

Bis(NHC)-Pincerliganden und deren Metallkomplexe

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Anna-Theresa Schmidt
aus Sindelfingen

Tübingen
2018

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

13.04.2018

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Doris Kunz

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2013 bis Januar 2018 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Doris Kunz am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Mein Dank gilt an dieser Stelle Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die interessante Themenstellung, die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie die gute Arbeitsatmosphäre.

Meiner Familie

Abstract (deutsch)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Bis(NHC)-Pincerliganden Bimca (3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9*H*-carbazolid). Es wird eine optimierte Syntheseroute zur Darstellung des Grundgerüsts **3** entwickelt und davon ausgehend wird eine Derivatisierung des Bimca-Liganden zu verschiedenen Ligandklassen beschrieben.

In einem Teil der Arbeit konnte das Bimca-Grundgerüst **3** in ein macrocyclisches System überführt werden. Es wurden die Ligandvorstufen $H_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) und $H(\text{bimca}^{\text{cyMPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**6**) synthetisiert. Die Darstellung von Metallkomplexen mit dem Pyrrol-verknüpften Bimcaliganden $H_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) erweist sich als nicht trivial, da sich das Ligandsystem unter basischen Bedingungen leicht zersetzt. Durch die Einführung einer Methylschutzgruppe am Pyrrol-Stickstoffatom, wie in dem Ligandsystem $H(\text{bimca}^{\text{cyMPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**6**), konnte die Zersetzung verhindert und im Anschluss die Darstellung des Rhodium- **6-2** und Iridiumkomplexes **6-3** durchgeführt werden.

Durch die Einführung von Hydroxyethyl- beziehungsweise Bromoethylketten konnten die zwei Ligandsysteme $H(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) und $H(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**) synthetisiert werden. Bei der Darstellung der zugehörigen Metallkomplexe konnte gezeigt werden, dass diese sich durch Reaktionen, wie beispielsweise eine Eliminierungsreaktion, weiter funktionalisieren lassen.

Bei der dritten synthetisierten Ligandklasse handelt es sich um doppelte Pincerliganden. Durch die Reaktion von zwei Grundeinheiten **3** mit 1,2-Dibromethan konnte gezeigt werden, dass das Carbazolgrundgerüst je nach eingesetztem Verhältnis von 1,2-Dibromethan zu einem doppelten Pincerliganden, mit einer oder zwei verknüpfenden Ethylketten umgesetzt werden kann ((**11**) und (**10**)). Das Ligandsystem (**10**) eignet sich gut zur Darstellung von dinuclearen Metallkomplexen, wobei in Lösung zwei Spezies beobachtet werden können, welche mit großer Wahrscheinlichkeit von einem in Lösung vorliegenden Gleichgewicht zwischen einer *anti*- und einer *syn*-verknüpften Spezies stammen.

Abstract (english)

In this work the known Bis(NHC)-pincer ligand Bimca (3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-ylidene)-9*H*-carbazolide) is presented with different substituents. The synthesis of the carbazole scaffold **3** could be optimized and due to this compound three different classes of ligands were synthesized.

The first synthesized ligand class is a macrocyclic system. Starting from the scaffold **3** the two ligand precursors $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HX}$ (**4**) and $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6**) were synthesized. Due to an elimination reaction under basic conditions the synthesis of metal complexes starting from **4** is quite demanding. But it was shown that a protecting *N*-methyl group in the pyrrole moiety in $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6**) protects the ligand from decomposition. As a consequence the synthesis of the rhodium **6-2** and iridium complex **6-3** was achieved.

The reaction of **3** with 2-bromoethanol or 1,2-dibromoethane yields the ligand precursors $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) and $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**), in which the imidazolium substituents contain further functional groups. The synthesis of metal complexes shows that these functional groups can react further, for example in an elimination reaction to give an allylic substituted ligand system.

Due to the coupling of two carbazole scaffold **3** with 1,2-dibromoethane the third ligand class was obtained, a double pincer ligand. The ratio between **3** and 1,2-dibromoethane determines whether a double pincer ligand with one or two bridging ethyl chains is formed ((**11**) and (**10**)). The ligand precursor **10** is suitable for the synthesis of dinuclear metal complexes. In solution two species were observed. Most likely, this is due to an equilibrium of the *anti*- and the *syn*-bridged species in solution.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 N-Heterocyclische Carbene	1
1.2 NHC-basierte Pincerkomplexe	5
1.3 Macrocyclische Ligandsysteme	7
2. Zielsetzung.....	9
3. Syntheseoptimierungen des Grundgerüsts 3	11
3.1 Iodierung von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9H-carbazol (1)	13
3.2 Kupferkatalysierte <i>Ullmann</i> -Kupplung zur Darstellung von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-9H-carbazol (3).....	15
4. Macrocyclische Bimca-Derivate	21
4.1 Vorarbeiten im Arbeitskreis.....	21
4.1.1 Umsetzung mit Basen	21
4.1.2 Umsetzung mit basischen Metallvorstufen	22
4.1.3 Silylierung der Pyrrol-Stickstoffatome	23
4.1.4 Methylierung der Pyrrol-Stickstoffatome	24
4.1.5 Methode zur Vermeidung einer Eliminierung	25
4.2 Synthese planarer macrocyclischer Liganden.....	26
4.2.1 Verknüpfung über mesoionische NHC.....	27
4.2.1.1 Versuche zur Verknüpfung über Triazole.....	28
4.2.1.2 Versuche zur Verknüpfung über Pyrazole.....	32
4.2.2 Verknüpfung über normale NHC.....	32
4.2.2.1 Versuche zur Synthese von Iodoniumsalzen	33
4.2.2.2 Versuche zur Synthese von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-dichlor-9H-carbazol	34
4.2.2.3 Umsetzung von 3 mit Fluorarylen	35
4.2.2.4 Synthese eines Harnstoffderivats und anschließende Reduktion.....	36
4.3 Pyrrol-verknüpfte Macrocyclen.....	39
4.3.1 Synthese von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HX (4)	40
4.3.2 Versuche zur Oxidation von 4	43
4.3.2.1 Oxidation mit Chinonen	45
4.3.2.2 Oxidation mit MnO ₂	51

4.3.2.3 Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat	52
4.3.2.4 Oxidation mit Trichlorisocyanursäure	52
4.3.2.5 Oxidation mit Trityltetrafluoroborat	53
4.3.2.6 Oxidation mit Bis-((4-dimethylamino)pyridin)phenyliodoniumditriflat	53
4.3.3 Synthese von H(bimca ^{cyMPy})-2HX (6).....	54
5. Bimca-Derivate mit funktionellen Gruppen	59
5.1 H(bimca^{EtOH})-2HBr (7).....	60
5.1.1 Synthese von H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7).....	60
5.1.2 Funktionalisierung von H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7).....	61
5.2 H(bimca^{EtBr})-2HBr (8).....	63
5.2.1 Synthese von H(bimca ^{EtBr})-2HBr (8).....	63
5.2.3 Funktionalisierung von H(bimca ^{EtBr})-2HBr (8).....	64
5.3 Versuche zur Synthese des cyclischen Liganden XIV	67
5.3.1 Umsetzung mit Bis(2-halogenethyl)amin.....	68
5.3.2 Cyclisierung von H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7).....	72
5.3.3 Cyclisierung von H(bimca ^{EtBr})-2HBr (8).....	74
6. Doppelte Pincersysteme.....	77
6.1 Symmetrisch substituierte doppelte Pincerliganden	78
6.2 Unsymmetrisch substituierte doppelte Pincerliganden	80
6.2.1 H ₂ (bimca ₂ ^{C2})-2HBr (11)	80
6.2.2 Methylierung von H ₂ (bimca ₂ ^{C2})-2HBr (11).....	81
7. Darstellung von Metallkomplexen	85
7.1 Metallkomplexe macrocyclischer Bimca-Derivate.....	88
7.1.1 H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HX (4)	88
7.1.1.1 Umsetzung von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HX (4) mit Basen	89
7.1.1.2 Umsetzung von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HX (4) mit basischen Übergangsmetallvorstufen	93
7.1.2 H(bimca ^{cyMPy})-2HI (6a)	95
7.1.2.1 Darstellung von [Li(bimca ^{cyMPy})] (6-1).....	95
7.1.2.2 Darstellung von Metallkomplexen mit 6	98
7.2 Metallkomplexe funktionalisierter Bimca-Derivate.....	102
7.2.1 H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7)	102
7.2.1.1 Umsetzung mit einer Lithiumbase	103
7.2.1.2 Darstellung von Rhodiumkomplexen	104

7.2.1.3 Darstellung von Iridiumkomplexen	110
7.2.1.4 Darstellung von Rutheniumkomplexen.....	111
7.2.1.5 Darstellung weiterer Komplexe.....	112
7.2.2 H(bimca ^{EtBr})-2HBr (8)	115
7.2.2.1 Versuche zur Deprotonierung von H(bimca ^{EtBr})-2HBr (8).....	115
7.2.2.2 Versuche zur Darstellung von [M(bimca ^{EtBr})CO]	116
7.3 Metallkomplexe der doppelten Bimca Pincerliganden	122
7.3.1 H ₂ (bimca ^{C2}) ₂ ·4HBr (10)	122
7.3.1.1 Deprotonierung von H ₂ (bimca ^{C2}) ₂ ·4HBr (10).....	122
7.3.1.2 Darstellung des Rhodiumkomplexes [Rh ₂ (bimca ^{C2}) ₂ (CO) ₂] (10-2).....	123
7.3.1.3 Darstellung des Iridiumkomplexes [Ir ₂ (bimca ^{C2}) ₂ (CO) ₂] (10-3).....	135
7.3.1.4 Darstellung weiterer Metallkomplexe (10-X).....	139
8. Zusammenfassung und Ausblick	143
9. Experimenteller Teil	152
9.1 Allgemeine Arbeitstechniken	152
9.2 Charakterisierungsmethoden.....	153
9.3 Syntheseoptimierungen des Carbazolgrundgerüsts 3.....	155
9.3.1 Synthese von 1,8-Diiodo-3,6-di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol (2)	155
9.3.2 Synthese von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (3)	156
9.4 Synthese und Umsetzungen von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HX (4).....	157
9.4.1 Darstellung von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HI (4a).....	157
9.4.2 Darstellung von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HBF ₄ (4b).....	159
9.4.3 Darstellung von H ₂ (bimca ^{cyPy})-2HPF ₆ (4c).....	160
9.4.4 Synthese von H ₂ (bimca ^{cyPyl})-2HX (5).....	161
9.5 Synthese und Umsetzungen von H(bimca ^{cyMPy})-2HX (6).....	162
9.5.1 Darstellung von H(bimca ^{cyMPy})-2HI (6a).....	162
9.5.2 Darstellung von H(bimca ^{cyMPy})-2HPF ₆ (6c).....	164
9.5.3 Darstellung von [Li(bimca ^{cyMPy})] (6-1)	165
9.5.4 Darstellung von [Rh(bimca ^{cyMPy})CO] (6-2)	167
9.5.5 Darstellung von [Ir(bimca ^{cyMPy})CO] (6-3).....	169
9.6 Synthese und Umsetzungen von H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7)	170
9.6.1 Synthese von H(bimca ^{EtOH})-2HBr (7).....	170
9.6.2 Synthese von [Rh(bimca ^{EtOH})CO] (7-2)	172
9.6.3 Synthese von [Rh(bimca ^{EtOTMS})CO] (14-2)	174

9.6.4	Synthese von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (7-3)	176
9.6.5	Synthese von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})\text{CO}]$ (14-3)	177
9.6.6	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (7-4)	178
9.6.7	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (14-4)	179
9.7	Synthese und Umsetzungen von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (8)	181
9.7.1	Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (8)	181
9.7.2	Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\text{CO}]$ (9-2)	183
9.8	Synthese und Umsetzungen von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C2}})_2\cdot 4\text{HBr}$ (10)	185
9.8.1	Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C2}})_2\cdot 4\text{HBr}$ (10)	185
9.8.2	Synthese von $[\text{Li}_2(\text{bimca}^{\text{C2}})_2]$ (10-1)	187
9.8.3	Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{bimca}^{\text{C2}})_2(\text{CO})_2]$ (10-2)	189
9.8.4	Synthese von $[\text{Ir}_2(\text{bimca}^{\text{C2}})_2(\text{CO})_2]$ (10-3)	191
9.9	Synthese unsymmetrisch verbrückter doppelter Pincer	193
9.9.1	Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C2}})\cdot 2\text{HBr}$ (12)	193
9.9.2	Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C2Me}})\cdot 2\text{HBr}\cdot 2\text{HBF}_4$ (12)	195
A	Danksagung	197
B	Abkürzungsverzeichnis	199
C	Röntgenstrukturdaten	201
C.1	3,6-Di-tert-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-9H-carbazol (3)	201
C.2	1,6-Diamino-3-tert-butyl-9H-carbazol	204
C.3	$\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cypy}})\cdot \text{HI}\cdot \text{HI}_3$	207
C.4	2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-1-methylpyrrol-bis(tetrafluoroborat) (XIb)	210
C.5	Lithium-Carbazolid	213
C.6	Lithiumacetylacetonat	217
C.7	$[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (14-3)	221
C.8	$[\text{Rh}_2(\text{bimca}_2^{\text{C2}})(\text{CO})_2]$ (10-2)	224
C.8.1	Einkristalle aus einer gesättigten THF Lösung	224
C.8.2	Einkristalle aus einer gesättigten MeCN Lösung	227
C.9	$[\text{Ir}_2(\text{bimca}_2^{\text{C2}})(\text{CO})_2]$ (10-3)	231
D	Molekülverzeichnis	235

<i>E</i> <i>Veröffentlichungen</i>	238
<i>F</i> <i>Literaturverzeichnis</i>	241

1. Einleitung

1.1 N-Heterocyclische Carbene

Kohlenstoffatome mit einem Elektronensextett werden als Carbene bezeichnet. Durch ihren Elektronenmangel handelt es sich bei Carbenen um eine sehr reaktive, meist elektrophile Spezies. Im Jahr 1988 konnte durch *Bertrand* das erste Carben isoliert werden, welches durch Phosphor- und Siliciumsubstituenten stabilisiert ist.^[1] Durch die Beschreibung eines Wolfram-Carben-Komplexes durch *Fischer* wurden bereits im Jahr 1964 Carbene in die metallorganische Chemie eingeführt.^[2]

Im Jahr 1986 veröffentlichten *Öfele*^[3] und *Wanzlick*^[4] die ersten Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenen (NHC) als Liganden. *Arduengo et al.* gelang es im Jahr 1991 das erste freie NHC zu synthetisieren und kristallisieren.^[5] Es handelt sich dabei um ein Imidazolin-2-yliden, welches an den Stickstoffatomen durch die sterisch anspruchsvollen Adamantyl-Reste abgeschirmt wird. Vier Jahre später konnte von der gleichen Gruppe ein Imidazolidin-2-yliden kristallisiert werden.^[6] Seitdem konnten eine Vielzahl N-heterocyclischer Carbene synthetisiert und untersucht werden.^[7-12]

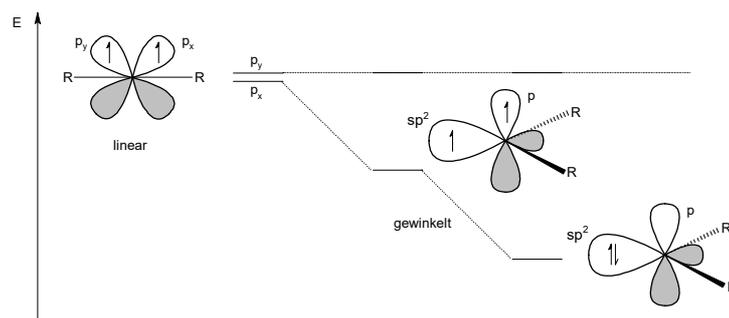


Abbildung 1-1: Grenzorbitale für verschiedene Elektronenkonfigurationen von Carben-Kohlenstoffatomen.^[10]

Carben-Kohlenstoffatome können sp-hybridisiert mit zwei entarteten p-Orbitalen, in Abbildung 1-1 links zu sehen, vorliegen, wobei sie eine lineare Geometrie einnehmen oder in einer sp²-Hybridisierung vorliegen, dies führt zu einer gewinkelten Struktur.

Durch die cyclische Natur eines NHC wird das Carben-Kohlenstoffatom in eine gewinkelte Anordnung gezwungen, wodurch eine sp^2 -artige Hybridisierung vorliegt. Daraus folgt, dass die entsprechenden Carben-Kohlenstoffatome ein sp^2 - und ein p-Orbital besitzen, die von den zwei nichtbindenden Elektronen besetzt werden können. Folglich können sie sich in einem Orbital (sp^2) mit antiparallelen Spins (Abbildung 1-1, rechts), oder in beiden Orbitalen (sp^2 und p, Abbildung 1-1, Mitte), mit parallelen Spins, befinden. Je nachdem wird zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Carben unterschieden. Bei NHC handelt sich um Singulett-Carbene. Zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes tragen die benachbarten Stickstoffatome durch zwei Effekte bei: den mesomeren und den induktiven Effekt. Durch den in Abbildung 1-2 in rot dargestellten induktiven Effekt wird σ -Elektronendichte vom Kohlenstoffatom zu den Stickstoffatomen verschoben und dadurch das HOMO abgesenkt. Der in blau dargestellte mesomere Effekt beschreibt die π -Donor-Eigenschaft der Stickstoffatome, die durch das freie Elektronenpaar Elektronendichte in das leere p-Orbital des Kohlenstoffatoms donieren können. Dieser Effekt bewirkt eine Anhebung des LUMO. Insgesamt resultiert eine Vergrößerung des HOMO-LUMO Abstandes und das Kohlenstoffatom erfährt eine Stabilisierung.

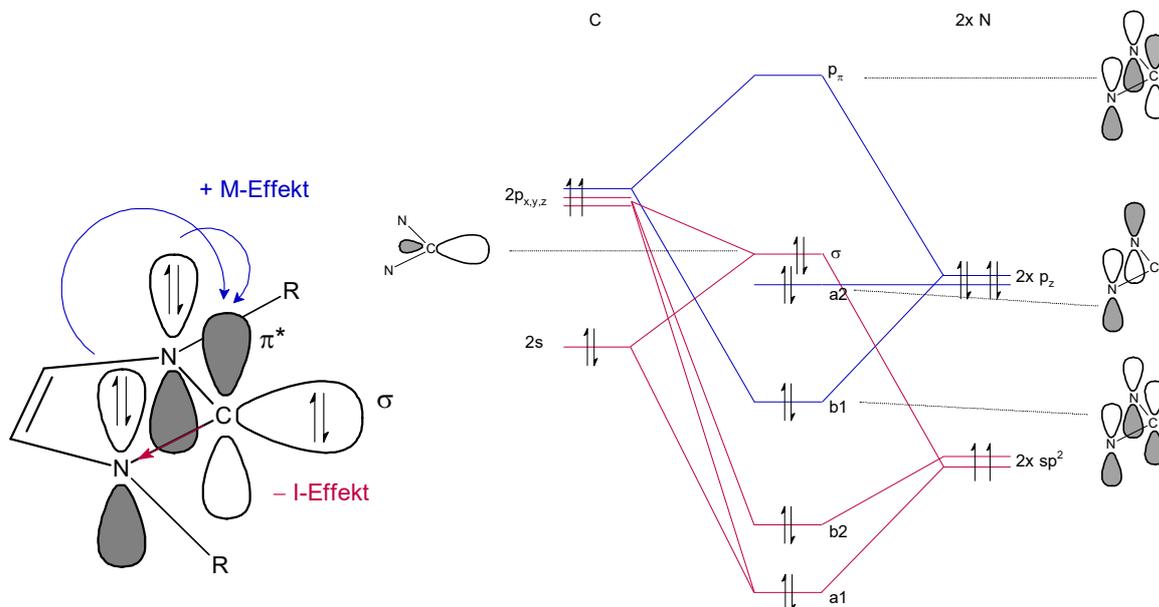


Abbildung 1-2: Veranschaulichung der Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffatoms durch den mesomeren und induktiven Effekt (links) und eine vereinfachte Darstellung des MO-Schemas eines Imidazolin-2-ylidens (rechts).

Das freie Carben kann zur Stabilisierung dimerisieren, sodass ein Tetraazafulvalen vorliegt. Ob ein Carben-Kohlenstoffatom frei vorliegt oder nach dem sogenannten *Wanzlick*-Gleichgewicht^[13] dimerisiert, ist abhängig von dem Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand. Bei einer großen Differenz (etwa 65 kcal mol^{-1}) ist das freie Carben stabil.^[14]

NHC sind starke σ -Donoren und können dadurch stark an Metallzentren binden, dies macht den wichtigsten Teil der Bindung aus. Lange Zeit ging man sogar davon aus, dass dies der einzige Beitrag zur Bindung wäre. Jedoch sollten auch die π -Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden, in bestimmten Fällen wurde rechnerisch ein Beitrag von 20 % bestimmt.^[15] Die beste Beschreibung für eine NHC-Metall Bindung ist trotzdem eine Einfachbindung, wobei im NHC Ring eine π -Delokalisierung vorliegt.^[11]

In der metallorganischen Chemie werden NHC aufgrund der Ausbildung stabiler Ligand – Metall Bindungen und ihrer Vielfältigkeit häufig genutzt. Als Liganden für Übergangsmetallkomplexe werden sie häufig mit Phosphanen verglichen. Sowohl NHC als auch Phosphane sind neutrale zwei Elektronen Donoren und können durch Variation der Substituenten sterisch und elektronisch verändert werden.

Während Phosphane „kegelförmig“ aufgebaut sind und somit die Substituenten von dem koordinierenden Metall weg zeigen, werden NHC mit der Form eines Fächers beschrieben, wodurch die Substituenten einen größeren sterischen Einfluss auf das Metallzentrum ausüben können. Um einen Vergleich des sterischen Einflusses der Liganden zu ermöglichen, wird das *buried volume* ($\%V_{\text{bur}}$) betrachtet.^[16] Das *buried volume* wird durch den Anteil des Volumens einer Kugel beschrieben, welche von dem Liganden besetzt wird. Dabei sitzt das Metallzentrum im Mittelpunkt der Kugel, welche einen bestimmten Radius besitzt.

Außerdem sind im Fall der Phosphane die Substituenten direkt an das koordinierende Atom gebunden, wodurch eine Variation der Substituenten nicht nur einen sterischen Einfluss sondern auch einen elektronischen Einfluss besitzt. Eine Änderung nur eines Faktors ist damit sehr schwierig. Bei NHC dagegen ist der Substituent an die benachbarten Stickstoffatome gebunden, durch eine Variation der Substituenten wird vor allem der sterische Anspruch beeinflusst. Eine elektronische Beeinflussung wird

hauptsächlich durch eine Änderung des stickstoffhaltigen Rings erreicht.^[17] Die elektronischen Eigenschaften von Phosphanen^[18] und von NHC^[19] werden über den sogenannten *Tolman Electronic Parameter (TEP)* beschrieben. Dabei kann durch die Betrachtung der CO Bande bei IR-Messungen des entsprechenden Nickel-Komplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ eine Aussage über die Fähigkeit der Elektronendonator des Liganden gemacht werden. Aufgrund der Toxizität von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ wurde dieses Prinzip teilweise durch lineare Korrelationen auf Ir- und Rh-Komplexe ausgeweitet und umgerechnet.^[20,21]

N-Heterocyclische Carbene sind nicht nur in der Katalyse als Liganden von Übergangsmetallen beliebt, sie gehen auch mit Hauptgruppenelementen Verbindungen ein und auch in der Organokatalyse finden sie ihren Einsatz.^[22-24]

Den größten Teil der am häufigsten genutzten NHC machen die Imidazolin-2-ylidene aus. Neben diesen gibt es aber auch eine Vielzahl weiterer N-heterocyclischer Carbene. Unter ihnen sind Fünfringe einer variablen Anzahl an Stickstoffatomen oder auch mit anderen Heteroatomen. Doch sie sind nicht nur auf Fünfringe begrenzt. Es gibt auch viele Beispiele, in denen NHC-Liganden aus größeren oder auch kleineren Ringen aufgebaut sind.^[10]

N-Heterocyclische Carbene koordinieren in den meisten Fällen über das C2-Atom. Neben diesen sogenannten normalen NHC (nNHC), gibt es auch die abnormalen oder mesoionischen NHC (aNHC). Bei diesen befindet sich das Carben-Kohlenstoffatom an Position C4 bzw. C5, wodurch die Struktur nur durch eine zwitterionische Form beschrieben werden kann. Im Vergleich zu den nNHC sind aNHC stärkere Donorliganden. Auch sie finden in der Katalyse, vor allem als Liganden in Kreuzkupplungsreaktionen, ihren Einsatz.^[25,26]

1.2 NHC-basierte Pincerkomplexe

Pincerkomplexe (*engl.* Pinzette, Zange) verdanken ihren Namen der Art und Weise wie sie an ein Metallatom binden. In Pincerkomplexen findet eine meridionale Koordination an das Metallzentrum über drei Atome eines Ligandmoleküls statt. In der Benennung der Liganden werden die koordinierenden Atome berücksichtigt, so unterscheidet man beispielsweise zwischen PCP- (**I**, siehe Abbildung 1-3), NCN- und CNC-Pincerliganden. Seit *Shaw* im Jahr 1976 über den ersten Pincerkomplex berichtete^[27], hat sich diese Ligandklasse zu einer viel genutzten Spezies für katalytische Prozesse entwickelt.^[28]

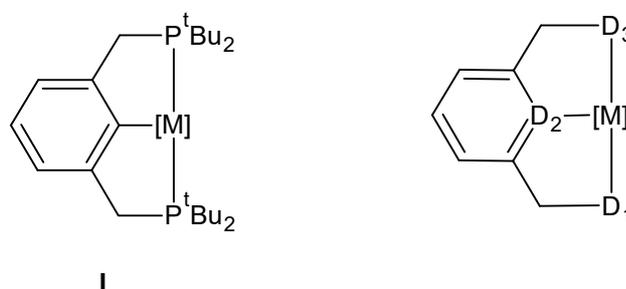


Abbildung 1-3: Links: erster Pincerligand von *Shaw*^[27]; rechts: allgemeine Form eines Pincerkomplexes.

Über das Ligandensystem kann Einfluss auf die elektronische und sterische Umgebung des Metalls genommen werden. Die elektronischen Eigenschaften des Pincerkomplexes können durch die Variation der Donorsubstituenten D beeinflusst werden. *Para*-Substituenten an den Aryl-Ringen nehmen nicht nur Einfluss auf die Löslichkeit sondern ebenfalls auf die elektronischen Eigenschaften.^[29,30] Über die Reste, welche an D₁ und D₃ gebunden sind, kann die sterische Abschirmung des Metallzentrums beeinflusst werden.

Durch den Austausch von Phosphanen durch NHC Substituenten führt man stärkere σ -Donoren ein. Es resultiert eine stärkere Bindung und somit eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall. Dadurch werden besonders Metalle in hohen Oxidationsstufen stabilisiert.

In Abbildung 1-4 ist der neutrale Bis(NHC)-Pincerligand von *Lin*^[31] abgebildet, welches der erste Palladiumkomplex seiner Art mit katalytischer Fähigkeit war.^[32] Aufgrund der

schlechten Löslichkeit wurden von *Crabtree* Methylenbrücken (siehe Abbildung 1-4, rechts) eingebaut.^[33]

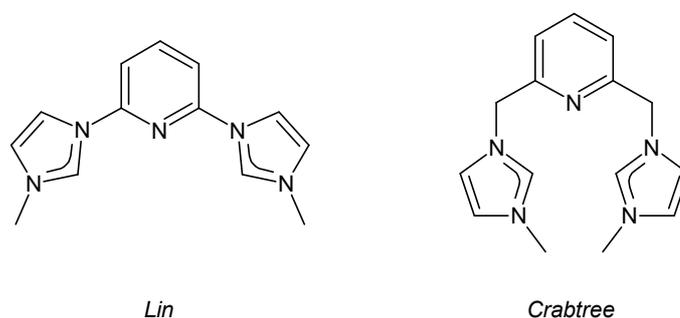


Abbildung 1-4: Beispiele für verschiedene neutrale Bis(NHC)-Pincerliganden.

Neben neutralen Pincerliganden sind auch monoanionische bekannt, welche in der Lage sind, neutrale Komplexe zu bilden. In der Gruppe um *Hollis*^[34] konnte im Jahr 2003 ein monoanionischer CCC-Pincerligand synthetisiert werden. Bereits zwei Jahre zuvor gelang *Douthwaite*^[35] die Synthese eines CNC-Pincerliganden, bei welchem die zwei NHC-Einheiten über eine Amidofunktion verknüpft sind. Von der Arbeitsgruppe *Kunz* konnte im Jahr 2007 von *Moser*^[36] die Amidofunktion durch ein Carbazolrückgrat erreicht werden, wodurch der Pincerligand starrer wird.

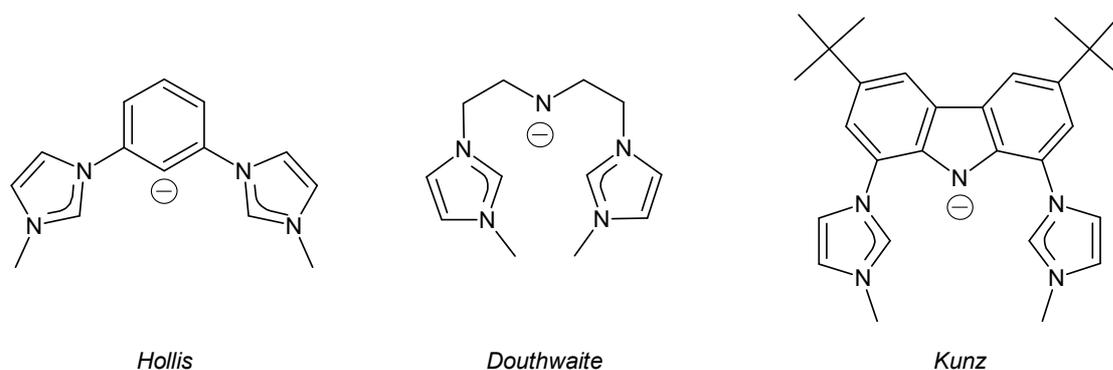


Abbildung 1-5: Beispiele für anionische Bis(NHC)-Pincerliganden.

1.3 Macrocyclische Ligandsysteme

Macrocyclische Liganden bestehen aus mindestens neun Atomen, welche sich ringförmig um ein Metallzentrum anordnen können, wobei mindestens drei Donoratome an dieses koordinieren. Durch diesen macrocyclischen Effekt bilden sie sehr stabile Komplexe.^[37] Macrocyclen haben die Fähigkeit Metalle in ungewöhnlichen Geometrien zu binden sowie die Stabilisierung dieser in ungewöhnlichen Oxidationszahlen.

Ein natürlich vorkommendes macrocyclisches Ligandsystem ist das Porphyrin. In dem aromatischen Gerüst sind vier Pyrroleinheiten über Methinbrücken verknüpft. Es kommt als Eisenkomplex als Hämoglobin im Blut vor, wo es für den Sauerstofftransport verantwortlich ist.

Neben dem *normalen* Porphyrin sind auch sogenannte *N-confused porphyrins (NCP)* bekannt, wobei eine oder zwei Pyrroleinheiten verdreht sind. Dadurch resultiert eine Koordination über ein Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 1-6).^[38]

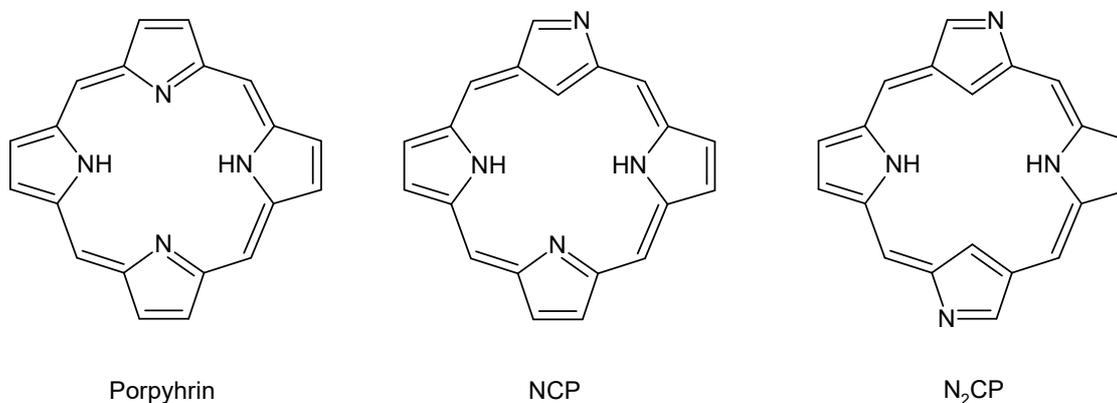


Abbildung 1-6: Porphyrin und seine Isomeren *NCP* und *N₂CP*.

Tauscht man nun zwei dieser Pyrroleinheiten gegen NHC aus, so vereint man die macrocyclischen Eigenschaften mit den starken σ -Donor Eigenschaften der NHC. Die in Abbildung 1-7 gezeigten Liganden **II** und **III** konnten in der Gruppe von *Youngs*^[39,40] in den Jahren 2001 und 2002 synthetisiert werden, außerdem konnten sie den ersten Silberkomplex mit einem Liganden dieser Art darstellen.^[39]

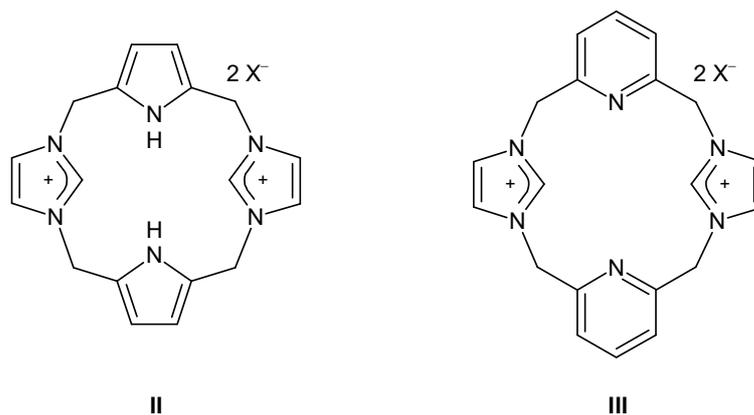


Abbildung 1-7: Neutraler (**III**) und dianionischer (**II**) macrocyclischer Bis(NHC)-Ligand.

Neben den hier gezeigten Macrocyclen mit zwei NHC-Einheiten gibt es auch welche mit drei oder vier NHC-Einheiten, allerdings sind diese seltener.^[41,42] In diesen Macrocyclen sind die NHC-Einheiten über Alkylbrücken miteinander verknüpft, wodurch sie sehr flexible Liganden formen.

2. Zielsetzung

Der Pincerligand Bimca (3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9*H*-carbazolid) konnte im Jahr 2007 im Arbeitskreis *Kunz* dargestellt werden und ist seitdem ein gut etabliertes Ligandsystem.^[43–48] Durch die starken σ -Donoreigenschaften der NHC und die chelatisierende Koordination an ein Metallzentrum des Pincergerüsts können sehr nucleophile und stabile Metallkomplexe erhalten werden. Es konnten bereits verschiedene Metallkomplexe, wie beispielsweise Rh-, Ir-, Pd-, Pt- oder Ni-Komplexe, synthetisiert werden. Den Rhodium- und Iridiumkomplexen konnte eine katalytische Aktivität in der *Meinwald*-Umlagerung nachgewiesen werden.^[44,45] Außerdem sind der Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ und der Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ in der Lage die allylische Alkylierung von Allylcarbonaten zu katalysieren.^[49,50]

Durch *Jürgens* konnte bereits eine große Ligandbibliothek an Bimca-Derivaten aufgebaut werden, wobei vor allem unterschiedliche Alkylketten genutzt wurden. Aber es konnte auch gezeigt werden, dass es möglich ist, arylische Reste an **3** einzuführen.^[43,45]

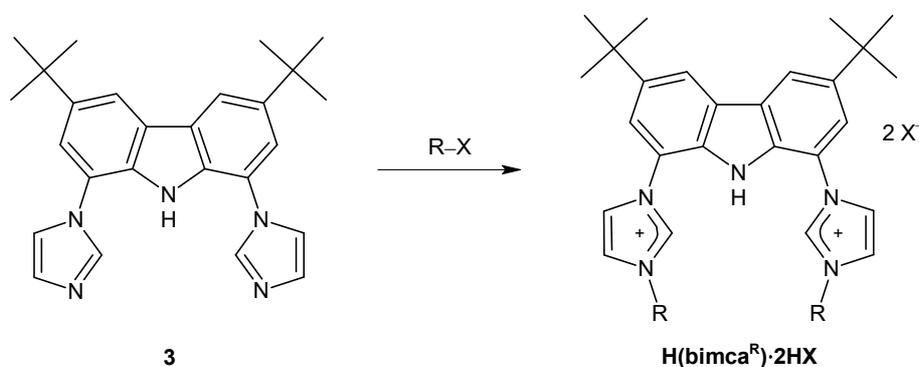


Abbildung 2-1: Allgemeine Darstellung des Pincerliganden Bimca.

Ziel meiner Arbeit war es, weitere Derivate des Bimca-Liganden zu synthetisieren. Diese sollen funktionelle Gruppen enthalten oder ein viertes Donoratom besitzen. Mit diesen Liganden sollen Metallkomplexe generiert werden, welche die Eigenschaften der Bimca-Komplexe (stabile Komplexe, hohe Nucleophilie) besitzen, durch das Ligandsystem jedoch eine andere Geometrie aufweisen und höhere Oxidationsstufen stabilisieren können.

Dieses Ziel wurde über drei verschiedene Wege verfolgt, welche sich im Aufbau dieser Arbeit widerspiegeln.

In einem ersten Teil sollte die Synthese eines tetradentaten macrocyclischen Liganden untersucht werden. Das Carbazolgrundgerüst **3** soll in diesem System enthalten sein. Durch die Synthese eines vollständig konjugierten Macrocyclus sollen planare Systeme erhalten werden, welche zur Bildung quadratisch planarer Komplexe geeignet sind. Neben diesem starren System soll ein Macrocyclus synthetisiert werden, in welchem die Imidazole in Verbindung **3** über eine Alkylkette miteinander verknüpft sind.

Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung des Bimca-Liganden besteht in der Substitutionsreaktion von **3** mit Alkylhalogeniden, welche funktionelle Gruppen tragen. Die nucleophile Substitutionsreaktion wird in diesem Fall durch das Vorhandensein der funktionellen Gruppe erschwert. Folglich müssen Bedingungen gefunden werden, bei welchen die Bildung von Nebenprodukten möglichst gering ist.

