5.7 und Schema 5.8 gezeigten Reaktionen genutzt, um Allylpalladiumkomplexe **36** darzustellen. Über beide Reaktionswege wurde **36n** dargestellt, NMR-Spektren sind identisch. Charakteristische ^{13}C-NMR-Signale bei 48.8 (CH_2^{Allyl}), 72.8 (CH_2^{Allyl}), 115.1 (CH^{Allyl}), 180.0 (C^{Im2}) und 180.3 ppm (C^{Im2}) zeigen die Bildung eines Allylpalladium-NHC-Komplexes. Die gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den Erwartungen.[237,261] Die beiden NHC-Kohlenstoff-Signale stehen für die chemisch inäquivalenten Ligandhälften, die Allyl-Signale sind scharf, aber leicht verbreitert. Auf weitere Untersuchungen wurde verzichtet, da die Entfernung der THP-Gruppe ohne Zerstörung des Komplexes nicht gelingt.



2n **36n**

Schema 5.7: Synthese von **36n** durch *in situ* dargestelltes NHC.



29n **36n**

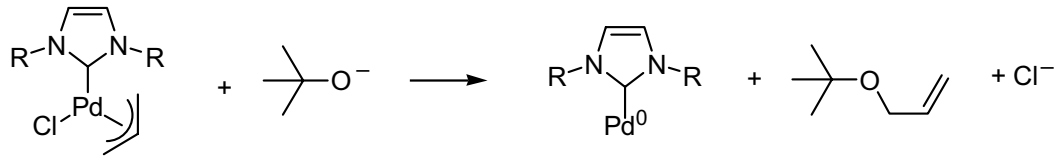
Schema 5.8: Synthese von **36n** durch Transmetallierung.

Die Synthese nach Schema 5.7 mit *trans*-Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid statt $[(Allyl)PdCl]_2$ ergab einen gelben Feststoff, der aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht untersucht werden konnte.

5.4.2 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis ohne THP-Schutzgruppe

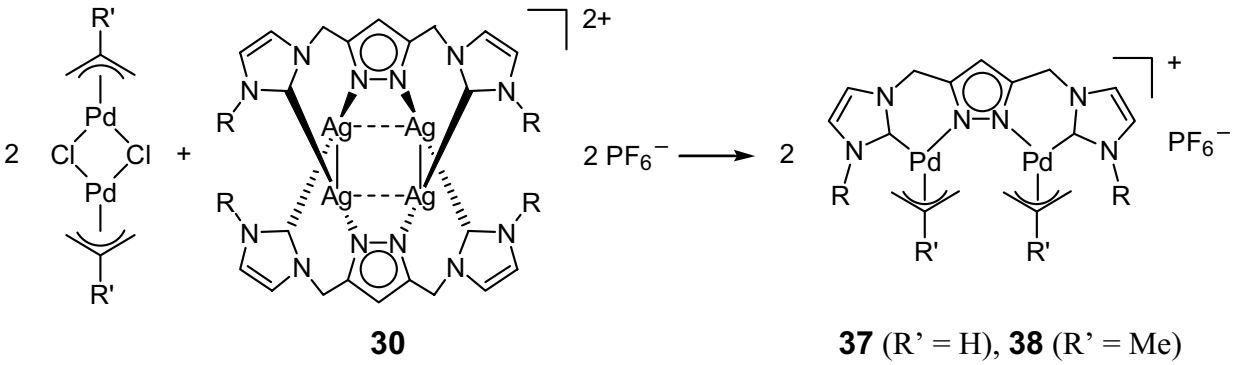
Die Darstellung von NHC-Komplexen aus Imidazoliumsalzen und basischen Metallsalzen ist ein gängiger Syntheseweg. Für Palladiumkomplexe wird oft Palladium(II)acetat eingesetzt, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen können mit unterschiedlichen Substraten Palladiumkomplexe erzeugt werden.[65,68,262-265] Trotzdem gelang es nicht, ausgehend von Ligandvorläufern auf Pyrazol-Basis mit diesem Verfahren die gewünschten Palladiumkomplexe darzustellen, obwohl offenbar eine Reaktion stattfindet. Es ist bekannt, dass Pyrazol selbst unter drastischen Reduktionsbedingungen stabil ist, in essigsaurem Milieu bei Anwesenheit von Palladium aber reduziert werden kann.[266] Unter solchen Bedingungen werden Pyrazole schrittweise reduziert, dabei entstehen zunächst Pyrazoline (4,5-Dihydro-1*H*-pyrazole) und schließlich 1,3-Diaminopropane.[266] Möglicherweise ist eine solche Nebenreaktion die Ursache für das Scheitern der Syntheseversuche mit Palladium(II)acetat.
Die Synthese von Palladiumkomplexen mit Liganden auf Pyrazol-Basis über *in situ* erzeugte NHC ist möglich, aber nicht empfehlenswert. Wie im Kapitel „Freie Carbene“ (Seite 36f) diskutiert, sind die NHC temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass es leicht zu Zersetzungsreaktionen kommt. Diese können nur durch schnelles Abfangen mit einem Metallsalz weitgehend vermieden werden. Das bedeutet, dass eine heterogene Reaktionsführung nicht in Betracht kommt, das eingesetzte Metallsalz muss in den verwendeten Lösungsmitteln löslich sein um eine schnelle Reaktion zu gewährleisten. Andererseits muss sichergestellt sein, dass keine Base mehr vorliegt, da es sonst zu Zersetzungsreaktionen wie der in Schema 5.9 gezeigten kommen kann.[97] Das bedeutet, dass die Zugabe von Metallsalz auch nicht zu früh erfolgen darf. Außerdem muss die Stöchiometrie exakt stimmen, da bei

Überschuss von Base Zersetzungsreaktionen erfolgen, während eine unzureichende Menge an Base zu Produktmischungen führt. Die exakte Einstellung der Stöchiometrie ist insbesondere bei **3** ein Problem, da diese Verbindungen nur partiell als Hydrochlorid vorliegen.



Schema 5.9: Bildung von Pd(0)-Spezies durch nukleophilen Angriff eines Alkoxids auf einen Allylpalladium-NHC-Komplex. Die Pd(0)-Verbindung kann sich weiter zersetzen.

Die beste Syntheseroute für Palladiumkomplexe mit bis(NHC)-Pyrazolatliganden ist die Transmetallierung von Silberkomplexen **30** bzw. **31** (Schema 5.10). Die Palladiumkomplexe **37b**, **37d**, **37n** und **38b** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt. Alle Komplexe können durch Diethyletherdiffusion in Acetonitrillösungen kristallisiert werden, röntgenographische Untersuchungen wurden in allen Fällen durchgeführt. Die Molekülstrukturen von **37b** und **38b** sind in Abbildung 5.12 und 5.13 gezeigt.



30 **37** (R' = H), **38** (R' = Me)

Schema 5.10: Synthese der Palladiumkomplexe **37** und **38**.

Alle untersuchten Komplexe weisen zwei (Meth-)Allylpalladium-Fragmente auf, die durch je ein NHC und ein Pyrazol-Stickstoffatom des verbrückenden Pyrazolats koordiniert sind. Der Pd1···Pd2-Abstand liegt zwischen 3.97 und 4.05 Å und ist damit deutlich kürzer als in einem (cod)Rh-Komplex, der aus **4d** dargestellt wurde (*d*(Rh1···Rh2) = 4.21 Å).[182] Ein Vergleich mit mononuklearen Allylpalladium-NHC-Komplexen zeigt, dass die bimetallische Struktur und die Pyrazolatbrücke keinen wesentlichen Einfluss auf Bindungslängen haben. Pd–C^{Carben}-Abstände in den hier untersuchten Komplexen betragen 2.03–2.04 Å, Pd–C^{Allyl}-Abstände liegen zwischen 2.03 und 2.19 Å. Diese Werte weisen eine gute Übereinstimmung mit Werten

auf, die eine CSD-Suche für mononukleare Allylpalladium-NHC-Komplexe ergab (Pd–C^{Carben}-Abstand durchschnittlich 2.04 Å, Pd–C^{Allyl}-Abstände im Bereich 2.03–2.28 Å).

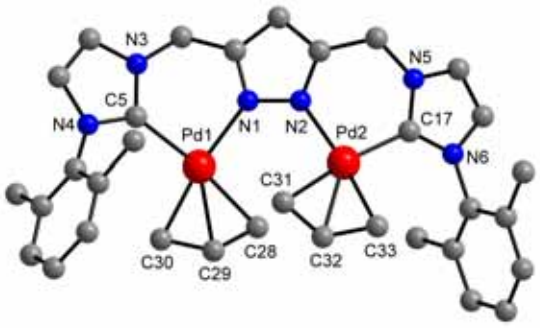


Abbildung 5.12: Molekülstruktur von **37b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, das Gegenion und ein Lösungsmittelmolekül sowie die vorhandene Fehlordnung nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°): Pd1–N1 2.075(4), Pd1–C5 2.036(5), Pd1–C28 2.183(5), Pd1–C29 2.129(7), Pd1–C30 2.119(5), Pd2–N2 2.087(4), Pd2–C17 2.035(5), Pd2–C31 2.190(6), Pd2–C32 2.132(7), Pd2–C33 2.113(6), Pd1···Pd2 3.9711(5); N1–Pd1–C5 86.6(2), N1–Pd1–C28 102.2(2), N1–Pd1–C29 133.7(2), N1–Pd1–C30 170.0(2), C5–Pd1–C28 169.4(2), C5–Pd1–C29 137.6(3), C5–Pd1–C30 102.7(2), N2–Pd2–C17 86.24(19), N2–Pd2–C31 103.2(2), N2–Pd2–C32 134.9(3), N2–Pd2–C33 171.3(2), C17–Pd2–C31 169.5(2), C17–Pd2–C32 136.5(3), C17–Pd2–C33 101.9(2), N3–C5–N4 104.3(5), N5–C17–N6 104.3(4).

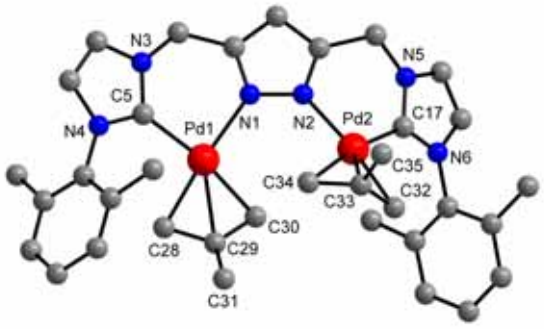


Abbildung 5.13: Molekülstruktur von **38b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, das Gegenion und ein Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt, außerdem ist nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°): Pd1–N1 2.079(3), Pd1–C5 2.026(3), Pd1–C28 2.108(4), Pd1–C29 2.183(4), Pd1–C30 2.182(4), Pd2–N2 2.075(3), Pd2–C17 2.031(3), Pd2–C32 2.102(4), Pd2–C33 2.164(3), Pd2–C34 2.179(4), Pd1···Pd2 3.9929(4); N1–Pd1–C5 86.99(13), N1–Pd1–C28 166.99(13), N1–Pd1–C29 136.76(12), N1–Pd1–C30 102.93(13), C5–Pd1–C28 101.11(15), C5–Pd1–C29 135.21(15), C5–Pd1–C30 167.53(15), N2–Pd2–C17 86.07(12), N2–Pd2–C32 171.01(14), N2–Pd2–C33 134.02(11), N2–Pd2–C34 103.08(13), C17–Pd2–C32 102.85(15), C17–Pd2–C33 135.05(14), C17–Pd2–C34 170.72(14), N3–C5–N4 104.4(3), N5–C17–N6 103.9(3).

Ähnlich ist die Situation für den N–C–N-Winkel, der durchschnittliche Wert von 104.9° (CSD) stimmt gut mit den hier gefundenen Werten von etwa 104° überein. Dieser Winkel ist damit ungefähr 5° kleiner als in den Imidazoliumsalzen und ca. 8° kleiner als im 1-substituierten Imidazol. N^{Pz}–Pd–C^{Carben}-Bisswinkel sind aufgrund des Chelateffekts kleiner als 90°.

Die Allylliganden in **37d** und **37n** sind fehlgeordnet, in **37b** und **38b** dagegen nicht. Die (Meth-)Allylliganden in den beiden letztgenannten Komplexen weisen unterschiedliche relative Ausrichtungen auf, wie dies in Abbildung 5.14 schematisch gezeigt ist.

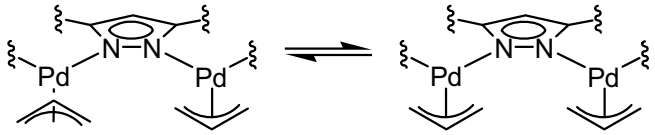


Abbildung 5.14: Relative Ausrichtung der (Meth-)Allylliganden in **37b** und **38b**.

Mit NMR-Spektroskopie wurde untersucht, ob diese zwei isomeren Formen in Lösung ineinander überführt werden. NMR-Spektren von Acetonitrillösungen aller untersuchten Komplexe zeigen bei RT zwei Signalsätze für zwei jeweils symmetrische, aber voneinander verschiedene Isomere. Die Hauptkomponente wird im Folgenden (und im experimentellen Teil) als „**A**“, das geringer populierte Isomer als „**B**“ bezeichnet. Das Verhältnis der beiden Spezies wurde für **37n** über einen Temperaturbereich von –35 bis +45 °C untersucht, wobei das Verhältnis von **37n^{A}** zu **37n^{B}** (1:0.9) nahezu konstant blieb. Ein ^{1}H-EXSY-Spektrum (500 ms Mischzeit) zeigt, dass **37n^{A}** und **37n^{B}** durch Rotation eines einzelnen Allylliganden langsam ($k = 0.4\ s^{-1}$) ineinander überführt werden (Abbildung 5.15). Die Zuordnung der Signale war durch intra-Allyl-NOE-Korrelationen (hellgrau dargestellt) und eine NOE-Korrelation zwischen H_{cis}^{syn} und der *N*-Methylgruppe möglich und stimmt mit Literaturdaten für Allyl-Coliganden an einem Pd-NHC-Komplex überein.[237] Es ist bekannt, dass die Allylrotation über einen η^1-Bindungszustand verläuft, die dabei freiwerdende Koordinationsstelle wird vorübergehend durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt.[237] Aufgrund des ausgeprägten *trans*-Effekts des Carbens wird die Allyl-CH_2-Gruppe *trans* zum NHC labilisiert, während die Allyl-CH_2-Gruppe *cis* zum NHC (und *trans* zum Pyrazolat) fester gebunden ist. Letztere bleibt daher im η^1-Übergangszustand gebunden, die beiden Protonen der Gruppe tauschen aus. Dies gilt für alle Komplexe, lediglich die Austauschraten variieren (**37b**: $k = 0.2\ s^{-1}$, **37d**: $k_{AB} = 0.1\ s^{-1}$, $k_{BA} = 0.2\ s^{-1}$, **38b**: $k_{AB} = 0.05\ s^{-1}$, $k_{BA} = 0.1\ s^{-1}$). Für **37d** und **38b** ergeben sich aufgrund des Populationsverhältnisses von **A**:**B** = 2:1 unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion, dieses Verhältnis und die

vergleichsweise niedrigen Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind wahrscheinlich auf den erhöhten sterischen Anspruch der Substituenten am Imidazol-*N* bzw. des Methallyl-liganden zurückzuführen. Die Beteiligung des Lösungsmittels im Übergangszustand konnte belegt werden, indem für **38b** die Austauschraten in Chloroform bestimmt wurden, diese sind etwa eine Größenordnung kleiner.

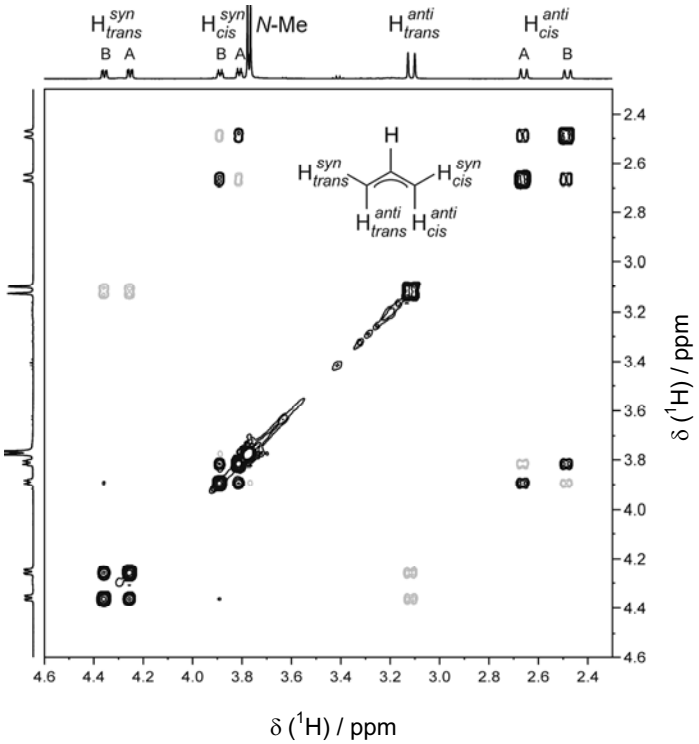


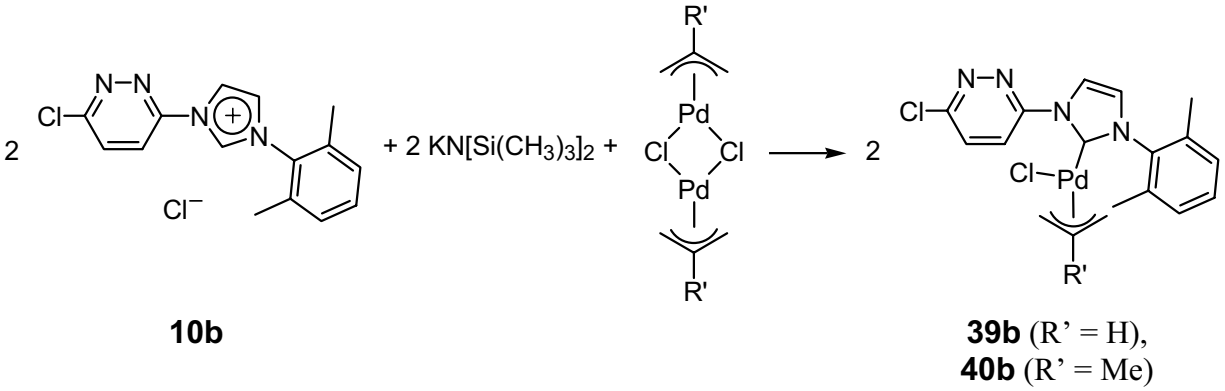
Abbildung 5.15: Ausschnitt aus dem ^{1}H-EXSY-Spektrum von **37n** in CD_3CN.

Ein Einkristall der Verbindung **38b** wurde bei –35 °C in Acetonitril gelöst, das dann gemessene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt fast reines **38b^A** und Spuren von **38b^B**. Innerhalb einer Stunde stellte sich das Gleichgewichtsverhältnis von 2:1 wieder ein. Damit kann die im Festkörper gefundene Struktur mit paralleler Ausrichtung der Methallylliganden **38b^A** zugeordnet werden, die antiparallele Ausrichtung ist **38b^B** zuzuordnen. Die η^3-η^1-η^3-Isomerisierung ändert nicht nur die relative Orientierung der (Meth-)Allylliganden, sondern wandelt gleichzeitig die lokale Spiegelsymmetrie in eine C_2-Achse um (Abbildung 5.14).

5.4.3 Pd-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis

Für die Synthese von Palladiumkomplexen wurden zunächst Ligandvorläufer mit nur einer Imidazoliumeinheit am Pyridazinring verwendet (**10**, **14**, **15**). Die daraus darstellbaren mononuklearen Komplexe können als Vergleichssystem für deren dinukleare Analoga dienen

und so helfen, eventuell auftretende kooperative Effekte einzuschätzen. Die Standard-Umsetzung von Ligandvorläufern erfolgt durch Deprotonierung mit einer geeigneten Base, meist KHMDS, seltener KO*t*Bu. Die üblicherweise in Toluol oder Tetrahydrofuran unlöslichen Imidazoliumsalze gehen durch die Deprotonierung in Lösung. Anschließend wird ein Metallsalz, hier $[(Allyl)PdCl]_2$, zugesetzt. Mit anderen Palladiumsalzen (z. B. *trans*-Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid oder Tetrakis(acetonitril)palladium(II)bis(tetrafluorborat)) konnten keine definierten Produkte nachgewiesen und isoliert werden. Die Umsetzung von Liganden mit verschiedenen Seitenarmen (z. B. **10b**, **10p**) wurde erfolgreich getestet, Schema 5.11 zeigt exemplarisch die Darstellung der Komplexe **39b** und **40b** aus **10b**. Die Darstellung der Komplexe kann durch das Auftreten charakteristischer ^{13}C-NMR-Resonanzen, z. B. der des Carben-Kohlenstoffatoms bei 185 ppm, nachgewiesen werden.
Die Synthese von **39b** (und anderer Pd-NHC-Komplexe) muss unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, eine in der Literatur beschriebene Variante unter Umgebungsbedingungen mit technischen Lösungsmitteln[267] konnte auf die hier untersuchten Verbindungen nicht übertragen werden.



10b

39b (R' = H),
40b (R' = Me)

Schema 5.11: Salzmetathese zur Darstellung von **39b** und **40b**.

Der Komplex konnte kristallisiert werden, indem eine Acetonitrillösung mit Diethylether und Hexan im Volumenverhältnis 1:10:15 überschichtet wurde, eine röntgenographische Untersuchung erhaltener Kristalle ergab die in Abbildung 5.16 gezeigte Struktur. Die [(Allyl)PdCl]-Einheit ist am NHC gebunden, der Pyridazinring bleibt unkoordiniert. Die Pyridazin-Stickstoffatome weisen im Festkörper bezüglich des Carbens eine *anti*-Orientierung auf, wie dies in vielen Pyridazin-Imidazolium-Verbindungen der Fall ist (s. Seite 28).

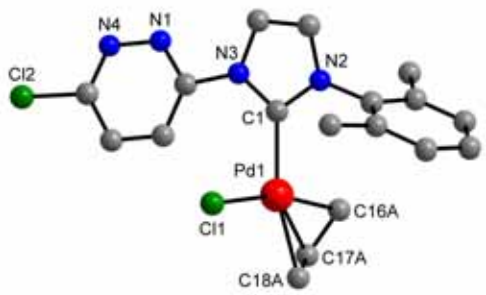


Abbildung 5.16: Molekülstruktur von **39b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Allylliganden nicht dargestellt, außerdem ist nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–Cl1 2.4006(6), Pd1–C1 2.055(2), Pd1–C16A 2.184(19), Pd1–C17A 2.146(5), Pd1–C18A 2.111(19); Cl1–Pd1–C1 78.22(13), C16A–Pd1–C1 97.8(3), C17A–Pd1–C1 131.59(16), C18A–Pd1–C1 164.5(4), C16A–Pd1–Cl1 165.1(3), C17A–Pd1–Cl1 129.95(15), C18A–Pd1–Cl1 97.2(3), N2–C1–N3 103.35(18).

Analog zu der in Schema 5.11 gezeigten Synthese können aus Imidazoliumsalzen mit PF_6^--Gegenion (**14**) oder BF_4^--Gegenion (**15**) die Komplexe **41** und **42** dargestellt werden (Schema 5.12). Einen alternativen Zugang zu diesen Verbindungen stellt die Zugabe von $AgPF_6$ oder $AgBF_4$ zu **39b** dar, wie dies in Schema 5.12 und Schema 5.13 (Mitte) dargestellt ist. Eine deutliche Verschiebung der Signale der Allyl- und Pyridazin-Protonen ist in ^{1}H-NMR-Spektren zu sehen, was für Abstraktion des Chloridions und Koordination des Pyridazinrings in **41b** spricht (Abbildung 5.17).

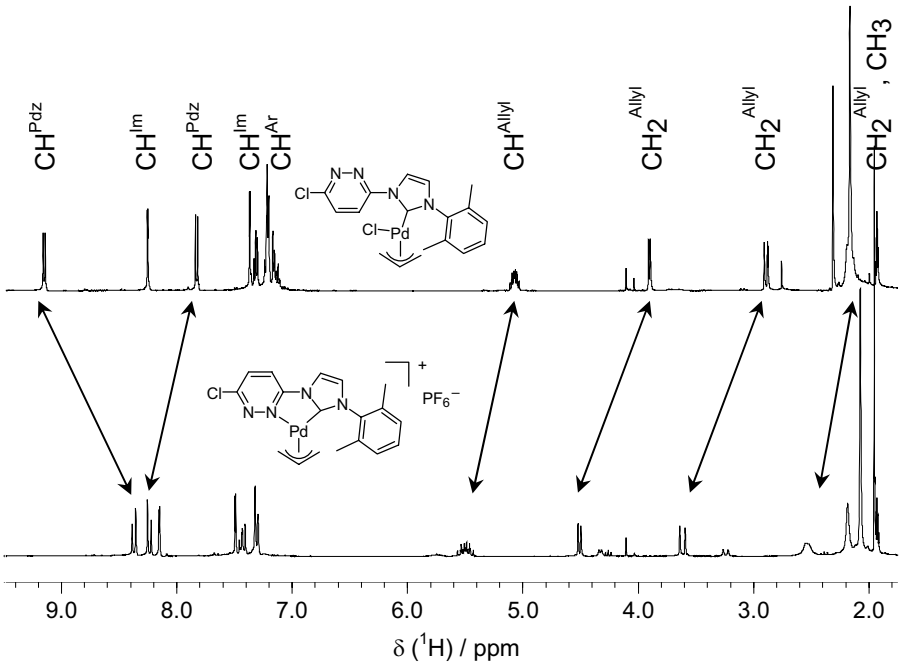
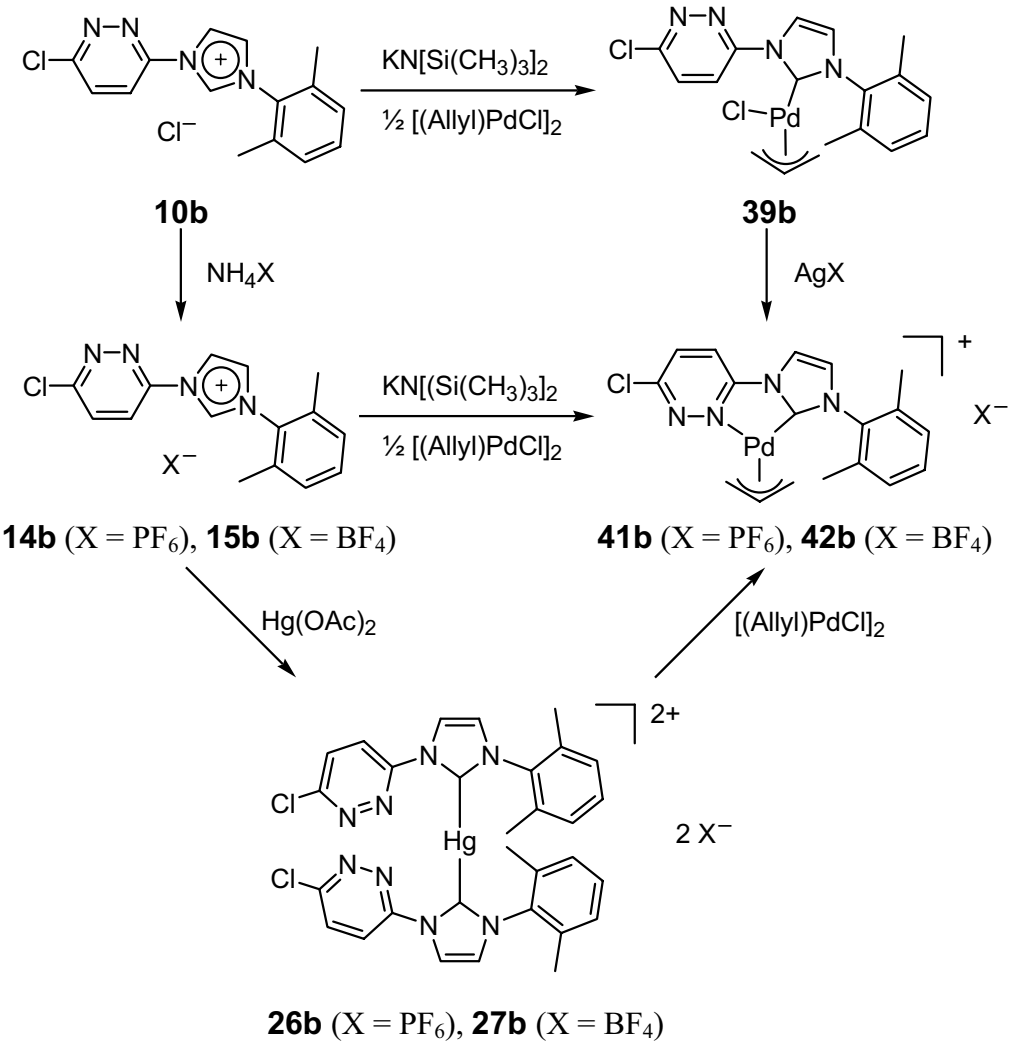


Abbildung 5.17: ^{1}H-NMR-Spektren von **39b** (oben) und **41b** (unten) in CD_3CN.

Die Transmetallierung von Silberkomplexen scheidet als Syntheseweg für die Darstellung von **41** bzw. **42** aus, weil die entsprechenden Silberkomplexe **35** nicht sauber darstellbar sind (vgl. Diskussion Seite 56). Die entsprechenden Quecksilberkomplexe **26** und **27** können dagegen als Carbenüberträger eingesetzt werden. Diese ungewöhnliche Synthesestrategie bietet einige Vorteile gegenüber Silberkomplexen,[22] dazu gehören geringere Kosten, Unempfindlichkeit gegen Licht und die Vermeidung der Bildung von Nanopartikeln. Da aber Hg-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden nicht zur Verfügung stehen und Hg-Verbindungen außerdem aufgrund ihrer Toxizität ungünstig sind, ist diese Methode wohl nur in Einzelfällen sinnvoll. Schema 5.12 fasst mögliche Synthesewege zur Darstellung von **41b** und **42b** zusammen.



Schema 5.12: Mögliche Methoden zur Darstellung von **41b** und **42b**.

Der Komplex **41b** wurde durch Diffusion von Diethylether in Chloroformlösung kristallisiert. Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur bestätigt, dass der Ligand in **41b** wie geplant und aufgrund von NMR-Daten vermutet ein *C*,*N*-Chelat bildet (Abbildung 5.18).

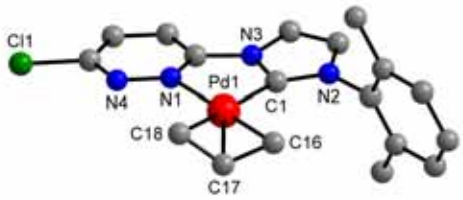


Abbildung 5.18: Molekülstruktur von **41b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das Gegenion nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–N1 2.120(3), Pd1–C1 2.018(4), Pd1–C16 2.086(4), Pd1–C17 2.140(4), Pd1–C18 2.209(4); N1–Pd1–C1 78.22(13), N1–Pd1–C16 177.72(14), N1–Pd1–C17 140.51(18), N1–Pd1–C18 110.98(16), C1–Pd1–C16 103.79(16), C1–Pd1–C17 139.18(18), C1–Pd1–C18 166.62(19), N2–C1–N3 104.0(3).

Um die Stabilität und mögliche Alterungsprozesse der Allylpalladium-NHC-Komplexe einschätzen zu können, wurde eine Probe von **39b** in CD_3CN über längere Zeit bei Raumtemperatur stehen gelassen. Überraschenderweise bildeten sich über einen Zeitraum von etwa vier Monaten kleine blass orangefarbene Kristalle, die zur Strukturbestimmung genutzt wurden. Abbildung 5.19 zeigt das entstandene Produkt **43b.**

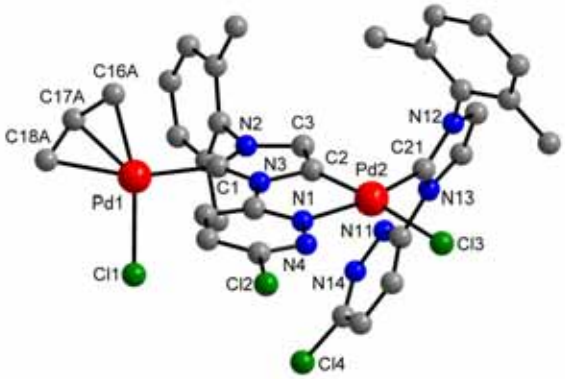


Abbildung 5.19: Molekülstruktur von **43b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Allylliganden nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–Cl1 2.381(5), Pd1–C1 2.041(14), Pd1–C16A 2.09(3), Pd1–C17A 2.13(3), Pd1–C18A 2.20(3), Pd2–Cl3 2.373(4), Pd2–N1 2.104(13), Pd2–C2 1.991(15), Pd2–C21 1.965(15); Cl1–Pd1–C1 97.4(4), C16A–Pd1–C1 97.2(8), C17A–Pd1–C1 128.4(10), C18A–Pd1–C1 161.6(10), C16A–Pd1–Cl1 164.8(8), C17A–Pd1–Cl1 129.9(8), C18A–Pd1–Cl1 100.4(9), N1–Pd2–C21 167.3(5), C2–Pd2–Cl3 172.9(5), N1–Pd2–C2 80.0(6), C2–Pd2–C21, C21–Pd2–Cl3 92.4(4), Cl3–Pd2–N1 100.3(4), N2–C1–N3 102.1(12), N12–C21–N13 104.8(13).

Der Komplex **43b** ist offensichtlich aus zwei Molekülen **39b** hervorgegangen, wobei bei einem eine C–H-Aktivierung am Rückgrat einer NHC-Einheit stattgefunden hat, das andere

hat den Allyl-Coliganden verloren. Nebenprodukt dieser Reaktion ist Propen, was nachgewiesen werden kann, wenn **39b** in CD_3CN in einem verschlossenen NMR-Röhrchen aufbewahrt wird. Bei +60 °C ist der Nachweis von Propen durch NMR-Spektroskopie schon nach wenigen Stunden möglich.

Der Komplex **43b** ist das erste Beispiel eines NHC, bei dem sowohl in der normalen C^2-Position als auch in der abnormalen $C^{4/5}$-Position ein Übergangsmetall gebunden ist. Die überwiegende Mehrheit der bekannten NHC-Komplexe beinhaltet Metallionen, die in der C^2-Position des NHC gebunden sind, diese werden daher als „normale“ NHC bezeichnet (Abbildung 5.20). Abhängig von den verwendeten Azoliumsalzen, den Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Metall kann es zur Bildung von Komplexen kommen, bei denen die Bindung des Metalls an die NHC-Einheit über das Rückgrat erfolgt.[15] Auch wenn die Zahl bekannter Verbindungen dieses Typs stetig zunimmt,[15,268,269] stellen sie immer noch eine Minderheit unter den NHC-Komplexen dar und werden daher als „abnormale“ oder „nichtklassische“ NHC bezeichnet (Abbildung 5.20). Mehrfache Metallierung eines NHC-Systems ist noch viel seltener, bisher sind lediglich zwei Beispiele für normal-abnormale Koordination mit Alkalimetallen bzw. Alkali- und Seltenerdmetallen bekannt,[270,271] in einem Fall wurde kürzlich über einen doppelt-abnormalen Koordinationsmodus berichtet.[272]
Zu beachten ist, dass die in **43b** gefundene normal-abnormale Koordination nur eine formale Beschreibung der Bindungspositionen ist, es handelt sich hierbei nicht um ein doppeltes Carben, sondern um einen Carben-Alkenyl-Komplex.

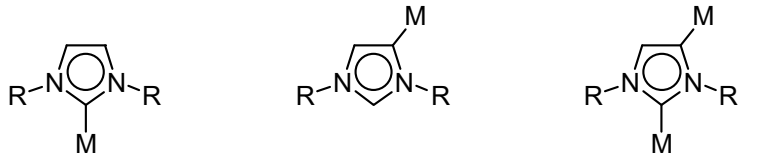
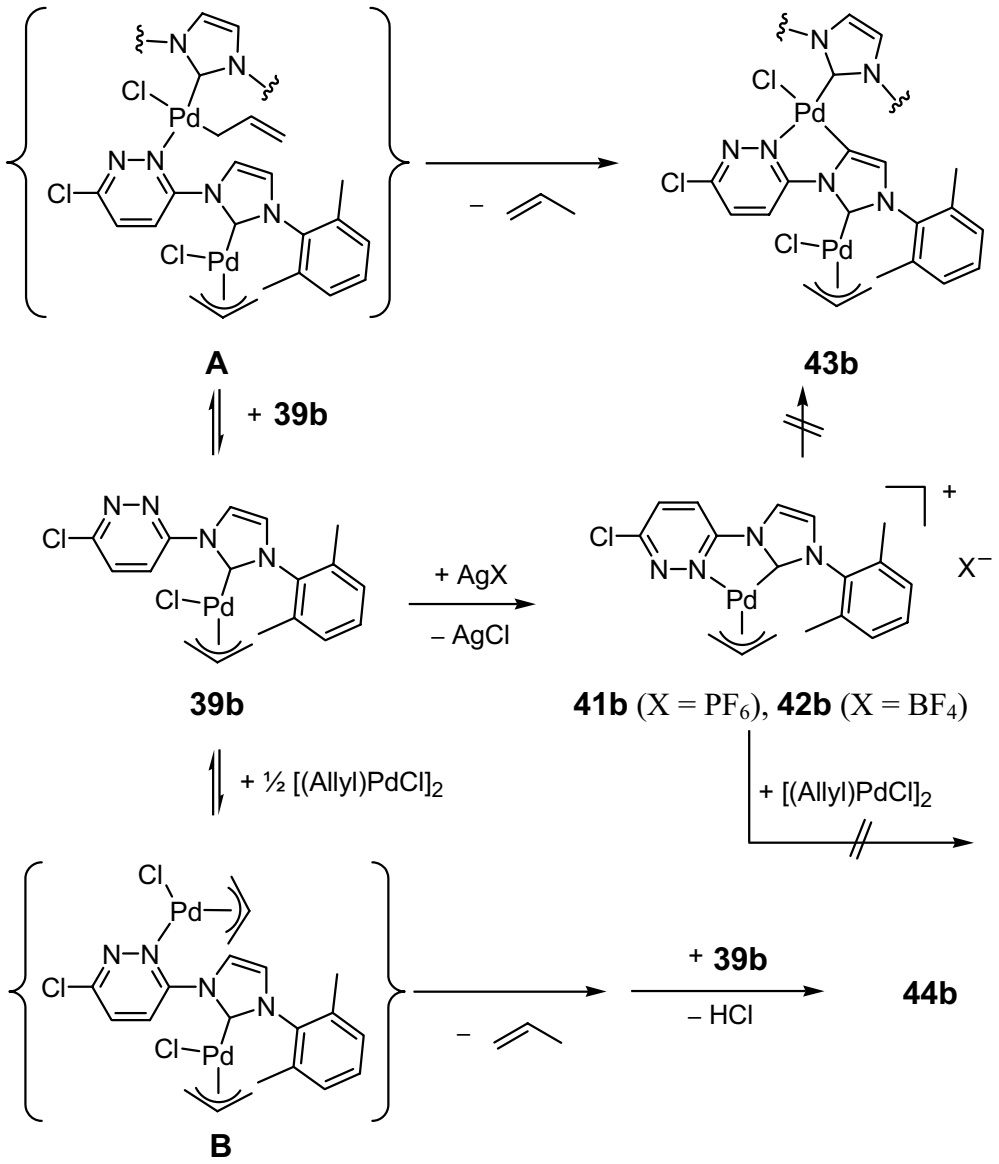


Abbildung 5.20: Mögliche Koordinationsmodi in NHC.

Es wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um Einblick in die Mechanismen zu bekommen, die zur Bildung von **43b** führen. Wie in der Diskussion zu den pyrazolbasierten Palladiumkomplexen **37** und **38** bereits erörtert (s. Seite 62), wird während einer (Meth-)Allylrotation eine Koordinationsstelle frei, die durch andere Donoren besetzt werden kann. Der in **39b** frei vorliegende Pyridazinring stellt mit seinen Stickstoffatomen Donoren zur Verfügung, so dass ein Addukt **A** (Schema 5.13, oben) plausibel ist. (Alternativ könnte **A**

auch mit einem η^3-Allyl-Coliganden und ionischem, d. h. nicht koordiniertem, Chlorid formuliert werden.) In **A** liegen Allyl-Coligand und die C–H-Gruppe des Imidazol-Rückgrats in räumlicher Nähe zueinander, die Bildung von **43b** kann über eine C–H-Insertion oder einen viergliedrigen Metallacyclus als Übergangszustand unter Freisetzung von Propen erfolgen. Über die Darstellung eines abnormalen Pd-NHC-Komplexes durch oxidative Addition unter Ausnutzung eines ähnlichen Chelat-/ Präorganisations-Effekts wurde kürzlich in der Literatur berichtet.[273] Die Annahme eines Intermediats **A** wird durch Ergebnisse aus Versuchen mit **41b** und **42b** gestützt (Schema 5.13, Mitte). In diesen Verbindungen steht das Pyridazin nicht mehr für eine Koordination zur Verfügung und auch nach mehreren Wochen bei +60 °C wurden keinerlei Anzeichen für eine Zersetzung gefunden, was dafür spricht, dass ein nicht koordinierter Pyridazinring für den ersten Schritt der Reaktion essentiell ist.



Schema 5.13: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **43b** und **44b** aus **39b**.

Zugabe eines Überschusses von $[(Allyl)PdCl]_2$ zu **39b** führt langsam zur Bildung eines trinuklearen Komplexes (**44b**), während **41b** unter analogen Bedingungen wieder keine Reaktion zeigt. **44b** ist – ebenso wie **43b** – sehr schlecht löslich, so dass keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Die Identität der Verbindung konnte jedoch durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt werden. Wie in Abbildung 5.21 gezeigt, sind zwei Moleküle **39b** über ihre Pyridazin-N^1-Atome und die Rückgrat-C^4-Atome der NHC-Einheiten durch ein zusätzliches Palladium(II)ion verknüpft.

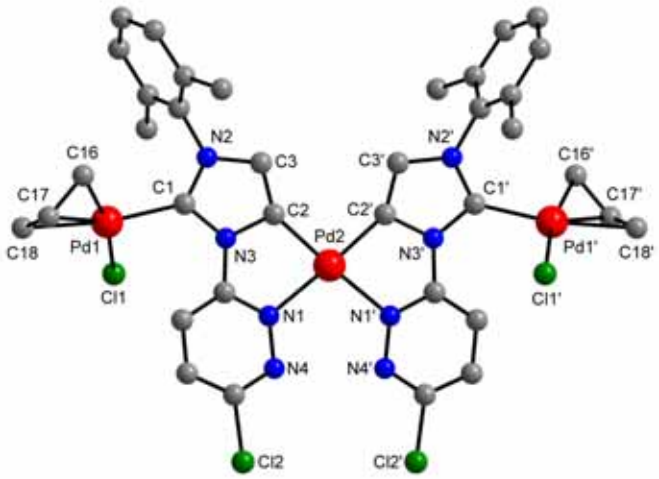


Abbildung 5.21: Molekülstruktur von **44b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–Cl1 2.3873(13), Pd1–C1 2.030(4), Pd1–C16 2.110(5), Pd1–C17 2.150(6), Pd1–C18 2.191(4), Pd2–C2 1.965(4), Pd2–N1 2.089(3); Cl1–Pd1–C1 90.89(13), C16–Pd1–C1 100.99(19), C17–Pd1–C1 134.1(2), C18–Pd1–C1 169.1(2), C16–Pd1–Cl1 167.23(14), C17–Pd1–Cl1 132.62(17), C18–Pd1–Cl1 99.34(16), C2–Pd2–N1 79.92(15), C2'–Pd2–N1 174.49(16), N1'–Pd2–N1 103.96(18), C2–Pd2–C2' 96.5(2).

In Analogie zum Intermediat **A** kann für die Bildung von **44b** angenommen werden, dass im Überschuss eingesetztes Allylpalladiumchlorid an ein Pyridazin-Stickstoffatom von **39b** koordiniert und so ein Zwischenprodukt **B** bildet (Schema 5.13, unten). Bei Zugabe von $[(Allyl)PdCl]_2$ zu **39b** werden deutliche Veränderungen von ^{1}H-NMR-Resonanzen gefunden, die auf ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Edukten und **B** hindeuten (Abbildung 5.22). Das (Allyl)PdCl-Fragment ist nur schwach koordiniert, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte.

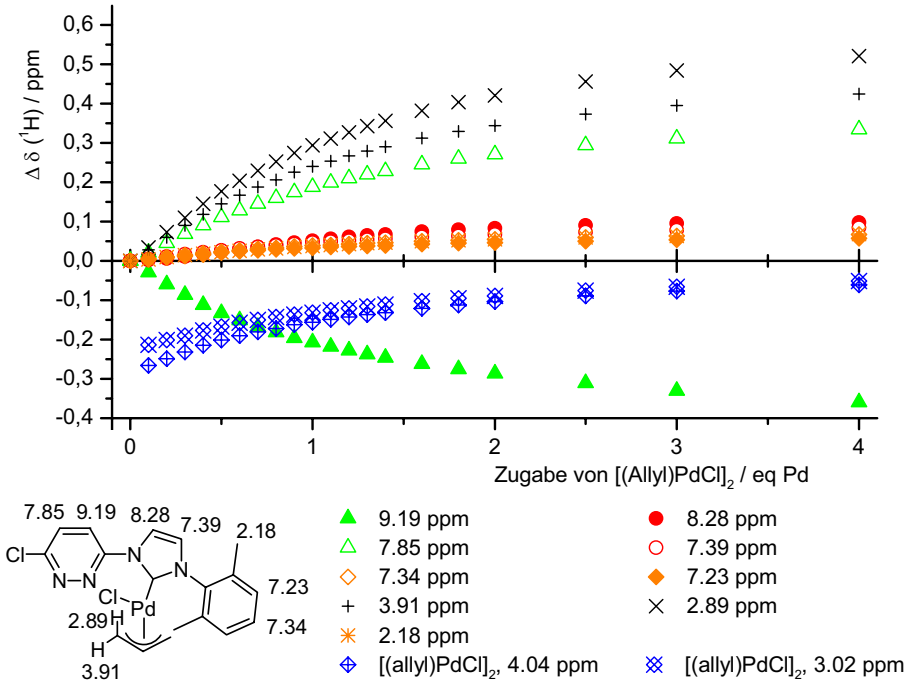


Abbildung 5.22: Beobachtete Veränderung der chemischen Verschiebungen der ^{1}H-NMR-Signale bei Zugabe von [(Allyl)PdCl]$_2$ zu **39b**.

Wie zuvor kommen sich im angenommenen Zwischenprodukt der Allyl-Coligand und die C–H-Gruppe des Imidazol-Rückgrats nahe und es kann Propen gebildet werden, das erneut durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Koordination eines zweiten Eduktmoleküls und Abspaltung von HCl ergibt schließlich **44b**.

Um den angenommenen Mechanismus zu stützen, wurden Versuche unternommen, ein anderes Metall der Nickelgruppe einzuführen, das dann in der zentralen Position wiederzufinden sein sollte. Mit [(Methallyl)NiCl]$_2$ wurden jedoch immer auch Spuren paramagnetischer Verbindungen erhalten, die die ohnehin schwierige Verfolgung der Reaktion durch NMR-Spektroskopie unmöglich machten. (Meth-)Allyl-Platinchloride sind in der Literatur beschrieben,[274-277] bereiteten aber bezüglich Synthese und Löslichkeit Probleme. Zudem stellt sich sowohl für Ni- als auch für Pt-Salze die Frage, ob die Reaktion überhaupt abläuft und ob der gleiche Mechanismus zugrunde liegt. Daraufhin wurde der Einsatz von [(Methallyl)PdCl]$_2$ anstelle von [(Allyl)PdCl]$_2$ untersucht, wobei sich dann *iso*-Buten statt Propen entwickeln sollte. Beobachtet wurden aber beide flüchtigen Nebenprodukte, was an einem schnellen Austausch von Allyl- und Methallyl-Coliganden liegt, so dass in Lösung [(Methallyl)PdCl]$_2$, [(Allyl)PdCl]$_2$, das Edukt **39b** und dessen Methallyl-Analogon **40b** im Gleichgewicht vorliegen. Da der dinukleare Komplex **43b** nicht mit weiterem [(Allyl)PdCl]$_2$

reagiert, kann er keine Zwischenstufe bei der Bildung des trinuklearen Komplexes **44b** darstellen. Dieses Ergebnis beweist indirekt, dass das zentrale Palladiumion aus $[(Allyl)PdCl]_2$ (und nicht aus **39b**) stammt.

Bemerkenswert ist noch, dass in allen Reaktionen die aktivierte C–Cl-Bindung am Pyridazinring intakt bleibt, die C–H-Aktivierung am Imidazolrückgrat aber stattfindet. Die Bedeutung der Präkoordination, die zur räumlichen Annäherung der Reaktionsstellen führt, ist damit unter Beweis gestellt.

Alle experimentellen Ergebnisse lassen sich mit dem vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 5.13) in Einklang bringen, aber kinetische Untersuchungen zeigen, dass die Abläufe möglicherweise noch komplexer sind. Die Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten setzt die zeitabhängige quantitative Erfassung der Edukte und Produkte voraus. Da jedoch alle mehrkernigen Komplexe schwer löslich und die Nebenprodukte flüchtig sind, war die Ermittlung von kinetischen Daten schwierig. Hinzu kommt, dass in ((Meth-)Allyl)Pd-Systemen eine Vielzahl von Gleichgewichtsreaktionen auftreten kann.[278,279] Trotz breit angelegter aufwendiger Experimente zur Untersuchung der Reaktionskinetik können so nur wenige konkrete Aussagen getroffen werden.

Der Verlauf der Reaktion konnte durch NMR-Spektroskopie anhand der Abnahme der Eduktkonzentration verfolgt werden. CD_3CN-Lösungen bekannter Konzentration von **39b** oder **40b** wurden dazu in dicht verschlossenen NMR-Röhrchen auf 60 °C erwärmt. Im Abstand mehrerer Stunden wurden dann jeweils ^{1}H-NMR-Spektren der einzelnen Proben aufgenommen. Durch Integration der Eduktsignale konnte die Restkonzentration des Edukts bestimmt werden. Abbildung 5.23 zeigt die Abnahme der Eduktkonzentration in Proben mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration von **39b** über einen Zeitraum von 21 Tagen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der (Ausgangs-)Konzentration abhängt. Das bedeutet, dass zu Beginn des Experiments schnell ein Teil des eingesetzten Komplexes **39b** abreagiert. Gleichzeitig bedeutet dies, dass auch nach sehr langer Zeit immer noch Edukt vorhanden ist. Nach langen Reaktionszeiten und bei geringen Restkonzentrationen des Edukts wurden die Messungen immer schwieriger: Der ausgefallene Niederschlag von **43b** wirkte sich störend aus, das Verhältnis von Signal zu Rauschen wurde schlechter, der Fehler wurde größer. Für weitere Experimente wurden daher nur noch kürzere Zeiträume betrachtet. Außerdem konnten alle folgenden Messungen unter nicht-inerten Bedingungen durchgeführt werden, da eine inerte Reaktionsführung offensichtlich keinen Einfluss hat (vgl. Abbildung 5.23, blaue und grüne Kurve).

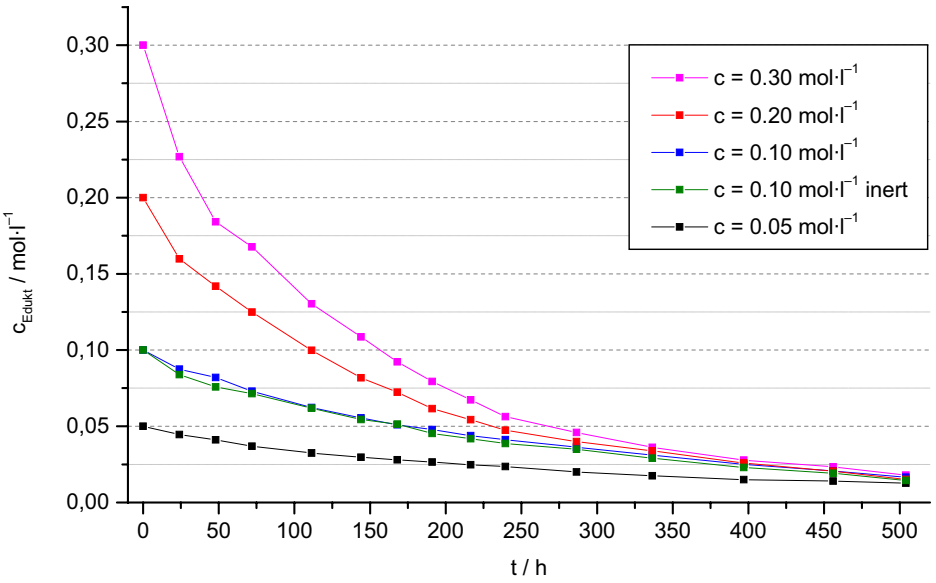


Abbildung 5.23: Auftragung der Konzentrationsabnahme von **39b** gegen die Zeit.

Die Ergebnisse der in Abbildung 5.23 gezeigten Messreihe konnten reproduziert werden. Abbildung 5.24 zeigt eine Messung über 7 Tage mit kürzeren Messintervallen. Trotz der offensichtlichen Unregelmäßigkeiten in einigen Kurven, die auf relativ große Fehler der einzelnen Messpunkte hindeuten, ist ein eindeutiger Trend ablesbar: Der (Allyl)Pd-Komplex **39b** reagiert schneller ab als der (Methallyl)Pd-Komplex **40b**.

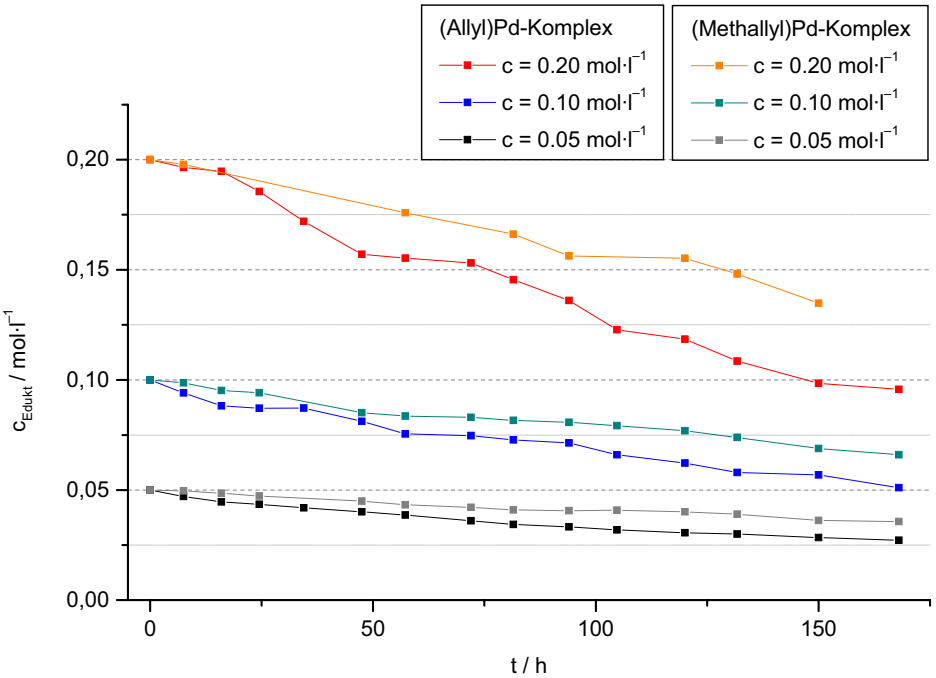


Abbildung 5.24: Auftragung der Konzentrationsabnahme von **39b** und **40b** gegen die Zeit.

Auch die Zugabe von $[(Allyl)PdCl]_2$ wirkt sich aus (Abbildung 5.25). Je höher dessen Konzentration, umso schneller sinkt die Konzentration von **39b** ab. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass die Bildung der mehrkernigen Komplexe ein intermolekularer Prozess ist. Darüber hinaus lassen sich jedoch keine Schlüsse ziehen. Wie oben gezeigt (s. Seite 71), besteht zwischen **39b** und dessen (Allyl)PdCl-Addukt **B** ein Gleichgewicht. Ist der Überschuss von $[(Allyl)PdCl]_2$ nicht sehr groß, liegt auch noch freier Komplex **39b** vor, so dass außer **44b** dann immer auch **43b** gebildet wird.

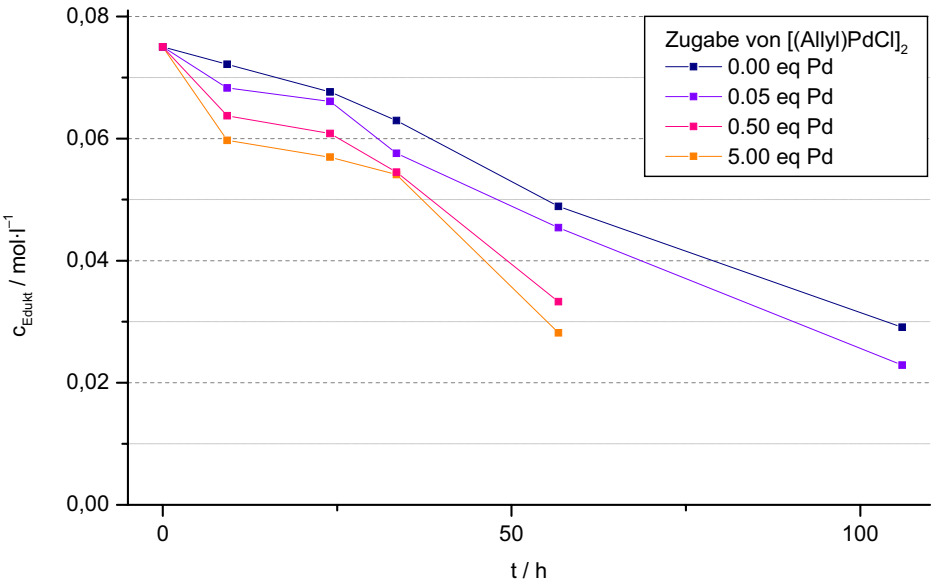


Abbildung 5.25: Auftragung der Konzentrationsabnahme von **39b** in Gegenwart unterschiedlicher Mengen $[(Allyl)PdCl]_2$ gegen die Zeit. Für lange Reaktionszeit und hohe $[(Allyl)PdCl]_2$-Konzentrationen konnte die Restkonzentration an **39b** nicht mehr bestimmt werden.

Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit schließt eine Reaktionsordnung von null aus. Für eine Reaktion erster Ordnung müsste sich bei einer logarithmischen Auftragung der Eduktkonzentration gegen die Zeit eine Gerade ergeben. Für eine Reaktion zweiter Ordnung wäre bei Auftragung des Kehrwerts der Eduktkonzentration gegen die Zeit eine Gerade zu erwarten. Entsprechende Auftragungen wurden für alle Messungen angefertigt. Die Steigung der an die Messpunkte angelegten Geraden – d. h. die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit – variierte jedoch stets mit der Ausgangskonzentration von **39b** bzw. **40b** und hing zudem von der Dauer des Experiments ab. Die Bildung der mehrkernigen Komplexe erfolgt demnach nicht nach einfachen Geschwindigkeitsgesetzten (nullter, erster oder zweiter Ordnung), was deutlich auf die Involvierung von (Vor-)Gleichgewichten hinweist.

Vor dem Hintergrund der erfolgreichen umfangreichen Untersuchungen an mononuklearen Komplexen mit Pyridazinliganden bezüglich möglicher Reaktionswege, Stabilitäten etc. wurden auch Versuche zur Darstellung von dinuklearen Allylpalladium-NHC-Komplexen **45** aus den entsprechenden disubstituierten Ligandvorläufern **6** unternommen. Am Beispiel von **45b** (Abbildung 5.26) wurde demonstriert, dass dies durch eine Reaktion analog zu der in Schema 5.11 gezeigten möglich ist, allerdings gelang es bisher nicht, den Komplex zu kristallisieren.

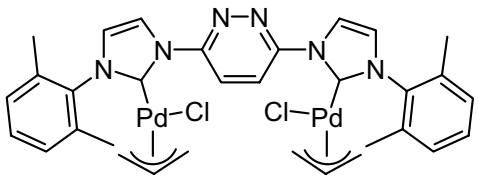


Abbildung 5.26: Dinuklearer Allylpalladium-NHC-Komplex **45b**.

Die Darstellung von dinuklearen Komplexen, in denen die Palladiumatome an den Pyridazinring koordiniert sind, gelang nicht. Versuche zur Transmetallierung von Quecksilberkomplexen **25** ergaben kein Produkt. Wahrscheinliche Ursache ist die hohe Stabilität dieser dimeren Komplexe, die nur über einen assoziativen Mechanismus geöffnet werden können, was aufgrund der Abschirmung der Quecksilberionen durch den Liganden aber schwierig ist. Durch Umsalzen bzw. Abstraktion der Chloride aus **45b** gewonnene Produkte zeigten unklare Analytikergebnisse, gleiches gilt für Produkte, die über *in situ* dargestellte Carbene aus **12** hergestellt wurden. Wie für **41b** und **42b** gezeigt ist es möglich ein (Allyl)Pd-Fragment an das NHC und ein Pyridazin-Stickstoffatom zu koordinieren, für das zweite wird dies jedoch ungleich schwieriger, da an dem neutralen Pyridazinring dann bereits ein zweifach geladenes Metallatom gebunden ist.

Wie schon bei den Quecksilberkomplexen gelang es auch für die Palladiumkomplexe nicht, in Verbindungen **6** gezielt nur eine Imidazoliumfunktion zum NHC-Komplex umzusetzen und die zweite für eine spätere weitere Umsetzung unverändert zu lassen. Aus den Ligandvorläufern **20**$^{R'/R''}$ kann man dagegen die entsprechenden mononuklearen NHC-Komplexe bilden. Die Pyridazin-Pyrazol-Tasche wird nicht angegriffen, in einem weiteren Syntheseschritt kann hier ein (anderes) Metall eingeführt werden. Durch Deprotonierung von **20**$^{R'/R''}$ wurden *in situ* NHC dargestellt und mit $[(Allyl)PdCl]_2$ abgefangen. Die Darstellung von **46a**$^{Me/Ph}$, **46e**$^{Me/Me}$ und **46n**$^{Me/Me}$ konnte durch analytische Daten (NMR, MS) belegt werden.

Wesentliche Merkmale (charakteristische NMR-Signale, Allylrotation etc.) sind mit den oben diskutierten Komplexen identisch.

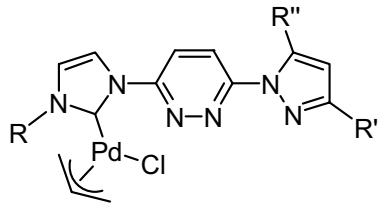
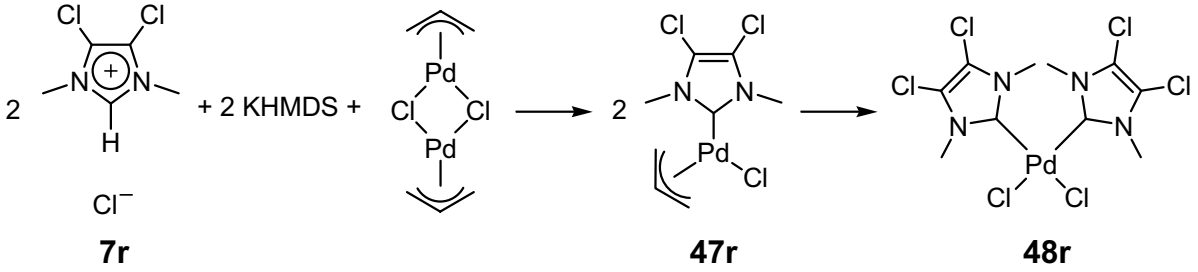


Abbildung 5.27: Allylpalladium-NHC-Komplex **46**$^{R'/R''}$.

5.4.4 Pd-Komplexe mit sonstigen NHC-Liganden

Unter den für die Synthese von Allylpalladium-Komplexen standardmäßig verwendeten Reaktionsbedingungen wurde **7r** mit $[(Allyl)PdCl]_2$ umgesetzt, wobei **47r** entstehen sollte (Schema 5.14).



7r **47r** **48r**

Schema 5.14: Synthese von **48r**.

Aus dem Rohprodukt konnte das Produkt **47r** auch nachgewiesen werden (NMR, MS), die Reinigung und Isolierung gelang aber nicht. Lösungen verfärbten sich schnell grün, was auf kolloidales Palladium hindeutet. Nach einiger Zeit schied sich schwarzer, feiner Feststoff ab (Pd(0)), der durch Filtration über Celite entfernt werden konnte, wobei man wieder gelbe Lösungen erhielt. Das Produkt der Zersetzungsreaktion kristallisierte aus Acetonitrillösung in Form von farblosen Kristallen aus, aus einem Kristallisationsansatz (Chloroform/ Diethylether) wurden ebenfalls Kristalle von **48r** erhalten. Abgesehen vom enthaltenen Lösungsmittel sind die Festkörperstrukturen im Wesentlichen identisch (Abbildung 5.28).

Die Zersetzung von **47r** ist dabei überraschend. Stabile (Allyl)PdCl-NHC-Komplexe **47** diverser symmetrisch *N*-substituierter NHC sind bekannt (Abbildung 5.29).[97,261,280] In der Literatur sind auch **XXXIX**[281] und andere Pd-NHC-Komplexe mit 4,5-dichlorsubstituiertem Rückgrat beschrieben, z. B. **XL** (Abbildung 5.29).[282,283] Über die Stabilität von **XXXIX** ist

nichts bekannt (die Substanz ist nur in einem Patent in japanischer Sprache erwähnt), anzunehmen ist aber, dass die Verbindung stabil ist, da Thema des Patents die Darstellung und Anwendung von Katalysatoren für die Cycloolefin-Polymerisation ist. Die Methyl-substituenten in **48r** sind vergleichsweise klein gegenüber dem Mesitylrest in **XXXIX**, sterische Einflüsse könnten daher einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Komplexe haben. Ob die Chloratome am Rückgrat des NHC einen Beitrag zur (In-)Stabilität von **48r** leisten, kann anhand der vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Vergleichende Versuche mit 1,3-Dimethylimidazoliumsalzen mit verschiedenen Substituenten am Rückgrat könnten hier sinnvoll sein, entsprechende Verbindungen (z. B. **7m**, **7n**, **7qNP**, **7s**, **7u**) sind durch (mehrfache) Methylierung der jeweiligen Verbindungen **1** zugänglich.

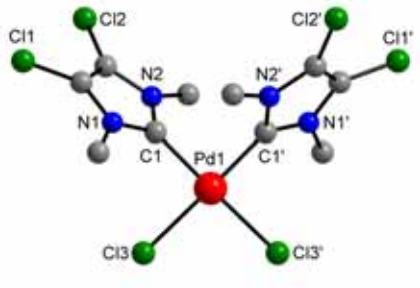
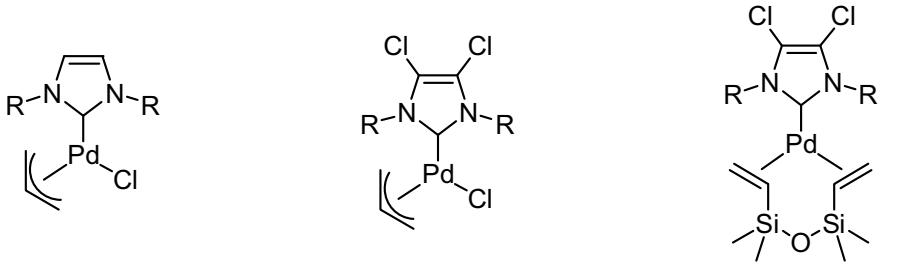


Abbildung 5.28: Molekülstruktur von **48r**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–C1 1.977(2), Pd1–Cl3 2.3554(5), N1–C1 1.351(3), N2–C1 1.351(3); C1–Pd1–C1' 89.96(13), C1–Pd1–Cl3' 178.67(6), C1–Pd1–Cl3 88.71(7), Cl3–Pd1–Cl3' 92.62(3), N2–C1–N1 105.81(18).



z. B.
R = $C_6H_2Me_3$-2,4,6
R = $C_6H_3iPr_2$-2,6
R = *t*Bu
R = 1-Adamantyl

47a, **47d**, **47p**, **47q**

R = $C_6H_2Me_3$-2,4,6

XXXIX

R = $C_6H_2Me_3$-2,4,6

XL

Abbildung 5.29: Beispiele für (Allyl)PdCl-NHC-Komplexe und Pd-Komplexe mit 4,5-dichlorsubstituierten NHC.

Weiterführende Untersuchungen sind noch aus einem weiteren Grund interessant: Obwohl es hunderte bekannte Palladiumdihalogenid-bis(NHC)-Komplexe gibt, sind nur in etwa 80 Fällen die Molekülstrukturen bekannt. Die NHC können *cis* oder *trans* zueinander angeordnet sein, in einigen Verbindungen wird durch das Liganddesign eine der beiden Anordnungen erzwungen. Sind die beiden NHC-Einheiten nicht aneinander gebunden, so wird eine *trans*-Anordnung der NHC deutlich favorisiert. Eine CSD-Suche ergab 31 Verbindungen mit *trans*-Konfiguration. Eine *cis*-Anordnung wie in **48r** wurde dagegen nur in vier Komplexen gefunden (**XLI**–**XLIV**, Abbildung 5.30), die NHC in diesen Verbindungen tragen mehrheitlich sterisch wenig anspruchsvolle *N*-Substituenten (Methylreste). Andererseits führen kleine Substituenten offensichtlich nicht zwingend zu einer *cis*-Konfiguration, die CSD-Suche ergab auch Gegenbeispiele (Abbildung 5.31).

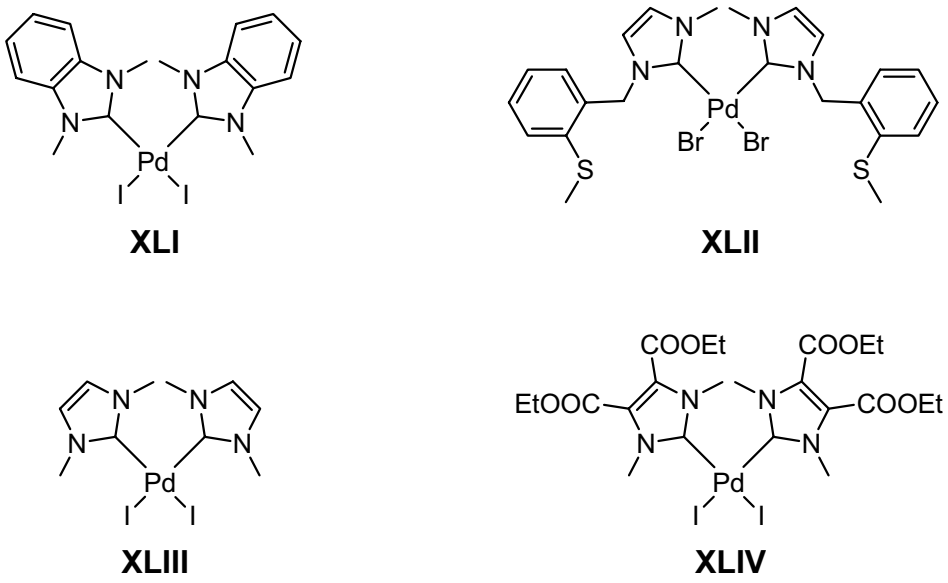


Abbildung 5.30: Bisher bekannte *cis*-konfigurierte Palladiumdihalogenid-bis(NHC)-Komplexe.

