



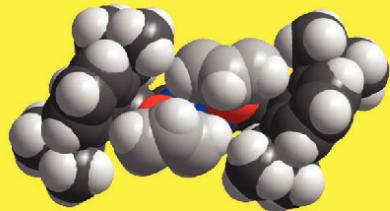
Ulrich Jürgen Scheele (Autor)

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

Ulrich Jürgen Scheele

## Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen

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



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1362>

### Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>A ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>1</b>
1 EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND .....	1
1.1 <i>Carbene</i> .....	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 <i>N</i> -heterocyclischer Carbene .....	4
1.2 <i>N</i> -heterocyclische Carbene und Katalyse .....	6
1.2.1 Katalyse .....	6
1.2.2 <i>N</i> -heterocyclische Carbene als Katalysatoren .....	7
1.2.3 NHC-Komplexe als Katalysatoren.....	8
2 ZIELSETZUNG .....	10
3 LIGANDEN .....	12
3.1 <i>Synthesestrategie</i> .....	12
3.2 <i>Schlüsselverbindungen</i> .....	12
3.3 <i>Seitenarme</i> .....	13
3.4 <i>Liganden auf Basis von Pyrazol</i> .....	17
3.4.1 Synthesen und Diskussion.....	17
3.4.2 Ergebnisse .....	20
3.5 <i>Liganden auf Basis von Pyridazin</i> .....	21
3.5.1 Synthesen, Analytik und Diskussion.....	21
3.5.2 Strukturdiskussion .....	28
3.5.3 Ergebnisse .....	29
3.6 <i>Liganden auf Basis von Phthalazin</i> .....	29
3.7 <i>Hybridliganden auf Basis von Pyridazin</i> .....	30
3.7.1 Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen.....	30
3.7.2 Imidazolium-Pyridazin-Pyrazol-Verbindungen .....	33
3.7.3 Ergebnisse .....	34
3.8 <i>Sonstige Liganden</i> .....	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>B EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>115</b>
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 <b>1a</b> .....	127
3.2.2 Synthese von <b>1c</b> .....	127
3.2.3 Synthese von <b>1d</b> .....	128
3.2.4 Synthese von <b>1e</b> .....	129
3.2.5 Synthese von <b>1f</b> .....	129
3.2.6 Synthese von <b>1g</b> .....	130
3.2.7 Synthese von <b>1h</b> .....	130

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

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

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

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

<b>C ANHANG .....</b>	<b>239</b>
1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	239
2 RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG .....	241
3 LITERATURVERZEICHNIS .....	255
4 FORMELÜBERSICHT .....	271