In einem weiteren Teil soll die Verknüpfung zweier dieser Pincerliganden untersucht werden. Diese doppelten Pincerliganden sollen im Vergleich zu anderen Bimca-Derivaten in der Lage sein dinucleare Komplexe zu bilden.

Im letzten Teil der Arbeit sollen die synthetisierten Liganden zu Metallkomplexen umgesetzt werden. Dabei soll im ersten Schritt mit einer Lithiumbase der anionische Bis(NHC)-Ligand dargestellt werden, welcher in situ mit Metallvorstufen zu dem entsprechenden Metallkomplex umgesetzt werden soll. Es ist vor allem von Interesse, ob die synthetisierten Liganden unter basischen Bedingungen (zur Deprotonierung) stabil sind und wie sich die funktionellen Gruppen bezüglich der Metallzentren verhalten.

3. Syntheseoptimierungen des Grundgerüsts 3

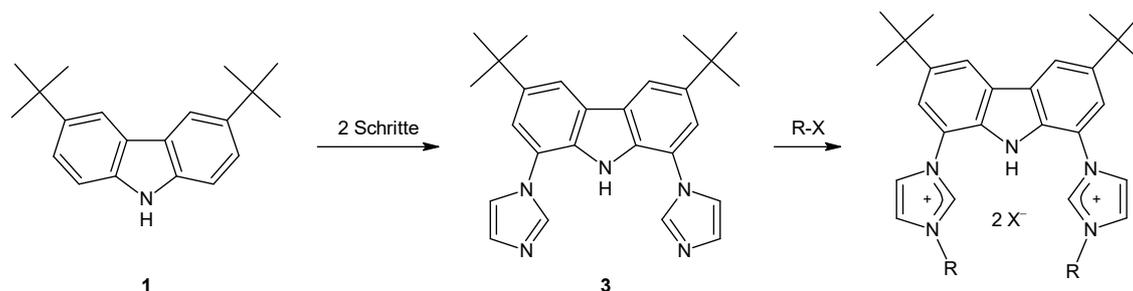


Abbildung 3-1: Allgemeine Synthese von **3** und dessen Umsetzung zu Bisimidazoliumsalzen.

3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-9*H*-carbazol (**3**) ist eine interessante Ausgangsverbindung zur Synthese verschiedener Imidazoliumsalze. Diese Imidazoliumsalze wiederum eignen sich gut als Ligandenvorstufen für einen Bis(N-heterocyclischen Carben)-Pincerliganden. Mit Verbindung **3** ist es möglich eine breite Ligandenbibliothek aufzubauen, wie bereits durch *Jürgens* in unserer Gruppe gezeigt werden konnte.^[43,45]

Bereits 2007 gelang die Synthese von **3** durch *Moser*.^[36,51] Dabei konnten zur Synthese von **1** ausgehend von 9*H*-Carbazol *tert*-Butylgruppen an den Positionen 3 und 6 über eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung eingeführt werden. Die Reaktion wurde nach einer von *Gibson et. al.* veröffentlichten Synthese durchgeführt, wobei 2-Chlor-2-methylpropan mit 9*H*-Carbazol unter Zugabe von Aluminiumchlorid als Lewis-Säure umgesetzt wird.^[52] Da Aluminiumchlorid eine starke Lewis-Säure ist, findet bei der Reaktion leicht eine Überalkylierung statt. Um dies zu vermeiden, wurde die Reaktionsdurchführung auf die von *Hou* beschriebene Reaktion geändert.^[53] Diese hat den Vorteil, dass als Lewis-Säure Zinkchlorid verwendet wird, welches weniger Lewis-sauer ist und dadurch nur an den zwei gewünschten Positionen eine Alkylierung stattfindet. Für den folgenden Reaktionsschritt, eine Iodierung, liefert diese Methode einen weiteren Vorteil. Auch in diesem wird nach einer neuen Methode Zinkchlorid verwendet. Dadurch wird es im Anschluss an die Alkylierung möglich, nach Entfernung des Lösemittels die Iodierung ohne weitere Aufarbeitung durchzuführen.

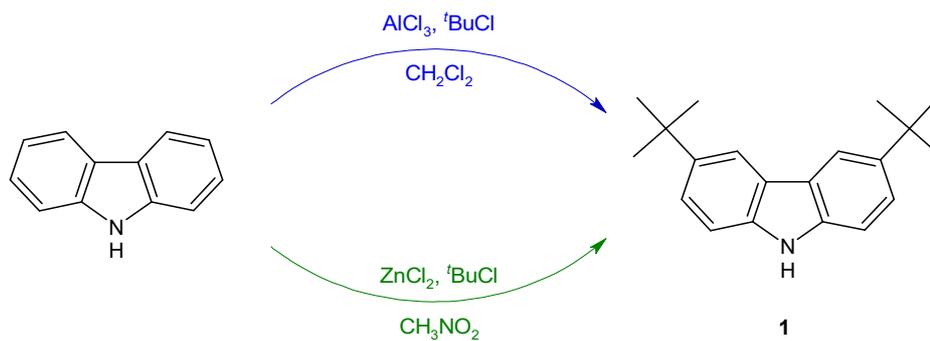


Abbildung 3-2: Vergleich der literaturbekannten *Friedel-Crafts*-Alkylierungen nach *Gibson* (Bedingungen in blau dargestellt) und *Hou* (Bedingungen in grün dargestellt).

Ausgehend von **1** werden in einem nächsten Schritt an den Positionen 1 und 8 Iodatome über eine elektrophile Aromatensubstitution eingeführt, um in einem weiteren Schritt eine kupferkatalysierte *Ullmann*-Kupplung durchführen zu können.

3.1 Iodierung von 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (1)

Die Iodierung von **1** kann über die von *Moser* beschriebene Methode, mit elementarem Iod und Periodsäure, durchgeführt werden.^[36,51] Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Aufarbeitung sehr zeitaufwändig und arbeitsintensiv ist. So muss das Produkt säulenchromatographisch aufgearbeitet werden, ist aber dennoch anschließend oft nicht rein und muss mehrere Male umkristallisiert werden. Außerdem erhält man das Produkt **2** nur in einer Ausbeute von 30 %.

Aufgrund dessen wurde, in Zusammenarbeit mit *Jürgens*, eine Methode gesucht, welche eine höhere Ausbeute liefert und zusätzlich weniger aufwendig durchzuführen ist.

Zum Testen der verschiedenen Reaktionen werden nicht nur das Lösemittel, die Temperatur und die Zeit variiert, es wird auch der Einsatz unterschiedlicher Iodquellen und Zusätze untersucht. Als Iodquelle wurde neben elementarem Iod^[54] auch Kaliumiodid^[55,56] eingesetzt. Bei einer erfolgsversprechenden Umsetzung wird auf Iodmonochlorid zurückgegriffen. Durch die polarisierte Bindung ist es im Vergleich zu elementarem Iod leichter heterolytisch spaltbar und besitzt dadurch eine größere Reaktionsfähigkeit. Bei Substitutionsreaktionen mit ICl muss allerdings beachtet werden, dass Chlorwasserstoff entsteht. Dieses kann mit ICl zu HICl_2 reagieren, wodurch die Reaktion gehemmt wird.^[57] Es konnte allerdings von *Andrews* und *Keefe* gezeigt werden, dass diese Reaktion durch Zugabe von Zinkchlorid unter Bildung von HZnCl_3 unterdrückt werden kann.^[58]

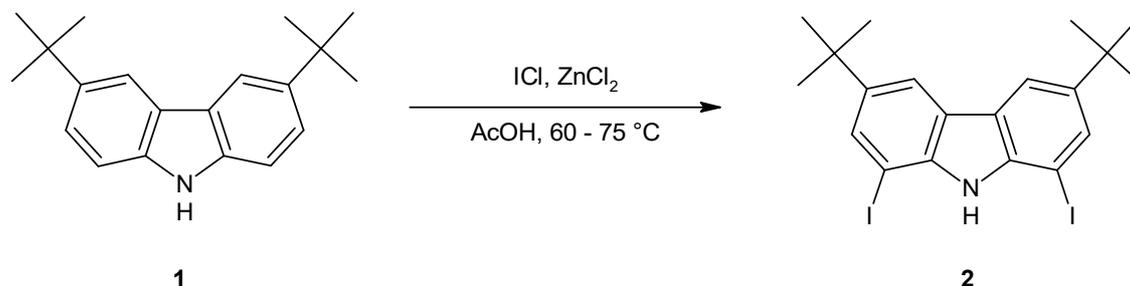


Abbildung 3-3: Optimierte Darstellung von **2** aus **1**.

Zur Darstellung von **2** werden **1** und 2.5 Äquivalente Zinkchlorid in Essigsäure gegeben und auf 60 °C erwärmt. Vor der Zugabe von Iodmonochlorid muss bei 60 °C alles gelöst vorliegen, ansonsten bilden sich während der Reaktion schwarze Klumpen. Zu dieser Reaktionslösung wird Iodmonochlorid zugetropft und für drei Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wird für weitere zwei Stunden auf 75 °C erhitzt. Eine Überhitzung der Lösung sollte vermieden werden, damit das Iodmonochlorid nicht zersetzt wird. Zur Aufarbeitung wird die Lösung langsam auf Wasser gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Um überschüssiges Iod, welches in Wasser durch Zersetzung von Iodmonochlorid entsteht (nach der Reaktionsgleichung $5 \text{ I-Cl} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ I}_2 + \text{HIO}_3 + 5 \text{ HCl}$), zu entfernen, wird der Niederschlag in Dichlormethan aufgenommen mit einer Natriumsulfidlösung gewaschen. Das Produkt kann nach Entfernen des Lösemittels in 80 %iger Ausbeute isoliert werden.

Folglich war es möglich sowohl die Ausbeute deutlich zu erhöhen (von 30 % auf 80 %) als auch den arbeitstechnischen Aufwand zu minimieren.

3.2 Kupferkatalysierte *Ullmann*-Kupplung zur Darstellung von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8- bis(imidazol-1-yl)-9*H*-carbazol (**3**)

Die *Ullmann*-Kupplung ist eine Methode, bei der ein Arylhalogenid mit einem Nucleophil gekuppelt wird. Als Nucleophil wird ein Amin, Phenol oder Thiophenol eingesetzt. Es sollte von der *Ullmann*-Reaktion unterschieden werden, welche die Verknüpfung zweier Arylhalogenide beschreibt.^[59]

In den ersten durchgeführten Reaktionen der *Ullmann*-Kupplung wurden stöchiometrische Mengen Kupfer, hohe Temperaturen sowie lange Reaktionszeiten benötigt. Durch Zugabe von Liganden wie beispielsweise Diaminen oder Diketonen konnten die Reaktionen katalytisch durchgeführt werden.^[60]

Diese Methode wurde bereits von *Moser* genutzt, um Imidazol mit **2** zu kuppeln. Zur Darstellung von **3** wird, wie in Abbildung 3-4 gezeigt, **2** mit Imidazol, Caesiumcarbonat als Base und $[(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{PhH}]$ als Katalysator sowie 1,10-Phenanthrolin und Dibenzylidenaceton als weitere Zusätze in absolutem Toluol in einer Argonatmosphäre umgesetzt. Nach drei Tagen war die Reaktion abgeschlossen und nach Aufarbeitung konnte ein farbloser Feststoff in 89 %iger Ausbeute gewonnen werden.^[36,51]

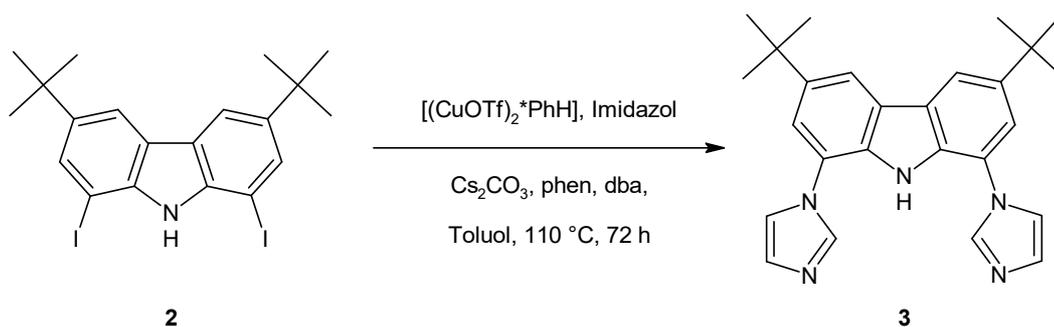


Abbildung 3-4: Darstellung von **3** nach *Moser*.^[36,51]

Der hier verwendete Kupferkomplex wurde von *Sigma-Aldrich* bezogen (90 % Reinheit), wobei die Farbe der unterschiedlichen Chargen von grau bis schwarz variiert. Mit Chargen des schwarzen Katalysators (bestellt vor 2015) konnten diese Ausbeuten

reproduziert werden, allerdings nicht mit neueren Chargen. Dies veranlasste¹ die Suche nach alternativen Reaktionsbedingungen, bei welchen die Reaktion durchgeführt werden kann.

Erste Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von *Trzmiel* durchgeführt.^[61] Im Rahmen dieser Arbeit konnte der verwendete Katalysator Kupfertrifluoromethansulfonat-Benzol nach einer Arbeit von *Kochi*^[62] als farbloser Feststoff erhalten werden. Allerdings konnte gezeigt werden, dass der reine Komplex nicht oder nur sehr langsam in der Lage ist, die gewünschte Reaktion zu katalysieren. Dies führte zu der Vermutung, dass nicht $[(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{PhH}]$ der eigentliche Katalysator der Reaktion ist, sondern möglicherweise eine Verunreinigung des erworbenen Katalysators.

Der Mechanismus der Reaktion konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Es wurden viele Mechanismen vorgeschlagen und diskutiert, wobei keiner verallgemeinert zu gelten scheint.^[63] Generell wird Cu(I) als katalytisch aktive Spezies akzeptiert,^[64] es gibt allerdings auch Beispiele bei welchen Cu(II) oder auch metallisches Kupfer erfolgreich eingesetzt werden konnten. Außerdem muss beachtet werden, dass Cu(I) in der Lage ist reversibel zu Cu(II) und Cu(0) zu disproportionieren.

Aufgrund dessen werden Umsetzungen mit verschiedenen Kupferspezies durchgeführt. Durch die Variation verschiedener Bedingungen, sollen verschiedene Einflüsse getestet werden. In Tabelle 3-1 ist eine Übersicht über einige Syntheseversuche dargestellt.

¹ Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Eva Jürgens durchgeführt.

Tabelle 3-1: Getestete Bedingungen zur Darstellung von 3.

Katalysator	Base	Zusätze	T [°C]	Lösemittel	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
[Cu(OTf) ₂] PhH	Cs ₂ CO ₃	phen, dba	110	Toluol	72	89
CuI	K ₂ CO ₃		150	DMF	6	x
CuI	K ₂ CO ₃	L-Prolin	80 90	DMSO	48	x
CuI	CsF		90 130	DMSO	24	x
CuO	K ₂ CO ₃		150	DMSO	84	30
Cu ₂ O	KOH		120	DMSO	48	> 90

Zur Untersuchung der Einflüsse wurden bekannte Syntheseprotokolle genutzt.^[65-69] Bei den meisten Versuchen konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Erst bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten konnte mit Kupfer(II)-oxid das Produkt in 30 %iger Ausbeute erhalten werden.

Die besten Ergebnisse zur Darstellung von 3 können mit einer Vorschrift nach *Strassner*^[69] erreicht werden. Dabei wird Kupfer(I)-oxid als Katalysator verwendet; mit Kaliumhydroxid findet in Dimethylsulfoxid bei 120 °C innerhalb von 48 Stunden die Reaktion statt. Die Entfernung des Kupferkatalysators aus dem Reaktionsgemisch erwies sich als nicht trivial. Vermutlich koordiniert die Kupferspezies an eines der Stickstoffatome von 3, folglich muss ein anderer Ligand bei der Aufarbeitung angeboten werden, um den Kupferkatalysator vollständig zu entfernen. Als Ligand wird Ammoniak genutzt, wobei ein Kupfertetramin-Komplex entsteht. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Pufferlösung aus konzentrierter Ammoniaklösung und einer gesättigten Ammoniumchloridlösung im Verhältnis 1:1 gegeben, um die Aminfunktion des Carbazolgerüsts nicht zu deprotonieren. Dabei fällt ein Niederschlag aus, welcher nach Filtration weiter mit dieser Pufferlösung gewaschen wird, bis keine blaue Färbung mehr zu sehen ist. Nach Extraktion mit Tetrahydrofuran und Umkristallisation aus Ethanol kann ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.

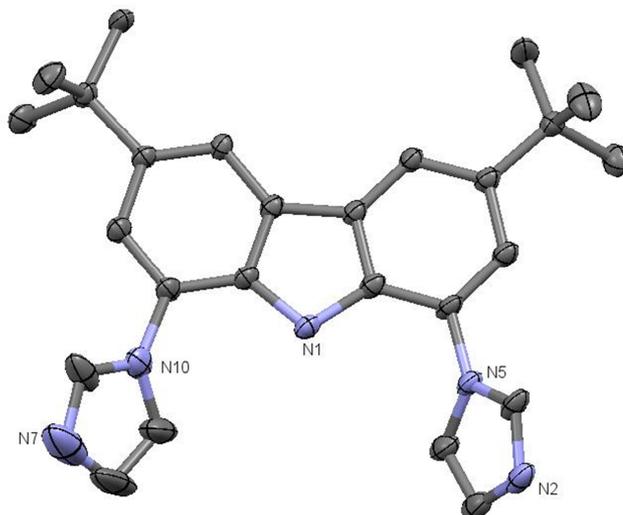


Abbildung 3-5: Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome sowie Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Aus einer gesättigten Lösung in Dimethylsulfoxid konnten farblose Einkristalle erhalten werden, welche röntgenographisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Allerdings können trotz einer guten Messung nur R-Werte von 5.94 (R1) und 15.65 (wR2) erreicht werden. Die abgebildete Struktur dient daher nur zum Konnektivitätsbeweis.

Bei dieser Reaktion kann nicht auf die aktive Spezies des Katalysators geschlossen werden, da es beispielsweise möglich wäre, dass sich bei diesen Temperaturen Nanopartikel bilden. Auch das Lösemittel kann einen Einfluss auf die Reaktion haben, da es sich bei Dimethylsulfoxid um ein koordinierendes Lösemittel handelt.

Es konnte eine Methode gefunden werden, bei welcher das Gelingen der Synthese nicht von der erworbenen Charge des Katalysators abhängig ist. Neben dem preislichen Vorteil des Katalysators kann die Synthese außerdem an Luft durchgeführt werden und es werden keine absolutierten Lösemittel benötigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Syntheseoptimierung von **3** (siehe Abbildung 3-6) die Ausbeute im Vergleich zu der vorher durchgeführten

Syntheseoptimierungen des Grundgerüsts 3

Syntheseroute deutlich erhöht werden konnte. Über drei Syntheseschritte betrachtet konnte die Gesamtausbeute auf etwa 65 % (vorher etwa 15 %) erhöht werden. Außerdem wurden der zeitliche Aufwand der Aufarbeitungsschritte sowie die Kosten für die benötigten Reagenzien reduziert. Die Synthese kann nun problemlos im 20 g Maßstab durchgeführt werden.

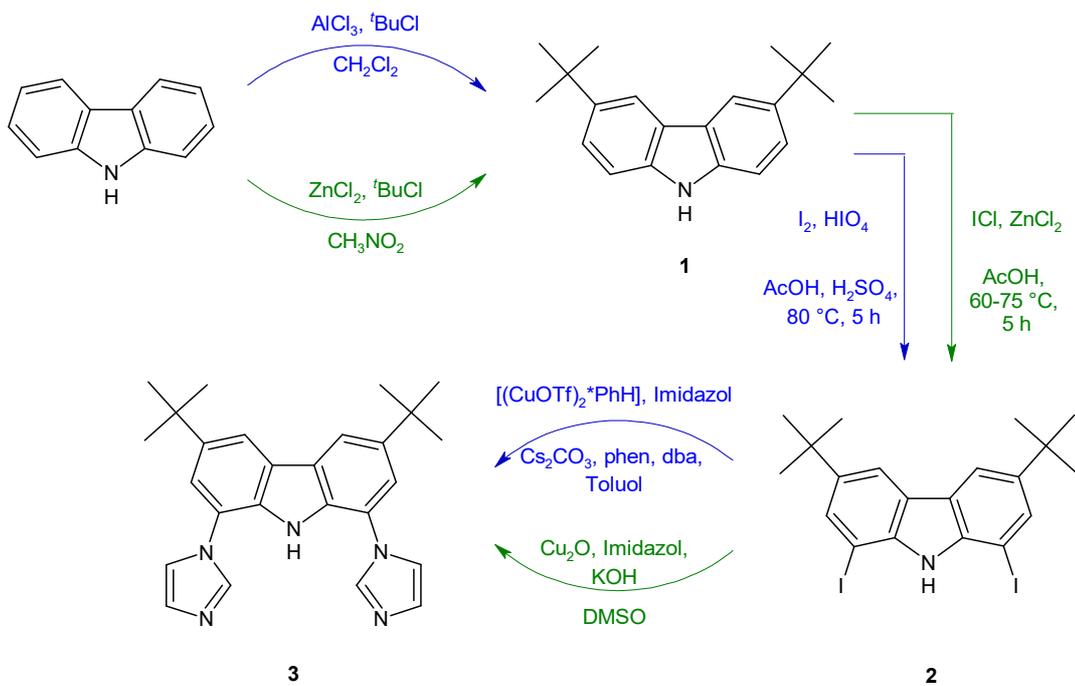


Abbildung 3-6: Vergleich der literaturbekannten und optimierten Syntheserouten zu **3** ausgehend von 9H-Carbazol.

4. Macrocyclische Bimca-Derivate

4.1 Vorarbeiten im Arbeitskreis

Mit dem literaturbekannten Macrocyclus **II**, welcher nach einer Vorschrift von *Heisey*^[70] und *Youngs*^[40] erhalten werden konnte, wurden Versuche zur Umsetzung mit verschiedenen Basen sowie Metallvorstufen von *Moser* durchgeführt.^[51,71] Allerdings wurden in beiden Fällen nur Zersetzungsprodukte erhalten.

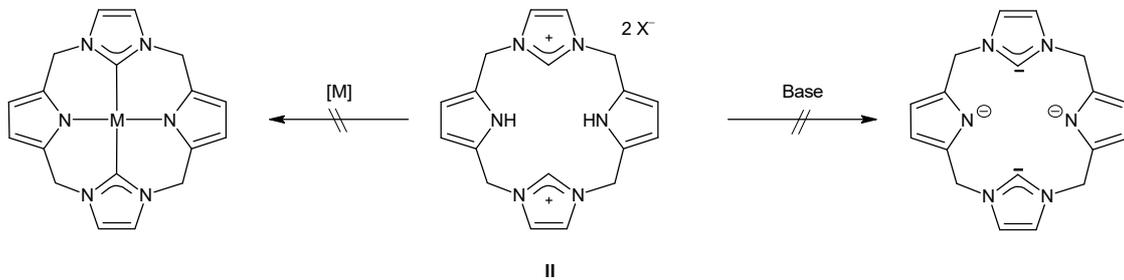


Abbildung 4-1: Versuche zur Deprotonierung und Umsetzung mit Metallvorstufen des Macrocyclus **II**.

4.1.1 Umsetzung mit Basen

Ein erster Versuch zur Deprotonierung des Cyclus **II** mit Kaliumhydrid gibt Hinweise darauf, dass die Bildung des freien Liganden bei Temperaturen unter -50 °C möglich sein sollte. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Base in dem verwendeten Lösemittel Tetrahydrofuran- d_8 läuft die Reaktion nur sehr langsam ab. Neben der Bildung des freien Liganden kann jedoch bereits hier die Zersetzung des Liganden festgestellt werden. In einem weiteren Experiment wurde die besser lösliche Base *n*-Butyllithium genutzt und die Deprotonierungsreaktion bei -78 °C durchgeführt. Durch die tiefe Temperatur sollte die Zersetzungsreaktion unterdrückt beziehungsweise verlangsamt werden, es kann allerdings nur ein nicht identifizierbares Zersetzungsprodukt beobachtet werden.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, bei welchen die Deprotonierung in Anwesenheit einer Metallvorstufe durchgeführt wurde, um den bei der Reaktion entstehenden freien Liganden durch Bildung eines Metallkomplexes zu stabilisieren.

Allerdings konnte auch bei Versuchen mit unterschiedlichen Basen und Metallvorstufen bei Temperaturen zwischen $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht die Bildung eines Produktes beobachtet werden. Die entstehenden Zersetzungsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

4.1.2 Umsetzung mit basischen Metallvorstufen

Der Einsatz einer basischen Metallvorstufe hat den Vorteil, dass sich das Metallkation während der Deprotonierung in unmittelbarer Nähe zum Liganden aufhält. Bei der Reaktion des Macrocyclus **II** mit Ag_2CO_3 und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Metallvorstufe konnte jedoch ebenfalls nur eine Zersetzung festgestellt werden.

Auch bei der Reaktion mit Ag_2O wurde kein Silberkomplex erhalten, hier konnte allerdings die Rückbildung der Vorstufe des Cyclus beobachtet werden.

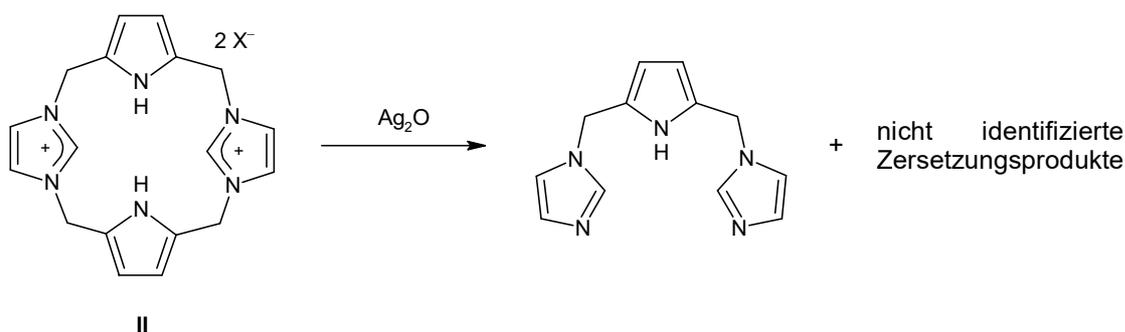


Abbildung 4-2: Umsetzung von **II** mit Silber(I)-oxid.

Der Zersetzungsmechanismus konnte bisher nicht geklärt werden. Es ist bekannt, dass Pyrrole, die benachbart zu den Stickstoffatomen substituiert sind, zu 2-Azafulvenen reagieren können. Da diese nur eine geringe Stabilität aufweisen reagieren sie zu entsprechenden Folgeprodukten.^[72] Eine solche Reaktion konnte bei der Zersetzung des Cyclus **II** jedoch nicht bestätigt werden, da weder das bei der Reaktion entstehende symmetrische Azafulven beobachtet werden konnte, noch dessen Folgeprodukte. Allerdings konnte in dem Reaktionsgemisch kein Produkt identifiziert werden.

Um weitere Informationen zum Zerfall zu erhalten, wurde auch die Deprotonierung des Pincerliganden **IV** untersucht. Dabei konnte die Bildung von 1-Methylimidazol

beobachtet werden. Dies spricht für eine Art Eliminierungsreaktion, wie sie für 2-substituierte Pyrrole beschrieben wurde.^[72]

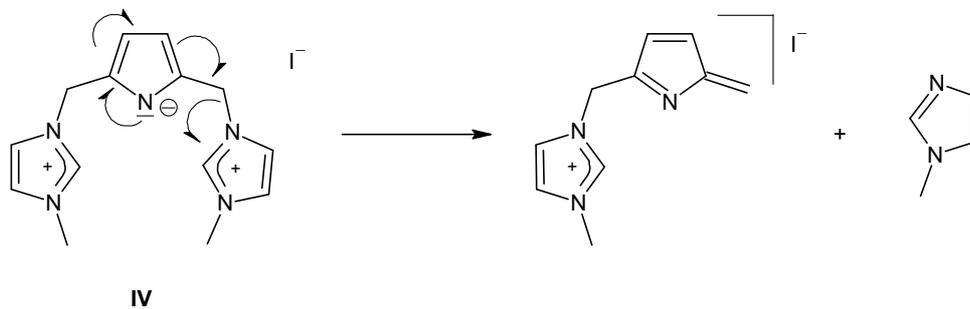


Abbildung 4-3: Postulierter Zerfall des Pincerliganden IV.

Um eine solche Eliminierungsreaktion des Cyclus II zu verhindern, soll das Pyrrol-Stickstoffatom geschützt werden. Als N-Schutzgruppe sollte eine Silylgruppe oder eine Methylgruppe eingeführt werden.

4.1.3 Silylierung der Pyrrol-Stickstoffatome

Durch die Silylierung des Stickstoffatoms sollte die Eliminierung verhindert werden können und es dadurch möglich sein, die Imidazoliumsalze zu deprotonieren und diese an ein Metallzentrum zu koordinieren. In einem weiteren Schritt sollte nach einer Entschützung der Stickstoffatome durch die räumliche Nähe zum Metall die Koordination dieser an das Metallzentrum der Eliminierung bevorzugt sein.

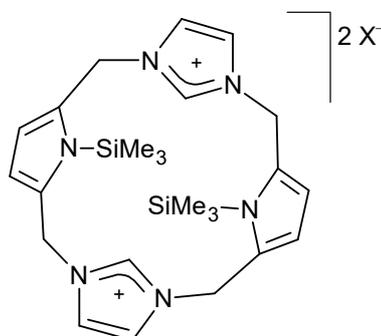


Abbildung 4-4: Gewünschter silylgeschützter Cyclus.

Zur Einführung der Silylgruppen wurde der Cyclus **II** mit den verschiedenen Trimethylsilylhalogeniden umgesetzt. Jedoch konnte bei keinem Versuch das Einsetzen einer Reaktion beobachtet werden. Aufgrund dessen wurde versucht die einzelnen Edukte der Ligandsynthese ebenfalls zu silylieren. Allerdings konnte auch dabei kein positiver Reaktionsverlauf festgestellt werden.

4.1.4 Methylierung der Pyrrol-Stickstoffatome

Die Methylierung der Pyrrol-Stickstoffatome wurde im Gegensatz zu den durchgeführten Silylierungsreaktionen nicht an dem Macrocyclus **II** untersucht, sondern an dem Pincerliganden **IV**. Da allerdings zur Methylierung das Pyrrol-Stickstoffatom deprotoniert vorliegen sollte, wird nicht vom Bisimidazoliumsalz **IV** ausgegangen, sondern von der unmethylierten Vorstufe 1,1'-[1*H*-Pyrrol-2,5-diylbis(methylen)]- bis(1*H*-imidazol).

Nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium bei -78 °C kann die methylierte Spezies mit Methyl-Meerweinsalz oder Methyljodid dargestellt werden.

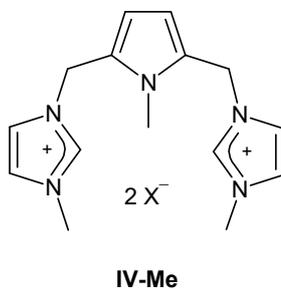


Abbildung 4-5: Methylgeschützter Pincerligand **IV-Me**.

Von dieser Spezies ausgehend ist es möglich die Carbene durch Deprotonierung zu erzeugen. Die weitere Umsetzung mit Palladium-, Rhodium- und Iridiumvorstufen verläuft nicht eindeutig. Es sprechen zwar die ¹H-NMR Spektren und die FAB⁺ Massenspektren für eine Umsetzung des Carbenliganden, es entsteht jedoch für die drei Komplexe jeweils ein Produktgemisch. Neben der Koordination der zwei NHC-Einheiten, könnte eine H₃C-N-Aktivierung stattfinden, wodurch eine Pincer-artige Koordination erreicht würde. Allerdings kann durch das flexible Ligandgerüst auch eine verbrückende Koordination eingegangen werden. Der N-Methylgeschützte Pincerligand

ist folglich in der Lage Metallkomplexe auszubilden, der strukturelle Aufbau dieser Komplexe konnte bisher jedoch nicht geklärt werden.

4.1.5 Methode zur Vermeidung einer Eliminierung

Um bei der Deprotonierungsreaktion eine Zersetzung des Ligandsystems zu vermeiden, gibt es neben der Einführung einer Schutzgruppe an den Pyrrol-Stickstoffatomen eine weitere Möglichkeit. Diese besteht darin, wie in Abbildung 4-6 gezeigt, die verbrückenden sp^3 - durch sp^2 -Kohlenstoffatome zu ersetzen, wodurch die Eliminierungsreaktion zu 2-Azafulvenen nicht möglich ist.

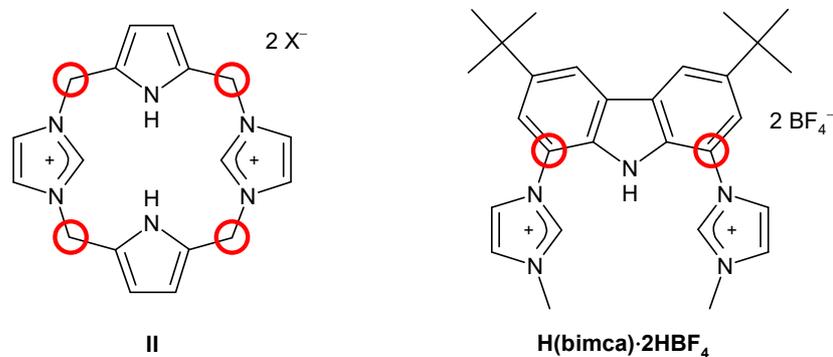


Abbildung 4-6: Literaturbekannte Ligandvorstufen II und H(bimca)·2HBF₄.

In dem Ligandsystem H(bimca)·2HBF₄ (Abbildung 4-6, rechts) konnte dies an zwei Positionen durch den Aufbau des Pincers ausgehend von 9H-Carbazol bereits realisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass es mit diesem Ligandsystem möglich ist Metallkomplexe zu generieren, ohne dass eine Zersetzung abläuft.^[36,51] Aufgrund dessen sollte im weiteren Verlauf dieser Arbeit das Strukturmotiv des Carbazols in einen Macrocyclus eingebaut werden.

4.2 Synthese planarer macrocyclischer Liganden

Das Ziel war es einen Macrocyclus zu synthetisieren, in dem zwei Carbazolbausteine über die Positionen 1 und 8 (rote Markierung, Abbildung 4-7) über zwei NHC-Einheiten verknüpft werden. Durch die direkte Verknüpfung der NHC mit den Carbazolbausteinen erhält man einen Macrocyclus, welcher als vollständig konjugiertes System vorliegt. Dadurch sollte eine Deprotonierung sowie die Synthese verschiedener Metallkomplexe möglich sein.

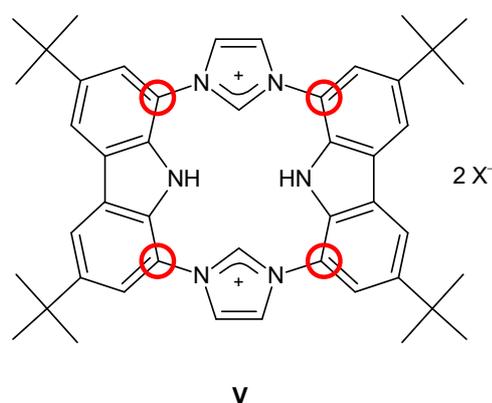


Abbildung 4-7: Zielligand V.

Ob der in Abbildung 4-7 gezeigte Macrocyclus planar vorliegt, hängt von seiner Aromatizität ab. Nach der Hückel-Regel können Arene mit $(4n+2)$ π -Elektronen als aromatisch beschrieben werden, Arene mit $(4n)$ π -Elektronen dagegen als antiaromatisch. In Macrocyclusen, die aus verknüpften Heterocyclusen aufgebaut sind, ist die Situation jedoch komplizierter. Bezüglich der Aromatizität porphyrinoider Systeme wurden bereits Untersuchungen zu den verschiedenen Möglichkeiten der Beiträge der π -Elektronen angestellt.^[73–76] Dazu wurden verschiedene Verfahren wie beispielsweise die kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS = nuclear independent chemical shift)^[74] sowie die Berechnung der aromatischen Stabilisierungsenergie (ASE) durch Block-lokalisierte Wellenfunktionen (BLW)^[75] genutzt. Durch beide Methoden kann gezeigt werden, dass sowohl die macrocyclische π -Konjugation (Annulen-Unterstruktur) wie auch die lokale heterocyclische π -Zirkulation (aromatische Cyclen) zur globalen Aromatizität beitragen. Dies kann dazu führen, dass eigentlich antiaromatische Porphyrinoide mit $(4n)$ π -Elektronen durch die enthaltenen aromatischen Ringe eine

positive aromatische Stabilisierungsenergie erfahren und somit durch Aromatizität stabilisiert werden. Es konnten bereits nach der Hückel-Regel antiaromatische Systeme mit 20 π -Elektronen gefunden werden, die einen größeren HOMO-LUMO Abstand aufweisen als verwandte 18 π -Elektronen Systeme.^[77] Dies zeigt, dass Macrocyclen, die aus verschiedenen Aromaten aufgebaut sind, nicht nur als konjugierte Annulene betrachtet werden dürfen und die Beschreibung der Aromatizität in diesen Systemen nicht trivial ist.

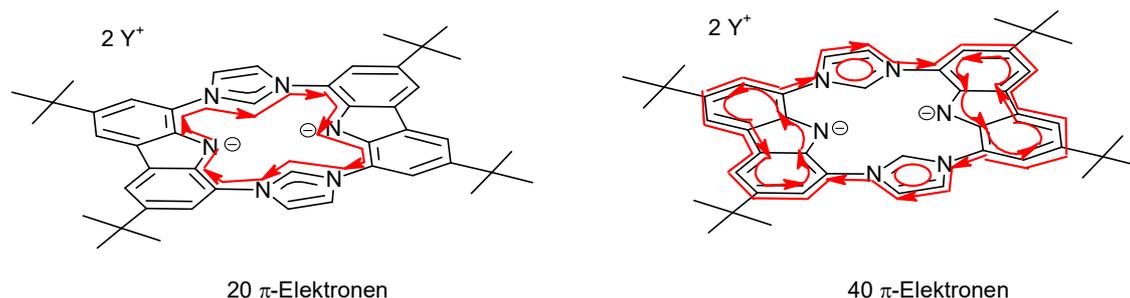


Abbildung 4-8: Mögliche Bahnen der π -Zirkulation von Verbindung **V**.