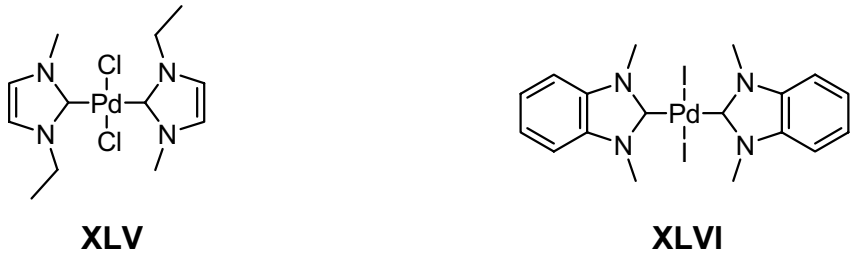
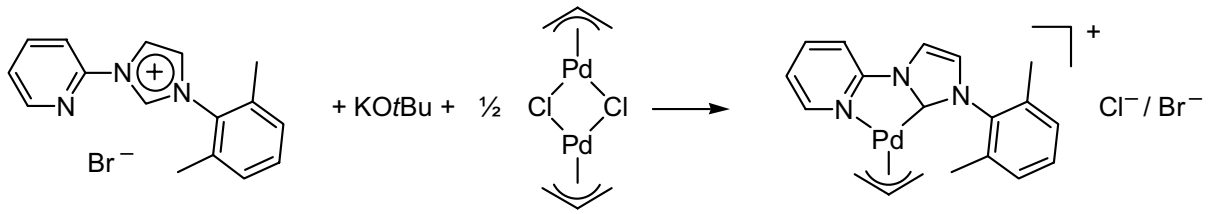


Abbildung 5.31: Beispiele für *trans*-konfigurierte Palladiumdihalogenid-bis(NHC)-Komplexe.

Es ist nicht anzunehmen, dass die Halogenidionen einen entscheidenden Einfluss haben. Sowohl *cis*- als auch *trans*-konfigurierte Komplexe mit Cl, Br und I sind bekannt, wobei **48r** das erste Beispiel für einen Palladiumdihalogenid-bis(NHC)-Komplex mit Chloridionen in

cis-Konfiguration darstellt. Wahrscheinlich ist neben den Substituenten auch der Reaktionsweg entscheidend, anders ist nicht erklärbar, warum die Stereoisomere **XLI** und **XLVI** gebildet werden können. Es bleibt daher zu klären, in wie weit die Entstehung der *cis*-Form in **48r** vom Mechanismus der Zersetzungsreaktion und/ oder den Substituenten abhängt.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Bildung der di- und trinuklearen Komplexe **43b** bzw. **44b** wurden als Vergleichsverbindungen für **39b** auch (Allyl)Pd-NHC-Komplexe aus Imidazoliumsalzen mit Pyridin- (**22b**) und Pyrimidin-Substituenten (**23b**, **24b**) dargestellt. Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **22b** und Umsetzung mit $[(Allyl)PdCl]_2$ ergab den Komplex **49b** (Schema 5.15).



22b **49b**

Schema 5.15: Synthese von **49b**.

Dieser Komplex beinhaltet ein Halogenidion, das entweder aus dem Ligandvorläufer oder aus dem Palladiumsalz stammt, dementsprechend kann es sich um Bromid oder Chlorid handeln. Durch Erhitzen einer Lösung des Komplexes in Acetonitril in Gegenwart eines Überschusses an Natriumbromid sollte es möglich sein, das evtl. vorhandene Chlorid durch Bromid auszutauschen,[237] diesbezügliche Versuche erbrachten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Daraufhin wurde zu Vergleichszwecken der Versuch unternommen **39b** umzusalzen. NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten aber auch hier keine klaren Ergebnisse. Im NMR-Röhrchen bildeten sich rote und gelbe Kristalle, erstere konnten für eine röntgenographische Untersuchung nicht verwendet werden, letztere ergaben die in Abbildung 5.32 gezeigte Struktur. Der Reaktionsmechanismus der Bildung von **50b** wurde nicht untersucht. Es ist auch nicht bekannt, welche Nebenprodukte entstehen.

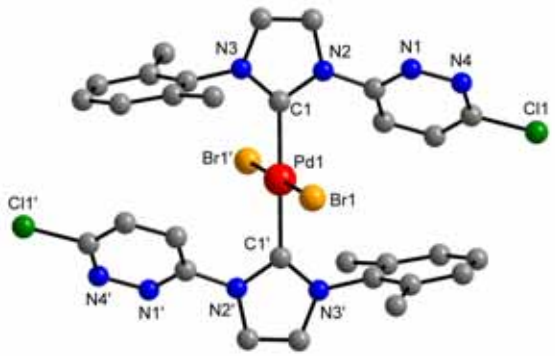
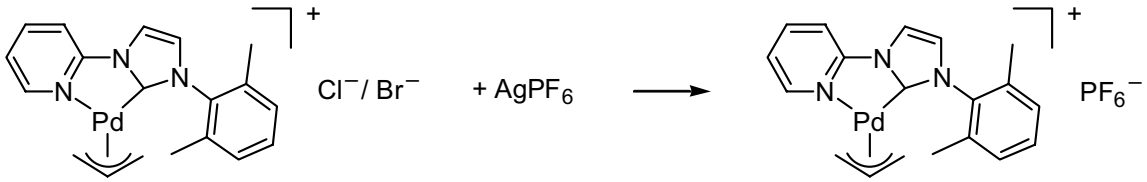


Abbildung 5.32: Molekülstruktur von **50b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–C1 2.045(3), Pd1–Br1 2.4315(4); C1–Pd1–C1' 180.0, C1–Pd1–Br1 88.74(9), C1–Pd1–Br1' 91.26(9), Br1–Pd1–Br1' 180.00(2), N3–C1–N2 104.0(3).

Da die Synthese des halogenidhaltigen Komplexes **49b** die beschriebenen Probleme aufwarf, wurde durch Umsetzung mit $AgPF_6$ das Halogenid entfernt (Schema 5.16).



49b **51b**

Schema 5.16: Synthese von **51b**.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren waren vor und nach der Salzmetathese praktisch identisch, so dass anzunehmen ist, dass der Ligand immer als *C*,*N*-Fünfringchelat vorliegt und Gegenionen – egal welcher Art – nicht koordiniert sind. Eine Bestätigung hierfür ergab die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle, die aus einer mit Diethylether überschichteten Acetonitrillösung von **51b** gewonnen wurden (Abbildung 5.33). Die gefundenen Bindungslängen und -winkel weisen eine gute Übereinstimmung mit denen ähnlicher Pd-NHC-Komplexe mit Pyridin-Seitenarm auf,[58,284] z. B. dem in Abbildung 5.34 gezeigten Komplex **XLVII** oder Verbindungen des Typs **XLVIII**.

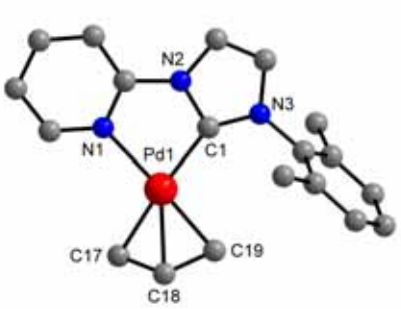
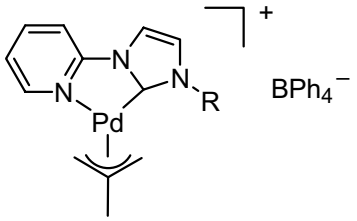
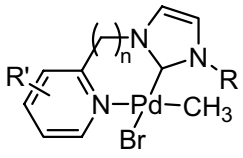


Abbildung 5.33: Molekülstruktur von **51b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das Gegenion nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1–N1 2.121(4), Pd1–C1 2.008(5), Pd1–C19 2.108(5), Pd1–C18 2.147(5), Pd1–C17 2.198(5); N1–Pd1–C1 78.85(17), N1–Pd1–C19 174.7(2), N1–Pd1–C18 139.3(2), N1–Pd1–C17 107.29(19), C1–Pd1–C19 104.7(2), C1–Pd1–C18 140.1(2), C1–Pd1–C17 168.8(2), N3–C1–N2 104.4(4).



R = $C_6H_3iPr_2$-2,6

XLVII

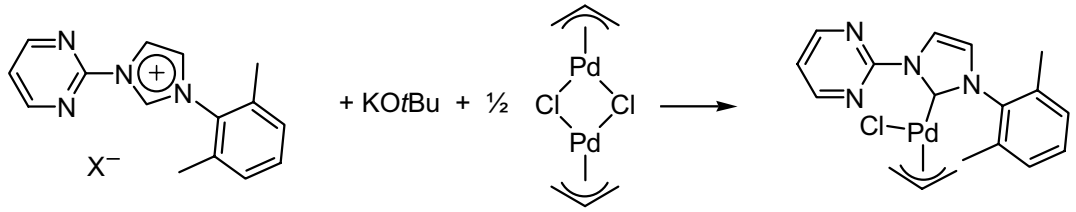


R = $C_6H_3iPr_2$-2,6
R' = H, Me, CF_3, $SiMe_3$,...
n = 0, 1

XLVIII

Abbildung 5.34: Beispiele für literaturbekannte Pd-NHC-Komplexe mit Pyridin-Seitenarm.

Der aus **23b** dargestellte Komplex **52b** weist ^{1}H-NMR-Spektren auf, die mit denen des aus **24b** dargestellten Komplexes weitgehend identisch sind. Es wurden lediglich geringfügige Änderungen der chemischen Verschiebungen gefunden, die verglichen mit den Erwartungen (vgl. Seite 65) viel zu gering sind, um auf eine veränderte Koordination schließen zu lassen. Außerdem ergeben die CH^{Pyr4}- und CH^{Pyr6}-Protonen des aus **24b** dargestellten Komplexes ein Dublett, die beiden Positionen sind also äquivalent. Dies ist nur möglich, wenn das Palladiumion nicht an eines der beiden Stickstoffatome koordiniert ist, folglich liegt die in Schema 5.17 gezeigte Situation vor, in der nur das NHC an das (Allyl)PdCl-Fragment gebunden ist. Es entsteht offenbar aus **23b** und **24b** der gleiche Komplex (**52b**). Pyrimidin-Imidazoliumsalze verhalten sich also anders als Pyridazin-Imidazoliumsalze, bei denen unter identischen Reaktionsbedingungen aus dem PF_6^--Salz der Chelatkomplex entsteht. Eventuell kann durch vollständige Entfernung des Halogenids, z. B. durch Zugabe von $AgPF_6$, die Bindung des Palladiums an den Pyrimidinring erzwungen werden.



23b (X = Cl), **24b** (X = PF_6) **52b**

Schema 5.17: Synthese von **52b**.

Für den ursprünglichen Zweck, den Vergleich mit **39b** und die Beobachtung möglicher Zersetzungsreaktionen, sind die Pyrimidin- und Pyridin-Verbindungen nicht sinnvoll einsetzbar. Formal ähneln sich die verwendeten Liganden sehr stark, in allen Fällen wären theoretisch die gleichen Produkte denkbar ((Allyl)PdCl-NHC und (Allyl)Pd-*C*,*N*-Fünfringchelat). Das unterschiedliche Reaktionsverhalten ist auf die Donoreigenschaften der Stickstoff-Heterocyclen zurückzuführen. Pyridin ist demnach ein viel besserer Donor als Pyridazin und koordiniert immer an das (Allyl)Pd-Fragment, während Pyrimidin ein schwächerer Donor ist und selbst in Gegenwart von nicht-koordinierenden Gegenionen keinen Chelatkomplex bildet, der aufgrund der Präorganisation eigentlich leicht entstehen sollte. Es ist daher nicht zu erwarten, dass ein Übergangszustand **A** oder **B** (vgl. Schema 5.13, Seite 69) gebildet wird, die Koordination ist zu schwach. Eine Reaktion wäre daher nicht zu erwarten, gleiches gilt für Pyridin, wenn auch aus anderem Grund. Pyridin bindet selbst in Gegenwart von Halogenid an das Metallion, wie bei **41b** und **42b** steht dann kein Stickstoffatom des Heterocyclus mehr für die Bildung eines Intermediats zur Verfügung. Als mononukleare Vergleichsverbindung bei Katalyse-Versuchen könnten diese (Allyl)Pd-NHC-Komplexe jedoch verwendbar sein.

5.4.5 Ergebnisse

Verschiedene Methoden zur Synthese von Palladiumkomplexen mit bis(NHC)-Pyrazolatliganden wurden untersucht, die Methode der Wahl ist eine Transmetallierungsreaktion, bei der Silberkomplexe als Carbenüberträger verwendet werden. Die hochgradig präorganisierten Ligandgerüste führen zu Komplexen, in denen zwei ((Meth-)Allyl)Pd-Fragmente in räumlicher Nähe fixiert werden. Eine solche Situation ist erstrebenswert, um mögliche kooperative Effekte während eines Substrat-Umsatzes auszunutzen. Diesbezüglich weisen die dargestellten Komplexe noch zwei weitere attraktive Eigenschaften auf: Die Verwendung von sperrigen Substituenten in der Ligandperipherie schirmt das bimetallische Zentrum des Komplexes ab, so dass sich eine echte Bindungstasche ergibt (Abbildung 5.35). Coliganden, die Koordinationsstellen in diesem Zentrum besetzen, bilden aufgrund des *trans*-Effekts des

NHC-Liganden nur schwache Bindungen zum Metallion aus und können leicht gelöst werden. Die Loslösung von Allylliganden *trans* zum NHC während eines η^3-η^1-η^3-Isomerisierungsprozesses konnte durch NMR-Spektroskopie belegt werden, Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch zwischen den Isomeren wurden ermittelt.

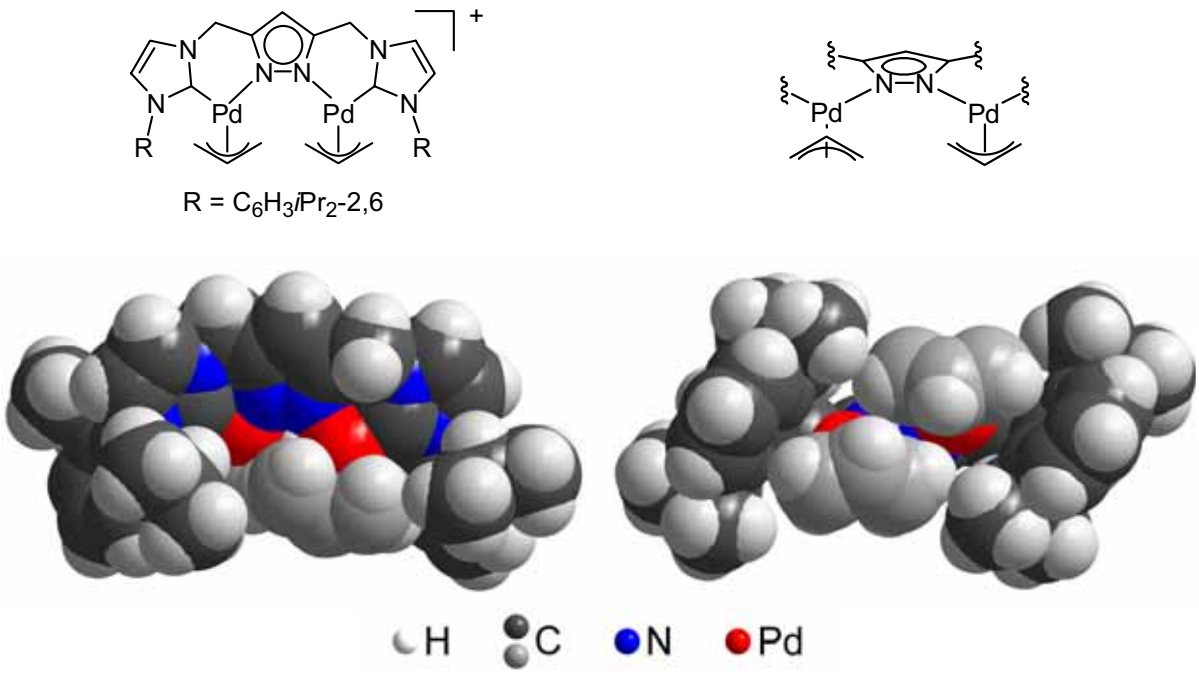


Abbildung 5.35: Illustration der Bindungstasche am Beispiel von Komplex **37d**. Die Kalottenmodelle zeigen den Komplex in der Aufsicht (links) und mit Blick in die Koordinationstasche (rechts). Allyl-Coliganden sind hell dargestellt.

Palladiumkomplexe mit pyridazinbasierten Liganden sind am besten über *in situ* generierte NHC zugänglich. Mononukleare ((Meth-)Allyl)Pd-NHC-Komplexe wurden dargestellt und charakterisiert. Im Verlauf der Untersuchungen wurde eine bisher unbekannte selbstinduzierte Zersetzungsreaktion gefunden, bei der der NHC-Ligand nicht die übliche Zuschauerrolle innehat, sondern als „nicht-unschuldiger" Ligand an der Reaktion teilnimmt. Unter C–H-Aktivierung findet am Rückgrat von NHC-Einheiten eine Metallierung statt, wobei die di- und trinuklearen Komplexe **43b** und **44b** aus **39b** gebildet werden. Die beiden mehrkernigen Komplexe weisen eine bislang unbekannte Carben-Alkenyl-Koordination des NHC-Liganden zu zwei Übergangsmetallionen auf. Ermöglicht wird die Bildung dieser mehrkernigen Komplexe durch eine freie Koordinationsstelle am chelatisierenden Pyridazinarm. Zusätzliche Donoratome können durch Chelatbildung einen Komplex stabilisieren. Wie hier gezeigt können nicht-koordinierte Donoratome aber den genau gegenteiligen Effekt haben und intermolekulare Folgereaktionen der Komplexe fördern. Die während der mechanistischen

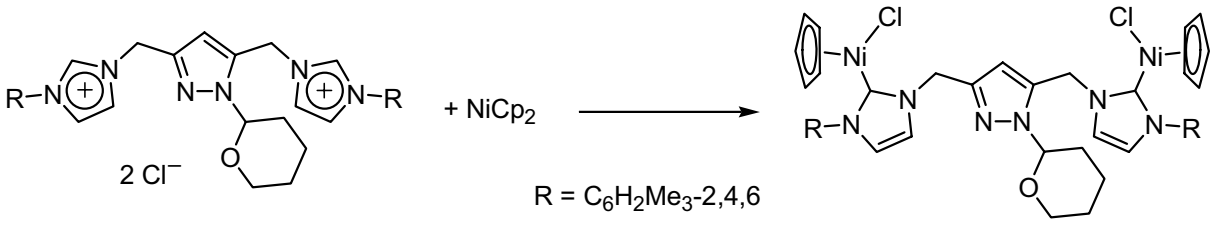
und kinetischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse können gegebenenfalls genutzt werden, um gezielt oligonukleare Komplexe herzustellen, in denen NHC-Einheiten Metallatome verbrücken.

Mit der Transmetallierung von Quecksilber-NHC-Verbindungen wurde eine alternative Synthesemethode für mononukleare Palladiumkomplexe gefunden, für dinukleare Systeme funktioniert diese Methode jedoch nicht. Ein generelles und bisher nicht gelöstes Problem in dinuklearen Komplexen stellt die Koordination beider Palladiumatome an den Pyridazinring dar. Versuche zur Darstellung weiterer mononuklearer Pd-NHC-Komplexe mit verschiedenen Liganden wurden durchgeführt. Hierbei ergaben sich Ansatzpunkte für Folgeuntersuchungen, dazu zählen u. a. die Darstellung von homo- und heterodinuklearen Komplexen aus **46**$^{R'/R''}$ sowie Experimente zur Umwandlung von **47r** in **48r**.

5.5 Nickel-, Rhodium- und Rutheniumkomplexe

5.5.1 Nickelkomplexe

Es wurden Versuche unternommen, Nickelocen mit THP-geschützten Liganden **2** umzusetzen. Dabei wurden die Reaktionen analog zu einer in der Literatur beschriebenen Synthese durchgeführt.[232] Der Verlauf der Reaktion hing stark vom verwendeten Liganden ab, solche mit aliphatischem Rest am Imidazolring (z. B. **2n**) ließen sich nicht umsetzen, arylsubstituierte Verbindungen (z. B. **2a**) konnten zur Reaktion gebracht werden (Schema 5.18).



2a **53a**

Schema 5.18: Synthese von **53a**.

Die Reaktion lief dabei deutlich langsamer ab als bei der literaturbeschriebenen Verbindung,[232] der Farbumschlag von dunkelgrün nach weinrot trat erst nach vielen Stunden (statt wenigen Minuten) ein. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich zweifach arylsubstituierte Imidazoliumsalze mit Nickelocen umsetzen lassen, 1,3-alkylsubstituierte dagegen nicht.[285] Die hier verwendeten Liganden **2** weisen als einen Substituenten am Imidazol eine CH_2R'-Gruppe auf, tragen also immer einen Alkylrest. Ist der zweite Rest ebenfalls ein Alkyl,

so findet die Reaktion nicht statt. Ist der zweite Rest ein Aryl, so findet die Reaktion statt, verläuft aber langsam.

Die Reaktion von Nickelocen und **2** wurde für mehrere Verbindungen mit unterschiedlichen Seitenarmen getestet, die Ergebnisse werden exemplarisch am Beispiel von **53a** diskutiert. Das in der Synthese verwendete Toluol ließ sich nicht vollständig abtrennen, es wurde ein Öl erhalten. Geringe Menge paramagnetischer Verunreinigungen führen zu stark verbreiterten ^{1}H-NMR-Signalen, so dass diese Spektren nicht aussagekräftig sind. Mit anderen analytischen Daten lässt sich die Entstehung von **53a** aber eindeutig nachweisen: Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man bei 163.5 und 164.6 ppm die Signale der an Nickel gebundenen Carben-Kohlenstoffatome, die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome ergeben ein Signal bei 91.5 ppm, diese Werte entsprechen den Erwartungen.[232] FAB-MS zeigt ein Signal bei einem *m*/*z*-Wert von 831.0, das aufgrund des Isotopenmuster dem Fragment $[M–Cl]^+$ zugeordnet werden kann. Die Abspaltung der THP-Schutzgruppe gelang weder auf thermischem Weg noch durch ethanolische HCl, beide Methoden führten zur Zerstörung des Komplexes (Spaltung der Ni-NHC-Bindung).

Daraufhin wurde mit einem Liganden ohne THP (**3b**) eine Reaktion versucht, MS-Daten zeigen ein Signal bei 681, was $[M–Cl]^+$ (= $[Cp_2Ni_2L]^+$) entspricht. NMR-Spektren waren jedoch aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen nicht interpretierbar. Eine denkbare Struktur ist in Abbildung 5.36 gezeigt, es könnte aber auch nur ein Nickelion an den Pyrazolring koordiniert sein und das zweite statt an das Pyrazolat-N an ein Chloridion gebunden sein. Die abgebildete Struktur ist insbesondere dann wahrscheinlich, wenn nur nicht-koordinierende Gegenionen wie PF_6^- vorhanden wären. Da die Bildung von Ni–Cl-Bindungen vermutlich die treibende Kraft bei der Komplexbildung darstellt,[285] müssen PF_6^--Ionen durch Umsalzen nach Komplexbildung eingeführt werden, Verbindungen **4** können wahrscheinlich nicht direkt verwendet werden. Dies wurde jedoch nicht weiter untersucht.

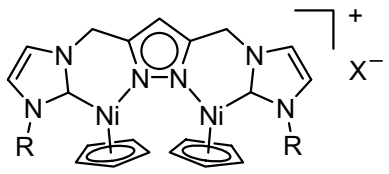


Abbildung 5.36: Denkbarer Nickelkomplex. R = Aryl, X = Cl, PF_6.

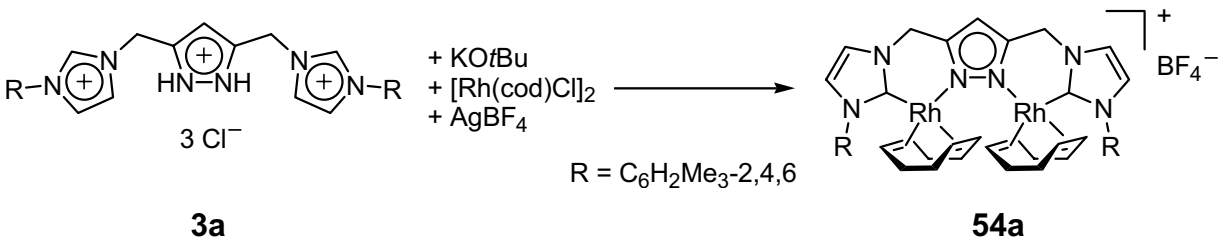
Liganden auf Pyridazin-Basis konnten für die Synthese von Nickelkomplexen nicht erfolgreich eingesetzt werden. Sowohl nach Zugabe von Nickelocen als auch bei Zugabe von

[(Methallyl)NiCl]$_2$ zu *in situ* dargestelltem NHC wurden Rohprodukte erhalten, deren Analytik (MS und NMR) nicht auf die Bildung von NHC-Komplexen schließen ließ.

5.5.2 Rhodiumkomplexe

Untersuchungen zur Umsetzung verschiedener Ligandvorläufer (**2**, **3**) mit [Rh(cod)Cl]$_2$ wurden durchgeführt. Dabei wurden die NHC entweder durch Deprotonierung mit KO*t*Bu *in situ* erzeugt oder durch Transmetallierung von Silberkomplexen bereitgestellt, die nach den beiden Methoden dargestellten Produkte waren identisch. Aus Komplexen, die aus **2** dargestellt wurden, konnte die Schutzgruppe nicht ohne Zerstörung der Komplexe entfernt werden. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiter verfolgt. Aus **3** dargestellte Produkte ergaben zunächst unklare analytische Daten (NMR, MS). Möglicherweise ist die vierte Koordinationsstelle der beiden jeweils an NHC und Cyclooctadien gebundenen Rhodium(I)ionen unterschiedlich besetzt (durch ein Pyrazolat-N bzw. ein Chloridion), dynamische Gleichgewichte zwischen verschiedenen Spezies sind denkbar. Nach Zugabe von $AgBF_4$ entstehen jedoch definierte Verbindungen, analytische Daten sind eindeutig. Offenbar sind nichtkoordinierende Anionen erforderlich, um saubere, definierte Produkte zu erhalten.

Schema 5.19 zeigt exemplarisch die Synthese von **54a**, der Nachweis für dessen Bildung gelingt anhand von charakteristischen ^{13}C-NMR-Signalen, u. a. bei 73.9 (12.4 Hz, *C*H^{cod}), 74.9 (11.9 Hz, *C*H^{cod}), 93.4 (8.1 Hz, *C*H^{cod}), 96.8 (8.2 Hz, *C*H^{cod}), 101.4 (*C*H^{Pz}) und 176.4 ppm (52.6 Hz, Rh–C^{Im2}). Chemische Verschiebungen und $^1J_{RhC}$-Kopplungen entsprechen den Erwartungen für (cod)Rh-NHC-Komplexe.[182,286] ESI-MS-Daten (885.2 (100, [M-BF_4]$^+$) sprechen ebenfalls für die Bildung von **54a**.



3a **54a**

Schema 5.19: Synthese von **54a**.

(cod)Rh-NHC-Komplexe können unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre in die korrespondierenden Carbonylkomplexe umgewandelt werden,[286-289] was auch mit Rh(cod)-Komplexen aus **2** und **3** gelang, ohne allerdings zu definierten Produkten zu führen. Die Synthese von

Carbonylkomplexen ausgehend von **54** könnte möglich sein, wurde aber bisher nicht ausreichend untersucht.

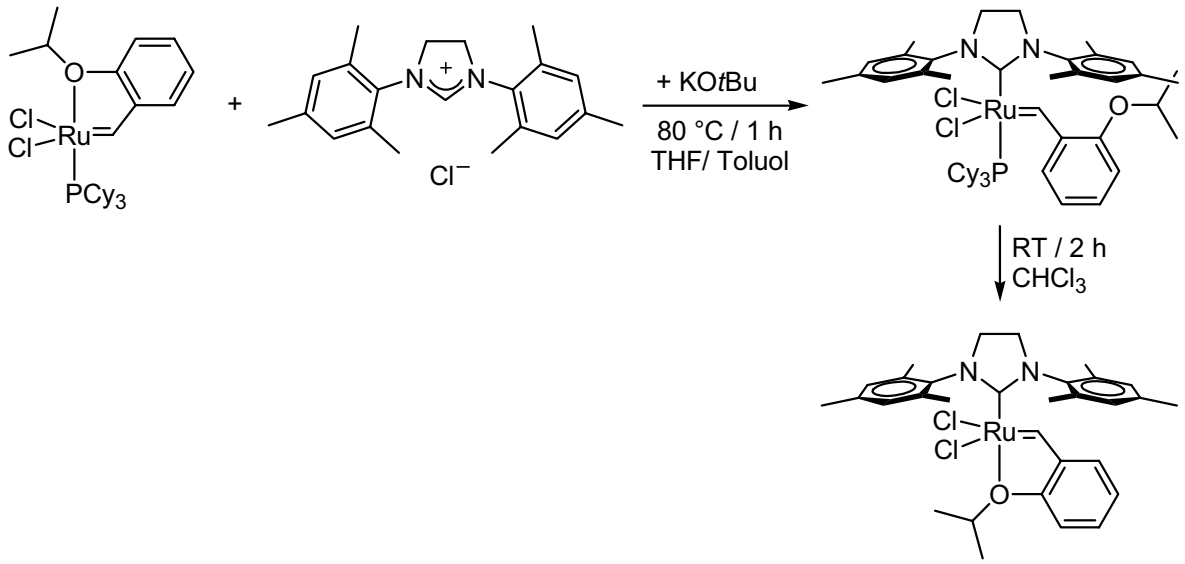
Weitere Versuche zur Synthese von Rhodiumcarbonylkomplexen wurden mit verschiedenen Liganden auf Pyridazin-Basis unternommen. Die Bildung der angestrebten Komplexe konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die entstandenen Produkte waren schlecht löslich, aussagekräftige NMR-Spektren wurden nicht erhalten. IR-Spektren mit Banden im Bereich von 1980–2000 und 2060–2070 cm^{-1} deuten auf die Bildung von Rhodiumcarbonyl-NHC-Komplexen hin.[181,286-289] Massenspektrometrische Untersuchungen (auch HR-MS) ergaben Hinweise, dass je nach Syntheseweg (*in situ*-Generierung des NHC oder Transmetallierung) unterschiedliche (Haupt-) Produkte entstehen können.

5.5.3 Rutheniumkomplexe

Verschiedene Liganden auf Pyrazol- und Pyridazin-Basis wurden verwendet, um aus $[Cp^*RuCl]_4$ oder Grubbs I Ruthenium-NHC-Komplexe darzustellen. Die entsprechenden Synthesemethoden wurden aus der Literatur entnommen,[84,218] die Reproduktion von literaturbekannten Synthesen war problemlos möglich (s. Kapitel „Testreaktionen“, Seite 38f). Im Unterschied dazu gelang die Umsetzung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Liganden nicht, selbst bei verlängerter Reaktionszeit und/ oder zusätzlichem Erwärmen. Bei Reaktionen mit Grubbs I wurden mehrfarbige Rohprodukte erhalten, eine eindeutige Farbänderung trat nicht auf. ^{1}H-NMR-Spektren sowie auch die ^{31}P-NMR-Spektren zeigen nur Grubbs I, Tricyclohexylphosphan und Tricyclohexylphosphanoxid sowie geringe Spuren von Verunreinigungen. Charakteristische Signale der Liganden, wie z. B. die des Pyrazol-CH oder der Methylengruppen, wurden nach der Reaktion nicht mehr gefunden. Bei einer Aufarbeitung erhielt man Grubbs I (ca. 80 % der eingesetzten Menge) und wenig olivgrünen bis schwarzen Rückstand. Die Deprotonierung des Ligandvorläufers stellt nicht das Problem dar, unter identischen Bedingungen *in situ* dargestellte NHC reagierten mit anderen Präkursoren zu den gewünschten Komplexen ab. Warum es dennoch nicht zum Umsatz kam bleibt unklar.

Eine bisher nicht untersuchte Alternative zu Grubbs II-Verbindungen könnten Hoveyda-Grubbs-Systeme sein.[290] Es kann vorkommen, dass die Synthese von Grubbs II-Verbindungen nicht möglich ist, während verwandte Hoveyda-Grubbs-Systeme desselben Liganden zugänglich sind. Entsprechende Versuche wurden bisher nicht durchgeführt, die Bildung von Ruthenium-NHC-Komplexen könnte durch den anderen Syntheseweg

(Schema 5.20) doch noch ermöglicht werden.[291] Vorteil solcher Verbindungen wäre sicher auch deren ausgeprägte Stabilität in Hinblick auf Feuchtigkeit und Luftsauerstoff.



Schema 5.20: Synthese einer Hoveyda-Grubbs-Verbindung der 2. Generation.

5.5.4 Ergebnisse

Aus Nickelocen und pyrazolbasierten Ligandvorläufern konnten Nickel-NHC-Komplexe dargestellt werden, sofern ein Arylring am Stickstoffatom des NHC gebunden war. Wegen der langen Reaktionszeiten, geringen Ausbeuten und problematischen Aufreinigung wurden die Versuche zur Synthese von Nickelkomplexen jedoch nicht weiter verfolgt. Ein generelles Problem war das Auftreten von paramagnetischen Verunreinigungen/ Nebenprodukten, das die Identifizierung und Charakterisierung der Produkte durch NMR-Spektroskopie erschwerte. Die Ergebnisse bei Verwendung von Ligandvorläufern **3** sind aber vielversprechend und rechtfertigen weitere Untersuchungen.

Mit pyrazolbasierten Liganden können auch problemlos (cod)Rh-NHC-Komplexe dargestellt werden. Weitere Untersuchungen wurden zugunsten von Arbeiten zur Synthese von Palladiumverbindungen zunächst zurückgestellt. Von Jeon und Waymouth unabhängig entwickelte Beispiele für Verbindungen **54** und deren Iridium-Analoga wurden kürzlich publiziert.[182]

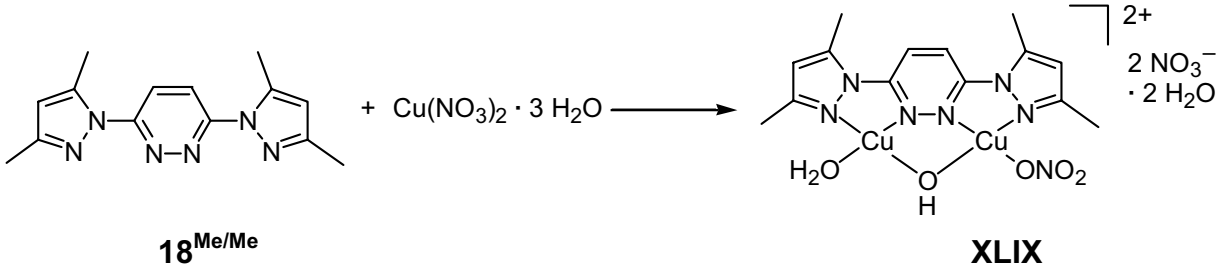
Rutheniumkomplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis konnten weder aus $[Cp^*RuCl]_4$ noch aus Grubbs I dargestellt werden. Liganden auf Pyridazin-Basis scheinen für die Darstellung von Rutheniumkomplexen ebenso wie für Nickel und Rhodiumkomplexe nicht oder nur sehr bedingt geeignet zu sein.

6 Weitere Komplexe

NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden **20**$^{R'/R''}$ besitzen zwei sterisch ähnliche, elektronisch aber völlig unterschiedliche Koordinationshälften (organometallische NHC-Seite und Werner-Typ Pyrazol-Seite). Sie bieten so die Möglichkeit, in die zwei unterschiedlichen Kompartimente verschiedene Metallatome einzuführen und damit heterobimetallische Komplexe zu erzeugen. Die selektive Umsetzung der Imidazolium-Seite des Liganden zu Palladium-NHC-Komplexen wurde bereits oben beschrieben (s. Seite 75). Dieses Kapitel befasst sich zunächst mit der Synthese von Komplexen mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden (**19**$^{R'/R''}$), gewissermaßen als Modellsystemen. Im folgenden Teil werden Versuche beschrieben, um in die Pyridazin-Pyrazol-Tasche eines Palladium-NHC-Komplexes **46**$^{R'/R''}$ ein Metall einzuführen.

6.1 Komplexe mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden

Komplexe verschiedener Metalle mit **18**$^{R'/R''}$ werden in der Literatur beschrieben,[203,205,292] die Reaktion von **18**$^{Me/Me}$ mit Kupfer(II)nitrat wurde gemäß Vorschrift durchgeführt (Schema 6.1),[203] führte allerdings nicht wie beschrieben direkt zu kristallinem **XLIX**. Es wurden daher zwei Varianten der Kristallisation untersucht, Diethyletherdiffusion in eine Lösung von Methanol bzw. Acetonitril. Eine Lösung von Acetonitril lieferte nach Diethyletherdiffusion dunkelblaue Kristalle. Die durchgeführte röntgenographische Untersuchung ergab Zellkonstanten, die mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmen,[203] somit handelte es sich um **XLIX**. Die beiden Kupfer(II)ionen sind in dem im wesentlichen planaren Komplex durch den Liganden und ein Hydroxidion verbrückt. Jedes Kupfer(II)ion ist durch zwei Stickstoffatome des Liganden, das Hydroxidion und ein Nitration oder Wassermolekül koordiniert. Abstände zu weiteren Wassermolekülen und Nitrationen sind sehr lang, so dass sich die Koordination der Kupfer(II)ionen am besten als verzerrt quadratisch planar beschreiben lässt.[203]



18$^{Me/Me}$ **XLIX**

Schema 6.1: Synthese von **XLIX**.

Aus methanolischer Lösung entstanden grüne Kristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. Der Komplex **55** besteht aus einem Komplexkation $[L_2Cu(NO_3)]^+$ und einem Komplexanion $[LCu(NO_3)_3]^-$, jedes Kupfer(II)ion ist fünffach koordiniert (Abbildung 6.1). Ein Nitration des Komplexanions weist eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Methanolmolekül auf (<(O13–H13···O12) = 148.7, *d*(O13···O12) = 2.874(4) Å). Das Kupfer-Ligand-Verhältnis beträgt nicht mehr 2:1 (wie in **XLIX**), sondern 2:3, das übrige Kupfer(II)nitrat ist bei der Kristallisation als blaues Pulver ausgefallen.

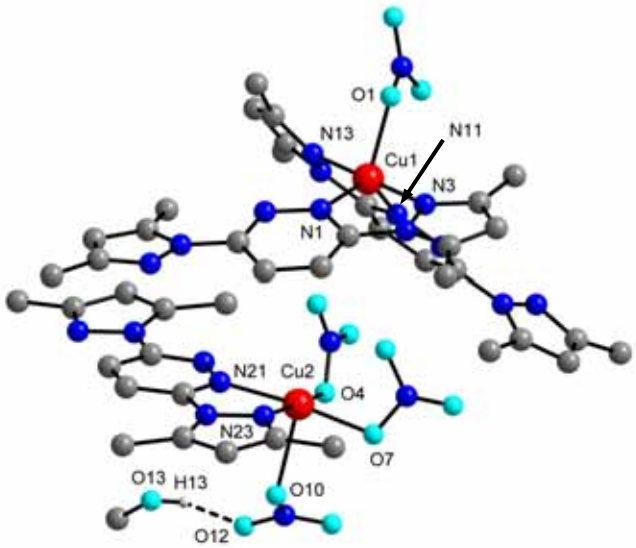


Abbildung 6.1: Festkörperstruktur von **55**. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind mit Ausnahme von H13 keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen (Å) sowie -winkel (°): Cu1–N1 2.044(2), Cu1–N3 1.944(2), Cu1–N11 2.035(2), Cu1–N13 1.954(2), Cu1–O1 2.118(2), Cu2–N21 2.022(2), Cu2–N23 1.981(2), Cu2–O4 , Cu2–O7 2.004(2), Cu2–O10 2.299(2), Cu1···Cu2 5.8019(5); N1–Cu1–N3 78.75(9), N1–Cu1–N11 131.42(9), N1–Cu1–N13 102.39(9), N1–Cu1–O1 110.25(9), N3–Cu1–N11 99.46(9), N3–Cu1–N13 178.67(10), N3–Cu1–O1 90.03(9), N11–Cu1–N13 79.28(9), N11–Cu1–O1 118.31(8), N13–Cu1–O1 90.20(9), N21–Cu2–N23 79.96(10), N21–Cu2–O4 94.39(9), N21–Cu2–O7 174.10(9), N21–Cu2–O10 90.32(9), N23–Cu2–O4 174.13(9), N23–Cu2–O7 97.62(10), N23–Cu2–O10 84.41(9), O4–Cu2–O7 87.85(9), O4–Cu2–O10 94.10(9), O7–Cu2–O10 84.07(9).

Für fünffach koordinierte Metallzentren kann die Koordinationsgeometrie durch den Parameter τ beschrieben werden.[293] Dazu werden die von den Donoren eingeschlossenen Winkel bestimmt, die beiden größten werden als β bzw. α bezeichnet ($\beta > \alpha$). Es gilt dann

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60°} \qquad (1)$$

woraus folgt, dass für eine ideale quadratisch pyramidale Koordination $\tau = 0$ ist, während einer ideal trigonal-bipyramidalen Koordination ein Wert von $\tau = 1$ entspricht, siehe Gleichung (2) bzw. (3).

$$\tau_{quad\text{-}py} = \frac{180° - 180°}{60°} = 0 \quad (2)$$

$$\tau_{trig\text{-}bipy} = \frac{180° - 120°}{60°} = 1 \quad (3)$$

Dementsprechend ergibt sich hier nach Gleichung (1) für das Komplexkation ein Wert von $\tau = 0.7875$, für das Anion dagegen ein Wert von $\tau = 0.0005$. Die Koordinationsumgebung des Kations ist somit als verzerrt trigonal-bipyramidal zu beschreiben, die axialen Positionen sind durch die Pyrazol-Stickstoffatome N3 und N13 besetzt, die äquatorialen Koordinationsstellen durch die Pyridazin-Stickstoffatome N1 und N11 der beiden Liganden sowie das Sauerstoffatom O1 eines Nitrats (Abbildung 6.2). Das Komplexanion weist eine nahezu ideale quadratisch-pyramidale Koordination auf, die Basis wird durch das Pyrazol-Stickstoffatom N23 und das Pyridazin-Stickstoffatom N21 des Liganden sowie die Sauerstoffatome O4 und O7 zweier Nitrationen aufgespannt. Die apikale Position wird durch das Sauerstoffatom O10 eines weiteren Nitrats besetzt (Abbildung 6.2).

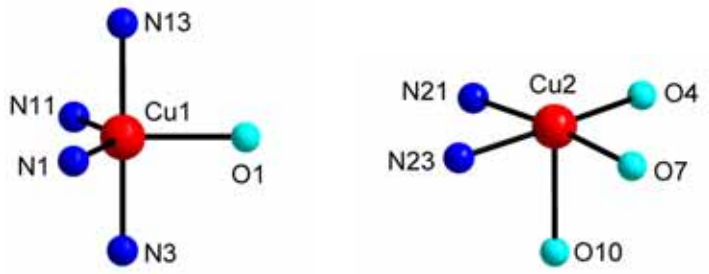


Abbildung 6.2: Ausschnitt aus der Struktur von **55**.

Diese Ergebnisse zeigen, dass es zwar problemlos möglich ist, mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden Kupferkomplexe darzustellen. Sie zeigen allerdings auch, dass das Metall nicht sehr fest gebunden ist, offensichtlich kann es in methanolischer Lösung teilweise wieder aus dem Komplex entfernt werden.

Die Reaktion von **18**$^{Me/Me}$ mit Allylpalladium(II)chlorid Dimer führte zu einer Verbindung, die nur ein Palladiumatom enthält, zumindest lässt sich das aus massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI^+) ableiten, die den Peak mitgrößtem *m*/*z* bei 417.0 aufweisen, was dem Fragment $[(Allyl)LPd]^+$ entspricht. Ebenfalls nur einkernig ist ein aus einem ähnlichen

Liganden und $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$ erhaltener und röntgenographisch charakterisierter Komplex (s. Abbildung 6.3).[212]

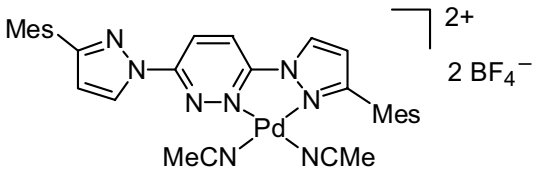


Abbildung 6.3: Pyridazin-Pyrazol-Palladiumkomplex.

Auch Liganden **19**$^{R'/R''}$ mit nur einer Pyrazoleinheit am Pyridazinring können für die Komplexsynthese verwendet werden.[205,207] Aus **19**$^{Me/Me}$ und $[Rh(cod)_2](BF_4)$ oder $[Rh(cod)Cl]_2$ und $AgBF_4$ konnte **56**$^{Me/Me}$ dargestellt werden. Die Koordination des Metalls sowohl an Pyridazin als auch an Pyrazol ist durch Verschiebungen der ^{1}H-NMR-Signale gegenüber dem freien Liganden zu erkennen. Ein weiteres Indiz ist eine Kopplung zwischen CH^{Pdz5} und $CH_3{}^{Pz5}$ in einem HH-NOESY-Spektrum (Abbildung 6.4), die im Liganden nicht gefunden wird.

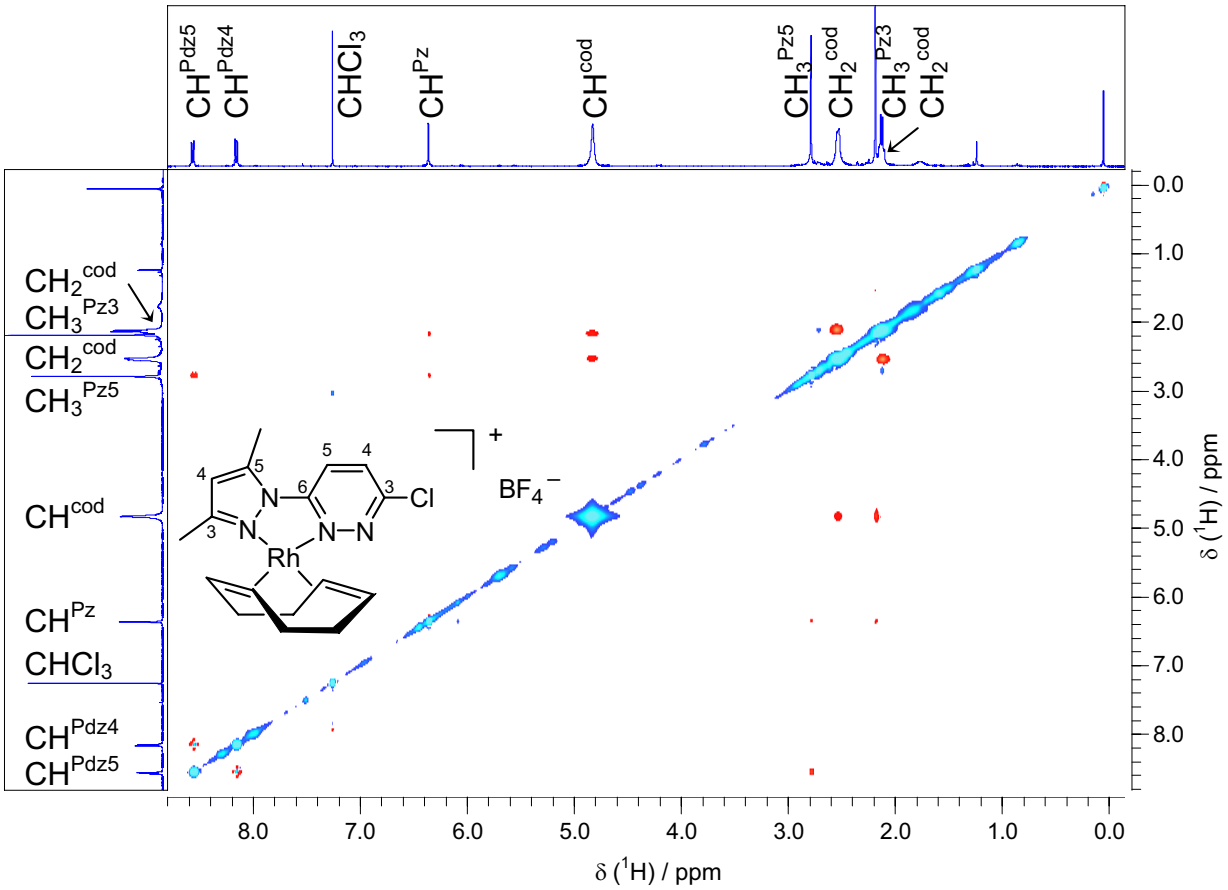


Abbildung 6.4: HH-NOESY-Spektrum von **56**$^{Me/Me}$ in $CDCl_3$.

Die in den Festkörperstrukturen verschiedener Verbindungen (**20**$^{R'/R''}$, **21**$^{R'/R''}$) gefundene Anordnung, in der Pyrazol- und Pyridazin-Stickstoffatome in entgegengesetzte Richtungen weisen, scheint auch in Lösung die stark bevorzugte Konformation darzustellen. Nach Koordination eines Metalls ist der Ligand jedoch so fixiert, dass sich die genannten Gruppen räumlich nahe sind, es kommt zur Kopplung. Über die gefundene Kopplung wird auch die zweifelsfreie absolute Zuordnung der 3- und 5-Positionen des Pyrazols möglich.

Der Syntheseerfolg bei Einsatz von $[Rh(cod)Cl]_2$ ohne $AgBF_4$ ist dagegen nicht sicher. Es deuten zwar MS-Daten auf die Bildung eines Komplexes hin, aber ^{1}H-NMR-Spektren weisen ausschließlich breite Signale auf, so dass eine Zuordnung nicht gelingt. Die Produkte lösen sich zum Beispiel in Chloroform oder Aceton, die Lösungen sind orangefarben, während Lösungen von **56**$^{Me/Me}$ rot erscheinen.

Wird Kohlenmonoxid durch Lösungen der Rh(cod)-Komplexe geleitet, so entsteht sofort eine gelbgrüne Lösung und ein Rhodiumcarbonylkomplex fällt als dunkel blaugrüner bis fast schwarzer Niederschlag aus. Auch die Zugabe von farbloser, klarer Lösung von **19**$^{Me/Me}$ zu einer gelben Lösung von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ führt sofort zur Bildung des dunklen Niederschlags. Dieser wurde IR-spektroskopisch untersucht, ermittelte Daten ($\tilde{\nu}$ = 2106, 2081, 2030, 1987 cm^{-1}) stimmen mit Literaturwerten überein.[205] Damit gibt es zwei Wege zur Darstellung von Rhodiumcarbonylkomplexen. Die Komplexe sind aber schwer löslich und daher nur bedingt nützlich.

6.2 Komplexe mit NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Vorversuche zur Synthese von Komplexen mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden **19**$^{R'/R''}$ und deren symmetrisch disubstituierten Analoga **18**$^{R'/R''}$ haben gezeigt, dass die Synthese verschiedener Komplexe unter anderem mit Kupfer, Palladium und Rhodium möglich ist. Die Insertion eines Metalls in das Pyridazin-Pyrazol-Kompartiment eines Palladium-NHC-Komplexes **46**$^{R'/R''}$ wurde in einigen orientierenden Versuchen getestet, in einigen Fällen wurden Hinweise auf die Bildung von homo- oder heterobimetallischen Komplexen gefunden.

Aus **46a**$^{Me/Ph}$ und Bis(acetonitril)palladium(II)dichlorid wurde das schwerlösliche Produkt **57a**$^{Me/Ph}$ erhalten, was nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. Durch Massenspektrometrie gewonnene Daten deuten aber darauf hin, dass ein homobimetallischer Komplex erhalten wurde. Mit Allylpalladiumchlorid-Dimer oder $[(MeCN)_4Pd](BF_4)_2$ wurden ebenfalls Versuche durchgeführt, die Koordination eines zweiten Metallions konnte aber nicht

nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Versuche zur Synthese heterobimetallischer Komplexe mit Kupfer(II)nitrat und verschiedenen Rh(cod)-Salzen. Mit Dicarbonylrhodium(I)-chlorid Dimer fand eine Reaktion statt, aus den leicht löslichen Edukten entstand ein schwerlösliches Produkt **58a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$. In einem IR-Spektrum werden starke Banden bei 2066 und 1990 cm^{-1} gefunden, die CO-Streckschwingungen zuzuordnen sind und gegenüber dem Edukt eine deutliche Verschiebung aufweisen. Eine starke Bande bei 1474 cm^{-1} könnte dem Allyl-Fragment zuzuordnen sein, wirklich charakteristische IR-Signale sind in **46a**$^{\mathbf{Me/Ph}}$ nicht vorhanden. Die sehr stabile Pd–NHC-Bindung wird unter den Synthesebedingungen sicher nicht angegriffen, IR-Daten und Löslichkeitsverhalten sprechen für die Koordination eines Rhodium-Dicarbonylfragments, so dass die Entstehung eines heterobimetallischen Komplexes angenommen werden kann.

6.3 Ergebnisse

Komplexe mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden sind darstellbar, auch wenn Schwierigkeiten auftreten können: Die Einführung eines zweiten Metallions in einen Komplex stellt eine Herausforderung dar, da der verbrückende Pyridazinring durch die Koordination des ersten Metallions bereits positiv polarisiert ist. Außerdem sind die Metallionen nur schwach koordiniert und können so relativ einfach wieder aus einem Komplex gelöst werden. Erste Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass homo- und heterobimetallische Komplexe mit NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden darstellbar sind.

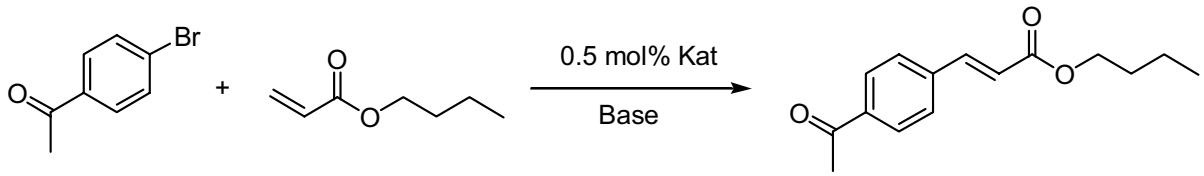
7 Katalyse

Die Eignung einiger Palladium-NHC-Komplexe als (Prä-)Katalysatoren in verschiedenen Anwendungen wurde untersucht. Mit **37** und **38** wurden Vorversuche durchgeführt, die zeigten, dass mit (Cyclo-)Alkenen, Alkinen oder Wasserstoffperoxid keine Reaktion erfolgt. Auch unter einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre sind die Komplexe im Wesentlichen stabil, erst nach mehreren Tagen werden geringe Mengen von Pd(0) gefunden. Zugabe von starken Säuren, z. B. Salzsäure, führt zur Zerstörung der Komplexe, die Stabilität gegenüber Basen hängt von der Art der Base ab. Gegenüber Alkylaminen sind die Komplexe stabil, Nukleophile wie Butanolat greifen sie an (vgl. Schema 5.9). Gegenüber hohen Temperaturen (150 °C) erwiesen sich die Komplexe in Lösung als weitgehend stabil. Bei Reaktionen mit Benzaldehyd[294] wurden bestenfalls Spuren eines Produkts gefunden. Mit Isonitrilen verfärben sich Lösungen der Komplexe von blass gelb nach dunkelrot. Gleiches gilt für den Umsatz mit Dimethylmalonat.[295,296] Die Produkte der Reaktionen mit Isonitrilen oder Dimethylmalonat wurden bisher nicht identifiziert, hier sollten Folgearbeiten ansetzen.
Abgesehen von diesen Versuchen zum stöchiometrischen Umsatz der Komplexe wurden zwei völlig unterschiedliche Pd-katalysierte C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen näher untersucht: Eine klassische Mizoroki-Heck-Reaktion und die Polymerisation von Norbornen.

7.1 Mizoroki-Heck Testreaktionen

7.1.1 Hintergrund

Erste Arbeiten zu palladiumvermittelten Kreuzkupplungen wurden in den Arbeitsgruppen um Mizoroki und Heck durchgeführt.[297,298] Im Lauf der Jahre erfuhr dieses Forschungsgebiet mehr und mehr Beachtung,[299] die Einführung von NHC-Liganden für verschiedene Pd-Kreuzkupplungsreaktionen erhöhte die Bedeutung dieses Syntheseverfahrens weiter.[18,300] Heutzutage stellen Mizoroki-Heck-Reaktionen ein wertvolles Syntheseinstrument dar, und viele neu entwickelte (Prä-)Katalysatoren werden in Hinblick auf solche Reaktionen getestet.
Als Testreaktion wird oft die Darstellung von Stilben aus Brombenzol und Styrol untersucht,[57,65,68,263,289,301] daneben werden oft auch Bromaromaten und Acrylate als Substrate für die Darstellung von 3-Arylacrylaten verwendet.[55,104,262,264,289,302-306] Eine Testreaktion dieser Art wurde auch hier untersucht (Schema 7.1).



Schema 7.1: Mizoroki-Heck-Reaktion: Kopplung von 4-Bromacetophenon mit *n*-Butylacrylat.

7.1.2 Durchführung und Resultate

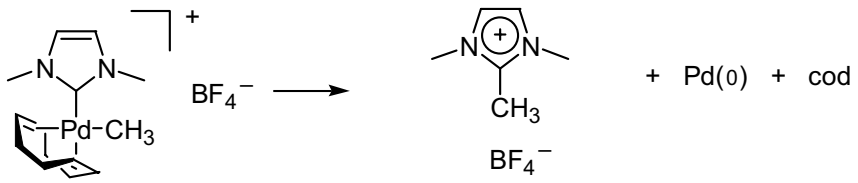
Die Durchführung der Reaktion erfolgte dabei gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift M (s. Seite 120), als Präkatalysatoren wurden **38b**, **39b** und **41b** eingesetzt. Einige Reaktionsparameter wurden während aller Versuche konstant gehalten, hierzu zählen die Stöchiometrie und eine nicht-inerte Reaktionsführung. Verschiedene Basen wurden eingesetzt, anorganische wie Na_2CO_3 oder Cs_2CO_3 ergaben nahezu kein Produkt, organische Basen wie NEt_3 und N*n*Bu_3 erwiesen sich als geeigneter. Bei den oft hohen Reaktionstemperaturen traten zum Teil Verluste bei leicht flüchtigen Substanzen auf, deswegen wurde *n*-Butylacrylat immer im Überschuss eingesetzt und als Base vorzugsweise das höhersiedende Tri(*n*-butyl)amin verwendet. Zusatz von Alkylammoniumsalzen wie N(*n*Bu)$_4$Br oder N(*n*Bu)$_4$I erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Die Reaktionstemperatur hat einen entscheidenden Einfluss, unterhalb 100 °C läuft die Reaktion nicht ab, hier wurde eine Temperatur von 150 °C gewählt. Bei konventioneller Erwärmung per Ölbad wurde bei optimalen Bedingungen nach etwa 1.5 Stunden vollständiger Umsatz erreicht. Durch Mikrowellenbestrahlung kann die Reaktionszeit erheblich verkürzt werden,[307-309] ein entsprechender Effekt wurde auch hier gefunden. Vollständiger Umsatz wurde nach etwa fünf Minuten erzielt, eine genaue Angabe ist nicht möglich. Aus apparativen Gründen konnte während der Reaktion weder eine Zugabe von (Prä-)Katalysator noch eine Entnahme von Proben erfolgen, so dass neben der eigentlichen Reaktionszeit von 90 Sekunden Teile der Aufheiz- und Abkühlphase mitgerechnet werden müssen.

Insgesamt konnte somit gezeigt werden, dass **38b**, **39b** und **41b** erfolgreich als Präkatalysatoren in Mizoroki-Heck-Reaktionen eingesetzt werden können. Die in **41b** enthaltene Chlor-Aryl-Bindung wird unter den Synthesebedingungen nicht angegriffen.

7.1.3 Diskussion

Der Einfluss von elektronischen und sterischen Eigenschaften von zahlreichen NHC-Liganden auf deren Pd-Komplexe ist ausgiebig untersucht worden.[310-313] Es ist jedoch

bekannt, dass die Ligandeigenschaften meist nur bei Temperaturen unterhalb 80 °C von Bedeutung sind. Bei Temperaturen oberhalb von 120 °C liegt Pd meist „nackt“ vor,[43,314,315] die Ursache hierfür ist eine Zersetzungsreaktion, bei der Pd(0) und 2-Alkyl- oder 2-Aryl-imidazoliumsalze gebildet werden,[24,316-318] Schema 7.2 zeigt ein Beispiel.[319]



Schema 7.2: Zersetzung eines Alkyl-Pd-NHC-Komplexes durch reduktive Eliminierung eines Alkyl-imidazoliumsalzes.

Es wird daher angenommen, dass die Reaktivität in Mizoroki-Heck- und ggf. auch anderen Kreuzkupplungsreaktionen auf kolloidales Palladium und/ oder anionische Pd(0)- und Pd(II)-Spezies zurückzuführen ist.[43,314,315,320-323] Katalysecyclen unter Involvierung von Pd(IV)-Verbindungen sind nahezu sicher auszuschließen.[43,314,315,321-323] Daraufhin wurden in dieser Arbeit auch Experimente zur Ermittlung der aktiven Spezies durchgeführt. Um sichere Aussagen machen zu können, sollten von den verschiedenen literaturbekannten Untersuchungsmethoden immer mehrere zur Anwendung kommen.[324]

Zu den Bedingungen, unter denen die Bildung eines heterogenen Katalysators anzunehmen ist, gehören: (i) Verwendung von Präkatalysatoren mit Übergangsmetallen, die sich leicht reduzieren lassen; (ii) drastische Reaktionsbedingungen; (iii) Faktoren, die Nanocluster stabilisieren, unter anderem Präsenz von Halogeniden, Tetraalkylammoniumsalzen und polaren Lösungsmitteln.[324] Alle diese Bedingungen sind im vorliegenden Fall erfüllt, ein heterogener Katalysator ist deshalb wahrscheinlich. Ein einfaches Standard-Testverfahren ist die Zugabe von Hg(0), da heterogene, aus Metallpartikeln bestehende Katalysatoren durch Amalgambildung vergiftet werden. In den hier untersuchten Reaktionen wurde festgestellt, dass in Anwesenheit von Quecksilber unter konventionellen Bedingungen keine Reaktion mehr abläuft, bei Mikrowellenbestrahlung war – wahrscheinlich aufgrund unzureichender Durchmischung und hoher Reaktionsgeschwindigkeit – noch eine geringe Restaktivität zu beobachten. Dieses Ergebnis spricht für einen heterogenen Katalysator. Experimentelle Befunde deuten jedoch darauf hin, dass es auch zu einer Redoxreaktion zwischen Pd(II) und Hg(0) kommt, so dass die Ergebnisse nicht eindeutig sind.

Auch ohne Hg-Zugabe kam es zu dunklen Verfärbungen der Reaktionsmischung, die Abscheidung eines metallischen Niederschlags konnte beobachtet werden, was erneut auf

heterogene Katalyse hindeutet. Bei dieser sollte es zunächst eine Induktionsphase geben, in der aus dem Präkatalysator der eigentlich aktive Katalysator gebildet wird, der Reaktionsverlauf sollte einer sigmoidalen Kinetik folgen.[324] Daraufhin wurde die Reaktionskinetik untersucht, Abbildung 7.1 zeigt die Abnahme des Edukts 4-Bromacetophenon und die entsprechende Produktbildung. Anpassung einer Funktion an die Messwerte zeigt die für eine heterogene Katalyse erwartete charakteristische sigmoidale Form der Fitkurve.

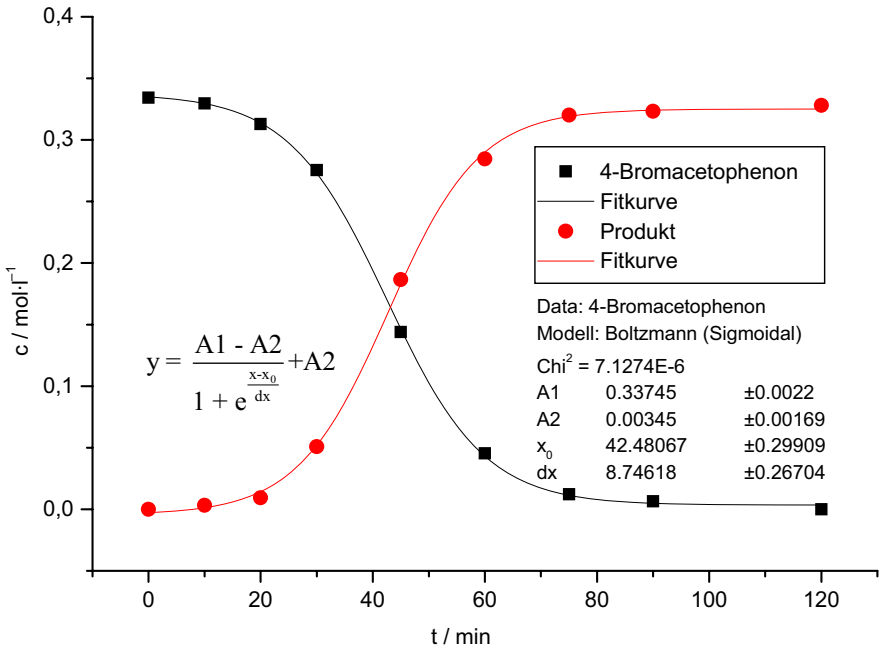


Abbildung 7.1: Auftragung des Konzentrationsverlaufs für eine durch **38b** katalysierte Mizoroki-Heck-Reaktion mit sigmoidaler Fitfunktion (die angegebenen Werte beziehen sich auf die Eduktkurve).

Aus der Reaktionskinetik, der visuellen Bestätigung der Bildung von Pd(0) und dem Quecksilbertest folgt, dass es sich um eine heterogene Katalyse handelt. Der an sich relativ stabile Präkatalysator wird unter den drastischen Bedingungen zerstört. Damit stellt die Mizoroki-Heck-Reaktion kein Testsystem dar, mit dem Ligandeinflüsse und/ oder kooperative Effekte studiert werden können. Andere C–C-Kupplungsreaktionen wie Suzuki-Miyaura- und Sonogashira-Reaktionen könnten jedoch eventuell eine Alternative darstellen,[57,104,302,303] da sie unter milderen Bedingungen (geringere Temperatur, weniger aggressive anorganische Base, ...) ablaufen. Bei Variation des Allyl-Liganden sind so eventuell schon bei Raumtemperatur Reaktionen möglich.[280,325]

7.2 Polymerisation von Norbornen

7.2.1 Hintergrund

Oligo- und Polymerisationen verschiedener Substrate oder Substratgemische mit dinuklearen Übergangsmetallkatalysatoren wurden untersucht und zum Teil mit mononuklearen Komplexen verglichen. Mit sehr unterschiedlichen Katalysatorsystemen und Substraten erzielte Ergebnisse zeigen, dass dinukleare Komplexe auf vielfältige Weise die Eigenschaften der Produkte beeinflussen können.[130,326-329] Hierzu zählen unter anderem die Molmassenverteilung und der Verzweigungsgrad (durch kontrollierte Übertragungsreaktionen), Taktizität und Copolymer-Eigenschaften (relative Zusammensetzung, Sequenzverteilung).[326,330,331] Kooperative Effekte können, müssen aber nicht auftreten. Voraussagen über die Art solcher Effekte lassen sich nicht treffen.

Als Testreaktion wurde die Homopolymerisation von Norbornen (= Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) ausgewählt, hierfür kommen drei verschiedene Typen in Frage (Abbildung 7.2).[329,332] Wohl am bekanntesten ist die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP), die im Ru-katalysierten Norsorex-Prozess ihre Anwendung findet. Das Produkt enthält noch Doppelbindungen und kann anschließend darüber verknüpft, d. h. vulkanisiert werden. Kationische und radikalische Mechanismen stellen eine relativ seltene Variante dar, das Produkt enthält 2,7-verküpfte Monomereinheiten. Der dritte Reaktionstyp wird als Vinyl-Polymerisation oder auch Additions-Polymerisation bezeichnet. Auch bei dieser Form der Polymerisation bleibt die bicyclische Struktur im Polymer erhalten, aber die Monomereinheiten sind 2,3-verknüpft. Mögliche Katalysatoren enthalten die Metalle Ti, Zr, Ni, Pd und seltener Cr und Co.[332]

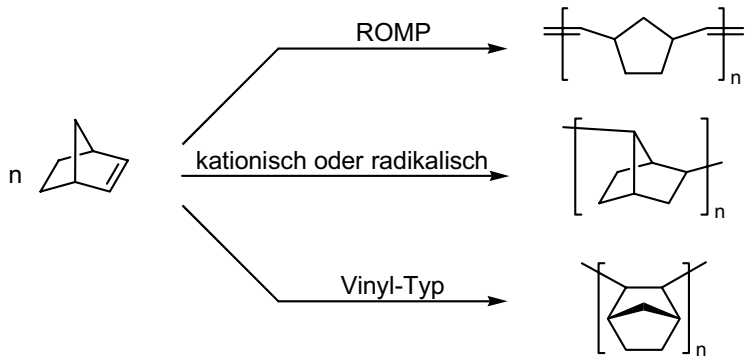


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Polymerisationsarten von Norbornen.

7.2.2 Durchführung, Resultate und Diskussion

Alle Experimente wurden gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift N (s. Seite 127) durchgeführt. Als Präkatalysatoren wurden **37b**, **38b**, **39b** und **41b** eingesetzt. Tabelle 7.1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 7.1: Ausbeute an PNB in Abhängigkeit von Stöchiometrie und Reaktionszeit.

lfd. Nr.	Kat	t / [min]	Stoffmengenverhältnis Kat : MAO : NB	m_{PNB} / [mg]	$\frac{m_{PNB}}{m_{NB}}$ / [%]
1	**37b**	30	1 : 1000 : 1000	270[a]	54.0
2	**38b**	30	1 : 250 : 1000	66[b]	13.2
3	**38b**	30	1 : 500 : 1000	248[a]	49.6
4	**38b**	30	1 : 1000 : 1000	244[a]	48.7
5	**38b**	30	1 : 1000 : 25000	—[c]	—
6	**38b**	1	1 : 1000 : 1000	43[a]	8.6
7	**38b**	10	1 : 250 : 1000	—[b]	—
8	**39b**	30	1 : 250 : 1000	48[b]	9.6
9	**39b**	30	1 : 1000 : 1000	251[a]	50.2
10	**41b**	30	1 : 250 : 1000	6[b]	1.2
11	**41b**	30	1 : 1000 : 1000	251[a]	50.1

[a] Mittelwert aus zwei Experimenten. [b] Ergebnis für nur ein Experiment. [c] Das Ergebnis bei noch höherem NB-Anteil ist identisch.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind lediglich ein erster Anhaltspunkt, weitere Experimente müssen folgen. Es kann jedoch bereits festgestellt werden, dass die Stöchiometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute hat. Ein günstiges Verhältnis Kat : MAO : NB scheint zwischen 1 : 500 : 1000 und 1 : 1000 : 1000 zu liegen, wird weniger Cokatalysator oder deutlich mehr NB eingesetzt, sinken die Ausbeuten drastisch. Bei kürzerer Reaktionszeit entsteht weniger Polymer, über den Verlauf der Reaktion/ Produktbildung kann aus den vorliegenden Daten noch keine Aussage getroffen werden, hierfür wären weitere Experimente mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nötig. Auffällig ist, dass alle untersuchten Präkatalysatoren bei identischen Reaktionsbedingungen nahezu gleiche Ausbeuten liefern. Unterschiedlich ist lediglich die Farbe des erhaltenen PNB (hellgrau bei **37b** und **38b**, weiß bei **39b** und **41b**). Die graue Farbe tritt immer erst beim Quenschen der Reaktion auf und

könnte durch Rückstände von Pd zu erklären sein, die durch Zerstörung des Katalysators bei Zugabe von Salzsäure entstehen (**37b** und **38b** enthalten bei gleicher Konzentration wie **39b** und **41b** die doppelte Menge Pd). Es bleibt zu untersuchen, warum die Ausbeuten an PNB maximal bei etwa 50 % liegen, möglicherweise läuft die Reaktion bei noch längeren Reaktionszeiten weiter, eventuell werden aber auch kurzkettige Oligomere gebildet, die bei der hier durchgeführten Aufarbeitung nicht ausgefällt und damit auch nicht registriert werden. PNB aus den Versuchen 4 und 9 (Tabelle 7.1) wurde weiter untersucht, die Ergebnisse sind nahezu identisch. Die in IR-Spektren gefundenen Banden (s. Seite 238) weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten von Vinyl-Typ PNB auf,[333] ROMP-typische Banden für C=C-Bindungen werden nicht gefunden.[329,333,334] Die Löslichkeit des PNB in verschiedenen Lösungsmitteln ist sehr gering, dennoch konnten ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Es werden nur zwischen 0.75 und 2.30 ppm Signale gefunden, keine im olefinischen Bereich, was auch eindeutig gegen ROMP und für eine Vinyl-Typ-Polymerisation spricht. Die geringe Löslichkeit von Vinyl-Typ PNB wird auf einen hohen Grad an Stereoregularität und damit einhergehende Semi-Kristallinität zurückgeführt.[332,334] Weitergehende Aussagen zur Konfiguration des PNB könnten durch ^{13}C-Festkörper-NMR gewonnen werden.[332,334]

Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch eine TG-DSC-Messung, ab etwa 410 °C erfolgt eine Zersetzung des PNB.

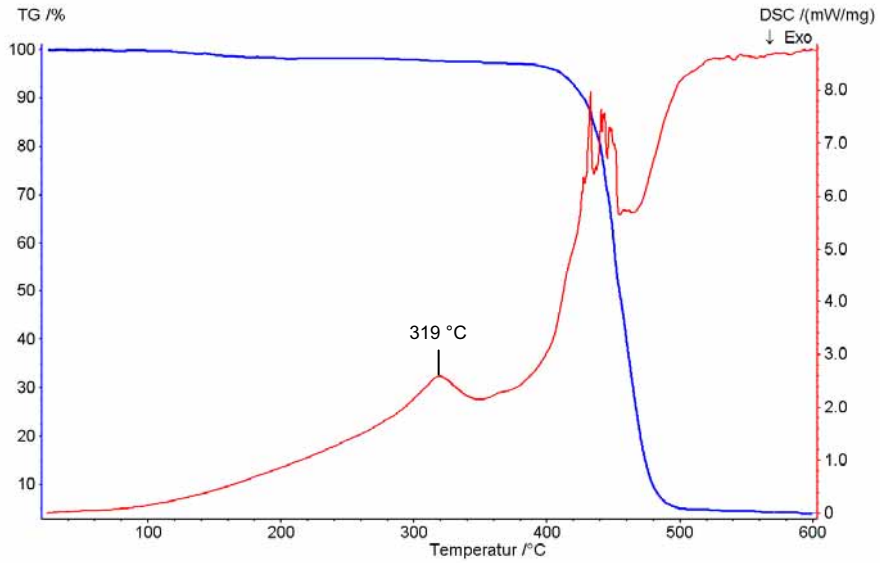
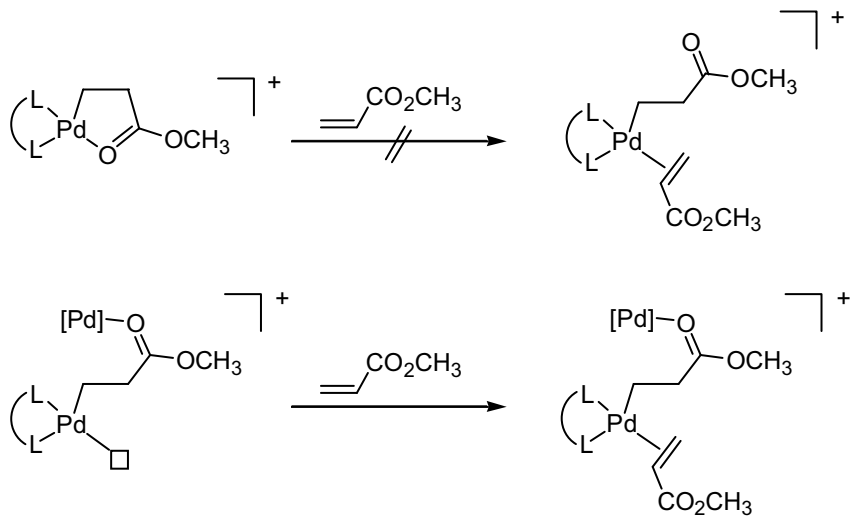


Abbildung 7.3: TG-DSC-Messung von PNB aus Experiment 4 (Tabelle 7.1).

Der endotherme Prozess bei 319 °C liegt in einem Bereich, der für Glasübergangstemperaturen von PNB berichtet wurde.[334] Da die Glastemperatur nicht nur von der

Molmasse und dem Verzweigungsgrad abhängt, sondern auch von der thermischen Vorgeschichte, kann mangels Daten hier nicht sicher gesagt werden, ob es sich tatsächlich um einen Glasübergang handelt. Mehrfaches Erwärmen und Abkühlen bei verschiedenen Heiz-/ Kühlraten wäre nötig.

Weitergehende Untersuchungen sind für die NB-Polymerisation nötig. Optimierung der Reaktionsbedingungen (Stöchiometrie, Zeit, Temperatur, etc.) und damit der Ausbeuten, Untersuchung der Produktbildung in Abhängigkeit von der Zeit und ausführliche Charakterisierung der Polymere sowie Vergleich von Polymeren, die mit mono- und dinuklearen Katalysatoren dargestellt wurden, sind hier die Aufgaben. Daneben bietet es sich an, auch andere Monomere zu verwenden. Besonders interessant ist hier Methylacrylat, da PMA verglichen mit PNB eine deutlich bessere Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln aufweist, was die Charakterisierung der Polymere vereinfacht. Neben PMA stellen auch Schwanz-Schwanz-verknüpfte MA-Dimere ein interessantes Produkt dar: Ausgehend vom C_3-Baustein Acrylat (industriell aus der Oxidation von Propen zugänglich) wird das Dimer gebildet, das nach Hydrierung Adipinsäure ergibt – eines der Monomere für die Synthese von Nylon 66.[238] Abgesehen von diesem technisch interessanten Aspekt bietet MA die Chance, Katalysatoren wie **37** und **38** auf kooperative Effekte zu untersuchen. Mechanistische Studien mit Allylpalladium(II)-Komplexen haben gezeigt, dass die Dimerisierung von MA nach einem Cossee-Arlman-Mechanismus verläuft.[238] Palladium(II)-Komplexe mit Chelatliganden sind nicht in der Lage, MA umzusetzen, da eine freie Koordinationsstelle am Metall fehlt (Schema 7.3, oben). Der Carbonyl-Sauerstoff kann durch den schwachen η^2-Acrylatliganden nicht verdrängt werden.



Schema 7.3: Palladium(II)-Chelatkomplexe mit Acrylatligand.

Durch Koordination des Carbonyl-Sauerstoffatoms an ein weiteres Metallatom würde sich eine freie Koordinationsstelle ergeben und die Reaktion könnte ablaufen (Schema 7.3, unten). Wenn also mit Verbindungen wie **37** und **38** MA umgesetzt wird, würde dies einen kooperativen Effekt der beiden Metallatome belegen.

7.3 Ergebnisse

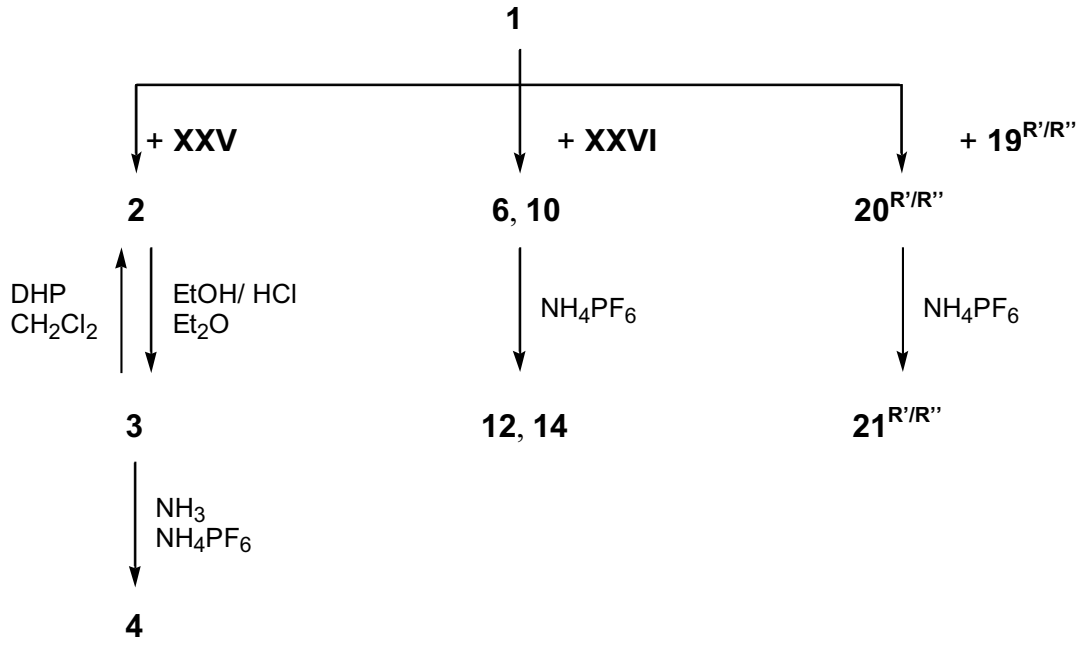
Zwei verschiedene Anwendungen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Palladium-komplexe wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Mizoroki-Heck-Reaktionen für die Untersuchung von kooperativen Effekten ungeeignet sind, da die Komplexe unter den drastischen Reaktionsbedingungen zerstört werden. Die Polymerisation von Norbornen ist möglich, die Reaktionsbedingungen sind aber noch zu optimieren. Wesentliche Unterschiede der mit mono- und dinuklearen Komplexen erzeugten Polymere wurden nicht gefunden, aber auch hier sind weitere Untersuchungen nötig.
Aus den Ergebnissen bisheriger Experimente konnte abgeleitet werden, welche zukünftigen Untersuchungen erfolgversprechend erscheinen.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere ähnliche Ligandsysteme entwickelt. Diese wurden verwendet, um neuartige Übergangsmetall-NHC-Komplexe darzustellen, insbesondere mit den Metallen Palladium, Silber und Quecksilber. Schwerpunkt des Interesses waren dabei die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen, Experimente zur Stabilität und vergleichende Untersuchungen zu Festkörper- und Lösungsstrukturen. Darüber hinaus wurden einige der Palladiumkomplexe in orientierenden Versuchen auf ihre Eignung als (Prä-) Katalysatoren untersucht.

8.1 Schlüsselverbindungen, Seitenarme und Liganden

Durch Kombination einer Reihe von Seitenarmen mit verschiedenen Schlüsselverbindungen konnte eine umfangreiche Bibliothek an Ligandvorläufern realisiert werden. Schema 8.1 und Abbildung 8.1 zeigen die wichtigsten Verbindungstypen und deren Darstellung. Diese Verbindungen sind nach den ausgearbeiteten Methoden in wenigen Syntheseschritten mit guten bis sehr guten Ausbeuten erhältlich. Die Effizienz der Darstellungsverfahren ist darüber hinaus auch in der wenig arbeits- und materialintensiven Synthese sowie der Möglichkeit des Recyclings von Edukten, die im Überschuss eingesetzt werden mussten, begründet.



Schema 8.1: Synthese wichtiger Ligandvorläufer.

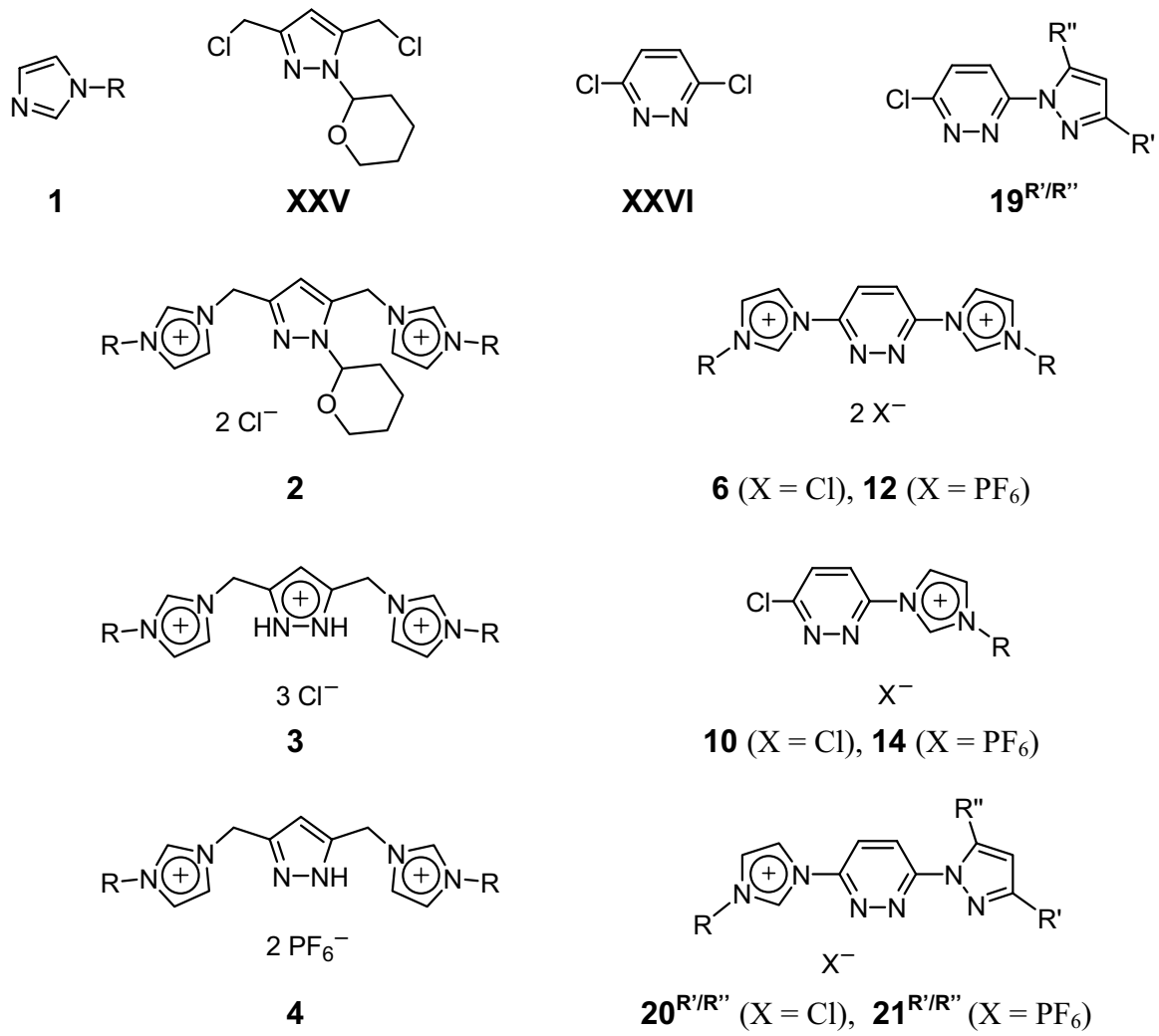


Abbildung 8.1: Ausgewählte Teile der Ligandsynthese.

Die erforderlichen Bausteine, Stickstoff-Heterocyclen wie z. B. Imidazole, sind teilweise kommerziell erhältlich und sonst einfach zugänglich. Viele Imidazole **1** sind in der Literatur beschrieben, aber Angaben zur Darstellung und zu analytischen Daten sind oft unzureichend bzw. nicht vorhanden, einige Synthesemethoden erscheinen ungünstig. Nach Möglichkeit wurde deshalb das hier entwickelte einheitliche und optimierte Standard-Eintopfsynthese-verfahren angewandt, ggf. erfolgte eine vollständige Charakterisierung. Die Vielzahl der verfügbaren substituierten Imidazole **1** ist aus mehreren Gründen praktisch. Sie erlaubt, Liganden mit variablen sterischen und/ oder elektronischen Eigenschaften darzustellen, um diese Einflüsse vergleichen zu können. Außerdem weisen die einzelnen Imidazole **1** jeweils Kombinationen spezifischer Vor- und Nachteile auf, die gegeneinander abgewogen werden können. **1n** ist beispielsweise für erste Testreaktionen gut geeignet da es kommerziell erhältlich, billig, bei RT flüssig, niedrig siedend und gut handhabbar ist, aus **1n** synthetisierte Produkte ergeben unkomplizierte NMR-Spektren. Negativ ist aber, dass es wie alle Imidazole

mit kleinen 1-Alkylsubstituenten hygroskopisch ist, was die Aufarbeitung erschwert und die Rückgewinnung von überschüssigem Edukt unmöglich macht. Der sterische Anspruch des Methylrests ist zudem so gering, dass eine effektive Abschirmung von Metallatomen in Komplexen von Liganden auf Basis von **1n** kaum gegeben ist.

Ausgehend von **XXV**[107,140] lässt sich eine Reihe von pyrazolverknüpften Bis(imidazolium)-Verbindungen darstellen. Die Synthesen von **2** und **3** sind aus vorhergehenden Arbeiten bekannt.[74] Hier wurden sie optimiert, die wechselseitige Überführung der beiden Verbindungen untersucht und weitere Vertreter dieser Substanzklassen dargestellt. Die Salzmetathese zur Darstellung von **4** wurde ergänzt.
Mit **XXVI** können nach dem hier entwickelten Verfahren die Ligandvorläufer **6** und **10** synthetisiert werden, die Reaktion wird dabei über die Stöchiometrie gesteuert. Umsalzen der Verbindungen mit NH_4PF_6 führt zu **12** und **14**. Vorteil der pyridazinbasierten gegenüber den pyrazolbasierten Ligandvorläufern sind die einfachere und schnellere Synthese und die besseren Kristallisationseigenschaften der Produkte. Hinsichtlich der nutzbaren Seitenarme bestehen aber Einschränkungen.
Analog zu den beschriebenen Ligandvorläufern auf Pyridazin-Basis können aus **19**$^{R'/R''}$ die Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ und **21**$^{R'/R''}$ gewonnen werden. Ein Regioselektivitätsproblem kann bei der Synthese des Edukts **19**$^{R'/R''}$ auftreten, wenn die Substituenten des Pyrazols ungleich sind. Davon abgesehen sind alle Substanzen problemlos darstellbar.

8.2 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis

Mit allen Ligandtypen wurden NHC-Komplexe dargestellt, wobei der Fokus auf den pyrazolbasierten Liganden liegt. Diese erfordern zwar einen deutlich höheren Syntheseaufwand, konnten aber mit besseren Erfolgen in der Komplexsynthese verwendet werden. Die Deprotonierung zur Darstellung der freien Carbene gelingt wegen Neben-/ Zersetzungsreaktionen nicht, aber durch Umsetzung mit basischem Silber(I)oxid und ggf. anschließender Transmetallierung der Silber-NHC-Komplexe konnten verschiedene Komplexe hergestellt werden.
Abbildung 8.2 zeigt verschiedene Silber-NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyrazol-Basis. Mit THP-geschützten Liganden wurden Komplexe **29** dargestellt, dabei konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese als Nebenprodukt Silber-Nanopartikel entstehen. Die

Verbindungen **29** haben allerdings keinen synthetischen Nutzen, da sie wie alle anderen untersuchten Komplexe beim Versuch der Abspaltung der Schutzgruppe zerstört werden. Das gilt sowohl für die konventionelle Methode mit ethanolischer HCl als auch das hier entwickelte Verfahren der thermischen Entschützung von THP-geschützten Pyrazolen.
Ausgehend von **4** wurden oligonukleare Silber-NHC-Komplexe **30** und **31d** (Abbildung 8.2) dargestellt und charakterisiert. Das doppelkronenartige Strukturmotiv von **31d** war bisher unbekannt, konnte aber durch Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen werden. In Lösung besteht zwischen **31d** und zwei weiteren Spezies ein Gleichgewicht, diese konnten durch umfangreiche (heteronukleare) 2D-NMR-Experimente identifiziert werden. Die dabei gewonnenen NMR-Daten können als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen, da Wertebereiche für Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen verschiedener Kerne mit charakteristischen Strukturmerkmalen verknüpft werden konnten.

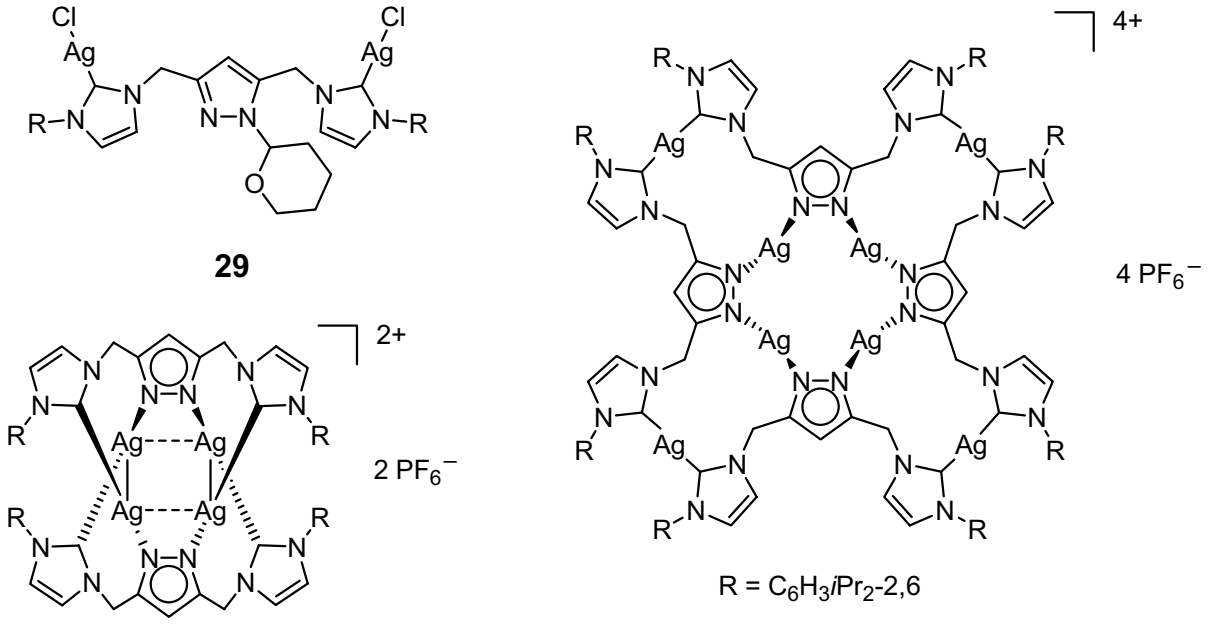
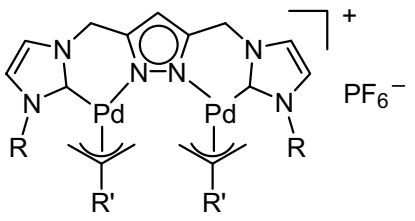


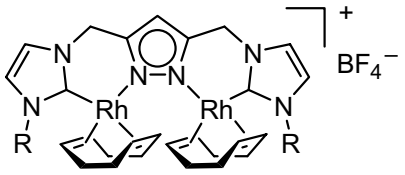
Abbildung 8.2: Silber-NHC-Komplexe.

Die Silberkomplexe können als Transmetallierungsreagenzien eingesetzt werden, um z. B. mit $[((Meth\text{-})Allyl)PdCl]_2$ die Palladium-NHC-Komplexe **37** und **38** herzustellen (Abbildung 8.3). Das hochgradig präorganisierte Ligandgerüst führt zu NHC-Komplexen, in denen zwei ((Meth-)Allyl)Pd-Fragmente in räumlicher Nähe fixiert sind. Diese Komplexe stellen die Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit dar, da möglicherweise kooperative Effekte während eines Substrat-Umsatzes auftreten können. Diesbezüglich weisen die dargestellten Komplexe noch zwei weitere attraktive Eigenschaften auf: Bei Verwendung von sperrigen

Substituenten R in der Ligandperipherie wird das bimetallische Zentrum des Komplexes abgeschirmt, so dass sich eine echte Bindungstasche ergibt (s. Abbildung 5.35, Seite 83). Coliganden, die Koordinationsstellen in diesem Zentrum besetzen, bilden aufgrund des *trans*-Effekts des NHC-Liganden nur schwache Bindungen zum Metallion aus und können leicht gelöst werden. Die Loslösung von Allylliganden *trans* zum NHC während eines η^3-η^1-η^3-Isomerisierungsprozesses konnte durch NMR-Spektroskopie belegt werden.



37 (R' = H) und **38** (R' = Me)



54

Abbildung 8.3: ((Meth-)Allyl)Palladium-NHC-Komplexe und (cod)Rh-NHC-Komplex.

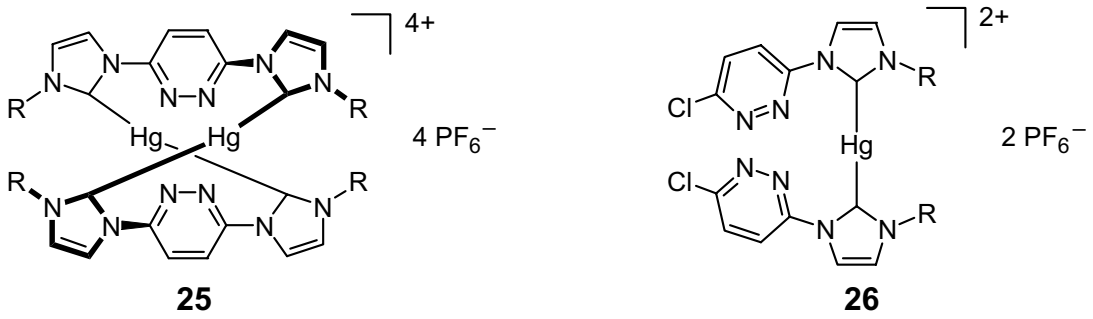
Prinzipiell können die Komplexe **37** und **38** auch durch Deprotonierung der Ligandvorläufer **4** erzeugt werden, die *in situ* erzeugten bis(NHC)-Pyrazolate sind jedoch sehr empfindlich und neigen zu Zersetzungsreaktionen, so dass ein erhöhter Anteil von Nebenprodukten entsteht. Dieser Reaktionsweg konnte für die Synthese eines (cod)Rh-NHC-Komplexes **54** (Abbildung 8.3) trotzdem erfolgreich eingesetzt werden. Über solche Rhodiumkomplexe und deren Iridium-Analoga wurde kürzlich berichtet.[182]

Bei den Silberkomplexen zeigte sich, dass die Substituenten am Imidazol-Stickstoff Auswirkungen auf die Komplexstruktur haben können. Der sterische Anspruch der 2,6-Di-*iso*-propylphenylreste führt zur Bildung des oktanuklearen Ag-Komplexes **31d** statt zu den sonst gebildeten tetranuklearen Komplexen **30**. Ein anderer Effekt wurde bei Versuchen zur Synthese von Nickel-NHC-Komplexen aus THP-geschützten Liganden **2** und Nickelocen gefunden. Dabei spielt nicht der sterische Anspruch die entscheidende Rolle, sondern die elektronischen Eigenschaften der Substituenten. Verbindungen mit Alkylresten reagieren nicht mit Nickelocen, Aryl-Analoga lassen sich umsetzen.

8.3 NHC-Komplexe mit Liganden auf Pyridazin-Basis

Durch die Wahl verschiedener Seitenarme können auch bei Liganden auf Pyridazin-Basis die Ligandeigenschaften variiert werden, was durch die Vielfalt an verfügbaren Imidazolen **1** leicht möglich ist. Dies zahlt sich unter anderem bei der Synthese von Quecksilberkomplexen **25** und **26** aus (Abbildung 8.4). Relevant ist hier wie bei den Silberverbindungen der

sterische Anspruch. Der Effekt entspricht dem bei der Synthese von Nickelkomplexen beobachteten: Sterisch anspruchsvolle Reste verhindern die Reaktion, es werden nicht wie im Fall der Silberverbindungen andere Produkte gebildet.

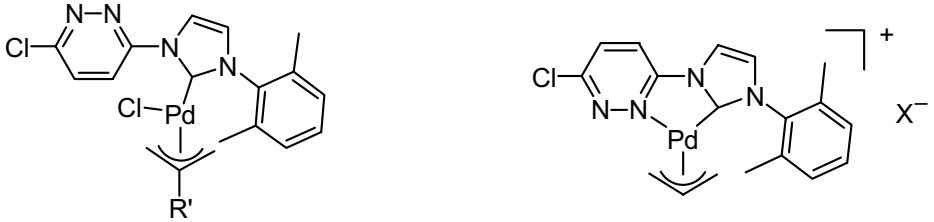


25 **26**

Abbildung 8.4: Quecksilber-NHC-Komplexe **25** und **26**.

Ein allgemeines Syntheseverfahren für die Darstellung von mono- und dinuklearen Quecksilber-NHC-Komplexen wurde ausgearbeitet und eine Reihe dieser Verbindungen wurde dargestellt und charakterisiert. Damit konnte gezeigt werden, dass die pyridazinbasierten Liganden für die Synthese von NHC-Komplexen geeignet sind. Die dinuklearen Hg-Komplexe weisen stabile doppelhelixartige Strukturen auf. Die Öffnung eines einmal gebildeten Komplexes gelingt nur in Anwesenheit von zusätzlicher NHC-Vorläuferverbindung, was einen assoziativen Mechanismus nahe legt. Möglicherweise gelingt eine Transmetallierung der dinuklearen Komplexe aus diesem Grund nicht. Für mononukleare Hg-NHC-Komplexe ist die Übertragung der Carbenfunktion auf ein anderes Metall möglich, was am Beispiel von **41b** gezeigt wurde.

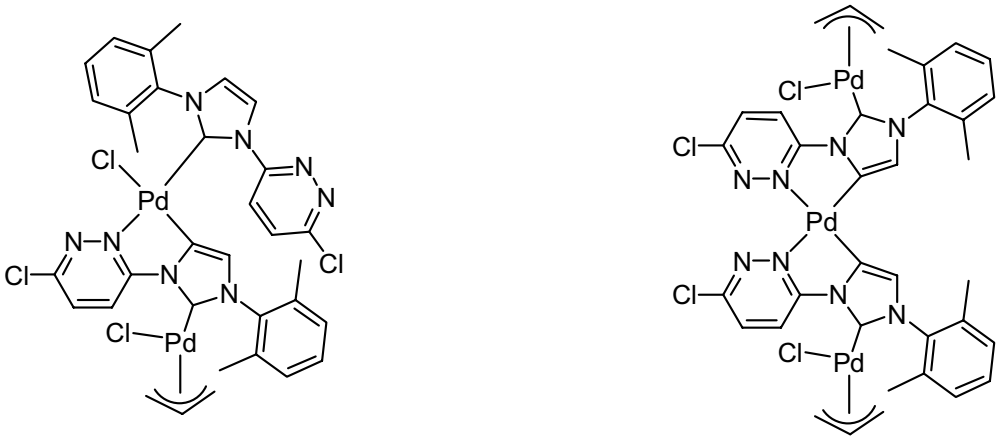
Die in Abbildung 8.5 gezeigten mononuklearen ((Meth-)Allyl)Pd-NHC-Komplexe mit Pyridazin-NHC-Liganden wurden dargestellt und charakterisiert. Für die Synthese der Palladium-NHC-Komplexe **41b** und **42b** kommen mehrere Methoden in Frage. Der beste Weg ist wie für **39b** und **40b** der über *in situ* generierte Carbene. Die Isolierung der freien Carbene gelang nicht. Sie lassen sich aber im Gegensatz zu den pyrazolbasierten bis(NHC)-Liganden problemlos *in situ* darstellen und zu Komplexen umsetzen.



39b (R’ = H), **40b** (R’ = Me) **41b** (X = PF_6), **42b** (X = BF_4)

Abbildung 8.5: ((Meth-)Allyl)-Palladium-NHC-Komplexe.

Im Verlauf der Untersuchungen dieser Komplexe wurde eine bisher unbekannte selbstinduzierte intermolekulare Zersetzungsreaktion gefunden, bei der der NHC-Ligand an der Reaktion teilnimmt. Unter C–H-Aktivierung findet am Rückgrat von NHC-Einheiten eine Metallierung statt, wobei aus **39b** die di- und trinuklearen Komplexe **43b** und **44b** gebildet werden (Abbildung 8.6). Beide Komplexe weisen eine bislang unbekannte Carben-Alkenyl-Koordination des NHC-Liganden zu zwei Übergangsmetallionen auf. Ermöglicht wird die Bildung dieser mehrkernigen Komplexe durch eine freie Koordinationsstelle am chelatisierenden Pyridazinarm. Steht keine freie Koordinationsstelle zur Verfügung (wie in **41b**), so kommt es nicht zu einer Zersetzung. Dies zeigt, dass freie Koordinationsstellen unbedingt zu vermeiden sind, da sie die Zerstörung der Komplexe fördern können. Die während der mechanistischen und kinetischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse können genutzt werden, um gezielt oligonukleare Komplexe wie **44b** herzustellen, in denen NHC-Einheiten Metallatome verbrücken.



43b **44b**

Abbildung 8.6: (Allyl)-Palladium-NHC-Komplexe **43b** und **44b**.

Die Darstellung dinuklearer Komplexe mit Pyridazin-bis(NHC)-Liganden erwies sich abgesehen von den Hg-Verbindungen als schwierig. Ein Problem ist oftmals die geringe Löslichkeit der Produkte. Die Bindung der NHC-Funktionen an Metalle funktioniert problemlos, aber die Koordination beider Metallionen an den neutralen, sehr elektronenarmen Pyridazinring ist eine bisher nicht gelöste Aufgabe.

Aus $\mathbf{20}^{\mathbf{R'/R''}}$ wurden *in situ* NHC dargestellt und mit $[(Allyl)PdCl]_2$ abgefangen, die Komplexe $\mathbf{46}^{\mathbf{R'/R''}}$ (Abbildung 8.7) wurden durch analytische Daten (NMR, MS) identifiziert. Die Synthese von Komplexen mit Pyridazin-Pyrazol-Liganden wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Auch hier stellt die schwache Koordination eines zweiten Metallions in der

Pyridazin-Pyrazol-Tasche eine Herausforderung dar, da das Metall leicht wieder aus dem Komplex gelöst werden kann. Erste Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass homo- und heterobimetallische Komplexe mit NHC-Pyridazin-Pyrazol-Liganden **20**$^{R'/R''}$ bzw. **21**$^{R'/R''}$ darstellbar sind. Weitere Untersuchungen zu deren Synthese wurden als separates Projekt durchgeführt.[75]

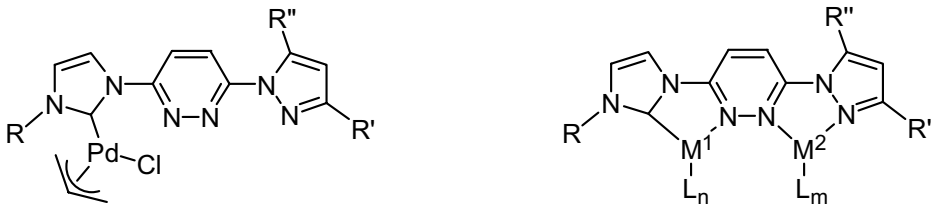


Abbildung 8.7: (Allyl)Pd-NHC-Komplex **46**$^{R'/R''}$ und schematische Darstellung eines dinuklearen Komplexes.

8.4 Katalyse

Verschiedene Palladium-NHC-Komplexe wurden in Katalyse-Testreaktionen (Mizoroki-Heck-Reaktion und Polymerisation von Norbornen) erfolgreich als (Prä-)Katalysatoren eingesetzt. Ob bei dinuklearen Pd-NHC-Komplexen wie **37** und **38** die Metallionen während eines Katalyseprozesses zusammenwirken, also kooperative Effekte auftreten, konnte allerdings noch nicht festgestellt werden. In Mizoroki-Heck-Reaktionen wurde der Präkatalysator durch die drastischen Reaktionsbedingungen zerstört. Das bei der Polymerisation erhaltene Polynorbornen war nahezu unlöslich, so dass eine umfassende Charakterisierung nicht gelang. Potentielle Lösungen der Probleme – gegebenenfalls durch veränderte Test-Reaktionen – wurden ausgearbeitet bzw. aufgezeigt.

9 Perspektiven

Aufbauend auf den Resultaten dieser Arbeit sind verschiedene Folgeuntersuchungen denkbar. Primäres Ziel ist die Untersuchung von Reaktionen der dinuklearen Palladium-NHC-Komplexe **37** und **38**. Neben Katalyseversuchen stellen auch stöchiometrisch ablaufende metallorganische Reaktionen ein Themenfeld dar, das zur Erforschung eventueller kooperativer Effekte in bimetallischen Komplexen genutzt werden kann. Vergleichende Untersuchungen mit mononuklearen Palladium-NHC-Komplexen können diesbezüglich helfen.

Die Synthese von Nickelkomplexen ist ebenfalls ein wichtiges Ziel. Bisher gibt es nur einen Nickelkomplex $[Ni_2L_2](PF_6)_2$ mit pyrazolbasiertem bis(NHC)-Liganden.[182] Auch der analoge Ligand mit Diphenylphosphan-Seitenarm bildet mit Nickel einen Komplex des M_2L_2-Typs.[107] Wünschenswert sind aber Komplexe mit M_2L-Zusammensetzung, beispielsweise die in Abbildung 9.1 gezeigten. Der Methallylnickelkomplex könnte analog zu den Palladiumkomplexen darstellbar sein, der Cyclopentadienylnickelkomplex wie im Kapitel „Nickelkomplexe“ (s. Seite 84f) diskutiert. Diese Komplexe sind bezüglich Struktur und möglicher katalytischer Anwendungen im Vergleich mit den Palladiumkomplexen von Interesse.

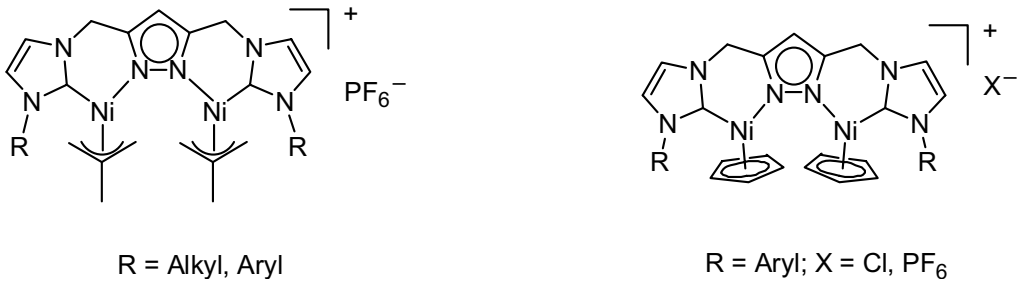
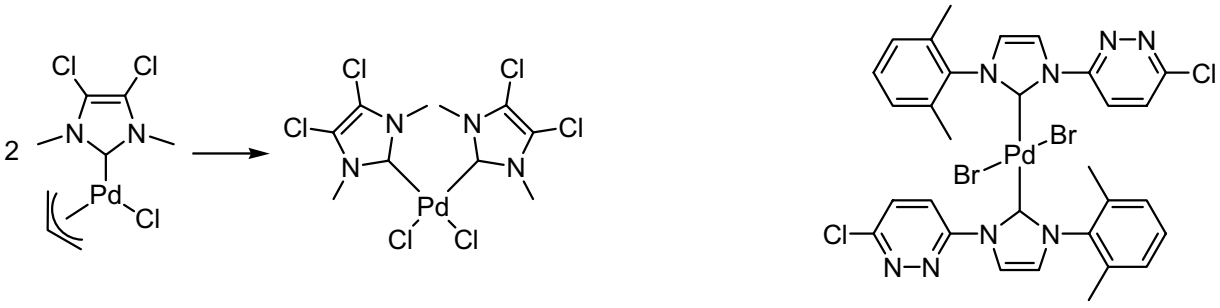


Abbildung 9.1: Denkbare Nickelkomplexe.

Zukünftige Forschungsarbeiten zu Silberkomplexen mit bis(NHC)-Pyrazolatliganden bieten sich ebenfalls an. Hier können durch Einsatz anderer Liganden (z. B. **4t**) neue, strukturell interessante Komplexe dargestellt werden. Verschiedene Fragen zum Verhalten einiger Silberkomplexe in Lösung sind noch unbeantwortet, unter anderem welche Produkte sich in Gleichgewichtsreaktionen bilden, welche Rolle das Lösungsmittel dabei spielt und wie die Umwandlung von Tetramer **31d** und Dimer **30d** mechanistisch funktioniert. Es besteht auch die Möglichkeit, analoge Komplexe mit anderen Münzmetallen zu synthetisieren. Sollten kurze M···M-Abstände gefunden werden, könnten Lumineszenz-Untersuchungen dieser Materialien von Interesse sein.

Weniger zentrale Aufgaben stellen Synthese von NHC-Komplexen anderer Metalle dar. Rhodium- und Iridium-NHC-Komplexe, insbesondere Carbonylkomplexe, könnten ein weiteres interessantes Themengebiet sein, das aber von der Gruppe um Waymouth ebenfalls bearbeitet wird.[182] Rutheniumkomplexe des Hoveyda-Grubbs-Typs sind eventuell wie in der Diskussion (s. Seite 88) skizziert zugänglich.

Im Rahmen der Arbeit wurden mehrere unerwartete Reaktionen von (Allyl)Pd-NHC-Komplexen beobachtet, dazu gehören die Umwandlung von **47r** in **48r** und die Entstehung von **50b** (Abbildung 9.2). In beiden Fällen sind der Mechanismus der Reaktion, die Nebenprodukte und die Reaktionskinetik unbekannt. Unklar ist bei der Bildung von **48r** auch, welchen Einfluss die Substituenten am NHC-Rückgrat und an den NHC-Stickstoffatomen haben. Außerdem ist zu ermitteln, welche Faktoren über eine *cis*- oder *trans*-Konfiguration der NHC-Liganden entscheiden.



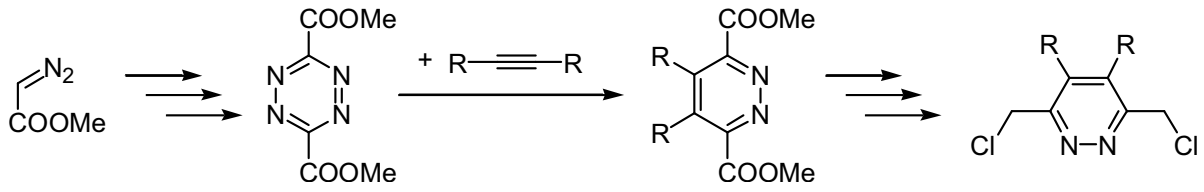
47r **48r** **50b**

Abbildung 9.2: Unerwartete Reaktion von **47r** unter Bildung von **48r** und Komplex **50b**.

Arbeiten zur Komplexsynthese mit Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen wurden bereits fortgesetzt.[75] Variationen der Ligandsynthese, d. h. Verwendung anderer Imidazole und Pyrazole, sind eine Entwicklungsmöglichkeit. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, zwei Metallatome fest an die verbrückende Pyridazineinheit zu binden, könnte die Wahl von Metallen in der Oxidationsstufe null sinnvoll sein, alternativ bietet sich die Kompensation der Metallionenladung durch viele und/ oder hoch geladene Coliganden an. Dieser Ansatz könnte auch bei der Synthese von dinuklearen bis(NHC)-Pyridazin-Komplexen hilfreich sein.

Variationen des Ligandsystems sind ein weiteres ausbaubares Themengebiet. Hier ist es möglich, auch Liganden mit NHC-Einheiten mit gesättigtem Rückgrat zu entwickeln, beispielsweise durch Verwendung von **1u**.

Daneben ist der Versuch der Darstellung von unsymmetrischen Liganden auf Pyrazol-Basis denkbar. Solche Verbindungen mit nur einem NHC und einer beliebigen zweiten Funktion am Pyrazol wären mit den Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen **20**$^{R'/R''}$ und **21**$^{R'/R''}$ vergleichbar, weisen aber wahrscheinlich kein Problem bei der Koordination von zwei Metallatomen auf und könnten so für die Synthese heterobimetallischer Komplexe geeignet sein.
In diesem Zusammenhang könnten auch Schlüsselverbindungen helfen, die die positive Polarisierung der zentralen Brückeneinheit bei der Koordination von Metallionen besser kompensieren können. Dies wäre z. B. bei Phthalazin mit seinem größeren aromatischen System der Fall.
Die Einführung von elektronenschiebenden Substituenten am Pyridazin-Rückgrat wäre auch eine Option, die sich allerdings nur mit hohem Syntheseaufwand realisieren lässt (Schema 9.1). Eine Vergrößerung des Metallacyclus (Sechsring statt Fünfring) in einem Chelatkomplex geht zwingend mit dieser Veränderung einher. Gleichzeitig verliert man so aber auch die als ^{1}H-NMR-Sensor sehr gut geeigneten Rückgrat-Protonen.



Schema 9.1: Synthese möglicher alternativer Schlüsselverbindungen.

Eine weitere alternative Schlüsselverbindung ist 2,7-Dichlor-1,8-naphthyridin **L** (Abbildung 9.3), das über eine dreistufige Synthese in guten Ausbeuten erhältlich ist.[335]

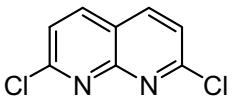


Abbildung 9.3: 2,7-Dichlor-1,8-naphthyridin **L**.

Mit **L** würde nicht nur der Abstand der Metallionen in einem Komplex variiert. Es könnte auch leichter sein, zwei Metallatome an die verbrückende Schlüsselverbindung zu koordinieren. Außerdem ließen sich mit den bisher vorhandenen Liganden keine Ruthenium-Komplexe erzeugen, mit **L** und Derivaten davon sind dagegen Rutheniumkomplexe bekannt.[336]

B EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeines

Apparaturen

Es wurden konventionelle Glasapparaturen oder Schlenk-Glasgefäße verwendet. Diese wurden gegebenenfalls unter Ölpumpenvakuum mit Hilfe eines Heißluftföns ausgeheizt und mehrfach mit Stickstoff gespült. Die Reinigung des Stickstoffs erfolgte durch Trocknung über Sicapent (MERCK) und Desoxygenierung durch Kupferkatalysator R3-11 (BASF). Alternativ oder ergänzend zur Schlenk-Technik wurde teilweise in einer Glovebox des Typs LabMaster (MBRAUN) unter Stickstoffatmosphäre (<0.1 ppm Wasser und Sauerstoff) gearbeitet. Für Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurde ein Gerät der Discover-Serie (CEM) eingesetzt.

Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC). Es wurden Fertigfolien Alugram® oder Polygram® SIL G/UV_{254} (MACHEREY-NAGEL) verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 nm/ 366 nm) und/ oder durch Erwärmen (Heißluftfön) nach Anfärben mit Vanillin-Schwefelsäure (VSS).[337]

Säulenchromatographie. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) (MERCK) verwendet.

Lösungsmittel

Sofern nötig wurden Reaktionen in frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt, die Trocknung erfolgte nach Standardmethoden.[338] Folgende Trocknungsmittel fanden Verwendung:

Aceton	Calciumchlorid
Acetonitril	Phosphorpentoxid
Dichlormethan	Calciumhydrid oder Phosphorpentoxid
Diethylether	Vortrocknung über Kaliumhydroxid, dann Natrium/ Kalium
Ethanol	Natrium
Methanol	Magnesiumspäne
Tetrahydrofuran	Vortrocknung über Kaliumhydroxid, dann Kalium
Toluol	Natrium

Sofern Reaktionen in einer Glovebox durchgeführt wurden, wurden erforderliche Lösungsmittel (Acetonitril, Diethylether, Dichlormethan, Chloroform, Hexan, Tetrahydrofuran, Toluol) aus einem angeschlossenen Solvent Purification System (SPS) (MBRAUN) bezogen.

Reagenzien

Eine Reihe von ständig im Labor benötigten Chemikalien war bei der Chemikalienausgabe des Anorganisch-Chemischen Instituts erhältlich, diese wurden von wechselnden Herstellern (u. a. J. T. BAKER, GRÜSSING, KMF, MERCK, RIEDEL-DE HAËN, VWR) beschafft. Hierzu gehören Lösungsmittel, Aktivkohle, Säuren, Basen, gängige Alkali- und Erdalkalimetallsalze (z. B. Natrium(hydrogen)carbonat, Magnesiumsulfat) sowie Wasserstoffperoxid. Weitere Chemikalien wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

Celite® 545	ROTH
Deuterierte Lösungsmittel	DEUTERO, MERCK
Edelmetallsalze, $KN[Si(CH_3)_3]_2$ und halogenierte Imidazole bzw. Ausgangsmaterialien für deren Synthese	ABCR
Sonstige Chemikalien, u. a. Alkalimetallhydride, diverse Amine/ Aniline, Formaldehyd, Glyoxal, Stickstoff-Heterocyclen, Hexafluorphosphat- und Tetrafluorborat-Salze, Quecksilbersalze	ALDRICH, FLUKA, ACROS

1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium Chlorid **XXX** und 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolium Chlorid **XXXI** wurden freundlicherweise von der Fa. MERCK KGaA (Darmstadt) zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Reagenzien wurden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt:

trans-Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid[339,340]

3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **XXV**[107,140]

Bis(η^5-cyclopentadienyl)nickel[341]

Bis(η^3-(β-meth)allyl)di-μ-chlor-dipalladium(II)[342]

3,5-Bis[3-methylimidazolium-1-ylmethyl]-1*H*-pyrazol Hydrochlorid **3n**[74]

3,5-Bis[3-methylimidazolium-1-ylmethyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol Dichlorid **2n**[74]

3-Chlor-6-hydrazin-pyridazin[213,214]

Di-μ-chlor-bis(η^4-1,5-cyclooctadien)dirhodium(I)[343]

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III)[344]

1-(2,6-Dimethylphenyl)imidazol **1b**[74]

1-Methylbenzimidazol **1s**[175]

Tetrakis(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)tetrakis(μ_3-chlor)tetraruthenium(II)[234,235]

1,4,5-Trimethylimidazol **1m**[169]

3-(2,4,6-Trimethylphenyl)pyrazol[211]

Warnung

3,5-Bis(chlormethyl)-1*H*-pyrazol Hydrochlorid **XXIV** sollte mit extremer Vorsicht gehandhabt werden. Erfahrungen zeigen, dass diese Verbindung bei Berührung mit der Haut und beim Einatmen zu schweren allergischen Reaktionen führen kann! Dies gilt insbesondere bei wiederholtem und/ oder langanhaltendem Kontakt, eine sensibilisierende (R42/ R43) und/ oder kumulative Wirkung (R33) ist anzunehmen.

2 Analytik

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren an einem Schmelzpunkt-Apparat nach Dr. Tottoli (Pat. 320 388) (BÜCHI) oder an einem Schmelzpunkt-Messgerät OptiMelt MPA 100 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, INC.) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Heizraten betrugen 5 K·min^{-1} oder 10 K·min^{-1}.

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 200 (BRUKER) (^{1}H: 200.13 MHz, ^{13}C: 50.32 MHz, ^{19}F: 188.28 MHz), Avance 300 (BRUKER) (^{1}H: 300.13 MHz, ^{11}B: 96.29 MHz, ^{13}C: 75.47 MHz, ^{19}F: 282.36 MHz, ^{31}P: 121.47 MHz) sowie Avance 500 (BRUKER) (^{1}H: 500.13 MHz, ^{13}C: 125.77 MHz, ^{31}P: 202.46 MHz, ^{109}Ag: 23.27 MHz, ^{199}Hg: 89.57 MHz) aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben wurden die Messungen bei RT (25 °C) durchgeführt. Die Werte der chemischen Verschiebungen δ für ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzen beziehen sich auf das Lösungsmittel als internem Standard relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS, δ = 0 ppm),[345] die ^{13}C-Spektren wurden mit Protonen-Breitband-entkopplung aufgenommen. Alle übrigen Kerne wurden bezüglich der allgemeinen Ξ-Skala[241] referenziert (indirekte Referenzierung): $\Xi(^{11}BF_3 \cdot Et_2O)$ = 32.083974,

$\Xi(Me^{15}NO_2)$ = 10.136767, $\Xi(CCl_3{}^{19}F)$ = 94.094011, $\Xi(H_3{}^{31}PO_4)$ = 40.480742, $\Xi(^{109}AgNO_3)$ = 4.653533 und $\Xi((CH_3)_2{}^{199}Hg)$ = 17.910822).[241] Positive Vorzeichen geben eine Tieffeldverschiebung, negative Vorzeichen eine Hochfeldverschiebung bezüglich des Standards an. ^{15}N und ^{109}Ag Resonanzen wurden indirekt durch HMQC-Experimente[346] (33 bzw. 166 ms als Transferdelays) detektiert, im Fall von **29n** konnte die ^{109}Ag Resonanz direkt detektiert werden. Falls nötig wurden für die Zuordnung von Signalen verschiedene 2D-Spektren (u. a. H–H- und H–C-NOESY, (long range-) C–H-COSY) aufgenommen, auch HMQC-Experimente (mit einem Transferdelay von 33 ms) dienten der Zuordnung der Carben- und weiterer quartärer ^{13}C-Signale. Diffusionskoeffizienten wurden bei 25 °C mit 2D DOSY bestimmt,[347] als Pulsprogramm wurde dabei eine STE (stimuliertes Echo)-Sequenz mit einem Diffusionsdelay (Δ) von 70 ms verwendet. Die Feldgradienten wurden als bipolares Paar von sinusförmigen Gradientenpulsen mit einer Dauer (δ) von 2.5 ms ausgeführt und in 128 Schritten von 1.1 bis 50.4 G/cm gesteigert. Verwendete Abkürzungen für Signalmultiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Massenspektrometrie

Die Elektronenstoßionisations-(EI)-Massenspektren wurden mit einem MAT 8200-Gerät (FINNIGAN) aufgenommen (70 eV). Für Fast-Atom-Bombardment-(FAB)-Massenspektren wurde ein MAT 95 (FINNIGAN) verwendet, die Substanz in einer Matrix aus 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) wurde dabei durch Beschuss mit Cäsium-Kationen ionisiert. Die Proben bei Elektronen-Spray-Ionisations-(ESI)-Messungen wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel gelöst und ggf. mit Acetonitril verdünnt, verwendete Geräte waren API 2000 (APPLIED BIOSYSTEMS) bzw. MAT LCQ (FINNIGAN), letzteres wurde auch für hochaufgelöste Massenspektren verwendet. Simulationen von Isotopenverteilungen wurden mit Hilfe des Programms *Molecular Weight Calculator* durchgeführt.[348] Angegeben ist jeweils das Verhältnis von Masse zu Ladung (*m*/*z*), bei dem die intensitätsstärkste Linie eines Isotopenmusters liegt, bei hochaufgelösten Spektren jedoch der *m*/*z*-Wert der ersten eindeutig identifizierbaren Linie.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Excalibur Series FTS 3000-Spektrometer (DIGILAB) aufgenommen, Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge gemessen. Die Intensitäten

der gefundenen Banden sind wie folgt abgekürzt: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen unter Verwendung der Geräte CHN-O-Rapid (HERAEUS) oder CHNOS Elementaranalysator vario EL III (ELEMENTAR) durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Cary 5000 Spektrometer (VARIAN) in Küvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen.

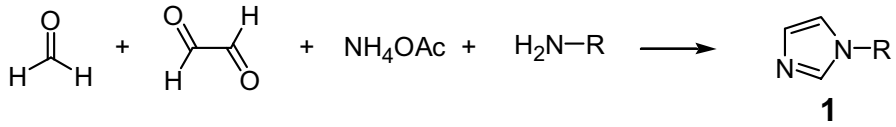
Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Thermogravimetrischen Untersuchungen mit gleichzeitiger dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC) wurden vom Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen an einem STA 409PC-Gerät (NETZSCH) durchgeführt.

3 Durchführung der Experimente

3.1 Allgemeine Synthesevorschriften

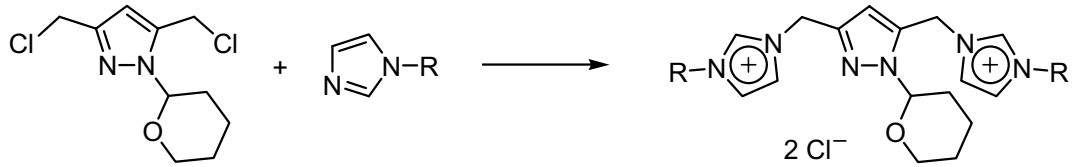
3.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift A



1

Eine Lösung aus Formaldehyd (31 ml, 37 %ige wässrige Lösung, 400 mmol), Glyoxal (46 ml, 40 %ige wässrige Lösung, 400 mmol) und Eisessig (100 ml) wird auf 70 °C erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten wird eine Lösung aus Ammoniumacetat (30.8 g, 400 mmol), (frisch destilliertem) Amin/ Anilin (100 mmol), Wasser (10 ml) und Eisessig (100 ml) zugetropft, wobei die Reaktionslösung eine dunkelbraune bis schwarze Farbe annimmt. Die Lösung wird für zwei Tage bei einer Temperatur von 70 °C gerührt und nach Abkühlen auf RT vorsichtig in eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (294 g) in Wasser (3 l) gegeben. Dabei entsteht eine trübe braune Lösung, evtl. setzt sich brauner Feststoff ab. Es werden solange Natrium- oder Kaliumhydroxid-Plätzchen zugegeben bis ein pH-Wert von 12 bis 14 eingestellt ist. (Wird die Reaktionslösung direkt in Natrium-/ Kaliumhydroxid-Lösung gegeben, so kann leicht viel schwarzes Öl entstehen, die Ausbeute sinkt und die Aufarbeitung wird erschwert!). Die Lösung wird dreimal mit Hexan oder Petrolether extrahiert (je 150 ml pro Liter Lösung). Die vereinigten organischen Phasen werden nach Trocknung über Magnesiumsulfat zur Trockne eingeengt. Die abschließende Reinigung der erhaltenen weißen bis hellgelben Feststoffe (Öle) erfolgt durch Sublimation (Destillation) unter Ölpumpenvakuum, Produkte werden als weiße bis schwach gelbe Feststoffe (farblose bis hellgelbe Flüssigkeiten) erhalten.

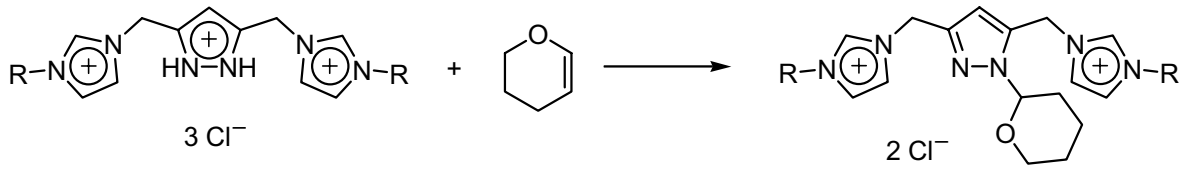
3.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift B



XXV **1** **2**

Es wird **XXV** (4.98 g, 20.0 mmol, 1.0 eq), **1** (3.0 eq) und Natriumcarbonat (3–5 eq) in Acetonitril (50 ml) gelöst. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt, der vorhandene Feststoff wird durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wird danach unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Wasser (200 ml) und Petrolether (200 ml) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Petrolether (je 100 ml) ausgeschüttelt. Aus den vereinigten organischen Phasen kann der Überschuss von **1** zurückgewonnen werden. Die wässrige Phase wird zur Trockne eingeengt, nach Trocknung im Vakuum wird **2** als gelblicher bis hellbrauner Feststoff erhalten.

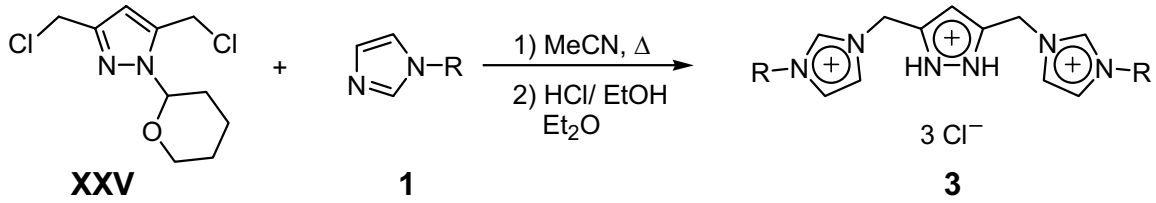
3.1.3 Allgemeine Synthesevorschrift C



3 **2**

Eine Mischung von **3** (2.01 g, 3.50 mmol, 1.0 eq) und 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (3.0 eq) in Dichlormethan (50 ml) wird 12 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Natriumcarbonat (ca. 5 eq) in Wasser (20 ml) zugesetzt, die Mischung wird ausgeschüttelt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt, dabei wird ein weißer Feststoff erhalten, der im Vakuum getrocknet wird. Nach Suspendieren in absolutem Acetonitril wird vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Nach Trocknen im Vakuum wird **2** erhalten.

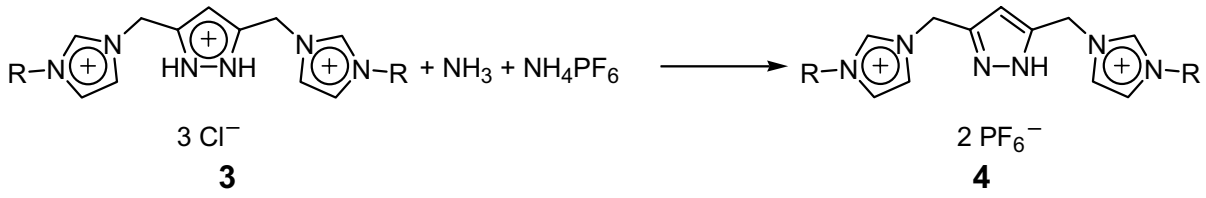
3.1.4 Allgemeine Synthesevorschrift D



XXV **1** **3**

Es wird **XXV** (4.98 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) und **1** (3.0 eq) in Acetonitril (50 ml) gelöst. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wird 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt, danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Wasser (200 ml) und Petrolether (200 ml) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird dreimal mit Petrolether (je 100 ml) ausgeschüttelt. Aus den vereinigten organischen Phasen kann der Überschuss von **1** zurückgewonnen werden. Die wässrige Phase wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in möglichst wenig Ethanol (20 ml) aufgenommen und mit ethanolischer HCl versetzt. Die vollständige Fällung eines weißen Feststoffs wird durch Zugabe von Diethylether (500 ml) erreicht. Der Feststoff wird durch Filtration durch eine Glasfritte (P2) abgetrennt und mit Diethylether (250 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum bei 80–90 °C wird **3** als weißer Feststoff erhalten.

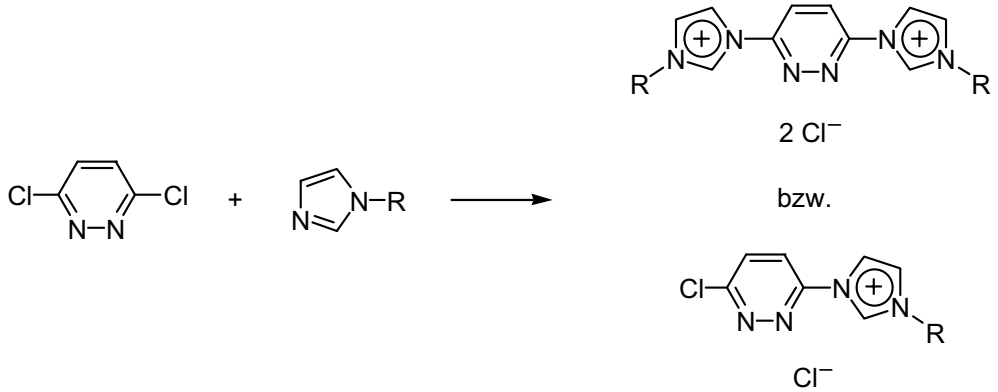
3.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift E



3 **4**

Es wird **3** (1.0 eq) in möglichst wenig Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wird Ammoniumhydroxid (25 %, 3.0 eq) zugegeben, die Mischung wird dann einige Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe einer konzentrierten Ammoniumhexafluorphosphat-Lösung (2.2 eq) wird die Reaktionslösung für weitere 30 min gerührt. Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in absolutem Acetonitril aufgenommen, von etwaigem Rückstand wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene (beige)weiße Produkt **4** im Vakuum getrocknet.

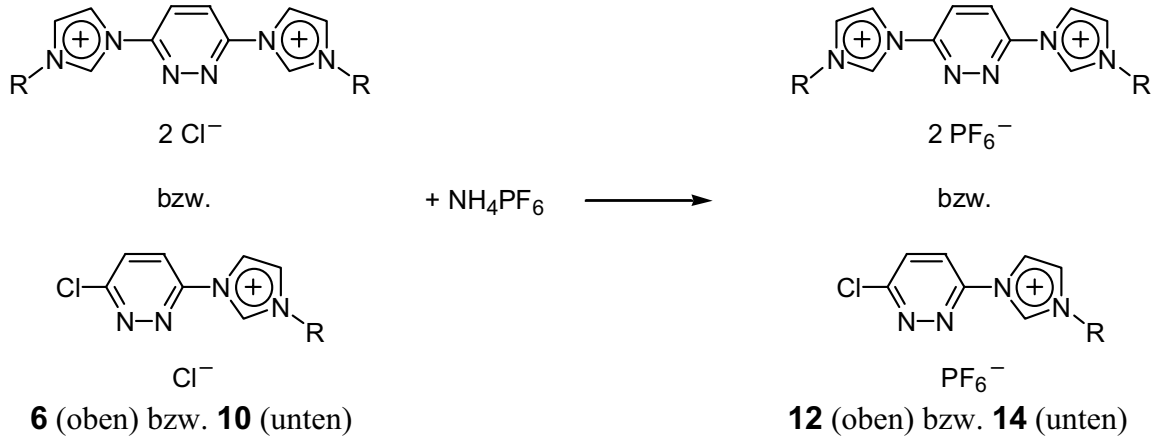
3.1.6 Allgemeine Synthesevorschrift F



XXVI **1** **6** (oben) bzw. **10** (unten)

In einem evakuierten Schlenkkolben wird eine Mischung aus **XXVI** und **1** unter Rühren erhitzt. Das Rohprodukt wird nach Abkühlen auf RT in Methanol aufgenommen, aus der braunen Lösung kann mit Hilfe von Diethylether das Produkt ausgefällt werden. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum wird das Produkt als weißer bis grau-brauner Feststoff erhalten. Aus dem Filtrat kann das im Überschuss eingesetzte Edukt **XXVI** bzw. **1** (nahezu) quantitativ zurückgewonnen werden. Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen sind jeweils im Einzelnen angegeben.

3.1.7 Allgemeine Synthesevorschrift G

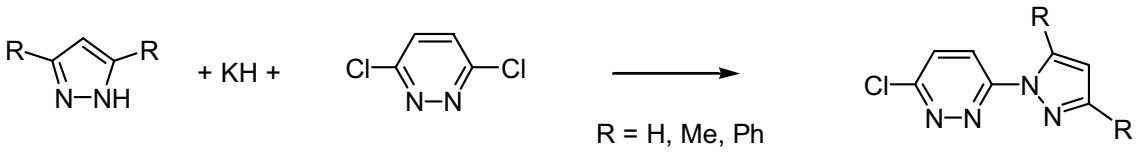


6 (oben) bzw. **10** (unten) **12** (oben) bzw. **14** (unten)

Es wird **6** bzw. **10** (1.0 eq) in möglichst wenig Wasser gelöst. Die Lösung wird bei RT unter Rühren langsam zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von Ammoniumhexafluorphosphat (2.10 eq bzw. 1.05 eq) gegeben und die Reaktionslösung für 30 min gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in absolutem Acetonitril aufgenommen, von etwaigem

Rückstand wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene weiße bis bräunliche Produkt **12** bzw. **14** im Vakuum getrocknet. Die Ansatzgrößen sind jeweils im Einzelnen angegeben.

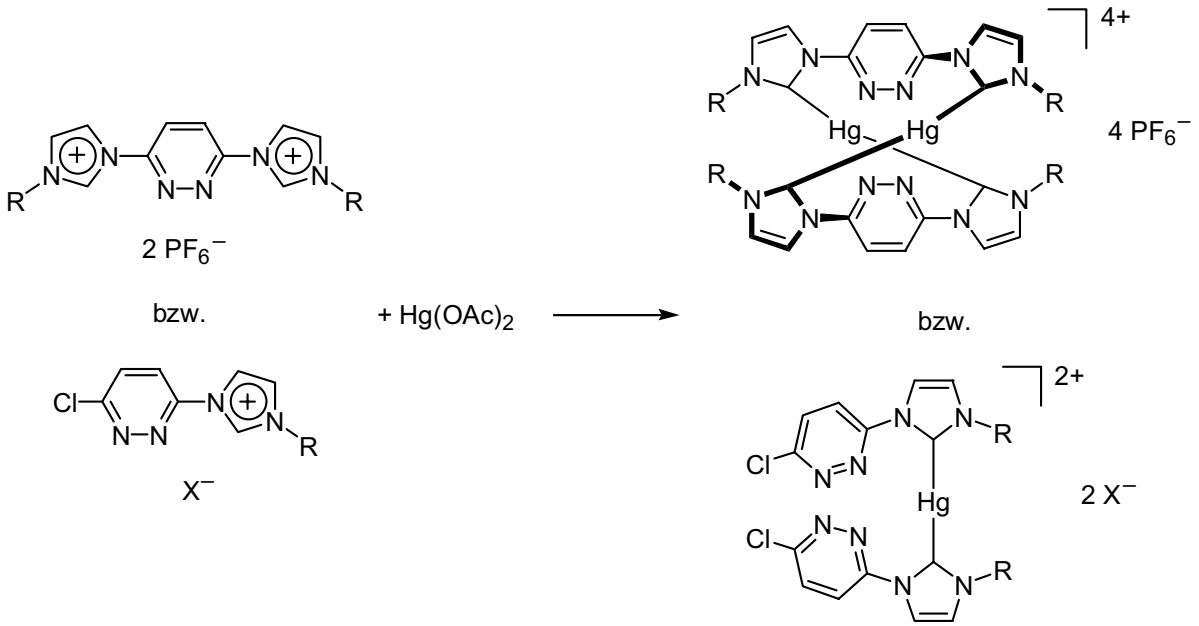
3.1.8 Allgemeine Synthesevorschrift H



XXVI **19**

Es wird Kaliumhydrid (1.0 eq) in Tetrahydrofuran (50 ml) vorgelegt. Das jeweilige Pyrazol (1.0 eq) wird langsam (ggf. portionsweise) als Feststoff oder als Lösung zugesetzt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird die Pyrazolatlösung langsam zu einer Lösung von **XXVI** (1.0 eq) in Tetrahydrofuran (50 ml) gegeben. Die Lösung wird für vier Stunden zum Rückfluss erhitzt, die dabei entstandene braune Reaktionslösung wird nach Abkühlen auf RT in Eiswasser (800 ml) gegossen. Der dabei ausfallende weiße bis hellbraune Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

3.1.9 Allgemeine Synthesevorschrift I

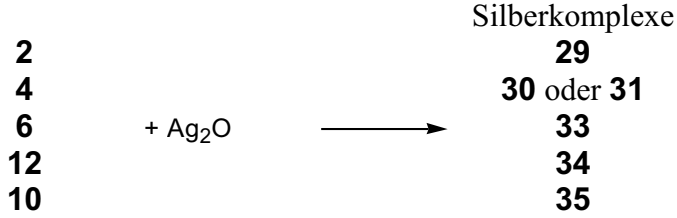


12 (oben) bzw.
14 (X = PF_6),**15** (X = BF_4) (unten)

25 (oben) bzw.
26 (X = PF_6), **27** (X = BF_4) (unten)

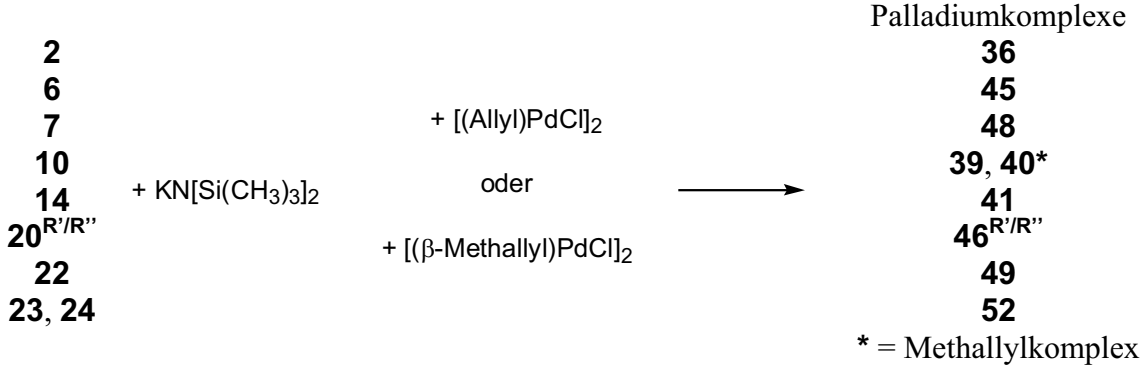
Es wird das Imidazoliumsalz (**12**, **14** oder **15**) und Quecksilber(II)acetat in Acetonitril (50 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 20 h zum Rückfluss erhitzt, danach zur Trockne eingeengt und der Rückstand wird mit Wasser gewaschen. Das Produkt (**25**, **26** oder **27**) wird im Vakuum getrocknet, analysenreines Material kann durch Kristallisation aus Acetonitril/ Diethylether gewonnen werden.