Das Ligandsystem **V** ist aus mehreren in sich aromatischen Cyclen aufgebaut. Betrachtet man die verschiedenen Bahnen für die Zirkulation der beteiligten π -Elektronen, so erhält man je nach Zählweise 20 (π -Elektronen des kleinsten Cyclus) oder 40 (alle) π -Elektronen, was beides einem mit $(4n)$ π -Elektronen antiaromatischen System entspricht. Jedoch darf auch hier die Aromatizität der einzelnen Heterocyclen nicht vernachlässigt werden. Ob eine aromatische Stabilisierung vorliegt, kann jedoch nur über komplizierte Rechnungen, die über den Rahmen dieser synthetischen Arbeit hinausgehen, bestimmt werden.

Wie bereits in meiner Diplomarbeit^[78] begonnen, sollte die Synthese eines solchen macrocyclischen Systems weiterhin über zwei Möglichkeiten verfolgt werden: Die Carbazoleinheiten sollen über mesoionische oder normale NHC verknüpft werden.

4.2.1 Verknüpfung über mesoionische NHC

Zur Verknüpfung der Carbazol-Einheiten über mesoionische N-heterocyclische Carbene wurden Untersuchungen zur Kupplung mit Triazolen und Pyrazolen unternommen. Nach

erfolgreicher Verknüpfung bekäme man ein neutrales macrocyclisches Ligandsystem, wie es in Abbildung 4-9 für das Beispiel der Triazolverknüpfung gezeigt ist. Dieses sollte in einem nächsten Schritt alkyliert werden, um es schließlich in ein mesoionisches Carben zu überführen.

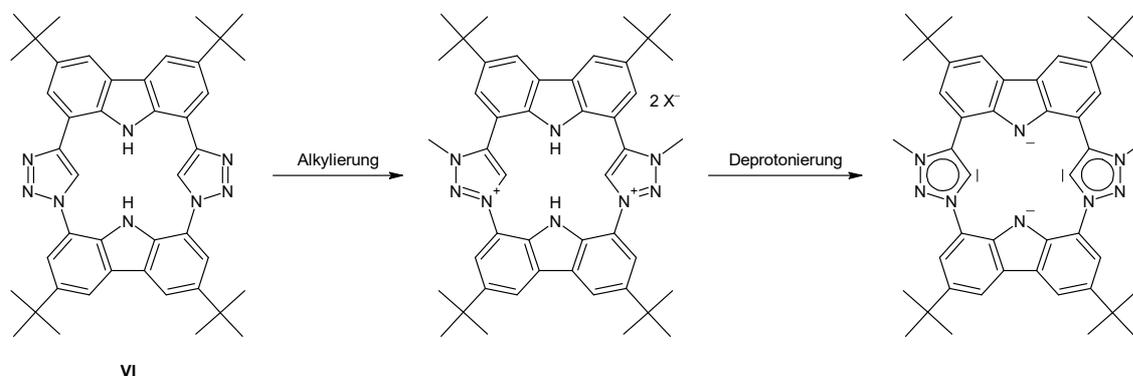


Abbildung 4-9: Macrocyclisches System mit triazol-verknüpften Carbazol-Einheiten.

4.2.1.1 Versuche zur Verknüpfung über Triazole

In meiner Diplomarbeit stellte ich bereits Untersuchungen zur Bildung eines solchen Triazol-verknüpften Macrocyclus an. Dieser soll, wie in Abbildung 4-10 gezeigt, über eine *Huisgen*-Reaktion gebildet werden. Das benötigte 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-diethinyl-9*H*-carbazol (**VII**) konnte bereits erfolgreich über eine *Stille*-^[79] oder eine *Sonogashira*-Kupplung^[78] dargestellt werden.

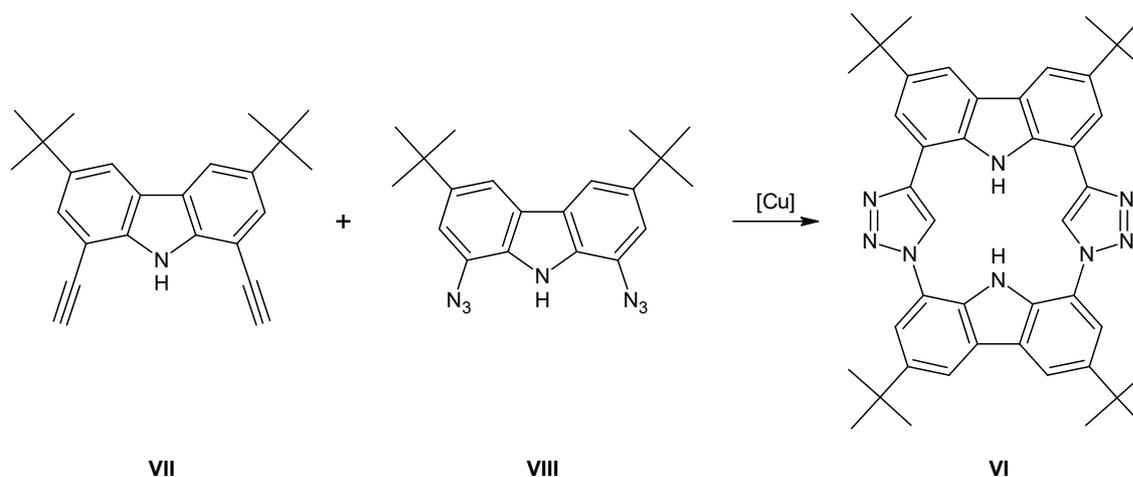


Abbildung 4-10: *Huisgen*-Reaktion zur Darstellung des Triazol-verknüpften Macrocyclus **VI**.

Die Darstellung der Azidverbindung **VIII** stellte jedoch eine Herausforderung dar. Es konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und Massenspektrometrie gezeigt werden, dass sich die Verbindung über eine Reaktion von 1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**IX**) mit Triflatazid bildet. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte die Verbindung jedoch nicht vollständig charakterisiert werden. Aufgrund dessen sollte die Reaktion wiederholt werden.

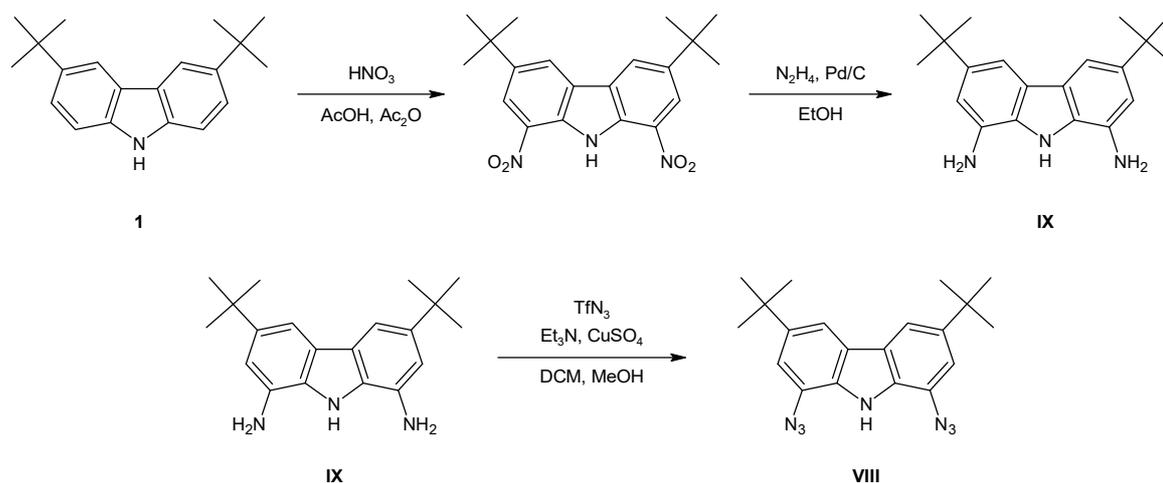


Abbildung 4-11: Syntheseroute zur Darstellung der Azidverbindung **VIII**.

In Abbildung 4-11 ist die Syntheseroute zur Darstellung der Azidverbindung **VIII** gezeigt. Das 1,8-Diamino-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**IX**) kann über eine Nitrierung von **1** mit Salpetersäure in Essigsäure und Acetanhydrid und anschließender Reduktion dargestellt werden.^[80,81] Die Reaktion zur Synthese von **VIII** wird, wie bereits in meiner Diplomarbeit, nach einem Protokoll von *Liu* und *Tor* durchgeführt,^[82] wobei im ersten Schritt Triflatazid aus Triflattanhydrid und Natriumazid dargestellt wird. Dieses wird ohne Isolierung mit der Aminoverbindung **IX** umgesetzt. Bei der Reaktion bildet sich eine neue Verbindung, allerdings stimmen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum die chemischen Verschiebungen nicht mit den bereits erhaltenen überein,^[78] außerdem ist die Anzahl an Signalen zu hoch.

Ein Grund für das Missglücken der Reaktion könnte in der Synthese der Aminoverbindung **IX** liegen. Im späteren Verlauf meiner Arbeit konnte beobachtet werden, dass sich die Darstellung der reinen Nitroverbindung als schwierig erwies. Da die Nitrierung im sauren Milieu durchgeführt wird, muss darauf geachtet werden, dass das

eingesetzte Edukt **1** rein eingesetzt wird. Vor allem muss die in der *Friedel-Crafts*-Alkylierung genutzte Lewis-Säure Zinkchlorid vollständig entfernt worden sein, ist dies nicht der Fall, findet eine Dealkylierung der *tert*-Butylgruppe statt.

Das Löslichkeitsprodukt der Nitroverbindung 1,8-Dinitro-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol ist nur gering. Problematisch ist dabei, dass sich vor allem das gewünschte Produkt in deuteriertem Dimethylsulfoxid löst. Das entstehende Nebenprodukt 1,6-Dinitro-3-*tert*-butyl-9*H*-carbazol löst sich jedoch vor allem in deuteriertem Chloroform, wobei auch hier das Löslichkeitsprodukt gering ist. Dadurch wurde fälschlicherweise davon ausgegangen, dass sich nur eine der Verbindungen in der Reaktion gebildet hat, sodass in weiteren Reaktionsschritten verunreinigtes Edukt eingesetzt wurde.

Die Reduktion mit Hydrazin und Palladium auf Kohle zu **IX** wird nach einer Vorschrift von *Sanchez* durchgeführt.^[81] Aus einer Reduktionsreaktion mit nicht rein eingesetztem Edukt konnte von dem Nebenprodukt durch langsames Verdunsten des Lösemittels Chloroform ein farbloser Einkristall gewonnen werden. In Abbildung 4-12 ist die erhaltene Molekülstruktur gezeigt. Es handelt sich dabei um ein Nebenprodukt, bei welchem bereits bei der Nitrierung eine *tert*-Butylgruppe abgespalten wurde und in einem weiteren Schritt an den beiden Positionen 1 und 6 nitriert wurde. Bei der Reduktion wurden diese Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert.

Das erhaltene Nebenprodukt 1,6-Diamino-3-*tert*-butyl-9*H*-carbazol kristallisiert als farbloser Kristall in einem triklinen Kristallgitter.

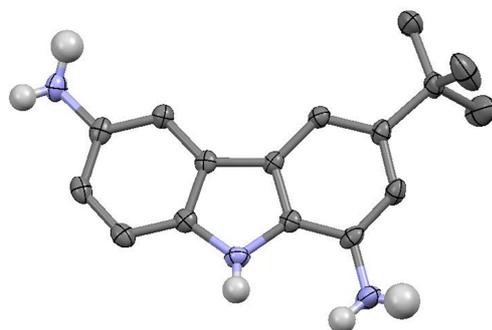


Abbildung 4-12: Molekülstruktur des Nebenproduktes der Nitrierung und anschließender Reduktion. Kohlenstoffbindende Wasserstoffatome sowie Lösemittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Es wurden weitere Möglichkeiten zur Darstellung der Azid-Verbindung **VIII** untersucht. Eine Übersicht über durchgeführte Experimente ist in Tabelle 4-1 gegeben.

Tabelle 4-1: Übersicht über durchgeführte Versuche zur Darstellung von **VIII**.

Edukt	Azidquelle	Zusätze
IX ^[82]	TfN ₃	-
IX	NaN ₃	NaNO ₂
1 ^[83]	PhI(N ₃) ₂	-
2 ^[84]	NaN ₃	Na-Ascorbat, NaOH, tmeda, CuI
3,6-Di-tert-butyl-1,8-dinitro-9H-carbazol ^[85]	NaN ₃	-

Bei keiner der durchgeführten Reaktionen konnte das Entstehen des gewünschten Produkts beobachtet werden. Es fand teilweise keine Reaktion statt, sodass die Edukte isoliert wurden, oder es entstand eine Vielzahl an Produkten. Aufgrund der sich im ¹H-NMR Spektrum überlagernden Signale konnten diese nicht identifiziert werden.

Das letzte in Tabelle 4-1 aufgeführte Beispiel ist eine Teilreaktion einer Eintopfsynthese ausgehend von Nitroverbindungen mit Natriumazid und einem Alkin zu Triazolen. Auch diese Reaktion wurde ausgehend von 3,6-Di-tert-butyl-1,8-dinitro-9H-carbazol untersucht, jedoch konnte auch hier nicht das gewünschte Produkt erhalten werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei dieser Reaktion unbeabsichtigt verunreinigtes Edukt eingesetzt wurde.

Folglich kann festgehalten werden, dass die am vielversprechendste Synthese über das Triflatazid verläuft. Da nun die Aminverbindung **IX** wieder rein dargestellt werden kann, könnten hier weitere Untersuchungen zur Darstellung von **VIII** durchgeführt werden, um dieses weiter in einer *Huisgen*-Reaktion in den Macrocyclus **VI** zu überführen.

4.2.1.2 Versuche zur Verknüpfung über Pyrazole

Neben der Verknüpfung über Triazole wurde die Verknüpfung über einen weiteren N-Heterocyclus, welcher in ein mesoionisches Carben überführt werden kann, untersucht. Es sollte das Carbazolrückgrat über eine *Suzuki*-Reaktion mit einer Pyrazoleinheit gekuppelt werden. Diese Palladium-katalysierte Kupplung verknüpft ein Arylhalogenid mit einer Organoboronsäure. Da die Synthese von **2** bereits bei uns im Arbeitskreis etabliert und **2** vorhanden ist, wurde eine Borylierung des Pyrazols untersucht.

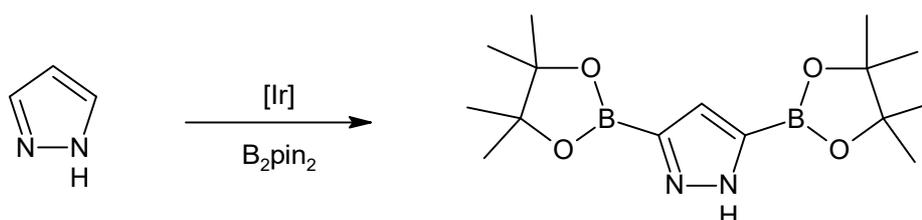


Abbildung 4-13: Versuch zur Borylierung von Pyrazol.

Dazu wurde untersucht, ob sich Pyrazol an den Positionen benachbart zu den Stickstoffatomen Iridium-katalysiert borylieren lässt (siehe Abbildung 4-13). Die Gruppe von *Miyaura* hat bereits Untersuchungen zu Iridium-katalysierten Borylierungen angestellt und eine Aktivität für die Iridiumspezies $[IrCl(cod)]_2$ gefunden.^[86] Im folgenden Jahr fanden sie mit $[Ir(OMe)(cod)]_2$ eine aktivere Iridiumspezies für diese Reaktion.^[87]

Mit keiner der beiden Iridiumverbindungen konnte jedoch eine Umsetzung zu der gewünschten Verbindung festgestellt werden.

Zur Darstellung des pyrazolverknüpften Macrocyclus könnte die *Suzuki*-Kupplung auch mit 3,5-Diiodopyrazol und einem Diboronsäure-Carbazol durchgeführt werden. Diese Substanzen sind beide literaturbekannt,^[88,89] aufgrund anderer Prioritäten wurde diese Synthese jedoch nicht weiter verfolgt.

4.2.2 Verknüpfung über normale NHC

Die Synthese des Macrocyclus **V**, welcher über Imidazole verknüpft wird, wurde über zwei Möglichkeiten verfolgt. Zum einen wurde versucht an 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-9*H*-carbazol (**3**) eine weitere Carbazoleinheit zu kuppeln, zum anderen

wurde versucht ausgehend von den Carbazoleinheiten die verknüpfenden Imidazolringe aufzubauen.

4.2.2.1 Versuche zur Synthese von Iodoniumsalzen

Ausgehend von **3** ist es eine synthetische Herausforderung einen Arylsubstituenten an den Imidazolen, unter Bildung eines Imidazoliumsalzes, einzuführen. *Jürgens* gelang es jedoch Phenylreste kupferkatalysiert durch die Verwendung von Diphenyliodonium-tetrafluorborat unter Bildung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\cdot 2\text{HBF}_4$ an **3** zu koppeln.^[43,45]

Die Synthese des Iodoniumsalzes wird analog einer Vorschrift von *Bielawski*^[90] durchgeführt. Dafür wird eine Lösung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) mit einem Iodaryl versetzt, zu welcher Bortrifluoridetherat gegeben wird. Anschließend wird die Phenylboronsäure zugegeben.

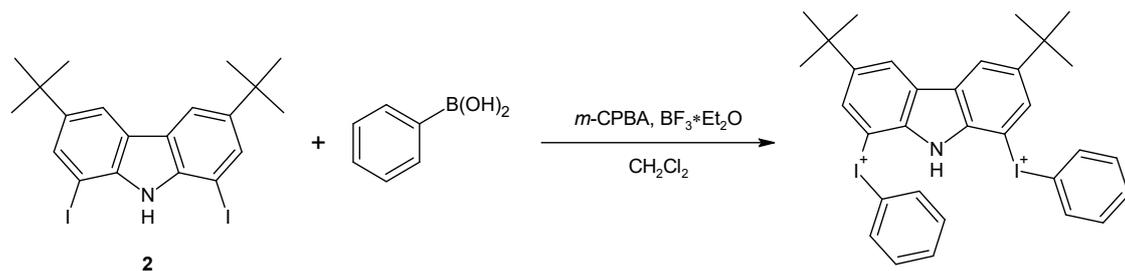


Abbildung 4-14: Mögliche Darstellung eines Iodoniumsalzes.

Mit dem genutzten 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-diiodo-9*H*-carbazol (**2**) als Iodaryl konnte das gewünschte Produkt nach Aufarbeitung nicht gewonnen werden. Problematisch bei dieser Reaktion ist das eingesetzte Oxidationsmittel *meta*-Chlorperbenzoesäure, welches in diesem Fall auch unter Oxidation des Carbazolstickstoffatoms abreagieren kann.

Die Gruppe von *Olofsson* fand jedoch eine Möglichkeit N-Heteroaryle für die Synthese von Iodoniumsalzen einzusetzen.^[91] Um das Stickstoffatom zu schützen nutzen sie Trifluormethansulfonsäure. Durch die Protonierung des Stickstoffatoms soll dieses gegenüber der Oxidation inert sein. Allerdings konnte auch unter diesen Reaktionsbedingungen das gewünschte Produkt durch Umsetzung von **2** nicht erhalten werden.

4.2.2.2 Versuche zur Synthese von 3,6-Di-tert-butyl-1,8-dichlor-9H-carbazol

In weiteren Reaktionen soll untersucht werden, ob eine Reaktion zwischen **3** und einem halogenierten Carbazol möglich ist. Imidazole konnten auf einem solchen Weg bereits quaternisiert werden.^[92]

Dazu soll **1** an den Positionen 1 und 8 chloriert werden, um in einem weiteren Schritt zu untersuchen, ob dieses mit **3** unter Cyclisierung reagiert.

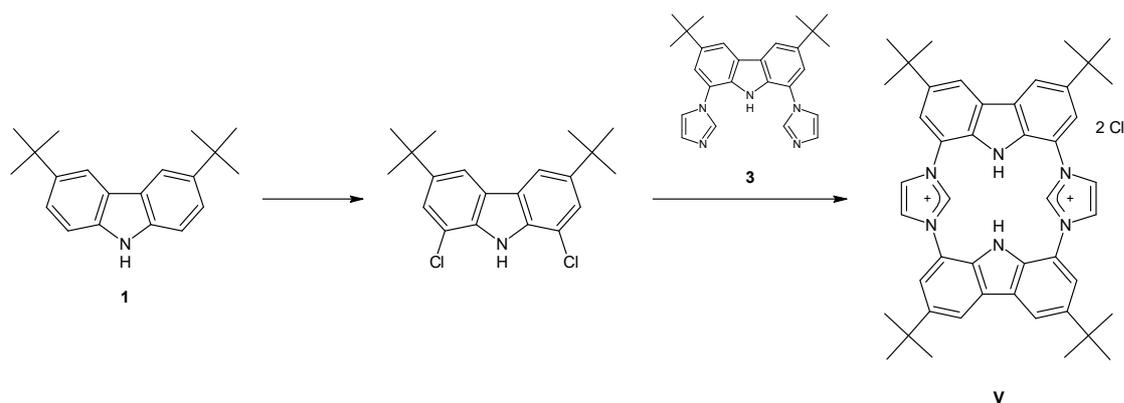


Abbildung 4-15: Mögliche Syntheseroute zum gewünschten Macrocyclus V.

Zur Chlorierung von 9H-Carbazol wurden von der Gruppe von *Erra-Balsells* bereits Untersuchungen angestellt, wobei die selektive Chlorierung sich als schwierig erwies.^[93] In Tabelle 4-2 sind die verschiedenen getesteten Chlorierungsmittel sowie die Bedingungen, unter welchen die Reaktionen zur Chlorierung von **1** durchgeführt wurden, aufgelistet.

Tabelle 4-2: Untersuchte Bedingungen zur Darstellung des chlorierten Carbazols.

Edukt	Chlorierungsmittel	Lösemittel	Temperatur	Zeit
1 ^[94]	SO ₂ Cl ₂	DCM	0 °C - RT	4 h
1 ^[95]	SO ₂ Cl ₂	CHCl ₃	0 °C – RT	15 min
			60 °C	10 min
1	NCS	1,4-Dioxan	100 °C	22 h
1 ^[96]	TCCA	CHCl ₃	61 °C	3 h
2 ^[97]	FeCl ₃ , NaCl	MeCN		4 h
2 ^[98]	NaCl, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	MeCN	100 °C	2 h
5 ^[99]	SOCl ₂		180 -190 °C	9 h

Allerdings konnte keine der Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden. Bei den Reaktionen mit Natriumchlorid und Eisen(III)-chlorid beziehungsweise Ammoniumperoxodisulfat fand keine Umsetzung statt.

Mit den Chlorierungsmitteln N-Chlorsuccinimid, Trichlorisocyanursäure und Thionylchlorid entstehen eine Vielzahl an Produkten, die nicht weiter identifiziert werden konnten.

Bei der Umsetzung mit Sulfurylchlorid findet vermutlich eine Dealkylierung der *tert*-Butylgruppen statt. Da es sich bei der *Friedel-Crafts*-Alkylierung um eine reversible Reaktion handelt, kann im sauren Milieu leicht die Rückreaktion stattfinden. Durch das Fehlen der *tert*-Butylgruppe wird im nächsten Schritt die Chlorierung an diesen Stellen bevorzugt.

4.2.2.3 Umsetzung von 3 mit Fluorarylen

Die Umsetzung von Fluorarylen, wie beispielsweise 2-Fluoranilin, mit **3** sollte unter Quaternisierung der Stickstoffatome zu Bisimidazoliumsalzen führen. So sollte es möglich sein Arylreste an das Bimca-System einzuführen.

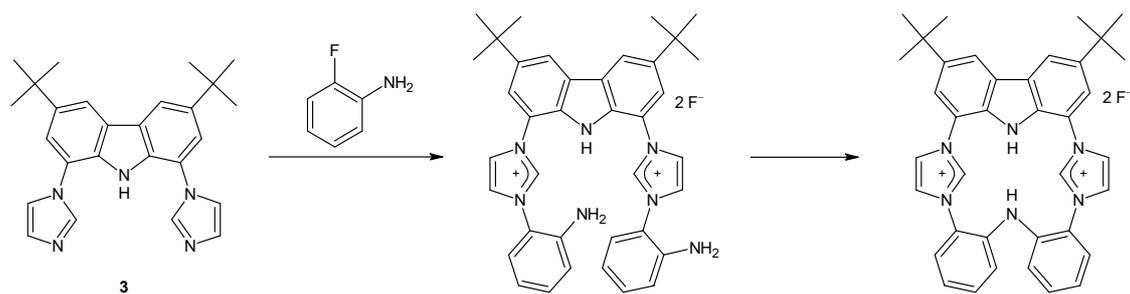


Abbildung 4-16: Mögliche Syntheseroute zur Darstellung eines tetrameren Macrocyclus.

Die Reaktion sollte wie in Abbildung 4-16 dargestellt durchgeführt werden. Es sollte zuerst die Umsetzung von **3** mit Fluoranilin untersucht werden. Das im ersten Reaktionsschritt entstehende Bimca-Anilin Derivat sollte in einem nächsten Schritt über eine Reaktion an den Aminfunktionen miteinander verknüpft werden, um einen

Macrocyclus zu erhalten. Die Verknüpfung der Amine könnte durch hohe Temperaturen und einen hohen Druck gelingen.^[100]

Zur Durchführung der Reaktion wurde **3** in Fluoranilin gelöst und auf 130 – 190 °C erhitzt. Es konnte jedoch auch nach zwei Tagen Reaktionszeit keine Umsetzung festgestellt werden.

Um die Reaktivität zu erhöhen wurde ein elektronenärmerer Fluoraromat genutzt. Dazu wurde auf Sangers Reagenz, 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, zurückgegriffen. Die Nitrogruppen könnten in einem weiteren Schritt zu Aminogruppen reduziert werden um die *ortho*-ständigen anschließend miteinander zu verknüpfen.

Es konnte jedoch auch bei der Umsetzung von **3** mit Sangers Reagenz kein Produkt isoliert werden. Bereits nach einer Stunde bei Raumtemperatur können im ¹H-NMR Spektrum weder die Signale des Edukts noch des gewünschten Produkts beobachtet werden; ein Produkt ist jedoch unter der Vielzahl der Signale nicht zu identifizieren. Da es sich um ein dunkelbraunes Reaktionsgemisch handelt, kann nicht festgestellt werden, ob sich in der Lösung ein Feststoff befindet. Bei erhöhter Temperatur läuft diese Reaktion nur schneller ab.

4.2.2.4 Synthese eines Harnstoffderivats und anschließende Reduktion

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von **V** stellt die Verknüpfung der beiden Carbazoleinheiten über die Bildung eines Harnstoffderivats dar. Wie in Abbildung 4-17 gezeigt, sollte das Harnstoffderivat über die Aminoverbindung **IX** mit Carbonyldiimidazol (CDI) dargestellt werden. Zur weiteren Synthese gibt es zwei Möglichkeiten, einen Ringschluss mit Glyoxal zum Imidazolone und anschließend eine Reduktion des Harnstoffderivats über eine Umsetzung mit Ethyl-Meerweinsalz und Natriumborhydrid oder eine vorherige Reduktion und die Ringschlussreaktion mit Glyoxal erst im letzten Schritt.

Hafner konnte bereits zeigen, dass solche 2-Oxoimidazoline durch die Reaktion mit Ethyl-Meerweinsalz und Natriumborhydrid zu Imidazoliumsalzen reduziert werden können.^[101]

Die Aminoverbindung **IX** wurde, wie bereits in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben, ausgehend von 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**1**) über eine Nitrierung mit Salpetersäure und anschließender Reduktion mit Hydrazin und Palladium auf Kohle zu **IX** nach Synthesevorschriften von *Williams* und *Sanchez* dargestellt.^[80,81]

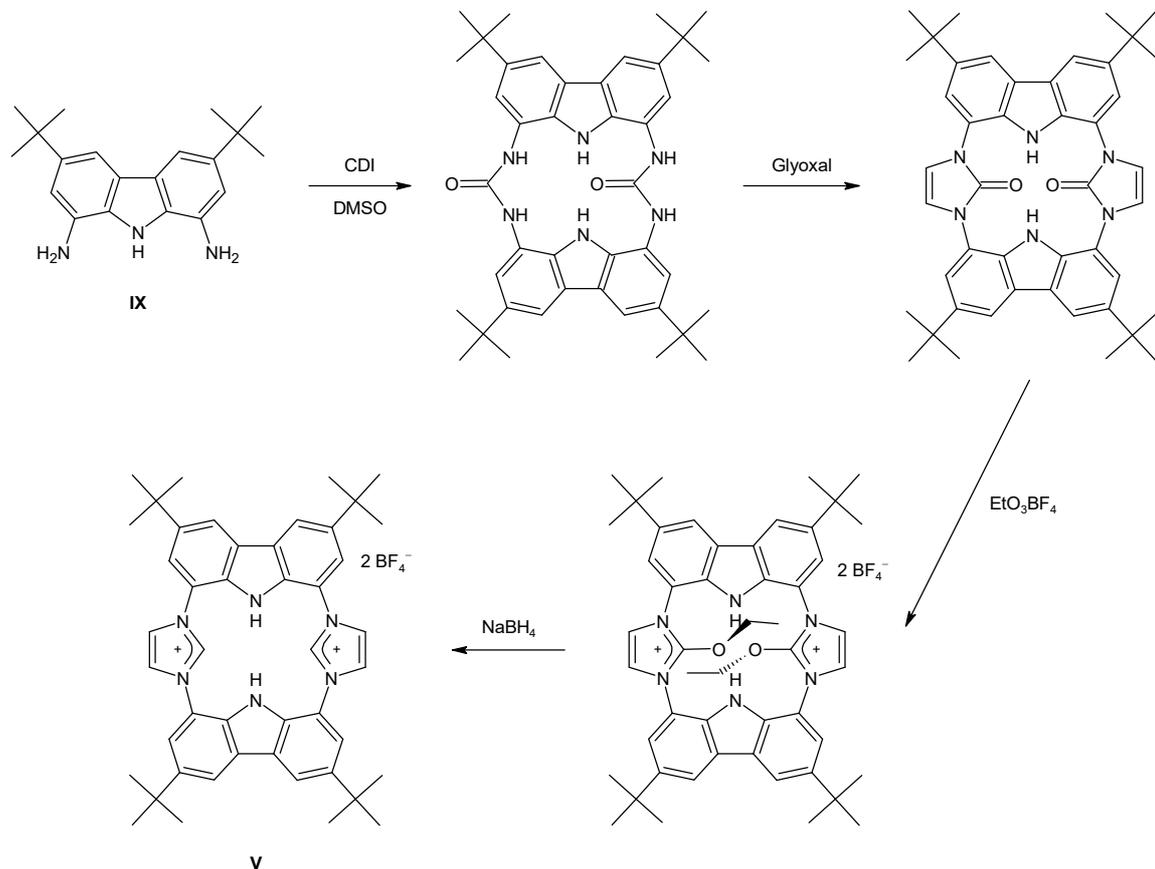


Abbildung 4-17: Synthesepfad zur Darstellung von **V** über ein Harnstoffderivat mit anschließender Reduktion.

Die Synthese des Harnstoffderivats wird in Anlehnung an eine Vorschrift von *Kim* durchgeführt,^[102] wozu nur die reine Aminoverbindung **IX** als Edukt eingesetzt wird. Die Aminoverbindung **IX** wurde in trockenem und entgastem Dimethylformamid beziehungsweise Dimethylsulfoxid gelöst und in einer Argonatmosphäre mit Carbonyldiimidazol versetzt. Nach vier Tagen bei 100 °C kann die Bildung des Harnstoffderivats mittels ^1H -NMR Spektroskopie beobachtet werden. Allerdings sind auch nach dieser Zeit noch Reste des Eduktes zu erkennen. In Abbildung 4-18 ist das ^1H -NMR Spektrum des Rohprodukts nach vier Tagen Reaktionszeit bei 100 °C gezeigt. Die Protonensignale des Eduktes sind mit einem grünen Rechteck, die Produktsignale mit einem violettfarbenen Kreis markiert. Das Verhältnis Produkt zu Edukt liegt bei 1 : 0.75.

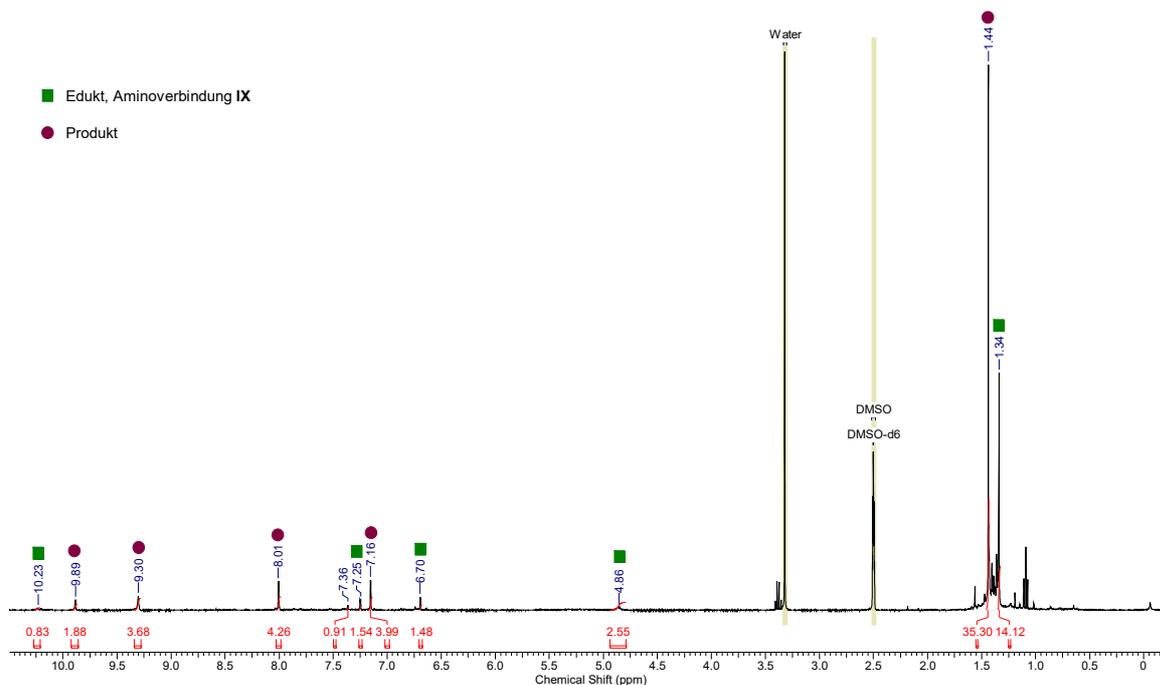


Abbildung 4-18: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Reaktion von **IX** mit CDI nach vier Tagen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Für das Edukt zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum die zu erwartenden Signale, bei 1.34 ppm das der *tert*-Butylgruppe, bei 4.86 ppm das Signal der Aminogruppen, bei 6.70 und 7.25 ppm die Signale der Carbazolprotonen und bei 10.23 ppm das Signal des NH-Protons. Die Signale des Produkts stimmen mit der Anzahl der erwarteten Signale überein. Es könnte sich bei dem Signal bei 1.44 ppm um das der *tert*-Butylgruppe handeln, bei 7.16 und 8.01 ppm könnten die Carbazolensignale, bei 9.30 ppm die NH-Signale und bei 9.89 ppm das Signal des Carbazol-NH-Protons liegen. Das Signal bei 9.30 ppm liegt für ein NH-Signal stark ins Tieffeld verschoben, dies könnte jedoch die Folge einer Entschirmung durch die benachbarte Carbonylgruppe sein.

4.3 Pyrrol-verknüpfte Macrocyclen

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese eines macrocyclischen Liganden sollte über die Verknüpfung von **3** und einem 2,5-disubstituierten Pyrrolbaustein, ähnlich wie bei dem macrocyclischen System **II** von *Youngs*,^[40] erreicht werden. Der Ligand **4**, wie er in Abbildung 4-19 (links) dargestellt ist, vereint die drei starren Koordinationsstellen des Bimca-Grundgerüsts durch eine weitere, flexiblere Koordinationsstelle durch das Pyrrol-Stickstoffatom.

Durch das Strukturmotiv des 2,5-disubstituierten Pyrrols ist allerdings nach der Deprotonierung weiterhin eine Zersetzung möglich. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, können 2,5-disubstituierte Pyrrole unter Eliminierung ein Azafulven bilden. Da Imidazole als eine gute Abgangsgruppe betrachtet werden können, ist unter basischen Bedingungen eine Eliminierungsreaktion wahrscheinlich. Um dies zu verhindern sollen zwei Ziele verfolgt werden. Da es bisher nicht möglich war (beziehungsweise nur für Arylreste unter extremen Bedingungen) sp^2 -Kohlenstoffatome direkt an den Stickstoffatomen der Imidazol-Einheiten einzuführen, sollen die Methylenbrücken über eine Oxidation des Macrocyclus **4** geschützt werden, um mit **X** ein vollständig konjugiertes System zu erhalten (Abbildung 4-19, mittig). Außerdem sollte die Zersetzung durch die Einführung einer Schutzgruppe am Pyrrol-Stickstoffatom verhindert werden können. Daher soll der am Pyrrol-Stickstoffatom geschützte Ligand **6** synthetisiert werden (Abbildung 4-19, rechts). Um den sterischen Anspruch gering zu halten, soll hierzu eine Methylgruppe eingeführt werden.

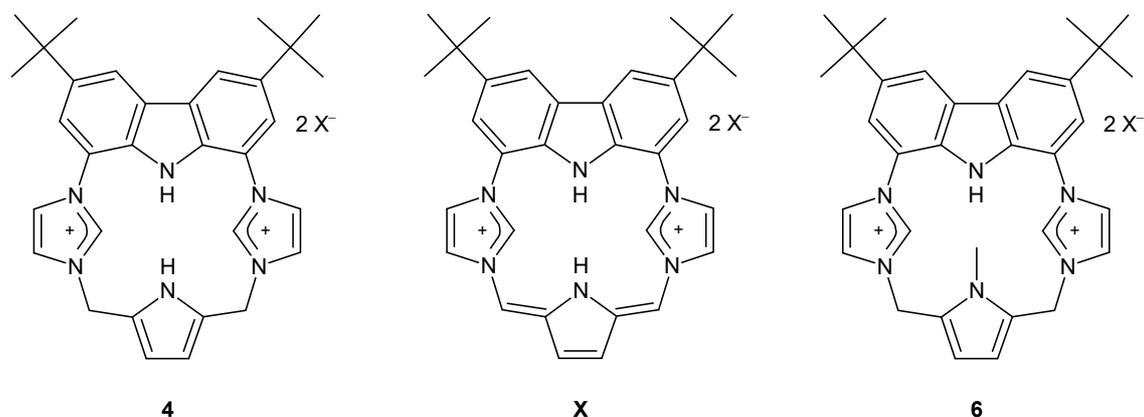


Abbildung 4-19: Synthetisierte Macrocyclen **4** und **6** sowie das gewünschte Oxidationsprodukt **X**.