3.1.10 Allgemeine Synthesevorschrift J



Es wird der jeweilige Ligandvorläufer (**2**, **4**, **6**, **10** oder **12**) in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Silber(I)oxid wird zugesetzt und die Reaktionsmischung bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration über Celite wird das erhaltene Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und die als bräunliches Rohprodukt erhaltenen Silberkomplexe **29-35** im Vakuum getrocknet.

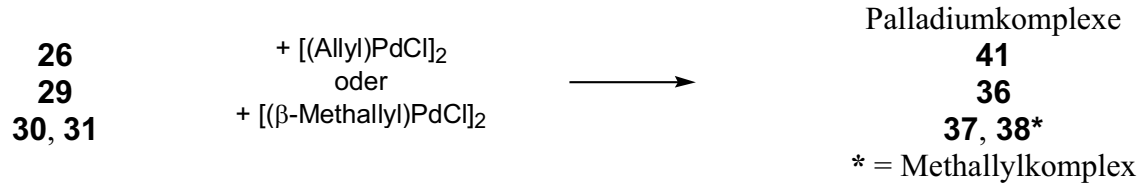
3.1.11 Allgemeine Synthesevorschrift K



Unter Inertbedingungen wird der jeweilige Ligandvorläufer in Tetrahydrofuran suspendiert. Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) in Tetrahydrofuran (0.5 mol/l) wird zu der silbrig-grauen oder graubraunen Suspension zugesetzt, wobei sich eine braune, nahezu ungetrübte Lösung ergibt. Nach fünf Minuten wird der Palladium-Precursor als Tetrahydrofuran-Lösung zugesetzt. Man lässt die Mischung bei RT rühren, filtriert dann über Celite und engt das erhaltene gelbe bis orange-rote Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne ein. Die

Palladiumkomplexe werden – ggf. nach weiterer Aufarbeitung – als gelbe bis braune Feststoffe erhalten und im Vakuum getrocknet.

3.1.12 Allgemeine Synthesevorschrift L

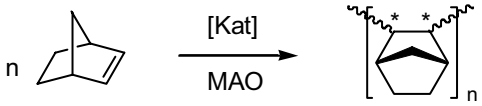


Zu einer Acetonitrillösung des Quecksilberkomplexes (**26**) bzw. Silberkomplexes (**29**, **30**, **31**) wird eine Lösung des Palladium-Precursors in Acetonitril zugegeben. Die Mischung wird für 24 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt, anschließend wird über Aktivkohle und Celite filtriert. Das erhaltene Filtrat wird unter vermindertem Druck stark eingeengt und die erhaltene gelblich-braune konzentrierte Lösung unter Rühren in Diethylether gegossen, wobei ein Niederschlag ausfällt, der durch Filtration durch eine Glasfritte abgetrennt wird. Nach Trocknung im Vakuum wird das Produkt als weißer bis blass gelber Feststoff erhalten.

3.1.13 Allgemeine Synthesevorschrift M

Es werden 4-Bromacetophenon (995 mg, 5.00 mmol, 1.0 eq) und *n*-Butylacrylat (1.28 g, 10.0 mmol, 2.0 eq) in *N*,*N*-Dimethylacetamid (DMA) (10 ml) gelöst. Zu der Mischung wird eine Base (10.0 mmol, 2.0 eq) zugesetzt, ggf. wird noch N(*n*Bu)$_4$Br oder N(*n*Bu)$_4$I (jeweils 2.50 mmol, 0.5 eq) zugesetzt. Als Standard (für NMR-Untersuchungen) kann zusätzlich noch Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) hinzugefügt werden. Nach Zugabe des (Prä-)Katalysators (0.025 mmol, 0.5 mol%) wird die Reaktionsmischung auf 150 °C erwärmt, dies erfolgt entweder unter konventionellen Bedingungen (Ölbad) oder durch Mikrowellenbestrahlung (max. 150 W, Reaktionszeit: 90 s, Aufwärmphase: ca. 140 s). Der Reaktionsfortschritt wird überwacht, indem Proben der Reaktionsmischung gezogen, in $CDCl_3$ (0.5 ml) gelöst und per ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht werden.

3.1.14 Allgemeine Synthesevorschrift N



NB **PNB**

Unter Inertbedingungen wird eine Toluol-Lösung von NB (7.67 mol/l, 0.69 ml, 5.31 mmol, 1000 eq, entspricht 0.50 g NB) mit Dichlormethan (10 ml) verdünnt. MAO in Toluol (10 %, 3.52 ml, 5.31 mmol, 1000 eq) wird zugesetzt. Durch Zugabe von (Prä-)Katalysator (5.31 µmol, 1.0 eq) in Dichlormethan (ca. 0.5 ml) wird die Reaktion gestartet, zum Quenschen wird vorsichtig eine Lösung von Methanol/ konz. HCl (10:1) zugesetzt. Das ausgefallene weiße bis hellgraue Polymer wird abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.2 Synthese von substituierten Imidazolen

3.2.1 Synthese von **1a**

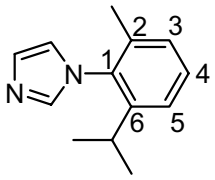
Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	15.7 g, (84.3 mmol, 84 %)
Summenformel	$C_{12}H_{14}N_2$
Molmasse	186.25 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.96 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.31 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 6.87 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 6.95 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.21 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.41 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).

3.2.2 Synthese von **1c**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	16.6 g, (82.9 mmol, 83 %)
Summenformel	$C_{13}H_{16}N_2$
Molmasse	200.28 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.09 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.7 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 1.95 (s, 3 H, CH_3^{Me}), 2.46 (sept, $^3J_{HH}$ = 5.7 Hz, 1 H, CH^{iPr}), 6.86 (dd,



$^3J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.08 (dq, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 0.7$ Hz, 1 H, CH^{Ar3}), 7.18 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.21 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, 1 H, CH^{Ar5}), 7.28 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.40 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im2}).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 17.2 (CH_3^{Me}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 24.1 (CH_3^{iPr}), 27.7 (CH^{iPr}), 120.4 (CH^{Im}), 123.8 (CH^{Ar5}), 127.8 (CH^{Ar3}), 129.2 (CH^{Ar4}), 129.3 (CH^{Im}), 134.2 (C^{Ar1}), 135.5 (C^{Ar2}), 137.6 (CH^{Im2}), 146.3 (C^{Ar6}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	200 (93, $[M]^+$), 185 (13, $[M–CH_3]^+$), 173 (66), 158 (100, $[M–C_3H_6]^+$), 144 (11), 115 (12).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3129 (m), 3102 (s), 2966 (s), 2928 (s), 2870 (s), 1679 (w), 1643 (m), 1601 (w), 1495 (vs), 1471 (s), 1458 (s), 1385 (m), 1363 (s), 1341 (w), 1330 (m), 1308 (s), 1286 (m), 1262 (m), 1247 (w), 1230 (vs), 1176 (m), 1106 (s), 1092 (s), 1064 (vs), 1046 (m), 1014 (w), 962 (s), 932 (w), 905 (s), 824 (vs), 797 (vs), 781 (m), 762 (s), 670 (vs), 619 (w), 583 (w), 559 (w).
Schmelzpunkt	92 °C.
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_{16}N_2$: berechnet: C 77.96, H 8.05, N 13.99; gefunden: C 77.58, H 7.70, N 13.70.

3.2.3 Synthese von **1d**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	18.2 g, (79.7 mmol, 80 %)
Summenformel	$C_{15}H_{20}N_2$
Molmasse	228.33 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 1.09 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 2.25 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 2 H, CH^{iPr}), 7.11 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.26 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.47 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.70 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 23.9 (CH_3^{iPr}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 27.7 (CH^{iPr}), 121.9

(CH^{Im}), 123.5 (CH^{Ar3,5}), 128.6 (CH^{Im}), 129.5 (CH^{Ar4}), 132.8 (C^{Ar1}), 138.6 (CH^{Im2}), 145.8 ($C^{Ar2,6}$).

3.2.4 Synthese von **1e**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	9.60 g, (55.7 mmol, 56 %)
Summenformel	$C_{11}H_{12}N_2$
Molmasse	172.23 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.08 (m, 6 H, C$H_3^{Ar3,5}$), 6.70 (m, 3 H, CH^{Ar}), 6.93 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 6.97 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.56 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 20.4 (CH$_3^{Ar3,5}$), 117.2 (CH^{Im}), 118.1 (CH^{Ar2,6}), 128.1 (CH^{Ar4}), 129.3 (CH^{Im}), 134.6 (CH^{Im2}), 136.4 (C^{Ar1}), 138.8 ($C^{Ar3,5}$).

3.2.5 Synthese von **1f**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	12.1 g, (76.5 mmol, 76 %)
Summenformel	$C_{10}H_{10}N_2$
Molmasse	158.20 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.27 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 7.08 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.12 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.13 (s, 4 H, CH^{Ar}), 7.70 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 20.5 (CH$_3^{Ar4}$), 117.9 (CH^{Im}), 120.9 (CH^{Ar2,6}), 129.8 (CH^{Im}), 129.9 (CH^{Ar3,5}), 134.5 (CH^{Im2}), 135.1 (C^{Ar1}), 136.9 (C^{Ar4}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	158 (100, [M]$^+$), 131 (30), 104 (19), 91 (15), 65 (10).

3.2.6 Synthese von **1g**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	8.36 g, (58.0 mmol, 58 %)
Summenformel	$C_9H_8N_2$
Molmasse	144.17 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 7.02 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.08 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.13 (m, 3 H, CH^{Ar}), 7.25 (m, 2 H, CH^{Ar}), 7.66 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 117.5 (CH^{Im}), 120.6 (C$H^{Ar2,6}$), 126.7 (CH^{Ar4}), 129.2 (C$H^{Ar3,5}$), 129.8 (CH^{Im}), 134.7 (CH^{Im2}), 136.6 (C^{Ar1}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	144 (100, $[M]^+$), 117 (63), 90 (41), 78 (38), 51 (17).

3.2.7 Synthese von **1h**

Synthese unter konventionellen Bedingungen: 51.8 g (760 mmol, 1.0 eq) 1*H*-Imidazol, 107 g (760 mmol, 1.0 eq) 1-Fluor-4-nitrobenzol, 83.0 mg (783 mmol, 1.0 eq) Natriumcarbonat, *N*,*N*-Dimethylformamid (250 ml).

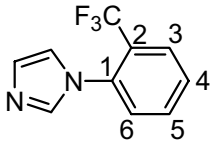
Ansatzgröße für Synthese mit Mikrowelle: 374 mg (5.50 mmol, 1.0 eq) 1*H*-Imidazol, 776 mg (5.50 mmol, 1.0 eq) 1-Fluor-4-nitrobenzol, 760 mg (5.50 mmol, 1.0 eq) Kaliumcarbonat, DMSO (8 ml).

Ausbeute	99.1 g, (524 mmol, 69 %) unter konventionellen Bedingungen 526 mg, (2.78 mmol, 51 %) bei Synthese mit Mikrowelle
Summenformel	$C_9H_7N_3O_2$
Molmasse	189.17 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 7.16 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.90 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.93 (m, 2 H, C$H^{Ar2,6}$), 8.29 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 8.46 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 117.8 (CH^{Im}), 120.3 (C$H^{Ar2,6}$), 125.4 (C$H^{Ar3,5}$), 130.8 (CH^{Im}), 136.0 (CH^{Im2}), 141.6 (C^{Ar1}), 145.2 (C^{Ar4}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	189 (100, $[M]^+$), 143 (4), 132 (6), 116 (24), 104 (3), 89 (13), 76 (5), 63 (4), 50 (4).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1614 (m), 1599 (s), 1528 (s), 1505 (s), 1481 (m), 1387 (w), 1372 (m), 1340 (s), 1306 (s), 1263 (m), 1196 (m), 1126 (m), 1109 (s), 1052 (s), 960 (m), 901 (m), 848 (s), 823 (m),

	749 (s), 728 (s), 684 (m), 649 (s), 616 (w), 533 (w), 500 (m).
Schmelzpunkt	199 °C.
Elementaranalyse (%)	für $C_9H_7N_3O_2$:
	berechnet: C 57.14, H 3.73, N 22.21;
	gefunden: C 57.27, H 3.76, N 22.50.

3.2.8 Synthese von **1i**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	17.3 g, (81.5 mmol, 82 %)
Summenformel	$C_{10}H_7F_3N_2$
Molmasse	212.17 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 7.14 (m, 1 H, C*H*^{Im}), 7.30 (m, 1 H, C*H*^{Im}), 7.53 (m, 1 H, C*H*^{Ar6}), 7.72 (m, 1 H, C*H*^{Ar5}), 7.80 (m, 1.4 H, C*H*^{Ar4}, C*H*^{Im2}), 7.90 (m, 1 H, C*H*^{Ar3}).
^{13}C-NMR (CD_3OD) 	δ (ppm) = 123.6 (m, *C*H^{Im}), 124.5 (q, $^1J_{C,F}$ = 272.7 Hz, *C*F$_3$), 127.9 (dq, $^2J_{C,F}$ = 30.9 Hz, *J* = 1.4 Hz, *C*^{Ar2}), 128.4 (q, *J* = 5.2 Hz, *C*H^{Ar3}), 129.2 (m, *C*H^{Im}), 131.0 (m, *C*H^{Ar6}), 131.1 (m, *C*H^{Ar5}), 134.7 (m, *C*H^{Ar4}), 136.4 (m, *C*^{Ar1}), 139.7 (m, *C*D^{Im2}), 139.9 (m, *C*H^{Im2}).
^{19}F-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = –60.6 (d, *J* = 0.6 Hz, C*F*$_3$).
MS (EI) *m*/*z* (%)	212 (100, [M]$^+$), 185 (26), 173 (6), 165 (9), 158 (11), 145(16).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3120 (m), 3099 (s), 3052 (w), 2992 (w), 1735 (w), 1609 (s), 1587 (m), 1506 (vs), 1490 (m), 1464 (w), 1457 (m), 1318 (vs), 1287 (m), 1273 (s), 1242 (m), 1177 (vs), 1131 (vs), 1107 (s), 1073 (vs), 1055 (s), 1032 (s), 964 (w), 908 (s), 814 (s), 774 (vs), 695 (w), 661 (s), 650 (s), 632 (s), 597 (w), 550 (m), 463 (w), 418 (m).
Schmelzpunkt	52 °C.
Elementaranalyse (%)	für $C_{10}H_7F_3N_2$:
	berechnet: C 56.51, H 3.33, N 13.20;
	gefunden: C 56.74, H 3.40, N 13.05.

3.2.9 Synthese von **1j**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A.

Ausbeute	20.2 g, (86.3 mmol, 86 %)
Summenformel	$C_9H_3F_5N_2$
Molmasse	234.13 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 7.11 (m, 1 H, CH^{Im}), 7.17 (m, 1 H, CH^{Im}), 7.64 (m, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 119.9 (m, *C*H^{Im}), 130.1 (s, *C*H^{Im}), 137.5 (m, *C*H^{Im2}). Die Identifizierung und Zuordnung der Kohlenstoff-Signale des C_6F_5-Rings ist aufgrund der Kopplungen mit ^{19}F nicht möglich, diese Signale sind nicht aufgeführt.
^{19}F-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = –163.4 (m, 2 F, CF^{Ar}), –156.8 (tt, $^3J_{F,F}$ = 21.5 Hz, $^4J_{F,F}$ = 0.9 Hz, 1 F, CF^{Ar4}), –151.1 (m, 2 F, CF^{Ar}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	234 (100, $[M]^+$), 207 (33), 180 (52), 167 (22), 117 (28).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3176 (w), 3158 (w), 3110 (m), 1539 (vs), 1505 (vs), 1458 (m), 1379 (w), 1366 (m), 1325 (m), 1317 (m), 1294 (m), 1274 (m), 1254 (w), 1213 (s), 1146 (m), 1113 (m), 1098 (s), 1073 (vs), 1062 (vs), 1014 (s), 995 (vs), 942 (w), 899 (s), 876 (w), 834 (m), 826 (m), 815 (s), 751 (s), 735 (m), 658 (s), 615 (m), 608 (m).
Schmelzpunkt	70 °C.
Elementaranalyse (%)	für $C_9H_3F_5N_2$: berechnet: C 46.17, H 1.29, N 11.97, F 40.57; gefunden: C 46.40, H 1.41, N 11.65, F 40.15.

3.2.10 Synthese von **1k**

Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift A. 1.14-fache Ansatzgröße, Reaktionszeit 3 d, Ausschütteln mit Hexan/ Isopropanol = 2:1. Gelbes Produkt.

Ausbeute	7.81 g, (44.8 mmol, 39 %)
Summenformel	$C_{10}H_{10}N_2O$
Molmasse	174.20 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 3.80 (s, 3 H, CH_3), 6.94 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.15 (m, 2 H, CH^{Im}), 7.25 (m, 2 H, C$H^{Ar2,6}$), 7.74 (s, 1 H, CH^{Im2}).

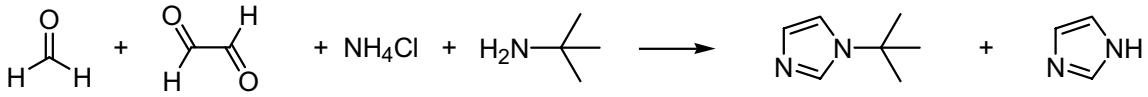
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 55.4 (CH_3), 114.7 ($CH^{Ar3,5}$), 118.6 (CH^{Im}), 123.0 ($CH^{Ar2,6}$), 129.8 (CH^{Im}), 130.5 (C^{Ar1}), 135.7 (CH^{Im2}), 158.8 (C^{Ar4}).

3.2.11 Synthese von **1l**

Ansatz und Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift A, statt Glyoxal wurde Diacetyl (= 2,3-Butandion) (34.4 g, 400 mmol) eingesetzt. Die Reaktionslösung wurde schwarz, der nach Sublimation erhaltene Feststoff war hellbraun.

Ausbeute	0.52 g, (2.43 mmol, 2 %)
Summenformel	$C_{14}H_{18}N_2$
Molmasse	214.31 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.81 (d, J_{HH} = 0.6 Hz, 3 H, CH_3^{Ar4}), 1.89 (s, 6 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.21 (d, J_{HH} = 0.6 Hz, 3 H, CH_3^{Im}), 2.30 (s, 3 H, CH_3^{Im}), 6.93 (m, 2 H, $CH^{Ar3,5}$), 7.20 (s, 1 H, CH^{Im2}).

3.2.12 Synthese von **1p**



Es wurde *tert*-Butylamin (146 g, 2.00 mol) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurde Wasser (200 ml) zugesetzt, anschließend wurde Phosphorsäure (85 %ig, ca. 350 ml) zugegeben, bis der pH-Wert bei ungefähr 2 lag. Der dabei gebildete weiße Feststoff löste sich bei Zugabe von Formaldehyd (156 ml, 37 %ige wässrige Lösung, 2.00 mol) und Glyoxal (230 ml, 40 %ige wässrige Lösung, 2.00 mol) wieder auf, es ergab sich eine klare, blass gelbe Lösung. Diese wurde auf 90–95 °C erwärmt, wobei sie sich orangegelb verfärbte. Innerhalb einer Stunde wurde eine Lösung von Ammoniumchlorid (107 g, 2.00 mol) in Wasser (400 ml) zugetropft, die dann braune Lösung wurde weitere 15 Minuten bei 95 °C gerührt. Danach wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und portionsweise festes Kaliumhydroxid zugesetzt, bis der pH-Wert ungefähr bei 12 lag. Dabei schied sich eine dunkelbraune bis schwarze organische Phase ab, die abgetrennt wurde. Die gelbliche, leicht trübe wässrige Phase wurde mit Chloroform (zweimal 150 ml), Ethylacetat (zweimal 100 ml) und nochmals mit Chloroform (zweimal 100 ml) ausgeschüttelt. Alle organischen Phasen wurden vereinigt und

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende schwarze Öl wurde durch Destillation gereinigt, bei 10^{-2} mbar und 52 °C konnte **1p** als leicht gelbe Flüssigkeit gewonnen werden. Bei 110 °C konnte außerdem als Nebenprodukt ein gelber Feststoff gewonnen werden, der aus Toluol umkristallisiert wurde. Man erhielt 1*H*-Imidazol (**1pNP**) als weißen Feststoff.

Ausbeute (**1p**)	81.4 g, (656 mmol, 33 %)
Ausbeute (**1pNP**)	19.3 g, (283 mmol, 14 %)
Summenformel	$C_7H_{12}N_2$
Molmasse	124.18 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.54 (s, 9 H, C$H_3^{t\text{Bu}}$), 7.04 (s, 1 H, CH^{Im}), 7.05 (s, 1 H, CH^{Im}), 7.60 (s, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 29.8 (CH$_3^{t\text{Bu}}$), 53.9 ($C^{t\text{Bu}}$), 115.6 (CH$^{\text{Im}}$), 128.2 (CH$^{\text{Im}}$), 133.5 (CH$^{\text{Im2}}$).
MS (EI) *m*/*z* (%)	124 (78, [M]$^+$), 69 (100), 57 (52), 41 (39).

3.2.13 Synthese von **1q**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift A bei halbierter Ansatzgröße, 1-Adamantylamin wurde als Hydrochlorid eingesetzt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff war gemäß NMR-Untersuchung eine Mischung aus nicht umgesetztem 1-Adamantylamin und **1q**. Eine Aufreinigung war durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Chloroform/ Ethanol = 9:1) möglich, **1q** wurde als weißer Feststoff erhalten. Das Edukt 1-Adamantylamin konnte nicht zurück gewonnen werden.

Alternative Darstellungsmethode:

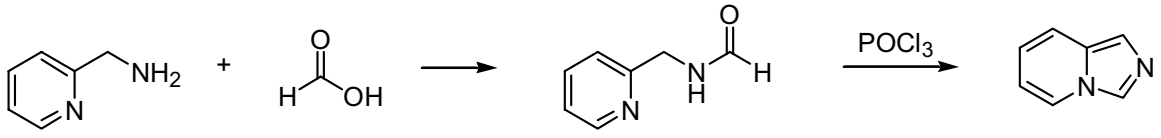
1q **1qNP**

Eine Schmelze von 1*H*-Imidazol (35.4 g, 520 mmol) und 1-Adamantylbromid (22.4 g, 104 mmol) wurde zwölf Stunden bei 130 °C gerührt. Das nach Abkühlen erhaltene orangefarbene Öl wurde in Chloroform (200 ml) aufgenommen und mit einer Lösung von Natriumacetat (17.1 g, 208 mmol) in Wasser (200 ml) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde viermal mit Wasser (jeweils 200 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne

eingeengt. Der erhaltene orangegelbe Feststoff wurde durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Bei dem zunächst eingesetzten Laufmittel Chloroform/ Ethanol = 9:1 liegen die R_f-Werte der Produkte bei 0.8 (**1q**) bzw. bei 0.4 bis 0 (Nebenprodukt **1qNP**, 4-(1-Adamantyl)imidazol), mit Methanol konnte **1qNP** von der Säule gewaschen werden. Aus den erhaltenen Fraktionen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, die gelblichen Feststoffe wurden jeweils unter Ölpumpenvakuum sublimiert. Die Produkte wurden als weiße Feststoffe erhalten.

Ausbeute (**1q**)	2.90 g, (14.3 mmol, 29 %)
	4.72 g, (23.3 mmol, 47 %) bei verdoppelter Reaktionszeit (4 d)
	12.6 g, (62.3 mmol, 60 %) bei alternativer Darstellung
Ausbeute (**1qNP**)	5.31 g, (26.2 mmol, 25 %) bei alternativer Darstellung
Summenformel	$C_{13}H_{18}N_2$
Molmasse	202.30 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (**1q**)	δ (ppm) = 1.70 (m, 6 H, CH_2^{Ad}), 2.02 (m, 6 H, CH_2^{Ad}), 2.16 (m, 3 H, CH^{Ad}), 6.98 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.00 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.57 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (**1qNP**)	δ (ppm) = 1.79 (m, 6 H, CH_2^{Ad}), 1.91 (m, 6 H, CH_2^{Ad}), 2.02 (m, 3 H, CH^{Ad}), 5.07 (s (br), 1.6 H, NH, H_2O), 6.68 (d, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.54 (d, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im2}).

3.2.14 Synthese von **1t**

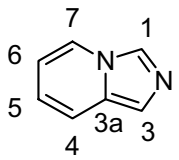


1t

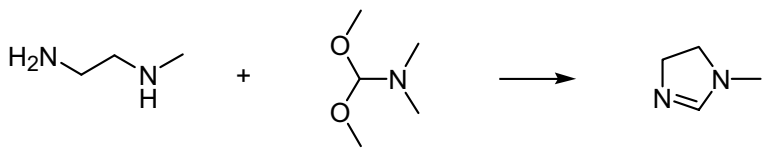
Es wurde 2-Picolylamin (41.0 ml, 43.4 g, 401 mmol) vorgelegt, Ameisensäure (41.0 ml, 50.0 g, 1.09 mmol) wurde in einer stark exothermen Reaktion langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt, die zunächst gelbe Lösung nahm dabei eine rote Farbe an. Durch fraktionierte Destillation konnte bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar und 140 °C 2-Formamidomethylpyridin (51.5 g, 378 mmol, 94 %) als hellgelbes Öl erhalten werden. Dieses wurde in absolutem Toluol (250 ml) vorgelegt. Frisch destilliertes Phosphorylchlorid (116 ml, 194 g, 1.27 mol) wurde unter Rühren langsam zugetropft. Die

Reaktionsmischung trübte sich dabei ein, wurde zähflüssig und erstarrte. Durch weitere langsame Zugabe und Erwärmen der Mischung ergab sich schließlich wieder eine orangebraune, zweiphasige Lösung, die 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde. Toluol und überschüssiges Phosphorylchlorid wurden anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Rückstand wurde mit Eiswasser hydrolisiert und danach mit konzentrierter Ammoniumhydroxid-Lösung (25 %) basisch gestellt. Entstehender Feststoff wurde durch Zugabe von Wasser wieder gelöst, die Lösung anschließend dreimal mit Chloroform (jeweils 300 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde danach unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbbraune Feststoff wurde durch Sublimation gereinigt, man erhielt **1t** als weißen Feststoff. Eine Verfärbung nach gelbbraun ist nach längerer Zeit möglich, findet aber bei Lagerung unter Stickstoff bei 6 °C nur langsam statt.

Ausbeute	41.9 g, (355 mmol, 94 %)
Summenformel	$C_7H_6N_2$
Molmasse	118.14 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 6.60 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{6}), 6.73 (ddd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{5}), 7.36 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{3}), 7.51 (ddd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{4}), 8.31 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{7}), 8.37 (dd, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1 H, C*H*^{1}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 112.0 (*C*H^6), 117.6 (*C*H^4), 118.8 (*C*H^3), 118.9 (*C*H^5), 122.9 (*C*H^7), 128.1 (*C*H^1), 129.5 (*C*^{3a}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	118 (100, [M]$^+$), 91 (20), 78 (10), 64 (14).



3.2.15 Synthese von **1u**



1u

Eine Mischung aus *N*-Methylethylendiamin (5.00 g, 67.5 mmol) und *N*,*N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (8.04 g, 67.5 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) wurde fünfzehn Minuten per Mikrowelle (250 W Leistung, maximale Temperatur 80 °C) bestrahlt. Anschließend wurde

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (200 mbar) bei 50 °C entfernt, das zurückbleibende gelbliche Öl wurde destilliert. Bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar und 32 °C konnte **1u** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute	5.06 g, (60.2 mmol, 89 %)
Summenformel	$C_4H_8N_2$
Molmasse	84.12 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.46 (s, 3 H, CH_3), 2.79 (t, $^3J_{HH}$ = 9.8 Hz, 2 H, CH_2^{Im}), 3.42 (dt, $^3J_{HH}$ = 9.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2 H, CH_2^{Im}), 6.38 (t, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 33.4 (CH_3), 50.1 (CH_2^{Im}), 54.7 (CH_2^{Im}), 157.6 (CH^{Im2}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	84 (78, $[M]^+$), 44 (100).

3.3 Synthese von Pyrazol-Imidazol-Verbindungen

3.3.1 Synthese von **2a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 0.97 g **XXV**. Identität und Reinheit durch NMR bestätigt; Ausbeute nicht bestimmt, direkt weiter umgesetzt.

Analytische Daten für Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift C.

Ausbeute	2.00 g, (3.22 mmol, 92 %)
Summenformel	$C_{34}H_{42}Cl_2N_6O$
Molmasse	621.64 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 1.50 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.65 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.91 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.00 (m, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.16 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 2.33 (s, 6 H, CH_3^{Ar4}), 3.67 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 5.60 (s, 2 H, CH_2), 5.77 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.79 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 5.89 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 6.71 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.15 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.97 (m, 2 H, CH^{Im}), 8.07 (m, 2 H, CH^{Im}), 9.65 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1 H, CH^{Im2}), 9.71 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 16.6 (C$H_3^{Ar2,6}$), 16.7 (C$H_3^{Ar2,6}$), 20.4 (CH_3^{Ar4}), 20.4 (CH_3^{Ar4}), 21.4 (CH_2^{THP}), 24.3 (CH_2^{THP}), 28.5 (CH_2^{THP}), 42.6

(CH_2), 46.5 (CH_2), 66.1 (CH_2^{THP}), 83.5 (CH^{THP}), 107.6 (CH^{Pz}), 123.0 (CH^{Im}), 123.4 (CH^{Im}), 123.7 (CH^{Im}), 123.9 (CH^{Im}), 129.1 ($CH^{Ar3,5}$), 129.1 ($CH^{Ar3,5}$), 130.9 (C^{Ar1}), 131.0 (C^{Ar1}), 134.0 ($C^{Ar2,6}$), 134.0 ($C^{Ar2,6}$), 137.6 (CH^{Im2}), 137.7 (C^{Pz}), 137.8 (CH^{Im2}), 140.1 (C^{Ar4}), 140.2 (C^{Ar4}), 144.9 (C^{Pz}).

MS (FAB^+) *m*/*z* (%) 585.2 (26, $[M–Cl]^+$), 549.2 (100, $[M–H–2Cl]^+$), 279.1 (43, $[C_{17}H_{19}N_4]^+$ = $[M–2Cl–THP–SA]^+$), 187.1 (30, $[C_{12}H_{15}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$).

MS (FAB^-) *m*/*z* (%) 657 (19, $[M+Cl]^-$), 619 (37, $[M–H]^-$), 188 (100).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 (s), 3123 (s), 3050 (s), 2947 (s), 2865 (s), 1609 (m), 1565 (s), 1549 (s), 1509 (w), 1485 (s), 1444 (s), 1414 (w), 1381 (m), 1337 (w), 1320 (w), 1290 (w), 1262 (m), 1204 (s), 1162 (m), 1082 (s), 1069 (m), 1060 (m), 1041 (s), 1007 (s), 968 (w), 937 (w), 918 (m), 885 (w), 852 (s), 815 (w), 766 (m), 729 (w), 671 (m), 580 (w), 552 (w).

Elementaranalyse (%) für $C_{34}H_{42}Cl_2N_6O \cdot 0.5\ H_2O$ (630.65 g·mol^{-1}):

berechnet: C 64.75, H 6.87, N 13.33, Cl 11.24;

gefunden: C 64.40, H 6.98, N 13.12, Cl 11.35.

3.3.2 Synthese von **2b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift C. Ansatzgröße: 14.1 g **3b**.

Ausbeute 15.1 g, (25.4 mmol, 99 %)

Summenformel $C_{32}H_{38}Cl_2N_6O$

Molmasse 593.59 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ (ppm) = 1.49 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.74 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.90 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.07 (m, 12 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.19 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 3.67 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 5.68 (s, 2 H, CH_2), 5.90 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 5.95 (m, 1 H, CH^{THP}), 6.08 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 6.84 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.34 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4 H, $CH^{Ar3,5}$), 7.15 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.06 (m, 2 H, CH^{Im}), 8.20 (s, 1 H, CH^{Im}), 8.24 (s, 1 H, CH^{Im}), 9.95 (s, 1 H, CH^{Im2}), 10.15 (s, 1 H, CH^{Im2}).

^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ (ppm) = 16.9 ($CH_3^{Ar2,6}$), 16.9 ($CH_3^{Ar2,6}$), 21.5 (CH_2^{THP}), 24.5

(CH_2^{THP}), 28.6 (CH_2^{THP}), 42.4 (CH_2), 46.4 (CH_2), 66.2 (CH_2^{THP}), 83.3 (CH^{THP}), 107.8 (CH^{Pz}), 123.1 (CH^{Im}), 123.6 (CH^{Im}), 123.6 (CH^{Im}), 123.6 (CH^{Im}), 128.7 ($CH^{Ar3,5}$), 128.7 ($CH^{Ar3,5}$), 130.4 (CH^{Ar4}), 130.4 (CH^{Ar4}), 133.4 (C^{Ar1}), 133.5 (C^{Ar1}), 134.4 ($C^{Ar2,6}$), 134.5 ($C^{Ar2,6}$), 137.7 (CH^{Im2}), 137.9 (C^{Pz}), 138.0 (CH^{Im2}), 145.1 (C^{Pz}).

MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%) 557.4 (34, $[M–Cl]^+$), 521.4 (100, $[M–H–2Cl]^+$), 265.2 (47, $[C_{16}H_{17}N_4]^+$ = $[M–2Cl–THP–SA]^+$), 173.1 (32, $[C_{11}H_{13}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3393 (s), 3123 (s), 3071 (s), 2946 (s), 2864 (s), 1634 (w), 1564 (m), 1548 (s), 1510 (w), 1474 (s), 1447 (m), 1412 (w), 1384 (w), 1364 (w), 1345 (w), 1337 (w), 1321 (w), 1283 (w), 1261 (m), 1202 (s), 1190 (s), 1144 (w), 1101 (m), 1083 (m), 1060 (m), 1041 (s), 1015 (m), 1007 (m), 955 (m), 939 (w), 917 (m), 885 (w), 849 (m), 815 (w), 784 (m), 655 (m), 626 (w), 559 (w), 535 (w).

Elementaranalyse (%) für $C_{32}H_{38}Cl_2N_6O \cdot 1.5\ H_2O$ (620.61 $g \cdot mol^{-1}$):
berechnet: C 61.93, H 6.66, N 13.54, Cl 11.43;
gefunden: C 62.29, H 6.97, N 12.79, Cl 11.66.

3.3.3 Synthese von **2d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 2.49 g **XXV**.

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift C. Ansatzgröße: 3.95 g **3d**.

Ausbeute 5.50 g, (7.79 mmol, 78 %) nach allg. Synthesevorschrift B
3.21 g, (4.55 mmol, 76 %) nach allg. Synthesevorschrift C

Summenformel $C_{40}H_{54}Cl_2N_6O$

Molmasse 705.80 $g \cdot mol^{-1}$

^{1}H-NMR (DMSO-d_6) δ (ppm) = 1.14 (m, 24 H, CH_3^{iPr}), 1.52 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.71 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.90 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.16 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 2.17 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, CH^{iPr}), 2.30 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, CH^{iPr}), 3.71 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 5.69 (s, 2 H, CH_2), 5.87 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.91 (d, $^2J_{HH}$ = 15.5 Hz, 1 H, CH_2), 6.07 (d, $^2J_{HH}$ = 15.5 Hz, 1 H, CH_2), 6.82 (s,

1 H, CH^{Pz}), 7.44 (m, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.62 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.63 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 8.12 (m, 2 H, CH^{Im}), 8.19 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.24 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.97 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}), 10.11 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).

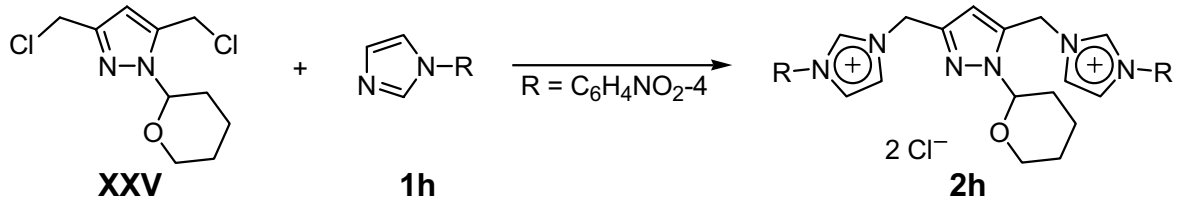
^{13}C-NMR (DMSO-d_6) δ (ppm) = 23.5 (CH_3^{iPr}), 27.7 (CH^{iPr}), 21.3 (CH_2^{THP}), 24.4 (CH_2^{THP}), 28.5 (CH_2^{THP}), 42.3 (CH_2), 46.3 (CH_2), 66.0 (CH_2^{THP}), 83.2 (CH^{THP}), 108.0 (CH^{Pz}), 123.1 (CH^{Im}), 123.6 (CH^{Im}), 124.1 ($CH^{Ar3,5}$), 124.7 (CH^{Im}), 124.8 (CH^{Im}), 130.3 (C^{Ar1}), 130.4 (C^{Ar1}), 131.2 (CH^{Ar4}), 137.6 (C^{Pz}), 138.1 (CH^{Im2}), 138.3 (CH^{Im2}), 144.8 ($C^{Ar2,6}$), 144.8 ($C^{Ar2,6}$), 144.8 ($C^{Ar2,6}$), 144.9 ($C^{Ar2,6}$), 144.9 (C^{Pz}).

MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%) 669.4 (33, $[M–Cl]^+$), 633.4 (100, $[M–H–2Cl]^+$), 321.2 (34, $[C_{20}H_{25}N_4]^+$ = $[M–2Cl–THP–SA]^+$), 229.2 (32, $[C_{15}H_{21}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422 (s), 3124 (s), 3072 (s), 2965 (vs), 2932 (s), 2870 (s), 1653 (w), 1628 (w), 1590 (w), 1564 (m), 1546 (m), 1508 (w), 1461 (s), 1414 (w), 1387 (w), 1367 (m), 1337 (w), 1319 (w), 1291 (w), 1262 (w), 1245 (w), 1203 (m), 1185 (s), 1149 (w), 1109 (m), 1083 (m), 1070 (m), 1059 (m), 1041 (m), 1016 (m), 1007 (m), 958 (w), 937 (w), 917 (m), 885 (w), 849 (m), 808 (m), 760 (m), 671 (w), 629 (w), 555 (w), 520 (w), 459 (w).

Elementaranalyse (%) für $C_{40}H_{54}Cl_2N_6O \cdot 1\ H_2O$ (723.82 g·mol^{-1}):
berechnet: C 66.37, H 7.80, N 11.61;
gefunden: C 66.12, H 7.85, N 11.68.

3.3.4 Synthese von **2h**



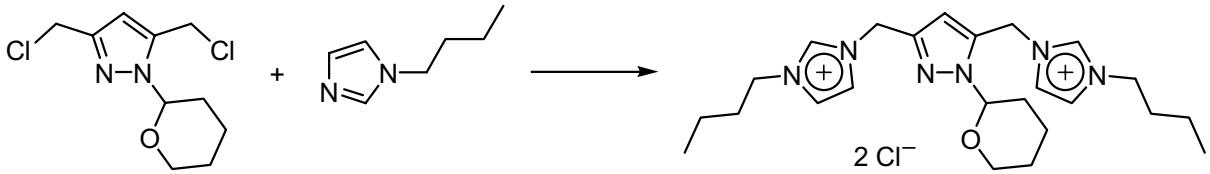
XXV **1h** **2h**

Es wurden **XXV** (1.50 g, 6.02 mmol) und **1h** (3.42 g, 18.1 mmol) in Acetonitril (50 ml) gelöst, die Mischung wurde für 36 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde durch Zusatz von Acetonitril (30 ml) verdünnt, anschließend konnte durch

Zugabe von Diethylether (200 ml) das Produkt als gelber Feststoff ausgefällt werden. Dieser wurde durch Filtration durch eine Glasfritte (P4) abgetrennt, mit Diethylether (100 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt **2h** als gelben Feststoff.

Ausbeute	2.28 g, (3.63 mmol, 60 %)
Summenformel	$C_{28}H_{28}Cl_2N_8O_5$
Molmasse	627.48 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$:D$_2$O=1:2)	δ (ppm) = 1.50 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.65 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.91 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.16 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 3.55 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 4.62 (m, 1 H, CH^{THP}), 5.53 (s, 4 H, CH_2), 6.68 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.69 (m, 2 H, CH^{Im}), 7.81 (m, 4 H, CH^{Ar}), 7.98 (m, 2 H, CH^{Im}), 8.31 (m, 4 H, CH^{Ar}), 9.52 (m, 0.4 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$:D$_2$O=1:2)	δ (ppm) = 21.5 (CH$_2^{THP}$), 25.9 (CH$_2^{THP}$), 33.1 (CH$_2^{THP}$), 46.6 (CH$_2$), 65.5 (CH$_2^{THP}$), 95.4 (CH^{THP}), 108.1 (CH^{Pz}), 123.2 (CH^{Im}), 124.5 (CH^{Ar}), 124.8 (CH^{Im}), 127.0 (CH^{Ar}), 136.7 (m, CH^{Im2}, CD^{Im2}, C^{Pz}), 140.4 (C^{Ar1}), 142.7 (C^{Pz}), 149.3 (C^{Ar4}).
MS (ESI$^+$, MeOH) *m*/*z* (%)	591.0 (27, [M–Cl]$^+$), 282.2 (15), 278.2 (65), 236.3 (100).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400 (s), 3167 (m), 3129 (m), 3085 (s), 3059 (s), 2993 (s), 2860 (m), 1620 (s), 1602 (s), 1559 (s), 1525 (s), 1470 (w), 1441 (m), 1418 (w), 1348 (s), 1292 (w), 1241 (s), 1209 (s), 1154 (w), 1112 (m), 1072 (s), 1041 (m), 1006 (m), 955 (m), 917 (w), 884 (w), 855 (s), 816 (w), 783 (m), 769 (m), 749 (s), 719 (w), 684 (m), 614 (m), 536 (w), 505 (w) .
Schmelzpunkt	276 °C (Zersetzung).

3.3.5 Synthese von **2o**



XXV **1o** **2o**

Es wurden **XXV** (1.50 g, 6.02 mmol) und **1o** (2.99 g, 24.1 mmol) vermischt. Die resultierende Lösung wurde für 4 Stunden auf 110 °C erhitzt. Die Aufarbeitung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift B gelang nicht, daher wurde das Rohprodukt in Dichlormethan (20 ml) aufgenommen und Diethylether (200 ml) zugesetzt. Das dabei entstandene gelbe Öl wurde

abgetrennt und säulenchromatographisch (Methanol/ Diethylether = 10:1) gereinigt, um Reste von **1o** zu entfernen. Man erhielt **2o** als weißen, stark hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute	1.24 g, (2.49 mmol, 41 %)
Summenformel	$C_{24}H_{38}Cl_2N_6O$
Molmasse	497.50 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 0.89 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, CH_3), 1.25 (m, 4 H, CH_2-CH$_3$), 1.48 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.67 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.77 (m, 4 H, CH$_2$-CH_2-CH$_2$), 1.91 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.14 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 3.67 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 4.23 (m, 4 H, N-CH_2-CH$_2$), 5.46 (s, 2 H, CH_2), 5.67 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 5.72 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.81 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 6.69 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.83 (m, 2 H, CH^{Im}), 7.86 (m, 2 H, CH^{Im}), 9.58 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im2}), 9.68 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 13.1 (*C*H$_3$), 18.6 (*C*H$_2$-CH$_3$), 21.5 (*C*H$_2^{THP}$), 24.3 (*C*H$_2^{THP}$), 28.5 (*C*H$_2^{THP}$), 31.2 (CH$_2$-*C*H$_2$-CH$_2$), 42.1 (*C*H$_2$), 45.9 (*C*H$_2$), 48.5 (N-*C*H$_2$-CH$_2$), 66.2 (*C*H$_2^{THP}$), 83.6 (*C*H^{THP}), 108.0 (*C*H^{Pz}), 122.3 (*C*H^{Im}), 122.3 (*C*H^{Im}), 122.4 (*C*H^{Im}), 122.6 (*C*H^{Im}), 136.3 (*C*H^{Im2}), 136.4 (*C*H^{Im2}), 137.9 (*C*^{Pz}), 144.8 (*C*^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	461 (17, [M–Cl]$^+$), 425 (88, [M–H–2Cl]$^+$), 217 (100, [$C_{12}H_{17}N_4$]$^+$ = [M–2Cl–SA–THP]$^+$), 125 (45, [$C_7H_{13}N_2$]$^+$ = [SA+H]$^+$), 85 (15), 69 (24), 55 (18).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3412 (vs), 3136 (w), 3099 (w), 2962 (m), 2936 (w), 2874 (w), 1635 (m), 1564 (s), 1466 (m), 1446 (m), 1406 (w), 1384 (w), 1350 (m), 1322 (w), 1291 (w), 1262 (m), 1204 (w), 1162 (vs), 1112 (w), 1084 (m), 1059 (w), 1042 (m), 1007 (w), 950 (w), 917 (w), 885 (w), 848 (w), 797 (m), 756 (m), 630 (m).
Schmelzpunkt	142 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{24}H_{38}Cl_2N_6O \cdot 1\ H_2O$ (515.52 g·mol^{-1}): berechnet: C 55.92, H 7.82, N 16.30; gefunden: C 56.23, H 7.64, N 13.35.

3.3.6 Synthese von **2q**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift B. Ansatzgröße: 0.55 g **XXV**, Reaktionszeit 20 h.

Ausbeute	Nicht bestimmt (direkt weiter zu **3q** umgesetzt).
Summenformel	$C_{36}H_{50}Cl_2N_6O$
Molmasse	653.73 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 1.50 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.70 (m, 13 H, CH_2^{Ad}, CH_2^{THP}), 1.88 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.12 (m, 13 H, CH_2^{Ad}, CH_2^{THP}), 2.19 (m, 6 H, CH^{Ad}), 3.73 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 5.47 (s, 2 H, CH_2), 5.67 (d, J_{HH} = 15.5 Hz, 1 H, CH_2), 5.90 (m, 2 H, CH^{THP}, CH_2), 6.80 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.84 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.87 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.15 (m, 2 H, CH^{Im}), 9.83 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}), 10.10 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 21.6 (CH_2^{THP}), 24.5 (CH_2^{THP}), 28.6 (CH_2^{THP}), 28.8 (CH^{Ad}), 34.7 (CH-CH_2-CH^{Ad}), 41.4 (C-CH_2^{Ad}), 41.8 (CH_2), 45.9 (CH_2), 59.3 (C^{Ad}), 66.3 (CH_2^{THP}), 83.2 (CH^{THP}), 108.2 (CH^{Pz}), 119.5 (CH^{Im}), 119.6 (CH^{Im}), 122.4 (CH^{Im}), 122.6 (CH^{Im}), 134.4 (CH^{Im2}), 134.5 (CH^{Im2}), 138.1 (C^{Pz}), 145.0 (C^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	617.4 (78, [M–Cl]$^+$), 581.4 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 295.2 (35, [$C_{18}H_{23}N_4$]$^+$ = [M–2Cl–THP–SA]$^+$), 203.2 (10, [$C_{13}H_{19}N_2$]$^+$ = [SA+H]$^+$), 135.1 (74, [$C_{10}H_{15}$]$^+$ = [Adamantyl]$^+$), 93.1 (17).

3.3.7 Synthese von **3a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 3.63 g **XXV**.

Ausbeute	7.81 g, (13.6 mmol, 94 %)
Summenformel	$C_{29}H_{35}Cl_3N_6$
Molmasse	573.99 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 2.00 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.32 (s, 6 H, CH_3^{Ar4}), 4.20 (s (br), 10 H, 2x N*H*, H_2O), 5.66 (s, 4 H, CH_2), 6.62 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.13 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.95 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.14 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.82 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).

3.3.8 Synthese von **3b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 16.9 g **XXV**.

Ausbeute	36.2 g, (66.3 mmol, 98 %)
Summenformel	$C_{27}H_{31}Cl_3N_6$
Molmasse	545.93 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 2.05 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 5.68 (s, 4 H, CH_2), 6.64 (s, 1 H, CH^{Pz}), 6.90 (s (br), 3 H, NH, H_2O), 7.33 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.02 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ =1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.19 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.91 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 17.0 (CH$_3^{Ar2,6}$), 44.8 (CH$_2$), 105.0 (CH^{Pz}), 123.2 (CH^{Im}), 123.8 (CH^{Im}), 128.8 (CH^{Ar3,5}), 130.5 (CH^{Ar4}), 133.5 (C^{Ar1}), 134.6 ($C^{Ar2,6}$), 137.8 (CH^{Im2}), 141.6 (C^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	473 (4, [M–H–2Cl]$^+$), 437 (22, [M–2H–3Cl]$^+$), 265 (100, [$C_{16}H_{17}N_4$]$^+$ = [M–2H–3Cl–SA]$^+$), 173 (21, [$C_{11}H_{13}N_2$]$^+$ = [SA+H]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3397 (vs, br), 3125 (vs), 3079 (vs), 2965 (vs), 2866 (s), 1629 (m), 1604 (m), 1550 (vs), 1475 (s), 1445 (m), 1385 (m), 1366 (m), 1321 (m), 1261 (s), 1193 (vs), 1099 (vs), 1065 (s), 1028 (s), 955 (m), 795 (vs), 664 (s).
Schmelzpunkt	130 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{27}H_{31}Cl_3N_6$: berechnet: C 59.40, H 5.72, N 15.39, Cl 19.48; gefunden: C 60.02, H 6.03, N 15.23, Cl 18.59.

3.3.9 Synthese von **3d**

Ansatz und Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift D.

Ausbeute	11.9 g, (18.1 mmol, 91 %)
Summenformel	$C_{35}H_{47}Cl_3N_6$
Molmasse	658.15 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 1.12 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 24 H, CH_3^{iPr}), 2.24 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 4.31 (s (br), 15 H, NH, H_2O), 5.70 (s, 4 H, CH_2), 6.59 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.44 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4 H,

	C$H^{Ar3,5}$), 7.62 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.10 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.20 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.95 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 23.6 (*C*H$_3$^{iPr}), 23.8 (*C*H$_3$^{iPr}), 28.0 (*C*H^{iPr}), 44.8 (*C*H$_2$), 104.6 (*C*H^{Pz}), 123.3 (*C*H^{Im}), 124.3 (*C*H^{Ar3,5}), 125.0 (*C*H^{Im}), 130.5 (*C*^{Ar1}), 131.4 (*C*H^{Ar4}), 138.3 (*C*H^{Im2}), 141.6 (*C*^{Pz}), 145.0 (*C*^{Ar2,6}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	549 (14, [M–2H–3Cl]$^+$), 321 (100, [$C_{20}H_{25}N_4$]$^+$ = [M–2H–3Cl–SA]$^+$), 229 (13, [$C_{15}H_{21}N_2$]$^+$ = [SA+H]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3415 (s, br), 3118 (s), 3080 (s), 3015 (s), 2967 (vs), 2934 (s), 2871 (s), 1629 (m), 1561 (s), 1546 (vs), 1460 (s), 1368 (s), 1310 (m), 1186 (vs), 1067 (s), 1000 (m), 807 (s), 760 (s), 671 (m), 629 (m), 556 (m), 460 (m).
Elementaranalyse (%)	für $C_{35}H_{47}Cl_3N_6$: berechnet: C 63.87, H 7.20, N 12.77; gefunden: C 63.10, H 7.30, N 12.74.

3.3.10 Synthese von **3q**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift D. Ansatzgröße: 0.55 g **XXV**.

Ausbeute	1.17 g, (1.93 mmol, 87 %)
Summenformel	$C_{31}H_{43}Cl_3N_6$
Molmasse	606.07 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 1.69 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.12 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.17 (m, 6 H, CH^{Ad}), 5.54 (s, 4 H, CH_2), 6.60 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.94 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.00 (s (br), 3 H, N*H*, H_2O), 8.11 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.90 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 28.8 (*C*H^{Ad}), 34.7 (CH-*C*H$_2$-CH^{Ad}), 41.4 (C-*C*H$_2$^{Ad}), 44.1 (*C*H$_2$), 59.2 (*C*^{Ad}), 105.0 (*C*H^{Pz}), 119.4 (*C*H^{Im}), 122.4 (*C*H^{Im}), 134.4 (*C*H^{Im2}), 141.5 (*C*^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	497.4 (39, [M–2H–3Cl]$^+$), 363.3 (8, [$C_{21}H_{27}N_6$]$^+$ = [M–3Cl–Adamantyl]$^+$), 295.2 (100, [$C_{18}H_{23}N_4$]$^+$ = [M–3Cl–SA]$^+$), 249.2 (6, [$C_{31}H_{41}N_6$]$^{2+}$ = [M–2H–3Cl]$^{2+}$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432 (s), 3121 (s), 3076 (s), 2910 (vs), 2850 (vs),

1634 (m), 1550 (s), 1451 (s), 1361 (m), 1345 (w), 1308 (s), 1286 (w), 1257 (m), 1196 (m), 1189 (m), 1157 (vs), 1104 (s), 1065 (w), 1023 (w), 997 (m), 985 (w), 967 (w), 843 (w), 828 (w), 816 (w), 795 (m), 772 (w), 746 (m), 700 (w), 688 (w), 660 (m), 638 (m), 622 (w).

Elementaranalyse (%) für $C_{31}H_{43}Cl_3N_6$:

berechnet: C 61.43, H 7.15, N 13.87, Cl 17.55;

gefunden: C 60.42, H 7.36, N 13.48, Cl 17.89.

3.3.11 Synthese von **3t**

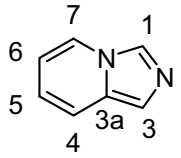
Ansatz und Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift D, beim Ausschütteln wurde statt Petrolether Dichlormethan verwendet. Das Produkt ist hellbraun.

Ausbeute 8.35 g, (19.1 mmol, 95 %)

Summenformel $C_{19}H_{19}Cl_3N_6$

Molmasse 437.76 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)



δ (ppm) = 5.88 (s, 4 H, CH_2), 6.70 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.12 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, CH^6), 7.20 (ddd, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, CH^5), 7.81 (ddd, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, CH^4), 8.39 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, CH^3), 8.73 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 2 H, CH^7), 10.15 (dd, $^4J_{HH}$ = 2.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, CH^1).

^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$) δ (ppm) = 45.5 (*C*H$_2$), 106.0 (*C*H^{Pz}), 113.4 (*C*H^3), 117.3 (*C*H^6), 118.1 (*C*H^4), 124.2 (*C*H^7), 124.6 (*C*H^5), 126.5 (*C*H^1), 129.1 (*C*H^{3a}), 141.2 (*C*^{Pz}).

MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%) 365 (14, [M–H–2Cl]$^+$), 329 (23, [M–2H–3Cl]$^+$), 211 (100, [$C_{12}H_{11}N_4$]$^+$ = [M–2H–3Cl–SA]$^+$), 118 (7, [$C_7H_6N_2$]$^+$ = [SA]$^+$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3412 (vs), 3115 (s), 3079 (s), 3065 (s), 3040 (m), 3016 (w), 2981 (w), 2867 (w), 1717 (w), 1655 (s), 1635 (wm), 1597 (w), 1546 (m), 1445 (w), 1403 (w), 1384 (w), 1344 (w), 1327 (w), 1260 (w), 1228 (w), 1192 (w), 1148 (s), 1127 (m), 1038 (w), 1026 (w), 1012 (w), 999 (w), 921 (w), 855 (w), 816 (m), 787 (m), 749 (m), 627 (m), 540(w), 433 (m).

3.3.12 Synthese von **4a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 2.00 g **3a**.

Ausbeute	2.66 g, (2.95 mmol, 85 %)
Summenformel	$C_{29}H_{34}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	828.61 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.02 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.36 (s, 6 H, CH_3^{Ar4}), 5.52 (s, 4 H, CH_2), 6.63 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.12 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.47 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.65 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.62 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}), 11.63 (s (br), 1 H, N*H*).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.4 (CH$_3^{Ar2,6}$), 21.1 (CH$_3^{Ar2,6}$), 46.5 (CH$_2$), 107.4 (CH^{Pz}), 124.3 (CH^{Im}), 125.3 (CH^{Im}), 130.4 (CH^{Ar3,5}), 131.9 (C^{Ar1}), 135.7 ($C^{Ar2,6}$), 137.5 (CH^{Im2}), 142.3 (C^{Ar4}), 142.3 (br, C^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1367.3 (3, $[2M–PF_6]^+$), 611.2 (32, $[M–PF_6]^+$), 279.2 (100, $[C_{17}H_{19}N_4]^+$ = $[M–2PF_6–SA]^+$), 187.2 (18, $[C_{12}H_{15}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$).

3.3.13 Synthese von **4b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 1.09 g **3b**.

Ausbeute	1.44 g, (1.98 mmol, 99 %)
Summenformel	$C_{27}H_{30}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	728.50 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.06 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 5.52 (s, 4 H, CH_2), 6.63 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.30 (m, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.43 (m, 2 H, CH^{Ar4}), 7.49 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.67 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.66 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}), 11.76 (s (br), 1 H, N*H*).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.4 (CH$_3^{Ar2,6}$), 46.5 (CH$_2$), 107.3 (CH^{Pz}), 124.3 (CH^{Im}), 125.0 (CH^{Im}), 129.9 (CH^{Ar3,5}), 132.0 (CH^{Ar4}), 134.3 (C^{Ar1}), 136.1 ($C^{Ar2,6}$), 137.4 (CH^{Im2}), 142.3 (br, C^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	583.1 (48, $[M–PF_6]^+$), 437.1 (7, $[M–H–2PF_6]^+$), 265.0 (100, $[C_{16}H_{17}N_4]^+$ = $[M–H–2PF_6–SA]^+$), 173.0 (21, $[C_{11}H_{13}N_2]^+$ =

	$[SA+H]^+$).
MS (FAB^-) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3410 (s), 3163 (s), 3105 (w), 3032 (w), 2985 (w), 2931 (w), 2874 (w), 1552 (s), 1477 (m), 1388 (w), 1370 (w), 1192 (s), 1103 (m), 1067 (m), 1035 (m), 998 (m), 957 (m), 838 (vs), 788 (s), 761 (s), 740 (m), 664 (m), 623 (w), 558 (vs).
Schmelzpunkt	227 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{27}H_{30}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 44.51, H 4.15, N 11.54;
	gefunden: C 44.60, H 4.19, N 11.63.

3.3.14 Synthese von **4d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 2.20 g **3d**.

Ausbeute	2.43 g, (2.89 mmol, 87 %)
Summenformel	$C_{35}H_{46}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	840.71 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.13 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 1.16 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 2.31 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 5.53 (s, 4 H, CH_2), 6.64 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.42 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.55 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.60 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.66 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.68 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}), 11.50 (s (br), 1 H, N*H*).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 24.2 (*C*H_3^{iPr}), 29.3 (*C*H^{iPr}), 46.5 (*C*H_2), 107.3 (*C*H^{Pz}), 124.3 (*C*H^{Im}), 125.5 (*C*H^{Ar3,5}), 126.1 (*C*H^{Im}), 131.2 (*C*^{Ar1}), 132.8 (*C*H^{Ar4}), 137.8 (*C*H^{Im2}), 142.3 (br, *C*^{Pz}), 146.5 (*C*^{Ar2,6}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	695.1 (37, $[M–PF_6]^+$), 549.2 (10, $[M–H–2PF_6]^+$), 389.0 (8), 367.0 (10), 339.0 (18), 321.0 (100, $[C_{20}H_{25}N_4]^+$ = $[M–H–2Cl–SA]^+$), 228.9 (16, $[C_{15}H_{21}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$), 138 (10).
MS (FAB^-) *m*/*z* (%)	144.7 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3410 (s), 3162 (m), 3103 (w), 2969 (s), 2935 (m), 2876 (m), 1563 (s), 1553 (s), 1462 (m), 1390 (m), 1369 (m), 1313 (w), 1259 (w), 1185 (s), 1153 (w), 1103 (s), 1073 (s), 1059

	(m), 994 (m), 960 (w), 940 (w), 843 (vs), 757 (m), 740 (m), 672 (w), 636 (w), 558 (vs).
Schmelzpunkt	275 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{35}H_{46}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 50.00, H 5.52, N 10.00;
	gefunden: C 50.06, H 5.25, N 10.50.

3.3.15 Synthese von **4n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 3.00 g **3n**.

Ausbeute	3.41 g, (6.22 mmol, 76 %)
Summenformel	$C_{13}H_{18}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	548.25 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 3.83 (s, 6 H, CH_3), 5.35 (s, 4 H, CH_2), 6.51 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.35 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.38 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.44 (m, 2 H, CH^{Im2}), 11.42 (s (br), 1 H, NH).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 37.0 (CH$_3$), 45.9 (CH$_2$), 107.1 (CH^{Pz}), 123.3 (CH^{Im}), 124.9 (CH^{Im}), 137.1 (CH^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	403.1 (100, $[M–PF_6]^+$), 175.1 (98, $[C_9H_{11}N_4]^+$ = [M–H–2PF_6–SA]$^+$), 147.0 (15), 73.0 (62).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3411 (s), 3171 (s), 3136 (m), 3030 (s), 2973 (w), 1632 (w), 1576 (s), 1482 (w), 1460 (w), 1419 (w), 1384 (w), 1338 (s), 1320 (w), 1267 (w), 1231 (w), 1166 (s), 1145 (s), 1118 (w), 1107 (w), 1092 (w), 1027 (w), 1001 (m), 834 (vs), 793 (s), 762 (s), 754 (s), 742 (m), 686 (w), 622 (s), 613 (m), 558 (vs).
Schmelzpunkt	141 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_{18}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 28.48, H 3.31, N 15.33;
	gefunden: C 28.77, H 3.22, N 15.50.

3.3.16 Synthese von **4q**

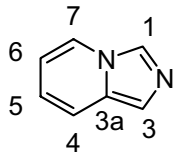
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 785 mg **3q**.

Ausbeute	905 mg, (1.15 mmol, 89 %)
Summenformel	$C_{31}H_{42}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	788.63 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.78 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.12 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.25 (m, 6 H, CH^{Ad}), 5.34 (s, 4 H, CH_2), 6.53 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.42 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, CH^{Im})), 7.58 (dd, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.59 (d, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2 H, CH^{Im2}), 11.40 (s(br), 1 H, N*H*).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 30.4 (*C*H^{Ad}), 35.9 (CH-*C*H$_2$-CH^{Ad}), 42.9 (C-*C*H$_2^{Ad}$), 45.9 (*C*H$_2$), 61.3 (*C*^{Ad}), 107.2 (*C*H^{Pz}), 120.4 (*C*H^{Im}), 123.5 (*C*H^{Im}), 134.3 (*C*H^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	643 (61, $[M–PF_6]^+$), 295 (100, $[C_{18}H_{23}N_4]^+ = [M–H–2PF_6–SA]^+$).
MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (s), 3173 (m), 2918 (s), 2860 (m), 1551 (m), 1458 (m), 1364 (w), 1348 (w), 1310 (m), 1260 (w), 1192 (w), 1152 (s), 1106 (m), 1066 (w), 1034 (w), 999 (w), 986 (w), 967 (w), 940 (w), 842 (vs), 740 (m), 702 (w), 686 (w), 659 (w), 638 (w), 620 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	155 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{31}H_{42}F_{12}N_6P_2$: berechnet: C 47.21, H 5.37, N 10.66; gefunden: C 47.30, H 5.14, N 10.88.

3.3.17 Synthese von **4t**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift E. Ansatzgröße: 2.14 mg **3t**. Braunes Produkt.

Ausbeute	2.39 g, (3.85 mmol, 79 %)
Summenformel	$C_{19}H_{18}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	620.32 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 5.66 (s, 4 H, CH_2), 6.63 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.11 (ddd, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2 H, CH^6), 7.23



(ddd, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, C*H*^{5}), 7.70 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, C*H*^{4}), 7.84 (d, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2 H, C*H*^{3}), 8.28 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 2 H, C*H*^{7}), 9.07 (d, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2 H, C*H*^{1}), 11.50 (s(br), 1 H, N*H*).

^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 47.1 (*C*H$_2$), 107.8 (*C*H^{Pz}), 114.1 (*C*H^3), 119.1 (*C*H^4), 119.1 (*C*H^6), 124.8 (*C*H^7), 126.2 (*C*H^5), 126.5 (*C*H^1), 131.4 (*C*^{3a}), 142.3 (*C*^{Pz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	475 (100, $[M–PF_6]^+$), 211 (98, $[C_{12}H_{11}N_4]^+ = [M–H–2PF_6–SA]^+$).
MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (s), 3161 (m), 2964 (w), 1659 (m), 1550 (m), 1451 (w), 1384 (w), 1351 (w), 1333 (w), 1262 (m), 1233 (w), 1152 (m), 1134 (m), 1094 (w), 1031 (w), 845 (vs), 759 (s), 740 (m), 624 (m), 558 (s), 432 (w).
Schmelzpunkt	190 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{19}H_{18}F_{12}N_6P_2 \cdot 0.5\ CH_3CN$ (640.84 g·mol^{-1}): berechnet: C 37.48, H 3.07, N 14.21; gefunden: C 37.44, H 3.08, N 14.10.

3.4 Synthese von Pyridazin-Imidazol-Verbindungen

3.4.1 Synthese von **6a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.49 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 7.45 g (40.0 mmol, 4.0 eq) **1a**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (100 ml), Diethylether (500 ml).

Ausbeute	4.96 g, (9.51 mmol, 95 %)
Summenformel	$C_{28}H_{30}Cl_2N_6$
Molmasse	521.48 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.26 (s, 12 H, C*H*$_3^{Ar2,6}$), 2.42 (s, 6 H, C*H*$_3^{Ar4}$), 7.23 (s, 4 H, C*H*^{Ar3,5}), 8.16 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H, C*H*^{Im}), 8.89 (s, 2 H, C*H*^{Pdz}), 8.94 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H, C*H*^{Im}), 10.54 (m, 0.05 H, C*H*^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.6 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 21.3 (*C*H$_3^{Ar4}$), 122.0 (*C*H^{Im}), 125.0

	(*C*H^{Pdz}), 127.0 (*C*H^{Im}), 130.9 (*C*H^{Ar3,5}), 132.4 (*C*^{Ar1}), 135.8 (*C*^{Ar2,6}), 138.4 (t, $^{1}J_{CD}$ = 34.5 Hz, *C*D^{Im2}), 138.7 (*C*H^{Im2}), 143.0 (*C*^{Ar4}), 153.4 (*C*^{Pdz}).
MS (FAB^{+}) *m*/*z* (%)	449.3 (100, [M–H–2Cl]$^{+}$), 186.1 (17).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3405 (s), 3138 (w), 3030 (m), 2967 (m), 2921 (m), 2863 (w), 2798 (w), 1607 (m), 1590 (m), 1537 (s), 1486 (w), 1454 (s), 1383 (m), 1328 (m), 1308 (m), 1249 (s), 1157 (w), 1097 (m), 1059 (m), 1042 (m), 963 (m), 954 (w), 933 (w), 855 (m), 809 (m), 761 (m), 730 (w), 665 (m), 624 (m), 582 (m), 550 (w).
Schmelzpunkt	279 °C (Zersetzung).

3.4.2 Synthese von **6b**

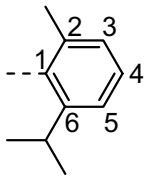
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.75 g (5.00 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 3.44 g (20.0 mmol, 4.0 eq) **1b**. Reaktionszeit: 8 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (25 ml), Diethylether (750 ml).

Ausbeute	1.51 g, (3.06 mmol, 61 %)
Summenformel	$C_{26}H_{26}Cl_2N_6$
Molmasse	493.43 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.29 (s, 12 H, C*H*$_3^{Ar2,6}$), 7.40 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C*H*^{Ar3,5}), 7.51 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C*H*^{Ar4}), 8.18 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, C*H*^{Im}), 8.87 (s, 2 H, C*H*^{Pdz}), 8.93 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, C*H*^{Im}), 10.55 (dd, $^{4}J_{HH}$ = $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.02 H, C*H*^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.6 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 122.1 (*C*H^{Im}), 125.0 (*C*H^{Pdz}), 126.9 (*C*H^{Im}), 130.4 (*C*H^{Ar3,5}), 132.6 (*C*H^{Ar4}), 134.8 (*C*^{Ar1}), 136.2 (*C*^{Ar2,6}), 138.4 (t, $^{1}J_{CD}$ = 34.5 Hz, *C*D^{Im2}), 153.4 (*C*^{Pdz}).
MS (FAB^{+}) *m*/*z* (%)	421 (100, [M–H–2Cl]$^{+}$), 266 (11), 187 (21), 173 (12).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3391 (s), 3141 (w), 2979 (s), 2808 (m), 1590 (m), 1573 (m), 1552 (s), 1538 (s), 1475 (m), 1454 (s), 1438 (s), 1421 (s), 1379 (m), 1329 (s), 1276 (s), 1238 (s), 1169 (m), 1123 (m), 1108 (w), 1090 (m), 1070 (w), 1058 (m), 1041 (m), 965 (w), 950 (m), 923 (w), 847 (m), 791 (s), 773 (m), 757 (m), 660 (m), 631 (m), 592 (w), 568 (w), 533 (w).

Schmelzpunkt	225 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{26}H_{26}Cl_2N_6 \cdot 1.5\ CH_3OH$ (541.49 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 61.00, H 5.96, N 15.52;
	gefunden: C 60.71, H 5.67, N 15.99.

3.4.3 Synthese von **6c**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.75 g (5.00 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 6.01 g (30.0 mmol, 6.0 eq) **1c**. Reaktionszeit: 20 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (500 ml).

Ausbeute	2.36 g, (4.29 mmol, 86 %)
Summenformel	$C_{30}H_{34}Cl_2N_6$
Molmasse	549.54 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	 δ (ppm) = 1.28 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 1.31 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 2.27 (s, 3 H, CH_3^{Me}), 2.71 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, CH^{iPr}), 7.41 (m, 2 H, CH^{Ar3}), 7.54 (m, 2 H, CH^{Ar5}), 7.62 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.23 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.89 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.96 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 10.62 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.03 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.9 (CH_3^{Me}), 24.2 (CH_3^{iPr}), 24.6 (CH_3^{iPr}), 29.7 (CH^{iPr}), 122.2 (CH^{Im}), 125.0 (CH^{Pdz}), 126.2 (CH^{Ar5}), 127.5 (CH^{Im}), 130.2 (CH^{Ar3}), 133.0 (CH^{Ar4}), 133.4 (C^{Ar1}), 136.2 (C^{Ar2}), 138.4 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 138.7 (CH^{Im2}), 146.8 (C^{Ar6}), 153.5 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	477.3 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 201.1 (17).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3427 (s), 3048 (m), 2965 (s), 2929 (m), 2869 (m), 1591 (m), 1552 (m), 1533 (s), 1476 (m), 1452 (s), 1386 (w), 1366 (w), 1326 (m), 1266 (m), 1230 (m), 1177 (w), 1098 (m), 1063 (m), 1042 (m), 964 (w), 953 (w), 794 (m), 753 (m), 667 (m), 626 (m).
Schmelzpunkt	225 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{30}H_{34}Cl_2N_6 \cdot 1\ CH_3OH$ (581.58 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 64.02, H 6.59, N 14.45;
	gefunden: C 63.35, H 6.47, N 14.70.

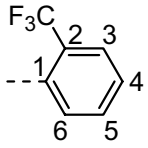
3.4.4 Synthese von **6d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.75 g (5.00 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 4.57 g (20.0 mmol, 4.0 eq) **1d**. Reaktionszeit: 4 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (10 ml), Diethylether (600 ml).

Ausbeute	2.30 g, (3.80 mmol, 76 %)
Summenformel	$C_{34}H_{42}Cl_2N_6$
Molmasse	605.64 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.29 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 1.32 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 2.63 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 7.54 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.71 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.30 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.90 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.97 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 2 H, CH^{Im}), 10.72 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 0.05 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 24.4 (*C*H$_3^{iPr}$), 24.6 (*C*H$_3^{iPr}$), 29.9 (*C*H^{iPr}), 122.1 (*C*H^{Im}), 125.1 (*C*H^{Pdz}), 126.0 (*C*H^{Ar3,5}), 128.2 (*C*H^{Im}), 131.7 (*C*^{Ar1}), 133.4 (*C*H^{Ar4}), 138.4 (*C*H^{Im2}), 138.5 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, *C*D^{Im2}), 146.8 (*C*^{Ar2,6}), 153.5(*C*^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	533 (100, $[M–H–2Cl]^+$), 373 (21), 341 (17), 229 (52, $[C_{15}H_{21}N_6]^+$ = $[SA+H]^+$), 186 (10).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (m), 3159 (w), 3068 (m), 2965 (s), 2930 (m), 2870 (m), 2790 (w), 1623 (w), 1591 (m), 1552 (m), 1533 (s), 1457 (s), 1445 (s), 1387 (m), 1367 (m), 1322 (m), 1261 (m), 1226 (m), 1182 (w), 1151 (w), 1097 (m), 1060 (m), 1042 (m), 964 (m), 953 (m), 937 (w), 834 (w), 807 (m), 759 (m), 671 (m), 627 (m), 520 (w).
Schmelzpunkt	250 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{34}H_{42}Cl_2N_6 \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (775.51 g·mol^{-1}): berechnet: C 55.76, H 5.98, N 10.84; gefunden: C 55.56, H 6.16, N 11.03.

3.4.5 Synthese von **6i**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.50 g (3.36 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 4.27 g (20.1 mmol, 6.0 eq) **1i**. Reaktionszeit: 20 h, Temperatur: 115 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (15 ml), Diethylether (800 ml).

Ausbeute	0.67 g, (1.17 mmol, 35 %)
Summenformel	$C_{24}H_{16}Cl_2F_6N_6$
Molmasse	573.32 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 8.03 (m, 3 H, C*H*^{Ar}), 8.13 (m, 1 H, C*H*^{Ar}), 8.36 (m, 2 H, C*H*^{Im}), 8.90 (s, 2 H, C*H*^{Pdz}), 8.91 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, C*H*^{Im}), 10.78 (s, 0.02 H, C*H*^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD) 	δ (ppm) = 121.4 (*C*H^{Im}), 124.1 (q, $^1J_{C,F}$ = 273 Hz, *C*F$_3$), 125.2 (*C*H^{Pdz}), 127.5 (q, $^2J_{C,F}$ = 32 Hz, *C*H^{Ar2}), 128.1 (*C*H^{Im}), 129.1 (q, $^2J_{C,F}$ = 5 Hz, *C*H^{Ar3}), 131.1 (*C*H^{Ar5}), 133.2 (m, *C*^{Ar1}), 133.9 (*C*H^{Ar6}), 135.7 (*C*H^{Ar4}), 139.2 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, *C*D^{Im2}), 153.4 (*C*^{Pdz}).
^{19}F-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = –60.0 (d, *J* = 0.6 Hz, C*F*$_3$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	501.1 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 325.0 (25), 211.9 (21), 69.0 (16).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3428 (m), 3041 (m), 2802 (w), 1607 (m), 1588 (m), 1555 (s), 1539 (s), 1502 (w), 1450 (s), 1384 (w), 1317 (s), 1286 (m), 1260 (m), 1183 (s), 1126 (s), 1075 (m), 1054 (m), 1035 (m), 964 (w), 954 (w), 840 (w), 779 (m), 696 (w), 673 (w), 638 (m), 596 (w).
Schmelzpunkt	220 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{24}H_{16}Cl_2F_6N_6$: berechnet: C 50.28, H 2.81, N 14.66; gefunden: C 49.56, H 2.90, N 14.44.

3.4.6 Synthese von **6m**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.49 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 6.61 g (60.0 mmol, 6.0 eq) **1m**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 140 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (40 ml), Diethylether (500 ml).

Ausbeute	Nicht bestimmt. Es wurde ein schwarzes Öl erhalten, das noch Teile des hygroskopischen Ausgangsmaterials **1m** enthielt.

Summenformel	$C_{16}H_{22}Cl_2N_6$
Molmasse	369.29 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.45 (m, 6 H, CH_3^{Im}), 2.53 (m, 6 H, CH_3^{Im}), 4.02 (s, 6 H, N-CH_3), 8.55 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.55 (s, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 8.2 (CH$_3^{Im}$), 10.0 (CH$_3^{Im}$), 34.9 (N-CH$_3$), 128.5 (CH^{Pdz}), 128.6 (C^{Im}), 130.8 (C^{Im}), 137.1 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 154.0 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	333.1 (14, [M–Cl]$^+$), 297.2 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 111.1 (72, [$C_6H_{11}N_2$]$^+$ = [SA+H]$^+$).

3.4.7 Synthese von **6n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.49 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 1.64 g (20.0 mmol, 2.0 eq) **1n**. Reaktionszeit: 3 h, Temperatur: 110 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (40 ml), THF (statt Diethylether) (300 ml).

Ausbeute	1.74 g, (5.56 mmol, 56 %)
Summenformel	$C_{12}H_{14}Cl_2N_6$
Molmasse	313.19 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CD_3\underline{OD}$)	δ (ppm) = 4.21 (s, 6 H, CH_3), 8.01 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.62 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.77 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.30 (m, 0.07 H, CH^{Im2}).
^{1}H-NMR ($CD_3\underline{OH}$)	δ (ppm) = 4.21 (s, 6 H, CH_3), 8.01 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.62 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.77 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.30 (m, 2 *H*, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR ($CD_3\underline{OD}$)	δ (ppm) = 37.6 (CH$_3$), 121.1 (CH^{Im}), 124.6 (CH^{Pdz}), 126.6 (CH^{Im}), 137.6 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 137.9 (CH^{Im2}), 153.1 (C^{Pdz}).
^{13}C-NMR ($CD_3\underline{OH}$)	δ (ppm) = 37.5 (CH$_3$), 121.0 (CH^{Im}), 124.5 (CH^{Pdz}), 126.5 (CH^{Im}), 137.7 (CH^{Im2}), 153.0 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	241 (100, [M–H–2Cl]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3428 (m), 3143 (m), 3086 (m), 3069 (m), 3035 (s), 1600 (m), 1584 (m), 1568 (m), 1544 (m), 1536 (m), 1459 (s), 1357 (m), 1270 (w), 1241 (s), 1219 (w), 1083 (m), 1057 (w), 1037 (m), 1017 (w), 963 (m), 950 (w), 829 (s), 815 (w), 761 (w),

	613 (m), 607 (m).
Schmelzpunkt	278 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{12}H_{14}Cl_2N_6$:
	berechnet: C 46.02, H 4.51, N 26.83, Cl 22.64;
	gefunden: C 45.15, H 4.48, N 26.76, Cl 22.53.

3.4.8 Synthese von **6o**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.49 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 2.48 g (20.0 mmol, 2.0 eq) **1o**. Reaktionszeit: 2 h, Temperatur: 140 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (10 ml), THF (statt Diethylether) (300 ml).

Ausbeute	1.71 g, (4.30 mmol, 43 %)
Summenformel	$C_{18}H_{26}Cl_2N_6$
Molmasse	397.35 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.05 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, CH_3), 1.50 (m, 4 H, CH_2-CH_3), 2.05 (m, 4 H, CH_2-CH_2-CH_2), 4.48 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4 H, N-CH_2-CH_2), 8.09 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.63 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.76 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.29 (m, 0.05 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 13.9 (CH_3), 20.5 (CH_2-CH_3), 33.0 (CH_2-CH_2-CH_2), 51.7 (N-CH_2-CH_2), 121.2 (CH^{Im}), 124.5 (CH^{Pdz}), 125.3 (CH^{Im}), 136.9 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 137.2 (CH^{Im2}), 153.1 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	325.1 (100, [M–H–2Cl]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3460 (m), 3399 (m), 3140 (w), 3085 (m), 3056 (m), 3012 (m), 2961 (m), 2935 (m), 2874 (m), 2820 (w), 1623 (m), 1595 (s), 1580 (m), 1567 (m), 1547 (s), 1464 (s), 1418 (m), 1364 (m), 1355 (m), 1318 (w), 1298 (m), 1260 (m), 1239 (s), 1213 (m), 1156 (w), 1102 (m), 1085 (s), 1063 (m), 1043 (s), 1023 (m), 966 (s), 953 (m), 843 (m), 821 (w), 789 (m), 765 (m), 756 (w), 733 (w), 668 (m), 659 (w), 645 (m), 626 (m), 620 (m).
Schmelzpunkt	267 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{26}Cl_2N_6$:
	berechnet: C 54.41, H 6.60, N 21.15, Cl 17.84;
	gefunden: C 53.32, H 6.61, N 20.74, Cl 18.41.

3.4.9 Synthese von **6p**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 3.72 g (25.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 6.21 g (50.0 mmol, 2.0 eq) **1p**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 110 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (50 ml), Diethylether (800 ml). Zusätzlich wurde das Produkt mit Dichlormethan (100 ml) und Diethylether (100 ml) gewaschen.

Ausbeute	7.42 g, (18.7 mmol, 75 %)
Summenformel	$C_{18}H_{26}Cl_2N_6$
Molmasse	397.35 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.88 (s, 18 H, C$H_3^{t\mathrm{Bu}}$), 8.34 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.68 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.94 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.19 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 29.8 (CH$_3^{t\mathrm{Bu}}$), 63.2 ($C^{t\mathrm{Bu}}$), 121.4 (CH$^{\mathrm{Im}}$), 123.1 (CH$^{\mathrm{Im}}$), 124.8 (CH$^{\mathrm{Pdz}}$), 135.7 (CH$^{\mathrm{Im2}}$), 153.1 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	325 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 269 (27), 164 (6).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3415 (m), 3215 (m), 3162 (w), 3140 (w), 3053 (m), 3030 (m), 2972 (m), 2916 (w), 2879 (w), 1797 (w), 1786 (w), 1738 (w), 1700 (w), 1679 (m), 1606 (m), 1595 (s), 1576 (s), 1550 (s), 1535 (s), 1460 (s), 1414 (m), 1377 (s), 1356 (s), 1336 (s), 1309 (m), 1278 (m), 1243 (s), 1223 (s), 1152 (m), 1113 (m), 1092 (s), 1072 (m), 1038 (s), 1001 (w), 967 (s), 955 (m), 868 (w), 860 (w), 831 (s), 810 (s), 783 (m), 763 (m), 749 (m), 655 (s), 618 (s), 612 (s), 545 (w), 533 (w), 521 (w), 470 (w), 433 (w).
Schmelzpunkt	250 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{26}Cl_2N_6$ berechnet: C 54.41, H 6.60, N 21.15, Cl 17.84; gefunden: C 53.72, H 6.59, N 20.58, Cl 17.77.

3.4.10 Synthese von **6q**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.30 g (2.00 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 2.43 g (12.0 mmol, 6.0 eq) **1q**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (50 ml), Diethylether (500 ml).

Ausbeute	0.98 g, (1.77 mmol, 88 %)
Summenformel	$C_{30}H_{38}Cl_2N_6$

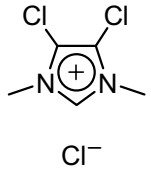
Molmasse	553.57 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.90 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.37 (m, 18 H, CH^{Ad}, CH_2^{Ad}), 8.29 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.64 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.3 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.83 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.10 (m, 0.03 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 31.1 (*C*H^{Ad}), 36.3 (CH-*C*H$_2$-CH^{Ad}), 43.2 (C-*C*H$_2^{Ad}$), 63.0 (*C*^{Ad}), 121.2 (*C*H^{Im}), 122.1 (*C*H^{Pdz}), 124.6 (*C*H^{Im}), 133.4 (*C*H^{Im2}), 134.9 (t, $^{1}J_{CD}$ = 34.5 Hz, *C*D^{Im2}), 153.2 (*C*^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	481 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 347 (10), 315 (9).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3416 (m), 3203 (m), 3053 (s), 2913 (s), 2849 (s), 1604 (m), 1590 (m), 1577 (m), 1566 (m), 1551 (s), 1539 (s), 1484 (w), 1461 (s), 1414 (w), 1366 (m), 1360 (m), 1346 (m), 1334 (m), 1309 (m), 1274 (m), 1262 (m), 1213 (s), 1162 (w), 1099 (s), 1039 (m), 988 (w), 967 (m), 953 (w), 828 (m), 814 (m), 807 (m), 769 (w), 762 (w), 690 (w), 657 (m), 637 (m), 621 (m), 543 (w), 477 (w), 450 (w).
Schmelzpunkt	327 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{30}H_{38}Cl_2N_6$: berechnet: C 65.09, H 6.92, N 15.18, Cl 12.81; gefunden: C 65.13, H 6.93, N 14.75, Cl 12.55.

3.4.11 Versuch der Synthese von **6r**

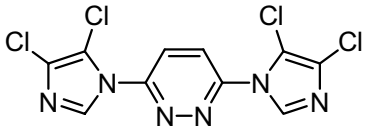
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.68 g (4.56 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 4.10 g (27.3 mmol, 6.0 eq) **1r**. Reaktionszeit: 19 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (1000 ml). Der erhaltene Feststoff konnte als **7r** identifiziert werden. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt und der erhaltene orange-gelbe Feststoff per Säulenchromatographie weiter gereinigt.

Ein Teil des Feststoffs wurde für zwei aufeinander folgende Trennungen mit Methanol/ Dichlormethan (1:19) und Tetrahydrofuran/ Chloroform (19:1) verwendet. In der ersten Trennung wurde eine Fraktion mit R_f = 0.40 abgetrennt und für die zweite Trennung eingesetzt. Hier konnte eine Fraktion mit R_f = 0.87 erhalten werden, die einen gelben Feststoff lieferte, der als **8r** identifiziert wurde.

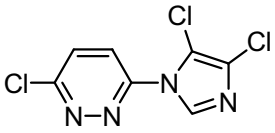
Aus dem Rest des ursprünglich erhaltenen orange-gelben Feststoffs konnte durch zwei aufeinander folgende Trennungen per Säulenchromatographie auch **9r** als hellgelber Feststoff isoliert werden. Mit Ethylacetat/ Petrolether (1:1) konnten vier gelbbraune Fraktionen erhalten werden, die R_f-Werte und Farben der Spots auf DC-Karten bei 366 nm waren: R_f = 0.76 (blau), 0.62 (schwach blau), 0.44 (grün), 0.2 (grün). Die Fraktion mit R_f = 0.44 wurde durch erneute Säulenchromatographie weiter gereinigt, als Laufmittel wurde Chloroform/ Tetrahydrofuran (4:1) verwendet. Die Hauptfraktion (**9r**) mit R_f = 0.60 konnte von zwei weiteren Fraktionen (R_f = 0.85 und R_f = 0) abgetrennt werden.



7r



8r



9r

Analytik für **7r**:

Ausbeute	0.36 g, (1.79 mmol, 39 %)
Summenformel	$C_5H_7Cl_3N_2$
Molmasse	201.48 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 3.93 (s, 6 H, CH_3), 9.27 (s, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 35.6 (*C*H$_3$), 121.2 (*C*^{Im}), 138.0 (*C*H^{Im2}).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	165.0 (100, [M–Cl]$^+$), 131.1 (16).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	165.0 (100, [M–Cl]$^+$), 131.1 (24).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3428 (s), 3117 (m), 3001 (vs), 2961 (s), 1712 (w), 1628 (w), 1572 (vs), 1560 (vs), 1536 (w), 1452 (m), 1443 (m), 1411 (m), 1395 (w), 1375 (w), 1347 (m), 1224 (s), 1168 (vs), 1159 (vs), 1128 (w), 1094 (w), 1078 (w), 860 (m), 832 (w), 612 (vs), 543 (w), 520 (w), 434 (w).
Schmelzpunkt	195 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_5H_7Cl_3N_2$: berechnet: C 29.81, H 3.50, N 13.90; gefunden: C 29.75, H 3.81, N 13.74.

Analytik für **8r**:

Summenformel	$C_{10}H_4Cl_4N_6$

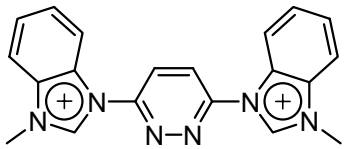
Molmasse	349.99 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 8.47 (s, 2 H, CH^{Im2}), 8.49 (s, 2 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 112.4 (C^{Im}), 126.4 (CH^{Pdz}), 127.5 (C^{Im}), 136.4 (CH^{Im2}), 151.5 (C^{Pdz}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	350 (100, [M]$^+$), 313 (14, [M–Cl]$^+$), 287 (39), 135 (10), 109(10).

Analytik für **9r**:

Summenformel	$C_7H_3Cl_3N_4$
Molmasse	249.48 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 8.23 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.28 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.38 (s, 1 H, CH^{Im2})
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 112.3 (C^{Im}), 126.5 (CH^{Pdz5}), 127.3 (C^{Im}), 131.5 (CH^{Pdz4}), 136.3 (CH^{Im2}), 151.1 (C^{Pdz6}), 156.3 (C^{Pdz3}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	248 (100, [M]$^+$), 221 (23), 213 (57, [M–Cl]$^+$), 187 (47), 149 (26), 73 (18).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3442 (m), 3110 (s), 3066 (m), 2962 (m), 2929 (m), 1683 (m), 1568 (m), 1552 (m), 1524 (m), 1478 (s), 1423 (s), 1342 (m), 1290 (w), 1265 (s), 1200 (m), 1189 (w), 1175 (w), 1155 (s), 1096 (m), 1020 (m), 954 (s), 855 (m), 847 (m), 803 (w), 780 (m), 667 (m), 653 (w), 617 (w), 564 (w), 489 (w), 452 (w).
Schmelzpunkt	120 °C.

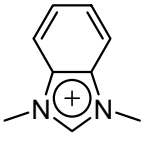
3.4.12 Versuch der Synthese von **6s**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.49 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 7.93 g (60.0 mmol, 6.0 eq) **1s**. Reaktionszeit: 48 h, Temperatur: 110 °C oder 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (75 ml), Diethylether (1500 ml). Als Hauptprodukt wurde **6s** (110 °C) bzw. **7s** (160 °C) erhalten. Als im Filtrat enthaltenes Nebenprodukt konnte **8s** identifiziert werden.



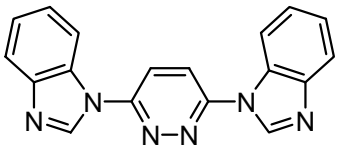
2 Cl⁻

6s



Cl⁻

7s



8s

Analytik für **6s**:

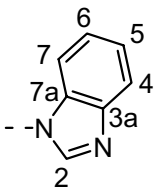
Summenformel	$C_{20}H_{18}Cl_2N_6$
Molmasse	413.30 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 4.38 (s, 6 H, CH_3), 7.90 (m, 4 H, CH^{BzIm}), 8.15 (m, 2 H, CH^{BzIm}), 8.68 (m, 2 H, CH^{BzIm}), 8.84 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.19 (s, 0.01 H, CH^{BzIm2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 34.8 (CH$_3$), 115.0 (CH^{BzIm}), 117.6 (CH^{BzIm}), 126.2 (CH^{Pdz}), 129.4 (CH^{BzIm}), 130.0 (CH^{BzIm}), 131.2 (C^{BzIm}), 134.1 (C^{BzIm}), 143.9 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{BzIm2}), 154.2 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	341.2 (100, [M–H–2Cl]$^+$).

Analytik für **7s**:

Summenformel	$C_9H_{11}ClN_2$
Molmasse	182.65 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 4.15 (s, 6 H, CH_3), 7.73 (m, 2 H, CH^{BzIm}), 7.95 (m, 2 H, CH^{BzIm}), 9.43 (s, 1 H, CH^{BzIm2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	147 (100, [M–Cl]$^+$).

Analytik für **8s**:

Summenformel	$C_{18}H_{12}N_6$
Molmasse	312.33 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 7.36 (m, 2 H, CH^{BzIm5}), 7.43 (m, 2 H, CH^{BzIm6}), 7.79 (m, 2 H, CH^{BzIm4}), 8.42 (m, 2 H, CH^{BzIm7}), 8.67 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 9.15 (s, 2 H, CH^{BzIm2}).



^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 114.5 (CH^{BzIm7}), 119.9 (CH^{BzIm4}), 122.4 (CH^{Pdz}), 123.5 (CH^{BzIm5}), 124.3 (CH^{BzIm6}), 131.4 (C^{BzIm}), 142.2 (CH^{BzIm2}), 144.1 (C^{BzIm}), 152.1 (C^{Pdz}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	312.0 (100, $[M]^+$), 283.0 (14), 132.0 (34).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3361 (s), 3084 (w), 3064 (w), 3055 (w), 2960 (w), 2927 (m), 2855 (w), 1611 (w), 1592 (w), 1561 (m), 1497 (s), 1478 (m), 1460 (vs), 1444 (s), 1363 (w), 1312 (m), 1298 (w), 1282 (w), 1241 (m), 1211 (w), 1194 (m), 1143 (w), 1039 (m), 1010 (w), 831 (w), 766 (m), 738 (s), 428 (w).
Schmelzpunkt	220 °C.

3.4.13 Synthese von **8**

Durchführung in Anlehnung an allgemeine Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 2.74 g (18.4 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, 2.50 g (36.7 mmol, 2.0 eq) 1*H*-Imidazol (statt Pyrazol).

Ausbeute	1.79 g, (8.44 mmol, 46 %)
Summenformel	$C_{10}H_8N_6$
Molmasse	212.21 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 7.23 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.10 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.46 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.68 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 116.6 (CH^{Im}), 121.5 (CH^{Pdz}), 130.6 (CH^{Im}), 135.3 (CH^{Im2}), 151.1 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	212 (100, $[M]^+$), 185 (26).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (m), 3147 (w), 3119 (m), 3109 (m), 3048 (w), 3017 (w), 1638 (w), 1578 (s), 1519 (m), 1491 (s), 1461 (m), 1373 (w), 1322 (s), 1305 (m), 1281 (m), 1253 (w), 1240 (w), 1165 (w), 1110 (m), 1068 (m), 1055 (m), 1036 (s), 968 (m), 958 (w), 908 (m), 861 (m), 824 (m), 768 (m), 756 (w), 750 (w), 647 (s), 618 (m), 492 (m).
Schmelzpunkt	271 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{10}H_8N_6$: berechnet: C 56.60, H 3.80, N 39.60; gefunden: C 55.93, H 3.86, N 38.94.

3.4.14 Synthese von **10b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 3.46 g (23.2 mmol, 4.0 eq) **XXVI**, 1.00 g (5.81 mmol, 1.0 eq) **1b**. Reaktionszeit: 4 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (30 ml), Diethylether (800 ml).

Ausbeute	1.73 g, (5.39 mmol, 93 %)
Summenformel	$C_{15}H_{14}Cl_2N_4$
Molmasse	321.20 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.23 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.49 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 8.12 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.22 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.43 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.79 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.38 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.5 (CH$_3^{Ar2,6}$), 122.0 (CH^{Im}), 123.9 (CH^{Pdz5}), 126.7 (CH^{Im}), 130.4 (CH^{Ar3,5}), 132.6 (CH^{Ar4}), 133.5 (CH^{Pdz4}), 134.8 (C^{Ar1}), 136.2 ($C^{Ar2,6}$), 138.1 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 152.0 (C^{Pdz6}), 159.4 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	607 (5, [M–H–2Cl]$^+$), 285 (100, [M–Cl$^+$]).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	677 (7, [2M+Cl]$^-$), 508 (5, [M+NBA+Cl]$^-$), 357 (62, [M+Cl]$^-$), 341 (8, [2×NBA+Cl]$^-$), 188 (100, [NBA+Cl]$^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3404 (m), 3177 (w), 3127 (w), 3084 (m), 3017 (m), 2974 (m), 2943 (m), 2806 (w), 1573 (m), 1552 (s), 1540 (s), 1475 (m), 1438 (s), 1422 (s), 1378 (m), 1330 (m), 1276 (m), 1238 (s), 1169 (m), 1124 (m), 1103 (w), 1071 (w), 1058 (m), 1038 (w), 950 (m), 851 (w), 798 (m), 772 (m), 756 (m), 735 (w), 668 (w), 661 (m), 632 (w), 593 (w), 568 (w), 522 (w), 484 (w), 475 (w).
Schmelzpunkt	280 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{15}H_{14}Cl_2N_4$: berechnet: C 56.09, H 4.39, N 17.44, Cl 22.08; gefunden: C 56.07, H 4.45, N 17.10, Cl 22.06.

3.4.15 Synthese von **10d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 12.8 g (86.1 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 3.25 g (14.4 mmol, 1.0 eq) **1d**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 130 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (800 ml).

Ausbeute	2.16 g, (5.72 mmol, 40 %)
Summenformel	$C_{19}H_{22}Cl_2N_4$
Molmasse	377.31 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.27 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 1.29 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 2.57 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, CH^{iPr}), 7.53 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.69 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 8.25 (m, 2 H, CH^{Im}, CH^{Pdz4}), 8.52 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.85 (m, 1 H, CH^{Im}), 10.59 (m, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 24.3 (CH_3^{iPr}), 24.6 (CH_3^{iPr}), 29.9 (CH^{iPr}), 122.1 (CH^{Im}), 124.2 (CH^{Pdz5}), 126.0 ($CH^{Ar3,5}$), 128.1 (CH^{Im}), 131.8 (C^{Ar1}), 133.4 (CH^{Pdz4}), 133.5 (CH^{Ar4}), 138.6 (CH^{Im2}), 146.8 ($C^{Ar2,6}$), 152.1 (C^{Pdz6}), 159.3 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	341 (100, [M–Cl$^+$]).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	413 (14, [M+Cl]$^-$), 341 (10, [2×NBA+Cl]$^-$), 188 (100, [NBA+Cl]$^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3410 (s), 3132 (w), 3034 (m), 2968 (m), 2932 (m), 2871 (m), 2792 (w), 1624 (w), 1590 (w), 1571 (m), 1551 (s), 1535 (s), 1477 (w), 1460 (m), 1426 (s), 1387 (m), 1376 (m), 1368 (w), 1353 (w), 1323 (m), 1270 (w), 1257 (w), 1224 (m), 1182 (w), 1164 (m), 1128 (w), 1109 (w), 1058 (m), 952 (m), 938 (w), 843 (m), 807 (m), 774 (w), 760 (m), 670 (w), 628 (w), 588 (w), 521 (w), 438 (w).
Schmelzpunkt	287 °C (Zersetzung).

3.4.16 Synthese von **10h**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 2.36 g (15.9 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 0.50 g (2.64 mmol, 1.0 eq) **1h**. Reaktionszeit: 2 h, Temperatur: 130 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (25 ml), Diethylether (200 ml).

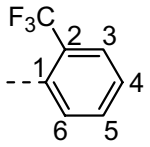
Ausbeute	0.69 g, (mmol, 77 %)

Summenformel	$C_{13}H_9Cl_2N_5O_2$
Molmasse	338.15 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD:D_2O=2:1)	δ (ppm) = 8.17 (m, 2 H, CH^{Ar}), 8.29 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.47 (d, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.50 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.58 (m, 2 H, CH^{Ar}), 8.69 (d, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.68 (m, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD:D_2O=2:1)	δ (ppm) = 122.1 (CH^{Im}), 124.2 (CH^{Pdz5}), 124.3 (CH^{Im}), 124.9 (C$H^{Ar2,6}$), 127.0 (C$H^{Ar3,5}$), 134.3 (CH^{Pdz4}), 135.7 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 140.1 (C^{Ar1}), 149.8 (C^{Ar4}), 151.4 (C^{Pdz6}), 159.5 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	641.0 (4, $[2M–Cl]^+$), 302.1 (100, $[M–Cl]^+$), 286.1 (10), 256.0 (12, $[M–Cl–NO_2]^+$).
MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%)	372 (44, $[M+Cl]^–$), 341 (18, $[2×NBA+Cl]^–$), 337 (32, $[M]^–$), 188 (100, $[NBA+Cl]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3410 (m), 3047 (m), 3017 (m), 2829 (w), 1680 (w), 1620 (m), 1599 (m), 1576 (m), 1557 (s), 1528 (s), 1425 (s), 1383 (m), 1350 (s), 1336 (s), 1295 (m), 1263 (m), 1164 (m), 1126 (m), 1111 (m), 1060 (m), 1013 (w), 951 (m), 854 (s), 774 (m), 750 (s), 683 (m), 618 (m), 568 (w), 532 (w), 506 (w).
Schmelzpunkt	241 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_9Cl_2N_5O_2$: berechnet: C 46.17, H 2.68, N 20.97, Cl 20.71; gefunden: C 46.30, H 2.90, N 19.87, Cl 20.74.

3.4.17 Synthese von **10i**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 15.5 g (104 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 3.69 g (17.4 mmol, 1.0 eq) **1i**. Reaktionszeit: 23 h, Temperatur: 115 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (1000 ml). Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt, mit wiederholter identischer Aufarbeitung konnte weiteres Produkt isoliert werden, beide erhaltenen Chargen wurden vereinigt.

Ausbeute	5.29 g, (14.6 mmol, 84 %)
Summenformel	$C_{14}H_9Cl_2F_3N_4$
Molmasse	361.15 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 8.03 (m, 3 H, CH^{Ar}), 8.12 (m, 1 H, CH^{Ar}), 8.26 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.32 (m, 1 H, CH^{Im}), 8.55 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.81 (m, 1 H, CH^{Im}), 10.65 (m, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD) 	δ (ppm) = 121.4 (CH^{Im}), 124.1 (q, $^1J_{C,F}$ = 273 Hz, CF$_3$), 124.2 (CH^{Pdz5}), 127.4 (q, $^2J_{C,F}$ = 32 Hz, CH^{Ar2}), 127.9 (CH^{Im}), 129.0 (q, $^2J_{C,F}$ = 5 Hz, CH^{Ar3}), 131.1 (CH^{Ar5}), 133.1 (m, C^{Ar1}), 133.7 (CH^{Pdz4}), 133.8 (CH^{Ar6}), 135.6 (CH^{Ar4}), 138.8 (t, $^1J_{CD}$ = 35 Hz, CD^{Im2}), 139.1 (CH^{Im2}), 151.8 (C^{Pdz6}), 159.5 (C^{Pdz3}).
^{19}F-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = –60.1 (CF_3).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	325.1 (100, [M–Cl]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3429 (m), 3034 (m), 2941 (m), 1606 (w), 1553 (m), 1531 (m), 1458 (w), 1428 (s), 1352 (m), 1323 (s), 1286 (m), 1246 (m), 1185 (s), 1131 (s), 1122 (s), 1086 (m), 1056 (m), 1032 (m), 949 (w), 856 (m), 795 (m), 773 (m), 697 (w), 661 (m), 639 (m), 631 (m), 597 (w), 533 (w).
Schmelzpunkt	236 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{14}H_9Cl_2F_3N_4$: berechnet: C 46.56, H 2.51, N 15.51; gefunden: C 46.50, H 2.76, N 15.41.

3.4.18 Synthese von **10j**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 3.82 g (25.6 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 1.00 g (4.27 mmol, 1.0 eq) **1j**. Reaktionszeit: 16 h, Temperatur: 115 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (15 ml), Diethylether (700 ml).

Ausbeute	1.45 g, (mmol, 89 %)
Summenformel	$C_{13}H_5Cl_2F_5N_4$
Molmasse	383.10 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 8.26 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.40 (m, 1 H, CH^{Im}), 8.51 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.88 (d, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.76 (m, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 122.3 (CH^{Im}), 124.2 (CH^{Pdz5}), 126.8 (CH^{Im}), 133.7 (CH^{Pdz4}), 151.8 (C^{Pdz6}), 159.8 (C^{Pdz3}). Die Identifizierung und

	Zuordnung der Kohlenstoff-Signale des C_6F_5-Rings ist aufgrund der Kopplungen mit ^{19}F nicht möglich, diese Signale sind nicht aufgeführt.
^{19}F-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = –162.2 (m, 2 F, CF^{Ar}), –151.2 (tt, $^3J_{F,F}$ = 20.8 Hz, $^4J_{F,F}$ = 3.4 Hz, 1 F, CF^{Ar4}), –148.0 (m, 2 F, CF^{Ar}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	347 (100, $[M–Cl]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3421 (m), 3054 (w), 2965 (w), 1683 (w), 1590 (w), 1559 (m), 1524 (s), 1476 (w), 1421 (m), 1384 (w), 1337 (w), 1315 (w), 1262 (w), 1217 (w), 1159 (w), 1121 (w), 1085 (m), 1057 (w), 998 (m), 954 (w), 888 (w), 839 (w), 817 (m), 773 (w), 627 (w).
Schmelzpunkt	188 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_5Cl_2F_5N_4 \cdot 0.5\ H_2O$ (392.11 $g \cdot mol^{-1}$): berechnet: C 39.82, H 1.54, N 14.29; gefunden: C 39.87, H 1.66, N 13.84.

3.4.19 Synthese von **10k**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 5.13 g (34.4 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 1.00 g (5.74 mmol, 1.0 eq) **1k**. Reaktionszeit: 20 h, Temperatur: 130 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (10 ml), Diethylether (500 ml).

Ausbeute	1.44 g, (4.46 mmol, 78 %)
Summenformel	$C_{14}H_{12}Cl_2N_4O$
Molmasse	323.18 $g \cdot mol^{-1}$
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 3.91 (s, 3 H, CH_3), 7.21 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.85 (m, 2 H, C$H^{Ar2,6}$), 8.22 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.56 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.70 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.55 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 56.5 (CH_3), 116.6 (C$H^{Ar3,5}$), 121.5 (CH^{Im}), 123.9 (CH^{Pdz5}), 124.6 (CH^{Im}), 125.2 (C$H^{Ar2,6}$), 128.9 (C^{Ar1}), 133.6 (CH^{Pdz4}), 135.8 (CH^{Im2}), 151.9 (C^{Pdz6}), 159.2 (C^{Pdz3}), 162.8 (C^{Ar4}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	287 (100, $[M–Cl^+]$).

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3414 (s), 3083 (m), 3021 (m), 2964 (m), 2842 (w), 1613 (m), 1574 (m), 1552 (s), 1513 (s), 1455 (w), 1427 (s), 1383 (w), 1340 (w), 1311 (w), 1282 (m), 1259 (s), 1184 (m), 1170 (m), 1125 (w), 1057 (m), 1022 (m), 951 (m), 837 (m), 799 (w), 773 (w), 622 (m), 525 (w).
Schmelzpunkt	138 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{14}H_{12}Cl_2N_4O \cdot 0.5\ H_2O$ (332.18 $g \cdot mol^{-1}$): berechnet: C 50.62, H 3.94, N 16.87; gefunden: C 50.24, H 3.81, N 17.15.

3.4.20 Synthese von **10p**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 18.0 g (121 mmol, 6.0 eq) **XXVI**, 2.50 g (20.1 mmol, 1.0 eq) **1p**. Reaktionszeit: 22 h, Temperatur: 120 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (50 ml), Diethylether (1000 ml). Ein schwarzes Öl wurde erhalten, nach mehrmaliger Wiederholung der Aufarbeitung (Öl in Methanol aufnehmen und erneut Produkt fällen) wurde ein dunkelbraunes Rohprodukt erhalten, das noch **1p** enthielt. Analysenreines Produkt wurde durch Diffusion von Diethylether in eine methanolische Lösung des Rohprodukts gewonnen.

Ausbeute	4.89 g, (17.9 mmol, 89 %)
Summenformel	$C_{11}H_{14}Cl_2N_4$
Molmasse	273.16 $g \cdot mol^{-1}$
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.82 (s, 9 H, C$H_3^{t\mathrm{Bu}}$), 8.20 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.23 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.52 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.55 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.03 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 29.7 ($CH_3^{t\mathrm{Bu}}$), 63.1 ($C^{t\mathrm{Bu}}$), 121.4 ($C\mathrm{H}^{\mathrm{Im}}$), 122.9 ($C\mathrm{H}^{\mathrm{Im}}$), 123.9 ($C\mathrm{H}^{\mathrm{Pdz5}}$), 133.5 ($C\mathrm{H}^{\mathrm{Pdz4}}$), 135.4 ($C\mathrm{H}^{\mathrm{Im2}}$), 152.0 ($C^{\mathrm{Pdz3}}$), 159.0 ($C^{\mathrm{Pdz6}}$).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	509 (10, $[2M–Cl]^+$), 237 (100, $[M–Cl^+]$), 181 (38, $[M–Cl–t\mathrm{Bu}+H]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (m), 3178 (m), 3085 (w), 3025 (s), 2983 (m), 1617 (w), 1577 (m), 1571 (m), 1557 (s), 1551 (s), 1528 (m), 1473 (w), 1434 (s), 1385 (s), 1366 (m), 1342 (m), 1330 (w),

	1266 (w), 1229 (s), 1212 (s), 1176 (s), 1141 (w), 1105 (w), 1064 (s), 955 (m), 947 (w), 858 (w), 838 (s), 772 (m), 746 (m), 662 (m), 650 (m), 626 (m), 597 (w), 507 (w), 460 (w).
Schmelzpunkt	206 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{11}H_{14}Cl_2N_4$: berechnet: C 48.37, H 5.17, N 20.51, Cl 25.96; gefunden: C 47.90, H 5.30, N 20.20, Cl 26.40.

3.4.21 Synthese von **12a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.78 g (1.50 mmol, 1.0 eq) **6a**.

Ausbeute	0.97 g, (1.31 mmol, 87 %)
Summenformel	$C_{28}H_{30}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	740.51 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.16 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.39 (s, 6 H, CH_3^{Ar4}), 7.18 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.79 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.49 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.52 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.64 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 21.2 (*C*H$_3^{Ar4}$), 121.8 (*C*H^{Im}), 124.6 (*C*H^{Pdz}), 126.8 (*C*H^{Im}), 130.7 (*C*H^{Ar3,5}), 131.7 (*C*^{Ar1}), 135.7 (*C*H^{Im2}), 136.8 (*C*^{Ar2,6}), 142.9 (*C*^{Ar4}), 152.8 (*C*^{Pdz}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	595.5 (94, $[M–PF_6]^+$), 467.5 (18), 449.5 (64, $[M–H–2PF_6]^+$), 331.4 (100, $[C_{19}H_{19}N_6]^+$ = $[M–2PF_6–Mesityl]^+$), 280.5 (22), 225.8 (90, $[M–2PF_6]^{2+}$), 201.4 (20), 119.3 (63).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1335 (23, $[2M–PF_6]^+$), 595 (97, $[M–PF_6]^+$), 449 (100, $[M–H–2PF_6]^+$), 331 (12, $[C_{19}H_{19}N_6]^+$ = $[M–2PF_6–Mesityl]^+$), 304 (22), 186 (19), 145 (18), 73 (19).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (m), 3157 (s), 2964 (w), 2928 (w), 1608 (m), 1594 (m), 1557 (m), 1537 (s), 1487 (w), 1452 (s), 1385 (w), 1332 (m), 1308 (w), 1295 (w), 1245 (s), 1106 (m), 1062 (m), 1042 (m), 966 (m), 934 (w), 841 (vs), 740 (m), 670 (m), 631 (m), 558 (vs).

Schmelzpunkt	220 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{28}H_{30}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 45.41, H 4.08, N 11.35;
	gefunden: C 45.92, H 4.27, N 11.91.

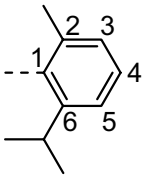
3.4.22 Synthese von **12b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.56 g (1.13 mmol, 1.0 eq) **6b**.

Ausbeute	0.54 g, (0.76 mmol, 67 %)
Summenformel	$C_{26}H_{26}F_{12}N_6P$
Molmasse	712.45 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.22 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.51 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.83 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.51 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.55 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.69 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 121.8 (*C*H^{Im}), 124.6 (*C*H^{Pdz}), 126.5 (*C*H^{Im}), 130.0 (*C*H^{Ar3,5}), 132.4 (C^{Ar4}), 134.0 (C^{Ar1}), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.7 (*C*H^{Im2}), 152.8 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1279.6 (13, $[2M–PF_6]^+$), 567.2 (100, $[M–PF_6]^+$), 421.3 (62, $[M–H–2PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3403 (m), 3157 (m), 2963 (w), 2930 (w), 1655 (m), 1630 (m), 1595 (w), 1556 (w), 1539 (m), 1476 (w), 1452 (s), 1403 (m), 1332 (m), 1271 (m), 1237 (s), 1092 (m), 1061 (m), 1041 (m), 1008 (w), 968 (m), 953 (m), 840 (vs), 785 (m), 741 (m), 703 (w), 664 (m), 631 (w), 558 (vs).
Schmelzpunkt	142 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{26}H_{26}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 43.83, H 3.68, N 11.80;
	gefunden: C 43.97, H 3.77, N 11.89.

3.4.23 Synthese von **12c**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.20 g (2.18 mmol, 1.0 eq) **6c**.

Ausbeute	1.34 g, (1.74 mmol, 80 %)
Summenformel	$C_{30}H_{34}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	768.56 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	 δ (ppm) = 1.22 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 1.25 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, CH_3^{iPr}), 2.20 (s, 3 H, CH_3^{Me}), 2.65 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, CH^{iPr}), 7.38 (m, 2 H, CH^{Ar3}), 7.51 (m, 2 H, CH^{Ar5}), 7.60 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.85 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.55 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.57 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.72 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.8 (CH_3^{Me}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 24.3 (CH_3^{iPr}), 29.1 (CH^{iPr}), 121.9 (CH^{Im}), 124.7 (CH^{Pdz}), 125.9 (CH^{Ar5}), 127.0 (CH^{Im}), 129.8 (CH^{Ar3}), 132.5 (C^{Ar1}), 132.9 (CH^{Ar4}), 136.0 (C^{Ar2}), 136.7 (CH^{Im2}), 146.5 (C^{Ar6}), 152.8 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	623.4 (100, $[M–PF_6]^+$), 477.4 (62, $[M–H–2PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (m), 3152 (m), 2968 (m), 2930 (w), 2876 (w), 1594 (m), 1557 (m), 1534 (m), 1477 (w), 1452 (s), 1388 (w), 1368 (w), 1327 (m), 1262 (m), 1228 (m), 1179 (w), 1098 (m), 1064 (m), 1040 (m), 966 (w), 956 (w), 842 (vs), 799 (w), 753 (w), 741 (w), 668 (w), 631 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	250 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{30}H_{34}F_{12}N_6P_2$: berechnet: C 46.88, H 4.46, N 10.93; gefunden: C 47.56, H 4.51, N 11.25.

3.4.24 Synthese von **12d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 g (1.65 mmol, 1.0 eq) **6d**.

Ausbeute	1.15 g, (1.39 mmol, 85 %)
Summenformel	$C_{34}H_{42}F_{12}N_6P_2$

Molmasse	824.67 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.22 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 1.24 (d, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, CH_3^{iPr}), 2.55 (sept, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 7.50 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.68 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.89 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.54 (m, 4 H, CH^{Pdz}, CH^{Im}), 9.76 (dd, $^{4}J_{HH}$ = $^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 24.1 (CH_3^{iPr}), 24.3 (CH_3^{iPr}), 29.4 (CH^{iPr}), 121.9 (CH^{Im}), 124.7 (CH^{Pdz}), 125.8 (C$H^{Ar3,5}$), 127.6 (CH^{Im}), 130.9 (C^{Ar1}), 133.3 (CH^{Ar4}), 136.9 (CH^{Im2}), 146.4 ($C^{Ar2,6}$), 152.9(C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	679 (100, $[M–PF_6]^+$), 621 (10), 533 (83, $[M–H–2PF_6]^+$), 515 (11), 469 (14), 373 (32), 267 (21), 229 (16, $[C_{15}H_{21}N_6]^+$ = $[SA+H]^+$), 186 (12), 81 (14), 55 (21).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3660 (m), 3590 (m), 3444 (m), 3156 (s), 2970 (s), 2933 (m), 2875 (m), 1686 (w), 1614 (m), 1594 (s), 1536 (s), 1444 (s), 1390 (m), 1369 (m), 1323 (s), 1305 (w), 1261 (m), 1225 (s), 1185 (w), 1152 (w), 1097 (m), 1062 (s), 1041 (m), 968 (m), 956 (m), 938 (w), 840 (vs), 758 (s), 740 (m), 671 (m), 632 (m), 557 (vs).
Schmelzpunkt	267 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{34}H_{42}F_{12}N_6P_2$: berechnet: C 49.50, H 5.14, N 10.19; gefunden: C 49.56, H 5.18, N 10.58.

3.4.25 Synthese von **12m**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: Das bei der Synthese von **6m** gewonnene Rohprodukt (s. Seite 155) wurde vollständig eingesetzt, für die Berechnung der Menge an NH_4PF_6 (3.26 g, 20.0 mmol) wurde quantitativer Umsatz in der ersten Reaktionsstufe angenommen. Das Produkt wurde bei 180 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	3.52 g, (5.98 mmol, 60 %) (über zwei Stufen!)
Summenformel	$C_{16}H_{22}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	588.31 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.35 (m, 6 H, CH_3^{Im}), 2.40 (m, 6 H, CH_3^{Im}), 3.87 (s,

	6 H, N-CH_3), 8.21 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.93 (s, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 8.4 (CH_3^{Im}), 9.9 (CH_3^{Im}), 35.1 (N-CH_3), 128.3 (C^{Im}), 128.4 (CH^{Pdz}), 130.6 (C^{Im}), 135.7 (CH^{Im2}), 153.3 (C^{Pdz}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	443 (100, $[M–PF_6]^+$), 297 (100, $[M–H–2PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3427 (m), 3172 (m), 3108 (m), 2965 (w), 2933 (w), 1646 (m), 1579 (s), 1462 (s), 1401 (m), 1262 (w), 1244 (m), 1179 (w), 1118 (w), 1017 (w), 840 (vs), 794 (m), 741 (w), 628 (m), 558 (vs).
Schmelzpunkt	236 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{16}H_{22}F_{12}N_6P_2 \cdot 0.5\ CH_3CN$ (608.84 g·mol^{-1}): berechnet: C 33.54, H 3.89, N 14.95; gefunden: C 33.94, H 3.89, N 14.37.

3.4.26 Synthese von **12n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße:1.74 g (5.56 mmol, 1.0 eq) **6n**.

Ausbeute	2.18 g, (4.10 mmol, 74 %)
Summenformel	$C_{12}H_{14}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	532.21 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 4.04 (s, 6 H, CH_3), 7.67 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.20 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.35 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 9.45 (m, 2 H, CH^{Im2}).
^{1}H-NMR (Aceton-d_6)	δ (ppm) = 4.29 (s, 6 H, CH_3), 8.09 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.63 (dd, $^3J_{HH} = {}^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.80 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 10.10 (m, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 37.8 (CH_3), 120.8 (CH^{Im}), 124.4 (CH^{Pdz}), 126.4 (CH^{Im}), 136.5 (CH^{Im2}), 152.5 (C^{Pdz}).
^{19}F-NMR (Aceton-d_6)	δ (ppm) = –72.5 (d, $^1J_{FP}$ = 707.9 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (Aceton-d_6)	δ (ppm) = –143.0 (sept, $^1J_{PF}$ = 707.9 Hz, PF_6).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	387.1 (93, $[M–PF_6]^+$), 241.2 (100, $[M–H–2PF_6]^+$), 50.3 (33).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 (m), 3176 (s), 3149 (m), 3096 (m), 1645 (w), 1605 (m), 1599 (m), 1583 (w), 1575 (w), 1552 (s), 1459 (s), 1418 (m), 1398 (m), 1350 (m), 1263 (w), 1236 (s), 1089 (s),

	1046 (m), 969 (s), 958 (w), 887 (s), 844 (vs), 764 (m), 742 (m), 645 (m), 629 (m), 624 (m), 558 (s).
Schmelzpunkt	276 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{12}H_{14}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 27.08, H 2.65, N 15.79;
	gefunden: C 27.25, H 2.67, N 15.73.

3.4.27 Synthese von **12o**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.60 g (1.51 mmol, 1.0 eq) **6o**.

Ausbeute	0.54 g, (0.88 mmol, 58 %)
Summenformel	$C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	616.37 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 0.99 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 6 H, CH_3), 1.43 (m, 4 H, CH_2-CH_3), 1.95 (m, 4 H, CH_2-CH_2-CH_2), 4.34 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 4 H, N-CH_2-CH_2), 7.72 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.23 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.36 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 9.48 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 13.6 (CH_3), 19.9 (CH_2-CH_3), 32.2 (CH_2-CH_2-CH_2), 51.5 (N-CH_2-CH_2), 121.0 (CH^{Im}), 124.3 (CH^{Pdz}), 125.1 (CH^{Im}), 135.9 (CH^{Im2}), 152.5 (C^{Pdz}).
^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –69.7 (d, $^1J_{FP}$ = 707.0 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –143.4 (sept, $^1J_{PF}$ = 707.0 Hz, PF_6).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1087.3 (35, $[2M–PF_6]^+$), 471.1 (100, $[M–PF_6]^+$), 325.2 (79, $[M–H–2PF_6]^+$), 269.1 (12), 147.0 (26), 73.0 (53).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	761 (16, $[M+PF_6]^-$), 145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (m), 3174 (s), 2969 (s), 2941 (m), 2880 (m), 1598 (m), 1571 (m), 1551 (s), 1463 (s), 1417 (m), 1365 (m), 1300 (w), 1256 (w), 1234 (s), 1161 (w), 1117 (w), 1089 (m), 1067 (w), 1044 (m), 970 (m), 956 (w), 840 (vs), 741 (m), 627 (m), 558 (s).
Schmelzpunkt	183 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 35.08, H 4.25, N 13.63;
	gefunden: C 35.19, H 4.23, N 13.34.

3.4.28 Synthese von **12p**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 2.00 g (5.03 mmol, 1.0 eq) **6p**.

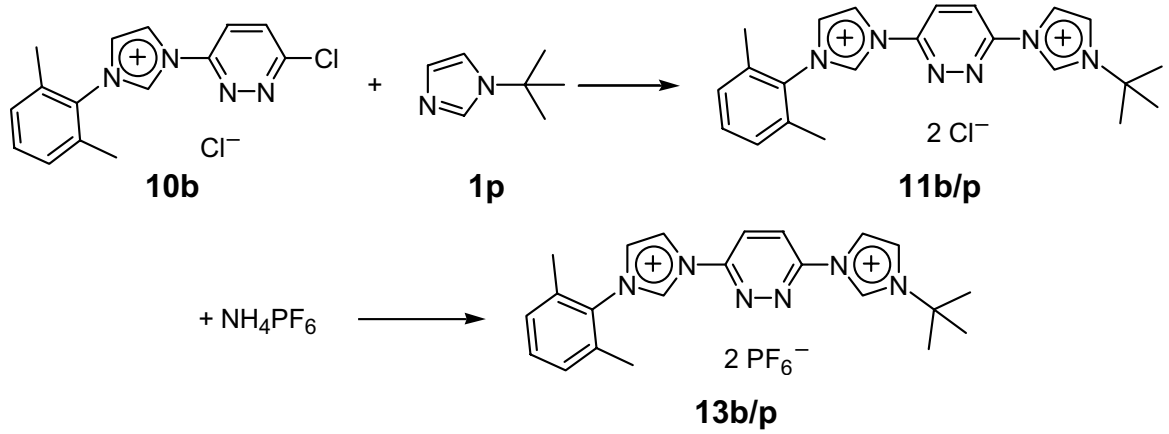
Ausbeute	2.64 g, (4.28 mmol, 85 %)
Summenformel	$C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	616.37 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.76 (s, 18 H, C$H_3^{t\mathrm{Bu}}$), 7.89 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.33 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.45 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 9.40 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 29.4 (CH$_3^{t\mathrm{Bu}}$), 63.0 ($C^{t\mathrm{Bu}}$), 121.2 (CH$^{\mathrm{Im}}$), 122.7 (CH$^{\mathrm{Im}}$), 124.4 (CH$^{\mathrm{Pdz}}$), 134.4 (CH$^{\mathrm{Im2}}$), 152.5 (C^{Pdz}).
^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –72.6 (d, $^1J_{FP}$ = 707.2 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –143.4 (sept, $^1J_{PF}$ = 707.2 Hz, PF$_6$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	471 (46, [M–PF$_6$]$^+$), 391 (10), 326 (21, [M–2PF$_6$]$^+$), 269 (31, [M–2PF$_6$–*t*Bu]$^+$), 149 (37), 136 (100), 73 (29), 50 (11).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 (w), 3215 (m), 3181 (s), 3162 (s), 3116 (w), 2989 (m), 2961 (w), 2898 (w), 1620 (w), 1590 (m), 1545 (s), 1518 (m), 1459 (s), 1412 (w), 1389 (m), 1383 (m), 1335 (s), 1278 (w), 1269 (w), 1242 (s), 1211 (s), 1180 (w), 1148 (w), 1085 (s), 1041 (m), 967 (m), 953 (w), 941 (w), 846 (vs), 761 (w), 750 (m), 743 (w), 720 (w), 657 (m), 626 (m), 600 (w), 557 (s), 532 (w).
Schmelzpunkt	238 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$:
	berechnet: C 35.08, H 4.25, N 13.63;
	gefunden: C 35.29, H 4.40, N 13.72.

3.4.29 Synthese von **12q**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.33 g (0.59 mmol, 1.0 eq) **6q**.

Ausbeute	0.40 g, (0.52 mmol, 88 %)
Summenformel	$C_{30}H_{38}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	772.59 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.84 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.28 (m, 12 H, CH_2^{Ad}), 2.34 (m, 6 H, CH^{Ad}), 7.91 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.32 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.42 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 9.39 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 30.5 (CH^{Ad}), 35.8 (CH-CH$_2$-CH^{Ad}), 42.7 (C-CH$_2^{Ad}$), 62.9 (C^{Ad}), 121.1 (CH^{Im}), 121.8 (CH^{Pdz}), 124.4 (CH^{Im}), 133.9 (CH^{Im2}), 152.5 (C^{Pdz}).
^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –72.7 (d, $^1J_{FP}$ = 707.0 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –143.4 (sept, $^1J_{PF}$ = 707.0 Hz, PF$_6$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1399.4 (8, [2M–PF$_6$]$^+$), 627.2 (100, [M–PF$_6$]$^+$), 481.2 (27, [M–H–2PF$_6$]$^+$), 347.2 (44), 315.1 (23), 203.1 (11), 147.0 (20), 73.0 (51).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3668 (w), 3435 (w), 3173 (m), 3060 (w), 2916 (s), 2859 (m), 1595 (m), 1574 (w), 1564 (m), 1537 (s), 1457 (vs), 1391 (w), 1364 (w), 1356 (w), 1347 (w), 1334 (m), 1309 (m), 1269 (m), 1206 (s), 1185 (w), 1156 (w), 1096 (s), 1039 (m), 998 (w), 986 (w), 968 (m), 838 (vs), 761 (w), 740 (m), 689 (w), 658 (w), 626 (m), 558 (vs).
Schmelzpunkt	290 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{30}H_{38}F_{12}N_6P_2$: berechnet: C 46.64, H 4.96, N 10.88; gefunden: C 47.03, H 5.15, N 11.39.

3.4.30 Synthese von **13b/p**



10b **1p** **11b/p**

13b/p

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.61 g (5.00 mmol, 1.0 eq) **10b** (statt **XXVI**), 3.10 g (25.0 mmol, 5.0 eq) **1p**. Reaktionszeit: 7 h, Temperatur: 140 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (500 ml). Das Rohprodukt war mit Resten von **1p** verunreinigt und wurde gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G direkt weiter umgesetzt. Für die Berechnung der erforderlichen Menge NH_4PF_6 (1.71 g, 10.5 mmol) wurde ein quantitativer Umsatz angenommen.

Die umgekehrte Einführung der Seitenarme ist ebenfalls möglich: Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.50 g (1.83 mmol, 1.0 eq) **10p** (statt **XXVI**), 1.58 g (9.15 mmol, 5.0 eq) **1b**. Reaktionszeit: 5 h, Temperatur: 140 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (15 ml), Diethylether (500 ml). Das erhaltene Produkt **11b/p** (0.74 g, 1.66 mmol, 91 %) wurde gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G weiter umgesetzt, es wurde hierfür **11b/p** (0.67 g, 1.50 mmol, 1.0 eq) eingesetzt, man erhielt **13b/p** (0.47 g, 0.71 mmol, 47 %).

Ausbeute	2.95 g, (4.44 mmol, 88 %) (über zwei Stufen!) ausgehend von **10b** 0.47 g, (0.71 mmol, 43 %) (über zwei Stufen!) ausgehend von **10p**
Summenformel	$C_{22}H_{26}F_{12}N_6P_2$
Molmasse	664.41 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.76 (s, 9 H, C$H_3^{t\mathrm{Bu}}$), 2.21 (s, 6 H, CH_3^{Me}), 7.37 (d, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = 7.7 Hz, 2 H, C$H^{\mathrm{Ar3,5}}$), 7.50 (t, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = 7.7 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.82 (dd, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = $^4J_{\mathrm{HH}}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im} [Aryl-Seite]), 7.90 (dd, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = $^4J_{\mathrm{HH}}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im} [Alkyl-Seite]), 8.36 (dd, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = $^4J_{\mathrm{HH}}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im} [Alkyl-Seite]), 8.49 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.54 (dd, $^3J_{\mathrm{HH}}$ = $^4J_{\mathrm{HH}}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im} [Aryl-Seite]),

	9.43 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, CH^{Im2} [Alkyl-Seite]), 9.66 (dd, $^4J_{HH} = {}^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, CH^{Im2} [Aryl-Seite]).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 ($CH_3^{Ar2,6}$), 29.4 (CH_3^{tBu}), 63.1 (C^{tBu}), 121.2 (CH^{Im} [Alkyl-Seite]), 121.8 (CH^{Im} [Aryl-Seite]), 122.7 (CH^{Im} [Alkyl-Seite]), 124.4 (CH^{Pdz} [Alkyl-Seite]), 124.6 (CH^{Pdz} [Aryl-Seite]), 126.5 (CH^{Im} [Aryl-Seite]), 130.0 ($CH^{Ar3,5}$), 132.4 (CH^{Ar4}), 134.1 (C^{Ar1}), 134.4 (CH^{Im2} [Alkyl-Seite]), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.6 (CH^{Im2} [Aryl-Seite]), 152.6 (C^{Pdz} [Alkyl-Seite]), 152.7 (C^{Pdz} [Aryl-Seite]).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	519.2 (100, $[M–PF_6]^+$), 373.2 (37, $[M–H–2PF_6]^+$), 317.1 (78, $[M–2PF_6–t\text{Bu}]^+$), 147.0 (10), 73.0 (24).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3644 (w), 3416 (m), 3162 (m), 2986 (w), 2925 (w), 1670 (w), 1593 (m), 1558 (m), 1539 (m), 1474 (m), 1453 (s), 1385 (m), 1332 (m), 1305 (w), 1269 (w), 1238 (m), 1210 (m), 1090 (m), 1074 (w), 1059 (w), 1041 (m), 968 (m), 953 (w), 841 (vs), 740 (m), 659 (m), 627 (m), 558 (vs), 494 (w), 475 (w), 442 (w), 426 (w).
Schmelzpunkt	181 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{22}H_{26}F_{12}N_6P_2 \cdot 1\ CH_3CN$ (705.46 g·mol^{-1}): berechnet: C 40.86, H 4.14, N 13.90; gefunden: C 40.68, H 4.13, N 13.66.

3.4.31 Synthese von **14b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.50 g (1.56 mmol, 1.0 eq) **10b**.

Ausbeute	0.59 g, (1.37 mmol, 88 %)
Summenformel	$C_{15}H_{14}ClF_6N_4P$
Molmasse	430.72 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.18 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.36 (dq, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 0.6$ Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.49 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.77 (dd, $^3J_{HH} = 2.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.09 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.13 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.44 (dd, $^3J_{HH} = 2.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.6$ Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.55 (dd, $^4J_{HH} =$

	$^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 ($CH_3^{Ar2,6}$), 121.7 (CH^{Im}), 123.6 (CH^{Pdz5}), 126.3 (CH^{Im}), 130.0 ($CH^{Ar3,5}$), 132.4 (CH^{Ar4}), 133.3 (CH^{Pdz4}), 134.1 (C^{Ar1}), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.4 (CH^{Im2}), 151.4 (C^{Pdz6}), 159.1 (C^{Pdz3}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	285 (100, $[M–PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3446 (m, br), 3194 (w), 3170 (m), 3111 (w), 3097 (w), 3078 (w), 2964 (m), 1619 (w), 1571 (m), 1551 (m), 1543 (s), 1478 (w), 1424 (m), 1377 (m), 1333 (m), 1263 (m), 1234 (s), 1184 (w), 1170 (m), 1092 (m), 1055 (m), 1038 (m), 952 (w), 844 (vs), 795 (m), 774 (m), 751 (m), 742 (w), 662 (w), 632 (w), 559 (s), 480 (w).
Schmelzpunkt	257 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{15}H_{14}ClF_6N_4P$: berechnet: C 41.83, H 3.28, N 13.01, Cl 8.23; gefunden: C 42.04, H 3.33, N 13.06, Cl 8.54.

3.4.32 Synthese von **14j**

Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.00 g (2.61 mmol, 1.0 eq) **10j**. Aufgrund geringer Löslichkeit wurde statt reinem Wasser eine Mischung aus Wasser (100 ml) und Methanol (200 ml) verwendet. Statt Filtration wurde die Lösung nach 30 min zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Nach Aufnahme in absolutem Acetonitril wurde wieder gemäß der allgemeinen Vorschrift verfahren.

Ausbeute	1.20 g, (2.44 mmol, 93 %)
Summenformel	$C_{13}H_5ClF_{11}N_4P$
Molmasse	492.61 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 7.98 (m, 1 H, CH^{Im}), 8.10 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.15 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.44 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.80 (m, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 122.2 (CH^{Im}), 124.0 (CH^{Pdz5}), 126.5 (CH^{Im}), 133.5 (CH^{Pdz4}), 138.0 (CH^{Im2}), 151.1 (C^{Pdz6}), 159.6 (C^{Pdz3}). Die Identifizierung und Zuordnung der Kohlenstoff-Signale des C_6F_5-Rings ist aufgrund der Kopplungen mit ^{19}F nicht möglich, diese Signale sind nicht aufgeführt.

^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –161.4 (m, 2 F, CF^{Ar}), –149.7 (m, 1 F, CF^{Ar4}), –147.0 (m, 2 F, CF^{Ar}), –72.9 (d, $^1J_{FP}$ = 707.0 Hz, PF_6).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	347 (100, $[M–PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3391 (w), 3159 (m), 1684 (m), 1591 (m), 1562 (s), 1526 (s), 1478 (m), 1421 (s), 1385 (w), 1340 (m), 1316 (m), 1262 (w), 1214 (m), 1185 (w), 1160 (m), 1142 (w), 1121 (w), 1085 (m), 1060 (m), 1000 (s), 957 (w), 840 (vs), 775 (m), 741 (m), 629 (m), 558 (s).
Schmelzpunkt	155 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_5ClF_{11}N_4P \cdot 1\ CH_3CN$ (533.67 g·mol^{-1}): berechnet: C 33.76, H 1.51, N 13.12; gefunden: C 33.90, H 1.60, N 12.41.

3.4.33 Synthese von **14p**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 1.50 g (5.49 mmol, 1.0 eq) **10p**.

Ausbeute	1.73 g, (4.52 mmol, 82 %)
Summenformel	$C_{11}H_{14}ClF_6N_4P$
Molmasse	382.67 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.72 (s, 9 H, CH_3^{tBu}), 7.84 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.04 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.10 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.22 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.31 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 29.4 (CH_3^{tBu}), 62.8 (C^{tBu}), 121.1 (CH^{Im}), 122.5 (CH^{Im}), 123.4 (CH^{Pdz5}), 133.2 (CH^{Pdz4}), 134.1 (CH^{Im2}), 151.3 (C^{Pdz3}), 158.7 (C^{Pdz6}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	237 (100, $[M–PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3657 (w), 3411 (w), 3168 (m), 3108 (m), 2991 (m), 2952 (w), 2889 (w), 1685 (m), 1573 (s), 1559 (s), 1544 (s), 1474 (m), 1455 (m), 1433 (s), 1413 (m), 1388 (s), 1364 (w), 1342 (m), 1298 (w), 1240 (s), 1212 (s), 1187 (m), 1163 (s), 1116 (w), 1087 (w), 1068 (s), 959 (m), 842 (vs), 774 (m), 740 (m), 658 (m), 626 (m), 595 (w), 557 (vs), 501 (w), 456 (w).

Schmelzpunkt	162 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{11}H_{14}ClF_6N_4P$:
	berechnet: C 34.52, H 3.69, N 14.64;
	gefunden: C 33.99, H 3.52, N 15.13.

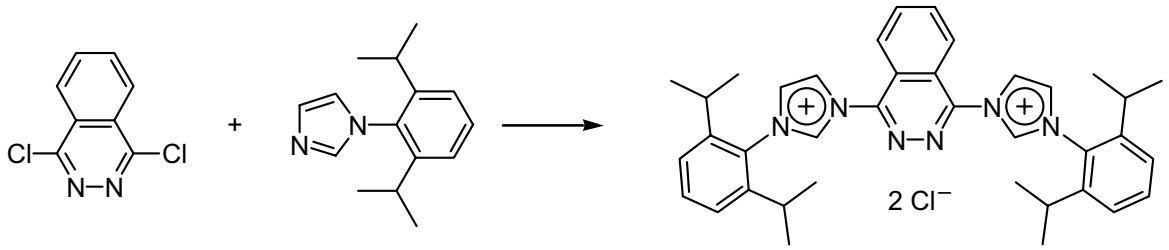
3.4.34 Synthese von **15b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 3.00 g (9.34 mmol, 1.0 eq) **10b**, statt NH_4PF_6 wurde NH_4BF_4 verwendet.

Ausbeute	3.44 g, (9.23 mmol, 99 %)
Summenformel	$C_{15}H_{14}BClF_4N_4$
Molmasse	372.56 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.18 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.35 (dq, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.48 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.78 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.09 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.21 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.49 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.58 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 (*C*$H_3^{Ar2,6}$), 121.7 (*C*H^{Im}), 123.7 (*C*H^{Pdz5}), 126.3 (*C*H^{Im}), 130.0 (*C*H^{Ar3,5}), 132.3 (CH^{Ar4}), 133.3 (*C*H^{Pdz4}), 134.1 (*C*^{Ar1}), 136.0 (*C*H^{Im2}), 136.5 (*C*^{Ar2,6}), 151.4 (*C*^{Pdz6}), 159.0 (*C*^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	285 (100, $[M–BF_4]^+$).
MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%)	240 (100, $[NBA+BF_4]^–$), 87 (100, $[BF_4]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3450 (m, br), 3169 (m), 3136 (m), 3111 (m), 3076 (m), 3016 (w), 2943 (m), 2799 (w), 1633 (w), 1573 (s), 1551 (s), 1546 (s), 1477 (m), 1437 (s), 1425 (s), 1379 (m), 1335 (m), 1291 (w), 1273 (m), 1237 (s), 1171 (s), 1104 (vs), 1083 (vs), 1056 (vs), 1037 (vs), 951 (m), 854 (w), 836 (m), 797 (m), 759 (m), 663 (w), 534 (w), 522 (w).
Schmelzpunkt	252 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{15}H_{14}BClF_4N_4$:
	berechnet: C 48.36, H 3.79, N 15.04;
	gefunden: C 47.89, H 4.00, N 15.03.

3.5 Synthese von Phthalazin-Imidazol-Verbindungen

3.5.1 Synthese von **16d**



XXVII **1d** **16d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.40 g (2.01 mmol, 1.0 eq) **XXVII** (statt **XXVI**), 2.75 g (12.1 mmol, 6.0 eq) **1d**. Reaktionszeit: 48 h, Temperatur: 165 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (800 ml).

Ausbeute	0.78 g, (1.19 mmol, 59 %)
Summenformel	$C_{38}H_{44}Cl_2N_6$
Molmasse	655.70 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 1.35 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 24 H, CH_3^{iPr}), 2.66 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 7.56 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.71 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.43 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.51 (s, 4 H, CH^{Phth}), 8.82 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 2 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 24.4 (CH_3^{iPr}), 30.2 (CH^{iPr}), 125.2 (CH^{Ptht5}/CH^{Phth8}, C^{Phth4a}/C^{Phth8a}), 125.8 (CH^{Im}), 126.1 ($CH^{Ar3,5}$), 127.9 (CH^{Im}), 131.7 (C^{Ar1}), 133.5 (CH^{Ar4}), 138.0 (CH^{Phth6}/CH^{Phth7}), 141.0 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 146.8 ($C^{Ar2,6}$), 151.9 (C^{Phth1}/C^{Phth4}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	583 (100, [M–H–2Cl]$^+$), 423 (9), 373 (12), 228 (25, $[C_{15}H_{20}N_2]^+$ = [SA]$^+$), 186 (16).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3421 (s), 3094 (m), 2965 (s), 2929 (m), 2870 (m), 1684 (s), 1595 (m), 1534 (m), 1496 (s), 1459 (m), 1414 (w), 1395 (w), 1385 (m), 1366 (s), 1326 (m), 1305 (w), 1210 (w), 1181 (w), 1150 (w), 1107 (w), 1094 (w), 1061 (s), 936 (w), 909 (w), 808 (m), 776 (m), 761 (m), 738 (w), 687 (w), 670 (m).
Schmelzpunkt	260 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%) für $C_{38}H_{44}Cl_2N_6$:
berechnet: C 69.61, H 6.76, N 12.82, Cl 10.81;
gefunden: C 65.99, H 6.76, N 12.66, Cl 10.80.

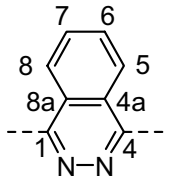
3.5.2 Synthese von **17d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.40 g (0.61 mmol, 1.0 eq) **16d** (statt **6**).

Ausbeute 0.40 g, (0.46 mmol, 75 %)

Summenformel $C_{38}H_{44}F_{12}N_6P_2$

Molmasse 874.72 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3CN) 

δ (ppm) = 1.30 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 24 H, CH_3^{iPr}), 2.62 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, CH^{iPr}), 7.54 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.71 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.03 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2 H, CH^{Im}), 8.47 (m, 6 H, CH^{Im}, CH^{Phth}), 9.63 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.5 Hz, 2 H, CH^{Im2}).