4.3.1 Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (4)

In Anlehnung an die Synthese von **II**, welche von *Heisey*^[70] und *Youngs*^[40] durchgeführt wurde, soll auch das macrocyclische System **4** dargestellt werden. Die nucleophile Substitution soll mittels 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrroldiiodid (**XIa**) erfolgen.

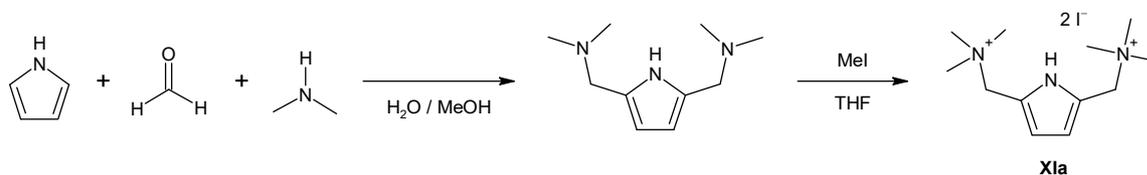


Abbildung 4-20: Literaturbekannte Darstellung von **XIa**.

In Abbildung 4-20 ist die Synthese von **XIa** dargestellt. Dabei wird Pyrrol über eine *Mannich*-Reaktion zu 2,5-Bis(dimethylaminomethyl)pyrrol umgesetzt und in einem weiteren Schritt mit Methyljodid alkyliert.^[103] Die Methylierung zu **XI** kann auch mit Methyl-Meerweinsalz ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{OBF}_4$) in Acetonitril durchgeführt werden (siehe Abbildung 4-21).

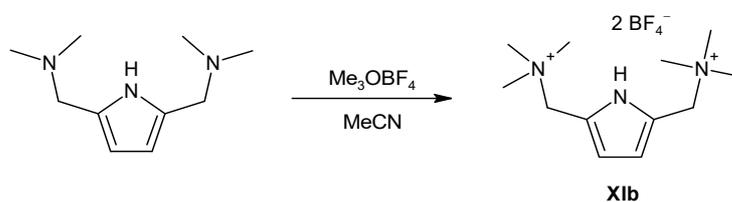


Abbildung 4-21: Synthese von **XIb**.

Anschließend kann der beigefarbene Feststoff für die Ringschlussreaktion, wie sie in Abbildung 4-22 zu sehen ist, eingesetzt werden.

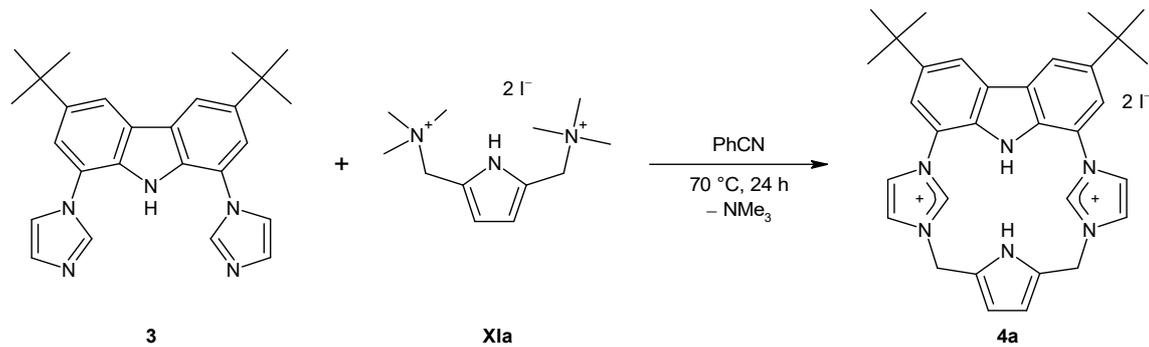


Abbildung 4-22: Möglichkeit zur Darstellung des macrocyclischen Systems **4a**.

Bei der Reaktion entsteht neben dem gewünschten Produkt $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**4a**) auch Trimethylamin. Dieses kann als Base fungieren, **4** während der Entstehung deprotonieren und so zu einer Zersetzung führen. Um dies zu verhindern muss das Trimethylamin aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich entfernt werden. Daher wird während der kompletten Reaktionsdauer Luft durch die Reaktionslösung gespült. Um zu gewährleisten, dass sich dabei nicht das komplette Lösemittel verflüchtigt, muss ein hochsiedendes Lösemittel eingesetzt werden. Benzonitril hat sich hierfür als geeignet erwiesen.

Zur Synthese von **4a** werden die Verbindungen **3** und **XIa** in Benzonitril suspendiert und für 24 Stunden auf 70°C erhitzt. Luft wird mittels einer Kanüle durch die Reaktionslösung gespült. Anschließend kann das Produkt mit Toluol ausgefällt werden, wobei die Suspension refluxiert werden sollte, um Einschlüsse von Benzonitril zu vermeiden. Der Macrocyclus **4a** kann mit einer Ausbeute von 60 % als beigefarbener Feststoff erhalten werden. Eine Zersetzung setzt ab einer Temperatur von 201°C ein.

Längere Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen haben einen Verlust an Ausbeute zur Folge. Dies wurde auch beim Wechsel des Lösemittels zu Dimethylsulfoxid oder Acetonitril beobachtet. Bei Verwendung von Nitromethan oder Toluol als Lösemittel konnte nur das eingesetzte Edukt **3** als Reaktionsprodukt isoliert werden.

Neben dem in Abbildung 4-22 gezeigten macrocyclischen System $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**4a**) kann durch eine Reaktion von **3** mit **XIb** auch $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HBF}_4$ (**4b**) synthetisiert werden (siehe Abbildung 4-23).

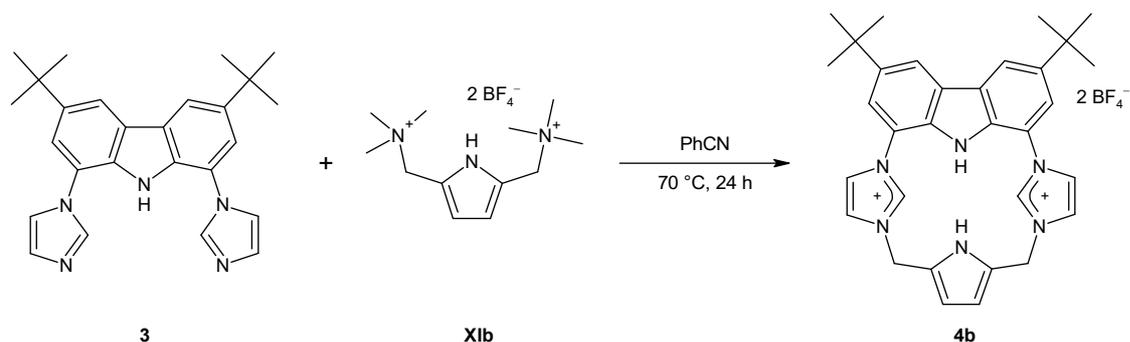
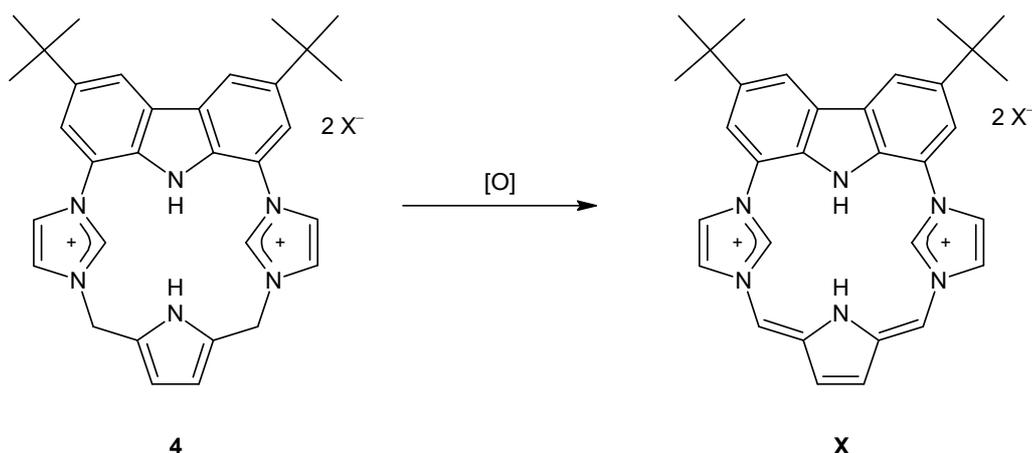


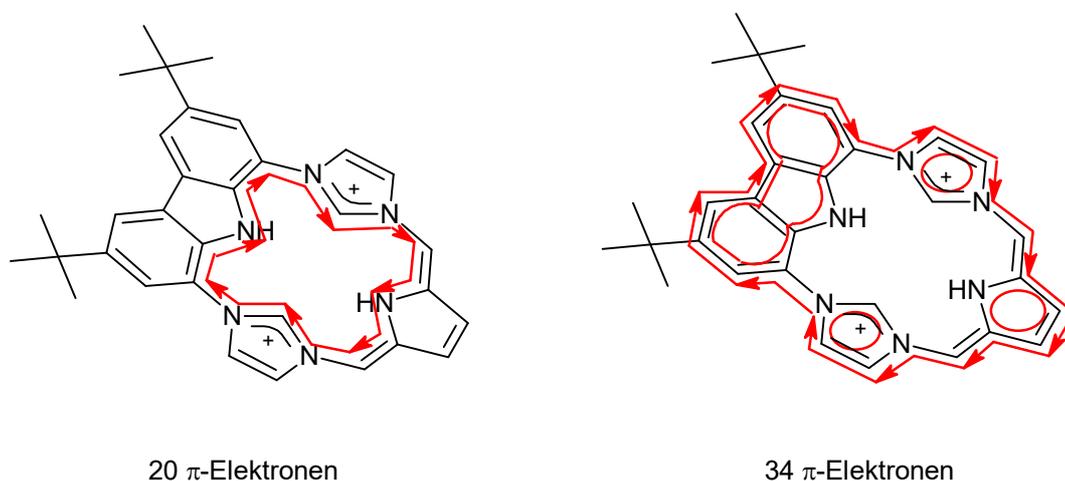
Abbildung 4-23: Synthese des Macrocyclus **4b**.

Die Reaktion wird analog der Reaktion zu **4a** durchgeführt, die Ausbeute ist mit 24 % mit Tetrafluoroborat als Anion jedoch deutlich schlechter. Dies könnte an der besseren Löslichkeit des Salzes mit Tetrafluoroborat als Anion liegen, sodass bei der Aufarbeitung nicht alles Produkt mit Toluol gefällt werden konnte. Zur Verfolgung der Reaktion kann kein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Rohprodukts beziehungsweise der Reaktionslösung aufgenommen werden, da sich das verwendete Lösemittel Benzonitril nur sehr schwer aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt.

Des Weiteren kann $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (**4c**) durch einen Anionenaustausch erhalten werden. Dazu wurde **4a** in Aceton gelöst und eine Lösung von Kaliumhexafluorophosphat in Isopropanol zugegeben. Die Lösung wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel entfernt. Um überschüssiges Kaliumhexafluorophosphat und das entstehende Kaliumiodid zu entfernen wurde der Feststoff mit Wasser gewaschen. Über ein Massenspektrum (ESI) kann gezeigt werden, dass kein Iodid mehr enthalten ist, ansonsten muss erneut mit Wasser gewaschen werden.

4.3.2 Versuche zur Oxidation von **4**

Abbildung 4-24: Allgemeine Reaktion der Oxidation von **4**.

Der 16 Ringatome enthaltene Macrocyclus **4** sollte durch Oxidation unter formaler Abspaltung von Wasserstoff in ein vollständig konjugiertes System mit 34 π -Elektronen (beziehungsweise 20 π -Elektronen) überführt werden. Wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, handelt es sich um einen Macrocyclus, der aus verknüpften Heterocyclen aufgebaut ist.


Abbildung 4-25: Illustration der beteiligten π -Elektronen zur macrocyclischen π -Konjugation.

Ob es sich bei diesem Cyclus um ein nach der Hückel-Regel aromatisches ($(4n+2)$ π -Elektronen) oder ein antiaromatisches ($(4n)$ π -Elektronen) System handelt, hängt davon ab, welche π -Elektronen an der macrocyclischen π -Konjugation beteiligt sind. Dies sollen die Illustrationen in Abbildung 4-25 verdeutlichen. Betrachtet man den

Macrocyclus als ein konjugiertes Annulen, tragen nur die π -Elektronen des kleinst möglichen Cyclus zur Aromatizität bei und es handelt sich um ein antiaromatisches $(4n)$ π -Elektronen System. Sind jedoch alle π -Elektronen an der macrocyclischen π -Konjugation beteiligt, handelt es sich mit 34 π -Elektronen um ein aromatisches System. Es darf auch hier der Anteil der lokalen Aromatizität nicht vernachlässigt werden, welche zur globalen Aromatizität beiträgt. Eine genaue Beschreibung der Aromatizität kann nur über anspruchsvolle Rechnungen vorgenommen werden, welche den Rahmen dieser synthetischen Arbeit übersteigen.

Die Oxidation von Macrocyclen ist vor allem an porphyrinoiden Systemen ein häufig durchgeführter Syntheseschritt. Die Reaktion, wie sie in Abbildung 4-24 dargestellt ist, wurde mit verschiedenen Oxidationsmitteln unter verschiedenen Bedingungen getestet. In Tabelle 4-3 ist eine Übersicht über durchgeführte Versuche gegeben.

Tabelle 4-3: Übersicht über durchgeführte Experimente und deren Bedingungen zur Oxidation des Macrocyclus 4.

Oxidationsmittel	Redox- potential E_0 [mV]	Lösemittel	Bedingungen
5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ)	$\sim 1000^{[104]}$	DMSO	Von RT – 100 °C, bis zu 4 d Reaktionszeit, verschiedene Gegenionen von 4, teilweise Zusatz von TFA oder Et ₃ N
		DCM	
		MeCN	
		Benzol Toluol	
1,4-Benzochinon	$699^{[105]}$	MeCN DMSO	Von 80 – 90 °C, bis zu 5 d Reaktionszeit, PF ₆ ⁻ oder I ⁻ als Gegenion
Mangan(IV)-oxid (MnO₂)		DMSO	Von RT – 80 °C, bis zu 3 d Reaktionszeit, BF ₄ ⁻ oder I ⁻ als Gegenion
		DCM	
		CH ₃ Cl	

Cer(IV)- ammoniumnitrat (CAN)	1610 ^[106]	MeCN	Von RT – 100 °C,
		DCM	bis zu 5 d Reaktionszeit,
		DMSO	verschiedene Gegenion von 4
Triphenylmethyl- tetrafluoroborat (Trityl·BF₄)		MeCN	Von RT – 90 °C,
		DCM	bis zu 18 d Reaktionszeit,
		DMSO	PF ₆ ⁻ als Gegenion,
		THF	teilweise Zugabe von Base
Trichlorisocyanursäure (TCCA)			RT,
		MeCN	30 min bis 3 h, BF ₄ ⁻ als Gegenion, teilweise Zusatz von Et ₃ N
Bis-((4-dimethyl- amino)pyridin)phenyl- iodoniumdinitrat (PhI(DMAP)₂)			RT,
		DCM	bis zu 2 d Reaktionszeit, PF ₆ ⁻ oder BF ₄ ⁻ als Gegenion

Die Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

4.3.2.1 Oxidation mit Chinonen

Bei Chinonen handelt es sich um Oxidationsmittel, welche aus einem 8 π -Elektronensystem durch Reduktion in ein 6 π -Elektronensystem überführt werden. Die am häufigsten als Oxidationsmittel eingesetzten Chinone sind 1,4-Benzochinon, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon (Chloranil) und 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), wobei für die Oxidation von Porphyrinoiden vor allem Chloranil und 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon eingesetzt werden.^[107]

Die Oxidation mit Chinonen erfolgt unter Dehydrierung, welche erfolgreich ist, wenn Verbindungen in ihre stabilere Form überführt werden können. Dabei wird angenommen, dass zuerst ein Hydrid-Ion auf das Chinon übertragen wird, wobei das Hydrochinon-Anion unter Protonenaufnahme zum Hydrochinon reduziert wird und dabei die entsprechende ungesättigte Verbindung entsteht. Durch den Zusatz einer Brønsted-Säure

kann die Reaktion beschleunigt werden, da der Reaktionsschritt der Hydridabstraktion beschleunigt werden kann.

Zur Durchführung der Oxidationsversuche des Macrocyclus **4** wurden *J. Young* NMR-Röhrchen genutzt um eine NMR spektroskopische Reaktionsverfolgung zu ermöglichen. Dazu wurde **4** in dem jeweiligen deuterierten Lösemittel (siehe Tabelle 4-3) vorgelegt und das Oxidationsmittel zugegeben.

Da bei der Oxidation mit 1,4-Benzochinon keine Umsetzung festgestellt werden kann, beziehungsweise bei hohen Temperaturen (130 °C) eine Zersetzung zu einem nicht identifizierbaren Produkt abläuft, wird auf das stärkere Oxidationsmittel 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon zurückgegriffen. Für diese Umsetzung werden verschiedene Lösemittel getestet. In Benzol-d₆, Toluol-d₈ und Chloroform-d₁ findet keine Reaktion statt. Dies liegt vermutlich an der schlechten Löslichkeit von **4** in dem jeweiligen Lösemittel.

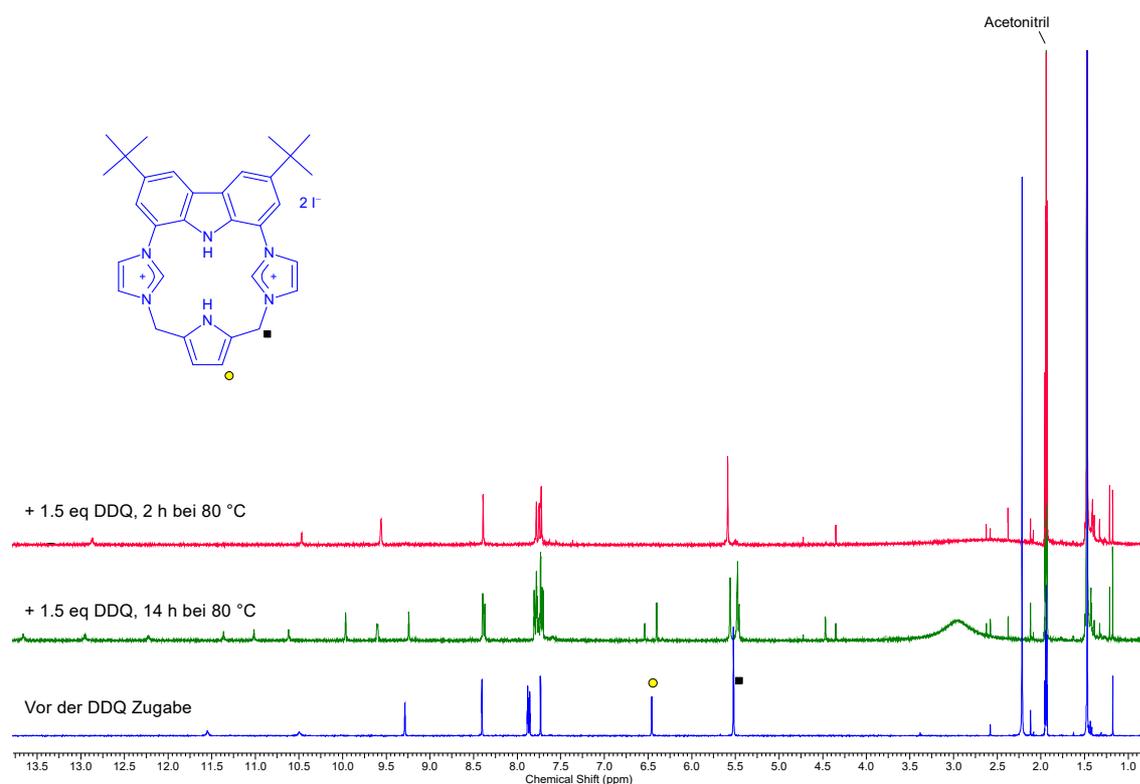


Abbildung 4-26: Reaktionsverlauf der Oxidation von **4a** mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon in CD₃CN.

In Abbildung 4-26 ist das ¹H-NMR Spektrum der Reaktion von **4a** mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon in Acetonitril-d₃ zu unterschiedlichen Zeitpunkten

dargestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Edukts ist in blau dargestellt. Für einen leichteren Überblick ist außerdem die Struktur des Eduktes abgebildet und die für diese Reaktion wichtigen Protonensignale sind markiert. Das in grün dargestellte $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die Reaktionslösung nach der Zugabe von 1.5 Äquivalenten 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden bei 80 °C. Es sind Signale für eine neue Spezies im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zu erkennen. Um die Reaktion zu beschleunigen wurden erneut 1.5 Äquivalente 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden bei 80 °C ist die Reaktion vollständig abgelaufen.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der neuen Spezies **5** zeigt kein Signal für die Protonen des Pyrrolrings (siehe Abbildung 4-26, in rot dargestelltes Spektrum). Es muss folglich eine Reaktion an dieser Position stattgefunden haben. Würde die erwartete Oxidation ablaufen, sollte sich das Protonensignal des Pyrrolrings in der chemischen Verschiebung ändern, nicht jedoch in der Intensität. Das Protonensignal der Methylengruppen dagegen sollte sowohl eine Änderung in der chemischen Verschiebung als auch in der Intensität aufweisen.

Diese Reaktion läuft ebenfalls mit Dimethylsulfoxid- d_6 als Lösemittel ab, allerdings werden hier weniger Äquivalente an 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon benötigt. Durch einen Überschuss an 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon oder eine höhere Temperatur kann die Reaktion jedoch beschleunigt werden.

Eine mögliche Erklärung für diese Reaktion kann gefunden werden, betrachtet man die Redoxpotentiale für 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon und Iodid, siehe Abbildung 4-27.

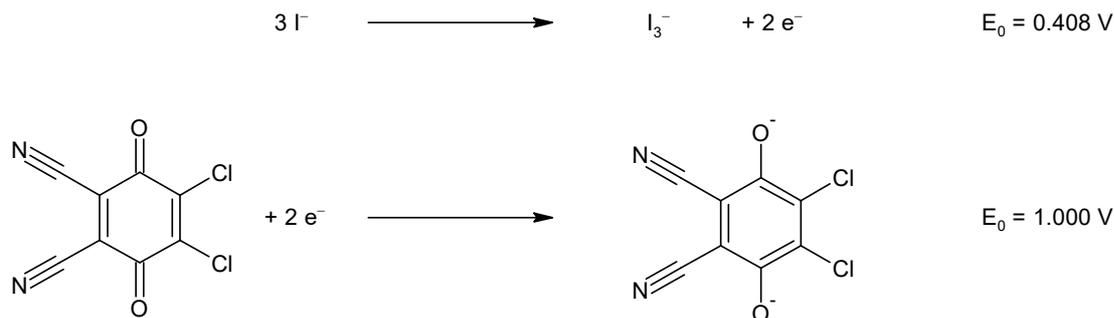


Abbildung 4-27: Redoxpotentiale für die Oxidation von Iodid und die Reduktion von DDQ.^[104,108]

Folglich ist 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzoquinon in der Lage das Gegenion Iodid zu I_3^- zu oxidieren. Zur Bestätigung konnten aus einer Lösung dieser Reaktion in Chloroform farblose Einkristalle gewonnen werden, welche röntgenographisch untersucht wurden. In Abbildung 4-28 ist die erhaltene Molekülstruktur abgebildet, in welcher als Gegenion ein Iodid und ein Triiodid vorliegen. In der asymmetrischen Einheit sind jeweils ein Cyclus und zwei Moleküle Chloroform vorhanden.

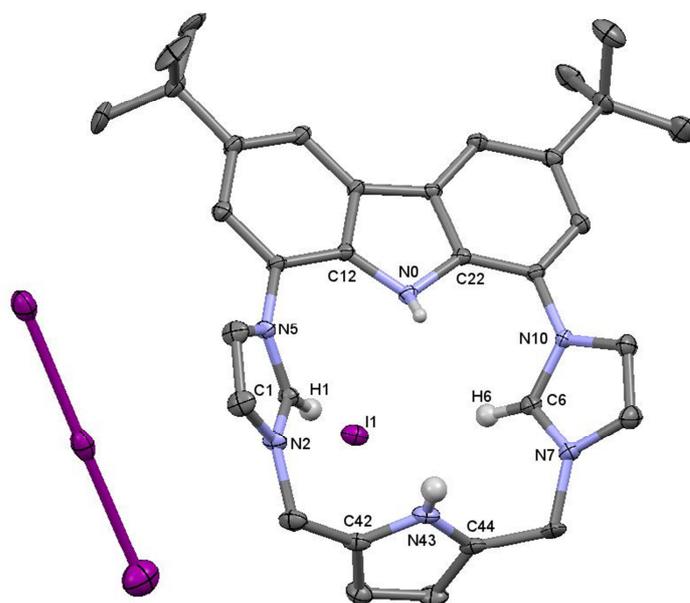


Abbildung 4-28: Molekülstruktur eines Zwischenprodukts bei der Oxidation. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben, Wasserstoffatome (mit Ausnahme der in die Mitte des Cyclus zeigenden) und Lösemittelmoleküle werden zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 4-4: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°).

Ausgewählte Abstände (Å)		Ausgewählte Winkel (°)	
N2 – C1	1.331(3)	N2 – C1 – N5	107.9(2)
N5 – C1	1.338(3)	N7 – C6 – N10	108.5(2)
H1 ⋯ I1	2.955	C12 – N0 – C22	107.1(2)
H6 ⋯ I1	2.992	C42 – N43 – C44	109.8(3)
H0 ⋯ I1*	2.875		
H43 ⋯ I1*	2.763		

Der Cyclus liegt nicht flach vor, sondern die jeweils gegenüber stehenden Ringe sind gegeneinander gekippt. Der Winkel zwischen den Ebenen des Carbazols und der Imidazole beträgt 47.5° beziehungsweise 50.8° und der Winkel zwischen den Ebenen des Carbazols und des Pyrrols beträgt 74.2° . Dies wird durch eine Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen und dem Iodid begünstigt. Die Abstände von 2.763, 2.875, 2.992 und 2.955 Å liegen jeweils unter der Summe der van-der-Waals-Radien (3.18 Å). In der Festkörperstruktur ist eine Wechselwirkung zwischen den Imidazol-H2' Atomen eines Moleküls und den NH-Atomen des Pyrrols und Carbazols eines zweiten Moleküls mit einem Iodid zu erkennen.

In einem weiteren Reaktionsschritt kann das durch die Oxidation gebildete Triiodid das Rückgrat des Pyrrolrings iodieren, wodurch das in Abbildung 4-29 gezeigte Molekül **5** entsteht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum wird ein Signal bei 80.1 ppm erhalten, welches im typischen Bereich für Halogen-gebundene Kohlenstoffatome liegt. Dies konnte auch über eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt werden, in der ein Massenpeak bei $m/z = 755.2$ für $[\text{M}-\text{H}]^+$ erhalten wird.

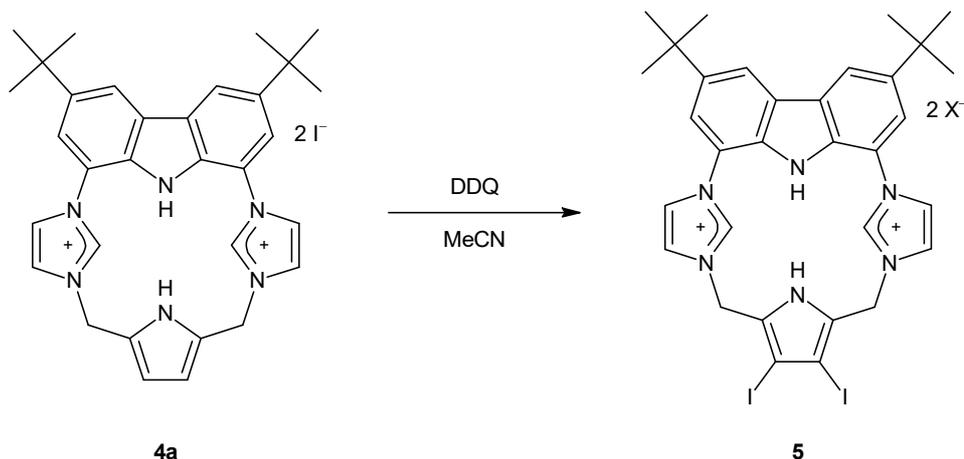


Abbildung 4-29: Bei der Oxidation mit DDQ ablaufende Reaktion.

Das Gegenion der kationischen Verbindung **5** kann jedoch nicht identifiziert werden. Eine Möglichkeit wäre, dass ein Hydrochinonanion des 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinons vorliegt, allerdings können weder im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR noch im Massenspektrum (ESI $^-$) Hinweise darauf gefunden werden. Im erhaltenen Massenspektrum ist ein Peak bei m/z 215.8 (ESI $^-$) vorhanden, wobei bisher nicht geklärt werden konnte von welcher Verbindung dieser stammt. In dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum sind drei nicht zu Verbindung **5** gehörige Signale zu sehen, bei 47.2, 75.5 und 211.2 ppm, dabei könnte es sich allerdings auch um Artefakte aus der Messung handeln.

Um die Iodierung des Pyrrols zu vermeiden wird ein Austausch des Anions von **4a** angestrebt. Nach einer Umsalzung mit NaBPh_4 wird erneut eine Oxidation mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon durchgeführt. Auch hier findet eine Oxidation des Anions statt. Dabei bildet sich in diesem Fall Benzol, welches im ^1H -NMR Spektrum identifiziert werden konnte. Bei einer weiteren Umsalzung mit KBF_4 waren aufgrund dessen schlechter Löslichkeit noch Reste von Iodid enthalten, was wiederum zu einer Iodierung des Pyrrols führte.

Über einen alternativen Reaktionsweg mit 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrrol-bis(tetrafluoroborat) (**XIb**) konnte eine iodidfreie Verbindung **4b** dargestellt (siehe Abbildung 4-23). Es konnte bei der durchgeführten Reaktion ebenfalls nicht das gewünschte Produkt **X** erhalten werden. Aufgrund der Menge an Signalen im ^1H -NMR Spektrum kann das oder die entstehenden Produkte nicht identifiziert werden.

Mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon als Oxidationsmittel kann folglich in bestimmten Fällen eine Reaktion von **4** beobachtet werden, dabei handelt es sich jedoch nicht um die Oxidation des Macrocyclus zu einem konjugierten System.

4.3.2.2 Oxidation mit MnO_2

Mangandioxid kann für viele verschiedene Oxidationen eingesetzt werden, unter anderem auch für die Oxidation zu aromatischen Systemen.^[109,110] Die Oxidation für ein ähnliches Molekül wie **4** konnte mit Mangandioxid bereits erfolgreich durchgeführt werden.^[111]

Die Reaktionen werden mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid in Dichlormethan beziehungsweise Chloroform durchgeführt. Zur Durchführung der Reaktion wurde **4** und Mangandioxid in Dichlormethan suspendiert und für vier Stunden refluxiert. Anschließend wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösemittel entfernt. Es wird ein 1H -NMR Spektrum aufgenommen, in welchem jedoch nur sehr breite Signale zu erkennen sind, sodass das Produkt nicht identifiziert werden kann.

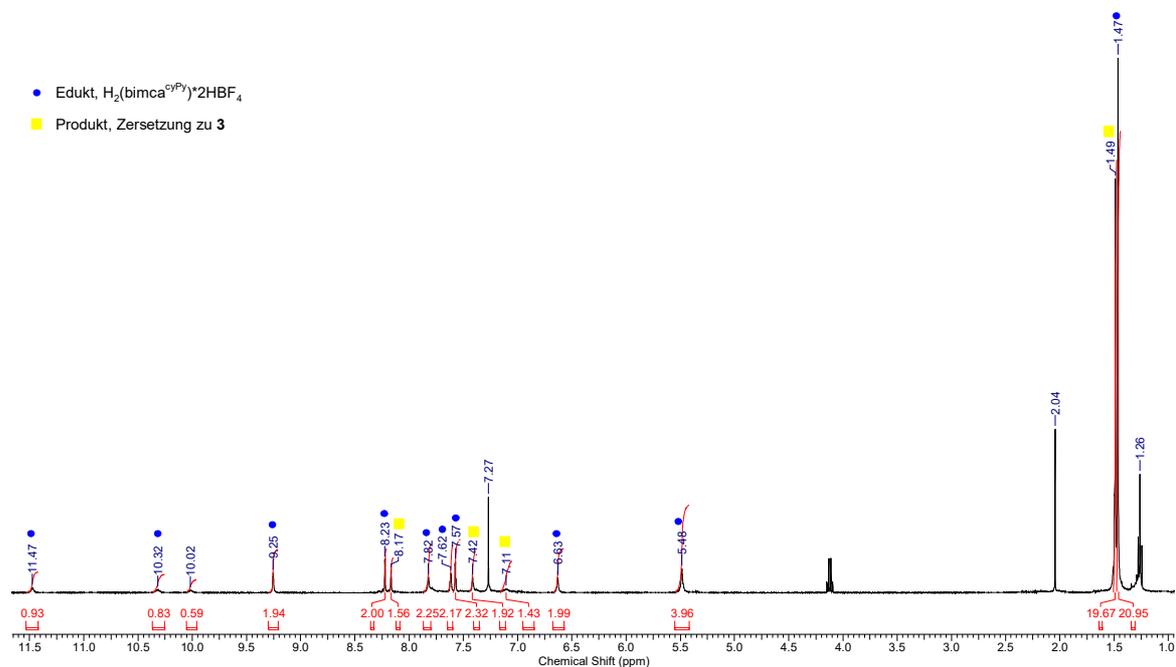


Abbildung 4-30: 1H -NMR Spektrum des Reaktionsgemisch nach drei Tagen bei 80 °C in Chloroform.

In Chloroform konnte bei der Umsetzung von **4b** mit MnO₂ die Bildung einer neuen Spezies beobachtet werden, in Abbildung 4-30 ist das ¹H-NMR Spektrum des Reaktionsgemischs nach drei Tagen bei 80 °C abgebildet. Mit einem blauen Kreis sind die Signale des Eduktes **4b** gekennzeichnet, mit einem gelben Rechteck die des Produkts. Bei dem entstehenden Produkt handelt es sich um ein Zersetzungsprodukt, wobei die Pyrroleinheit abgespalten wurde und das Grundgerüst **3** wieder erhalten wurde.

4.3.2.3 Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat

Cer(IV)-ammoniumnitrat ist ein starkes Oxidationsmittel ($E_0 = 1.61 \text{ V}$) und reagiert über einen Eielektronentransfer zu Cer(III).^[106]

Die Reaktionen wurden in Dimethylsulfoxid-d₆ bei 60 °C und 100 °C durchgeführt, wobei bei höheren Temperaturen eine schnellere Umsetzung stattfindet. Es konnte allerdings, wie bei der Oxidation mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon, nur das Verschwinden des Signals der Pyrrolrückgratprotonen im ¹H-NMR Spektrum beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass bei dieser Reaktion ebenfalls eine Iodierung des Pyrrolrings zu **5** stattfindet. Auch unter Verwendung von **4b**, also mit BF₄⁻ als Gegenion, kann ¹H-NMR spektroskopisch nur das Verschwinden des Signals der Pyrrolrückgratprotonen beobachtet werden. Vermutlich enthielt das Edukt (welches durch einen Anionenaustausch erhalten wurde) noch Iodid als Verunreinigung, wobei ebenfalls eine Iodierung des Pyrrols stattfinden kann.

4.3.2.4 Oxidation mit Trichlorisocyanursäure

Trichlorisocyanursäure (TCCA) kann ebenfalls zur Oxidation genutzt werden, wobei stickstoffhaltige Heterocyclen unter Aromatisierung oxidiert werden können.^[112]

Bei einer Reaktion mit Trichlorisocyanursäure in Acetonitril ist bereits nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag ausgefallen, welcher abgetrennt wurde und ¹H-NMR spektroskopisch untersucht wurde. Allerdings fällt hier, wie bei der Oxidation mit 5,6-Dichlor-2,3-dicyano-1,4-benzochinon, auf, dass das Signal für die Pyrrolrückgrat-

protonen nicht vorhanden ist. Da Trichlorisocyanursäure ebenfalls ein gutes Chlorierungsmittel ist, könnte unter diesen Bedingungen auch eine Chlorierung des Pyrrolringes stattfinden. Auch die Zugabe von Triethylamin als Base bewirkte keine Veränderung des Reaktionswegs.

4.3.2.5 Oxidation mit Trityltetrafluoroborat

Bei dem verwendeten Triphenylmethyl-Kation handelt es sich durch das schlecht koordinierende Gegenion Tetrafluoroborat um einen guten Hydridabstraktor. Es sollte daher untersucht werden, ob es damit möglich ist von **4** ein Hydrid zu abstrahieren, um dann durch Zugabe einer Base zum oxidierten Macrocyclus zu gelangen.

Bei einer Umsetzung von **4** mit dem Trityl-Kation kann in deuteriertem Acetonitril bei 50 °C keine Reaktion beobachtet werden. Wird die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt (bei Temperaturen von 50 °C bis 85 °C), kann das Einsetzen einer Reaktion über ¹H-NMR Spektroskopie beobachtet werden, das dabei entstehende Produkt kann jedoch aufgrund der Vielzahl der Protonensignale nicht identifiziert werden. Gibt man zu dem Reaktionsgemisch eine Base läuft weiterhin nur eine nicht identifizierbare Zersetzung ab. Ein solcher Reaktionsverlauf kann ebenfalls für die Reaktion in anderen Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid und Tetrahydrofuran beobachtet werden.

4.3.2.6 Oxidation mit Bis-((4-dimethylamino)pyridin)phenyliodoniumditriflat

Das Iodoniumsalz Bis-((4-dimethylamino)pyridin)phenyliodoniumditriflat (PhI(DMAP)₂) wurde nach einer Synthesevorschrift von *Weiß* dargestellt.^[113] Die Synthese wurde ausgehend von (Diacetoxiyod)benzol, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat und 4-(Dimethylamino)pyridin in Dichlormethan durchgeführt. Bei der Reaktion fällt ein Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet wurde.²

² Die Synthese wurde von Manfred Steimann durchgeführt.