^{13}C-NMR (CD_3CN) δ (ppm) = 24.2 (CH_3^{iPr}), 39.6 (CH^{iPr}), 124.6 (CH^{Im}), 125.3 (CH^{Phth5}/CH^{Phth8}, C^{Phth4a}/C^{Phth8a}), 125.8 ($CH^{Ar3,5}$), 127.2 (CH^{Im}), 130.9 (C^{Ar1}), 133.3 (CH^{Ar4}), 137.7 (CH^{Phth6}/CH^{Phth7}), 139.3 (CH^{Im2}), 146.4 ($C^{Ar2,6}$), 151.2 (C^{Phth1}/C^{Phth8}).

MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%) 729.3 (100, $[M–PF_6]^+$), 583.4 (47, $[M–H–2PF_6]^+$), 73.0 (35).

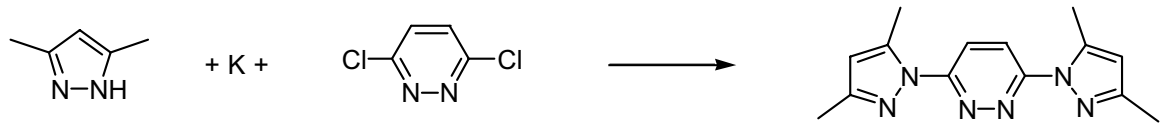
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3452 (m), 3151 (m), 2970 (s), 2933 (w), 2876 (w), 1683 (w), 1623 (w), 1532 (s), 1462 (w), 1419 (s), 1390 (s), 1369 (w), 1336 (s), 1283 (w), 1259 (w), 1183 (m), 1146 (w), 1115 (w), 1106 (w), 1070 (w), 1061 (w), 1044 (w), 948 (m), 842 (vs), 775 (m), 759 (m), 672 (s), 558 (vs).

Schmelzpunkt 179 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%) für $C_{38}H_{44}F_{12}N_6P_2$:
berechnet: C 52.18, H 5.07, N 9.61;
gefunden: C 52.47, H 4.94, N 10.15.

3.6 Synthese von Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen

3.6.1 Synthese von **18$^{Me/Me}$**



XXVI **18$^{Me/Me}$**

Durchführung in Anlehnung an die allgemeine Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 3.73 g (25.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**, Kalium statt Kaliumhydrid (2.0 eq), 3,5-Dimethylpyrazol (2.0 eq), Lösungsmittel für die Pyrazolatlösung: Tetrahydrofuran (150 ml).

Ausbeute	5.14 g, (19.2 mmol, 77 %)
Summenformel	$C_{14}H_{16}N_6$
Molmasse	268.32 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.29 (s, 6 H, CH_3^{Pz3}), 2.73 (d, $^4J_{HH}$ = 0.7 Hz, 6 H, CH_3^{Pz5}), 6.04 (s, 2 H, CH^{Pz4}), 8.20 (s, 2 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 13.6 (CH_3^{Pz3}), 14.7 (CH_3^{Pz5}), 109.9 (CH^{Pz4}), 122.7 (CH^{Pdz}), 142.2 (C^{Pz5}), 151.1 (C^{Pz3}), 154.8 (C^{Pdz}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	269 (100, $[M+H]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3446 (w), 3098 (w), 2979 (m), 2927 (m), 2854 (w), 1590 (w), 1581 (w), 1573 (m), 1549 (s), 1472 (s), 1438 (s), 1416 (m), 1402 (m), 1388 (m), 1367 (m), 1351 (s), 1314 (w), 1268 (m), 1260 (m), 1138 (m), 1105 (m), 1048 (s), 1018 (m), 972 (s), 847 (s), 782 (s), 768 (m), 725 (m), 630 (m), 593 (m), 548 (w), 540 (w), 477 (m).
Schmelzpunkt	173 °C.

3.6.2 Synthese von **19$^{H/H}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 3.28 g (22.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**.

Ausbeute	2.88 g, (13.8 mmol, 63 %)
Summenformel	$C_7H_5ClN_4$
Molmasse	208.65 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 6.51 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 2.6 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Pz4}), 7.59 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 7.77 (d, $^{3}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Pz3}), 8.16 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.69 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.6 Hz, 1 H, CH^{Pz5}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 109.2 (CH^{Pz4}), 120.0 (CH^{Pdz5}), 127.5 (CH^{Pz5}), 130.5 (CH^{Pdz4}), 143.3 (CH^{Pz3}), 153.7 (C^{Pdz6}), 154.3 (C^{Pdz3}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	180 (100, $[M]^+$), 153 (18), 117 (26), 90 (15), 73 (14), 64 (12), 52 (10).
Schmelzpunkt	139 °C.

3.6.3 Synthese von **19$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 3.10 g (20.8 mmol, 1.0 eq) **XXVI**.

Ausbeute	3.14 g, (15.0 mmol, 72 %)
Summenformel	$C_9H_9ClN_4$
Molmasse	208.65 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.23 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.67 (d, $^{4}J_{HH}$ = 0.8 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 6.01 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 7.51 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pz4}), 8.09 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pz5}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 13.5 (CH$_3^{Pz3}$), 14.9 (CH$_3^{Pz5}$), 110.5 (CH^{Pz4}), 122.3 (CH^{Pdz5}), 129.9 (CH^{Pdz4}), 142.6 (C^{Pz5}), 151.6 (C^{Pz3}), 153.4 (C^{Pdz3}), 155.8 (C^{Pdz6}).
MS (EI) *m*/*z* (%)	208 (100, $[M]^+$), 191 (32), 173 (48, $[M–Cl]^+$), 156 (38), 95 (85, $[C_5H_7N_2]^+$ = [3,5-Dimethylpyrazol]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3450 (m), 3144 (w), 3095 (w), 3056 (m), 2986 (w), 2931 (w), 1576 (s), 1544 (s), 1472 (m), 1445 (s), 1426 (s), 1411 (s), 1386 (m), 1365 (m), 1351 (w), 1313 (w), 1270 (m), 1190 (w), 1163 (w), 1141 (s), 1087 (s), 1035 (w), 1025 (w), 1008 (m), 973 (m), 863 (w), 854 (m), 792 (m), 744 (m), 629 (w), 591 (m), 530 (m), 512 (m).
Schmelzpunkt	114 °C.

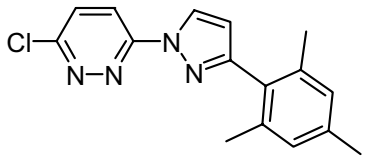
Elementaranalyse (%)	für $C_9H_9ClN_4$:
	berechnet: C 51.81, H 4.35, N 26.85;
	gefunden: C 52.36, H 4.60, N 25.48.

3.6.4 Synthese von **19$^{Ph/Ph}$**

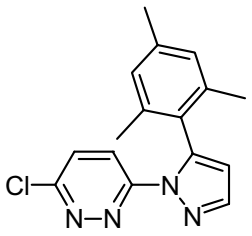
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 2.98 g (20.0 mmol, 1.0 eq) **XXVI**.

Ausbeute	5.38 g, (16.2 mmol, 81 %)
Summenformel	$C_{19}H_{13}ClN_4$
Molmasse	332.79 g·mol^{-1}
MS (EI) *m*/*z* (%)	331 (100, $[M–H]^+$).
Schmelzpunkt	180 °C.

3.6.5 Synthese von **19$^{Mes/H}$** und **19$^{H/Mes}$**



19$^{Mes/H}$



19$^{H/Mes}$

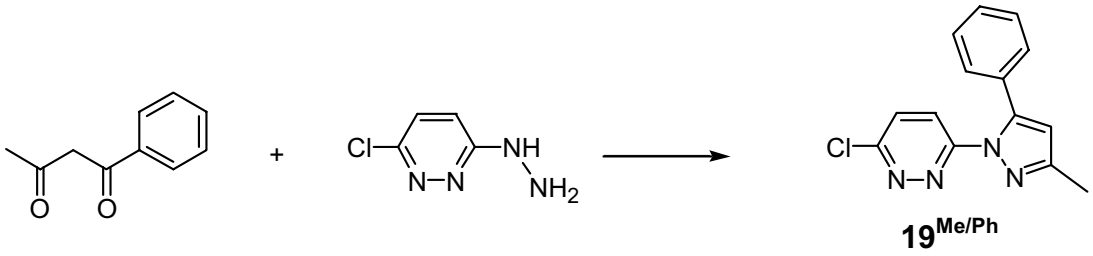
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift H. Ansatzgröße: 3.10 g (20.8 mmol, 1.0 eq) **XXVI**. Man erhielt eine Mischung (nach ^{1}H-NMR im Verhältnis von 2:1) von **19$^{Mes/H}$** und **19$^{H/Mes}$** als beige-braunen Feststoff.

Ausbeute	5.84 g, (19.5 mmol, 94 %)
Summenformel	$C_{16}H_{15}ClN_4$
Molmasse	298.77 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) **19$^{Mes/H}$**	δ (ppm) = 2.17 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.34 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 6.49 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 1 H, CH^{Pz}), 6.96 (s, 2 H, CH^{Ar3,5}), 7.55 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.22 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.81 (d, $^3J_{HH}$ = 2.6 Hz, 1 H, CH^{Pz}).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) **19$^{H/Mes}$**	δ (ppm) = 1.99 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.30 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 6.38 (d, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Pz}), 6.88 (s, 2 H, CH^{Ar3,5}), 7.53 (d, $^3J_{HH}$ =

9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 7.87 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.22 (d, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Pz}).

MS (EI) *m*/*z* (%) 298 (18, $[M]^+$), 283 (100, $[M–CH_3]^+$), 263 (14), 235 (11), 221 (15), 184 (26), 158 (13).

3.6.6 Synthese von **19$^{Me/Ph}$**



19$^{Me/Ph}$

Es wurden Benzoylaceton (2.71 g, 16.7 mmol) und 3-Chlor-6-hydrazinpyridazin (2.42 g, 16.7 mmol) in Ethanol (100 ml) gelöst und für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsmischung wurde auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeengt und über Nacht bei –20 °C gelagert. Der dabei entstandene Niederschlag wurde durch Filtration durch eine Glasfritte (P4) abgetrennt und mit kaltem Ethanol (–20 °C, dreimal 10 ml) gewaschen. Man erhielt **19$^{Me/Ph}$** als weißen Feststoff.

Ausbeute 3.03 g, (11.2 mmol, 67 %)

Summenformel $C_{14}H_{11}ClN_4$

Molmasse 270.72 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) = 2.38 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 6.35 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 7.32 (m, 5 H, CH^{Ph}), 7.52 (d, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 7.89 (d, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) = 13.6 (CH_3^{Pz3}), 111.0 (CH^{Pz4}), 124.1 (CH^{Pdz5}), 128.2 ($CH^{Ph2,6}$), 128.5 (CH^{Ph4}), 128.7 ($CH^{Ph3,5}$), 129.8 (CH^{Pdz4}), 130.6 (C^{Ph1}), 145.6 (C^{Pz5}), 152.0 (C^{Pz3}), 154.4 (C^{Pdz3}), 155.0 (C^{Pdz6}).

MS (EI) *m*/*z* (%) 269 (100, $[M–H]^+$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3444 (m), 3126 (w), 3084 (w), 3064 (m), 3037 (m), 2927 (w), 1571 (m), 1561 (m), 1542 (s), 1501 (m), 1456 (s), 1424 (s), 1407 (s), 1380 (w), 1368 (m), 1311 (w), 1275 (w), 1194 (w), 1173 (w), 1158 (w), 1144 (s), 1104 (s), 1074 (w), 1050 (w), 1011 (m), 965 (m), 919 (m), 853 (s), 805 (m), 785 (m), 763 (s),

	755 (m), 730 (m), 697 (s), 676 (w), 655 (w), 590 (w), 531 (w), 502 (m).
Schmelzpunkt	156 °C.
Elementaranalyse (%)	für $C_{14}H_{11}ClN_4$:
	berechnet: C 62.11, H 4.10, N 20.70;
	gefunden: C 61.74, H 3.92, N 20.77.

3.7 Synthese von Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen

3.7.1 Synthese von **20a$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.81 g (3.88 mmol, 1.0 eq) **19^{Me}** (statt **XXVI**), 3.62 g (19.4 mmol, 5.0 eq) **1a**. Reaktionszeit: 72 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (1000 ml).

Ausbeute	1.24 g, (3.14 mmol, 81 %)
Summenformel	$C_{21}H_{23}ClN_6$
Molmasse	394.90 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.22 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.30 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.41 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 2.74 (d, $^3J_{HH}$ = 0.8 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 6.23 (m, 1 H, CH^{Pz4}), 7.20 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 8.09 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.50 (s, 2 H, CH^{Pdz}), 8.81 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 10.34 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.02 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 13.6 (CH_3^{Pz3}), 15.0 (CH_3^{Pz5}), 17.5 ($CH_3^{Ar2,6}$), 21.2 (CH_3^{Ar4}), 112.0 (CH^{Pz4}), 121.8 (CH^{Im4}), 123.6 (CH^{Pdz5}), 124.7 (CH^{Pdz4}), 126.8 (CH^{Im5}), 130.9 ($CH^{Ar3,5}$), 132.4 (C^{Ar1}), 135.8 ($C^{Ar2,6}$), 137.6 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 137.9 (CH^{Im2}), 143.0 (C^{Ar4}), 144.4 (C^{Pz5}), 150.3 (C^{Pdz6}), 153.9 (C^{Pz3}), 159.0 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	359 (100, [M–Cl]$^+$).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	494 (9, [3×NBA+Cl]$^-$), 341 (55, [2×NBA+Cl]$^-$), 188 (100, [NBA+Cl]$^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (m), 3185 (w), 3102 (w), 3035 (m), 2971 (m), 2924 (s), 2795 (m), 1583 (m), 1567 (s), 1556 (s), 1477 (s), 1451 (s), 1406 (m), 1392 (m), 1371 (w), 1361 (m), 1331 (m), 1310 (w), 1272 (m), 1253 (m), 1207 (w), 1128 (w), 1033 (m), 968 (m),

	953 (m), 934 (w), 860 (m), 843 (m), 791 (w), 758 (w), 740 (m), 670 (m), 632 (m), 584 (w), 471 (w).
Schmelzpunkt	305 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{21}H_{23}ClN_6 \cdot CH_3OH$ (426.94 g·mol^{-1}, Kristalle):
	berechnet: C 61.89, H 6.37, N 19.68;
	gefunden: C 61.60, H 6.31, N 19.53.

3.7.2 Synthese von **20a$^{Me/Ph}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 2.00 g (7.39 mmol, 1.0 eq) **19$^{Me/Ph}$** (statt **XXVI**), 8.26 g (44.3 mmol, 6.0 eq) **1a**. Reaktionszeit: 34 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (30 ml), Diethylether (750 ml).

Ausbeute	2.52 g, (5.51 mmol, 75 %)
Summenformel	$C_{26}H_{25}ClN_6$
Molmasse	456.97 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.17 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.39 (s, 3 H, CH_3^{Ar4}), 2.41 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 6.53 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 7.18 (s, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.35 (m, 5 H, CH^{Ph}), 8.03 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.34 (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.50 (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.73 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 10.27 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.02 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 13.6 (CH$_3^{Pz3}$), 17.5 (CH$_3^{Ar2,6}$), 21.2 (CH$_3^{Ar4}$), 112.2 (CH^{Pz4}), 121.8 (CH^{Im4}), 123.5 (CH^{Pdz5}), 126.8 (CH^{Im5}), 127.1 (CH^{Pdz4}), 129.5 (CH^{Ph2,6}), 129.8 (CH^{Ph4}), 129.9 (CH^{Ph3,5}), 130.9 (CH^{Ar3,5}), 132.1 (C^{Ph1}), 132.4 (C^{Ar1}), 135.8 ($C^{Ar2,6}$), 137.8 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 143.0 (C^{Ar4}), 147.4 (C^{Pz5}), 151.0 (C^{Pdz6}), 154.2 (C^{Pz3}), 158.2 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	421.2 (100, $[M–Cl]^+$), 187.1 (28, $[C_{12}H_{15}N_2]^+ = [SA+H]^+$).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	494 (4, $[3\times NBA+Cl]^-$), 341 (34, $[2\times NBA+Cl]^-$), 188 (100, $[NBA+Cl]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3413 (m), 3141 (w), 3050 (w), 2964 (w), 2923 (w), 2863 (w), 2794 (w), 1581 (w), 1550 (s), 1501 (m), 1451 (s), 1406 (w), 1384 (w), 1359 (m), 1331 (w), 1309 (w), 1264 (m), 1246 (m), 1193 (w), 1129 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1056 (w), 1037

	(m), 1014 (m), 966 (m), 933 (w), 853 (m), 804 (w), 759 (m), 724 (w), 699 (m), 668 (w), 628 (w), 581 (w).
Schmelzpunkt	232 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{26}H_{25}ClN_6 \cdot 1.5\ H_2O$ (483.99 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 64.52, H 5.83, N 17.36;
	gefunden: C 65.03, H 5.82, N 17.13.

3.7.3 Synthese von **20a$^{Ph/Ph}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 1.00 g (3.00 mmol, 1.0 eq) **19^{Ph}** (statt **XXVI**), 3.36 g (18.0 mmol, 6.0 eq) **1a**. Reaktionszeit: 48 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (400 ml).

Ausbeute	0.72 g, (1.39 mmol, 46 %)
Summenformel	$C_{31}H_{27}ClN_6$
Molmasse	519.04 g·mol^{-1}
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	483 (100, $[M–Cl]^+$).
MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%)	494 (6, $[3\times NBA+Cl]^–$), 341 (53, $[2\times NBA+Cl]^–$), 188 (100, $[NBA+Cl]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422 (m), 3152 (w), 3117 (w), 3062 (w), 3039 (w), 2966 (w), 2923 (w), 2862 (w), 1577 (m), 1550 (s), 1487 (s), 1465 (s), 1451 (s), 1385 (m), 1357 (m), 1331 (w), 1310 (w), 1262 (m), 1246 (m), 1183 (w), 1101 (w), 1078 (w), 1030 (m), 970 (m), 953 (m), 921 (w), 850 (m), 820 (m), 807 (w), 763 (s), 697 (s), 667 (m), 480 (w).
Schmelzpunkt	176 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{31}H_{27}ClN_6 \cdot 1\ CH_3OH$ (551.08 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 69.74, H 5.67, N 15.25;
	gefunden: C 69.62, H 5.49, N 15.48.

3.7.4 Synthese von **20e$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 0.50 g (2.42 mmol, 1.0 eq) **19^{Me}** (statt **XXVI**), 2.50 g (14.5 mmol, 6.0 eq) **1e**. Reaktionszeit: 46 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (50 ml), Diethylether (600 ml).

Ausbeute	0.47 g, (1.23 mmol, 51 %)
Summenformel	$C_{20}H_{21}ClN_6$
Molmasse	380.87 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.31 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.48 (s, 6 H, C$H_3^{Ar3,5}$), 2.75 (d, $^4J_{HH}$ = 0.8 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 6.23 (m, 1 H, CH^{Pz4}), 7.34 (s, 1 H, CH^{Ar4}), 7.51 (s, 2 H, C$H^{Ar2,6}$), 8.37 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.46 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.51 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 8.69 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 10.48 (s, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 13.6 (CH_3^{Pz3}), 15.0 (CH_3^{Pz5}), 21.3 (C$H_3^{Ar3,5}$), 112.1 (CH^{Pz4}), 121.0 (C$H^{Ar2,6}$), 121.5 (CH^{Im4}), 123.3 (CH^{Pdz4}), 124.2 (CH^{Im5}), 124.8 (CH^{Pdz5}), 133.4 (CH^{Ar4}), 135.2 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 136.1 (C^{Ar1}), 142.3 (C^{Ar3,5}), 144.4 (C^{Pz5}), 150.2 (C^{Pdz3}), 154.0 (C^{Pz3}), 159.0 (C^{Pdz6}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	725.4 (2, [2M–Cl]$^+$), 345.2 (100, [M–Cl]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432 (m), 3036 (m), 3005 (m), 2959 (m), 2930 (m), 2847 (m), 1622 (m), 1594 (w), 1585 (m), 1571 (s), 1559 (s), 1476 (m), 1452 (s), 1413 (m), 1392 (w), 1376 (m), 1361 (m), 1331 (m), 1312 (m), 1280 (w), 1236 (w), 1149 (w), 1116 (m), 1082 (w), 1038 (m), 1033 (m), 1018 (w), 970 (m), 956 (w), 907 (w), 851 (s), 810 (m), 798 (m), 759 (m), 737 (m), 683 (m), 638 (w), 622 (m).
Schmelzpunkt	290 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{20}H_{21}ClN_6$: berechnet: C 63.07, H 5.56, N 22.07; gefunden: C 62.63, H 5.81, N 21.25.

3.7.5 Synthese von **20n$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 2.09 g (10.0 mmol, 1.0 eq) **19^{Me}** (statt **XXVI**), 3.28 g (40.0 mmol, 4.0 eq) **1n**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 125 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (20 ml), Diethylether (700 ml).

Ausbeute	1.68 g, (5.78 mmol, 58 %)
Summenformel	$C_{13}H_{15}ClN_6$

Molmasse	290.75 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD:D_2O=1:5)	δ (ppm) = 2.22 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.53 (d, $^4J_{HH}$ = 0.6 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 4.12 (s, 3 H, CH_3), 6.19 (s, 1 H, CH^{Pz4}), 7.82 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.22 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.29 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 8.30 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 9.79 (s, 0.01 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD:D_2O=1:5)	δ (ppm) = 13.4 (CH$_3^{Pz3}$), 14.3 (CH$_3^{Pz5}$), 37.6 (CH$_3$), 111.8 (CH^{Pz4}), 120.5 (CH^{Im4}), 123.6 (CH^{Pdz5}), 125.8 (CH^{Pdz4}), 126.2 (CH^{Im5}), 135.9 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 136.2 (CH^{Im2}), 144.6 (C^{Pz5}), 149.9 (C^{Pdz6}), 154.7 (C^{Pz3}), 157.4 (C^{Pdz3}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	545 (4, [2M–Cl]$^+$), 255 (100, [M–Cl]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3425 (m), 3152 (w), 3089 (w), 3038 (m), 2996 (m), 2936 (m), 2900 (w), 2872 (w), 2819 (w), 1598 (m), 1576 (m), 1560 (m), 1481 (w), 1463 (s), 1444 (m), 1406 (m), 1387 (s), 1367 (s), 1355 (m), 1288 (w), 1269 (w), 1244 (m), 1206 (w), 1154 (w), 1123 (w), 1107 (w), 1034 (m), 1020 (w), 1011 (w), 972 (m), 955 (w), 900 (w), 852 (m), 784 (m), 741 (w), 676 (w), 633 (w), 624 (w).
Schmelzpunkt	294 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_{15}ClN_6 \cdot 0.5\ CH_3OH$ (306.77 g·mol^{-1}): berechnet: C 52.85, H 5.59, N 27.40; gefunden: C 53.43, H 5.60, N 27.66.

3.7.6 Synthese von **21e$^{Me/Me}$**

Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.20 g (0.53 mmol, 1.0 eq) **20e^{Me}**, 94.2 mg (0.58 mmol, 1.1 eq) NH_4PF_6. Lösungsmittelgemisch: Wasser (50 ml) und Methanol (150 ml). Nach Rühren bei RT wurde die Lösung zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Nach Aufnahme in Acetonitril wurde weiter nach Synthesevorschrift G verfahren.

Ausbeute	0.24 g, (0.49 mmol, 93 %)
Summenformel	$C_{20}H_{21}F_6N_6P$
Molmasse	490.39 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.44 (m, 6 H, C$H_3^{Ar3,5}$), 2.72 (d,

	$^4J_{HH}$ = 0.8 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 6.23 (m, 1 H, CH^{Pz4}), 7.32 (m, 1 H, CH^{Ar4}), 7.40 (m, 2 H, C$H^{Ar2,6}$), 8.02 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.18 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.36 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 8.49 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 9.72 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.7 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 13.7 (CH_3^{Pz3}), 15.2 (CH_3^{Pz5}), 21.2 (C$H_3^{Ar3,5}$), 111.9 (CH^{Pz4}), 121.0 (C$H^{Ar2,6}$), 121.3 (CH^{Im4}), 123.0 (CH^{Pdz4}), 123.9 (CH^{Im5}), 124.6 (CH^{Pdz5}), 133.2 (CH^{Ar4}), 133.9 (CH^{Im2}), 135.3 (C^{Ar1}), 141.8 ($C^{Ar3,5}$), 143.9 (C^{Pz5}), 149.4 (C^{Pdz3}), 153.3 (C^{Pz3}), 158.8 (C^{Pdz6}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	835 (2, $[2M–PF_6]^+$), 345 (100, $[M–PF_6]^+$).
MS ($FAB^–$) *m*/*z* (%)	635 (4, $[M+PF_6]^–$), 298 $[NBA+PF_6]^–$), 145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (s), 3167 (m), 3114 (w), 3091 (w), 2963 (m), 2927 (m), 2858 (w), 1623 (m), 1601 (w), 1590 (m), 1573 (m), 1558 (s), 1485 (m), 1450 (s), 1409 (m), 1382 (w), 1363 (m), 1343 (w), 1311 (w), 1298 (m), 1265 (w), 1223 (w), 1200 (w), 1189 (w), 1149 (w), 1114 (w), 1102 (w), 1077 (w), 1035 (m), 1020 (w), 977 (w), 866 (s), 850 (vs), 839 (vs), 820 (s), 740 (m), 683 (m), 642 (w), 627 (m), 558 (s).
Schmelzpunkt	239 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{20}H_{21}F_6N_6P$: berechnet: C 48.99, H 4.32, N 17.14; gefunden: C 49.69, H 4.51, N 16.92.

3.7.7 Synthese von **21n$^{Me/Me}$**

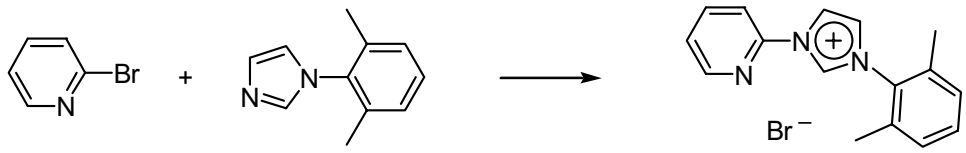
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 0.20 g (0.69 mmol, 1.0 eq) **20n^{Me}**, 0.12 g (0.76 mmol, 1.1 eq) NH_4PF_6.

Ausbeute	0.14 g, (0.35 mmol, 51 %)
Summenformel	$C_{13}H_{15}F_6N_6P$
Molmasse	400.26 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.26 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.70 (d, $^4J_{HH}$ = 0.9 Hz, 3 H, CH_3^{Pz5}), 4.01 (d, J_{HH} = 0.5 Hz, 3 H, CH_3), 6.19 (m, 1 H, CH^{Pz4}),

	7.63 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.05 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 8.42 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 9.35 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 13.7 (CH_3^{Pz3}), 15.2 (CH_3^{Pz5}), 37.7 (CH_3), 111.8 (CH^{Pz4}), 120.6 (CH^{Im4}), 122.9 (CH^{Pdz5}), 124.6 (CH^{Pdz4}), 126.0 (CH^{Im5}),135.8 (CH^{Im2}), 143.8 (C^{Pz5}), 149.5 (C^{Pdz6}), 153.2 (C^{Pz3}), 158.6 (C^{Pdz3}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	655 (6, $[2M–PF_6]^+$), 255 (100, $[M–PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 (m), 3180 (m), 3146 (m), 2967 (w), 2934 (w), 1616 (w), 1600 (w), 1580 (m), 1552 (s), 1485 (m), 1456 (s), 1408 (m), 1382 (w), 1360 (m), 1266 (w), 1240 (m), 1201 (w), 1122 (w), 1094 (w), 1075 (w), 1038 (m), 1031 (m), 1016 (w), 972 (m), 955 (w), 846 (vs), 835 (vs), 751 (w), 740 (m), 677 (w), 630 (w), 616 (m), 558 (s), 670 (w).
Schmelzpunkt	230 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{13}H_{15}F_6N_6P$: berechnet: C 39.01, H 3.78, N 21.00; gefunden: C 39.62, H 3.88, N 20.90.

3.8 Synthese sonstiger Liganden

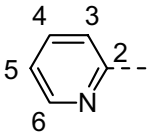
3.8.1 Synthese von **22b**



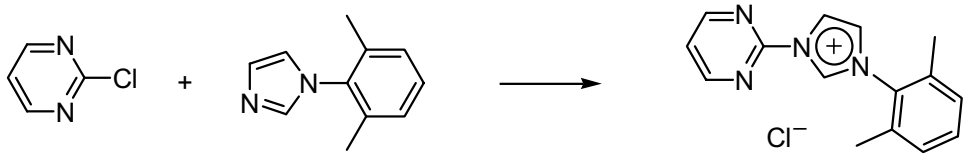
XXVIII **1b** **22b**

Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 3.18 g (20.1 mmol, 1.0 eq) **XXVIII** (statt **XXVI**), 6.89 g (40.0 mmol, 2.0 eq) **1b**. Reaktionszeit: 48 h, Temperatur: 160 °C. LM für Aufarbeitung: Methanol (25 ml), Diethylether (700 ml).

Ausbeute	4.98 g, (15.1 mmol, 75 %)
Summenformel	$C_{16}H_{16}BrN_3$
Molmasse	330.22 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3OD) 	δ (ppm) = 2.25 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.38 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.49 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.68 (m, 1 H, CH^{Py5}), 8.05 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.14 (m, 1 H, CH^{Py3}), 8.22 (m, 1 H, CH^{Py4}), 8.69 (m, 1 H, CH^{Py6}), 8.76 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im}), 10.27 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.02 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.7 (C$H_3^{Ar2,6}$), 115.8 (CH^{Py3}), 121.6 (CH^{Im}), 126.4 (CH^{Im}), 126.8 (CH^{Py5}), 130.3 (C$H^{Ar3,5}$), 132.3 (CH^{Ar4}), 135.0 (C^{Ar1}), 136.2 (C^{Ar2,6}), 137.0 (t, $^1J_{CD}$ = 34.5 Hz, CD^{Im2}), 141.7 (CH^{Py4}), 147.9 (C^{Py2}), 150.7 (CH^{Py6}).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	581.0 (3, $[2M–Br]^+$), 250.0 (100, $[M–Br]^+$).
MS ($FAB^–$) *m*/*z* (%)	385 (28, $[2\times NBA+Br]^–$), 232 (100, $[NBA+Br]^–$), 79 (22, $[Br]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (m), 3169 (w), 3098 (m), 3081 (m), 3039 (m), 3012 (m), 2943 (w), 2920 (w), 1600 (s), 1536 (s), 1478 (s), 1473 (s), 1446 (s), 1346 (w), 1324 (m), 1267 (m), 1253 (w), 1229 (s), 1168 (w), 1089 (m), 1075 (m), 1055 (m), 995 (m), 965 (w), 952 (m), 816 (m), 797 (m), 785 (s), 757 (w), 745 (w), 738 (w), 712 (w), 655 (m), 634 (m), 619 (m), 514 (w).
Schmelzpunkt	259 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{16}H_{16}BrN_3$: berechnet: C 58.19, H 4.88, N 12.72; gefunden: C 58.26, H 5.02, N 12.73.

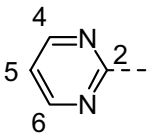
3.8.2 Synthese von **23b**



XXIX **1b** **23b**

Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift F. Ansatzgröße: 2.29 g (20.0 mmol, 1.0 eq) **XXIX** (statt **XXVI**), 3.44 g (20 mmol, 1.0 eq) **1b**. Reaktionszeit: 24 h, Temperatur: 150 °C. LM für Aufarbeitung: Acetonitril/ Methanol (10 ml/ 30 ml), Diethylether (800 ml).

Produkt fällt als zähflüssiges Öl. Das Öl im Vakuum getrocknet, man erhielt **23b** als extrem hygroskopischen (!) braunen Feststoff.

Ausbeute	5.48 g, (19.1 mmol, 96 %)
Summenformel	$C_{15}H_{15}ClN_4$
Molmasse	286.76 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD) 	δ (ppm) = 2.25 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.39 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.50 (m, 1 H, CH^{Ar4}), 7.76 (t, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, 1 H, CH^{Pyr5}), 8.05 (m, 1 H, CH^{Im}), 8.78 (m, 1 H, CH^{Im}), 9.05 (d, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, 2 H, C$H^{Pyr4,6}$), 10.42 (dd, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.5 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.6 ($CH_3^{Ar2,6}$), 121.5 (CH^{Im}), 123.9 (CH^{Pyr5}), 126.6 (CH^{Im}), 130.4 ($CH^{Ar3,5}$), 132.4 (CH^{Ar4}), 135.0 (C^{Ar1}), 136.2 ($C^{Ar2,6}$), 138.4 (CH^{Im2}), 154.1 (C^{Pyr2}), 161.2 ($C^{Pyr4,6}$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	251.1 (100, [M–Cl]$^+$).
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	340.9 (22, [2×NBA+Cl]$^-$), 187.9 (100, [NBA+Cl]$^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3470 (m, br), 3407 (m), 3150 (w), 3117 (w), 3085 (w), 3056 (w), 2938 (m), 2754 (w), 1587 (s), 1561 (m), 1551 (w), 1528 (s), 1473 (m), 1450 (w), 1412 (s), 1385 (m), 1379 (m), 1344 (w), 1326 (m), 1292 (m), 1272 (m), 1237 (s), 1192 (w), 1165 (w), 1131 (w), 1112 (w), 1102 (m), 1070 (w), 1054 (m), 995 (m), 972 (w), 951 (w), 926 (w), 910 (w), 894 (w), 839 (s), 825 (m), 789 (s), 781 (s), 759 (w), 735 (m), 671 (m), 647 (m), 628 (m), 513 (w), 475 (w), 444 (m).
Schmelzpunkt	220 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{15}H_{15}ClN_4$: berechnet: C 62.83, H 5.27, N 19.54; gefunden: C 62.11, H 5.27, N 19.47.

3.8.3 Synthese von **24b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift G. Ansatzgröße: 4.29 g (15.0 mmol, 1.0 eq) **23b** (statt **10**).

Ausbeute	3.73 g, (9.41 mmol, 63 %)
Summenformel	$C_{15}H_{15}F_6N_4P$
Molmasse	396.27 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.17 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.35 (m, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.47 (m, 1 H, CH^{Ar4}), 7.69 (m, 2 H, CH^{Pyr5}, CH^{Im}), 8.54 (dd, $^3J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.97 (d, $^3J_{HH}$ = 4.9 Hz, 2 H, C$H^{Pyr4,6}$), 9.67 (t, $^4J_{HH}$ = $^4J_{HH}$ = 1.6 Hz, 0.5 H, CH^{Im2}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.6 (C$H_3^{Ar2,6}$), 121.1 (CH^{Im}), 123.7 (CH^{Pyr5}), 126.1 (CH^{Im}), 129.9 (C$H^{Ar3,5}$), 132.2 (CH^{Ar4}), 134.2 (C^{Ar1}), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.5 (CH^{Im2}), 153.4 (C^{Pyr2}), 160.9 ($C^{Pyr4,6}$).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	251.1 (100, $[M–PF_6]^+$).
MS ($FAB^–$) *m*/*z* (%)	541 (12, $[M+PF_6]^–$), 145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 (m, br), 3156 (m), 2967 (w), 2930 (w), 2869 (w), 1593 (s), 1571 (m), 1538 (s), 1475 (m), 1436 (s), 1419 (s), 1389 (m), 1330 (m), 1293 (w), 1272 (m), 1245 (m), 1233 (m), 1190 (w), 1172 (w), 1133 (w), 1099 (m), 1076 (w), 1052 (m), 1001 (w), 978 (w), 955 (w), 840 (vs), 788 (s), 759 (m), 735 (m), 665 (m), 632 (m), 558 (s), 510 (w), 488 (w).
Schmelzpunkt	230 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{15}H_{15}F_6N_4P \cdot 0.5\ CH_3CN$ (416.80 g·mol^{-1}): berechnet: C 46.11, H 3.99, N 15.12; gefunden: C 46.61, H 3.96, N 14.49.

3.9 Synthese von Quecksilberkomplexen

3.9.1 Synthese von **25a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 741 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) **12a**, 335 mg (1.05 mmol, 1.05 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	0.74 g, (0.39 mmol, 79 %)
Summenformel	$C_{56}H_{56}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1878.16 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.45 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.01 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.51 (s, 12 H, CH_3^{Ar4}), 7.14 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.20 (s, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.71 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.36 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.60 (s, 4 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 16.9 (C$H_3^{Ar2,6}$), 17.9 (C$H_3^{Ar2,6}$), 21.3 (CH_3^{Ar4}), 124.5

	(*C*H^{Im}), 127.3 (*C*H^{Pdz}), 128.6 (*C*H^{Im}), 130.6 (*C*H^{Ar3,5}), 131.3 (*C*H^{Ar3,5}), 133.6 (*C*^{Ar1}), 135.3 (*C*^{Ar2,6}), 136.4 (*C*^{Ar2,6}), 142.9 (*C*^{Ar4}), 155.0 (*C*^{Pdz}), 174.2 (*C*^{Im2}).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1305.6 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1733.5 (3, $[M–PF_6]^+$), 1587.5 (3, $[M–H–2PF_6]^+$), 1441.3 (2, $[M–2H–3PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3649 (m), 3586 (w), 3440 (m), 3176 (m), 3152 (m), 2962 (w), 2924 (m), 2864 (w), 1609 (m), 1594 (m), 1569 (m), 1552 (m), 1487 (m), 1457 (s), 1385 (m), 1323 (m), 1261 (m), 1153 (w), 1126 (w), 1091 (w), 1042 (w), 966 (m), 937 (m), 846 (vs), 773 (m), 754 (m), 740 (m), 696 (m), 632 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	248 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{56}H_{56}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$: berechnet: C 35.81, H 3.01, N 8.95; gefunden: C 35.31, H 3.25, N 8.79.

3.9.2 Synthese von **25b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 520 mg (0.73 mmol, 1.0 eq) **12b**, 244 mg (0.77 mmol, 1.05 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	0.60 g, (0.33 mmol, 90 %)
Summenformel	$C_{52}H_{48}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1822.06 $g \cdot mol^{-1}$
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.48 (s, 12 H, C*H*$_3^{Ar2,6}$), 2.06 (s, 12 H, C*H*$_3^{Ar2,6}$), 7.33 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4 H, C*H*^{Ar3,5}), 7.43 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4 H, C*H*^{Ar3,5}), 7.60 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4 H, C*H*^{Ar4}), 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, C*H*^{Im}), 8.39 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, C*H*^{Im}), 8.61 (s, 4 H, C*H*^{Pdz}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.1 (CH$_3^{Ar2,6}$), 17.9 (CH$_3^{Ar2,6}$), 124.6 (*C*H^{Im}), 127.3 (*C*H^{Pdz}), 128.3 (*C*H^{Im}), 130.0 (*C*H^{Ar3,5}), 130.9 (*C*H^{Ar3,5}), 132.6 (*C*H^{Ar4}), 135.6 (*C*^{Ar2,6}), 136.0 (*C*^{Ar1}), 136.7 (*C*^{Ar2,6}), 155.0 (*C*^{Pdz}), 174.0 (*C*^{Im2}).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1306.8 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1677.3 (17, $[M–PF_6]^+$), 1531.3 (11, $[M–H–2PF_6]^+$), 1385.3 (10,

	$[M–2H–3PF_6]^+$).
MS ($FAB^–$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3651 (m), 3569 (w), 3423 (m), 3178 (m), 3153 (m), 2925 (w), 1663 (w), 1595 (m), 1551 (w), 1476 (m), 1458 (s), 1388 (w), 1324 (m), 1273 (m), 1247 (m), 1169 (w), 1128 (w), 1090 (w), 1029 (w), 954 (m), 840 (vs), 776 (m), 761 (m), 740 (m), 694 (m), 616 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	290 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{52}H_{48}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$:
	berechnet: C 34.28, H 2.66, N 9.22;
	gefunden: C 34.19, H 3.02, N 9.61.

3.9.3 Synthese von **25c**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 250 mg (0.33 mmol, 1.0 eq) **12c**, 114 mg (0.36 mmol, 1.10 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	0.28 g, (0.14 mmol, 89 %)
Summenformel	$C_{60}H_{64}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1934.27 $g·mol^{-1}$
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	1789.8 (3, $[M–PF_6]^+$), 1644.7 (3, $[M–H–2PF_6]^+$), 1497.8 (2, $[M–2H–3PF_6]^+$).
MS ($FAB^–$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^–$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3405 (m, br), 3156 (m), 2962 (w), 2928 (m), 2866 (w), 1698 (w), 1619 (m), 1592 (m), 1573 (m), 1554 (m), 1476 (m), 1450 (s), 1408 (w), 1382 (m), 1363 (m), 1338 (w), 1296 (m), 1214 (w), 1144 (w), 1103 (w), 1074 (w), 1033 (m), 971 (m), 844 (vs), 739 (m), 692 (m), 647 (w), 627 (w), 589 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	240 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{60}H_{64}F_{24}Hg_2N_{12}P_4 · CH_3CN$ (1975.32 $g·mol^{-1}$):
	berechnet: C 37.70, H 3.41, N 9.22;
	gefunden: C 37.92, H 3.49, N 9.25.

3.9.4 Synthese von **25m**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 294 mg (0.50 mmol, 1.0 eq) **12m**, 322 mg (1.01 mmol, 2.02 eq) $Hg(OAc)_2$. Reaktionszeit 48 h.

Ausbeute	0.31 g, (mmol, 80 %)
Summenformel	$C_{32}H_{40}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1573.78 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.34 (s, 12 H, CH_3^{Im}), 2.41 (s, 12 H, CH_3^{Im}), 3.96 (s, 12 H, N-CH_3), 8.38 (s, 4 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 9.3 (CH_3^{Im}), 10.9 (CH_3^{Im}), 37.9 (N-CH_3), 128.1 (CH^{Pdz}), 128.8 (C^{Im}), 132.9 (C^{Im}), 154.7 (C^{Pdz}), 173.6 (C^{Im2}).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1268.4 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1428 (12, $[M–PF_6]^+$), 1283 (10, $[M–H–2PF_6]^+$), 1136 (5, $[M–2H–3PF_6]^+$), 443 (100, $[C_{16}H_{22}F_6N_6P]^+ = [H_2L(PF_6)]^+$), 297 (85, $[C_{16}H_{21}N_6]^+ = [HL]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3438 (m), 2964 (w), 2935 (w), 1647 (w), 1631 (w), 1572 (m), 1443 (s), 1417 (m), 1401 (m), 1385 (m), 1262 (w), 1121 (w), 1025 (w), 840 (vs), 740 (w), 558 (s).
Schmelzpunkt	229 °C (Zersetzung).

3.9.5 Synthese von **25n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 1.20 g (2.26 mmol, 1.0 eq) **12n**, 755 mg (2.37 mmol, 1.05 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	1.42 g, (0.97 mmol, 86 %)
Summenformel	$C_{24}H_{24}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1461.56 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 4.11 (s, 12 H, CH_3), 7.75 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.13 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.55 (s, 4 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 40.2 (CH_3), 122.9 (CH^{Im}), 126.6 (CH^{Pdz}), 128.4 (CH^{Im}), 154.8 (C^{Pdz}), 174.7 (C^{Im2}).
^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –72.4 (d, $^1J_{FP}$ = 708.2 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –143.4 (sept, $^1J_{PF}$ = 708.2 Hz, PF_6).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1297.0 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).

MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	1314.7 (100, $[M–PF_6]^+$), 440.4 (29).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3643 (w), 3446 (m), 3180 (m), 3156 (m), 3096 (w), 1659 (w), 1596 (w), 1577 (w), 1561 (m), 1477 (m), 1456 (s), 1417 (m), 1346 (m), 1320 (w), 1290 (w), 1257 (m), 1142 (m), 1085 (w), 977 (w), 843 (vs), 776 (m), 751 (m), 741 (m), 708 (w), 559 (s).
Schmelzpunkt	275 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{24}H_{24}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$: berechnet: C 19.72, H 1.66, N 11.50; gefunden: C 20.03, H 1.95, N 11.01.

3.9.6 Synthese von **25o**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 500 mg (0.81 mmol, 1.0 eq) **12o**, 271 mg (0.85 mmol, 1.05 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	0.64 g, (0.39 mmol, 97 %)
Summenformel	$C_{36}H_{48}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$
Molmasse	1629.88 $g \cdot mol^{-1}$
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 0.99 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 12 H, CH_3), 1.45 (m, 8 H, CH_2-CH_3), 1.97 (m, 8 H, CH_2-CH_2-CH_2), 4.38 (m, 8 H, N-CH_2-CH_2), 7.83 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.17 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 4 H, CH^{Im}), 8.56 (s, 4 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 13.9 (CH_3), 20.4 (CH_2-CH_3), 33.3 (CH_2-CH_2-CH_2), 53.9 (N-CH_2-CH_2), 123.4 (CH^{Im}), 126.9 (CH^{Pdz}), 127.0 (CH^{Im}), 155.0 (C^{Pdz}), 173.9 (C^{Im2}).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1269.0 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1484.3 (49, $[M–PF_6]^+$), 1339.2 (34, $[M–H–2PF_6]^+$), 1193.3 (28, $[M–2H–3PF_6]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3660 (m), 3578 (w), 3439 (w), 3181 (m), 3156 (m), 2965 (s), 2939 (m), 2878 (m), 1596 (m), 1576 (m), 1558 (m), 1458 (s), 1358 (m), 1321 (w), 1296 (w), 1262 (s), 1210 (w), 1144 (m), 1095 (m), 1042 (m), 1022 (m), 975 (m), 842 (vs), 776 (m), 751 (m), 740 (m), 682 (w), 628 (w), 557 (s).
Schmelzpunkt	250 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%)	für $C_{36}H_{48}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$:
	berechnet: C 26.53, H 2.97, N 10.31;
	gefunden: C 26.07, H 3.19, N 10.14.

3.9.7 Synthese von **26b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 500 mg (1.16 mmol, 1.0 eq) **14b**, 195 mg (0.61 mmol, 0.53 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute	0.56 g, (0.53 mmol, 91 %)
Summenformel	$C_{30}H_{26}Cl_2F_{12}HgN_8P_2$
Molmasse	1060.01 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.93 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.50 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 2 H, CH^{Im4}), 8.14 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 2 H, CH^{Pdz4}), 8.26 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 2 H, CH^{Pdz5}), 8.36 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 2 H, CH^{Im5}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.7 ($CH_3^{Ar2,6}$), 123.4 (CH^{Im5}), 123.8 (CH^{Pdz5}), 128.2 (CH^{Im4}), 130.3 ($CH^{Ar3,5}$), 132.0 (CH^{Ar4}), 134.2 (CH^{Pdz4}), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.4 (C^{Ar1}), 152.5 (C^{Pdz6}), 158.7 (C^{Pdz3}), 173.6 (C^{Im2}).
^{19}F-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –72.8 (d, $^1J_{FP}$ = 706.5 Hz, PF_6).
^{31}P-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –143.5 (sept, $^1J_{PF}$ = 706.5 Hz, PF_6).
^{199}Hg-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = –1227.5 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).
MS (ESI$^+$, Aceton) *m*/*z* (%)	915.2 (14, $[M–PF_6]^+$), 769.2 (22, $[M–H–2PF_6]^+$), 665.1 (10, $[C_{22}H_{17}Cl_2HgN_8]^+$ = $[M–2PF_6–SA]^+$), 657.2 (11, $[C_{26}H_{24}ClHgN_6]^+$ = $[M–2PF_6–PdzCl]^+$), 521.1 (14), 512.2 (18), 385.3 (100, $[M–2PF_6]^{2+}$), 285 (66, $[C_{15}H_{14}ClN_4]^+$ = $[L]^+$), 171 (48).
MS (ESI$^-$, Aceton) *m*/*z* (%)	145.3 (100, $[PF_6]^-$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	915.0 (34, $[M\text{-}PF_6]^+$), 769.1 (21, $[M\text{-}H\text{-}2PF_6]^+$), 657.1 (11, $[C_{26}H_{24}ClHgN_6]^+$ = $[M\text{-}2PF_6\text{-}PdzCl]^+$), 285.2 (100, $[C_{15}H_{14}ClN_4]^+$ = $[L]^+$), 171.2 (22), 147.2 (24), 73.2 (59)
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3650 (m, br), 3437 (m, br), 3179 (m), 3153 (m), 3115 (w), 3081 (w), 2964 (w), 2926 (w), 2870 (w), 1689 (w), 1611

(w), 1575 (m), 1545 (m), 1477 (s), 1451 (s), 1433 (vs), 1387 (m), 1348 (m), 1298 (w), 1270 (m), 1245 (s), 1166 (s), 1152 (s), 1126 (w), 1082 (m), 1038 (w), 950 (s), 839 (vs), 779 (s), 758 (s), 740 (s), 692 (w), 607 (w), 558 (vs).

Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%): für $C_{30}H_{26}Cl_2F_{12}HgN_8P_2$:
berechnet: C 33.99, H 2.47, N 10.57;
gefunden: C 33.93, H 2.63, N 10.42.

3.9.8 Synthese von **27b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 600 mg (1.61 mmol, 1.0 eq) **15b**, 270 mg (0.85 mmol, 0.53 eq) $Hg(OAc)_2$.

Ausbeute: 0.74 g, (0.78 mmol, 97 %)

Summenformel: $C_{30}H_{26}B_2Cl_2F_8HgN_8$

Molmasse: 943.69 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 1.92 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 7.29 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.49 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 7.73 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im4}), 8.14 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 2 H, CH^{Pdz4}), 8.31 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 2 H, CH^{Pdz5}), 8.41 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im5}).

^{11}B-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = –0.63 (BF_4).

^{13}C-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 17.7 ($CH_3^{Ar2,6}$), 123.4 (CH^{Im5}), 123.9 (CH^{Pdz5}), 128.2 (CH^{Im4}), 130.3 ($CH^{Ar3,5}$), 132.0 (CH^{Ar4}), 134.2 (CH^{Pdz4}), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 136.4 (C^{Ar1}), 152.5 (C^{Pdz6}), 158.7 (C^{Pdz3}), 173.6 (C^{Im2}).

^{19}F-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = –150.6 ($^{11}BF_4$) ppm, –150.5 ($^{10}BF_4$).

^{199}Hg-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = –1232.5 (C^{Im2}–*Hg*–C^{Im2}).

MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%): 857 (62, $[M–BF_4]^+$), 769 (34, $[M–H–2BF_4]^+$), 657 (23, $[C_{26}H_{24}ClHgN_6]^+$ = $[M–2BF_4–PdzCl]^+$), 285 (100, $[C_{15}H_{14}ClN_4]^+$ = $[L]^+$), 171 (45).

MS (FAB$^–$) *m*/*z* (%): 240 (28, $[3×NBA+BF_4]^–$), 87 (100, $[BF_4]^–$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3451 (m, br), 3175 (w), 3146 (w), 3084 (w), 1635 (w), 1574 (m), 1545 (w), 1476 (m), 1450 (s), 1433 (s), 1385 (w), 1347 (w), 1270 (w), 1246 (m), 1084 (vs), 1035 (s), 948 (w), 842

(w), 780 (m), 758 (w), 693 (w), 607 (w), 522 (w).

Schmelzpunkt 151 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%) für $C_{30}H_{26}B_2Cl_2F_8HgN_8$:
berechnet: C 38.18, H 2.78, N 11.87;
gefunden: C 38.12, H 2.86, N 11.90.

3.9.9 Synthese von **28e$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift I. Ansatzgröße: 130 mg (0.27 mmol, 1.0 eq) **21e$^{Me/Me}$**, 50.7 mg (0.16 mmol, 0.60 eq) $Hg(OAc)_2$.

Summenformel $C_{40}H_{40}F_{12}HgN_{12}P_2$

Molmasse 1179.34 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3CN) δ (ppm) = 2.24 (m, 12 H, C$H_3^{Ar3,5}$), 2.25 (s, 6 H, CH_3^{Pz3}), 2.38 (d, $^4J_{HH}$ = 0.8 Hz, 6 H, CH_3^{Pz5}), 6.12 (m, 2 H, CH^{Pz4}), 7.12 (m, 2 H, CH^{Ar4}), 7.37 (m, 4 H, C$H^{Ar2,6}$), 7.97 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im5}), 8.29 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 2 H, CH^{Pdz4}), 8.36 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 2 H, CH^{Im4}), 8.48 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 2 H, CH^{Pdz5}).

^{13}C-NMR (CD_3CN) δ (ppm) = 13.8 (CH_3^{Pz3}), 15.0 (CH_3^{Pz5}), 21.1 (C$H_3^{Ar3,5}$), 112.1 (CH^{Pz4}), 122.2 (C$H^{Ar2,6}$), 122.8 (CH^{Im4}), 123.6 (CH^{Pdz4}), 125.6 (CH^{Pdz5}), 127.5 (CH^{Im5}), 133.2 (CH^{Ar4}), 138.7 (C^{Ar1}), 141.9 ($C^{Ar3,5}$), 143.5 (C^{Pz5}), 151.0 (C^{Pdz3}), 153.5 (C^{Pz3}), 158.9 (C^{Pdz6}), 171.7 (CH^{Im2}).

MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%) 1035.3 (7, $[M–PF_6]^+$), 889.4 (17, $[M–H–2PF_6]^+$), 715.4 (13), 444.4 (100, $[M–H–2PF_6]^{2+}$), 345.3 (50, $[C_{20}H_{21}N_6]^+ = [HL]^+$).

MS (ESI$^-$, MeCN) *m*/*z* (%) 145.4 (100, $[PF_6]^-$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (m, br), 3178 (w), 3151 (w), 2961 (w), 2927 (w), 1650 (m), 1632 (m), 1620 (m), 1594 (m), 1573 (m), 1553 (m), 1450 (vs), 1409 (s), 1382 (m), 1338 (m), 1296 (m), 1263 (w), 1213 (w), 1144 (w), 1119 (w), 1099 (w), 1035 (m), 1009 (w), 972 (w), 839 (vs), 739 (m), 694 (w), 558 (s).

Schmelzpunkt 204 °C (Zersetzung).

3.10 Synthese von Silberkomplexen

3.10.1 Synthese von **29a**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 250 mg (0.40 mmol, 1.0 eq) **2a**, 93.0 mg (0.40 mmol, 1.0 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (50 ml), Reaktionszeit: 12 h.

Summenformel	$C_{34}H_{40}Ag_2Cl_2N_6O$
Molmasse	835.36 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.56 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.65 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.89 (m, 12 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 1.96 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.23 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 2.28 (s, 6 H, CH_3^{Ar4}), 3.70 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 3.88 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 5.32 (s, 2 H, CH_2), 5.47 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.53 (s, 2 H, CH_2), 6.25 (s, 1 H, CH^{Pz}), 6.89 (m, 5 H, CH^{Im}, C$H^{Ar3,5}$), 6.90 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.34 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.43 (s, 1 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 17.5 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 20.9 (*C*H$_3^{Ar4}$), 21.8 (*C*H$_2^{THP}$), 24.7 (*C*H$_2^{THP}$), 29.3 (*C*H$_2^{THP}$), 46.2 (*C*H$_2$), 49.2 (*C*H$_2$), 67.4 (*C*H$_2^{THP}$), 85.4 (*C*H^{THP}), 107.0 (*C*H^{Pz}), 121.7 (*C*H^{Im}), 121.8 (*C*H^{Im}), 122.6 (*C*H^{Im}), 123.0 (*C*H^{Im}), 129.2 (*C*H^{Ar3,5}), 129.3 (*C*H^{Ar3,5}), 134.3 (*C*^{Ar2,6}), 134.4 (*C*^{Ar2,6}), 134.4 (*C*^{Ar2,6}), 134.5 (*C*^{Ar2,6}), 135.1 (*C*^{Ar1}), 135.3 (*C*^{Ar1}), 139.0 (*C*^{Ar4}), 139.2 (*C*^{Pz}), 139.4 (*C*^{Ar4}), 146.4 (*C*^{Pz}), 181.1 (br, *C*^{Im2}).
MS (ESI$^+$, CH_2Cl_2) *m*/*z* (%)	657.1 (100, [M–2Cl–Ag]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3465 (m), 3152 (w), 3119 (m), 3087 (m), 3023 (w), 2943 (s), 2919 (s), 2857 (m), 2735 (w), 1609 (m), 1559 (m), 1488 (s), 1444 (s), 1411 (m), 1379 (m), 1353 (w), 1317 (w), 1288 (w), 1261 (m), 1236 (m), 1206 (m), 1164 (w), 1138 (w), 1084 (s), 1059 (m), 1042 (s), 1006 (m), 968 (w), 935 (m), 917 (m), 885 (w), 851 (m), 814 (m), 766 (m), 742 (m), 682 (w), 668 (w), 584 (m), 554 (w), 460 (w).
Schmelzpunkt	139 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{34}H_{40}Ag_2Cl_2N_6O$: berechnet: C 48.88, H 4.83, N 10.06, Ag 25.83, Cl 8.49; gefunden: C 48.11, H 5.00, N 9.59, Ag 25.50, Cl 8.51.

3.10.2 Synthese von **29b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 2.97 g (5.00 mmol, 1.0 eq) **2b**, 1.16 g (5.00 mmol, 1.0 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (50 ml), Reaktionszeit: 5 d.

Ausbeute	4.02 g, (4.98 mmol, 99 %)
Summenformel	$C_{32}H_{36}Ag_2Cl_2N_6O$
Molmasse	807.31 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.49 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.59 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.96 (m, 14 H, C$H_3^{Ar2,6}$, CH_2^{THP}), 2.25 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 3.72 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 3.92 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 5.35 (s, 2 H, CH_2), 5.49 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.3 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.56 (s, 2 H, CH_2), 6.28 (s, 1 H, CH^{Pz}), 6.92 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH^{Im}), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.10 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.23 (m, 2 H, CH^{Ar4}), 7.37 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH^{Im}), 7.46 (s, 1 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 17.7 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 21.9 (*C*H$_2^{THP}$), 24.8 (*C*H$_2^{THP}$), 29.4 (*C*H$_2^{THP}$), 46.3 (*C*H$_2$), 49.3 (*C*H$_2$), 67.5 (*C*H$_2^{THP}$), 85.6 (*C*H^{THP}), 107.1 (*C*H^{Pz}), 121.9 (*C*H^{Im}), 122.0 (*C*H^{Im}), 122.4 (*C*H^{Im}), 122.9 (*C*H^{Im}), 128.6 (*C*H^{Ar3,5}), 128.7 (*C*H^{Ar3,5}), 129.5 (*C*H^{Ar4}), 129.6 (*C*H^{Ar4}), 134.8 (*C*^{Ar2,6}), 134.8 (*C*^{Ar2,6}), 134.9 (*C*^{Ar2,6}), 134.9 (*C*^{Ar2,6}), 137.6 (*C*^{Ar1}), 137.8 (*C*^{Ar1}), 139.0 (*C*^{Pz}), 146.4 (*C*^{Pz}), 181.2 (br, *C*^{Im2}).
MS (ESI$^+$, CH_2Cl_2) *m*/*z* (%)	629.1 (100, [M–2Cl–Ag]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (m), 3153 (m), 3117 (m), 3087 (m), 3041 (w), 2942 (s), 2857 (m), 2736 (w), 1718 (w), 1673 (w), 1638 (w), 1601 (w), 1558 (m), 1480 (s), 1444 (s), 1410 (m), 1380 (m), 1351 (m), 1317 (m), 1288 (m), 1260 (s), 1233 (s), 1207 (m), 1196 (m), 1167 (w), 1138 (m), 1111 (m), 1083 (s), 1059 (m), 1042 (s), 1005 (m), 983 (w), 955 (m), 936 (w), 917 (m), 885 (m), 870 (w), 848 (m), 813 (m), 775 (s), 735 (s), 700 (m), 678 (m), 630 (w), 581 (w), 570 (w), 554 (w).
Elementaranalyse (%)	für $C_{32}H_{36}Ag_2Cl_2N_6O$: berechnet: C 47.61, H 4.49, N 10.41, Cl 8.78; gefunden: C 47.44, H 4.92, N 9.27, Cl 8.80.

3.10.3 Synthese von **29n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 413 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) **2n**, 231 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (50 ml), Reaktionszeit: 12 h.

Ausbeute	0.63 g, (0.99 mmol, 99 %)
Summenformel	$C_{18}H_{24}Ag_2Cl_2N_6O$
Molmasse	627.07 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 1.59 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 1.69 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 1.98 (m, 2 H, CH_2^{THP}), 2.22 (m, 1 *H*, CH_2^{THP}), 3.67 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 3.76 (s, 3 H, CH_3), 3.80 (s, 3 H, CH_3), 3.88 (m, 1 H, CH_2^{THP}), 5.13 (s, 2 H, CH_2), 5.35 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 5.39 (dd, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 2.4 Hz, 1 H, CH^{THP}), 5.42 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 1 H, CH_2), 6.19 (s, 1 H, CH^{Pz}), 6.95 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.00 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.10 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.15 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 21.9 (*C*H$_2^{THP}$), 24.7 (*C*H$_2^{THP}$), 29.5 (*C*H$_2^{THP}$), 38.9 (*C*H$_3$), 39.0 (*C*H$_3$), 46.2 (*C*H$_2$), 48.9 (*C*H$_2$), 67.5 (*C*H$_2^{THP}$), 85.6 (*C*H^{THP}), 107.3 (*C*H^{Pz}), 121.7 (*C*H^{Im}), 121.8 (*C*H^{Im}), 122.2 (*C*H^{Im}), 122.6 (*C*H^{Im}), 139.4 (*C*^{Pz}), 146.3 (*C*^{Pz}), 180.0 (*C*^{Im2}), 180.8 (*C*^{Im2}).
^{109}Ag-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 639.6 (*Ag*–C).
MS (ESI$^+$, CH_2Cl_2) *m*/*z* (%)	447.1 (100, [M–2Cl–Ag]$^+$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	447.1 (72, [M–2Cl–Ag]$^+$), 341.1 (100, [M–2Cl–2Ag]$^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (m), 3153 (w), 3117 (m), 3098 (m), 2961 (m), 2941 (m), 2858 (m), 1728 (m), 1632 (m), 1566 (m), 1552 (m), 1457 (s), 1439 (m), 1403 (m), 1353 (w), 1333 (w), 1318 (w), 1287 (w), 1261 (s), 1232 (s), 1208 (m), 1195 (m), 1138 (w), 1083 (s), 1059 (s), 1041 (s), 1005 (s), 936 (w), 917 (m), 885 (m), 848 (m), 802 (m), 772 (m), 738 (s), 649 (w), 614 (w), 587 (w), 554 (w), 519 (w), 449 (m).
Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{24}Ag_2Cl_2N_6O$: berechnet: C 34.45, H 3.86, N 13.40, Cl 11.31; gefunden: C 34.52, H 4.03, N 13.13, Cl 10.94.

3.10.4 Synthese von **30b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 3.05 g (4.19 mmol, 1.0 eq) **4b**, 2.43 g (10.5 mmol, 2.5 eq) Ag_2O. LM: Acetonitril (50 ml), Reaktionszeit: 24 h. Filtration über Celite und Aktivkohle.

Ausbeute	4.66 g, (2.93 mmol, „140 %“) (Rohprodukt)
Summenformel	$C_{54}H_{54}Ag_4F_{12}N_{12}P_2$
Molmasse	1592.49 g·mol^{-1}
NMR	Siehe Diskussion (Seite 48ff).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	543.3 (36, $[C_{27}H_{28}AgN_6]^+$ = $[AgL+H]^+$), 373.2 (32), 265.3 (100, $[C_{16}H_{17}N_4]^+$ = $[HL–SA]^+$), 235.4 (16), 173.2 (24).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1447.4 (15, $[M–PF_6]^+$). Es gibt sehr viele weitere Signale mit meist geringer Intensität bei kleineren *m*/*z*-Werten, die nicht interpretierbar und daher nicht aufgeführt sind.
MS (FAB$^-$) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).

3.10.5 Synthese von **30n**

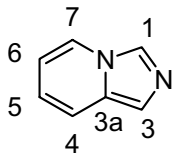
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 1.10 g (2.00 mmol, 1.0 eq) **4n**, 0.93 g (4.00 mmol, 2.0 eq) Ag_2O. LM: Acetonitril (15 ml), Reaktionszeit: 20 h. Filtration über Celite und Aktivkohle.

Ausbeute	1.49 g, (1.21 mmol, „121 %“) (Rohprodukt)
Summenformel	$C_{26}H_{30}Ag_4F_{12}N_{12}P_2$
Molmasse	1232.00 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 3.80 (s, 6 H, CH_3), 5.23 (d, $^2J_{HH}$ = 15.0 Hz, 2 H, CH_2), 5.29 (d, $^2J_{HH}$ = 15.0 Hz, 2 H, CH_2), 6.28 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.15 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.34 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 39.9 (CH$_3$), 49.7 (CH$_2$), 103.6 (CH^{Pz}), 122.6 (CH^{Im}), 124.6 (CH^{Im}), 153.0 (C^{Pz}), C^{Im2} nicht gefunden.
^{1}H-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 3.80 (s, 6 H, CH_3), 5.27 (d, $^2J_{HH}$ = 14.8 Hz, 2 H, CH_2), 5.41 (d, $^2J_{HH}$ = 14.8 Hz, 2 H, CH_2), 6.26 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.43 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.63 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR (DMSO-d_6)	δ (ppm) = 38.8 (CH$_3$), 48.0 (CH$_2$), 102.8 (CH^{Pz}), 121.9 (CH^{Im}), 123.8 (CH^{Im}), 151.1 (C^{Pz}), C^{Im2} nicht gefunden.

MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%) 1087.2 (20, $[M–PF_6]^+$), 471.1 (100, $[M–2PF_6]^{2+}$).

3.10.6 Synthese von **30t**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 1.03 g (1.66 mmol, 1.0 eq) **4n**, 0.96 g (4.15 mmol, 2.5 eq) Ag_2O. LM: Acetonitril (50 ml), Reaktionszeit: 24 h. Filtration über Celite und Aktivkohle.

Ausbeute	0.79 g, (0.57 mmol, 69 %)
Summenformel	$C_{38}H_{30}Ag_4F_{12}N_{12}P_2$
Molmasse	1376.13 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$)	 δ (ppm) = 5.75 (d, $^2J_{HH}$ = 14.5 Hz, 2 H, CH_2), 5.80 (d, $^2J_{HH}$ = 14.5 Hz, 2 H, CH_2), 6.51 (s, 1 H, CH^{Pz}), 6.96 (m, 2 H, CH^6), 7.08 (m, 2 H, CH^5), 7.68 (m, 2 H, CH^4), 8.28 (s, 2 H, CH^3), 8.67 (m, 2 H, CH^7).
^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$)	δ (ppm) = 49.1 (*C*H$_2$), 101.5 (*C*H^{Pz}), 114.7 (*C*H^6), 117.5 (*C*H^3), 117.8 (*C*H^4), 124.0 (*C*H^5), 130.1 (*C*H^7), 131.7 (*C*H^{3a}), 151.0 (*C*^{Pz}), 171.9 (*C*^{1}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	1230.8 (3, $[M–PF_6]^+$), 1084.8 (1, $[M–H–2PF_6]^+$), 542.9 (14, $[M–2PF_6]^+$), 148.0 (32, $[Ag(CH_3CN)]^+$), 106.9 (100, $[Ag]^+$).
MS (ESI$^-$, MeCN) *m*/*z* (%)	144.9 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (br, s), 3149 (m), 3122 (m), 2921 (w), 1653 (m), 1635 (w), 1562 (w), 1524 (w), 1487 (w), 1458 (w), 1439 (m), 1406 (m), 1344 (m), 1321 (m), 1308 (w), 1259 (w), 1209 (w), 1148 (m), 1049 (s), 1037 (s), 962 (m), 944 (m), 842 (vs), 765 (m), 746 (m), 709 (m), 684 (w), 676 (w), 641 (w), 619 (w), 559 (s), 494 (w), 433 (w), 413 (w).
Schmelzpunkt	245 °C (Zersetzung).

3.10.7 Synthese von **31d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 1.50 g (1.78 mmol, 1.0 eq) **4d**, 1.03 g (4.46 mmol, 2.5 eq) Ag_2O. LM: Aceton (80 ml), Reaktionszeit: 48 h. Filtration über Celite und Aktivkohle. Bei RT können innerhalb weniger Tage durch Diffusion von Diethylether in eine Aceton-Lösung des Rohprodukts farblose Kristalle von

31d erhalten werden. Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf eine Teilmenge von 150 mg Rohprodukt, die in 5 ml Aceton gelöst wurde. Aus der Mutterlauge kann durch wiederholte Kristallisation weiteres Produkt erhalten werden.

Ausbeute	85.4 mg, (23.5 µmol, 57 %)
Summenformel	$C_{140}H_{172}Ag_8F_{24}N_{24}P_4$
Molmasse	3633.83 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (Aceton-d$_6$, –50 °C)	δ (ppm) = 0.17 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 0.38 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 0.86 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 0.92 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 1.06 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 1.08 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 1.13 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 1.16 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3 H, CH_3^{iPr}), 1.74 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, CH^{iPr}), 1.90 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, CH^{iPr}), 2.20 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, CH^{iPr}), 2.47 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, CH^{iPr}), 5.49 (d, $^2J_{HH}$ = 14.2 Hz, 1 H, CH_2), 5.84 (d, $^2J_{HH}$ = 14.2 Hz, 1 H, CH_2), 6.07 (d, $^2J_{HH}$ = 14.2 Hz, 1 H, CH_2), 6.13 (d, $^2J_{HH}$ = 14.2 Hz, 1 H, CH_2), 6.58 (s, 1 H, CH^{Pz}), 7.06 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.09 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.17 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.30 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.43 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.46 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.50 (m, 1 H, CH^{Im}), 7.52 (m, 1 H, CH^{Im}), 7.67 (m, 1 H, CH^{Im}), 8.10 (m, 1 H, CH^{Im}).
^{13}C-NMR (Aceton-d$_6$, –50 °C)	δ (ppm) = 23.2 (CH_3^{iPr}), 23.6 (CH_3^{iPr}), 23.7 (CH_3^{iPr}), 24.0 (CH_3^{iPr}), 24.6 (CH_3^{iPr}), 24.7 (CH_3^{iPr}), 25.2 (CH_3^{iPr}), 27.3 (CH_3^{iPr}), 28.3 (CH^{iPr}), 28.4 (CH^{iPr}), 28.6 (CH^{iPr}), 28.8 (CH^{iPr}), 49.4 (CH_2), 51.5 (CH_2), 104.2 (CH^{Pz}), 121.5 (CH^{Im}), 124.0 (CH^{Im}), 124.4 (C$H^{Ar3,5}$), 124.4 (C$H^{Ar3,5}$), 124.4 (C$H^{Ar3,5}$), 124.6 (C$H^{Ar3,5}$), 124.7 (CH^{Im}), 125.9 (CH^{Im}), 130.9 (CH^{Ar4}), 131.0 (CH^{Ar4}), 134.9 (C^{Ar1}), 135.3 (C^{Ar1}), 144.9 (C^{Ar2,6}), 144.9 (C^{Ar2,6}), 146.1 (C^{Ar2,6}), 146.4 (C^{Ar2,6}), 149.2 (C^{Pz}), 153.7 (C^{Pz}), 180.0 (dd, $^1J_{^{13}C^{109}Ag}$ = 209.5 Hz, $^1J_{^{13}C^{107}Ag}$ = 180.8 Hz, C^{Im2}), 183.4 (dd, $^1J_{^{13}C^{109}Ag}$ = 211.1 Hz, $^1J_{^{13}C^{107}Ag}$ = 183.3 Hz, C^{Im2}).
^{15}N-NMR (Aceton-d$_6$, –50 °C)	δ (ppm) = –187.0 (N^{Im}), –183.2 (N^{Im}), –183.1 (N^{Im}), –180.2 (N^{Im}), –117.6 (d, $^1J_{NAg}$ = 97 Hz, N^{Pz}), –116.4 (d, $^1J_{NAg}$ = 97 Hz, N^{Pz}).