Das Iodoniumsalz Bis-((4-dimethylamino)pyridin)phenyliodoniumdinitrat ist unter Abspaltung von Iodbenzol und 4-(Dimethylamino)pyridiniumtriflat in der Lage als Oxidationsmittel zu agieren. Dazu wurde es in Dichlormethan suspendiert und eine Suspension von **4** in Dichlormethan wurde zugegeben. Kurz nach dem Zusammengeben der zwei Suspensionen erhält man eine braune Lösung, welche für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums kann gezeigt werden, dass **4** nicht zu dem gewünschten Macrocyclus **X** oxidiert wurde. Aufgrund von breiten und zum Teil überlagerten Protonensignalen kann jedoch das Produkt der Reaktion nicht identifiziert werden.

4.3.3 Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HX}$ (**6**)

Zur Darstellung eines macrocyclischen Ligandsystems mit einer Methylschutzgruppe am Pyrrol-Stickstoffatom wurden verschiedene Syntheserouten getestet, wie beispielsweise die in Abbildung 4-31 gezeigte Methylierung des Macrocyclus **4** zu **6**.

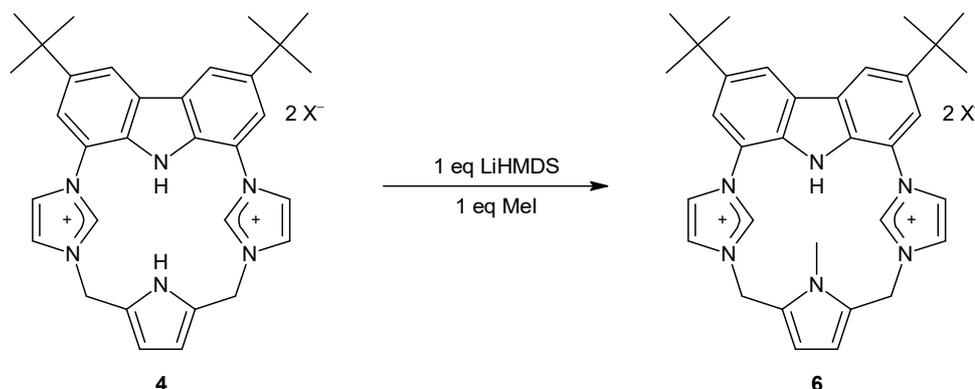


Abbildung 4-31: Untersuchte Methylierung des Macrocyclus **4**.

Zur Durchführung der Reaktion wurde **4** in deuteriertem Acetonitril oder deuteriertem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit einem Äquivalent Lithiumhexamethyldisilazid versetzt. Die Zugabe von Methyljodid erfolgte zwischen fünf Minuten und zwei Tagen nach Reaktionsbeginn. Über eine $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung konnte jedoch nur eine Zersetzung des Macrocyclus **4** beobachtet werden, wobei die Pyrroleinheit abgespalten wurde und die Protonensignale von **3** erhalten wurden.

Anhand der pK_s -Werte³ von Carbazol (19.9 in DMSO) und Pyrrol (23.0 in DMSO) kann gezeigt werden, dass bei einem positiven Reaktionsverlauf eine Methylierung des Carbazol-Stickstoffatoms wahrscheinlicher ist als die des Pyrrol-Stickstoffatoms. Aufgrund dessen wurden weitere Methylierungsversuche mit 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrroldiiodid (**XIa**) durchgeführt.

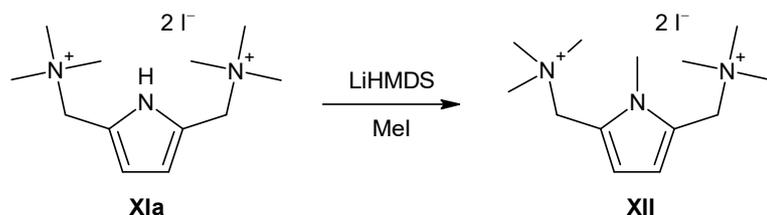


Abbildung 4-32: Untersuchte Methylierung von 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrroldiiodid (**XIa**).

Die in Abbildung 4-32 gezeigte Reaktion wurde in Acetonitril und Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur für einen Tag beziehungsweise für zwei Stunden durchgeführt. Im erhaltenen ¹H-NMR Spektrum konnte jedoch keine Umsetzung festgestellt werden. Auch durch eine Erhöhung der Temperatur auf 90 °C konnten nur die Protonensignale des Edukts **XIa** erhalten werden.

Da die Synthese von H(bimca^{cyMPy})-2HI (**6a**) über eine Methylierung von **4** beziehungsweise **XI** nicht erfolgreich verlief, wurde eine Synthese nach *Kim* angestrebt.^[103] Diese Synthese wurde im Zuge einer Bachelorarbeit von *Lorenz* durchgeführt.^[114] Es wurde eine *Mannich*-Reaktion von Methylpyrrol mit Formaldehyd und Dimethylaminhydrochlorid durchgeführt. Wie in Abbildung 4-33 gezeigt, kann in einem weiteren Schritt mit Methyljodid oder Methyl-Meerweinsalz eine Methylierung an den Aminogruppen stattfinden.

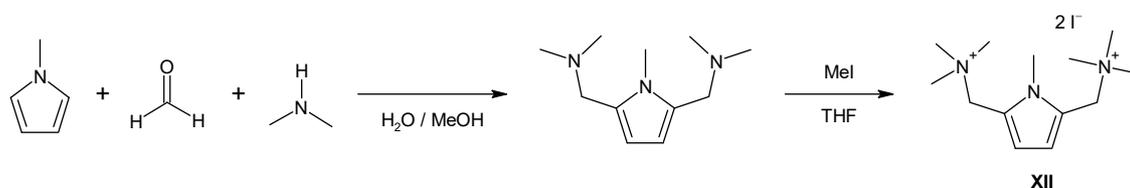


Abbildung 4-33: Synthese von **XII**.

³ Zu den verwendeten Basen werden die pK_s -Werte der korrespondierenden Säuren angegeben. Diese Werte stammen aus den Daten von *Evans*^[131] und *Bordwell*^[132]. Je größer der pK_s -Wert, desto größer die Basenstärke der Verbindung.

Aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril konnten bei Raumtemperatur farblose Einkristalle gewonnen werden. Diese wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht und es konnte die in Abbildung 4-34 gezeigte Molekülstruktur erhalten werden. In der asymmetrischen Einheit sind vier dieser Pyrrolmoleküle und zwei Moleküle Acetonitril enthalten.

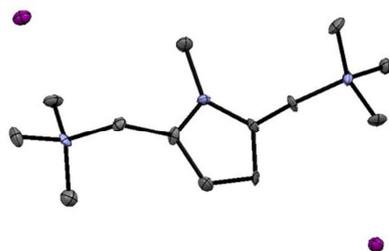


Abbildung 4-34: Molekülstruktur von **XII**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome sowie Lösemittelmoleküle nicht abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Um zu dem geschlossenen Macrocyclus zu gelangen, wird 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-N-methyl-pyrroldiiodid (**XII**) mit **3** umgesetzt.

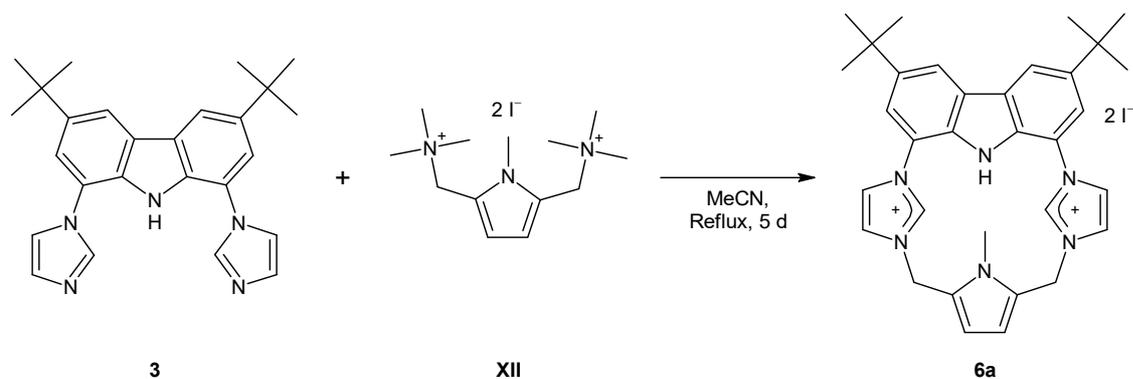


Abbildung 4-35: Synthese von **6a**.

Führt man die Synthese unter den gleichen Bedingungen wie für die Synthese von **4** durch, ist die Ausbeute deutlich geringer. Vermutlich hängt dies mit dem erhöhten sterischen Anspruch der Methylgruppe gegenüber dem Proton zusammen. Durch längere Reaktionszeiten kann die Ausbeute jedoch erhöht werden (36 %). Außerdem muss bei dieser Reaktionsdurchführung keine Luft durch die Lösung gespült werden, da der entstehende Cyclus gegen eine Zersetzung bei Deprotonierung stabil sein sollte. Aufgrund dessen und für eine leichtere Aufarbeitung wird Acetonitril als Lösemittel

genutzt. Wird Benzonitril nicht vollständig aus dem Niederschlag entfernt, verklumpt dieser leicht und eine Filtration ist nicht möglich. Durch die Verwendung von Acetonitril kann der während der Reaktion entstehende Niederschlag abfiltriert werden. Nach Waschen mit Methanol erhält man **6a** als violetten Feststoff.

Für einen Anionenaustausch wird $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**6a**) mit einem Überschuss Kaliumhexafluorophosphat in einem Lösemittelgemisch von Aceton und Isopropanol (2:1) suspendiert. Anschließend kann der Niederschlag abfiltriert werden, welcher mit viel Wasser gewaschen werden sollte um restliches Kaliumhexafluorophosphat und entstehendes Kaliumiodid zu entfernen. Der Macrocyclus $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (**6c**) wird als beigefarbener Feststoff erhalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die beiden cyclischen Systeme **4** und **6** erfolgreich dargestellt werden konnten. Die Synthese der vollständig konjugierten Macrocyklen sowie der Versuch der Oxidation von **4** zu einem vollständig konjugierten System verlief jedoch erfolglos.

5. Bimca-Derivate mit funktionellen Gruppen

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die C_{sp^3} -N Bindungsknüpfung an **3** über eine nucleophile Substitution durch Reaktion eines Alkylhalogenids mit **3** durchgeführt werden kann, wie die allgemeine Darstellung in Abbildung 3-1 zeigt. Auf diese Weise können Alkylketten eingeführt und Bisimidazoliumsalze dargestellt werden.^[43,45]

Neben den schon bekannten Bimca^{Alkyl}-Derivaten sollten auch Alkylketten mit weiteren Funktionalitäten eingeführt werden. Es wurden zwei Alkylhalogenide genutzt, zum einen 2-Bromethanol und zum anderen 1,2-Dibromethan um eine Hydroxyethyl-beziehungsweise Bromoethyl-Kette einzuführen. Beide funktionellen Gruppen sind reaktiv und können für eine weitere Funktionalisierung des Moleküls genutzt werden. Für die Darstellung von Metallkomplexen wird ein unterschiedliches Verhalten der beiden funktionellen Gruppen erwartet: Während die Hydroxidgruppen an das Metall koordinieren können und dieses so sterisch abschirmen, können die Bromide über eine oxidative Addition reagieren, wenn das Metallzentrum in der Lage ist eine solche Reaktion einzugehen.

In diesem Kapitel soll die Synthese der funktionalisierten Bimca-Derivate sowie die Versuche zur weiteren Funktionalisierung besprochen werden. Das Verhalten gegenüber Metallen wird in Kapitel 7 diskutiert.

5.1 H(bimca^{EtOH})-2HBr (7)

5.1.1 Synthese von H(bimca^{EtOH})-2HBr (7)

Die Darstellung des Bisimidazoliumsalzes H(bimca^{EtOH})-2HBr (7) verläuft über eine nucleophile Substitution, bei welcher **3** mit 2-Bromethanol unter Abspaltung eines Bromids ein Imidazoliumsalz ausbildet. 2-Bromethanol eignet sich gut für eine solche Substitutionsreaktion, da die Reaktivität der zwei funktionellen Gruppen unterschiedlich ist. Bei Bromanionen handelt es sich um eine deutlich bessere Abgangsgruppe als bei Hydroxiden, aufgrund dessen werden keine Nebenreaktionen erwartet.

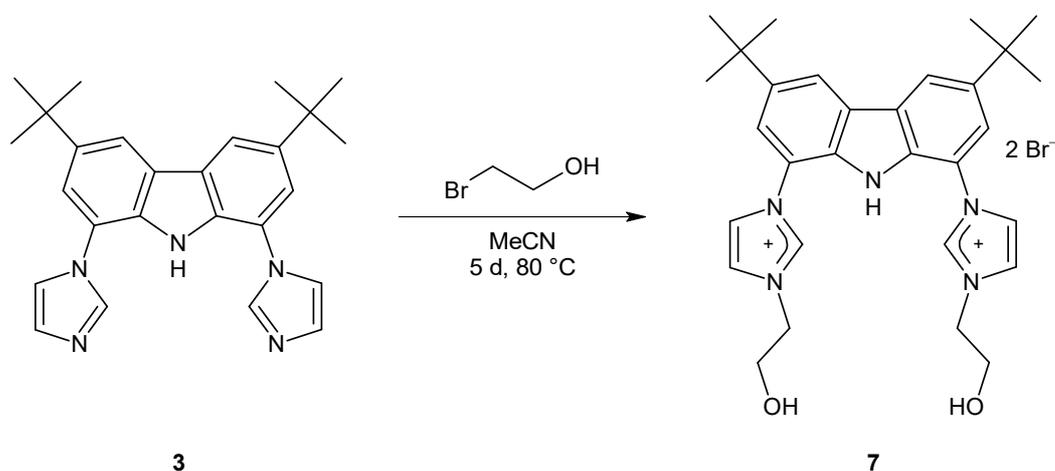


Abbildung 5-1: Darstellung von H(bimca^{EtOH})-2HBr (7).

Zur Synthese von H(bimca^{EtOH})-2HBr (7) wird **3** in Acetonitril suspendiert und zunächst mit zwei Äquivalenten 2-Bromethanol versetzt. Die Reaktion wird für fünf Tage auf 80 °C erhitzt, wobei eine Änderung der Reaktionszeit auf sechs Tage sowie der Temperatur auf 70 – 85 °C keine entscheidenden Unterschiede aufzeigt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Um die vorhandene Verunreinigung (vermutlich handelt es sich um ein einfach alkyliertes Imidazoliumsalz und/oder Edukt) zu minimieren wird die Menge an 2-Bromethanol auf drei Äquivalente erhöht. Dadurch konnte die Ausbeute auf 54 % erhöht werden. Es handelt sich bei **7** um einen weißen Feststoff, der sich ab einer Temperatur von 230 °C zersetzt.

Bei der Aufreinigung sollten protische Lösemittel vermieden werden, da sich diese nur schwierig wieder entfernen lassen. Bei dem Versuch das Produkt aus einer Lösung in einem protischen Lösemittel mit Pentan oder anderen unpolaren Lösemitteln wieder zu fällen bildet sich ein schleimiger Niederschlag, welcher sowohl Glasfritten unterschiedlicher Porengröße wie auch Filterpapier verstopfte/zusetzte und eine Filtration praktisch unmöglich machte. Wasserstoffbrückenbindungen, welche mit protischen Lösemitteln ausgebildet werden können, könnten die schleimige Konsistenz des Niederschlags erklären. Durch Refluxieren des Rohprodukts in Aceton konnte **7** schließlich aus dem Niederschlag rein isoliert werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **7** in deuteriertem Dimethylsulfoxid sind häufig breite Signale zu sehen. Das Lösemittel Dimethylsulfoxid ist stark hygroskopisch und weist daher meistens einen sehr hohen Wassergehalt auf. Dieses kann mit den Hydroxidgruppen von **7** wechselwirken, beispielsweise unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, was eine Verbreiterung der NMR Signale zur Folge haben kann.

5.1.2 Funktionalisierung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**)

Um weitere nucleophile Reaktionen an **7** zu erleichtern sollten die Hydroxidgruppen in eine bessere Abgangsgruppe überführt werden. Eine häufig genutzte Reaktion zur Funktionalisierung von Alkoholen ist die Tosylierungsreaktion, wodurch eine *p*-Toluolsulfonylgruppe eingeführt wird.

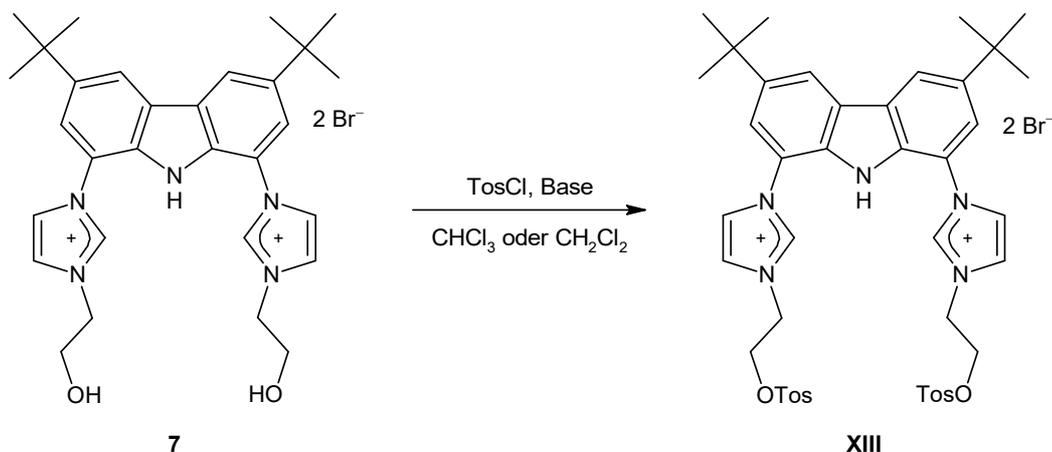


Abbildung 5-2: Darstellung von **XIII**.

Zur Durchführung wurde $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (7) in Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Tosylchlorid getropft. Zur Beendigung der Reaktion wurde nach drei bis 24 Stunden Salzsäure zugegeben und das Produkt anschließend mit Chloroform extrahiert. Nach $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischer Untersuchung konnte die Entstehung eines Imidazoliumsalzes festgestellt werden. Allerdings handelt es sich dabei vermutlich um $3 \cdot 2\text{HCl}$, wobei das Edukt durch die zugegebene Salzsäure protoniert wurde.

Ein Problem bei der durchgeführten Reaktion könnte das Lösemittel darstellen. Da keine absoluten Lösemittel verwendet wurden, könnte durch Reaktion von Tosylchlorid mit Wasser *p*-Toluolsulfonsäure entstanden sein. Dieses kann zwar ebenfalls als Tosylierungsreagenz eingesetzt werden, allerdings nur unter Einsatz weiterer Reagenzien.^[115]

Um diesen Möglichkeiten entgegenzuwirken sollte die Reaktion in absolutem Chloroform beziehungsweise absolutem Dichlormethan durchgeführt werden. Ebenfalls könnte der Austausch der Base zu beispielsweise Triethylamin untersucht werden.^[116]

5.2 H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**)

5.2.1 Synthese von H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**)

Eine weitere Ligandvorstufe konnte durch die Umsetzung von **3** mit 1,2-Dibromethan erhalten werden. Es handelt sich bei dem Bisimidazoliumsalz **8** um ein Ligandsystem, welches mit guten Abgangsgruppen funktionalisiert ist, was weitere Modifikationen erleichtert. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Synthese von **8** durch entsprechende Nebenreaktionen erschwert werden kann.

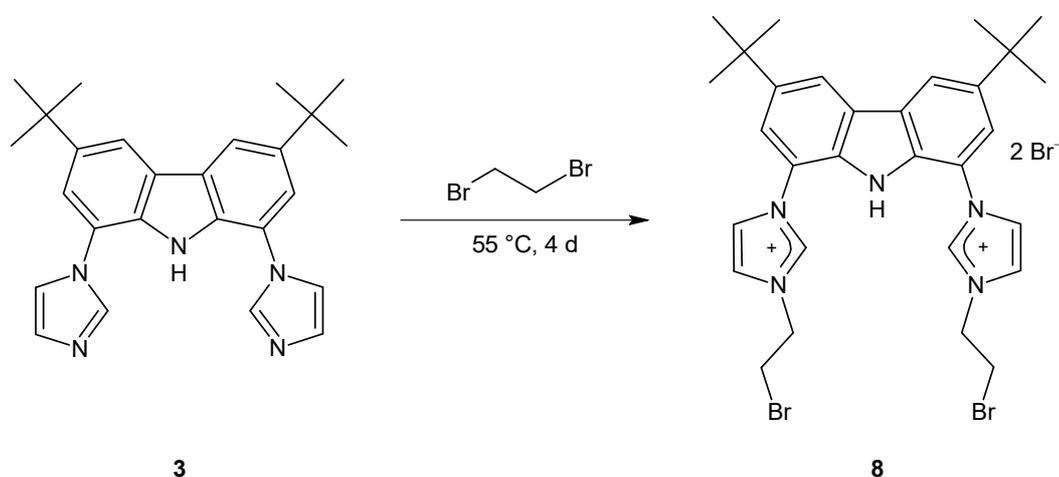


Abbildung 5-3: Darstellung von H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**).

Daher wird für die Darstellung von H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**) das Carbazolrückgrat **3** in einem Überschuss 1,2-Dibromethan suspendiert und für vier Tage bei 55 °C zur Reaktion gebracht. Wichtig ist dabei, dass ein großer Überschuss (1000 Äquivalente) 1,2-Dibromethan verwendet wird, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Nach Beendung der Reaktion kann der Überschuss an 1,2-Dibromethan abdestilliert werden. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen und man erhält einen violetten Feststoff mit 81 % Ausbeute. Oberhalb einer Temperatur von 264 °C zersetzt sich die Verbindung **8**.

Wird die Konzentration an 1,2-Dibromethan verringert, entweder durch einen geringeren Überschuss an 1,2-Dibromethan oder durch die Verwendung eines Lösemittels, erhöht

sich die Bildung eines Nebenprodukts. Bei dem Nebenprodukt handelt es sich um ein ethylenverbrücktes Bis-Pincersystem (s. Kapitel 6.1). Dieses besitzt eine sehr ähnliche Löslichkeit wie **8**. Durch Filtration über Kieselgel mit verschiedenen Lösemitteln (wobei nacheinander die Lösemittel Diethylether, Dichlormethan, Aceton und Isopropanol verwendet wurden) ist es möglich die zwei Ligandvorstufen voneinander zu trennen. Diese Filtration muss jedoch je nach Verhältnis der entstandenen Produkte mehrmals durchgeführt werden und ist mit einem Ausbeuteverlust verbunden.

5.2.3 Funktionalisierung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**)

Durch Umsetzung von **8** mit einer Base kann unter Eliminierung von HBr eine Olefin-Funktionalisierung des Ligandsystems erreicht werden. Diese Reaktion wurde zuerst unter Verwendung einer Aminbase (siehe Kapitel 5.3.3) beobachtet, es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Reaktion auch mit anderen Basen abläuft (siehe Abbildung 5-4).

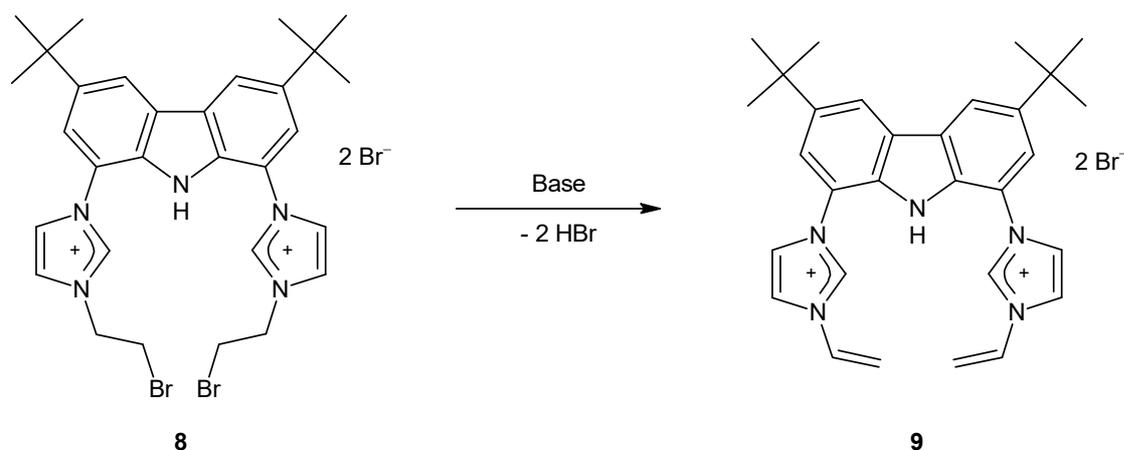


Abbildung 5-4: Darstellung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\cdot 2\text{HBr}$ (**9**).

Zur Durchführung der Reaktion wird $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**) in Methanol gelöst und es werden drei Äquivalente Ammoniak in Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Das Rohprodukt wurde ¹H-NMR spektroskopisch untersucht, in Abbildung 5-5 ist das erhaltene Spektrum abgebildet. In dem Bereich zwischen 5.5 und 7.5 ppm sind drei neue

Protonensignale zu erkennen, welche das typische Kopplungsmuster einer terminalen Doppelbindung aufweisen. Es handelt sich dabei um drei Signale mit einem Dublett vom Dublett Kopplungsmuster, welche aufgrund dessen, wie in Abbildung 5-5 gezeigt, zugeordnet werden können. Das Signal bei 5.59 ppm für H_B weist Kopplungskonstanten mit $J = 2.4$ und 8.6 Hz auf, es handelt sich dabei um eine geminale 2J - und eine vicinale *cis* 3J -Kopplungskonstante, das Signal bei 6.19 ppm für H_C weist eine geminale Kopplung mit $^2J = 2.4$ Hz und eine vicinale *trans*-Kopplung mit $^3J = 15.7$ Hz auf und das Signal bei 7.44 ppm für H_A weist zwei vicinale Kopplungen mit $^3J = 8.6$ und 15.7 Hz auf. Durch das benachbarte Imidazolin-2-yliden erfährt das Proton vermutlich eine starke Entschirmung, weshalb das Signal ins Tieffeld verschoben wird.

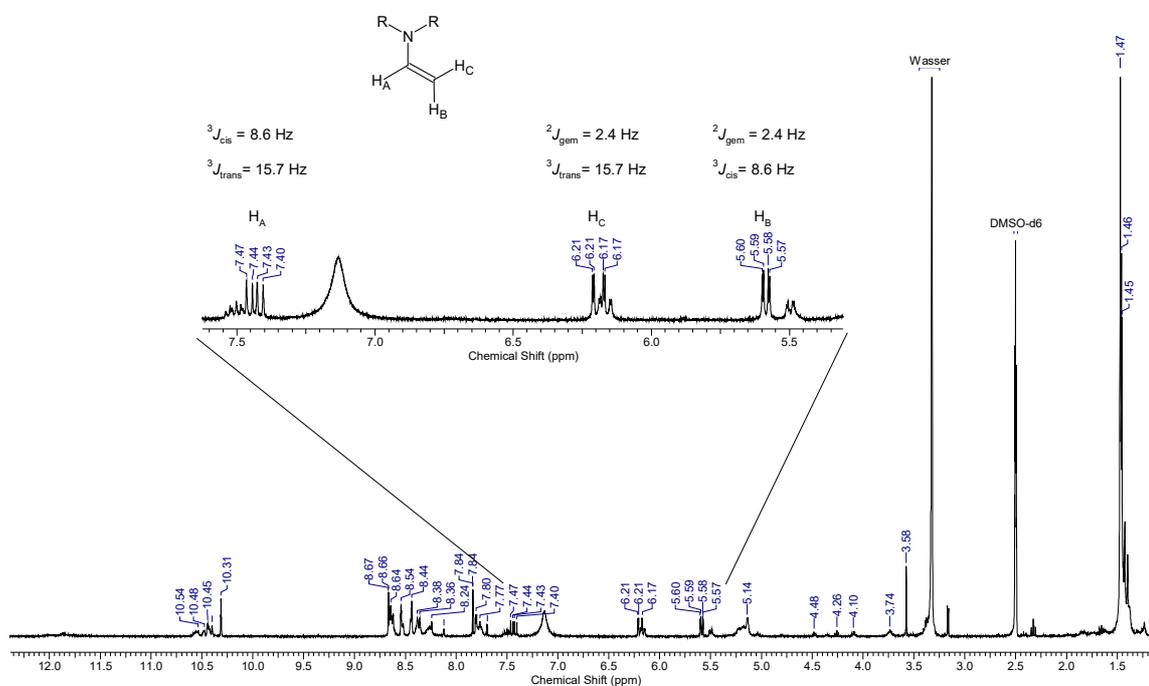


Abbildung 5-5: 1H -NMR Spektrum des Rohprodukts in Dimethylsulfoxid- d_6 .

Allerdings ist die Reaktion nicht vollständig abgelaufen. Durch längere Reaktionszeiten, Temperaturänderungen oder unter Verwendung stärkerer Basen konnte bisher jedoch die Umsetzung nicht erhöht werden.

Das bei der Reaktion entstehende Produkt stellt ein sehr interessantes Ligandensystem dar. Über die Eliminierungsreaktion ist es nun möglich C_{sp^2} -Zentren benachbart zu den Imidazolen einzuführen, was bisher nur für sehr elektronenarme Aryle beziehungsweise unter extremen Bedingungen möglich war. Außerdem sind die Vinylgruppen bei der

Darstellung von Metallkomplexen von Interesse. Die Doppelbindungen können an das Metallzentrum koordinieren und dieses sterisch abschirmen, dadurch entsteht die Möglichkeit Metallkomplexe zu synthetisieren, bei denen kein externer Ligand (wie beispielsweise CO) benötigt wird um einen stabilen Komplex zu erhalten.

5.3 Versuche zur Synthese des cyclischen Liganden XIV

Mit dem in Abbildung 5-6 dargestellten Ligandsystem sollte durch Einführung einer Diethylaminobrücke eine weitere Möglichkeit zur Cyclisierung und damit zur Synthese eines Macrocyclus genutzt werden. In diesem Macrocyclus wird auf eine vollständige Konjugation verzichtet, was ein flexibleres Ligandsystem zur Folge hat.

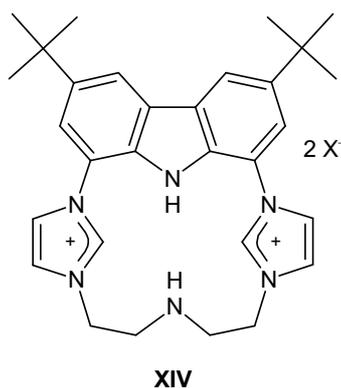


Abbildung 5-6: Gewünschte Ligandvorstufe XIV.

Das Strukturmotiv von **3** gibt dem Liganden trotzdem eine gewisse Rigidität. Die drei Koordinationsstellen des Carbazolbausteins können eine meridionale Koordination zum Zentralatom ausbilden. Die vierte Koordinationsstelle, welche die zwei NHC-Einheiten verknüpfen soll, kann durch die flexible Alkylkette verschiedene Positionen zur Koordination einnehmen. Dadurch wären in Metallkomplexen Abweichungen von einer quadratisch planaren Struktur möglich.

Retrosynthetische Überlegungen liefern verschiedene Ansätze: Einerseits könnte die Donorfunktion bereits mit der Alkylkette eingebracht werden. Ausgehend von **3** könnte XIV durch die Nutzung von N,N-Bis(2-halogenethyl)amin dargestellt werden (siehe Abbildung 5-7, mittlerer Reaktionsweg). Weitere Möglichkeiten ergeben sich, wird der Stickstoff-Donor in einem separaten Schritt eingeführt. Die Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) und $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**) wurde bereits in den Kapiteln 5.1.1 und 5.2.1 beschrieben. Diese könnten für eine weitere nucleophile Substitutionsreaktion mit einem Amin genutzt werden, wodurch ein solcher Ringschluss erreicht würde. In Abbildung 5-7 sind mögliche Syntheserouten abgebildet.

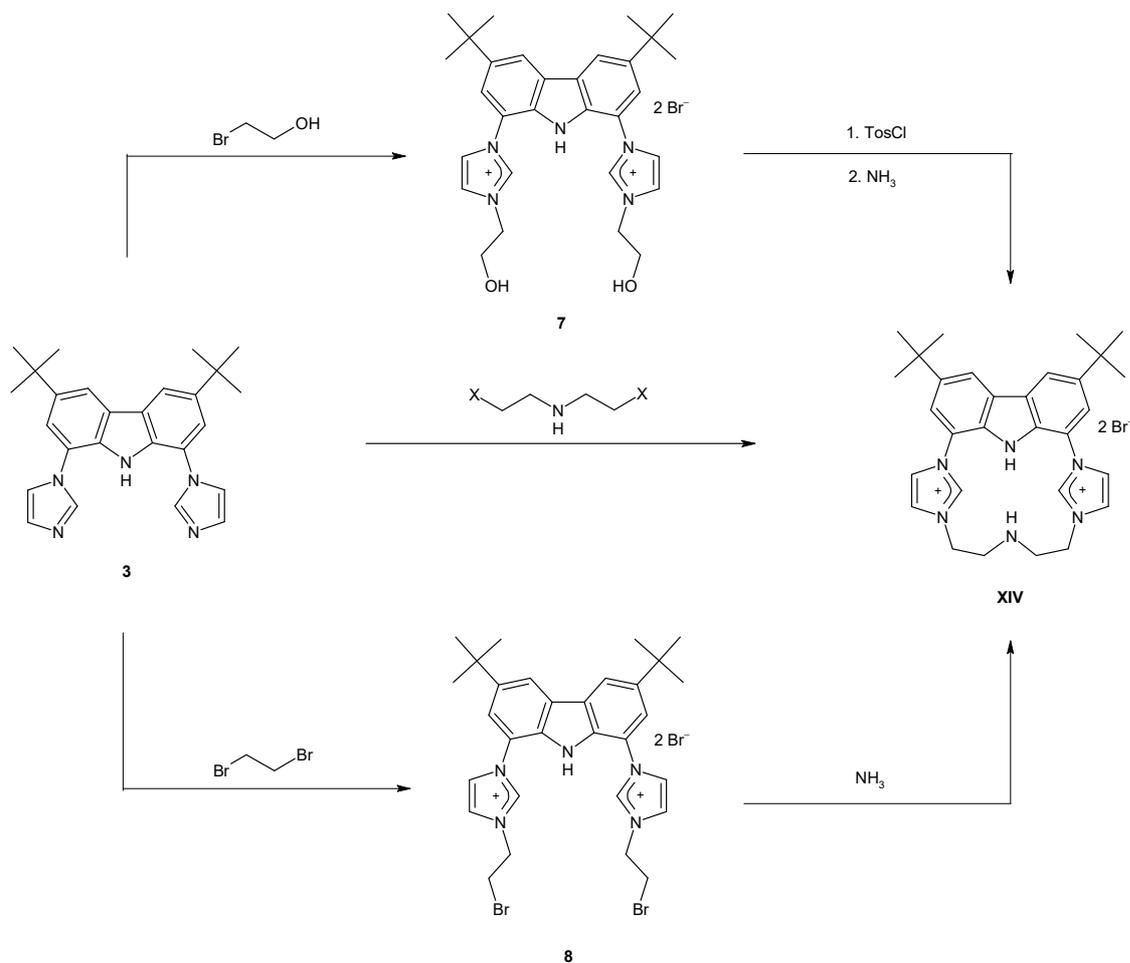


Abbildung 5-7: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung des Macrocyclus **XIV**.

5.3.1 Umsetzung mit Bis(2-halogenethyl)amin

Zur Synthese von **XIV** soll die Umsetzung von **3** mit **Bis(2-chlorethyl)amin** stattfinden. Hierbei wird das käuflich erwerbliche Hydrochlorid eingesetzt. Da Alkylchloride eine geringere Reaktivität zeigen als zum Beispiel analoge Alkylbromide oder -iodide, wurde die Reaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt. Bei der Reaktion der beiden Stoffe in refluxierendem Acetonitril waren nach drei Tagen Reaktionszeit im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum neue Verbindungen zu erkennen. Es sind Protonensignale zwischen 9 und 10 ppm vorhanden, welche typisch für die NCHN -Protonen von Imidazoliumsalzen sind. Da die Signale jedoch von sehr geringer Intensität waren, wurde die Reaktion erneut in höhersiedenden Lösemitteln wiederholt. Durch den Einsatz von Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder auch Benzonitril und entsprechend Temperaturen von 150 bis 195 °C konnten ebenfalls neue Verbindungen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum identifiziert werden.

Allerdings konnten diese nicht isoliert werden. In Abbildung 5-8 sind die $^1\text{H-NMR}$ Spektren abgebildet, welche nach den Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten werden konnten. In allen Spektren sind verschiedene Verbindungen zu erkennen, einige Signale sind allerdings in jedem Spektrum etwa bei der gleichen Verschiebung zu sehen. Diese könnten **XIV** zugeordnet werden, bei 1.48 ppm das Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe, zwischen 3.60 und 3.75 ppm sowie zwischen 4.90 und 4.97 ppm die Protonensignale der Ethylengruppe, im aromatischen Bereich bei etwa 7.65, 7.80, 8.10 und 8.55 ppm die Protonensignale des Carbazols sowie der Imidazole (H4', H5'). Außerdem lassen sich Protonensignale identifizieren, die für die Entstehung eines Imidazoliumsalzes sprechen, zwischen 10.85 und 11.00 ppm befinden sich die Signale der NCHN-Protonen sowie zwischen 12.20 und 12.30 ppm das Signal der NH-Protonen. Die Verschiebungen der Signale stimmen nicht mit den Signalsätzen des Eduktes überein.

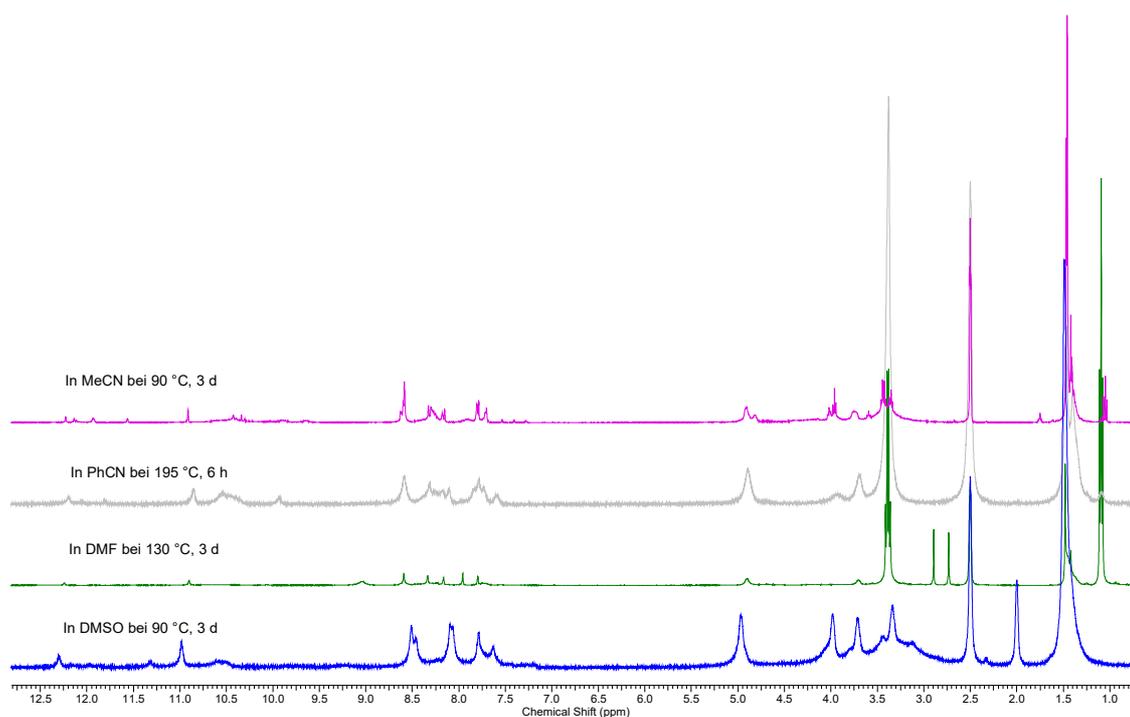


Abbildung 5-8: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren in Dimethylsulfoxid- d_6 nach Reaktion bei unterschiedlichen Bedingungen.

Neben der gezeigten Reaktion zu **XIV** könnte jedoch auch das eingesetzte Bis(2-chlorethyl)amin polymerisieren. Dadurch würde HCl entstehen, welches in der Lage wäre **3** an den Imidazol-Stickstoffatomen zu protonieren. Es würde ebenfalls ein

Imidazoliumsalz entstehen, was die Tieffeldverschiebungen von 8.20 zu etwa 11 ppm der NCHN-Protonen im ^1H -NMR Spektrum (siehe Abbildung 5-9) zur Folge hätte.

Um die nucleophile Substitution zu erleichtern, sollten in einem weiteren Versuch die Chloride als Salz gefällt werden. Da Silberchloride schwer löslich sind wurde zur Fällung Silbertetrafluoroborat eingesetzt. Bei Zugabe von drei Äquivalenten AgBF_4 erhält man nach einer Stunde Reaktionszeit bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ in Dimethylsulfoxid- d_6 das in Abbildung 5-9 gezeigte ^1H -NMR Spektrum. Durch die starke Tieffeldverschiebung des Signals bei 9.67 ppm kann auch bei dieser Umsetzung von der Bildung eines Imidazoliumsalzes ausgegangen werden. In dem Bereich, in dem die Protonensignale der Methylengruppen sein sollten, sind jedoch nicht wie erwartet zwei Signale zu sehen, sondern viele Signale geringer Intensität. Dies könnte durch die Polymerisation des Bis(2-chlorethyl)amins erklärt werden und der dabei entstandene Chlorwasserstoff könnte **3** protonieren. Das erhaltene Massenspektrum zeigt nur einen Peak für das eingesetzte Edukt **3**

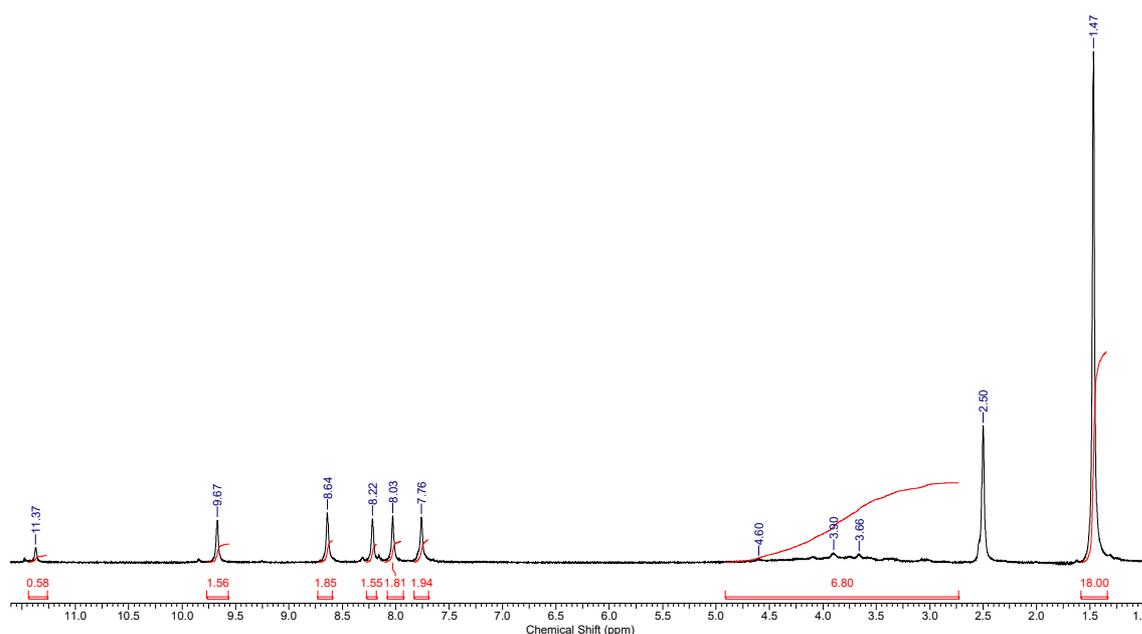


Abbildung 5-9: ^1H -NMR Spektrum nach einer Stunde Reaktionszeit mit AgBF_4 in Dimethylsulfoxid- d_6 .

Um die Chloride als schlechte Abgangsgruppe zu vermeiden, sollte diese Art Reaktion auch mit Bis(2-bromethyl)amin durchgeführt werden.

Die Darstellung von **Bis(2-bromethyl)amin (A)** erfolgt analog einer Vorschrift von *Pettit*.^[117] Wie in Abbildung 5-10 gezeigt, wird Diethanolamin mit einem Überschuss an

Bromwasserstoffsäure umgesetzt und unter Abscheidung des entstehenden Wassers werden Bromide eingeführt. Dabei entsteht jedoch nicht **A**, sondern das entsprechende Hydrobromid **A · HBr**.

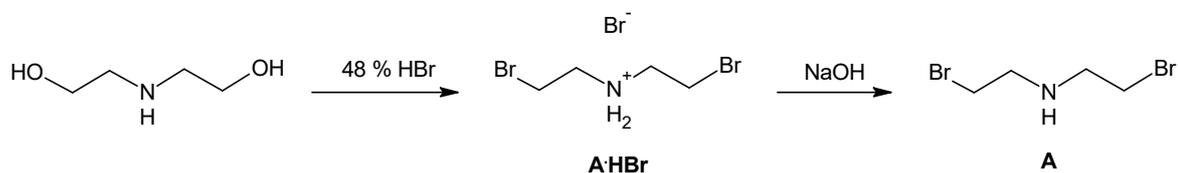


Abbildung 5-10: Darstellung von N,N-Bis(2-bromomethyl)amin (**A**).

Das zähe Rohprodukt wird mit verdünnter Natronlauge zu **A** deprotoniert, welches nach Extraktion mit Diethylether und anschließender Entfernung des Lösemittels im Vakuum als zähes orangefarbenes Öl zurückbleibt.

Durch die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ Spektrums konnte die Bildung von **A** bestätigt werden. Allerdings konnte das Hauptprodukt der Reaktion nicht sauber isoliert werden. Das Protonensignal einer der Methylengruppen liegt verbreitert vor, was auf eine Zersetzung beziehungsweise eine Folgereaktion hindeutet. Dabei könnte es sich um eine Polymerisation handeln, welche für das Chloroderivat bekannt ist.^[118] Das Produkt wurde unter einer Argonatmosphäre bei -30 °C aufbewahrt. Trotzdem konnte innerhalb von zwei Wochen ein Fortschritt der vermutlichen Polymerisationsreaktion $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch beobachtet werden. Verbindung **A** sollte folglich nicht über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

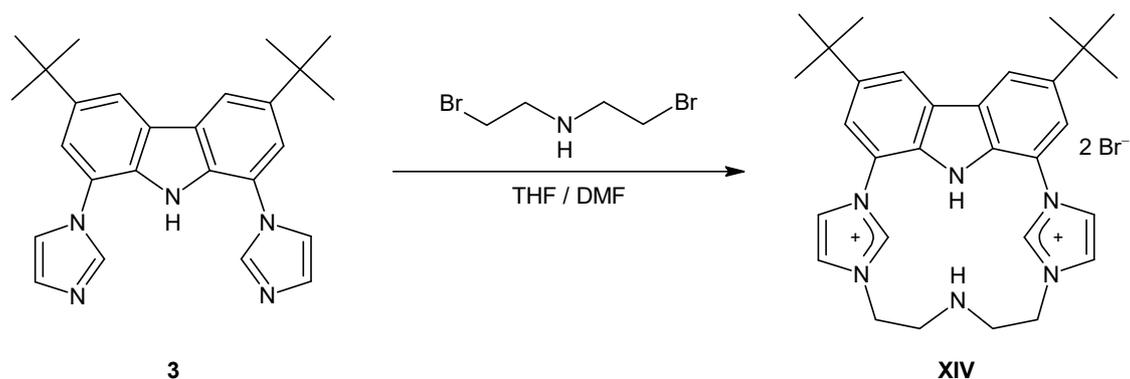


Abbildung 5-11: Versuchte Umsetzung zur Darstellung von **XIV**.

Bis(2-bromethyl)amin (**A**) wurde anschließend in der in Abbildung 5-11 gezeigten Reaktion eingesetzt. Sie wurde in einem 1 : 1 Gemisch aus Tetrahydrofuran und Dimethylformamid durchgeführt. Die Lösung wurde für vier Tage auf 60 °C erhitzt, anschließend zum Fällern auf Diethylether gegeben und der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert. In dem erhaltenen ¹H-NMR Spektrum konnte zwar die Entstehung eines Imidazoliumsalzes beobachtet werden, allerdings konnte die entsprechende Verbindung nicht isoliert werden. Durch die Verunreinigung an Polymerisations-Nebenprodukten wird ein Großteil des Spektrums von den Protonensignalen der Verunreinigung überlagert. Außerdem könnte es sich bei dem Imidazoliumsalz ebenfalls um die protonierte Spezies von **3** handeln, da bei der Polymerisation Bromwasserstoff frei wird, welches ebenfalls in der Lage ist, **3** zu protonieren. Den bevorzugten Ablauf der Polymerisation konnte auch durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur (auf Raumtemperatur) nicht entgegengewirkt werden.

5.3.2 Cyclisierung von H(bimca^{EtOH})·2HBr (**7**)

Es wurde ebenfalls die in Abbildung 5-7 gezeigte Syntheseroute zur Bildung von **XIV** in zwei Reaktionsschritten untersucht. Die Synthese verläuft über die Bildung von H(bimca^{EtOH})·2HBr (**7**), welches anschließend mit einer Aminquelle zu dem cyclischen System **XIV** reagieren soll. Die Synthese von H(bimca^{EtOH})·2HBr (**7**) wurde bereits in Kapitel 5.1.1 beschrieben.

In Abbildung 5-12 ist die weitere Syntheseroute abgebildet. Zum Ringschluss soll H(bimca^{EtOH})·2HBr (**7**) mit Ammoniak als Aminquelle umgesetzt werden.

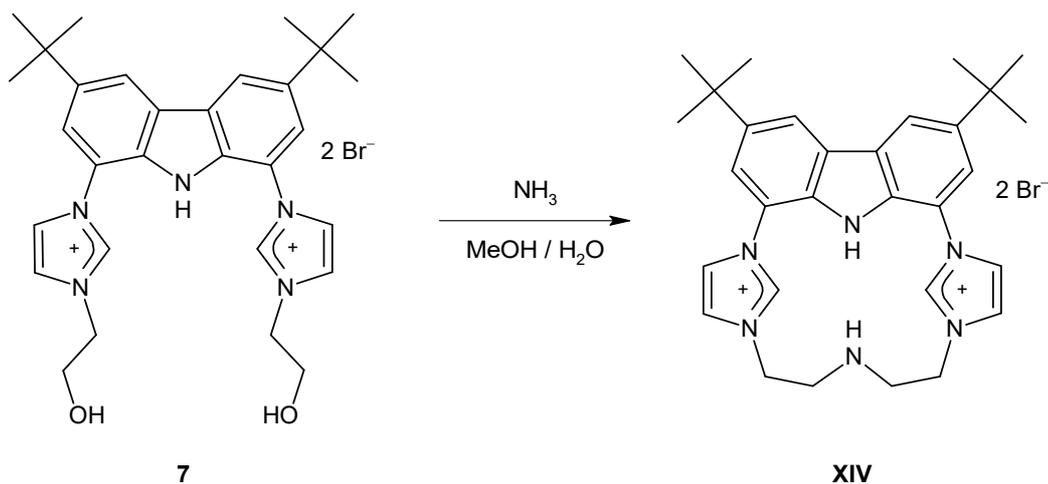


Abbildung 5-12: Versuch der Darstellung von XIV aus 7.

Bei dem entsprechenden Versuch wurde bereits kurz nach der Zugabe von NH_3 das Ausfallen eines gelben Niederschlags aus der Reaktionsmischung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurde dieser abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der isolierten Substanz aufgenommen, in Abbildung 5-13 ist dieses in blau mit dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Edukts (in grün) abgebildet.

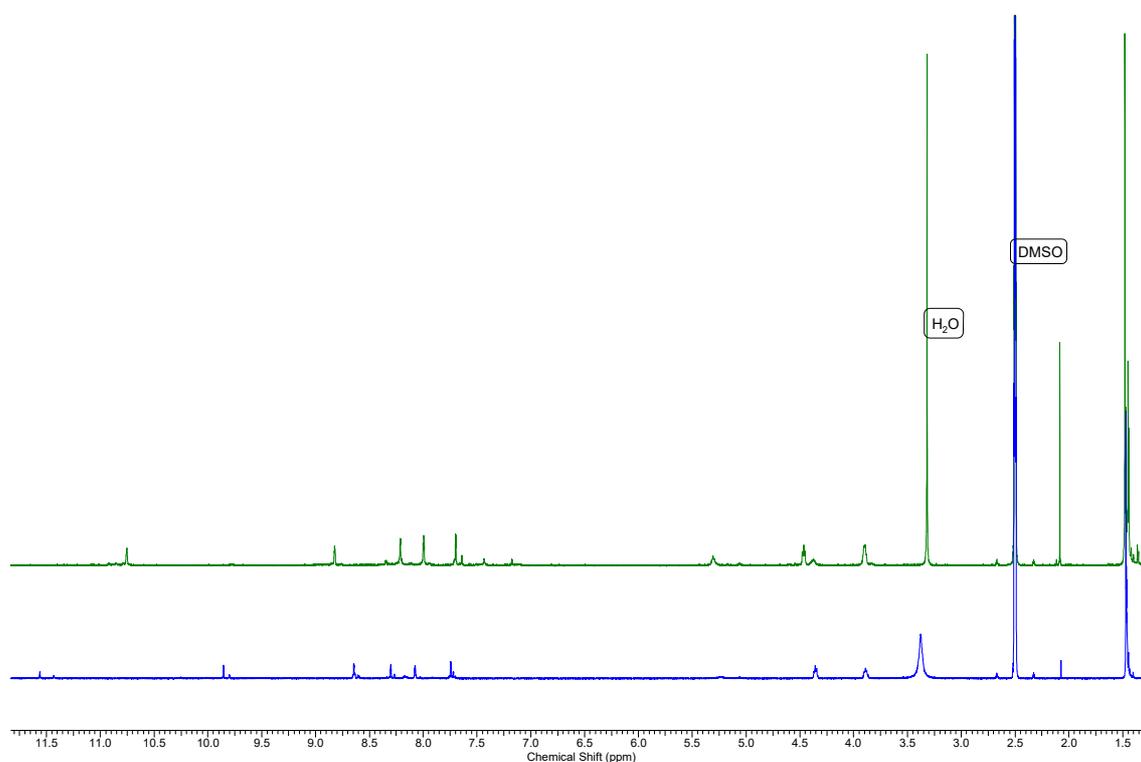


Abbildung 5-13: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Edukts 7 (grün) und des Produkts (blau) in Dimethylsulfoxid- d_6 .

Beim Vergleich der in Abbildung 5-13 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ Spektren fällt auf, dass alle Signale durch die Reaktion eine leicht veränderte chemische Verschiebungen aufweisen. Außerdem ist das Protonensignal der OH-Gruppen im Produktspektrum nicht zu sehen, was auf eine erfolgreiche Umsetzung hindeutet. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Aufarbeitung der Reaktion der Ammoniak nicht vollständig entfernt wurde und es durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer starken Verbreiterung des Protonensignals der OH-Gruppen kommt. Die Verbindung **7** könnte durch Reste an Ammoniak auch teilweise deprotoniert vorliegen. Das Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 500.3$, was einem Molekülionenpeak von $[\text{7-2Br-H}]^+$ entspricht. Ein Peak, welcher für das Entstehen von **XIV** spricht, konnte nicht detektiert werden.

Bei Wiederholungen dieses Versuches konnte das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Produkts, wie es in Abbildung 5-13, blaues Spektrum, gezeigt ist, nicht reproduziert werden. Es konnte daher keine Charakterisierung dieses Produktes vorgenommen werden und die Bildung von **XIV** konnte nicht belegt werden.

5.3.3 Cyclisierung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**)

In einem weiteren Versuch den angestrebten cyclischen Liganden **XIV** zu erhalten, sollte die Cyclisierung durch das Nutzen einer besseren Abgangsgruppe ermöglicht werden. Dazu wurde auf den Liganden $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**) mit Bromoethyl-Ketten zurückgegriffen. Durch die Bromatome steht für die Reaktion eine deutlich bessere Abgangsgruppe verglichen mit den Hydroxiden zur Verfügung.

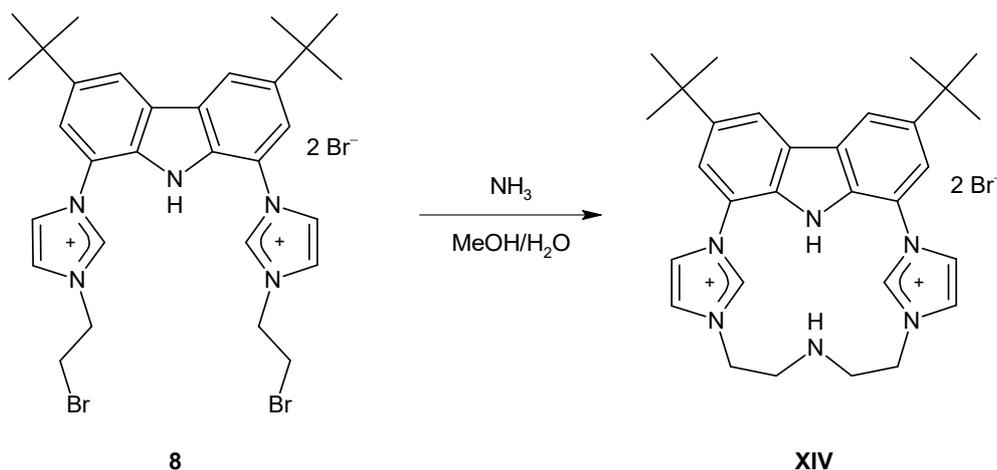


Abbildung 5-14: Versuch zur Darstellung von XIV aus 8.

Die Reaktion wurde in einem Methanol/Wasser Gemisch (2:1) durchgeführt, in welchem **8** vorgelegt und mit einer wässrigen Ammoniaklösung versetzt wurde. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt.

In dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Rohprodukts kann die Bildung von **XIV** nicht beobachtet werden. Es konnte jedoch eine Reaktion beobachtet werden, in welcher Ammoniak als Base fungiert und so eine Eliminierung, wie sie in Kapitel 5.2.3 beschrieben ist, einleitet. Man erhält als Produkt $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\cdot 2\text{HBr}$ (**9**).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) eine Ligandvorstufe gewonnen werden konnte, welche nach Deprotonierung sowohl monoanionisch als auch trianionisch vorliegen kann. Folglich kann der Ligand über drei oder fünf Koordinationsstellen an ein Metallzentrum binden. Die Ligandvorstufe bietet darüber hinaus vielfältige Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung, leider ist es bei den bisher dazu durchgeführten Reaktionen nicht gelungen, die entsprechenden Produkte zu isolieren.

Es konnte mit $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**) eine zweite Derivatisierung des Bimca-Ligandgerüsts erfolgreich durchgeführt werden. Durch Behandlung mit einer Base findet eine Eliminierung statt, wodurch die Einführung von Olefinen erreicht wird. Ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom benachbart zu den Imidazolstickstoffatomen konnte bisher nur für arylische Systeme erreicht werden.^[43,45]

6. Doppelte Pincersysteme

In der Literatur sind eine Vielzahl an Macrocyclen bekannt, unter diesen auch solche mit mehreren NHC-Einheiten. Meistens sind diese über Alkylketten miteinander verknüpft, sodass sie sehr flexibel sind.^[41,42]

In diesem Kapitel wird die Synthese von Macrocyclen beschrieben, in welchem zwei Pincerliganden miteinander verknüpft sind. Durch die zwei Pincer-Einheiten können stabile dinucleare Metallkomplexe gebildet werden, wobei die Metallzentren durch die Linker einen bestimmten Abstand zueinander haben.

Die Bimca-Einheiten können sowohl über beide Imidazole wie auch nur über einen Imidazolring verknüpft werden. Dabei entsteht ein geschlossener Bis-Pincerligand mit vier Imidazolium-Einheiten beziehungsweise ein offen verknüpfter Bis-Pincerligand mit zwei Imidazolium-Einheiten. Der unsymmetrisch verknüpfte Ligand kann in einem weiteren Schritt durch eine Alkylierung zu einem Bis-Pincer mit vier NHC-Einheiten umgewandelt werden.

6.1 Symmetrisch substituierte doppelte Pincerliganden

In Kapitel 5.2 konnte bereits gezeigt werden, dass sich 1,2-Dibromethan eignet um $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**), einen Pincerliganden mit Bromethylketten, zu synthetisieren. Die Synthese dieses Liganden wird ohne Lösemittel in einem hohen Überschuss an 1,2-Dibromethan durchgeführt. Allerdings wurde, vor allem bei Durchführungen mit einer geringen Konzentration 1,2-Dibromethan, die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet. Bei diesem Nebenprodukt handelt es sich um den in Abbildung 6-1 dargestellten doppelten Pincerliganden **10**. Es konnte gezeigt werden, dass mit geringerer werdender Konzentration von 1,2-Dibromethan die Bildung des Nebenprodukts zunimmt, was zur gezielten Synthese von **10** genutzt werden kann.

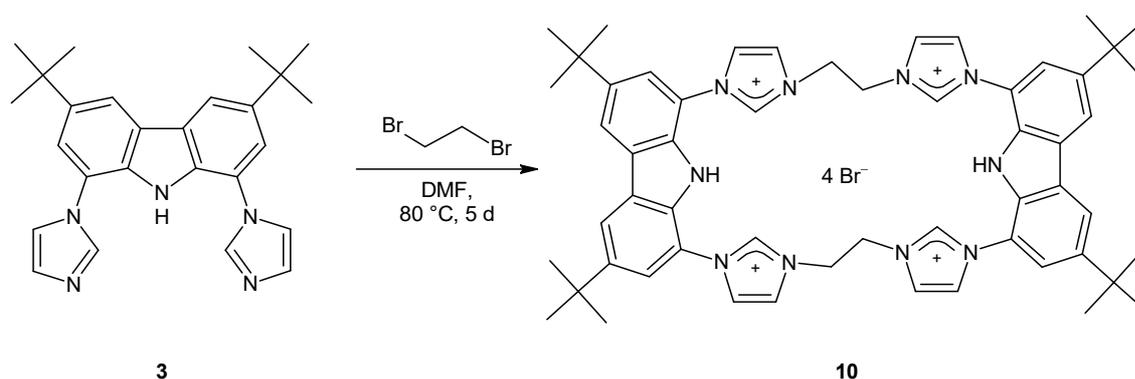


Abbildung 6-1: Darstellung des ethylenverbrückten doppelten Pincerliganden **10**.

Deshalb wurden für die Darstellung von **10** zwei Äquivalente des Bimca-Rückgrats **3** in Dimethylformamid suspendiert und zwei Äquivalente 1,2-Dibromethan wurden zugegeben. Die Reaktion wurde für fünf Tage auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel der Suspension im Vakuum entfernt, der Feststoff wurde mit Tetrahydrofuran gewaschen, um Reste des Edukts **3** zu entfernen, und anschließend wurde der Feststoff in Aceton zum Sieden erhitzt.

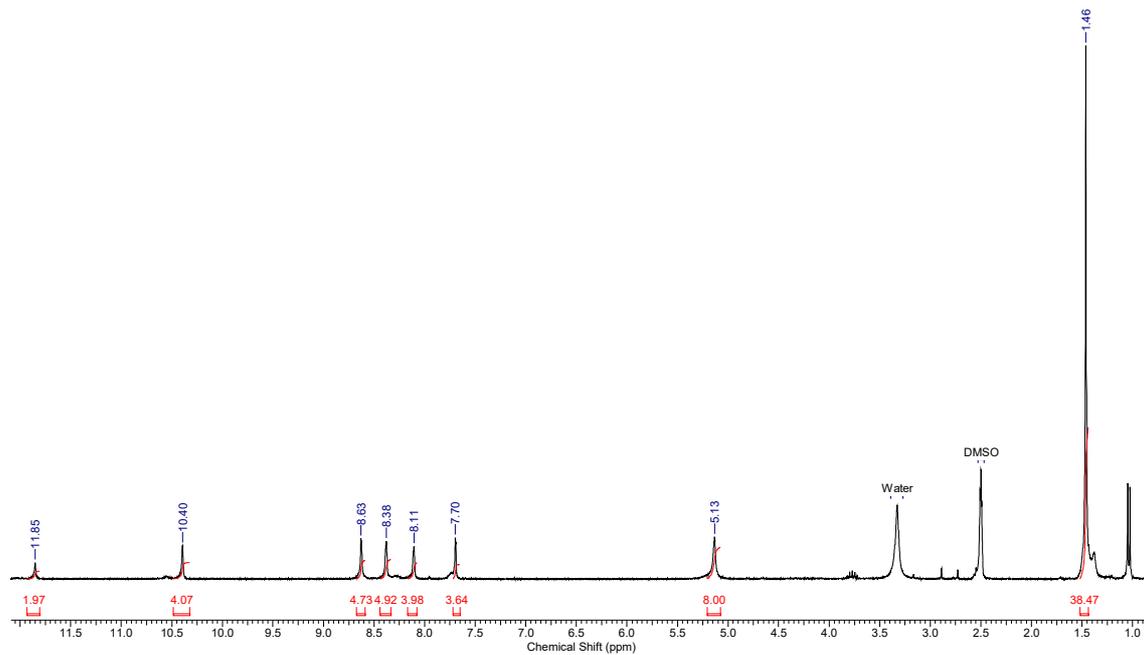


Abbildung 6-2: ¹H-NMR Spektrum von **10** in deuteriertem Dimethylsulfoxid. Die Signale bei 1.04 und 3.77 ppm stammen von Lösemittelresten (Isopropanol) der Aufreinigung.

In Abbildung 6-2 ist das ¹H-NMR Spektrum von **10** abgebildet. Durch die Symmetrie des Moleküls (vermutlich eine C_{2h}-Symmetrie, wie es aus der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes **10-2** abgeleitet werden kann, siehe Kapitel 7.3, Abbildung 7-36) sind in dem ¹H-NMR Spektrum nur acht Signale für Verbindung **10** zu erkennen. Durch chemische Äquivalenz der Protonen sind im ¹H-NMR Spektrum jeweils ein Signal für der *tert*-Butylgruppen, jeweils zwei Signale der Carbazoleinheiten sowie drei der Imidazoleinheiten zu beobachten. Für die C₂H₄-Protonen bei 5.13 ppm erhält man nur ein breites Signal, wobei durch eine unterschiedliche Umgebung der Protonen diese nicht mehr chemisch äquivalent sein sollten. Vermutlich lassen sich die Protonen jedoch durch eine Dynamik im Molekül ineinander überführen, weshalb das Signal verbreitert vorliegt.

Bei Verbindung **10** handelt es sich um einen farblosen Feststoff, der sich ab einer Temperatur von 313 °C zersetzt. In unpolaren Lösemitteln ist **10** nicht löslich und auch in polaren nur bedingt. In vielen polaren Lösemitteln bildet **10** eine Suspension, wobei der Niederschlag so fein ist, dass er durch Filtration nicht vom Lösemittel getrennt werden kann.

6.2 Unsymmetrisch substituierte doppelte Pincerliganden

6.2.1 $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C}2}) \cdot 2\text{HBr}$ (11)

Durch eine Variation des Verhältnisses der Edukte **3** und 1,2-Dibromethan kann ein weiteres Ligandsystem erhalten werden. Es handelt sich um den in Abbildung 6-3 gezeigten doppelten Pincerliganden **11**, welcher die Bimca-Einheiten nur über zwei und nicht alle vier Imidazoleinheiten verbrückt.

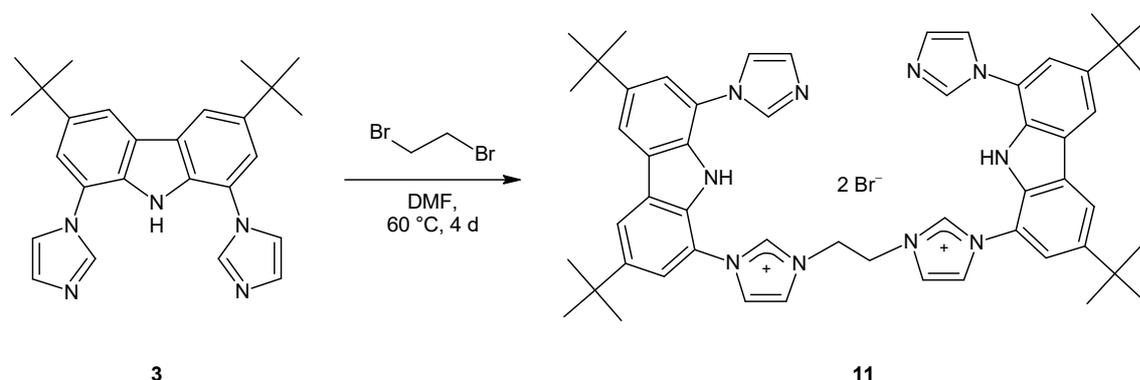


Abbildung 6-3: Darstellung des offen ethylenverbrückten doppelten Pincerliganden **11**.

Zur Darstellung von **11** wurden zwei Äquivalente **3** mit einem Äquivalent 1,2-Dibromethan in Dimethylformamid suspendiert und für vier Tage auf 60 °C erhitzt. Um die Bildung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) zu verhindern, wird die Konzentration der Edukte in Lösung gering gehalten. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt über eine Filtration über Kieselgel mit Aceton aufgereinigt. Man erhält Verbindung **11** als farblosen Feststoff.

In Abbildung 6-4 ist das zugehörige ^1H -NMR Spektrum abgebildet. Dabei fällt die Vielzahl der Signale im Vergleich zu dem des geschlossen verbrückten Pincerliganden **10** auf. In Verbindung **11** ist die Spiegelebene, welche durch die Stickstoffatome der Carbazole verlief, nicht mehr vorhanden, die Bimca-Einheiten sind allerdings weiterhin über eine C_2 -Symmetrieachse ineinander überführbar. Das erhaltene ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 6-4) entspricht folglich den Erwartungen für Verbindung **11**. Zu sehen sind bei 1.42 und 1.46 ppm die Protonensignale der *tert*-Butylgruppen, bei 4.99 ppm das Signal der C_2H_4 -Protonen, die Signale zwischen 7.17 und 9.95 ppm werden von den

Carbazol- und Imidazolprotonen hervorgerufen und das Signal mit der größten Tieffeldverschiebung bei 11.24 ppm stammt von den NH-Protonen.

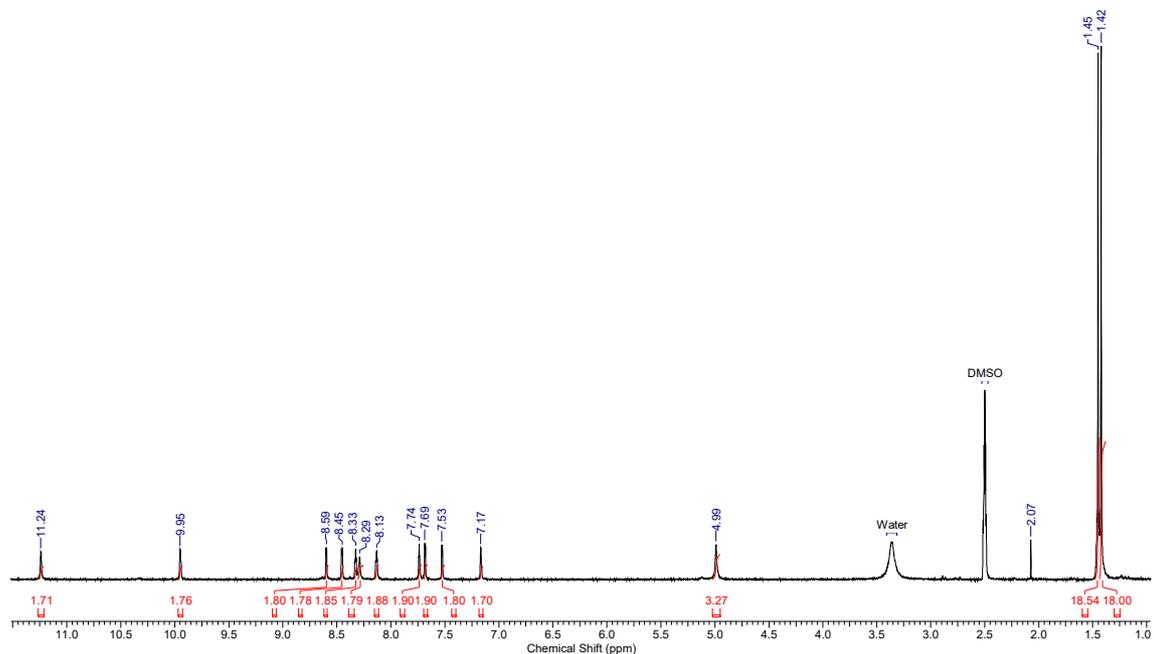


Abbildung 6-4: ^1H -NMR Spektrum von **11** in deuteriertem Dimethylsulfoxid. Es ist neben dem H_2O -Signal (aus Dimethylsulfoxid) noch das Signal von Aceton bei 2.07 ppm zu erkennen.

Durch die erfolgreiche Synthese des doppelten Pincersystems **11** kann in einem weiteren Reaktionsschritt ein tetrameres Imidazoliumsalz dargestellt werden. Dazu können verschiedene Alkylhalogenide oder ein Meerweinsalz genutzt werden.

6.2.2 Methylierung von $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C}2})\cdot 2\text{HBr}$ (**11**)

Das Ligandsystem **11** besitzt neben den zwei Imidazol-2-yliden-Einheiten auch zwei Imidazole, bei welchen das Stickstoffatom nicht quaternisiert vorliegt. Diese Quaternisierung soll in einem nächsten Schritt vorgenommen werden. Durch die vier Imidazol-2-yliden-Einheiten kann nach Deprotonierung der Ligand als doppelter Pincerligand fungieren. Es können dinucleare Komplexe dargestellt werden, in welchen die Metallzentren meridional koordiniert werden.

Die Darstellung eines unsymmetrisch verknüpften doppelten Pincerliganden soll über eine Methylierung geschaff werden. Dazu wird **11** mit zwei Äquivalenten Methylmeerweinsalz umgesetzt.

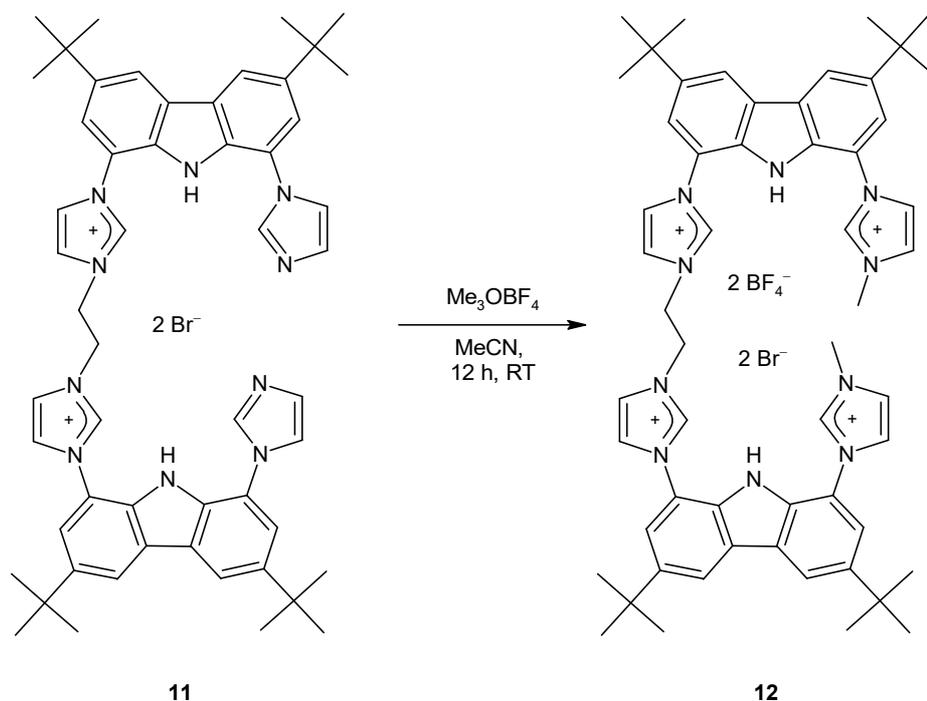


Abbildung 6-5: Darstellung des unsymmetrisch substituierten tetrameren Imidazoliumsals **12**.

Zur Darstellung eines solchen tetrameren Imidazoliumsals wird, wie in Abbildung 6-5 gezeigt, das Bisimidazoliumsals **11** in absolutem Acetonitril suspendiert und Methylmeerweinsalz langsam zugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend kann ein farbloser Niederschlag abfiltriert werden, welcher mit Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen wird.