^{31}P-NMR (Aceton-d_6, –50 °C)	δ (ppm) = –144.3 (sept, $^1J_{PF}$ = 708.1 Hz, *P*F_6).
^{109}Ag-NMR (Aceton-d_6, –50 °C)	δ (ppm) = 469.7 (N^{Pz}–*Ag*–N^{Pz}), 636.5 (C^{Im}–*Ag*–C^{Im}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	1671.3 (5, $[Ag_4L_2PF_6]^+$ und/ oder $[Ag_8L_4(PF_6)_2]^{2+}$), 1561.3 (3), 1419.5 (4, $[Ag_3L_2]^+$ und/ oder $[Ag_6L_4]^{2+}$), 762.7 (100, $[Ag_2L]^+$ und/ oder $[Ag_4L_2]^{2+}$ und/ oder $[Ag_8L_4]^{4+}$), 655.2 (23, $[AgL]^+$), 107.0 (19, $[Ag]^+$).
MS (ESI$^-$, MeCN) *m*/*z* (%)	145 (100, $[PF_6]^-$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437 (m, br), 3171 (m), 3142 (m), 3073 (w), 2965 (s), 2934 (s), 2871 (s), 1713 (m), 1679 (m), 1623 (m), 1594 (m), 1561 (m), 1521 (w), 1471 (s), 1461 (s), 1414 (s), 1386 (w), 1365 (s), 1333 (w), 1308 (m), 1272 (w), 1248 (m), 1223 (s), 1182 (m), 1150 (w), 1121 (m), 1108 (m), 1059 (m), 1041 (w), 960 (m), 937 (m), 843 (vs), 808 (s), 762 (s), 740 (s), 689 (m), 636 (w), 617 (w), 558 (vs), 469 (w).
Schmelzpunkt	315 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{140}H_{172}Ag_8F_{24}N_{24}P_4 \cdot 2\ C_3H_6O$ (3749.99 g·mol^{-1}): berechnet: C 46.76, H 4.95, N 8.96; gefunden: C 46.66, H 4.97, N 8.64.

3.10.8 Synthese von **33d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 0.40 g (0.66 mmol, 1.0 eq) **6d**, 0.18 g (0.79 mmol, 1.2 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (50 ml), Reaktionszeit: 12 h.

Ausbeute	0.47 g, (0.29 mmol, 87 %)
Summenformel	$C_{68}H_{80}Ag_4Cl_4N_{12}$
Molmasse	1638.73 g·mol^{-1}
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	1315.2 (15, $[C_{68}H_{80}Ag_2ClN_{12}]^+$ = $[Ag_2L_2Cl]^+$), 640.5 (100, $[C_{68}H_{80}Ag_2N_{12}]^{2+}$ = $[Ag_2L_2]^{2+}$), 229.2 (7, $[C_{15}H_{21}N_6]^+$ = $[SA+H]^+$).
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1315.7 (7, $[C_{68}H_{80}Ag_2ClN_{12}]^+$ = $[Ag_2L_2Cl]^+$), 1280.6 (11, $[C_{68}H_{80}Ag_2N_{12}]^+$ = $[Ag_2L_2]^+$), 975.4 (8), 783.2 (22,

	$[C_{34}H_{40}Ag_2ClN_6]^+$ = $[Ag_2L_1ClSA+H]^+$), 641.3 (6), 533.3 (8), 449.0 (6), 335.1 (8), 229.1 (100, $[C_{15}H_{21}N_6]^+$ = $[SA+H]^+$).
Elementaranalyse (%)	für $C_{68}H_{80}Ag_4Cl_4N_{12}$:
	berechnet: C 49.84, H 4.92, N 10.26, Ag 26.33, Cl 8.65;
	gefunden: C 51.26, H 5.29, N 10.75, Ag 25.00, Cl 9.52.

3.10.9 Synthese von **34d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 150 mg (0.18 mmol, 1.0 eq) **12d**, 42.2 mg (0.18 mmol, 1.0 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (80 ml), Reaktionszeit: 3 d.

Ausbeute	115 mg, (73.2 µmol, 80 %)
Summenformel	$C_{68}H_{80}Ag_2F_{12}N_{12}P_2$
Molmasse	1571.11 g·mol^{-1}
MS (FAB$^+$) *m*/*z* (%)	1425 (50, $[M–PF_6]^+$), 1280 (14, $[M–2PF_6]^+$), 975 (6), 787 (10), 639 (20, $[M–2PF_6]^{2+}$), 623 (13), 534 (10), 391 (74), 149 (100).

3.10.10 Synthese von **35b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift J. Ansatzgröße: 321 mg (1.00 mmol, 1.0 eq) **10d**, 139 mg (0.60 mmol, 1.2 eq) Ag_2O. LM: Dichlormethan (50 ml), Reaktionszeit: 12 h.

Ausbeute	410 mg, (0.48 mmol, 96 %)
Summenformel	$C_{30}H_{26}Ag_2Cl_4N_8$
Molmasse	856.13 g·mol^{-1}
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	677.1 ($[C_{30}H_{26}AgCl_2N_8]^+$ = $[AgL_2]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3430 (m), 3042 (m), 2964 (m), 2922 (w), 1676 (m), 1590 (w), 1570 (m), 1546 (w), 1428 (s), 1381 (w), 1371 (w), 1263 (m), 1239 (w), 1153 (m), 1097 (m), 1065 (m), 1032 (w), 943 (m), 917 (w), 841 (w), 776 (m), 729 (m), 602 (w).
Schmelzpunkt	122 °C (Zersetzung).

3.11 Synthese von Palladiumkomplexen

3.11.1 Synthese von **36n**

Unter Inertbedingungen wurde **2n** (62.0 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq) in Tetrahydrofuran (2 ml) gelöst. KO*t*Bu (0.30 ml, 0.30 mmol, 1.0 eq, 1 mol/l in THF) wurde zugesetzt, nach 30 Minuten wurde $[(Allyl)PdCl]_2$ (54.9 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq) als Tetrahydrofuran-Lösung (2 ml) zugesetzt. Man ließ die Mischung 1 h bei RT rühren und engte das erhaltene Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in absolutem Chloroform suspendiert und es wurde vom unlöslichen Rückstand filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt und der erhaltene gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet.

Alternative Darstellungsmethode: Durchführung analog allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 62.7 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) **29n** in Dichlormethan (5 ml), 36.6 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in Dichlormethan (5 ml). Reaktionszeit: 1 h. Nach der Filtration wurde das gelbliche Rohprodukt im Vakuum getrocknet, auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Summenformel	$C_{24}H_{34}Cl_2N_6OPd_2$
Molmasse	706.31 g·mol^{-1}
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 22.2 (CH_2^{THP}), 24.9 (CH_2^{THP}), 29.7 (CH_2^{THP}), 38.1 (CH_3), 38.2 (CH_3), 45.3 (CH_2), 48.4 (CH_2), 48.8 (CH_2^{Allyl}), 67.8 (CH_2^{THP}), 72.8 (CH_2^{Allyl}), 85.0 (CH^{THP}), 107.8 (CH^{Pz}), 115.1 (CH^{Allyl}), 121.0 (CH^{Im}), 121.4 (CH^{Im}), 122.4 (CH^{Im}), 122.5 (CH^{Im}), 139.5 (C^{Pz}), 146.7 (C^{Pz}), 180.0 (C^{Im2}), 180.3 (C^{Im2}).

3.11.2 Synthese von **37b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 160 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) **30d** in Acetonitril (50 ml), 73.5 mg (0.20 mmol, 2.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in Acetonitril (10 ml). Reaktionszeit: 20 h. Auf die Fällung mit Diethylether wurde verzichtet, das Rohprodukt wurde direkt für einen Kristallisationsansatz verwendet.

Ausbeute	190 mg, (0.22 mmol, „108 %“) (Rohprodukt)
Summenformel	$C_{33}H_{37}F_6N_6PPd_2$
Molmasse	875.49 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.83 (d, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, 2 H, $CH_2^{anti\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 1.92 (s, 9 H, $CH_3^{Ar2,6,A}$), 2.05 (d, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, 2 H, CH_2^{anti}-

	$^{\text{Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 2.06 (s, 6 H, C$H_3{}^{\text{Ar2,6, B}}$), 2.07 (s, 6 H, C$H_3{}^{\text{Ar2,6, B}}$), 2.16 (s, 3 H, C$H_3{}^{\text{Ar2,6, A}}$), 2.30 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, C$H_2{}^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 2.61 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, C$H_2{}^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 2.83 (d, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, 2 H, C$H_2{}^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 2.95 (d, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, 2 H, C$H_2{}^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 3.95 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H, C$H_2{}^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$),4.05 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H, C$H_2{}^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 5.00 (ddddd, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2 H, C$H^{\text{Allyl, A, B}}$), 5.21 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 2 H, C$H_2{}^{\text{B}}$), 5.30 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 2 H, C$H_2{}^{\text{B}}$), 5.31 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 2 H, C$H_2{}^{\text{A}}$), 5.34 (d, $^2J_{HH}$ = 15.6 Hz, 2 H, C$H_2{}^{\text{A}}$), 6.44 (s, 1 H, C$H^{\text{Pz, B}}$), 6.47 (s, 1 H, C$H^{\text{Pz, A}}$), 7.17 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 4 H, C$H^{\text{Im4, A}}$), 7.17 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im4, B}}$), 7.25 (m, 8 H, C$H^{\text{Ar3,5, A, B}}$), 7.34 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{\text{Ar4, A}}$), 7.36 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{\text{Ar4, B}}$), 7.49 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im5, B}}$), 7.51 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im5, A}}$).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.7 (C$H_3{}^{\text{Ar2,6, A}}$), 18.0 (C$H_3{}^{\text{Ar2,6, B}}$), 18.1 (C$H_3{}^{\text{Ar2,6, A, B}}$), 46.9 (C$H_2{}^{\text{Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 48.0 (C$H_2{}^{\text{Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 48.8 (C$H_2{}^{\text{B}}$), 48.9 (C$H_2{}^{\text{A}}$), 70.0 (C$H_2{}^{\text{Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 71.3 (C$H_2{}^{\text{Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 102.7 (C$H^{\text{Pz, B}}$), 102.8 (C$H^{\text{Pz, A}}$), 118.2 (C$H^{\text{Allyl, A/B}}$), 118.4 (C$H^{\text{Allyl, A/B}}$), 122.5 (C$H^{\text{Im4, B}}$), 122.6 (C$H^{\text{Im4, A}}$), 123.6 (C$H^{\text{Im5, B}}$), 123.8 (C$H^{\text{Im5, A}}$), 129.0 (C$H^{\text{Ar3,5, A/B}}$), 129.2 (C$H^{\text{Ar3,5, A/B}}$), 129.2 (C$H^{\text{Ar3,5, A/B}}$), 129.3 (C$H^{\text{Ar3,5, A/B}}$), 130.3 (C$H^{\text{Ar4, B}}$), 130.4 (C$H^{\text{Ar4, A}}$), 136.5 (C$^{\text{Ar2,6, A/B}}$), 136.6 (C$^{\text{Ar2,6, A/B}}$), 136.7 (C$^{\text{Ar2,6, A/B}}$), 139.9 (C$^{\text{Ar1, B}}$), 140.0 (C$^{\text{Ar1, A}}$), 146.1 (C$^{\text{Pz, B}}$), 146.1 (C$^{\text{Pz, A}}$), 178.0 (C$^{\text{Im2, A}}$), 178.2 (C$^{\text{Im2, B}}$).
MS (ESI^+, MeCN) *m*/*z* (%)	731.0 (100, $[M–PF_6]^+$), 689.0 (6, $[C_{30}H_{31}N_6Pd_2]^+$ = $[M–PF_6–C_3H_6]^+$), 519.0 (20, $[C_{19}H_{21}N_4Pd_2]^+$ = $[M–PF_6–C_3H_5–SA]^+$), 411.0 (7), 265.2 (11), 219.2 (10), 173.1 (17, $[C_{11}H_{13}N_2]^+$ = $[SA+H]^+$).
MS (ESI^-, MeCN) *m*/*z* (%)	145.0 (100, $[PF_6]^-$).
HR-MS (ESI^+) *m*/*z* (%)	für $C_{33}H_{37}N_6Pd_2$ ($[M–PF_6]^+$):

(MeCN)	berechnet: 725.11545;
	gefunden: 725.11512.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (s), 3167 (w), 3140 (w), 3077 (w), 2965 (w), 2921 (w), 2863 (w), 1640 (m), 1485 (m), 1458 (w), 1406 (m), 1383 (w), 1362 (w), 1349 (w), 1320 (w), 1290 (m), 1262 (w), 1246 (w), 1189 (w), 1114 (m), 1075 (w), 1038 (m), 1020 (w), 958 (w), 843 (vs), 784 (m), 739 (m), 683 (m), 623 (w), 557 (s), 498 (w).
Schmelzpunkt	170 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{33}H_{37}F_6N_6PPd_2 \cdot 0.5\ CH_3CN$ (896.02 $g \cdot mol^{-1}$):
	berechnet: C 45.58, H 4.33, N 10.16;
	gefunden: C 45.10, H 4.34, N 10.50.

3.11.3 Synthese von **37d**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 211 mg (0.12 mmol, 1.0 eq) **31d** in Acetonitril (30 ml), 85.0 mg (0.23 mmol, 2.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in Acetonitril (10 ml). Reaktionszeit: 24 h.

Ausbeute	178 mg, (0.18 mmol, 78 %)
Summenformel	$C_{41}H_{53}F_6N_6PPd_2$
Molmasse	987.70 $g \cdot mol^{-1}$
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 0.94 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, A}$), 1.05 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, B}$), 1.07 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, B}$), 1.15 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, A}$), 1.17 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, A}$), 1.20 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, A}$), 1.22 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, B}$), 1.23 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 6 H, $CH_3^{iPr, B}$), 1.87 (d, J = 12.1 Hz, 2 H, CH_2^{anti}-Allyl, *cis* zum Carben, B), 2.03 (d, J = 12.1 Hz, 2 H, CH_2^{anti}-Allyl, *cis* zum Carben, A), 2.14 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz, 2 H, CH_2^{syn}-Allyl, *cis* zum Carben, A), 2.38 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, $CH^{iPr, A}$), 2.51 (m, 2 H, $CH^{iPr, B}$), 2.51 (m, 2 H, CH_2^{syn}-Allyl, *cis* zum Carben, B), 2.63 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, $CH^{iPr, A}$), 2.63 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2 H, $CH^{iPr, B}$), 2.85 (d, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, 2 H, CH_2^{anti}-Allyl, *trans* zum Carben, B), 2.98 (d, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, 2 H, CH_2^{anti}-Allyl, *trans* zum Carben, A),

	4.03 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 4.19 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 7.4 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 5.03 (m, 4 H, C$H^{\text{Allyl, A, B}}$), 5.24 (d, $^{2}J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.33 (d, $^{2}J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.34 (d, $^{2}J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 5.39 (d, $^{2}J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 6.46 (s, 1 H, C$H^{\text{Pz, B}}$), 6.50 (s, 1 H, C$H^{\text{Pz, A}}$), 7.28 (d, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im4, A}}$), 7.39 (d, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im4, B}}$), 7.36 (m, 8 H, C$H^{\text{Ar3,5, A, B}}$), 7.48 (d, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im5, B}}$), 7.51 (d, $^{3}J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Im5, A}}$), 7.53 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Ar4, B}}$), 7.54 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, C$H^{\text{Ar4, A}}$).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 23.1 ($CH_3^{i\text{Pr, A}}$), 23.1 ($CH_3^{i\text{Pr, B}}$), 23.2 ($CH_3^{i\text{Pr, A}}$), 23.2 ($CH_3^{i\text{Pr, B}}$), 25.0 ($CH_3^{i\text{Pr, A}}$), 25.4 ($CH_3^{i\text{Pr, B}}$), 25.5 ($CH_3^{i\text{Pr, B}}$), 25.7 ($CH_3^{i\text{Pr, A}}$), 29.0 ($CH^{i\text{Pr, B}}$), 29.1 ($CH^{i\text{Pr, A}}$), 29.1 ($CH^{i\text{Pr, A, B}}$), 47.7 ($CH_2^{\text{Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 48.9 ($CH_2^{\text{B}}$), 49.0 ($CH_2^{\text{A}}$), 49.2 ($CH_2^{\text{Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 70.6 ($CH_2^{\text{Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 72.6 ($CH_2^{\text{Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 102.9 ($CH^{\text{Pz, B}}$), 103.3 ($CH^{\text{Pz, A}}$), 117.9 ($CH^{\text{Allyl, A}}$), 118.0 ($CH^{\text{Allyl, B}}$), 123.0 ($CH^{\text{Im5, B}}$), 123.2 ($CH^{\text{Im5, A}}$), 124.5 ($CH^{\text{Ar3,5, A}}$), 124.7 ($CH^{\text{Ar3,5, B}}$), 124.7 ($CH^{\text{Ar3,5, B}}$), 124.8 ($CH^{\text{Ar3,5, A}}$), 124.9 ($CH^{\text{Im4, B}}$), 125.0 ($CH^{\text{Im4, A}}$), 131.2 ($CH^{\text{Ar4, A, B}}$), 137.5 ($C^{\text{Ar1, A, B}}$), 146.3 ($C^{\text{Ar2,6, A}}$), 146.3 ($C^{\text{Ar2,6, B}}$), 146.3 ($C^{\text{Ar2,6, A}}$), 146.5 ($C^{\text{Ar2,6, B}}$), 146.9 ($C^{\text{Pz, B}}$), 147.3 ($C^{\text{Pz, A}}$), 178.9 ($C^{\text{Im2, A}}$), 179.1 ($C^{\text{Im2, B}}$).
MS (ESI^+, MeCN) m/z (%)	843.2 (100, $[M\text{-}PF_6]^+$).
MS (ESI^-, MeCN) m/z (%)	145.0 (100, $[PF_6]^-$).
HR-MS (ESI^+) m/z (%)	für $C_{41}H_{53}N_6Pd_2$ ($[M–PF_6]^+$):
(MeCN)	berechnet: 837.24065;
	gefunden: 837.24121.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (m), 3176 (w), 3149 (w), 3072 (w), 2963 (s), 2928 (m), 2869 (m), 1624 (w), 1469 (m), 1460 (m), 1416 (m), 1406 (m), 1384 (w), 1362 (w), 1324 (w), 1287 (m), 1258 (w), 1232 (w), 1184 (w), 1121 (w), 1107 (w), 1077 (w), 1058 (w), 1041 (w), 1021 (w), 960 (w), 936 (w), 845 (vs), 805 (m), 791 (m), 776 (m), 761 (m), 740 (m), 685 (w), 558 (s), 499 (w).

Schmelzpunkt	135 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{41}H_{53}F6N_6PPd_2$:
	berechnet: C 49.86, H 5.41, N 8.51;
	gefunden: C 48.88, H 5.39, N 9.29.

3.11.4 Synthese von **37n**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 800 mg (0.65 mmol, 1.0 eq) **30n** in Acetonitril (25 ml), 475 mg (1.30 mmol, 2.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in Acetonitril (15 ml). Reaktionszeit: 24 h.

Ausbeute	471 mg, (0.68 mmol, 52 %)
Summenformel	$C_{19}H_{25}F_6N_6PPd_2$
Molmasse	695.25 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.49 (d, J = 12.3 Hz, 2 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 2.67 (d, J = 12.1 Hz, 2 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 3.12 (d, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, 4 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A, B}}$), 3.77 (s, 6 H, C$H_3^{B}$), 3.79 (s, 6 H, C$H_3^{A}$), 3.82 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, J = 2.2 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 3.90 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, J = 2.2 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 4.26 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 4.34 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, J = 2.2 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 5.00 (d, $^2J_{HH}$ = 15.4 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 5.09 (d, $^2J_{HH}$ = 15.4 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.11 (d, $^2J_{HH}$ = 15.4 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 5.14 (d, $^2J_{HH}$ = 15.4 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.46 (dddd, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2 H, C$H^{Allyl, A}$), 5.59 (dddd, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 12.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2 H, C$H^{Allyl, B}$), 6.30 (s, 1 H, C$H^{Pz, A}$), 6.33 (s, 1 H, C$H^{Pz, B}$), 7.12 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im4, A}$), 7.13 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im4, B}$), 7.24 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im5, A}$), 7.26 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im5, B}$).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 38.9 (CH_3), 39.0 (CH_3), 47.8 ($CH_2^{Allyl,\ cis\text{ zum Carben}}$), 48.1 ($CH_2^{Allyl,\ cis\text{ zum Carben}}$), 48.4 (Pz-$CH_2$), 48.4 (Pz-$CH_2$), 70.8 ($CH_2^{Allyl,\ trans\text{ zum Carben}}$), 71.5 ($CH_2^{Allyl,\ trans\text{ zum Carben}}$), 102.3 ($CH^{Pz}$), 102.4 ($CH^{Pz}$), 118.4 ($CH^{Allyl}$), 118.6 ($CH^{Allyl}$), 122.5 ($CH^{Im4/5}$),

	122.6 (CH$^{Im4/5}$), 123.0 (CH$^{Im4/5}$), 123.2 (CH$^{Im4/5}$), 145.8 (C^{Pz}), 145.9 (C^{Pz}), 177.2 (C^{Im2}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	551.0 (100, $[M–PF_6]^+$), 535.0 (27, $[C_{18}H_{21}N_6Pd_2]^+$ = $[M–PF_6–CH_4]^+$), 508.9 (64, $[C_{16}H_{19}N_6Pd_2]^+$ = $[M–PF_6–C_3H_6]^+$), 428.9 (45, $[C_{18}H_{22}N_6Pd]^+$ = $[M–PF_6–Pd–CH_3]^+$), 321.0 (12, $[C_{12}H_{15}N_4Pd]^+$ = $[M–PF_6–Allyl–Pd–SA]^+$), 146.9 (96, $[C_3H_5Pd]^+$ = $[AllylPd]^+$).
MS (ESI$^-$, MeCN) *m*/*z* (%)	144.9 (100, $[PF_6]^-$).
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{19}H_{25}N_6Pd_2$ ($[M–PF_6]^+$):
(MeCN)	berechnet: 545.02155;
	gefunden: 545.02148.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (m), 3165 (m), 3160 (m), 2962 (w), 2917 (w), 1635 (w), 1567 (w), 1521 (w), 1487 (w), 1465 (m), 1447 (w), 1404 (m), 1375 (w), 1351 (w), 1336 (w), 1302 (m), 1246 (m), 1185 (w), 1153 (w), 1128 (w), 1086 (w), 1073 (w), 1041 (w), 1034 (w), 1013 (w), 959 (m), 904 (m), 847 (vs), 823 (s), 792 (m), 779 (m), 745 (m), 730 (m), 662 (m), 558 (vs), 495 (w).
Schmelzpunkt	150 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{19}H_{25}F_6N_6PPd_2 \cdot 1\ CH_3CN$ (736.30 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 34.26, H 3.93, N 13.32;
	gefunden: C 34.43, H 3.93, N 13.44.

3.11.5 Synthese von **38b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 199 mg (125 µmol, 1.0 eq) **30b** in Acetonitril (20 ml), 98.5 mg (250 µmol, 2.0 eq) [(β-Methallyl)PdCl]$_2$ in Acetonitril (20 ml). Reaktionszeit: 72 h.

Ausbeute	142 mg, (157 µmol, 63 %)
Summenformel	$C_{35}H_{41}F_6N_6PPd_2$
Molmasse	903.54 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.52 (s, 6 H, C$H_3^{Allyl, A}$), 1.60 (s, 6 H, C$H_3^{Allyl, B}$), 1.70 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 1.85 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 2.03 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6, B}$), 2.06 (s, 12 H, C$H_3^{Ar2,6, A}$), 2.12 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6, B}$), 2.54 (dd, J = 3.0 Hz, J = 1.6 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, A}}$), 2.63 (m, 2 H, C$H_2^{anti\text{-}}$

	$^{\text{Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 2.66 (dd, J = 3.0 Hz, J = 1.6 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }cis\text{ zum Carben, B}}$), 2.80 (m, 2 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 3.65 (d, J = 3.0 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, A}}$), 3.66 (d, J = 3.0 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben, B}}$), 5.17 (d, $^2J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.21 (d, $^2J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 5.27 (d, $^2J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{B}), 5.28 (d, $^2J_{HH}$ = 15.7 Hz, 2 H, CH_2^{A}), 6.42 (s, 1 H, C$H^{Pz, B}$), 6.43 (s, 1 H, C$H^{Pz, A}$), 7.16 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im4, A}$), 7.16 (d, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2 H, C$H^{Im4, B}$), 7.24 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5, A}$), 7.26 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5, B}$), 7.34 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar4, B}$), 7.35 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar4, A}$), 7.48 (d, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, C$H^{Im5, B}$), 7.49 (d, $^3J_{HH}$ = 1.9 Hz, 2 H, C$H^{Im5, A}$).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 18.0 ($CH_3^{Ar2,6, B}$), 18.1 ($CH_3^{Ar2,6, A}$), 18.2 ($CH_3^{Ar2,6, A}$), 18.4 ($CH_3^{Ar2,6, B}$), 23.7 ($CH_3^{Allyl, A}$), 23.9 ($CH_3^{Allyl, B}$), 48.8 ($CH_2^{A, B}$), 49.5 ($CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben, A}$), 50.3 ($CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben, B}$), 66.0 ($CH_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben, B}$), 66.9 ($CH_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben, A}$), 102.7 ($CH^{Pz, B}$), 102.8 ($CH^{Pz, A}$), 122.5 ($CH^{Im4, A, B}$), 123.3 ($CH^{Im5, B}$), 123.4 ($CH^{Im5, A}$), 129.2 ($CH^{Ar3,5, B}$), 129.2 ($CH^{Ar3,5, A}$), 130.3 ($CH^{Ar4, A, B}$), 133.0 ($C^{Ar1, B}$), 133.4 ($C^{Ar1, A}$), 136.5 ($C^{Ar2,6, A}$), 136.5 ($C^{Ar2,6, B}$), 136.6 ($C^{Ar2,6, B}$), 136.7 ($C^{Ar2,6, A}$), 139.9 ($C^{Allyl, A}$), 140.0 ($C^{Allyl, B}$), 146.3 ($C^{Pz, A}$), 146.4 ($C^{Pz, B}$), 178.8 ($C^{Im2, A}$), 178.9 ($C^{Im2, B}$).
MS (ESI^+, MeCN) m/z (%)	759.0 (100, $[M–PF_6]^+$).
MS (ESI^-, MeCN) m/z (%)	144.9 (100, $[PF_6]^-$).
HR-MS (ESI^+) m/z (%)	für $C_{35}H_{41}N_6Pd_2$ ($[M–PF_6]^+$):
(MeCN)	berechnet: 753.14675;
	gefunden: 753.14589.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 (s), 3171 (m), 3142 (m), 3064 (w), 2964 (m), 2924 (m), 2866 (w), 1603 (m), 1484 (s), 1454 (s), 1416 (m), 1407 (s), 1384 (m), 1350 (w), 1326 (w), 1292 (m), 1262 (m), 1245 (w), 1189 (w), 1169 (w), 1114 (m), 1080 (w), 1033 (m), 959 (m), 843 (vs), 781 (s), 739 (s), 682 (m), 623 (w), 558 (vs).
Schmelzpunkt	130 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%)	für $C_{35}H_{41}F_6N_6PPd_2$:
	berechnet: C 46.52, H 4.57, N 9.30;
	gefunden: C 44.59, H 4.58, N 8.94.

3.11.6 Synthese von **39b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 95.5 mg (0.30 mmol, 2.1 eq) **10b** in THF (25 ml), 0.57 ml (0.28 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 51.8 mg (0.14 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (5 ml). Reaktionszeit: 24 h. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Acetonitril (5 ml) gelöst und die Lösung in Diethylether (150 ml) getropft. Nach Zugabe von Hexan (100 ml) wurde die Mischung über Celite filtriert. Das erhaltene gelbe Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt, der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	126 mg, (0.27 mmol, 95 %)
Summenformel	$C_{18}H_{18}Cl_2N_4Pd$
Molmasse	467.69 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.18 (s (br), 8 H, C$H_3^{Ar2,6}$, C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 2.89 (d, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, 1 H, C$H_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 3.91 (d, $^3J_{(HH)}$ = 7.5 Hz, 1 H, C$H_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.09 (dtd, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1 H, CH^{Allyl}), 7.23 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.34 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.39 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 7.85 (d, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.28 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 9.19 (d, $^3J_{HH}$ = 9.1 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 18.3 (C$H_3^{Ar2,6}$), 51.8 (C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$) 71.7 (C$H_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 116.4 (C$H^{Allyl}$), 121.9 (C$H^{Im5}$), 125.2 (C$H^{Im4}$), 125.9 (C$H^{Pdz5}$), 129.2 (C$H^{Ar3,5}$), 130.5 (C$H^{Ar4}$), 131.2 (C$H^{Pdz4}$), 136.7 ($C^{Ar2,6}$), 139.4 ($C^{Ar1}$), 156.1 ($C^{Pdz6}$), 156.8 ($C^{Pdz3}$), 185.4 ($C^{Im2}$).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	433 (100, $[M–Cl]^+$).
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{18}H_{18}ClN_4Pd$ ($[M–Cl]^+$):
(CH_3OH/H_2O)	berechnet: 427.02706;
	gefunden: 427.02701.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3439 (s, br), 3067 (m), 3032 (m), 2963 (m), 2925

(m), 2855 (w), 1570 (w), 1539 (m), 1473 (w), 1448 (vs), 1419 (vs), 1383 (w), 1349 (w), 1330 (w), 1263 (s), 1236 (s), 1200 (w), 1167 (m), 1096 (s), 1046 (s), 1018 (s), 941 (m), 801 (s), 757 (w), 734 (w), 683 (w).

Schmelzpunkt: 140 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse (%): für $C_{18}H_{18}Cl_2N_4Pd$:
berechnet: C 46.23, H 3.88, N 11.98;
gefunden: C 46.93, H 4.09, N 11.76.

3.11.7 Synthese von **40b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 257 mg (0.80 mmol, 2.1 eq) **10b** in THF (25 ml), 1.52 ml (0.76 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 150 mg (0.38 mmol, 1.0 eq) [(β-Methallyl)PdCl]$_2$ in THF (5 ml). Reaktionszeit: 20 h. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Acetonitril (10 ml) gelöst und die Lösung in Diethylether (150 ml) getropft. Nach Zugabe von Hexan (100 ml) wurde die Mischung über Celite filtriert. Das erhaltene gelbe Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt, der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350 mg, (0.73 mmol, 95 %)

Summenformel: $C_{19}H_{20}Cl_2N_4Pd$

Molmasse: 481.71 g·mol^{-1}

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 1.40 (s, 3 H, CH_3^{Allyl}), 2.17 (s (br), 8 H, C$H_3^{Ar2,6}$, C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 2.83 (s, 1 H, C$H_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 3.71 (s, 1 H, C$H_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 7.23 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.33 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.39 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 7.87 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.30 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 9.32 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}).

^{13}C-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 18.4 (C$H_3^{Ar2,6}$), 22.8 (CH_3^{Allyl}), 52.1 (C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$) 70.2 (C$H_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 121.8 (C$H^{Im5}$), 125.1 (C$H^{Im4}$), 125.9 (C$H^{Pdz5}$), 129.3 (C$H^{Ar3,5}$), 130.4 (C$H^{Ar4}$), 131.1 (C$H^{Pdz4}$), 131.3 (C^{Allyl}), 136.7 (C^{Ar2,6}), 139.6 (C^{Ar1}), 156.1 (C^{Pdz6}), 156.7 (C^{Pdz3}), 186.3 (C^{Im2}).

MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%): 447.0 (100, [M–Cl]$^+$).

HR-MS (ESI^+) *m/z* (%)	für $C_{19}H_{20}ClN_4Pd$ ($[M–Cl]^+$):
(MeCN)	berechnet: 443.0410;
	gefunden: 443.0411.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (m, br), 3141 (w), 3065 (w), 2963 (s), 2923 (w), 2860 (w), 1718 (w), 1675 (w), 1571 (w), 1547 (w), 1480 (m), 1448 (m), 1422 (s), 1383 (w), 1351 (w), 1262 (vs), 1096 (vs), 1023 (vs), 942 (m), 865 (m), 801 (vs), 758 (w), 742 (w), 688 (w) 479 (w).
Schmelzpunkt	150 °C (Zersetzung).

3.11.8 Synthese von **41b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 302 mg (0.70 mmol, 2.2 eq) **14b** in THF (20 ml), 1.27 ml (0.64 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 116 mg (0.32 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (10 ml). Reaktionszeit: 16 h. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Acetonitril (5 ml) gelöst und die Lösung in Diethylether (100 ml) getropft. Nach Zugabe von Hexan (150 ml) wurde die Mischung filtriert. Der braune Rückstand (!) wurde im Vakuum getrocknet (bei anderen, verwandten Komplexen (z. B. **39b** oder **40b** ist das Produkt im Filtrat enthalten!).

Alternative Darstellungsmethode: Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift L. Ansatzgröße: 106 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) **26b** in Acetonitril (15 ml), 36.6 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in Acetonitril (15 ml). Reaktionszeit: 18 h. Lichtausschluss war nicht notwendig, auf die Fällung mit Diethylether konnte verzichtet werden. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Weitere alternative Darstellungsmethode: Es wurden **39b** (40.0 mg, 0.09 mmol, 1.0 eq) und $AgPF_6$ (21.6 mg, 0.09 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril-d_3 (0.6 ml) vermischt und die Mischung gerührt. Nach fünf Minuten wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zum Nachweis der Entstehung des Produkts durch ^{1}H-NMR Spektroskopie verwendet.

Ausbeute	341 mg, (0.59 mmol, 93 %) nach Synthesevorschrift K
Summenformel	$C_{18}H_{18}ClF_6N_4PPd$
Molmasse	577.20 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.09 (s, 6 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.55 (s (br), 2 H, $CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 3.63 (d, $^3J_{HH}$ = 14.2 Hz, 1 H, $CH_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.52 (d, $^3J_{(HH)}$ = 7.5 Hz, 1 H, $CH_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.51 (dtd,

	$^3J_{(HH)}$ = 14.0 Hz, $^3J_{(HH)}$ = 9.7 Hz, $^3J_{(HH)}$ = 7.8 Hz, 1 H, CH^{Allyl}), 7.32 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.50 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im4}), 8.11 (d, $^3J_{HH}$ = 2.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.24 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.33 (d, $^3J_{HH}$ = 9.3 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.8 ($CH_3^{Ar2,6}$), 50.2 ($CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$) 75.4 ($CH_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 119.4 ($CH^{Im5}$), 121.9 ($CH^{Allyl}$), 123.0 ($CH^{Pdz5}$), 125.9 ($CH^{Im4}$), 129.5 ($CH^{Ar3,5}$), 131.1 ($CH^{Ar4}$), 135.8 ($CH^{Pdz4}$), 136.0 ($C^{Ar2,6}$), 138.8 ($C^{Ar1}$), 156.2 ($C^{Pdz3}$), 156.9 ($C^{Pdz6}$), 183.4 ($C^{Im2}$).
MS (ESI^+, MeCN) *m*/*z* (%)	433.0 (100, $[M\text{-}Cl]^+$), 391.1 (5, $[PdL\text{-}H]^+$), 285.1 (9, $[HL]^+$).
MS (ESI^-, MeCN) *m*/*z* (%)	144.9 (100, $[PF_6]^-$).
MS (FAB^+) *m*/*z* (%)	433 (100, $[M\text{-}PF_6]^+$), 390 (10), 285 (50).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (w, br), 3170 (w), 3140 (w), 3110 (w), 3088 (w), 3076 (w), 3041 (w), 3010 (w), 2965 (w), 2923 (w), 2856 (w), 1585 (w), 1544 (w), 1482 (m), 1474 (m), 1451 (vs), 1384 (w), 1349 (w), 1332 (w), 1272 (m), 1248 (w), 1200 (w), 1169 (m), 1112 (w), 1086 (w), 1048 (m), 1015 (w), 943 (m), 905 (w), 836 (vs), 787 (m), 757 (w), 741 (m), 677 (w), 609 (w), 558 (s), 495 (w).
Schmelzpunkt	195 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{18}H_{18}ClF_6N_4PPd$: berechnet: C 37.46, H 3.14, N 9.71; gefunden: C 37.79, H 3.10, N 9.76.

3.11.9 Synthese von **42b**

Es wurde **39b** (60.0 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril (15 ml) gelöst, eine Lösung von $AgBF_4$ (25.0 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril (5 ml) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für 20 h unter Lichtausschluss bei RT gerührt, dann über Celite filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	67.0 mg, (0.13 mmol, 99 %)
Summenformel	$C_{18}H_{18}BClF_4N_4Pd$

Molmasse	519.04 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.09 (s, 6 H, C$H_3^{Ar2,6}$), 2.55 (s (br), 2 H, CH_2^{Allyl}), 3.63 (d, $^3J_{HH}$ = 14.0 Hz, 1 H, CH_2^{Allyl}), 4.52 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1 H, CH_2^{Allyl}), 5.50 (m, 1 H, CH^{Allyl}), 7.32 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.50 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.16 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.25 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz}), 8.38 (d, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, 1 H, CH^{Pdz}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	432.9 (24, [M–BF_4]$^+$), 390.9 (20), 287.0 (100), 171.1 (32).

3.11.10 Synthese von **43b**

Es wurde **39b** (50.0 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril-d_3 (0.5 ml) gelöst und diese Lösung in einem verschlossenen NMR-Röhrchen aufbewahrt. Nach etwa vier Monaten hatten sich schwach orangefarbene Kristalle gebildet, die allerdings für eine röntgenographische Untersuchung nur mäßig geeignet waren. Kristalle besserer Qualität konnten auch durch wiederholte Versuche nicht erhalten werden, statt dessen wurde jeweils Pulver erhalten.

Summenformel	$C_{33}H_{30}Cl_4N_8Pd_2$
Molmasse	893.30 g·mol^{-1}
NMR	Aufgrund schlechter Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{33}H_{30}Cl_3N_8Pd_2$ ([M–Cl]$^+$):
(MeCN)	berechnet: 852.97422;
	gefunden: 852.97383.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (s, br), 3161 (w), 3124 (w), 3034 (w), 2964 (w), 2922 (w), 2859 (w), 1628 (w), 1582 (w), 1569 (w), 1546 (w), 1474 (m), 1429 (vs), 1384 (m), 1369 (w), 1350 (w), 1279 (w), 1262 (w), 1237 (w), 1201 (w), 1149 (m), 1090 (m), 1071 (m), 1050 (m), 962 (w), 943 (w), 839 (w), 782 (m), 749 (w), 701 (w), 679 (w).
Schmelzpunkt	210 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{33}H_{30}Cl_4N_8Pd_2$:
	berechnet: C 44.37, H 3.39;
	gefunden: C 43.59, H 3.10.

3.11.11 Synthese von **44b**

Diffusion von Diethylether in eine orange-braune Lösung von **39b** (46.8 mg, 0.10 mmol, 4.0 eq) und $[(Allyl)PdCl]_2$ (9.1 mg, 0.025 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril (1 ml) ergab **44b** als gelblich-braunen Feststoff. Nach etwa acht Wochen wurde der gebildete Feststoff abgetrennt, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Teilweise wurde das Produkt als Pulver, teilweise aber auch in kristalliner Form erhalten. Wurde die Acetonitrillösung von **39b** bei 60 °C gelagert, so wurde das Produkt zwar deutlich schneller erhalten, jedoch ausschließlich in nicht-kristalliner Form.

Ausbeute	15.5 mg, (14.9 µmol, 30 %)
Summenformel	$C_{36}H_{34}Cl_4N_8Pd_3$
Molmasse	1039.78 g·mol^{-1}
NMR	Aufgrund schlechter Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden.
MS (ESI^+, MeCN) *m/z* (%)	1005.0 (26, $[M–Cl]^+$), 821.0 (13, $[C_{33}H_{29}Cl_2N_8Pd_2]^+$ = [M–2Cl–Pd–Allyl]$^+$), 432.9 (31, $[C_{18}H_{18}ClN_4Pd]^+$ = $[AllylPdL]^+$), 391.0 (16, $[C_{15}H_{12}ClN_4Pd]^+$ = $[PdL–H]^+$), 285.1 (100, $[C_{15}H_{14}ClN_4]^+$ = $[HL]^+$).
HR-MS (ESI^+) *m/z* (%) (MeCN)	für $C_{36}H_{34}Cl_3N_8Pd_3$ ($[M–Cl]^+$): berechnet: 1001.90872; gefunden: 1001.90730.
HR-MS (ESI^-) *m/z* (%) (MeCN)	für $C_{36}H_{34}Cl_5N_8Pd_3$ ($[M+Cl]^-$): berechnet: 1069.84745; gefunden: 1069.84755.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3439 (vs, br), 3164 (w), 3102 (w), 3072 (m), 3036 (m), 2964 (w), 2918 (w), 2855 (w), 1624 (m), 1578 (m), 1540 (m), 1465 (s), 1432 (vs), 1383 (s), 1351 (w), 1288 (w), 1274 (w), 1262 (w), 1198 (m), 1166 (w), 1146 (m), 1109 (m), 1089 (m), 1069 (w), 1048 (m), 1021 (w), 963 (w), 939 (w), 833 (s), 779 (m), 749 (w), 676 (w), 536 (w), 496 (w).
Schmelzpunkt	195 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{36}H_{34}Cl_4N_8Pd_3 \cdot 1\ CH_3CN$ (1080.83 g·mol^{-1}): berechnet: C 42.23, H 3.45, N 11.66; gefunden: C 42.53, H 3.56, N 11.35.

3.11.12 Nebenprodukte der Bildung von **43b** und **44b**

Aus (Deutero-)Acetonitrillösungen von **39b** oder **40b** (ggf. mit zusätzlichem $[(Allyl)PdCl]_2$ oder $[(\beta\text{-Methallyl})PdCl]_2$) entstehen langsam **43b** bzw. **44b** (oder deren Methallyl-Analoga) sowie flüchtige Produkte. Die Lagerung solcher Lösungen bei RT oder 60 °C in mit Young-Hahn verschlossenen NMR-Röhrchen verhinderte das entweichen der flüchtigen Produkte, so dass diese mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnten.

Propen:

Summenformel	C_3H_6
Molmasse	42.08 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.70 (ddd, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 3 H, CH_3), 4.92 (ddq, $^3J_{HH}$ = 10.1 Hz, $^2J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.4 Hz, 1 H, CH_2), 5.03 (ddq, $^3J_{HH}$ = 17.1 Hz, $^2J_{HH}$ = 2.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.8 Hz, 1 H, CH_2), 5.84 (ddq, $^3J_{HH}$ = 17.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 1 H, CH).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 19.4 (*C*H$_3$), 116.0 (*C*H$_2$), 134.7 (*C*H).

iso-Buten:

Summenformel	C_4H_8
Molmasse	56.11 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 1.71 (t, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 6 H, CH_3), 4.65 (sept, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 2 H, CH_2).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 24.0 (*C*H$_3$), 111.0 (*C*H$_2$), 143.3 (*C*).

3.11.13 Synthese von **45b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 200 mg (0.41 mmol, 1.05 eq) **6b** in THF (15 ml), 1.54 ml (0.77 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 141 mg (0.39 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (10 ml). Reaktionszeit: 17 h.

Ausbeute	0.20 g, (0.25 mmol, 66 %)
Summenformel	$C_{32}H_{34}Cl_2N_6Pd_2$
Molmasse	786.40 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.18 (s (br), 16 H, C$H_3^{Ar2,6}$, C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 3.16 (d, $^3J_{HH}$ = 13.6 Hz, 2 H, C$H_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.22 (d,

	$^3J_{(HH)}$ = 7.4 Hz, 2 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben}}$), 5.21 (m, 2 H, C$H^{Allyl}$), 7.16 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 7.18 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 4 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.30 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2 H, CH^{Ar4}), 8.57 (d, $^3J_{HH}$ = 1.7 Hz, 2 H, CH^{Im}), 9.54 (s, 2 H, CH^{Pdz}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 18.1 (C$H_3^{Ar2,6}$), 50.9 (C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$) 73.3 (C$H_2^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 116.6 (C$H^{Allyl}$), 120.8 (C$H^{Im}$), 123.5 (C$H^{Im}$), 124.8 (C$H^{Pdz}$), 128.5 (C$H^{Ar3,5}$), 129.7 (C$H^{Ar4}$), 135.5 (C^{Ar2,6}), 138.3 (C^{Ar1}), 154.8 (C^{Pdz}), 184.0 (C^{Im2}).
MS (ESI$^+$, MeOH) *m*/*z* (%)	1537.4 (1, $[2M–Cl]^+$), 751.2 (100, $[M–Cl]^+$), 710.2 (5, $[C_{29}H_{29}ClN_6Pd_2]^+$ = $[M–Cl–Allyl]^+$), 567.3 (10, $[C_{29}H_{29}N_6Pd]^+$ = $[M–2Cl–Pd–Allyl]^+$), 427.2 (18).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (s, br), 3164 (w), 3145 (w), 3126 (w), 3105 (w), 3069 (w), 2963 (w), 2921 (w), 2857 (w), 2743 (w), 1603 (w), 1579 (w), 1560 (m), 1460 (s), 1441 (s), 1394 (m), 1385 (m), 1331 (w), 1273 (m), 1263 (m), 1243 (m), 1165 (w), 1095 (m), 1034 (m), 944 (m), 835 (m), 790 (m), 748 (w), 731 (w), 686 (m), 499 (w).
Schmelzpunkt	197 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $C_{32}H_{34}Cl_2N_6Pd_2 \cdot 2\ H_2O$ (822.43 g·mol^{-1}): berechnet: C 46.73, H 4.66, N 10.22; gefunden: C 46.78, H 4.68, N 10.06.

3.11.14 Synthese von **46a$^{Me/Ph}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 457 mg (1.00 mmol, 2.2 eq) **20a$^{Me/Ph}$** in THF (20 ml), 1.80 ml (0.90 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 165 mg (0.45 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (10 ml). Reaktionszeit: 18 h.

Ausbeute	0.66 g, (1.09 mmol, „109 %“) (das Produkt enthält noch Spuren von THF sowie BHT (Stabilisator im THF))
Summenformel	$C_{29}H_{29}ClN_6Pd$
Molmasse	603.45 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.07 (s (br), 8 H, C$H_3^{Ar2,6}$, C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 2.36 (s, 3 H, C$H_3^{Ar4}$), 2.40 (s, 3 H, C$H_3^{Pz3}$), 3.02 (d, $^3J_{HH}$ = 13.9 Hz, 1 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben}}$), 3.72 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl,}}$

	trans zum Carben), 5.08 (dtd, $^3J_{HH}$ = 13.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1 H, C*H*^{Allyl}), 6.37 (s, 1 H, C*H*^{Pz}), 7.00 (s, 2 H, C*H*^{Ar3,5}), 7.11 (d, $^3J_{HH}$ = 2.0 Hz, 1 H, C*H*^{Im5}), 7.33 (m, 2 H, C*H*^{Ph3,5}), 7.38 (m, 3 H, C*H*^{Ph2,4,6}), 8.42 (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 1 H, C*H*^{Pdz4}), 9.36 (s, 1 H, C*H*^{Im4}), 10.05 (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 1 H, C*H*^{Pdz5}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 13.6 (*C*H$_3^{Pz3}$), 17.8 (*C*H$_3^{Ar2,6}$), 21.0 (*C*H$_3^{Ar4}$), 49.4 (*C*H$_2^{Allyl}$), 74.1 (*C*H$_2^{Allyl}$), 111.6 (*C*H^{Pz}), 117. (*C*H^{Allyl}), 121.4 (*C*H^{Im4}), 123.8 (*C*H^{Im5}), 124.0 (*C*H^{Pdz5}), 126.1 (*C*H^{Pdz4}), 128.3 (*C*H^{Ph2,6}), 128.3 (*C*H^{Ph4}), 128.6 (*C*H^{Ph3,5}), 129.1 (*C*H^{Ar3,5}), 131.0 (*C*^{Ph1}), 134.5 (*C*^{Ar1}), 135.4 (*C*^{Ar2,6}), 139.8 (*C*^{Ar4}), 145.3 (*C*^{Pz5}), 152.4 (*C*^{Pz3}), 154.2 (*C*^{Pdz6}), 155.1 (*C*^{Pdz3}), 181.8 (*C*^{Im2}).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	567.1 (100, $[M–Cl]^+$), 527.0 (15, $[C_{26}H_{25}N_6Pd]^+$ = [M–Cl–(Allyl)+H]$^+$), 421.1 (57, $[C_{26}H_{25}N_6]^+$ = $[HL]^+$).
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{29}H_{29}N_6Pd$ ($[(M–Cl]^+$):
(MeCN)	berechnet: 565.14886;
	gefunden: 565.14876.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432 (m, br), 3178 (w), 3141 (w), 3061 (w), 3032 (w), 2961 (m), 2921 (m), 2861 (w), 1550 (m), 1500, (m) 1458 (s), 1438 (s), 1392 (m), 1358 (m), 1304 (w), 1263 (m), 1191 (w), 1097 (m), 1074 (m), 1061 (m), 1032 (m), 1015 (m), 965 (m), 931 (w), 848 (m), 802 (m), 759 (m), 726 (w), 697 (m), 588 (w), 495 (w).
Schmelzpunkt	130 °C (Zersetzung).

3.11.15 Synthese von **46e$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 76.8 mg (0.20 mmol, 2.0 eq) **20e^{Me}** in THF (20 ml), 0.40 ml (0.20 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 36.9 mg (0.10 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (2 ml). Reaktionszeit: 18 h.

Summenformel	$C_{23}H_{25}ClN_6Pd$
Molmasse	527.36 g·mol^{-1}
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	493.0 (46, $[M–Cl]^+$), 450.1 (11, $[C_{20}H_{20}N_6Pd]^+$ = [M–Cl–(Allyl)]$^+$), 345.0 (100, $[C_{20}H_{21}N_6]^+$ = $[HL]^+$).

3.11.16 Synthese von **46n$^{Me/Me}$**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 500 mg (1.72 mmol, 2.1 eq) **20n^{Me}** in THF (15 ml), 3.28 ml (1.64 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 300 mg (0.82 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (10 ml). Reaktionszeit: 3 d.

Ausbeute	0.64 g, (1.46 mmol, 89 %)
Summenformel	$C_{16}H_{19}ClN_6Pd$
Molmasse	438.26 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 2.28 (m, 5 H, CH_3^{Pz3}, C$H_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 2.69 (s, 3 H, C$H_3^{Pz5}$), 3.43 (d, $^3J_{HH}$ = 13.7 Hz, 1 H, C$H_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.01 (s, 3 H, C$H_3$), 4.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 1 H, C$H_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.37 (m, 1 H, C$H^{Allyl}$), 6.06 (s, 1 H, C$H^{Pz}$), 7.21 (d, $^3J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1 H, CH^{Im5}), 8.31 (s, 1 H, CH^{Im4}), 8.40 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}), 9.35 (d, $^3J_{HH}$ = 9.5 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 13.6 (*C*H_3^{Pz3}), 15.0 (*C*H_3^{Pz5}), 39.1 (*C*H_3), 49.7 (*C*H_2^{Allyl}), 73.5 (*C*H_2^{Allyl}), 110.8 (*C*H^{Pz}), 116.6 (*C*H^{Allyl}), 120.5 (*CH*^{Im4}), 123.1 (*C*H^{Pdz5}), 123.8 (*C*H^{Im5}), 124.2 (*C*H^{Pdz4}), 142.4 (*C*^{Pz5}), 152.0 (*C*^{Pz3}), 153.2 (*C*^{Pdz6}), 156.3 (*C*^{Pdz3}, 180.9 (*C*^{Im2}).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	401.1 (100, $[M–Cl]^+$), 361.3 (15, $[C_{13}H_{14}N_6Pd]^+$ = [M–Cl–(Allyl)+H]$^+$), 255.2 (89, $[C_{13}H_{15}N_6]^+ = [HL]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3429 (s, br), 3063 (m), 2991 (w), 2964 (w), 2925 (m), 1631 (w), 1574 (m), 1552 (m), 1467 (s), 1410 (m), 1385 (m), 1376 (m), 1363 (m), 1351 (m), 1278 (m), 1227 (w), 1128 (w), 1094 (w), 1029 (m), 1022 (m), 971 (m), 946 (w), 861 (m), 796 (w), 740 (w), 691 (w), 653 (w), 622 (w), 587 (w), 494 (w).
Schmelzpunkt	172 °C (Zersetzung).

3.11.17 Synthese von **48r**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 350 mg (1.74 mmol, 2.2 eq) **7r** in THF (10 ml), 3.13 ml (1.56 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 286 mg (0.78 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (5 ml). Reaktionszeit: 22 h. In Lösung wandelt sich das erhaltene Rohprodukt in **48r** um.

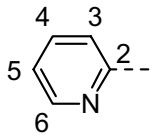
Ausbeute	0.57 g, (1.64 mmol, 94 %) (berechnet für **47r**)
Summenformel	$C_{10}H_{12}Cl_6N_4Pd$

Molmasse	507.37 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN:$CDCl_3$=1:1)	δ (ppm) = 3.94 (s, 12 H, CH_3).
^{13}C-NMR (CD_3CN:$CDCl_3$=1:1)	δ (ppm) = 37.5 (*C*H$_3$), 118.2 (C^{Im}), 159.5 (C^{Im2}).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	978.6 (17, [2M–Cl]$^+$), 751.9 (12), 530.7 (65), 472.7 (100, [M–Cl]$^+$), 436.8 (65), 292.0 (38), 258.0 (22), 165.0 (81, [$C_5H_7Cl_2N_2$]$^+$ = [HL]$^+$).
HR-MS (ESI$^-$) *m*/*z* (%)	für $C_{10}H_{12}Cl_7N_4Pd$ ([M+Cl]$^-$):
(MeCN)	berechnet: 539.79130;
	gefunden: 539.79109.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3448 (s, br), 2961 (m), 2925 (m), 2855 (w), 1732 (w), 1633 (w), 1597 (m), 1443 (s), 1384 (m), 1368 (s), 1358 (m), 1262 (m), 1148 (m), 1098 (m), 1071 (s), 1023 (m), 803 (m), 683 (w).
Elementaranalyse (%)	für $C_{10}H_{12}Cl_6N_4Pd \cdot 0.5\ CH_3CN$ (527.89 g·mol^{-1}):
	berechnet: C 25.03, H 2.58, N 11.94;
	gefunden: C 25.52, H 2.81, N 11.24.

3.11.18 Synthese von **49b**

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 50.0 mg (0.15 mmol, 2.05 eq) **22b** in THF (20 ml), 0.30 ml (0.15 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 27.2 mg (0.07 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (10 ml). Reaktionszeit: 2 d. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt, da das Produkt hygroskopisch ist und außerdem nicht klar ist, ob Chlorid oder Bromid um Komplex vorhanden sind (vgl. hierzu auch Seite 79).

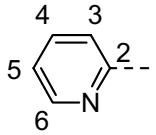
Summenformel	$C_{19}H_{20}BrN_3Pd$
Molmasse	476.71 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 2.13 (s, 6 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.53 (s (br), 2 H, $CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 3.62 (d, $^3J_{HH}$ = 13.8 Hz, 1 H, $CH_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.54 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1 H, $CH_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.53 (m, 1 H, CH^{Allyl}), 7.34 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, $CH^{Ar3,5}$), 7.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, CH^{Ar4}), 7.64 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Py5}), 7.67 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im}), 8.24 (m, 1 H, CH^{Py3}), 8.37



	(m, 1 H, C*H*^{Py4}), 8.50 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, C*H*^{Im}), 8.89 (m, 1 H, C*H*^{Py6}).
^{13}C-NMR (CD_3OD)	δ (ppm) = 17.9 (*C*H$_3$^{Ar2,6}), 50.0 (C*H*$_2$$^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 73.4 (C*H*$_2$$^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 114.0 (*C*H^{Py3}), 119.1 (*C*H^{Im}), 121.4 (C*H*^{Allyl}), 125.8 (*C*H^{Im}), 125.9 (*C*H^{Py5}), 129.8 (*C*H^{Ar3,5}), 131.3 (*C*H^{Ar4}), 136.4 (*C*^{Ar1}), 139.7 (*C*^{Ar2,6}), 144.3 (*C*H^{Py4}), 153.6 (*C*^{Py2}), 155.5 (*C*H^{Py6}), 183.2 (*C*^{Im2}).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	396.0 (100, [M–Br]$^+$).
MS (ESI$^-$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	80.9 (100, [Br]$^-$).
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{19}H_{20}BrN_3Pd$ ([M–Br]$^+$):
(MeCN)	berechnet: 394.06930;
	gefunden: 394.06919.

3.11.19 Synthese von **51b**

Es wurde **49b** (200 mg, 0.46 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril (20 ml) gelöst, eine Lösung von $AgPF_6$ (117 mg, 0.46 mmol, 1.0 eq) in Acetonitril (5 ml) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für vier Stunden unter Lichtausschluss bei RT gerührt, dann über Celite filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

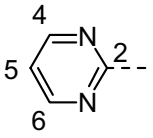
Ausbeute	0.23 g, (0.42 mmol, 91 %)
Summenformel	$C_{19}H_{20}F_6N_3PPd$
Molmasse	541.77 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN) 	δ (ppm) = 2.07 (s, 6 H, CH$_3$^{Ar2,6}), 2.47 (s (br), 2 H, C*H*$_2$$^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 3.53 (d, $^{3}J_{HH}$ = 13.8 Hz, 1 H, C*H*$_2$$^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.45 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1 H, C*H*$_2$$^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.45 (m, 1 H, C*H*^{Allyl}), 7.31 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C*H*^{Ar3,5}), 7.43 (m, 2 H, C*H*^{Ar4}, C*H*^{Im}), 7.56 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, C*H*^{Py5}), 7.96 (m, 1 H, C*H*^{Py3}), 8.11 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, C*H*^{Im}), 8.29 (m, 1 H, C*H*^{Py4}), 8.76 (m, 1 H, C*H*^{Py6}).
^{13}C-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 17.8 (*C*H$_3$^{Ar2,6}), 49.7 (C*H*$_2$$^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 73.1 (C*H*$_2$$^{Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 113.7 (*C*H^{Py3}), 118.6 (*C*H^{Im}), 121.2 (C*H*^{Allyl}), 125.2 (*C*H^{Im}), 125.5 (*C*H^{Py5}), 129.4 (*C*H^{Ar3,5}), 131.0 (*C*H^{Ar4}), 136.2 (*C*^{Ar2,6}), 139.1 (*C*^{Ar1}), 143.9 (*C*H^{Py4}), 153.1 (*C*^{Py2}),

	155.1 (CH^{Py6}), 182.7 (C^{Im2}).
MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%)	396.0 (100, $[M–PF_6]^+$), 250.2 (87, $[C_{16}H_{16}N_3]^+ = [HL]^+$).
HR-MS (ESI$^+$) *m*/*z* (%)	für $C_{19}H_{20}N_3Pd$ ($[M–PF_6]^+$):
(MeCN)	berechnet: 392.07078;
	gefunden: 392.07086.
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3467 (m), 3391 (m), 3174 (w), 3151 (w), 3096 (w), 2963 (m), 2926 (m), 2858 (w), 1734 (w), 1659 (m), 1620 (m), 1579 (m), 1494 (m), 1480 (m), 1456 (m), 1386 (m), 1321 (m), 1261 (w), 1246 (w), 1166 (w), 1146 (w), 1097 (m), 1035 (w), 952 (w), 841 (vs), 770 (m), 740 (m), 718 (w), 678 (w), 578 (s).
Schmelzpunkt	188 °C (Zersetzung).

3.11.20 Synthese von **52b**

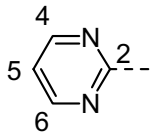
Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 150 mg (0.52 mmol, 2.1 eq) **23b** in THF (15 ml), 1.00 ml (0.50 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 91.1 mg (0.25 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (5 ml). Reaktionszeit: 18 h.

Summenformel	$C_{18}H_{19}ClN_4Pd$
Molmasse	433.24 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.13 (s, 6 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.38 (m, 2 H, $CH_2^{Allyl,\ cis\ zum\ Carben}$), 3.92 (d, $^3J_{HH}$ = 15.1 Hz, 1 H, $CH_2^{anti\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 4.45 (d, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, 1 H, $CH_2^{syn\text{-}Allyl,\ trans\ zum\ Carben}$), 5.58 (m, 1 H, CH^{Allyl}), 7.32 (m, 4 H, $CH^{Ar3,5}$, CH^{Im}, CH^{Ar4}), 7.60 (t, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, 1 H, CH^{Pyr5}), 8.14 (d, $^3J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.06 (d, $^3J_{HH}$ = 5.1 Hz, 2 H, $CH^{Pyr4,6}$).
MS (ESI$^+$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	397.0 (100, $[M–Cl]^+$), 251.2 (24, $[C_{16}H_{16}N_3]^+ = [HL]^+$).



Alternative Darstellungsmethode: Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift K. Ansatzgröße: 218 mg (0.55 mmol, 2.2 eq) **24b** in THF (20 ml), 1.00 ml (0.50 mmol, 2.0 eq) KHMDS-Lösung, 91.5 mg (0.25 mmol, 1.0 eq) $[(Allyl)PdCl]_2$ in THF (5 ml). Reaktionszeit: 17 h.

Summenformel	$C_{18}H_{19}F_6N_4PPd$
Molmasse	542.75 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR (CD_3CN)	δ (ppm) = 2.08 (s, 6 H, $CH_3^{Ar2,6}$), 2.55 (m, 2 H, $CH_2^{Allyl,\ cis\ zum}$



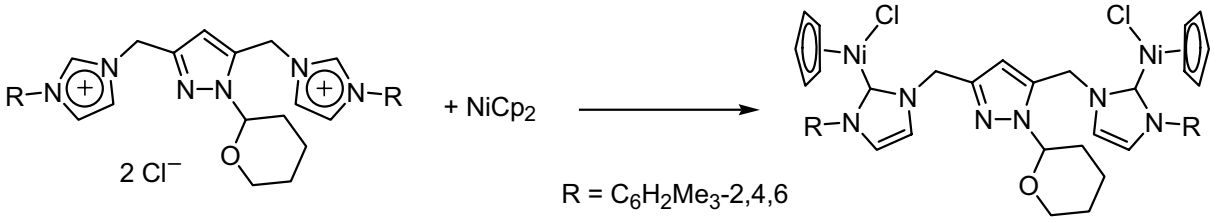
^{Carben}), 3.53 (d, $^{3}J_{HH}$ = 14.0 Hz, 1 H, C$H_2^{anti\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben}}$), 4.53 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, C$H_2^{syn\text{-Allyl, }trans\text{ zum Carben}}$), 5.45 (m, 1 H, C$H^{Allyl}$), 7.32 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, C$H^{Ar3,5}$), 7.44 (m, 2 H, CH^{Im}, CH^{Ar4}), 7.64 (t, $^{3}J_{HH}$ = 5.2 Hz, 1 H, CH^{Pyr5}), 8.15 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2.1 Hz, 1 H, CH^{Im}), 9.04 (d, $^{3}J_{HH}$ = 5.2 Hz, 2 H, C$H^{Pyr4,6}$).

MS (ESI$^+$, MeCN) *m*/*z* (%) 397.0 (100, $[M–PF_6]^+$), 251.2 (61, $[C_{16}H_{16}N_3]^+ = [HL]^+$).

MS (ESI$^-$, MeCN) *m*/*z* (%) 144.9 (100, $[PF_6]^-$).

3.12 Synthese von Nickelkomplexen

3.12.1 Synthese von **53a**



2a **53a**

Es wurde **2a** (250 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) in THF (15 ml) suspendiert. Eine Lösung von Nickelocen (152 mg, 0.80 mmol) in THF (15 ml) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter N_2-Atmosphäre für 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt, dabei veränderte sich die Farbe langsam von dunkelgrün über braun nach rotbraun. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und der erhaltene Feststoff in Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde zum Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Dabei blieb in der Glasfritte (P4) brauner Feststoff zurück, das weinrote Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Der erhaltene rotbraune klebrige Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 410 mg, (0.47 mmol, „118 %“)

Summenformel $C_{44}H_{50}Cl_2N_6Ni_2O$

Molmasse 867.20 g·mol^{-1}

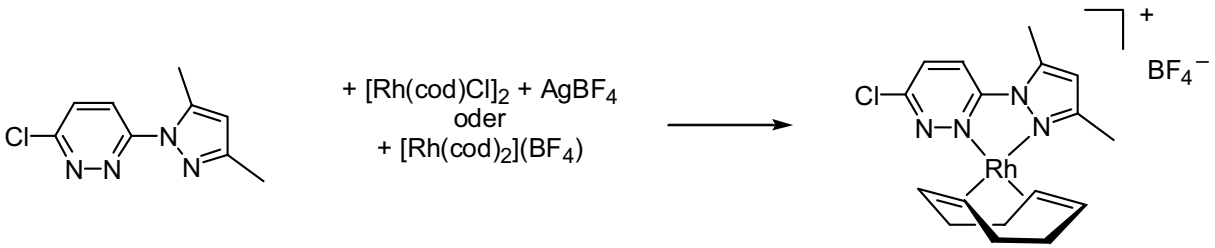
^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) = 18.3 ($CH_3^{Ar2,6}$), 18.6 ($CH_3^{Ar2,6}$), 21.1 (CH_3^{Ar4}), 21.4 (CH_3^{Ar4}), 22.4 (CH_2^{THP}), 25.0 (CH_2^{THP}), 30.0 (CH_2^{THP}), 46.5 (CH_2), 49.5 (CH_2), 67.9 (CH_2^{THP}), 85.1 (CH^{THP}), 91.5 (CH^{Cp}), 107.3 (CH^{Pz}), 122.8 (CH^{Im}), 123.0 (CH^{Im}), 123.5 (CH^{Im}), 123.6

(CH^{Im}), 125.3 (C^{Ar1}), 128.2 (C^{Ar1}), 129.0 ($CH^{Ar3,5}$), 129.3 ($CH^{Ar3,5}$), 136.5 ($C^{Ar2,6}$), 136.6 ($C^{Ar2,6}$), 139.0 (C^{Ar4}), 139.2 (C^{Ar4}), 140.0 (C^{Pz}), 148.3 (C^{Pz}), 163.5 (C^{Im2}), 164.6 (C^{Im2}).

MS (ESI^+, $CHCl_3$) *m*/*z* (%) 831.0 (100, $[M–Cl]^+$).

3.13 Synthese von Rhodiumkomplexen

3.13.1 Synthese von **56$^{Me/Me}$**



19$^{Me/Me}$ **56$^{Me/Me}$**

Es wurde orange-gelbes $[Rh(cod)Cl]_2$ (50.4 mg, 102 µmol, 1.0 eq) in Chloroform (5 ml) gelöst. Zu der entstandenen klaren gelben Lösung wurde eine farblose klare Lösung von $AgBF_4$ (39.8 mg, 204 µmol, 2.0 eq) in einer Mischung aus Chloroform (5 ml) und Aceton (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde sofort trüb weiß, nach 20 Minuten wurde über Celite filtriert und mit Aceton und Chloroform nachgewaschen. Zu der erhaltenen gelben klaren Lösung wurde eine farblose klare Lösung von **19$^{Me/Me}$** (42.7 mg, 204 µmol, 2.0 eq) gegeben, die Mischung wurde daraufhin leuchtend rot. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende dunkelbraune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Alternative Methode: Es wurde braunes $[Rh(cod)_2](BF_4)$ (50.0 mg, 123 µmol, 1.0 eq) in Chloroform (5 ml) gelöst. Zu der entstandenen klaren weinroten Lösung wurde eine farblose klare Lösung von **19$^{Me/Me}$** (25.7 mg, 123 µmol, 1.0 eq) gegeben, es entstand eine leuchtend rote klare Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende orange-rote Feststoff im Vakuum getrocknet.

Summenformel $C_{17}H_{21}BClF_4N_4Rh$

Molmasse 506.54 g·mol^{-1}

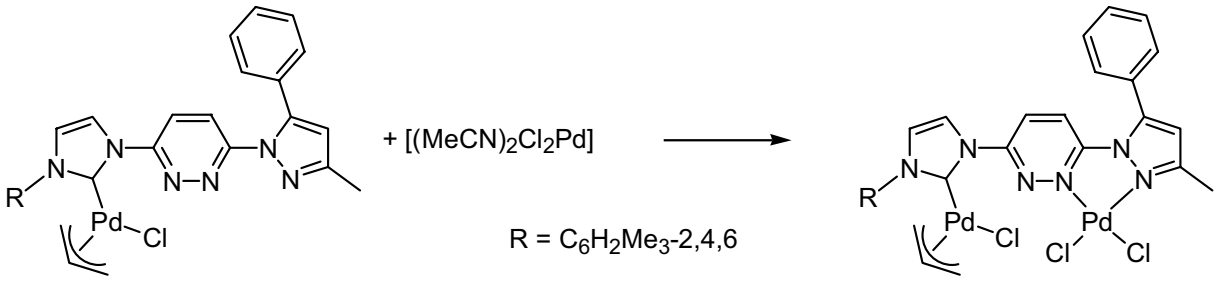
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) = 2.14 (m, 4 H, CH_2^{cod}), 2.19 (s, 3 H, CH_3^{Pz3}), 2.54 (m, 4 H, CH_2^{cod}), 2.79 (s, 3 H, CH_3^{Pz5}), 4.83 (s (br), 4 H, CH^{cod}), 6.36

(s, 1 H, CH^{Pz4}), 8.16 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 1 H, CH^{Pdz4}), 8.57 (d, $^3J_{HH}$ = 9.6 Hz, 1 H, CH^{Pdz5}).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 12.9 (CH_3^{Pz3}), 14.8 (CH_3^{Pz5}), 29.6 (CH_2^{cod}), 30.3 (CH_2^{cod}), 87.0 (CH^{cod}), 87.1 (CH^{cod}), 115.5 (CH^{Pz4}), 122.6 (CH^{Pdz5}), 134.7 (CH^{Pdz4}), 146.6 (C^{Pz5}), 153.3 (C^{Pz3}), 154.0 (C^{Pdz3}), 158.0 (C^{Pdz6}).
MS (ESI^+, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	479.2 (13), 419.1 (100, $[M–BF_4]^+$), 367.2 (14), 252.2 (24), 211.1 (15).
MS ($ESI^–$, $CHCl_3$) *m*/*z* (%)	87.0 (100, $[BF_4]^–$).

3.14 Bimetallische Komplexe

3.14.1 Versuch der Synthese von **57a$^{Me/Ph}$**



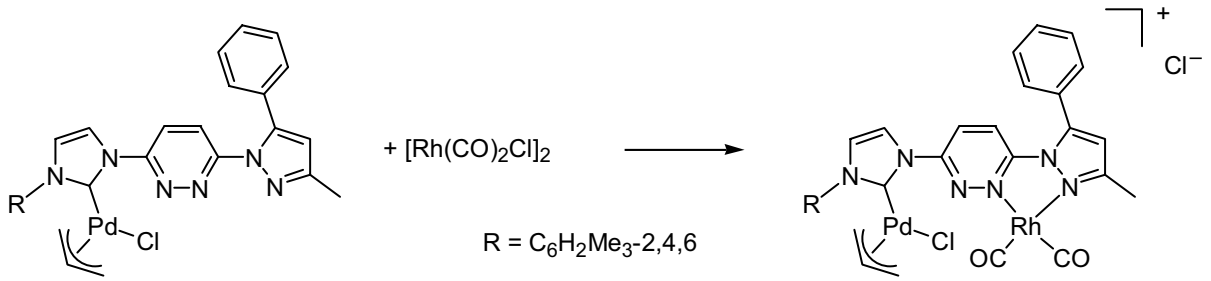
46a$^{Me/Ph}$ **57a$^{Me/Ph}$**

Es wurden **46a$^{Me/Ph}$** (60.3 mg, 100 µmol, 1.0 eq) und [$(MeCN)_2Cl_2Pd$] (25.9 mg, 100 µmol, 1.0 eq) in Acetonitril (25 ml) gelöst. Die Mischung wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, eine hellbraune leicht trübe Reaktionslösung entstand. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über Celite filtriert. Es konnte kein nennenswerter Rückstand festgestellt werden, das orangebraune Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und der braune Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Produkt war in gängigen organischen Lösungsmitteln (Acetonitril, Chloroform, Methanol) schlecht löslich.