In Abbildung 6-6 ist in grün das ^1H -NMR Spektrum des Rohprodukts abgebildet. Beim Vergleich mit dem in blau abgebildeten ^1H -NMR Spektrum des Edukts **11** kann die erfolgreiche Umsetzung festgestellt werden. Neben dem neuen Signal bei etwa 4.0 ppm für die Methylgruppen sprechen vor allem die zwei Protonensignale bei etwa 10.0 ppm für eine erfolgreiche Umsetzung während der Reaktion. Diese Tieffeldverschiebung ist typisch für die Imidazolium-H2⁺ Protonen.

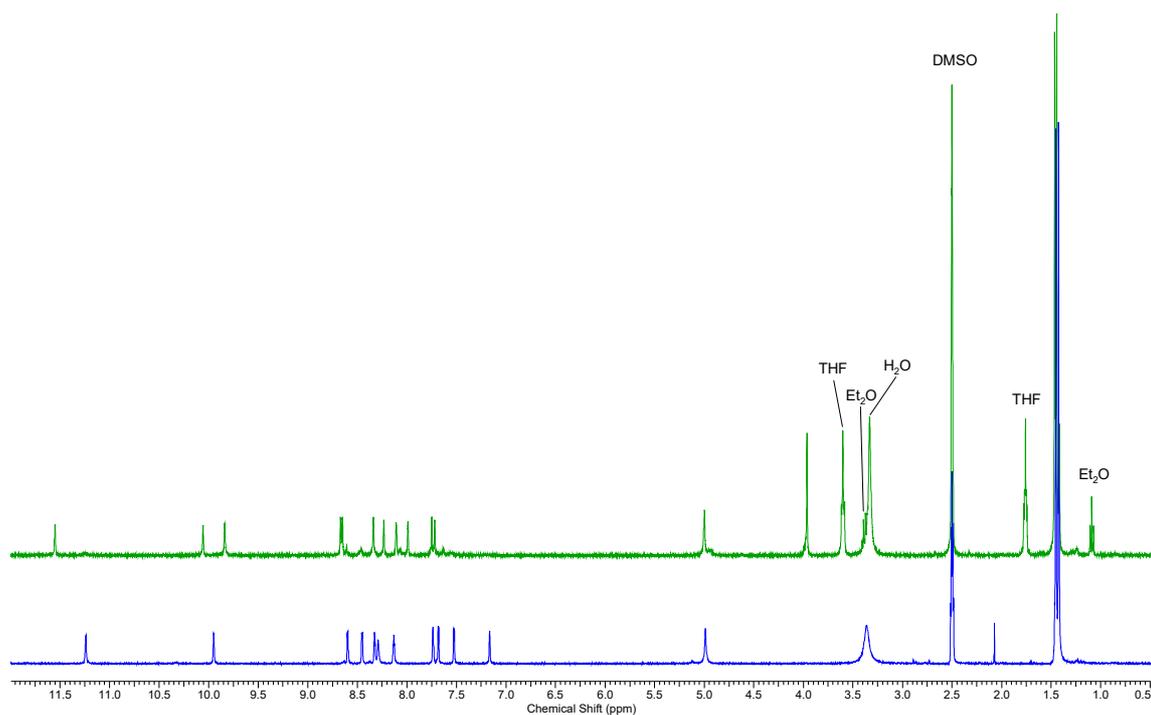


Abbildung 6-6: Vergleich der ¹H-NMR Spektren der Verbindungen **11** (blau) und **12** (grün).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit den doppelten Pincerliganden **10**, **11** und **12** interessante Vorstufen gewonnen werden konnten um dinucleare Komplexe zu generieren. Außerdem steht mit **11** ein weiteres Ligandgerüst zur Verfügung, bei welchen in einem weiteren Schritt verschiedene Substituenten zur Synthese verschiedener offen verbrückter doppelter Pincersysteme eingeführt werden können.

7. Darstellung von Metallkomplexen

In diesem Kapitel wird die Darstellung verschiedener Metallkomplexe mit den synthetisierten Imidazoliumsalzen beschrieben. Zur Darstellung der Metallkomplexe mit den Ligandvorstufen **4** - **10** wird auf eine bekannte Methode zurückgegriffen, bei welcher eine Deprotonierung des Imidazoliumsalzes erfolgt, um das Carben zu generieren, welches im nächsten Schritt mit Metallvorstufen unter Bildung von Metallkomplexen reagiert. Es wird auf die verschiedenen Ligandvorstufen eingegangen; dabei werden die jeweiligen Deprotonierungsreaktionen und anschließend die weiteren Umsetzungen zu den gewünschten Metallkomplexen diskutiert.

Zur Deprotonierung der Ligandvorstufen **4** – **10** wird auf die Lithiumbasen Lithiumdiisopropylamid und Lithiumhexamethyldisilazid zurückgegriffen. Da die entstandenen Lithiumkomplexe stark luft- und wasserempfindlich sind, werden diese in situ mittels NMR Spektroskopie charakterisiert. Auf eine weitere Aufarbeitung wird verzichtet. Anschließend können diese direkt mit den entsprechenden Metallvorstufen zu Metallkomplexen transmetalliert werden und die bei der Deprotonierung entstehenden Lithiumsalze können bei der Aufarbeitung der Metallkomplexe abgetrennt werden.

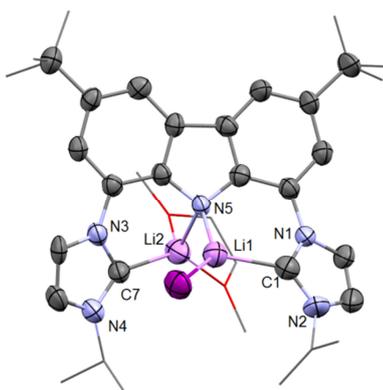


Abbildung 7-1: Molekülstruktur von $\text{Li}(\text{bimca})^{\text{iPr}}$ aus der Gruppe von *Cole*. Abbildung aus [43].

In der Gruppe von *Cole* konnte für $\text{Li}(\text{bimca})^{\text{iPr}}$ eine Molekülstruktur erhalten werden, die in Abbildung 7-1 gezeigt ist.^[43] Es handelt sich hierbei um ein Lithiumiodid-Addukt, in welchem je eine NHC-Einheit an je ein Lithiumatom koordiniert sowie das Carbazol-Stickstoffatom verbrückend an beide Lithiumatome koordiniert. Ein Lithiumatom ist

weiter von einem 1,2-Dimethoxymethan-Molekül (Li2) beziehungsweise einem Iodid (Li1) koordiniert. Durch die unterschiedliche Koordinationsumgebung beider Lithiumatome besitzt das Molekül im Festkörper eine C_1 -Symmetrie, folglich sind keine Atome chemisch äquivalent. Durch die erhaltenen ^1H -NMR Spektren kann jedoch gezeigt werden, dass dies in Lösung nicht der Fall ist. Die Spezies, die in Lösung bei Raumtemperatur beobachtet werden kann, besitzt eine paarweise Äquivalenz von Atomen. Es handelt sich bei den synthetisierten Bimca-Derivaten in Lösung bei Raumtemperatur um eine C_{2v} - beziehungsweise C_{2h} -Symmetrie, woraus sich schließen lässt, dass in Lösung andere zusätzliche Effekte auftreten beziehungsweise eine veränderte Koordinationsumgebung vorliegt.

Bei Umsetzungen von Imidazoliumsalzen mit Lithiumbasen kann das entstehende Produkt entweder als freies Carben oder als Lithiumkomplex vorliegen. In Lösung wird davon ausgegangen, dass der Lithiumkomplex vorliegt, wie es auch für die anderen Bimca-Derivate beschrieben ist.^[43] Dies kann über die chemische Verschiebung der Carben-Kohlenstoffatome in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren begründet werden. In der Literatur findet man für die Carben-Kohlenstoffatome von NHC-Li-Komplexen mit einem monoanionischen Linker eine chemische Verschiebung von beispielsweise 197.0 ppm.^[119] Als Beispiel für einen Lithiumkomplex eines chelatisierenden monoanionischen Bis(NHC) kann eine chemische Verschiebung von 199.4 ppm gefunden werden.^[120] Die Gruppe um *Hofmann* findet für Lithiumkomplexe neutraler Bis(NHC) eine chemische Verschiebung von 205.9 ppm für das Carben-Kohlenstoffatom, welche gegenüber dem freien Carben (214.7 ppm) ins Hochfeld verschoben vorliegt.^[121] Die chemische Verschiebung der Carben-Kohlenstoffatome in $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von freien Carbenen liegt durch die größere Abschirmung des Atoms weiter ins Tieffeld verschoben. Mit chemischen Verschiebungen von 203.9 ppm für **10-1** und 205.8 ppm für **6-1** sind diese im Vergleich zu oben beschriebenen Lithiumkomplexen zwar weiter ins Tieffeld verschoben, aber in den synthetisierten Lithiumkomplexen koordiniert ein Lithiumatom an zwei NHC-Einheiten, was eine geringere Abschirmung für die einzelnen Carben-Kohlenstoffatome zur Folge hat.

Die Metallkomplexe der verschiedenen Ligandvorstufen **4** – **10** werden jeweils in situ aus den dargestellten Lithiumkomplexen hergestellt. Da die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{X}})\text{CO}]$ und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{X}})\text{CO}]$ mit den Metallvorstufen $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

bereits für viele Bimca-Derivate gut etabliert ist, sollen vor allem diese Metallvorstufen in der Transmetallierung untersucht werden.^[45,51]

7.1 Metallkomplexe macrocyclischer Bimca-Derivate

7.1.1 $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**)

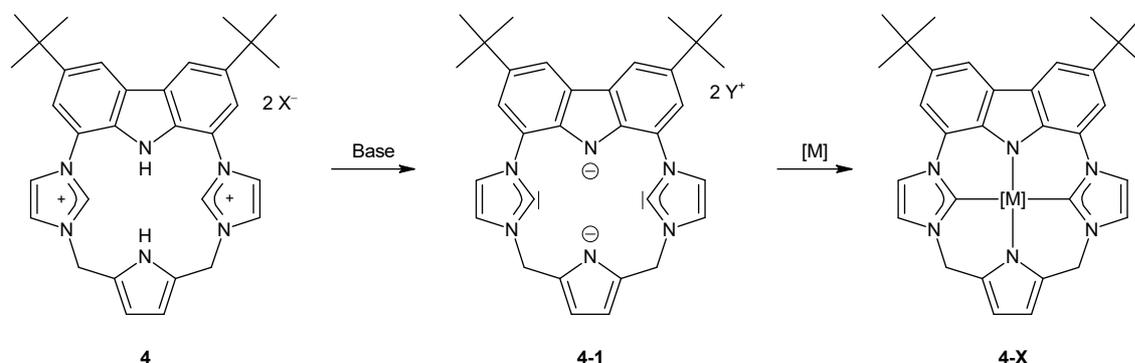


Abbildung 7-2: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Metallkomplexen mit **4**.

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Synthese von Metallkomplexen mit dem macrocyclischen Ligandsystem $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) beschrieben. Eine allgemeine Synthesestrategie ist in Abbildung 7-2 gezeigt. Die Synthese sollte über eine Deprotonierungsreaktion des Imidazoliumsalzes **4** stattfinden, wobei ein dianionischer Bis(NHC)-Macrocyclus entstehen sollte, beziehungsweise da Lithiumbasen genutzt werden, der entsprechende Lithiumkomplex. Anschließend sollte die Umsetzung mit einer Übergangsmetallvorstufe durchgeführt werden.

In Kapitel 4.1 wurde bereits beschrieben, dass 2,5-disubstituierte Pyrrole eine Eliminierungsreaktion unter Bildung eines Azafulvens eingehen können.^[72] Da in dem Macrocyclus **4** das Strukturmotiv eines 2,5-disubstituierten Pyrrols enthalten ist, kann bei einer Deprotonierungsreaktion ebenfalls eine Eliminierung beobachtet werden. Um eine solche Zersetzung zu verhindern, müssen Bedingungen gefunden werden, unter welchen eine Deprotonierung möglich ist, eine Eliminierungsreaktion jedoch nicht stattfindet. Dazu wurden Basen unterschiedlicher Basenstärke genutzt.⁴ Außerdem wurde **4** mit basischen Metallvorstufen umgesetzt, um die Nähe des Liganden zu einem Metallzentrum bereits bei der Deprotonierungsreaktion zu erzwingen. Die Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

⁴ Zu den verwendeten Basen werden die pK_s -Werte der korrespondierenden Säuren angegeben. Diese Werte stammen aus den Daten von *Evans*^[131] und *Bordwell*^[132]. Je größer der pK_s -Wert, desto größer die Basenstärke der Verbindung.

7.1.1.1 Umsetzung von $H_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2HX$ (**4**) mit Basen

Nach der allgemeinen Synthesestrategie sollte die Deprotonierung von Macrocyclus **4**, sofern keine Zersetzung stattfindet, wie in Abbildung 7-2 gezeigt ablaufen. Die Durchführung der Versuche wurde in einem *J. Young* NMR-Röhrchen vorgenommen, um die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch verfolgen zu können.

Zunächst wurde die Reaktion von **4** mit **Methylithium** (pK_s : 48 in Wasser, 56 in Dimethylsulfoxid) untersucht. Dazu wurde **4** mit vier Äquivalenten Methylithium in deuteriertem Acetonitril versetzt. Allerdings konnte nur die Zersetzung von **4** beobachtet werden. Eine $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung zeigt, dass bei der Reaktion ein Hauptprodukt entsteht, wobei eine Abspaltung der Pyrrol-Einheit vermutet wird. Zur Identifizierung des Zersetzungsprodukts wurde eine Deprotonierungsreaktion von **3** mit Methylithium durchgeführt.

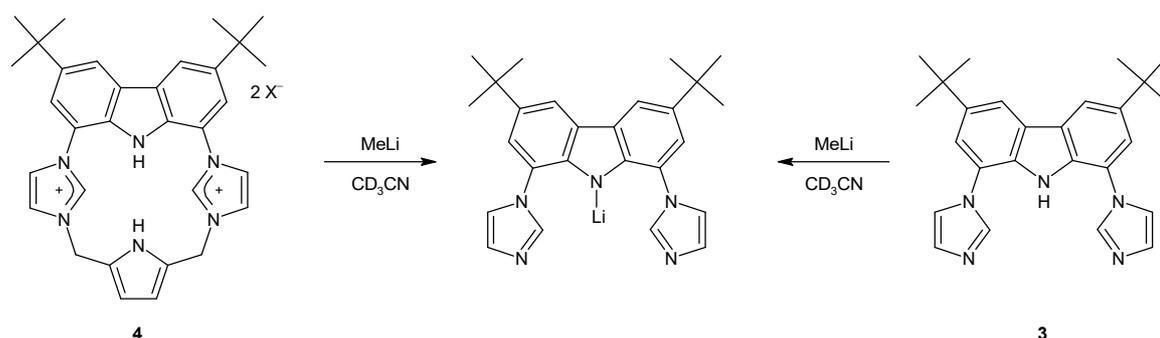


Abbildung 7-3: Deprotonierungsversuche von **4** und **3** mit Methylithium.

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren zeigt, dass in beiden Reaktionen das gleiche Produkt entsteht. Es handelt sich um das in Abbildung 7-3 gezeigte Lithiumcarbazolid, das Bisimidazoliumsalz spaltet folglich unter basischen Bedingungen die Pyrrol-Einheit ab. Aus der Reaktionslösung in Acetonitril konnten farblose Einkristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Bei dem erhaltenen Einkristall handelt es sich um einen Mehrling. In Abbildung 7-4 ist die erhaltene Molekülstruktur abgebildet (R-Werten von $R1 = 5.75$ und $wR2 = 14.51$).

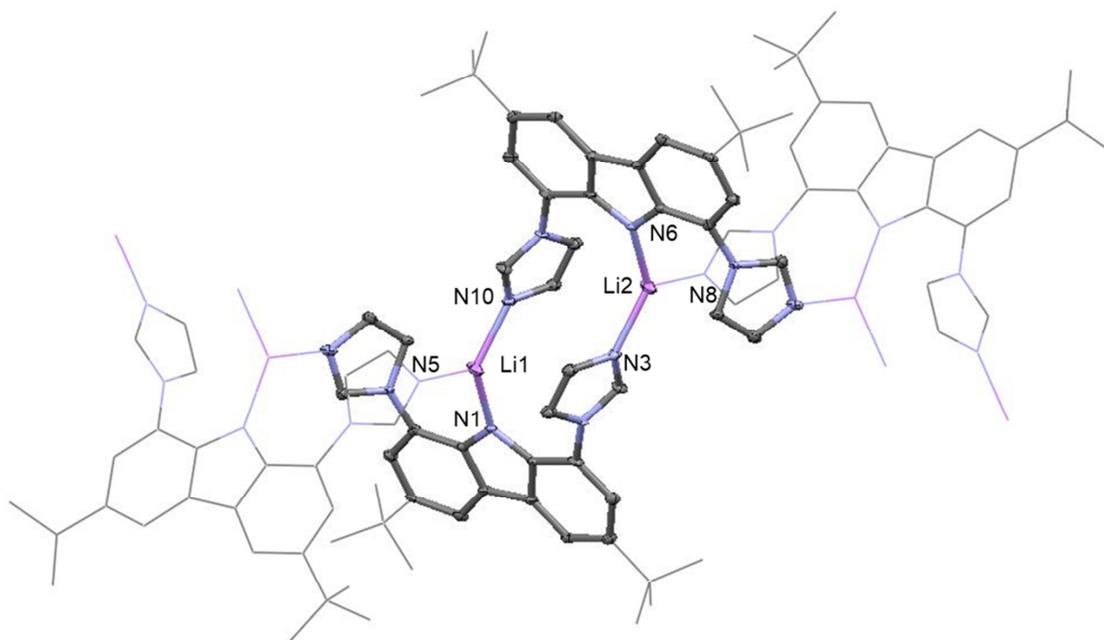


Abbildung 7-4: Molekülstruktur des Zersetzungsprodukts der Reaktion von **4** mit Methyllithium. Zur besseren Übersicht werden die *tert*-Butylgruppen sowie Teile zweier Moleküle in der Stabsansicht dargestellt, außerdem werden die Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Dabei koordiniert jedes der Carbazolderivate an drei Lithiumatome und jedes Lithiumatom ist von drei Stickstoffatomen umgeben, jeweils ein Stickstoffatom des Carbazols und zwei Stickstoffatome der Imidazoleinheiten. Durch diese verbrückende Koordination entsteht ein Oligomer. In Tabelle 7-1 sind die Abstände der Stickstoffatome zu den Lithiumatomen angegeben.

Tabelle 7-1: Abstände der Molekülstruktur des Zersetzungsprodukts der Reaktion von **4** mit Methyllithium.

Gewählte Abstände (Å)	
N(1)-Li(1)	2.001(5)
N(3)-Li(2)	2.012(5)
N(5)-Li(1)#1	2.020(5)
N(6)-Li(2)	1.991(5)
N(8)-Li(2)#2	2.009(5)
N(10)-Li(1)	2.018(5)

Um die Zersetzung von **4** zu vermeiden, wurde in weiteren Experimenten die schwache Base **Kaliumacetat** (pK_s -Wert: 4.76) zur Deprotonierung genutzt. Bei der Umsetzung von vier Äquivalenten Kaliumacetat mit **4** in deuteriertem Acetonitril konnte bei Raumtemperatur eine Deprotonierung der stickstoffgebundenen Protonen beobachtet werden, das Signal der H^{2'}-Imidazoliden-Protonen war allerdings weiterhin vorhanden. Es handelt sich bei dieser Reaktion um ein Gleichgewicht in Lösung, da die entstehende konjugierte Säure (Essigsäure) wiederum in der Lage ist den Macrocyclus zu protonieren. Die Lösung ist bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabil, bei Erhitzen auf 50 °C kann eine langsame Zersetzung beobachtet werden und nach Refluxieren über Nacht ist die Zersetzungsreaktion vollständig abgelaufen. Laut ¹H-NMR Spektroskopie entstehen mehrere Zersetzungsprodukte, ein genauer Rückschluss auf deren Struktur kann jedoch nicht erhalten werden.

Da mit Kaliumacetat keine vollständige Deprotonierung von **4** erreicht werden konnte, wurde in weiteren Versuchen wieder auf die stärkere Base **Kalium-*tert*-butanolat** (pK_s -Wert: 17.0 in Wasser, 32.2 in Dimethylsulfoxid) zurückgegriffen. Hier ist jedoch eine sofortige Zersetzung zu beobachten, wobei die Pyrrol-Einheit abgespalten wird. Dadurch erhält man die Kaliumverbindung von **3**, wie sie in Abbildung 7-5 zu sehen ist. Zum Vergleich der Verschiebungen wurde auch **3** mit Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert (siehe Abbildung 7-5, in grün dargestellt), wie bereits für den Lithiumkomplex bei der Deprotonierung mit Methyllithium.

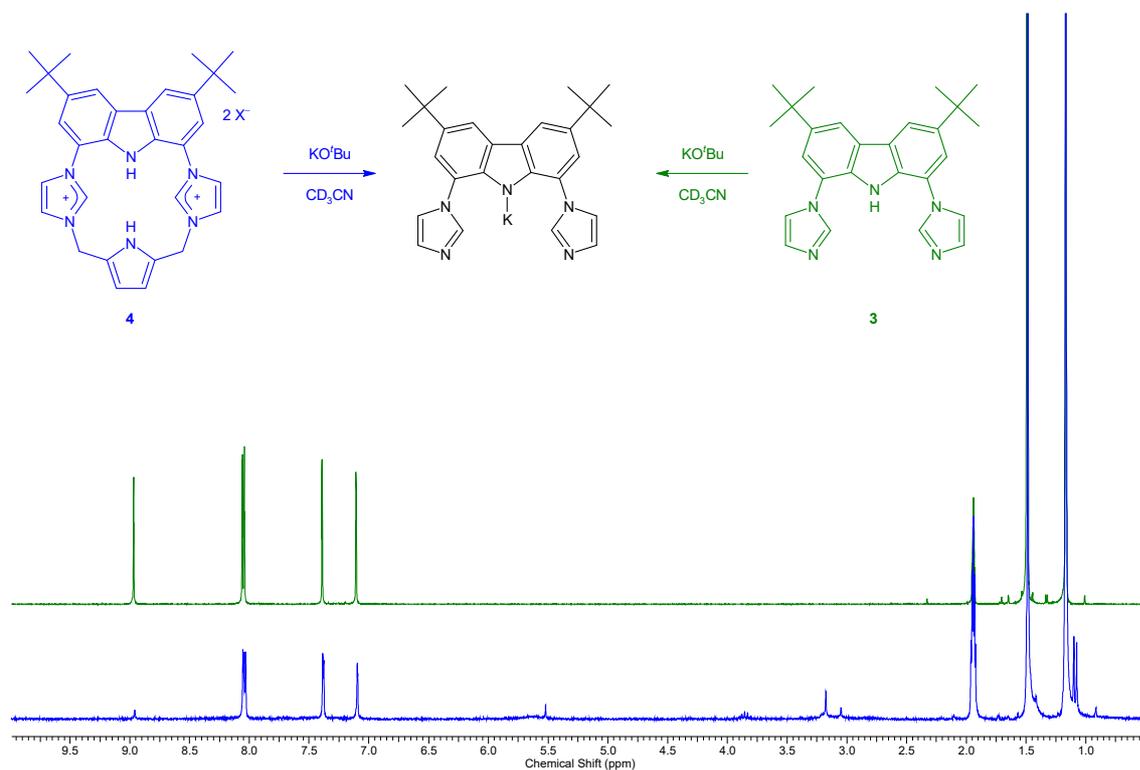


Abbildung 7-5: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Reaktionen von **4** und **3** mit Kalium-*tert*-butanolat. Das Signal bei 1.94 ppm stammt von dem Restprotonensignal des Lösemittels CD_3CN .

In beiden Deprotonierungsexperimenten von **4** und **3** mit Kalium-*tert*-butanolat wird ein Hauptprodukt erhalten, welches im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum die gleichen chemischen Verschiebungen aufweist. Das Signal bei etwa 1.4 ppm stammt von den Protonen der *tert*-Butylgruppe, die Signale bei etwa 7.1, 7.4 und 8.1 ppm von den Protonen des Carbazol- und Imidazolrückgrats und das Signal bei etwa 8.9 ppm von den $\text{H}_{2'}$ -Protonen der Imidazole. Das Protonensignal bei etwa 9 ppm ist nach der Zersetzung von **4** nicht, beziehungsweise nur mit einer sehr geringen Intensität vorhanden (Integral von 0.3 gegenüber einem Integral von 2 für die Reaktion von **3** mit Kalium-*tert*-butanolat; das Signal der *tert*-Butylgruppe wird jeweils auf 18 gesetzt). Vermutlich findet ein H/D-Austausch mit dem deuterierten Lösemittel statt. Dies liefert jedoch einen Hinweis darauf, dass im Fall der Reaktion von **4** mit Kalium-*tert*-butanolat die vollständige Deprotonierung schneller stattfindet als die Zersetzung des Macrocyclus.

Weitere Untersuchungen wurden mit der Lithiumbase **Lithiumdiisopropylamid** (pK_s -Wert: 36 in Tetrahydrofuran) durchgeführt. Diese lieferten jedoch die gleichen Ergebnisse, wie bereits für die Umsetzung mit Methylolithium beschrieben. Allerdings kann eine einfache Deprotonierung durch Zugabe von nur einem Äquivalent

Lithiumdiisopropylamid erreicht werden. Das Reaktionsprodukt ist jedoch nicht stabil, bereits über Nacht zersetzt sich diese Verbindung in deuteriertem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.

7.1.1.2 Umsetzung von $H_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) mit basischen Übergangsmetallvorstufen

Die Umsetzung von dem Macrocyclus **4** mit Kaliumacetat als Base liefert Hinweise darauf, dass dabei ein teilweise deprotonierter Macrocyclus entsteht, der über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur stabil ist. Aufgrund dessen wurden erste Versuche zur Umsetzung von **4** mit einer Übergangsmetallvorstufe mit **Palladiumacetat** und anschließender Basenzugabe durchgeführt. Zur Durchführung des Versuches wurde **4** in deuteriertem Acetonitril in einem *J. Young* NMR-Röhrchen vorgelegt und ein Äquivalent Palladiumacetat und direkt anschließend zwei Äquivalente Kaliumacetat zugegeben. Durch $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung wird vermutet, dass das Palladiumatom durch die zwei Stickstoffatome des Liganden koordiniert wird. Allerdings wird nicht von einer tetrameren Koordination ausgegangen, da das Signal der Imidazolyl-Protonen weiterhin vorhanden ist. Vermutlich ist das verwendete Acetat (pK_s : 4.76) als Base zu schwach.

Als weitere basische Übergangsmetallvorstufe wird **Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)-Palladium** [$\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$] genutzt. Die Methylgruppen sollten dabei in der Lage sein unter Abspaltung von Methan eine Deprotonierung durchzuführen. Bei der Umsetzung von $H_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) mit der Palladiumvorstufe [$\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$] kann eine Deprotonierung der NH-Protonen sowie die Entstehung von Methan im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beobachtet werden. Um eine vollständige Deprotonierung zu erreichen, müssen weitere zwei Äquivalente Base zugegeben werden. Die Reaktion wurde in deuteriertem Acetonitril durchgeführt und die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 7-6 dargestellt. Kaliumacetat erwies sich zur vollständigen Deprotonierung als nicht stark genug, eine weitere Deprotonierung konnte nicht beobachtet werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Kaliumacetat in Tetrahydrofuran wurde die Suspension auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, allerdings wird keine weitere Reaktion beobachtet. Die stärkere Base Methyllithium ist allerdings zu stark und es findet eine Zersetzung statt.

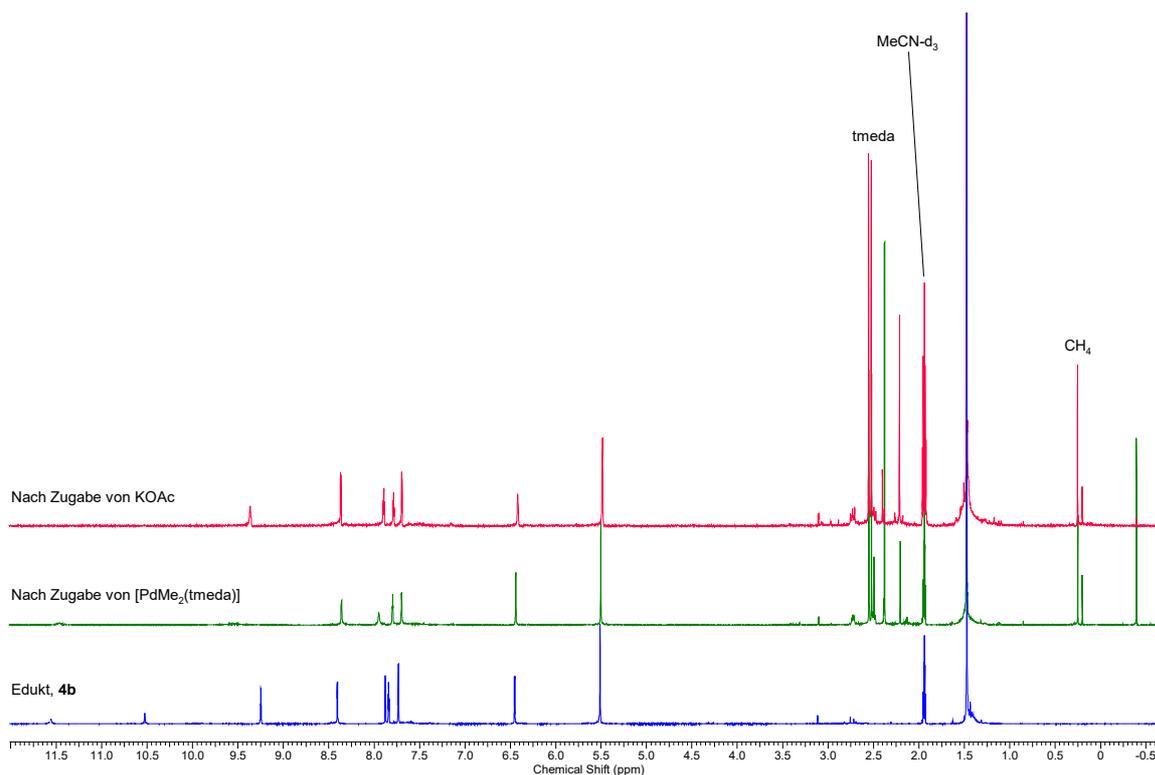


Abbildung 7-6: Umsetzung von **4b** mit $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$ und KOAc in CD_3CN .

Bisher konnte noch nicht die passende Base gefunden werden um einen tetrameren Palladiumkomplex zu erhalten. In weiteren Durchführungen sollte eine Base gewählt werden, welche in ihrer Basenstärke zwischen der verwendeten Base Kaliumacetat (pK_s -Wert: 4.76) und der sehr starken Base Methyllithium (pK_s -Wert: 48 in H_2O , 56 in Dimethylsulfoxid) liegt. Außerdem sollte die Reaktionslösung vor Zugabe der Base gekühlt werden, wodurch die Zersetzungsreaktion verlangsamt werden könnte.

7.1.2 H(bimca^{cyMPy})·2HI (**6a**)

Es soll die Deprotonierung von H(bimca^{cyMPy})·2HI (**6a**) untersucht werden. Durch Einführung einer Methylgruppe an dem Pyrrol-Stickstoffatom sollte es nun möglich sein eine Deprotonierungsreaktion ohne Zersetzung des Liganden durchzuführen. Des Weiteren soll eine Transmetallierung des Lithiumkomplexes zu verschiedenen Übergangsmetallkomplexen durchgeführt werden. Die geplante Syntheseroute ist in Abbildung 7-7 dargestellt.

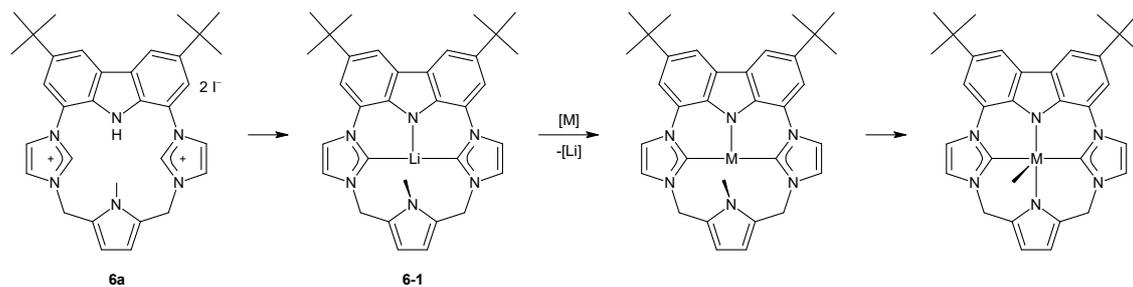


Abbildung 7-7: Geplante Umsetzungen von **6a**.

Außerdem ist es interessant, ob die gebildeten Metallkomplexe in der Lage sind eine intramolekulare H₃C-N-Aktivierung durchzuführen, wodurch man einen tetrameren Liganden erhalten würde. Da es sich bei dieser Reaktion um eine oxidative Addition handelt, sollten vor allem niedervalente, späte Übergangsmetalle geeignet sein eine solche Reaktion einzugehen. In der Gruppe von *Ozerov* konnte bereits gezeigt werden, dass Rhodium-, Iridium- und Palladiumkomplexe mit einem PN(Me)P-Pincer eine solche oxidative Addition eingehen können.^[122,123] Die entsprechenden Komplexe des Liganden **6a** sind aufgrund dessen besonders interessante Zielverbindungen. Erste Experimente zur Synthese von Metallkomplexen wurden in Laufe einer Bachelorarbeit von *Lorenz* durchgeführt.^[114]

7.1.2.1 Darstellung von [Li(bimca^{cyMPy})] (**6-1**)

Zur Darstellung des Lithiumkomplexes **6-1** wird **6** in Tetrahydrofuran suspendiert und mit Lithiumhexamethyldisilazid (pK_s: 26 in Tetrahydrofuran, 30 in Dimethylsulfoxid) umgesetzt. Die Suspension wird etwa für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Feststoff bei der Reaktion vollständig löst. In Abbildung 7-8 ist die Synthese schematisch dargestellt.

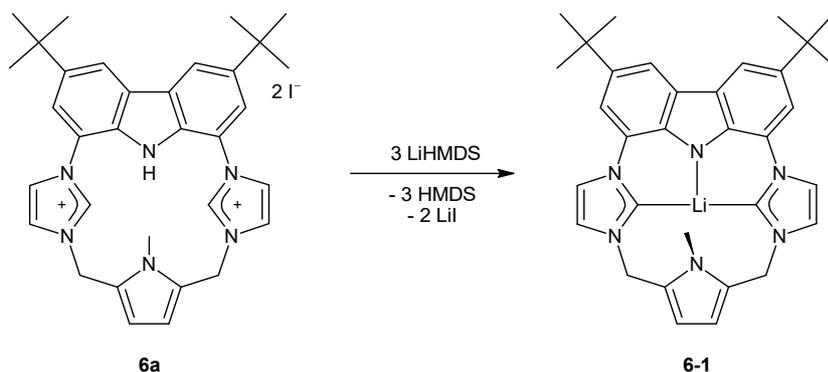


Abbildung 7-8: Synthese des Lithiumkomplexes **6-1**.

Das Entstehen des Lithiumkomplexes **6-1** kann über eine NMR spektroskopische Untersuchung bestätigt werden. Im ^1H -NMR Spektrum weist der neue Signalsatz keine Signale im Bereich der chemischen Verschiebung für die H2'- sowie das NH-Proton auf. Während man für das bei Raumtemperatur gemessene ^1H -NMR Spektrum ein Signal bei 5.44 ppm für die Methylenbrücken erhält, erhält man in dem bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gemessenen ^1H -NMR Spektrum zwei Signale bei 5.51 und 5.79 ppm für die Methylenbrücken (siehe Abbildung 7-9). Dies deutet auf eine Dynamik innerhalb des Moleküls bei Raumtemperatur hin, welche durch eine Verkippung des Pyrrolrings oder einen Austausch des Lithiumatoms erreicht werden kann.

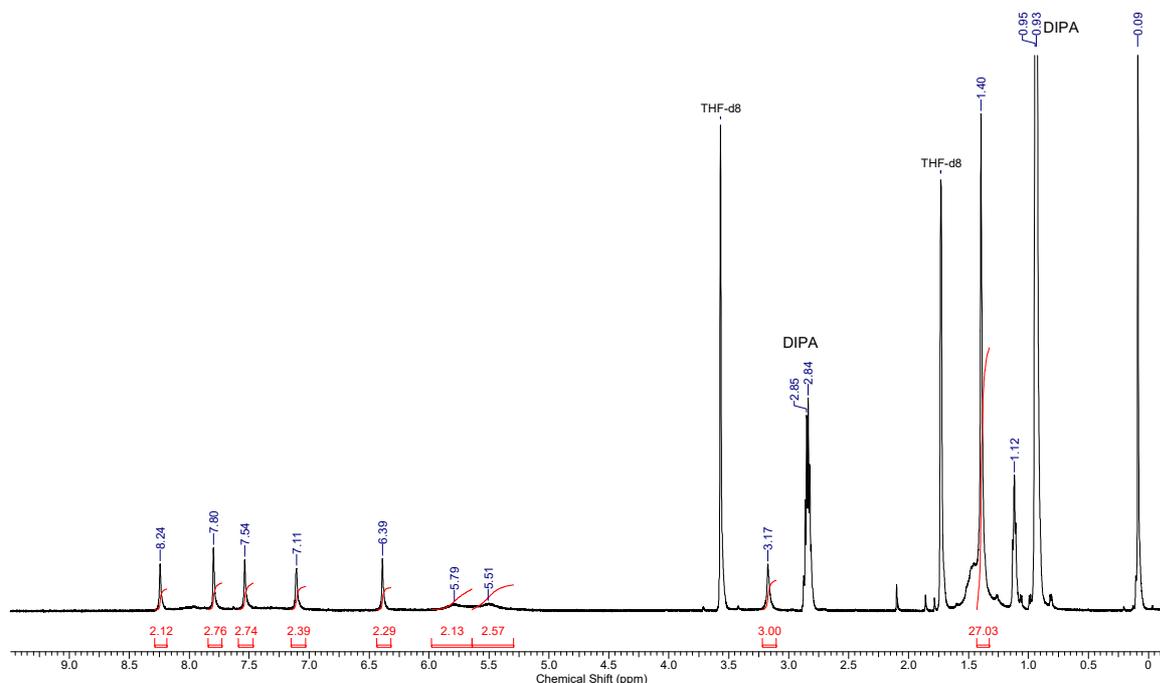


Abbildung 7-9: ^1H -NMR Spektrum des Lithiumkomplexes **6-1** in deuteriertem Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Vergleicht man die bei Raumtemperatur und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommenen ^7Li -NMR Spektren, erkennt man eine Aufspaltung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von 1.24 ppm bei Raumtemperatur zu zwei Signalen bei 2.68 ppm und 0.47 ppm bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dabei kann das Signal bei 2.68 ppm dem Lithiumkomplex **6-1** zugeordnet werden und das Signal bei 0.47 ppm stammt von dem noch in Lösung vorhandenen Lithiumiodid. Da bei Raumtemperatur nur ein gemitteltetes Signal zu erkennen ist, deutet dies auf einen Austausch der Lithiumatome hin.