Summenformel	$C_{29}H_{29}Cl_3N_6Pd_2$
Molmasse	780.78 g·mol$^{–1}$

MS (ESI^+, $CHCl_3$) *m/z* (%) 1336.7 (2), 1161.1 (4), 744.9 (13, $[M–Cl]^+$), 567.1 (100, $[C_{29}H_{29}N_6Pd]^+ = [M–Pd–3Cl]^+$), 525.0 (58, $[C_{26}H_{23}N_6Pd]^+ = [M–H–3Cl–Pd–Allyl]^+$), 419.2 (86, $[C_{26}H_{23}N_6]^+ = [L]^+$), 147 (4, $[C_3H_5Pd]^+ = [(Allyl)Pd]^+$).

3.14.2 Versuch der Synthese von **58a$^{Me/Ph}$**



46a$^{Me/Ph}$ **58a$^{Me/Ph}$**

Es wurden **46a$^{Me/Ph}$** (55.0 mg, 91.0 µmol, 2.0 eq) und $[Rh(CO)_2Cl]_2$ (17.7 mg, 45.6 µmol, 1.0 eq) in Acetonitril (25 ml) gelöst. Die Mischung wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, eine hellbraune leicht trübe Reaktionslösung entstand. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der braune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Summenformel $C_{31}H_{29}Cl_2N_6O_2PdRh$

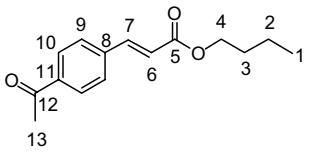
Molmasse 797.83 $g \cdot mol^{-1}$

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3444 (s), 3086 (w), 2965 (w), 2921 (w), 2066 (s), 1990 (s), 1904 (w), 1624 (m), 1553 (w), 1474 (s), 1360 (w), 1328 (w), 1267 (m), 1075 (w), 1035 (m), 967 (w), 931 (w), 765 (m), 698 (m), 619 (w), 490 (w).

3.15 Katalyse-Testreaktionen

3.15.1 Mizoroki-Heck-Kreuzkupplug

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift M. Durch säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Petrolether/ Diethylether (5:1), R_f = 0.27) konnte das Kopplungsprodukt als gelbes Öl isoliert werden.

Summenformel	$C_{15}H_{18}O_3$
Molmasse	246.30 g·mol^{-1}
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)	 δ (ppm) = 0.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3 H, CH_3^1), 1.38 (m, 2 H, CH_2^2), 1.63 (m, 2 H, CH_2^3), 2.54 (s, 3 H, CH_3^{13}), 4.16 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 2 H, CH_2^4), 6.46 (d, $^3J_{HH}$ = 16.0 Hz, 1 H, CH^6), 7.54 (m, 2 H, CH^9), 7.62 (d, $^3J_{HH}$ = 16.0 Hz, 1 H, CH^7), 7.90 (m, 2 H, CH^{10}).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	δ (ppm) = 13.5 (*C*H$_3^1$), 19.0 (*C*H$_2^2$), 26.4 (*C*H$_3^{13}$), 30.5 (*C*H$_2^3$), 64.4 (*C*H$_2^4$), 120.6 (*C*H^6), 127.9 (C*H*^{9}), 128.6 (C*H*^{10}), 137.8 (*C*^{8}), 138.6 (*C*^{9}), 142.7 (*C*H^7), 166.3 (*C*^{5}), 197.0 (*C*^{12}).

3.15.2 Polymerisation von Norbornen

Durchführung gemäß allgemeiner Synthesevorschrift N. Mehrere Produkte wurden analysiert, die Ergebnisse sind in allen Fällen (nahezu) identisch (siehe auch Seite 100).

Summenformel	$(C_7H_{10})_n$
^{1}H-NMR ($C_2D_2Cl_4$: $C_6H_3Cl_3$=1:2, +100 °C)	δ (ppm) = 0.75–2.30 (m (br), Maxima bei 0.80, 0.98, 1.13, 1.20, 1.411.81, 2.16 und 2.26).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443 (m, br), 2946 (vs), 2867 (vs), 1635 (w), 1477 (m), 1452 (s), 1340 (w), 1298 (s), 1260 (m), 1224 (w), 1189 (w), 1154 (m), 1144 (m), 1110 (m), 1030 (m), 986 (w), 962 (w), 951 (w), 939 (w), 891 (w), 881 (w), 854 (w), 805 (m), 751 (w), 727 (m), 694 (w).
Schmelzpunkt	ab 410 °C (Zersetzung).
Elementaranalyse (%)	für $(C_7H_{10})_n$: berechnet: C 89.29, H 10.71, N 0.00; gefunden: C 87.09, H 10.22, N 0.00.

C ANHANG

1 Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl
Ar	Aryl
BHT	3,5-Bis(*tert*-butyl)-4-hydroxytoluol (= 2,6-Bis(*tert*-butyl)-4-methylphenol)
br	breit
BzIm	Benzimidazol
cod	1,5-Cyclooctadien
Cp(*)	(Pentamethyl-)Cyclopentadien
CSD	Cambridge Structural Database
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
d	Abstand
DHP	3,4-Dihydropyran
DMA	*N*,*N*-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation (electron impact)
eq	Äquivalente
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation (electron spray ionisation)
Et_2O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
Im	Imidazol
*i*Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Kat	(Prä-) Katalysator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid, $KN[Si(CH_3)_3]_2$
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett

m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
MA	Methylacrylat
MAO	Methylaluminiumoxid
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NB	Norbornen (= Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)
NBA	3-Nitrobenzylalkohol
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NMR	Magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
OAc	Acetat
Pdz	Pyridazin
Ph	Phenyl
Phth	Phthalazin
PMA	Polymethacrylat
PNB	Polynorbornen (= Poly(2,3-bicyclo[2.2.1]hept-2-en)
Py	Pyridin
Pyr	Pyrimidin
Pz	Pyrazol
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SA	Seitenarm (substituiertes Imidazol)
sept	Septett
t	Triplett
*t*Bu	*tert*-Butyl
TG-DSC	Thermogravimetrie – Dynamische Differenzkalorimetrie (thermogravimetry – differential scanning calorimetry)
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar (ultra-violet/visible)

2 Röntgenographischer Anhang

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten erfolgte an einem STOE-IPDS II-Gerät mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.711$ Å) bei 133 K oder bei 293 K (im Fall von **21n$^{Me/Me}$**, bei 133 K fand eine Phasenumwandlung statt, die Kristalle wurden zerstört und konnten bei dieser Temperatur nicht gemessen werden).
Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Zusätzlich erfolgten Absorptionskorrekturen. Die Lösung und Verfeinerung wurde mit den Programmen *SHELXS-97*[349] und *SHELXL-97*[350] durchgeführt.[351]
Sämtliche Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Sebastian Dechert durchgeführt.

Verbindung	**1i**	**4b**	**4d**	**6a**
Formel	$C_{10}H_7F_3N_2$	$C_{27}H_{30}F_{12}N_6P_2$	$C_{35}H_{46}F_{12}N_6P_2$	$C_{28}H_{30}Cl_2N_6$
M [g·mol^{-1}]	212.18	728.51	840.72	521.48
Kristallgröße [mm]	0.50 · 0.50 · 0.50	0.50 · 0.49 · 0.47	0.50 · 0.33 · 0.23	0.46 · 0.37 · 0.31
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*C* 2/*c* (#15)	*P* 2_1/*n* (#14)	*P* –1 (#2)
a [Å]	25.2424(17)	14.2667(8)	8.0071(4)	18.0737(13)
b [Å]	5.5895(2)	13.7559(6)	18.0675(10)	18.1409(12)
c [Å]	13.6119(9)	15.8098(8)	13.5872(7)	19.0843(11)
α [°]	90	90	90	63.400(5)
β [°]	95.758(5)	90.551(4)	95.887(4)	61.853(5)
γ [°]	90	90	90	79.858(6)
V [Å^3]	1910.85(19)	3102.6(3)	1955.27(18)	4928.4(6)
Z	8	4	2	6
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.475	1.560	1.428	1.054
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.131	0.243	0.203	0.221
F(000)	864	1488	872	1644
θ Bereich [°]	3.24–27.09	2.06–26.94	1.88–27.04	1.49–24.77
hkl Bereich	±32, ±7, –17 - 15	±18, –14 - 17, –19 - 20	–9 - 10, –22 - 23, ±17	±21, ±21, ±22
Gemessene Reflexe	17127	13719	18080	56708
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2073 [0.1167]	3372 [0.0267]	4234 [0.0455]	16711 [0.0961]
Verfeinerte Parameter	136	264	298	1015
Goodness-of-fit	1.075	1.074	1.052	1.005
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0463	0.0797	0.0748	0.0575
w$R2$ (alle Daten)	0.1322	0.2206	0.2172	0.1158

Verbindung	**6b**	**6d**	**6i**	**6n**
Formel	$C_{26}H_{26}Cl_2N_6$	$C_{34}H_{42}Cl_2N_6$ · 2 CH_2Cl_2	$C_{24}H_{16}Cl_2F_6N_6$	$C_{12}H_{14}Cl_2N_6$
M [g·mol^{-1}]	493.43	775.49	573.33	313.19
Kristallgröße [mm]	0.31 · 0.22 · 0.15	0.48 · 0.42 · 0.34	0.37 · 0.30 · 0.21	0.20 · 0.19 · 0.07
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*P* –4 2_1 *m* (#113)	*C c* (#9)	*P* 2_1/*c* (#14)
a [Å]	16.8444(15)	15.0972(17)	19.354(4)	6.9270(16)
b [Å]	14.1549(8)	15.0972(17)	8.6902(17)	16.090(3)
c [Å]	11.6401(10)	8.8088(11)	15.664(3)	12.418(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	121.675(6)	90	112.37(3)	94.945(19)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å^3]	2361.9(3)	2007.8(4)	2436.3(8)	1378.9(5)
Z	4	2	4	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.388	1.283	1.563	1.509
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.303	0.461	0.340	0.470
F(000)	1032	812	1160	648
θ Bereich [°]	2.02–24.67	1.91–24.61	2.28–24.86	2.08–24.56
hkl Bereich	±19, ±16, ±13	–16 - 17, ±16, ±10	±22, –9 - 10, ±18	±8, –18 - 17, ±14
Gemessene Reflexe	17241	9918	17818	7922
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	2007 [0.0678]	1791 [0.0664]	4202 [0.1030]	2296 [0.1793]
Verfeinerte Parameter	160	131	351	191
Goodness-of-fit	1.003	0.973	1.039	1.014
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0386	0.0441	0.0408	0.0877
w$R2$ (alle Daten)	0.0884	0.1026	0.1091	0.1681

Verbindung	**6o**	**6p**	**6q**	**7r**
Formel	$C_{18}H_{26}Cl_2N_6$ · 2 CH_3OH	$C_{18}H_{26}Cl_2N_6$ · 1 CH_3OH	$C_{30}H_{38}Cl_2N_6$	$C_5H_7Cl_3N_2$
M [g·mol^{-1}]	461.43	429.39	553.56	201.48
Kristallgröße [mm]	0.38 · 0.29 · 0.23	0.36 · 0.24 · 0.20	0.50 · 0.41 · 0.25	0.21 · 0.18 · 0.17
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P –1 (#2)	P $2_1/c$ (#14)	P $2_1/c$ (#14)	P 2_1 (#4)
a [Å]	7.0240(7)	11.1645(8)	18.2211(10)	6.3504(5)
b [Å]	12.7273(14)	14.4731(7)	12.5360(5)	7.6380(8)
c [Å]	15.3689(19)	14.5425(9)	12.3324(6)	8.3593(7)
α [°]	69.733(9)	90	90	90
β [°]	85.529(9)	108.361(5)	109.005(4)	90.929(7)
γ [°]	80.633(9)	90	90	90
V [Å^3]	1271.3(2)	2230.2(2)	2663.4(2)	405.41(6)
Z	2	4	4	2
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.205	1.279	1.381	1.650
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.282	0.313	0.277	1.053
F(000)	492	912	1176	204
θ Bereich [°]	1.82–24.64	1.92–24.81	2.01–24.78	2.44–24.71
hkl Bereich	–8 - 7, ±14, ±17	±13, –17 - 15, ±17	±21, –13 - 14, ±14	±7, ±8, ±9
Gemessene Reflexe	15957	33829	38325	5873
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	4246 [0.0735]	3831 [0.0566]	4563 [0.0684]	1384 [0.0513]
Verfeinerte Parameter	320	269	351	97
Goodness-of-fit	0.928	1.005	1.049	1.037
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0415	0.0433	0.0375	0.0224
w$R2$ (alle Daten)	0.1032	0.1292	0.1105	0.0607

Verbindung	**10b**	**10h**	**10p**	**12a**
Formel	$C_{15}H_{14}Cl_2N_4$ · 2 CH_3OH	$C_{13}H_9Cl_2N_5O_2$ · 1 H_2O	$C_{11}H_{14}Cl_2N_4$	$C_{28}H_{30}F_{12}N_6P_2$
M [g·mol^{-1}]	385.29	356.17	273.16	740.52
Kristallgröße [mm]	0.34 · 0.28 · 0.19	0.22 · 0.17 · 0.15	0.49 · 0.27 · 0.22	0.31 · 0.25 · 0.22
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\,2_1/c$ (#14)	$P\,2_1\,2_1\,2_1$ (#19)	$P\,2_1/c$ (#14)	$P\,2_1/c$ (#14)
a [Å]	11.5102(7)	5.6549(3)	6.2191(3)	12.1867(4)
b [Å]	11.9902(6)	17.1571(8)	18.2644(7)	28.3808(13)
c [Å]	14.1374(9)	30.0892(18)	11.1436(6)	11.0186(4)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	103.473(5)	90	93.894(4)	94.632(3)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å^3]	1897.40(19)	2919.3(3)	1262.86(10)	3798.5(3)
Z	4	8	4	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.349	1.621	1.437	1.295
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.360	0.468	0.497	0.200
F(000)	808	1456	568	1512
θ Bereich [°]	1.82–24.82	1.37–24.85	2.14–27.37	1.43–24.85
hkl Bereich	±13, ±14, ±16	±6, ±20, –33 - 35	–8 - 7, ±23, ±14	–14 - 13, ±33, ±12
Gemessene Reflexe	27452	15993	31307	65542
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3269 [0.0436]	4991 [0.0619]	2851 [0.0436]	6548 [0.0601]
Verfeinerte Parameter	239	438	161	447
Goodness-of-fit	1.043	1.006	1.038	1.068
$R1$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	0.0361	0.0380	0.0314	0.0452
w$R2$ (alle Daten)	0.1018	0.0761	0.0884	0.1267

Verbindung	**12d**	**12d**	**12m**	**12m**
Formel	$C_{34}H_{42}F_{12}N_6P_2$ · 1 CH_3CN	$C_{34}H_{42}F_{12}N_6P_2$	$C_{16}H_{22}F_{12}N_6P_2$	$C_{16}H_{22}F_{12}N_6P_2$
M [g·mol^{-1}]	865.73	824.68	588.34	588.34
Kristallgröße [mm]	0.40 · 0.08 · 0.05	0.50 · 0.27 · 0.25	0.49 · 0.45 · 0.28	0.49 · 0.45 · 0.28
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*P c c n* (#56)	*C* 2/*c* (#15)	*C c* (#9)
a [Å]	36.9001(16)	20.3670(7)	16.4248(12)	16.4248(12)
b [Å]	10.6279(2)	24.2209(7)	16.1578(12)	16.1578(12)
c [Å]	23.2764(14)	10.5723(2)	11.4206(8)	11.4206(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	117.770(2)	90	128.302(4)	128.302(4)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å^3]	8077.0(6) Å3	5215.4(3)	2378.5(3)	2378.5(3)
Z	8	4	4	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.424	1.050	1.643	1.643
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.200	0.151	0.295	0.295
F(000)	3584	1704	1192	1192
θ Bereich [°]	1.78–26.98	1.68–26.75	2.02–26.97	2.02–26.97
hkl Bereich	–45 - 46, –12 - 13, ±29	±25, ±30, –13 - 10	±20, ±20, ±14	±20, ±20, ±14
Gemessene Reflexe	24662	43962	11036	11036
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	8751 [0.0952]	5538 [0.0936]	2580 [0.0467]	5116 [0.0435]
Verfeinerte Parameter	579	253	188	339
Goodness-of-fit	1.014	1.057	1.092	1.035
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0706	0.0494	0.1241	0.0345
w$R2$ (alle Daten)	0.1332	0.1415	0.3115	0.0923

Verbindung	**12n**	**12o**	**12p**	**13b/p**
Formel	$C_{12}H_{14}F_{12}N_6P_2$	$C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$ · 0.5 CH_3CN	$C_{18}H_{26}F_{12}N_6P_2$	$C_{22}H_{26}F_{12}N_6P_2$ · 1 CH_3CN
M [g·mol^{-1}]	532.23	636.91	616.39	705.48
Kristallgröße [mm]	0.50 · 0.41 · 0.35	0.50 · 0.44 · 0.41	0.37 · 0.30 · 0.21	0.50 · 0.43 · 0.41
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*P* –1 (#2)	*C* 2/*c* (#15)	*P* 2_1/*c* (#14)
a [Å]	15.2487(11)	12.2559(8)	12.9507(7)	25.2157(14)
b [Å]	9.8631(5)	13.0817(8)	31.9547(17)	7.8657(3)
c [Å]	14.1833(10)	19.0744(11)	12.5669(7)	15.3792(8)
α [°]	90	101.311(5)	90	90
β [°]	113.487(5)	95.355(5)	105.099(4)	98.617(4)
γ [°]	90	113.299(4)	90	90
V [Å^3]	1956.4(2)	2704.2(3)	5021.1(5)	3015.9(3)
Z	4	4	8	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.807	1.564	1.631	1.554
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.348	0.266	0.283	0.248
F(000)	1064	1300	2512	1440
θ Bereich [°]	2.53–24.85	1.75–24.77	1.75–24.84	1.63–24.86
hkl Bereich	–18 - 17, ±11, ±16	±14, ±15, ±22	±15, ±37, ±14	±29, –8 - 9, ±18
Gemessene Reflexe	14505	42862	27022	45496
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	1686 [0.0530]	9248 [0.0524]	4337 [0.0554]	5205 [0.0579]
Verfeinerte Parameter	150	771	359	5205
Goodness-of-fit	1.058	1.045	1.052	1.056
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0439	0.0447	0.0311	0.0478
w$R2$ (alle Daten)	0.1238	0.1241	0.0839	0.1382

Verbindung	**14b**	**15b**	**20a$^{Me/Me}$**	**20a$^{Me/Ph}$**
Formel	$C_{15}H_{14}ClF_6N_4P$	$C_{15}H_{14}BClF_4N_4$	$C_{21}H_{23}ClN_6$ · 1 CH_3OH	$C_{26}H_{25}ClN_6$ · 0.5 H_2O
M [g·mol^{-1}]	430.72	372.56	426.95	465.98
Kristallgröße [mm]	0.50 · 0.42 · 0.31	0.40 · 0.29 · 0.16	0.50 · 0.36 · 0.28	0.28 · 0.17 · 0.08
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\,2_1/n$ (#14)	$P\,\bar{1}$ (#2)	$P\,\bar{1}$ (#2)	$P\,\bar{1}$ (#2)
a [Å]	10.2085(6)	8.5897(6)	8.9098(7)	8.6007(7)
b [Å]	8.2874(3)	9.9312(7)	10.8124(9)	8.9111(7)
c [Å]	21.2261(12)	11.2487(8)	12.1823(11)	16.1162(13)
α [°]	90	106.918(5)	101.945(7)	82.206(6)
β [°]	99.324(4)	95.492(6)	96.442(7)	76.263(6)
γ [°]	90	112.242(5)	104.652(7)	86.777(6)
V [Å^3]	1772.04(16)	826.46(10)	1093.93(16)	1188.39(17)
Z	4	2	2	2
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.614	1.497	1.296	1.302
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.374	0.278	0.201	0.190
F(000)	872	380	452	490
θ Bereich [°]	1.94–27.34	1.95–26.98	1.74–27.01	2.31–26.68
hkl Bereich	–13 - 12, ±10, ±27	±10, ±12, ±14	±11, ±13, ±15	±10, ±11, ±20
Gemessene Reflexe	33604	10569	9990	10812
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3993 [0.0325]	3582 [0.0366]	4726 [0.0451]	4921 [0.0533]
Verfeinerte Parameter	269	232	285	324
Goodness-of-fit	1.079	1.036	1.031	1.019
$R1$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	0.0383	0.0428	0.0425	0.0616
w$R2$ (alle Daten)	0.1052	0.1200	0.1159	0.1521

Verbindung	**20n$^{Me/Me}$**	**21e$^{Me/Me}$**	**21n$^{Me/Me}$**	**22b**
Formel	$C_{13}H_{15}ClN_6$	$C_{20}H_{21}F_6N_6P$	$C_{13}H_{15}F_6N_6P$	$C_{16}H_{16}BrN_3$
M [g·mol^{-1}]	290.76	490.40	400.28	330.23
Kristallgröße [mm]	0.50 · 0.22 · 0.19	0.50 · 0.29 · 0.08	0.44 · 0.21 · 0.06	0.60 · 0.49 · 0.48
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	*P m n* 2_1 (#31)	*P* –1 (#2)	*P* –1 (#2)	*P b c a* (#61)
a [Å]	6.6087(5)	7.9166(16)	8.2797(10)	10.1011(3)
b [Å]	12.2776(12)	10.695(2)	8.9279(10)	16.1042(4)
c [Å]	8.4350(9)	13.893(3)	12.4712(15)	17.8501(7)
α [°]	90	70.80(3)	106.559(9)	90
β [°]	90	73.57(3)	99.689(9)	90
γ [°]	90	84.97(3)	98.341(9)	90
V [Å^3]	684.41(11)	1065.4(4)	852.67(17)	2903.68(16)
Z	2	2	2	8
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.411	1.529	1.559	1.511
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.279	0.203	0.233	2.825
F(000)	304	504	408	1344
θ Bereich [°]	1.66–24.71	1.61–26.96	1.75–26.95	2.28–26.97
hkl Bereich	±7, ±14, ±9	±10, ±13, –17 - 16	±10, ±11, ±15	–11 - 12, ±20, ±22
Gemessene Reflexe	6949	15159	7520	28286
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	1285 [0.0654]	4632 [0.0357]	3635 [0.0994]	3155 [0.0562]
Verfeinerte Parameter	125	306	297	186
Goodness-of-fit	1.080	1.053	1.064	1.099
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0416	0.0412	0.0704	0.0313
w$R2$ (alle Daten)	0.1163	0.1147	0.1992	0.0706

Verbindung	**25a**	**25n**	**26b**	**27b**
Formel	$C_{56}H_{56}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$ · 4 CH_3CN · 2 $(CH_3CH_2)_2O$	$C_{24}H_{24}F_{24}Hg_2N_{12}P_4$ · 1.5 CH_3CN · 0.5 H_2O	$C_{30}H_{26}Cl_2F_{12}HgN_8P_2$ · 1.5 $H_3C(CO)CH_3$	$C_{30}H_{26}B_2Cl_2F_8HgN_8$ · 1.5 (CH_3CN) · 0.5 $(CH_3CH_2)_2O$
M [g·mol^{-1}]	2190.64	1532.20	1147.14	1042.34
Kristallgröße [mm]	0.32 · 0.16 · 0.07	0.29 · 0.23 · 0.12	0.45 · 0.36 · 0.18	0.43 · 0.09 · 0.08
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*P* –1 (#2)	*P* 2_1/*c* (#14)	*P* 2_1/*c* (#14)
a [Å]	31.9358(16)	8.0917(3)	15.3657(5)	14.8294(4)
b [Å]	12.9698(4)	22.5321(10)	20.9499(8)	20.2020(4)
c [Å]	24.4208(12)	24.5784(10)	27.2861(10)	27.6550(10)
α [°]	90	83.138(3)	90	90
β [°]	119.158(3)	88.145(3)	100.893(3)	100.890(3)
γ [°]	90	89.415(3)	90	90
V [Å^3]	8833.3(7)	4446.7(3)	8625.4(5)	8135.8(4)
Z	4	4	8	8
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.647	2.289	1.767	1.702
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	3.647	7.186	3.860	3.993
F(000)	4336	2904	4496	4096
θ Bereich [°]	1.46–24.65	1.67–24.79	1.23–24.78	1.26–25.96
hkl Bereich	–37 - 34, –15 - 14, ±28	±9, ±26, ±28	–18 - 15, ±24, ±32	–16 - 18, ±24, –33 - 34
Gemessene Reflexe	56387	68574	85150	67240
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	7436 [0.0986]	15203 [0.0624]	14705 [0.0817]	15834 [0.0597]
Verfeinerte Parameter	551	1322	499	941
Goodness-of-fit	1.173	1.005	1.039	1.075
$R1$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	0.0542	0.0298	0.0813	0.0794
w$R2$ (alle Daten)	0.1222	0.0577	0.2408	0.2323

Verbindung	**31d**	**37b**	**37d**	**37n**
Formel	$C_{140}H_{172}Ag_8F_{24}N_{24}P_4$ · 2 $H_3C(CO)CH_3$	$C_{33}H_{37}F_6N_6PPd_2$ · 0.5 CH_3CN	$C_{41}H_{53}F_6N_6PPd_2$ · 1 CH_3CN	$C_{19}H_{25}F_6N_6PPd_2$ · 2 CH_3CN
M [g·mol^{-1}]	3750.01	895.98	1028.72	777.33
Kristallgröße [mm]	0.40 · 0.33 · 0.30	0.44 · 0.35 · 0.27	0.50 · 0.48 · 0.34	0.50 · 0.34 · 0.18
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P –1 (#2)	P 2$_1$/c (#14)	P 2$_1$/n (#14)	C 2/c (#15)
a [Å]	19.2514(4)	13.8967(4)	13.0051(3)	11.2146(7)
b [Å]	21.4494(5)	19.7181(6)	22.4086(4)	13.8090(6)
c [Å]	23.7189(5)	14.5953(5)	16.4497(4)	18.7798(12)
α [°]	80.184(2)	90	90	90
β [°]	82.059(2)	109.936(2)	106.026(2)	90.295(5)
γ [°]	77.330(2)	90	90	90
V [Å^3]	9364.0(4)	3759.7(2)	4607.56(17)	2908.2(3)
Z	2	4	4	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.330	1.583	1.483	1.775
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.925	1.062	0.877	1.359
F(000)	3792	1796	2096	1544
θ Bereich [°]	1.22–25.79	1.81–26.60	1.58–26.72	2.17–26.97
hkl Bereich	±23, ±26, ±28	–16 - 17, ±24, –16 - 18	±16, ±28, –20 - 19	±14, –15 - 17, ±23
Gemessene Reflexe	103102	36477	53736	13128
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	35310 [0.0380]	7855 [0.0667]	9762 [0.0302]	3168 [0.0266]
Verfeinerte Parameter	1847	419	568	194
Goodness-of-fit	1.030	1.071	1.041	1.047
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0562	0.0525	0.0397	0.0217
w$R2$ (alle Daten)	0.1564	0.1593	0.1122	0.0564

Verbindung	**38b**	**39b**	**41b**	**43b**
Formel	$C_{35}H_{41}F_6N_6PPd_2$ · 0.5 $(CH_3CH_2)_2O$	$C_{18}H_{18}Cl_2N_4Pd$	$C_{18}H_{18}ClF_6N_4PPd$	$C_{33}H_{30}Cl_4N_8Pd_2$
M [g·mol^{-1}]	940.57	467.66	577.18	893.25
Kristallgröße [mm]	0.50 · 0.50 · 0.25	0.35 · 0.31 · 0.18	0.25 · 0.18 · 0.12	0.19 · 0.14 · 0.09
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\,2_1/c$ (#14)	$P\,2_1/n$ (#14)	$C\,2/c$ (#15)	$C\,2/c$ (#15)
a [Å]	28.5908(6)	18.0499(5)	28.2402(19)	22.852(2)
b [Å]	13.5718(2)	10.4747(3)	9.8642(5)	11.8378(13)
c [Å]	20.1813(4)	21.9126(6)	16.1272(11)	26.419(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	91.380(2)	113.594(2)	110.160(5)	102.484(8)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å^3]	7828.7(3)	3796.62(18)	4216.1(15)	6977.7(13)
Z	8	8	8	8
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.596	1.636	1.819	1.701
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	1.025	1.267	1.149	1.374
F(000)	3800	1872	2288	3552
θ Bereich [°]	1.42–25.96	1.88–26.58	1.54–24.80	1.58–24.78
hkl Bereich	±35, –14 - 16, ±24	±22, ±13, ±27	±33, ±11, –18 - 19	–25 - 24, ±13, –30 - 31
Gemessene Reflexe	78679	33673	31111	16611
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	14942 [0.0495]	7915 [0.0348]	3609 [0.0662]	5563 [0.2119]
Verfeinerte Parameter	949	511	301	426
Goodness-of-fit	1.037	1.026	1.005	1.002
$R1$ ($I > 2\,\sigma(I)$)	0.0355	0.0266	0.0326	0.0894
w$R2$ (alle Daten)	0.0876	0.0619	0.0669	0.1673

Verbindung	**44b**	**48r**	**48r**	**50b**
Formel	$C_{36}H_{34}Cl_4N_8Pd_3$ · 1 $(CH_3CH_2)_2O$	$C_{10}H_{12}Cl_6N_4Pd$ · 1 CH_3CN	$C_{10}H_{12}Cl_6N_4Pd$ · 1 $CHCl_3$	$C_{30}H_{26}Br_2Cl_2N_8Pd$
M [g·mol^{-1}]	1113.83	548.39	626.70	835.71
Kristallgröße [mm]	0.46 · 0.11 · 0.05	0.36 · 0.25 · 0.16	0.22 · 0.15 · 0.10	0.25 · 0.18 · 0.13
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	*C* 2/*c* (#15)	*C* 2/*c* (#15)	*P* –1 (#2)	*P* $2_1/n$ (#14)
a [Å]	28.8712(17)	19.4274(10)	11.0119(17)	10.2152(5)
b [Å]	17.8108(9)	10.5394(7)	11.0154(17)	13.5626(6)
c [Å]	9.0194(5)	11.7282(6)	11.4513(15)	12.3227(6)
α [°]	90	90	92.000(12)	90
β [°]	108.007(4)	122.330(4)	113.783(11)	113.975(3)
γ [°]	90	90	119.135(11)	90
V [Å^3]	4410.8(4)	2029.1(2)	1062.8(3)	1559.95(13)
Z	4	4	2	2
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.677	1.795	1.958	1.779
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	1.494	1.710	2.009	3.363
F(000)	2216	1080	612	824
θ Bereich [°]	2.29–24.60	2.30–27.34	2.03–24.83	2.35–26.98
hkl Bereich	±33, ±20, –10 - 8	±24, ±13, ±15	–13 - 12, ±12, ±13	–11 - 13, ±17, ±15
Gemessene Reflexe	30831	17013	8367	14333
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3708 [0.0799]	2287 [0.0555]	2841 [0.1080]	3310 [0.0330]
Verfeinerte Parameter	278	126	230	198
Goodness-of-fit	1.015	1.033	1.045	1.048
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0351	0.0289	0.0663	0.0343
w$R2$ (alle Daten)	0.0707	0.0785	0.2216	0.0834

Verbindung	**51b**	**55**
Formel	$C_{19}H_{20}F_6N_3PPd$	$C_{42}H_{48}Cu_2N_{22}O_{12}$ · 1 CH_3OH
M [g·mol^{-1}]	541.75	1212.15
Kristallgröße [mm]	0.49 · 0.18 · 0.05	0.50 · 0.18 · 0.14
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P –1 (#2)	P 2_1 2_1 2_1 (#19)
a [Å]	7.5237(9)	8.5312(2)
b [Å]	9.6417(11)	23.0609(9)
c [Å]	15.0291(18)	26.5702(7)
α [°]	95.056(10)	90
β [°]	94.929(10)	90
γ [°]	105.589(9)	90
V [Å^3]	1039.2(2)	5227.3(3)
Z	2	4
$\rho_{ber.}$ [g·cm^{-3}]	1.731	1.540
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	1.033	0.898
F(000)	540	2504
θ Bereich [°]	2.21–27.14	1.53–24.85
hkl Bereich	±9, –11 - 12, –19 - 18	–9 - 10, ±27, ±31
Gemessene Reflexe	6533	78845
Unabhängige Reflexe [R_{int}]	3611 [0.0630]	9010 [0.0886]
Verfeinerte Parameter	273	745
Goodness-of-fit	0.992	1.007
$R1$ ($I > 2\ \sigma(I)$)	0.0409	0.0294
w$R2$ (alle Daten)	0.1015	0.0593

3 Literaturverzeichnis

[1] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.

[2] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187.

[3] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14.

[4] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1-32.

[5] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

[6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.

[7] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons: New York, **1988**, 244-259.

[8] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter: Berlin, **1995**, 1678-1679.

[9] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.

[10] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.

[11] S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, 1st edition, Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.

[12] F. Glorius, *Top. Organomet. Chem., Vol. 21: N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer: Berlin/ Heidelberg, **2007**.

[13] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.

[14] T. Strassner, *The Role of NHC Ligands in Oxidation Catalysis*, in: *Top. Organomet. Chem.*, *Vol. 22: Organometallic Oxidation Catalysis*, (Editoren: F. Meyer, C. Limberg), Springer: Berlin/ Heidelberg, **2007**, 125-148.

[15] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596-609.

[16] W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860-873.

[17] O. Kühl, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592-607.

[18] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824-2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813.

[19] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670.

[20] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374-1378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348-1352.

[21] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815-1828.

[22] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978-4008.

[23] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5240-5245; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5130-5135.

[24] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.

[25] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246.

[26] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.

[27] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567.

[28] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889.

[29] S. Leuthäußer, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195-7203.

[30] J. C. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.* **1997**, 1963-1964.

[31] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.

[32] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407-5413.

[33] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3577-3582.

[34] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.

[35] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 1. Auflage, Salle/Sauerländer: Frankfurt/Main, **1979**, 62-66.

[36] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, VCH: Weinheim, **1988**, 1491-1494.

[37] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 3rd edition (SI Edition), Harpers International: Cambridge, **1983**, 423-429.

[38] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *46*, 181-222.

[39] T. Strassner, *Electronic Structure and Reactivity of Metal Carbenes*, in: *Top. Organomet. Chem.*, *Vol. 13: Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Springer: Berlin / Heidelberg, **2004**, 1-20.

[40] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.

[41] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062-4065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898-3901.

[42] K. Weigl, K. Köhler, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4049-4056.

[43] M. Weck, C. W. Jones, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1865-1875.

[44] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, M. Elison, G. Artus, K. Öfele, *Organometallics* **1995**, *14*, 1085-1086.

[45] A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7406-7410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7240-7244.

[46] A. J. Arduengo III, D. Tapu, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16400-16401.

[47] A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Dalton Trans.* **2006**, 4073-4077.

[48] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6332-6335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6186-6189.

[49] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 112-117.

[50] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803-3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729-3731.

[51] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 4187-4189.

[52] M. A. Schmidt, M. Movassaghi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 101-104.

[53] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882.

[54] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499-4506.

[55] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 116-125.

[56] A. A. Danopoulos, S. Winston, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2002**, 1376-1377.

[57] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Organometallics* **2002**, *21*, 5204-5208.

[58] A. A. D. Tulloch, S. Winston, A. A. Danopoulos, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 699-708.

[59] H. Aihara, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2204-2205.

[60] X. L. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12237-12245.

[61] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6163-6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5981-5984.

[62] N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* **2003**, *22*, 4750-4758.

[63] A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, *23*, 3105-3107.

[64] M. Frøseth, K. A. Netland, K. W. Törnroos, A. Dhindsa, M. Tilset, *Dalton Trans.* **2005**, 1664-1674.

[65] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, V. Gomez-Benitez, D. Morales-Morales, T. Pape, *Organometallics* **2005**, *24*, 6458-6463.

[66] R. McKie, J. A. Murphy, S. R. Park, M. D. Spicer, S. Z. Zhou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6525-6528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6525-6528.

[67] S. Winston, N. Stylianides, A. A. D. Tulloch, J. A. Wright, A. A. Danopoulos, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2813-2820.

[68] J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 700-706.

[69] R. S. Simons, P. Custer, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2003**, *22*, 1979-1982.

[70] X. L. Hu, K. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5474-5484.

[71] I. Nieto, F. Cervantes-Lee, J. M. Smith, *Chem. Commun.* **2005**, 3811-3813.

[72] E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2213-2219.

[73] X. L. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2004**, 2164-2165.

[74] U. J. Scheele, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen **2004**.

[75] J. Wimberg, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen **2008**.

[76] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News.* **2002**, *80*, 29-33.

[77] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News.* **2002**, *80*, 34-38.

[78] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.

[79] G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812-2819.

[80] G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046-3056.

[81] J. K. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.

[82] J. K. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375-5380.

[83] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.

[84] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236-3253.

[85] P. H. Deshmukh, S. Blechert, *Dalton Trans.* **2007**, 2479-2491.

[86] R. F. R. Jazzar, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944-4945.

[87] B. R. Galan, M. Gembicky, P. M. Dominiak, J. B. Keister, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15702-15703.

[88] E. Becker, V. Stingl, G. Dazinger, M. Puchberger, K. Mereiter, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6572-6573.

[89] S. H. Hong, A. Chlenov, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5240-5243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5148-5151.

[90] K. Vehlow, S. Gessler, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8228-8231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8082-8085.

[91] R. A. Diggle, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 617-625.

[92] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, *26*, 2469-2472.

[93] T. Ritter, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11768-11769.

[94] L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Chem. Commun.* **2001**, 1388-1389.

[95] N. D. Clement, K. J. Cavell, L. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155-4165.

[96] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. C. Green, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2003**, 756-757.

[97] M. S. Viciu, O. Navarro, R. F. Germaneau, R. A. Kelly III, W. Sommer, N. Marion, E. D. Stevens, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1629-1635.

[98] A. A. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3090-3091.

[99] N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5948-5958.

[100] J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5113-5121.

[101] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027-2031.

[102] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, R. P. Tooze, S. M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2000**, 1247-1248.

[103] C.-Y. Wang, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3976-3983.

[104] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics* **2000**, *19*, 741-748.

[105] S. G. Fiddy, J. Evans , T. Neisius, M. A. Newton, N. Tsoureas, A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3652-3659.

[106] T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5881-5891.

[107] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334-2337.

[108] C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2006**, *25*, 1344-1358.

[109] T. Kamiusuki, H. Okawa, N. Matsumoto, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 195-198.

[110] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1441-1447.

[111] F. Meyer, S. Beyreuther, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 605-613.

[112] M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 199-205.

[113] F. Meyer, K. Heinze, B. Nuber, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 207-213.

[114] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3703-3711.

[115] A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4298-4307.

[116] T. A. Kaden, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 371-389.

[117] A. Eisenwiener, M. Neuburger, T. A. Kaden, *Dalton Trans.* **2007**, 218-233.

[118] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2414-2417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2304-2306.

[119] J. C. Röder, F. Meyer, I. Hyla-Kryspin, R. F. Winter, E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2636-2648.

[120] T. Sheng, S. Dechert, I. Hyla-Kryspin, R. F. Winter, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3863-3874.

[121] K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiro, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* **2004**, 982-988.

[122] K. Nakano, N. Suemura, K. Yoneda, S. Kawata, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* **2005**, 740-743.

[123] D. J. de Geest, A. Noble, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. S. Larsen, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2007**, 467-475.

[124] F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1998**, 1555-1556.

[125] S. Buchler, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 371-386.

[126] C. Vichard, T. A. Kaden, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2285-2293.

[127] F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3789-3800.

[128] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 247-258.

[129] J. Ackermann, S. Buchler, F. Meyer, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 421-432.

[130] G. Noël, J. C. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 887-897.

[131] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 2176-2177.

[132] S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2535-2547.

[133] U. Beckmann, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 17-29.

[134] Z. Xu, L. K. Thompson, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, *Vol. 1: Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure* (Editoren: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Ltd.: Oxford, **2004**, 63-95.

[135] K.-M. Lee, J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 364-375.

[136] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.

[137] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299-16311.

[138] C. E. Cooke, M. C. Jennings, R. K. Pomeroy, J. A. C. Clyburne, *Organometallics* **2007**, *26*, 6059-6062.

[139] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046-5047.

[140] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811-817.

[141] I. Perillo, M. C. Caterina, J. López, A. Salerno, *Synthesis* **2004**, 851-856.

[142] M. Yokoyama, S. Yoshida, T. Imamoto, *Synthesis* **1982**, 591-592.

[143] F. E. Hahn, M. Paas, D. Le Van, T. Lügger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5402-5405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243-5246.

[144] A. L. Johnson, J. C. Kauer, D. C. Sharma, R. I. Dorfman, *J. Med. Chem.* **1969**, *12*, 1024-1028.

[145] G. Matolcsy, P. Bartók, *Acta Phytopathol. Acad. Sci. Hung.* **1978**, *13*, 223-225.

[146] G. Matolcsy, M. Kovacs, M. Tuske, *Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Abteilung N, Mathematik, Naturwissenschaften, Technik* **1979**, 325-332.

[147] M. E. Gonzalez, B. Alarcon, P. Cabildo, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. Elguero, *Eur. J. Med. Chem.* **1985**, *20*, 359-362.

[148] R. Pellicciari, M. C. Fioretti, P. Cogolli, M. Tiecco, *Arzneim.-Forsch.* **1980**, *30-2*, 2103-2105.

[149] C. F. Wilkinson, K. Hetnarski, L. J. Hicks, *Pestic. Biochem. Physiol.* **1974**, *4*, 299-312.

[150] R. L. C. Handy, H. L. Harb, P. Wallace, Z. Gaffen, K. J. Whitehead, P. K. Moore, *Br. J. Pharmacol.* **1996**, *119*, 423-431.

[151] S. E. Wolkenberg, D. D. Wisnoski, W. H. Leister, Y. Wang, Z. J. Zhao, C. W. Lindsley, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1453-1456.

[152] M. Mečiarová, J. Podlesná, Š. Toma, *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 419-423.

[153] H. Pauly, E. Arauner, *J. Prakt. Chem.* **1928**, *118*, 33-47.

[154] H. B. Bensusan, M. S. R. Naidu, *Biochemistry* **1967**, *6*, 12-15.

[155] A. W. Lutz, S. DeLorenzo, *J. Heterocyclic Chem.* **1967**, *4*, 399-402.

[156] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.

[157] A. J. Arduengo III, F. P. Gentry Jr., P. K. Taverkere, H. E. Simmons III (E. I. du Pont de Nemours and company), US 6177575 B1, **1998.**

[158] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547-1555.

[159] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 239-247.

[160] M. C. Perry, X. H. Cui, M. T. Powell, D.-R. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 113-123.

[161] A. L. Johnson (E. I. du Pont de Nemours and company), US 3637731 A, **1968.**

[162] A. Kiyomori, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657-2660.

[163] B. M. Choudary, C. Sridhar, M. L. Kantam, G. T. Venkanna, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9948-9949.

[164] J. P. Collman, M. Zhong, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233-1236.

[165] J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578-5587.

[166] A. Klapars, J. C. Antilla, X. H. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729.

[167] S. Seko, K. Miyake, N. Kawamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1437-1444.

[168] J. P. Liu, J. B. Chen, J. F. Zhao, Y. H. Zhao, L. Li, H. B. Zhang, *Synthesis* **2003**, 2661-2666.

[169] F. Graf, L. Hupfer (BASF AG), DE 2940709 A1, **1979.**

[170] H. Bredereck, G. Theilig, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 88-96.

[171] P. Beak, J. L. Miesel, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2375-2384.

[172] P. Beak, W. Messer, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3287-3295.

[173] E. Bernarducci, P. K. Bharadwaj, K. Krogh-Jespersen, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3860-3866.

[174] G. F. Raenko, N. I. Korotkikh, T. M. Pekhtereva, O. P. Shvaika, *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1153-1157.

[175] B. Pilarski, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1078-1080.

[176] S. J. Dominianni, T. T. Yen, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2301-2306.

[177] O. Fuentes, W. W. Paudler, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1210-1213.

[178] S. Ko, H. Han, S. Chang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2687-2690.

[179] J. D. Bower, G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2834-2837.

[180] K. C. Langry, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2400-2404.

[181] M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290-3291.

[182] S.-J. Jeon, R. M. Waymouth, *Dalton Trans.* **2008**, 437-439.

[183] M. J. El Ghomari, R. Mokhlisse, C. Laurence, J.-Y. Le Questel, M. Berthelot, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 669-674.

[184] Y. Zhou, W. Chen, *Organometallics* **2007**, *26*, 2742-2746.

[185] Wavefunction Inc., Schrödinger Inc., *Titan,* Irvine; Portland, **1999**.

[186] S. Coffey, M. F. Ansell, *Rodd's chemistry of carbon compounds: a modern comprehensive treatise, Vol. IV Part C*, 2nd edition, Elsevier: Amsterdam, **1986**, 132.

[187] J. Catalán, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Laynez, M. Menéndez, F. Anvia, J. H. Quian, M. Taagepera, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4105-4111.

[188] J. Catalán, J. L. G. de Paz, M. Yáñez, R. M. Claramunt, C. López, J. Elguero, F. Anvia, J. H. Quian, M. Taagepera, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1303-1312.

[189] L.-Z. Chen, R. Flammang, A. Maquestiau, R. W. Taft, J. Catalán, P. Cabildo, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 179-183.

[190] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366-4374.

[191] A. J. I. Alfaia, A. R. T. Calado, J. C. R. Reis, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3627-3631.

[192] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.

[193] G. Steiner, J. Gries, D. Lenke, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 59-63.

[194] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1947-1957.

[195] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

[196] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 407-422.

[197] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.

[198] C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 145-152.

[199] T. Steiner, *Acta Cryst.* **1998**, *B54*, 456-463.

[200] A. Kovács, Z. Varga, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 710-727.

[201] V. R. Thalladi, H. C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702-8710.

[202] R. Fröhlich, T. C. Rosen, O. G. J. Meyer, K. Rissanen, G. Haufe, *J. Mol. Struct.* **2006**, *787*, 50-62.

[203] L. K. Thompson, T. C. Woon, D. B. Murphy, E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4719-4725.

[204] M. Süküroglu, B. C. Ergün, S. Ünlü, M. F. Sahin, E. Küpeli, E. Yesilada, E. Banoglu, *Arch. Pharmacal Res.* **2005**, *28*, 509-517.

[205] R. Uson, L. A. Oro, M. Esteban, D. Carmona, R. M. Claramunt, J. Elguero, *Polyhedron* **1984**, *3*, 213-221.

[206] P. J. Steel, E. C. Constable, *J. Chem. Res.* **1989**, 189.

[207] A. J. Blake, D. E. Hibbs, P. Hubberstey, C. E. Russell, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3583-3593.

[208] CambridgeSoft Corporation, *ChemDraw Ultra®,* Version 7.0, Cambridge, **2001**.

[209] J. Elguero, R. Jacquier, S. Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1346-1351.

[210] G. Szilagyi, E. Kasztreiner, L. Tardos, L. Jaszlits, E. Kosa, G. Cseh, P. Tolnay, I. Kovacsszabo, *Eur. J. Med. Chem.* **1979**, *14*, 439-445.

[211] A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471-3477.

[212] F. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[213] S. G. Lee, Y. J. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 614-617.

[214] C. Farina, R. Monguzzi, M. Pinza, *Org. Prep. Proced. Int.* **1989**, *21*, 125-128.

[215] E. Banoglu, C. Akoğlu, S. Ünlü, E. Küpeli, E. Yeşilada, M. F. Şahin, *Arch. Pharm.* **2004**, *337*, 7-14.

[216] S. Chimichi, M. Boccalini, M. M. M. Hassan, G. Viola, F. Dall'Acqua, M. Curini, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 90-96.

[217] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 701-709.

[218] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54.

[219] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.

[220] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.

[221] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772-780.

[222] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.

[223] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. Gooßen (Hoechst AG), DE 19610908 A1, **1996.**

[224] M. Begtrup, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 573-597.

[225] J. Elguero, R. Jacquier, D. Tizané, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1687-1698.

[226] A. J. Arduengo III, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625-3626.

[227] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778-1779.

[228] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160-2161.

[229] A. J. McCarroll, D. A. Sandham, L. R. Titcomb, A. K. de K. Lewis, F. G. N. Cloke, B. P. Davies, A. P. de Santana, W. Hiller, S. Caddick, *Mol. Diversity* **2003**, *7*, 115-123.

[230] M. H. Voges, C. Rømming, M. Tilset, *Organometallics* **1999**, *18*, 529-533.

[231] H. M. Sun, Q. Shao, D. M. Hu, W. F. Li, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics* **2005**, *24*, 331-334.

[232] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3-5.

[233] T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1391-1393.

[234] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698-1719.

[235] P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852.

[236] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055-2057.

[237] B. E. Ketz, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, *23*, 2835-2837.

[238] G. M. DiRenzo, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225-6234.

[239] D. R. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123-2130.

[240] B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1992**, *24*, 267-329.

[241] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795-1818.

[242] R. J. Gillespie, J. S. Hartman, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 859-863.

[243] R. J. Gillespie, J. S. Hartman, M. Parekh, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1601-1610.

[244] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046.

[245] P. Luger, G. Ruban, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 2276-2279.

[246] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.

[247] C. K. Lee, C. S. Vasam, T. W. Huang, H. M. J. Wang, R. Y. Yang, C. S. Lee, I. J. B. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 3768-3775.

[248] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409-453.

[249] S. Link, M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 331-366.

[250] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys.Chem. B* **2003**, *107*, 668-677.

[251] F. Effenberger, M. Roos, R. Ahmad, A. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1639-1650.

[252] S. F. Vasilevsky, S. V. Klyatskaya, E. V. Tretyakov, J. Elguero, *Heterocycles* **2003**, *60*, 879-886.

[253] G. A. Eller, W. Holzer, *Heterocycles* **2004**, *63*, 2537-2555.

[254] Y. Zhou, X. Zhang, W. Chen, H. Qiu, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 205-215.

[255] M. Georgiou, unveröffentlichte Ergebnisse.

[256] G. Yang, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2503-2506.

[257] W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2441-2449.

[258] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 157-163.

[259] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterbock, K. H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325-4336.

[260] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405-3409.

[261] Y. Q. Ding, R. Goddard, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **2005**, *24*, 439-445.

[262] D. J. Nielsen, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 995-1000.

[263] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201-202.

[264] C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, F. Benetollo, K. J. Cavell, L. L. Ooi, *Organometallics* **2005**, *24*, 4153-4158.

[265] M. Heckenroth, E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6409-6412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6293-6296.

[266] S. Coffey, M. F. Ansell, *Rodd's chemistry of carbon compounds: a modern comprehensive treatise, Vol. IV Part C*, 2nd edition, Elsevier: Amsterdam, **1986**, 20.

[267] O. Navarro, S. P. Nolan, *Synthesis* **2006**, 366-367.

[268] L. C. Campeau, P. Thansandote, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1857-1860.

[269] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. G. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275.

[270] P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2005**, 1743-1745.

[271] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Organometallics* **2006**, *25*, 1485-1491.

[272] C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6459-6461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6343-6345.

[273] E. Kluser, A. Neels, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2006**, 4495-4497.

[274] W. S. McDonald, B. E. Mann, G. Raper, B. L. Shaw, G. Shaw, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1254-1255.

[275] G. Raper, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 655.

[276] B. E. Mann, B. L. Shaw, G. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3536-3544.

[277] G. Raper, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 265-269.

[278] J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1839-1851.

[279] S. Filipuzzi, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2008**, *27*, 437-444.

[280] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111.

[281] S. Ikeda, Y. Tsunokai (Nippon Zeon Co., Ltd.), JP 2006016606 A2, **2006.**

[282] S. Harkal, R. Jackstell, F. Nierlich, D. Ortmann, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 541-544.

[283] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891-3900.

[284] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith, *Organometallics* **2007**, *26*, 253-263.

[285] R. A. Kelly III, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442-3447.

[286] J. A. Mata, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 1253-1263.

[287] A. R. Chianese, X. W. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.

[288] S. Burling, L. D. Field, H. L. Li, B. A. Messerle, P. Turner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3179-3184.

[289] M. Mayr, K. Wurst, K. H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256-1266.

[290] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.

[291] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976.

[292] L. Rosenberg, L. K. Thompson, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 625-631.

[293] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanrijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.

[294] N. T. Barczak, R. E. Grote, E. R. Jarvo, *Organometallics* **2007**, *26*, 4863-4865.

[295] C. Markert, M. Neuburger, K. Kulicke, M. Meuwly, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5996-5999; *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 5892-5895.

[296] T. Nishida, S. Watanabe, T. Yoshida, S. Ogoshi, T. Murahashi, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 54-57.

[297] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.

[298] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.

[299] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473-2506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379-2411.

[300] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 97-111.

[301] M. A. Taige, A. Zeller, S. Ahrens, S. Goutal, E. Herdtweck, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1519-1529.

[302] M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2554-2563.

[303] W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93-96.

[304] S. Roland, M. Audouin, P. Mangeney, *Organometallics* **2004**, *23*, 3075-3078.

[305] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, R. S. Hay-Motherwell, W. B. Motherwell, *Chem. Commun.* **2001**, 1270-1271.

[306] T. Scherg, S. K. Schneider, G. D. Frey, J. Schwarz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Synlett* **2006**, 2894-2907.

[307] V. Declerck, J. Martinez, F. Lamaty, *Synlett* **2006**, 3029-3032.

[308] N. E. Leadbeater, V. A. Williams, T. M. Barnard, M. J. Collins Jr, *Synlett* **2006**, 2953-2958.

[309] G. Shore, S. Morin, D. Mallik, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1351-1356.

[310] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866-2873.

[311] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283-2321.

[312] U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370-378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366-374.

[313] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3749-3759.

[314] J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.

[315] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.

[316] K. J. Cavell, D. S. McGuinness, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 671-681.

[317] D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2006**, 1768-1775.

[318] A. M. Magill, B. F. Yates, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2007**, 3398-3406.

[319] D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 165-178.

[320] A. F. Schmidt, A. Al Halaiqa, V. V. Smirnov, *Synlett* **2006**, 2861-2878.

[321] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321.

[322] A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285-3288.

[323] M. T. Reetz, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559-1563.

[324] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317-341.

[325] O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142-5148.

[326] H. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9015-9027.

[327] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4234-4240.

[328] E. Szuromi, H. Shen, B. L. Goodall, R. F. Jordan, *Organometallics* **2008**, *27*, 402-409.

[329] V. Lozan, P. G. Lassahn, C. G. Zhang, B. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1152-1164.

[330] G. Stojcevic, H. Kim, N. J. Taylor, T. B. Marder, S. Collins, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5639-5642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5523-5526.

[331] N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6542-6543.

[332] C. Janiak, P. G. Lassahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 479-493.

[333] Y.-B. Huang, G.-R. Tang, G.-Y. Jin, G.-X. Jin, *Organometallics* **2008**, *27*, 259-269.

[334] T. Hu, Y.-G. Li, Y.-S. Li, N.-H. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *253*, 155-164.

[335] G. R. Newkome, S. J. Garbis, V. K. Majestic, F. R. Fronczek, G. Chiari, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 833-839.

[336] A. E. M. Boelrijk, T. X. Neenan, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4561-4570.

[337] Es wird Methanol (900 mL) bei 0 °C vorgelegt, dann werden Eisessig (100 mL) und konz. Schwefelsäure (30 mL) tropfenweise zugegeben. Vanillin (5.0 g) wird zugesetzt, die erhaltene farblose bis leicht gelbe Lösung kann bei +4°C gelagert werden.

[338] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, 685-708.

[339] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden, Bd. 3*, 3. umgearbeitete Auflage, Enke: Stuttgart, **1981**, 2032.

[340] J. R. Doyle, P. E. Slade, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 216-219.

[341] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden, Bd. 3*, 3. umgearbeitete Auflage, Enke: Stuttgart, **1981**, 1849-1850.

[342] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1988**, *28*, 342-343.

[343] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 218-220.

[344] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Morooka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161-1164.

[345] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.

[346] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301-315.

[347] K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139-3141.

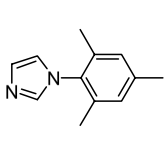
[348] M. Monroe, *Molecular Weight Calculator,* Version 6.37 (freeware), **2004**.

[349] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Solution,* University of Göttingen, **1997**.

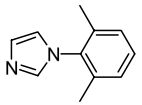
[350] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement,* University of Göttingen, **1997**.

[351] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

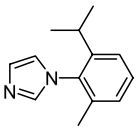
4 Formelübersicht



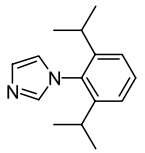
1a



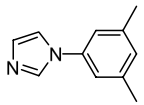
1b



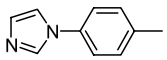
1c



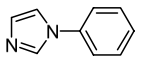
1d



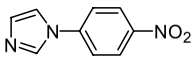
1e



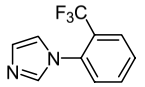
1f



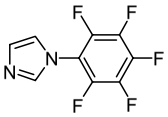
1g



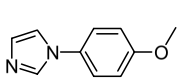
1h



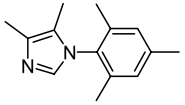
1i



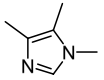
1j



1k

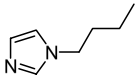


1l

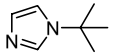


1m

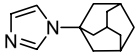
1n



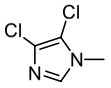
1o



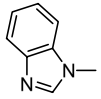
1p



1q



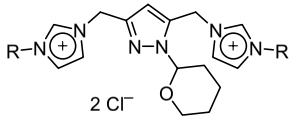
1r



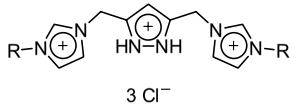
1s

1t

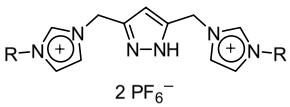
1u



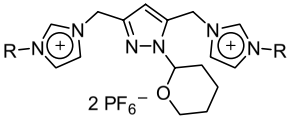
2



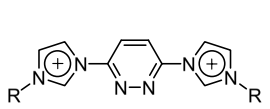
3



4

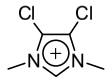


5



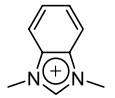
2 Cl^-

6



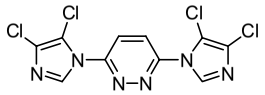
Cl^-

7r

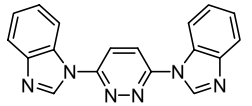


Cl^-

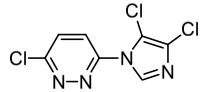
7s



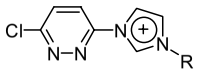
8r



8s

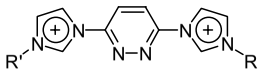


9r



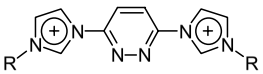
Cl^-

10



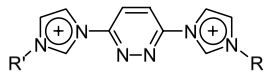
2 Cl^-

11



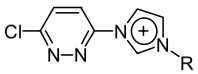
2 PF_6^-

12



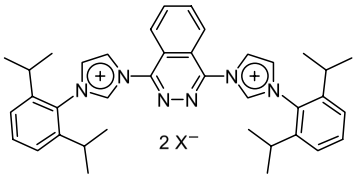
2 PF_6^-

13



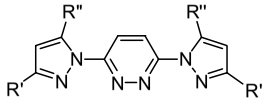
X^-

14 (X = PF_6)
15 (X = BF_4)

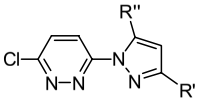


2 X^-

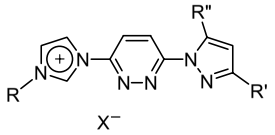
16d (X = Cl)
17d (X = PF_6)



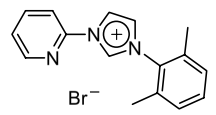
18$^{R'/R''}$



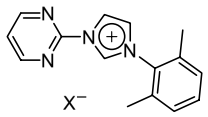
19$^{R'/R''}$



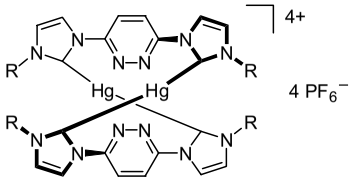
20$^{R'/R''}$ (X = Cl)
21$^{R'/R''}$ (X = PF_6)



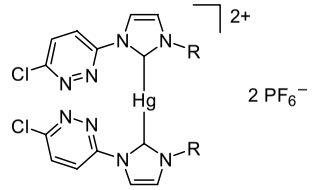
22b



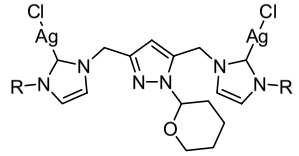
23b (X = Cl)
24b (X = PF_6)



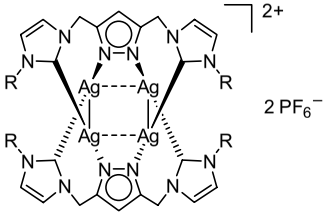
25



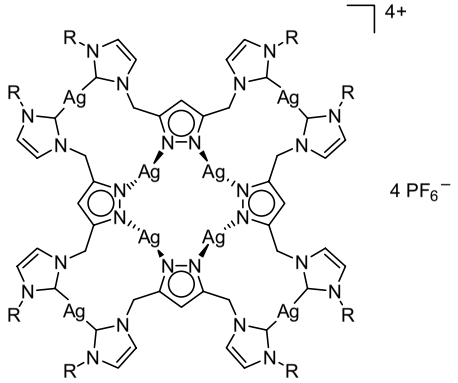
26 (X = PF_6)
27 (X = BF_4)



29

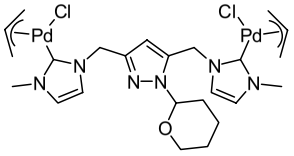


30

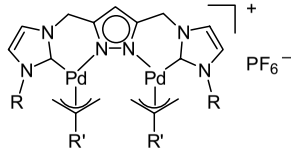


R = $C_6H_3iPr_2$-2,6

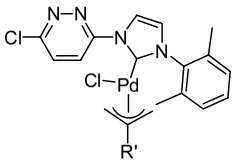
31d



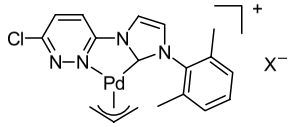
36n



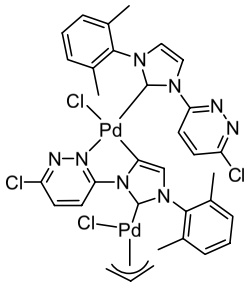
37 (R’ = H)
38 (R’ = Me)



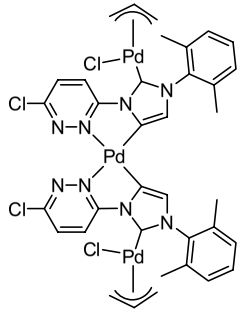
39b (R’ = H)
40b (R’ = Me)



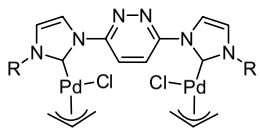
41b (X = PF_6)
42b (X = BF_4)



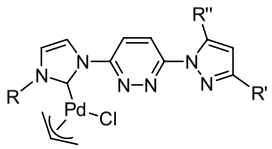
43b



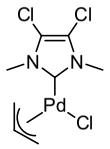
44b



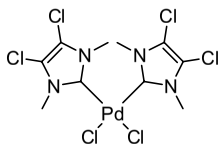
45



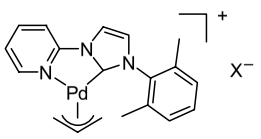
46$^{R'/R''}$



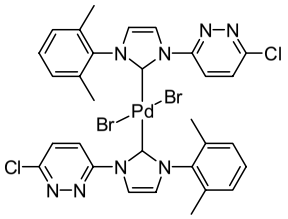
47r



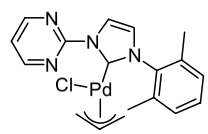
48r



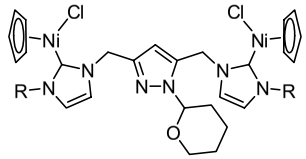
49b (X = Cl/ Br)
51b (X = PF_6)



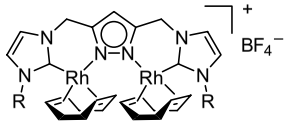
50b



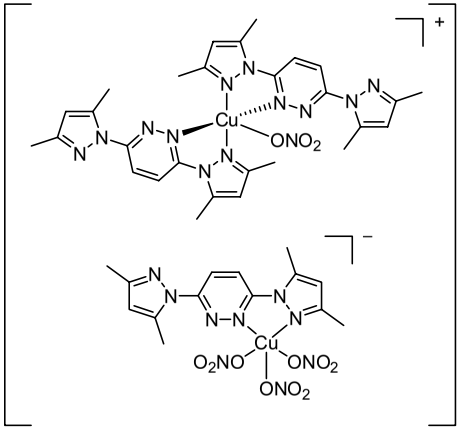
52b



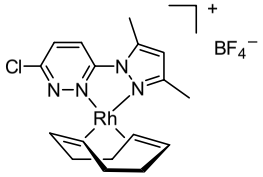
53



54



55



56$^{Me/Me}$

PUBLIKATIONEN

U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4891-4900.
„Bridged dinucleating N-heterocyclic carbene ligands and their double helical mercury(II) complexes“

U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8366-8370.
„A versatile access to pyridazines with tethered imidazolium groups — new precursors for mono- and binucleating NHC/pyridazine hybrid ligands“

U. J. Scheele, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373-377.
„Pyrazole-Bridged NHC Ligands and Their Dimetallic (Allyl)palladium Complexes“

U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5112-5115.
„Non-Innocence of N-Heterocyclic Carbene Ligands: Intermolecular C–H Activation in Allyl Palladium NHC Complexes”

U. J. Scheele, M. Georgiou, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Organometallics*, im Druck.
„Combining Pyrazolate and N-Heterocyclic Carbene Coordination Motifs: Synthesis and Characterization of a Double-Crowned Silver Complex“

POSTER

Erster Fakultätstag der Göttinger Chemie, Göttingen 2007

„Synthesis and Characterization of Hg and Pd Complexes with New NHC/Pyridazine Hybrid Ligands“

Wissenschaftsforum Chemie 2007: Energie – Materialien – Synthese, Ulm 2007

„Komplexe neuer Pyridazin-NHC-Hybridliganden“

DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Franc Meyer für die Betreuung meiner Arbeit, die sehr guten Arbeitsbedingungen und die Gewährung der wissenschaftlichen Freiheit bedanken.

Danken möchte ich auch allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Dr. Sebastian Dechert für die Durchführung der zahlreichen Röntgenstrukturanalysen; den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, insbesondere Dr. Michael John, für deren Hilfe, vor allem bei heteronuklearen, temperaturabhängigen und 2D-NMR-Experimenten; den Mitarbeitern des analytischen Labors, der MS-Abteilung und der Werkstätten des Instituts; Jörg Teichgräber und Andreas Schwarz für Beschaffung und Ausgabe von Laborzubehör; Petra Unger für administrative Unterstützung und nette Gespräche; Dr. Holger Müller für seine Hilfe bei der Installation und Betreuung von „4711“ und „5194“ (den Gloveboxen der Abteilung); Dr. Gilles Noël, Anna Sachse und Jan Wimberg für die angenehme Zusammenarbeit in Labor 232; den Forschungspraktikanten Sonja Hampel, Dominik Oberthür, Andreas Redeker, Daniel Kratzert und Sebastian Gehrke, insbesondere aber Susanne Kohlmajer und Eike-Fabian Sachs für ihre Unterstützung; Dr. Holger Müller, Dr. Sarah Fakih, Michael Fuchs und Achim Ballmann für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
Der Firma Merck KGaA (Darmstadt) und Frau Dr. Katrin Köhler danke ich für die Chance, im Rahmen des angebotenen Praktikums u. a. in der Carben-Chemie wertvolle Erfahrungen zu sammeln und die Glovebox-Technik kennen zu lernen.
Bei Dr. Stephan Rühl und allen AC-0-Assistenten bedanke ich mich für die lange gute Zusammenarbeit im Praktikum.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des AK Meyer, insbesondere Dr. Holger Müller, Dr. Gilles Noël, Dr. Sebastian Dechert, Dr. Stamatia Katsiaouni, Dr. Sarah Fakih, Dr. Jarl-Ivar van der Vlugt, Maria Georgiou und Achim Ballmann, danke ich für das gute und angenehme Arbeitsklima sowie die vielen gemeinsamen Unternehmungen wie AK-Fahrten, Grillen, Bowling, so manchen lustigen Abend im Sozialraum und Gespräche über Chemie und vieles mehr. Mein besonderer Dank gilt Dr. Holger Müller, einem zuverlässigen und stets hilfsbereiten Kollegen und Freund.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für ihre verlässliche Unterstützung.
Bei meiner Freundin Natascha Furkert bedanke ich mich für ihre Liebe, das Verständnis und die besonders gegen Ende dieser Arbeit stark strapazierte Geduld.

LEBENSLAUF

NAME	Ulrich Jürgen Scheele
GEBURTSDATUM	24. September 1978
GEBURTSORT	Kassel
FAMILIENSTAND	ledig
STAATSANGEHÖRIGKEIT	deutsch
SCHULBILDUNG	1984–1989 Grundschule Gudensberg mit Eingangsstufe 1989–1998 König-Heinrich-Schule, Gymnasium, Fritzlar 19. Juni 1998 **Abitur**
WEHRDIENST	Juli 1998–Juli 1999 Bremerhaven/ Wilhelmshaven
HOCHSCHULSTUDIUM	Chemie (Diplom) seit dem Wintersemester 1999/2000 an der Georg-August-Universität Göttingen 26. Oktober 2001 **Diplom-Vorprüfung** November 2003–April 2004 **Diplomarbeit** bei Prof. F. Meyer an der Georg-August-Universität Göttingen mit dem Thema „Neue Ligandsysteme für bimetallische *N*-heterocyclische Carben-komplexe – auf dem Weg zur Zweizentren-Katalyse –“ 09. Juli 2004 **Diplom-Hauptprüfung**
PROMOTION	Beginn: 01. August 2004 an der Georg-August-Universität Göttingen
BESCHÄFTIGUNGS-VERHÄLTNISSE	Dezember 1995–November 2003 als Werkstudent bei WATEC GmbH (jetzt: PASSAVANT & WATEC GmbH) November 2001–Juni 2004 mit kurzen Unterbrechungen als studentische Hilfskraft an der Georg-August-Universität Göttingen Juli 2004–März 2005 als wissenschaftliche Hilfskraft an der Georg-August-Universität Göttingen Oktober 2004–November 2004 als Praktikant bei Merck KGaA, Darmstadt, in der Abteilung New Business Chemicals seit April 2005 als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Georg-August-Universität Göttingen

AUSLANDSAUFENTHALT	April 2003–Juli 2003 ERASMUS-Aufenthalt bei Dr. A. K. Croft an der University of Wales (Prifysgol Cymru), Bangor, Gwynedd (UK)
PRAKTIKUM	Oktober 2004–November 2004 bei Merck KGaA, Darmstadt
STIPENDIUM	April 2003–Juli 2003 ERASMUS-Stipendium
AUSZEICHNUNGEN/ PREISE	Dezember 2004 Auszeichnung der Diplomarbeit mit dem Gustav-Tammann-Preis der Fakultät für Chemie der Georg-August-Universität Göttingen Juni 2007 Posterpreis für das Poster „Synthesis and Characterization of Hg and Pd Complexes with New NHC/Pyridazine Hybrid Ligands“, präsentiert anlässlich des ersten Fakultätstags der Göttinger Chemie