Die chemische Verschiebung von 205.8 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ist charakteristisch für ein Carben-Kohlenstoffatom und spricht für die erfolgreiche Synthese von **6-1**. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt dieses Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ebenfalls eine Aufspaltung, wie in Abbildung 7-10 zu sehen ist. Durch den Kernspin von $3/2$ des ^7Li -Isotops sollte das Carbenkohlenstoffatom zu einem Quartett aufspalten. Diese Aufspaltung kann in dem bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhaltenen Signal grob erkannt werden, wobei eine Kopplungskonstante von 23.7 Hz zu erkennen ist. Da keine saubere Aufspaltung zu einem Quartett erkennbar ist, findet vermutlich auch bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch teilweise ein Austausch der Lithiumatome statt.

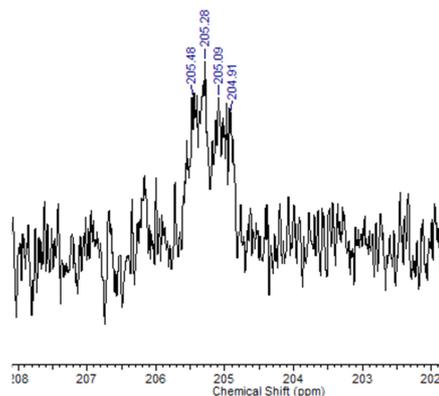


Abbildung 7-10: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **6-1** in deuteriertem Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Der Ausschnitt zeigt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms.

Die entstandene gelbe Lösung von **6-1** in Tetrahydrofuran fluoresziert unter UV/VIS-Bestrahlung blau. Da sich der Komplex beim Entfernen des Lösemittels zersetzt, wird **6-1** jeweils in situ dargestellt und mit einer Metallvorstufe umgesetzt.

7.1.2.2 Darstellung von Metallkomplexen mit 6

Zur Synthese des **Rhodiumkomplexes** $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\text{CO}]$ (**6-2**) wird, wie beschrieben, aus dem Bisimidazoliumsalz **6** in deuteriertem Tetrahydrofuran in situ der Lithiumkomplex **6-1** dargestellt, welcher dann mit der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ umgesetzt wird.

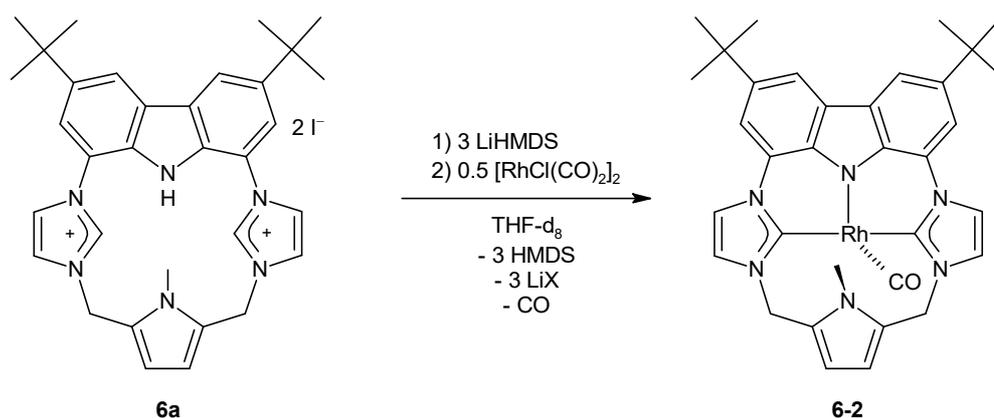


Abbildung 7-11: Darstellung des Rhodiumkomplexes **6-2**.

Die gelbe Lösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In Abbildung 7-12 ist das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum abgebildet. Neben dem sehr intensiven Signal des Hexamethyldisilazans bei 0.05 ppm sind die erwarteten Signale für **6-2** zu erkennen. Das Signal von den Protonen der Methylenebrücken weist eine Verschiebung ins Tieffeld zu 6.03 ppm auf und liegt stark verbreitert vor. Dies weist auf eine Dynamik innerhalb des Moleküls hin. Vermutlich liegt die Ebene des Pyrrolrings annähernd senkrecht zur Ebene des restlichen Pincerliganden. Durch eine Bewegung des Pyrrolrings kann die Position der Protonen der Methylenebrücke so verändert werden, dass sich jeweils zwei der vier Protonen näher am Metallzentrum als die anderen beiden Protonen befinden, wodurch zwei breite Signale resultieren. Vermutlich liegen diese beide unter dem sehr breiten Signal bei 6.03 ppm. Durch eine anagostische Wechselwirkung mit dem Metallzentrum werden die Signale außerdem ins Tieffeld verschoben. Wird die Probe während der NMR spektroskopischen Untersuchung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, erhält man für die Protonen der Methylenebrücke zwei Signale bei 5.19 und 6.92 ppm.

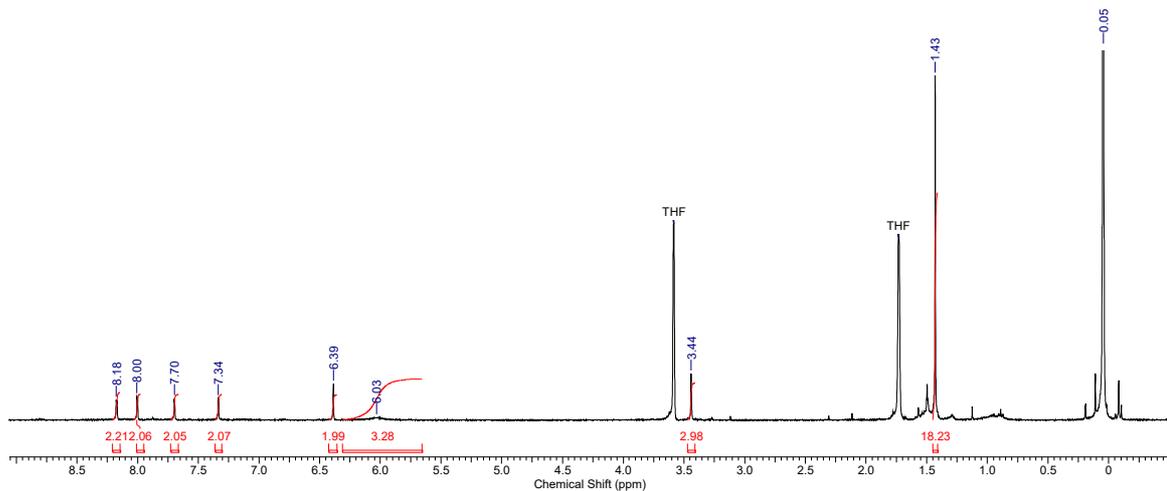


Abbildung 7-12: ^1H -NMR Spektrum des Rhodiumkomplexes **6-2**.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ sind zwei Signale zu erkennen, die eine Kopplung zum Rhodiumzentrum zeigen, die Signale spalten jeweils zu einem Dublett auf. Dabei handelt es sich um das Carben-Kohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 181.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 45.3 Hz und das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei 197.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von 66.3 Hz.

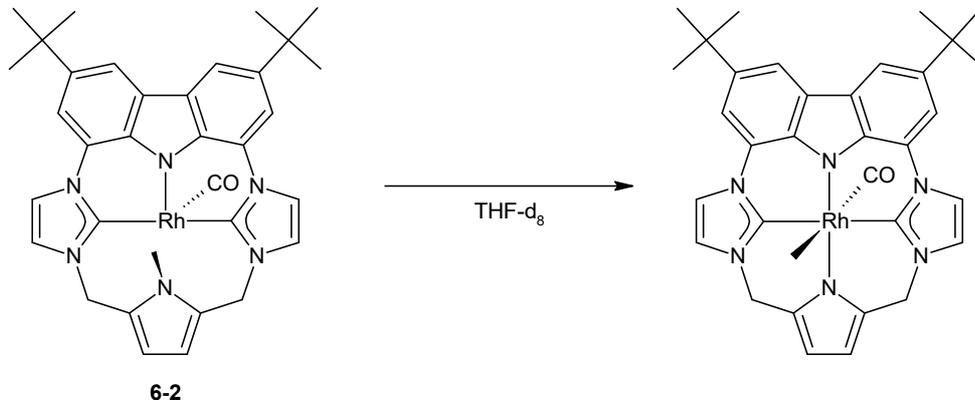


Abbildung 7-13: Mögliche $\text{H}_3\text{C-N}$ -Aktivierung des Rhodiumkomplexes **6-2**.

Es soll weiterhin untersucht werden, ob **6-2** in der Lage ist eine intramolekulare $\text{H}_3\text{C-N}$ -Aktivierung durchzuführen, um so einen Rhodiumkomplex mit einem tetrameren Liganden, wie in Abbildung 7-13 dargestellt, zu generieren. In einem ersten Versuch wurde dazu die Probe auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach zwei Stunden konnte jedoch keine Veränderung im ^1H -NMR Spektrum festgestellt werden, weshalb die Temperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wurde. Unter diesen Bedingungen kann allerdings nur eine undefinierte

Zersetzung des Komplexes beobachtet werden. Folglich konnte eine solche Aktivierung bisher an dem System **6-2** nicht beobachtet werden.

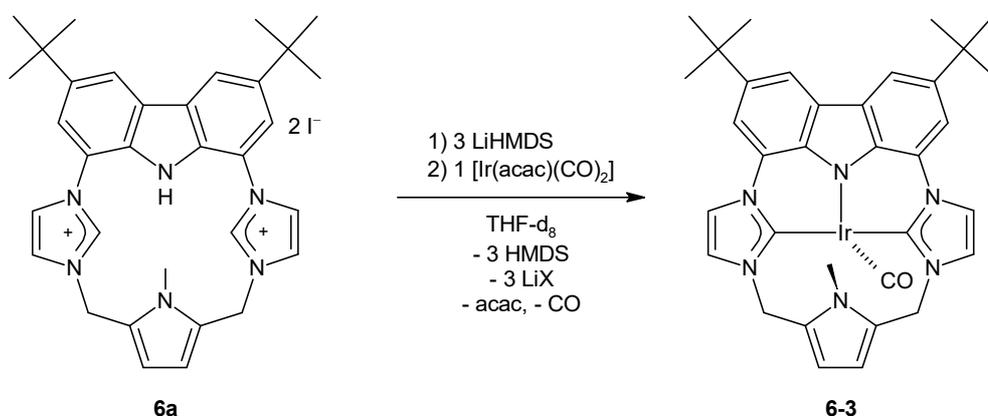


Abbildung 7-14: Darstellung des Iridiumkomplexes [Ir(bimca^{cyMPy})(CO)] (**6-3**).

Neben der Darstellung des Rhodiumkomplexes konnte gezeigt werden, dass die Bildung eines **Iridiumkomplexes** möglich ist. Die Ligandvorstufe **6a** wird in deuteriertem Tetrahydrofuran vorgelegt und Lithiumhexamethyldisilazid zugegeben. Der gebildete Lithiumkomplex **6-1** kann mit der Iridiumvorstufe [Ir(acac)(CO)₂] zu dem Iridiumkomplex **6-3** umgesetzt werden. Über ein ¹H-NMR Spektrum (siehe Abbildung 7-15) kann die Bildung des Komplexes bestätigt werden. Das ¹H-NMR Spektrum ist dem des Rhodiumkomplexes **6-2** sehr ähnlich, man erhält ebenfalls ein stark verbreitertes Signal für die Methylenbrücken.

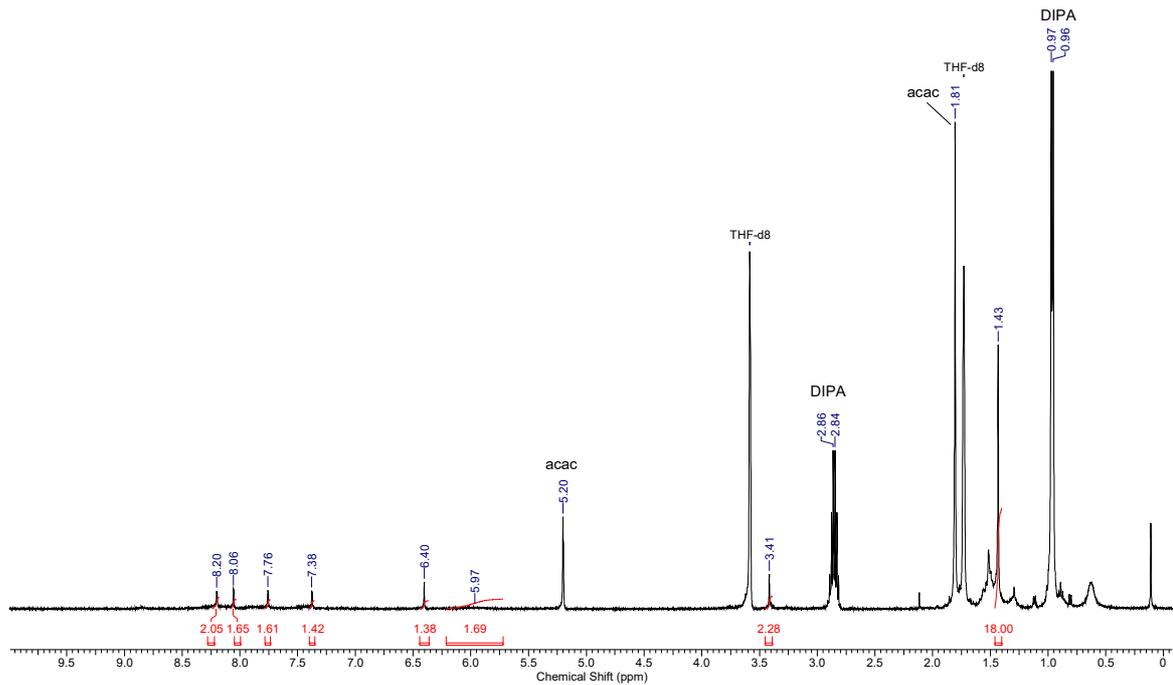


Abbildung 7-15: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Ir-Komplexes 6-3.

Die Versuche zur Synthese eines **Palladiumkomplexes** verliefen ohne eindeutiges Ergebnis. Sowohl bei der Umsetzung des in situ dargestellten Lithiumkomplexes 6-1 mit der Palladiumvorstufe Palladium(II)-acetat als auch der Vorstufe Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid kann $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch nicht die Bildung eines Hauptproduktes erkannt werden. Dagegen bildet sich mit $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$ als Vorstufe eine neue Spezies. Diese weist jedoch durch eine schlechte Löslichkeit im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum eine geringe Intensität und sehr breite Signale auf.

7.2 Metallkomplexe funktionalisierter Bimca-Derivate

In diesem Kapitel soll die Deprotonierungsreaktion wie auch die Bildung verschiedener Metallkomplexe mit den Ligandvorstufen $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (7) und $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (8) diskutiert werden.

7.2.1 $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (7)

Durch die Einführung von Hydroxidgruppen an das Bimca-System sollten Metallkomplexe, wie sie beispielhaft in Abbildung 7-16 gezeigt sind, darstellbar sein. N-Heterocyclische Carbene gehen durch ihre starken σ -Donor Eigenschaften vor allem mit späten Übergangsmetallen eine starke Bindung ein, mit frühen Übergangsmetallen, Hauptgruppenmetallen oder auch Lanthanoiden ist die Bindung schwächer. Durch die Einführung von Hydroxidgruppen, könnte die Bildung von solchen Metallkomplexen erleichtert werden.

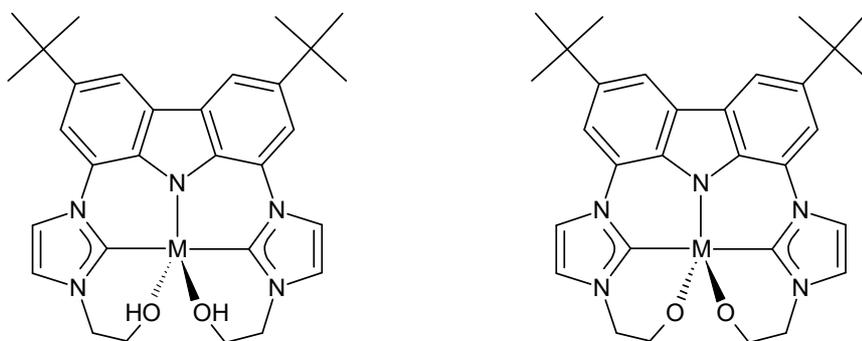


Abbildung 7-16: Mögliche Koordinationen des Ligandensystems an ein Metallzentrum.

Durch die Hydroxidgruppen sind verschiedene Arten der Koordination dieses Liganden möglich. Zum einen kann die Koordination über die Hydroxidgruppen erfolgen, wobei das Metallzentrum abgeschirmt wird. Zum anderen kann durch eine weitere Deprotonierung das Metallatom über die Oxide koordiniert werden, wodurch höhere Oxidationsstufen stabilisiert werden.

7.2.1.1 Umsetzung mit einer Lithiumbase

Die Deprotonierung der Ligandvorstufe $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) kann entweder mit drei Äquivalenten einer Lithiumbase, wie Lithiumdiisopropylamid, oder mit insgesamt fünf Äquivalenten durchgeführt werden.

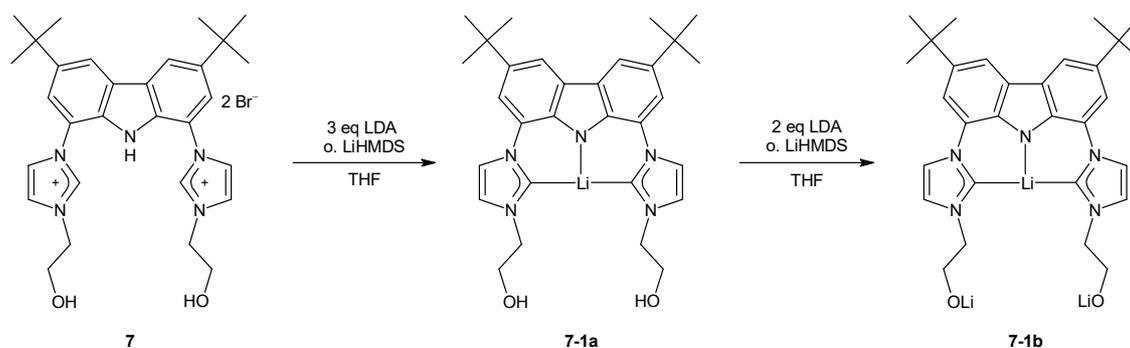


Abbildung 7-17: Deprotonierung von **7** mit drei beziehungsweise fünf Äquivalenten einer Lithiumbase.

In Abbildung 7-17 ist sowohl die Deprotonierung mit drei wie auch mit fünf Äquivalenten Base gezeigt. Wie diese Lithiumkomplexe jedoch in Lösung vorliegen kann nicht bestimmt werden, denn die $^1\text{H-NMR}$ Spektren weisen für beide Lithiumkomplexe **7-1a** und **7-1b** sehr breite Signale auf. Bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten Lithiumbase sollten nach den pK_s -Werten eher die Hydroxidgruppen ($\text{pK}_s \sim 16$) deprotoniert vorliegen als die Imidazolium-Protonen (pK_s 21-34 in wässriger Lösung nach theoretischen Rechnungen^[124]). Durch die sehr breiten Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, kann jedoch nicht unterschieden werden, welche Positionen deprotoniert vorliegen. Vermutlich stammt die Verbreiterung der Signale jedoch nicht von einer Dynamik innerhalb des Moleküls, da auch bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) keine Änderung im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zu erkennen ist (siehe Abbildung 7-18). Dies legt die Vermutung nahe, dass sich bei der Deprotonierung ein Lithium-verbrücktes Oligomer bildet.

Da auch für die Verbindung **7-1b** im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nur sehr breite Signale detektiert werden, bilden sich vermutlich auch hier Lithium-verbrückte Oligomere.

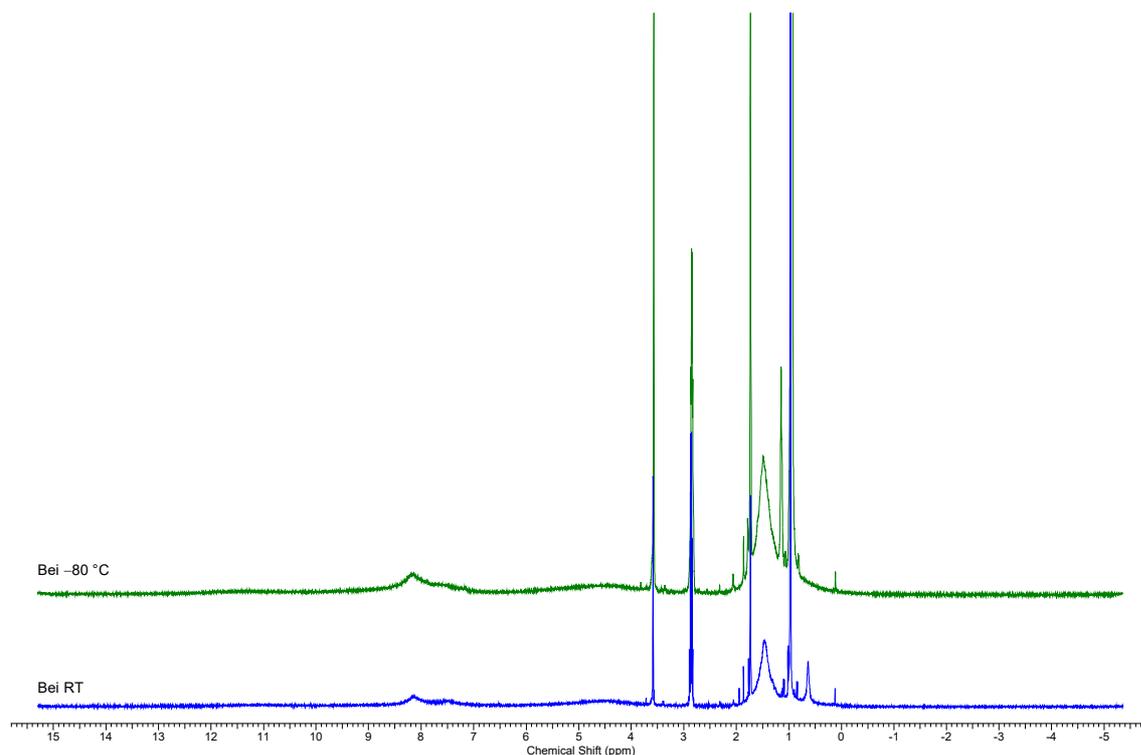


Abbildung 7-18: ^1H -NMR Spektren von **7-1a** in deuteriertem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur (blau) und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (grün).

Aus diesem Grund wurden die Lithiumkomplexe **7-1a** und **7-1b** nur in situ generiert und mit Metallvorstufen transmetalliert.

7.2.1.2 Darstellung von Rhodiumkomplexen

Zur Darstellung des Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (**7-2**) wurde der Lithiumkomplex **7-1a** in situ aus **7** und drei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid gebildet, welcher anschließend mit der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ umgesetzt wurde. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösemittel der grünen Lösung entfernt und nach Extraktion mit Toluol konnte ein grüner Feststoff erhalten werden. Im ^1H -NMR Spektrum kann die Bildung einer definierten Verbindung beobachtet werden und da die Protonensignale der Hydroxidgruppen weiterhin zu sehen sind, nicht aber die Signale der Imidazolium- $\text{H}^{2'}$ -Protonen, kann davon ausgegangen werden, dass das Rhodiumkation vom Pincergerüst (siehe Abbildung 7-19) koordiniert wird.

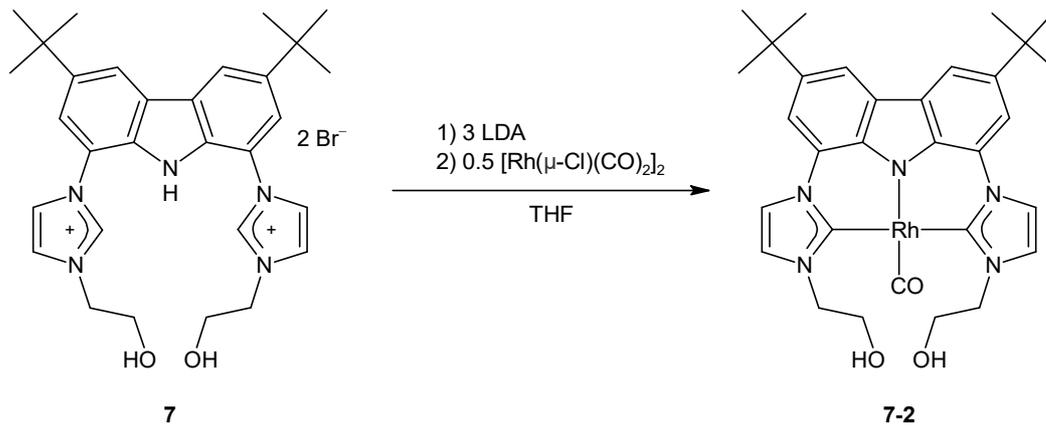


Abbildung 7-19: Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (7-2).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum kann das gebundene CO nicht detektiert werden, was durch die geringe Intensität quartärer Kohlenstoffatome und die Aufspaltung zum Dublett durch die Kopplung zum Rhodiumkation erklärbar ist. Das IR Spektrum (ATR) liefert ein Peak bei 1918 cm^{-1} für die CO Schwingung, wodurch auf eine starke π -Rückbindung des Metallzentrums zu dem Carbonylliganden geschlossen werden kann.

Bei der Deprotonierung mit Lithiumhexamethyldisilazid und anschließender Transmetallierung kann ebenfalls erst die Bildung von 7-2 beobachtet werden. Allerdings findet bereits nach 90 Minuten die Bildung einer neuen Spezies statt und nach vier Stunden ist die Reaktion komplett abgelaufen. In Abbildung 7-20 sind die ^1H -NMR Spektren im Vergleich nach einer Stunde (unteres Spektrum, in blau dargestellt) und einem Tag (oberes Spektrum, in grün dargestellt) Reaktionszeit bei Raumtemperatur abgebildet.

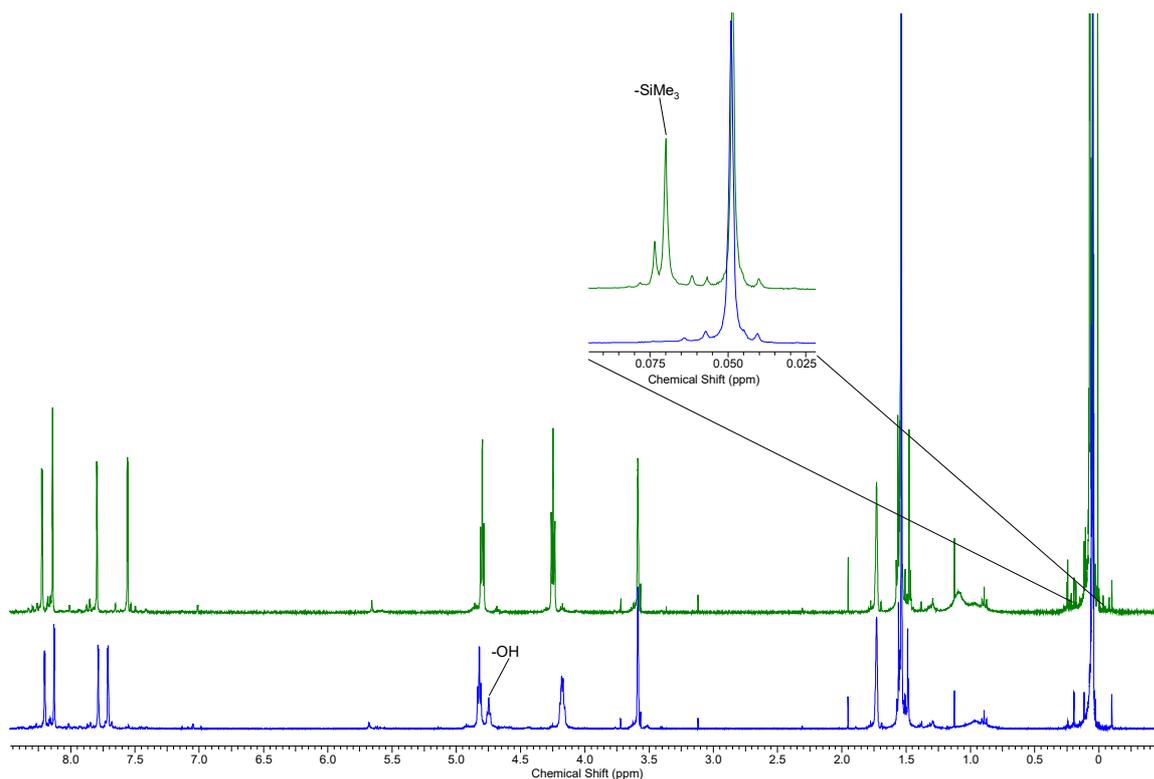


Abbildung 7-20: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Rhodiumkomplexes **7-2** nach einer Stunde (blau) und einem Tag (grün) Reaktionszeit.

In beiden Spektren ist eine definierte Verbindung erkennbar. In dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, welches nach einem Tag Reaktionszeit aufgenommen wurde (Abbildung 7-20, grün), ist das Verschwinden des OH-Signals bei 4.75 ppm sowie das Entstehen eines neuen Signals bei 0.07 ppm zu beobachten. Außerdem kann eine Abnahme der Intensität des Signals des noch in Lösung vorhandenen Amins (Hexamethyldisilazan) bei 0.05 ppm beobachtet werden. Es findet eine Reaktion des Hexamethyldisilazans mit dem Rhodiumkomplex **7-2** unter Funktionalisierung des Ligandgerüsts statt, wobei Silylethergruppen entstehen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel konnte die in Abbildung 7-21 gezeigte Verbindung **14-2** isoliert werden.

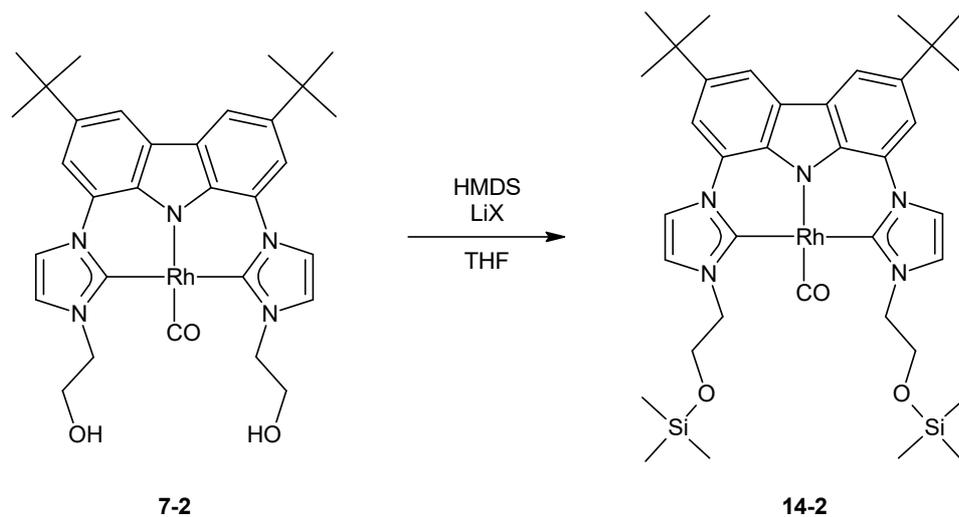


Abbildung 7-21: Reaktion des in situ dargestellten Rhodiumkomplexes **7-2** mit dem noch in Lösung vorhandenen Hexamethyldisilazan zum Rhodiumkomplex **14-2**.

Die Trimethylsilylierung von Alkoholen mit Hexamethyldisilazan unter Bildung eines Trimethylsilyl ethers und Ammoniak wurde bereits im Jahr 1957 von *Wender* beschrieben.^[125] Hexamethyldisilazan wird säurekatalysiert aktiviert, wodurch ein nucleophiler Angriff des Sauerstoffatoms der Hydroxidgruppe erleichtert wird. Die Reaktion läuft auch unter Lewis-saurer Katalyse ab.^[126] Eine weitere Methode zur Darstellung von Silylethergruppen stellt die Silylierung von Alkoholen unter basischen Bedingungen dar, wozu allerdings Silylchloride verwendet werden.^[125]

Während die Reaktion von 1-Hexanol und 1-Butanol mit Hexamethyldisilazan in deuteriertem Tetrahydrofuran nach elf Tagen Reaktionszeit erst etwa zur Hälfte abgelaufen war, konnte für den Rhodiumkomplex **7-2** bereits nach vier Stunden eine vollständige Umsetzung zu **14-2** beobachtet werden. Da die Darstellung des Rhodiumkomplexes jedoch in situ aus dem Bisimidazoliumsalz **7**, Lithiumhexamethyldisilazid und der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ erfolgte, kann bei der Umsetzung zu **14-2** nicht ausgeschlossen werden, ob das koordinierte Rhodiumatom, vorhandene Lithiumsalze oder katalytische Mengen an Base die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Anhand der Trimethylsilylierung von 1-Hexanol konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter Zusatz von 10 mol% Lithiumbromid deutlich erhöht werden konnte. Bereits nach fünf Stunden Reaktionszeit war nur noch ein Achtel des

Eduktes in Lösung und nach 21 Stunden konnte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum kein Edukt mehr beobachtet werden. Unter basischen Bedingungen, welche unter Zugabe von 10 mol% Lithiumhexamethyldisilazid untersucht wurden, fand im gleichen Zeitrahmen keine Umsetzung statt.

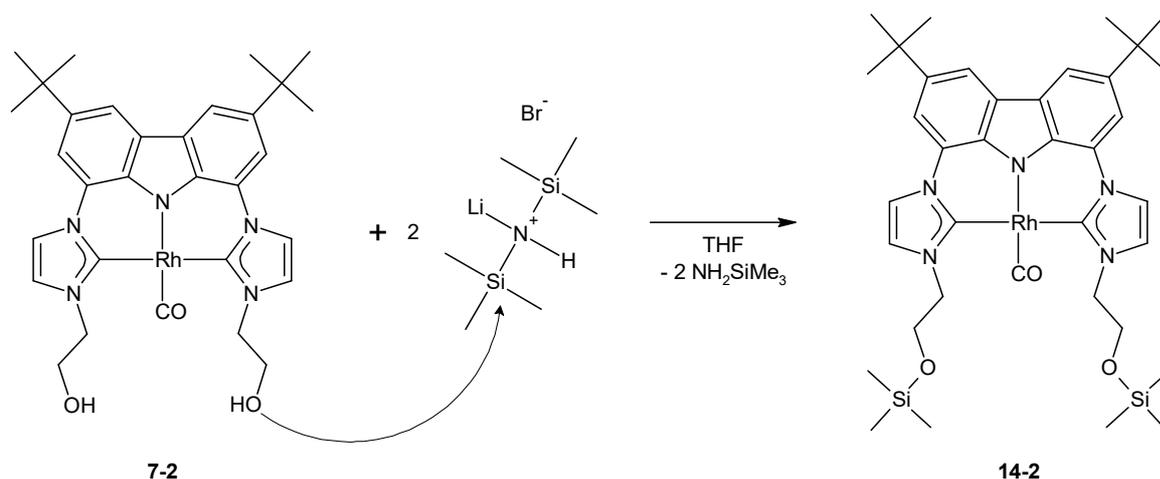


Abbildung 7-22: Silylierung der Hydroxidgruppen von 7-2 unter Zusatz von LiBr.

Die Silylierung des Rhodiumkomplexes 7-2 läuft vermutlich wie in Abbildung 7-22 gezeigt ab. Durch die Koordination eines Lithiumkations an das Hexamethyldisilazan findet der nucleophile Angriff der Hydroxidgruppe an das Siliciumatom leichter statt. Allgemein sollte ein Äquivalent Hexamethyldisilazan für diese Reaktion ausreichen, wobei der Silylether und Ammoniak entstehen sollte. Da Hexamethyldisilazan bei der in situ Darstellung des Rhodiumkomplexes im Überschuss vorhanden ist (zur Deprotonierung werden drei Äquivalente Lithiumhexamethyldisilazid eingesetzt), entsteht als Nebenprodukt vermutlich Trimethylsilylamin. Denn eine Entstehung von Ammoniak kann über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nicht beobachtet werden.

Weitere Übergangsmetallkomplexe $[\text{M}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (7-3 und 7-4) (siehe in den folgenden Kapiteln 7.2.1.3 und 7.2.1.4) gehen die gleiche Reaktion ein, wie für den Rhodiumkomplex 7-2 beschrieben. Dies gilt jedoch nicht für den Lithiumkomplex 7-1a. Bei einer Umsetzung des Imidazoliumsalzes 7 mit drei Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid bei Raumtemperatur in deuteriertem Tetrahydrofuran kann über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie gezeigt werden, dass keine Reaktion stattfindet. Da bei der Reaktion in situ Lithiumbromid generiert wird, wird kein weiteres zugesetzt. Obwohl in diesem Spektrum keine definierte Verbindung zu erkennen ist, wird bei etwa 0.05 ppm

kein neues Signal für die Trimethylsilylgruppe erhalten. Das Aussetzen der Reaktion könnte auf die Ausbildung von Lithiumaggregaten zurückzuführen sein. Durch Erhitzen auf 60 °C kann ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden.

In ersten Versuchen zur Umsetzung von **7** mit den **CO-freien Rhodiumvorstufen** $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ konnte $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch die Entstehung mehrerer Verbindungen beobachtet werden. Direkt nach der Zugabe der Rhodiumvorstufe (hier: $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$) entstehen zwei beziehungsweise drei Produkte, eine unsymmetrische (beziehungsweise zwei symmetrische Spezies) und eine, die sehr breite Signale aufweist (siehe Abbildung 7-23). Nach mehreren Tagen ist die vermutlich unsymmetrische Spezies nicht mehr vorhanden, als Hauptprodukt ist ein Komplex mit breiten Signalen entstanden. Es kann nun auch eine Aktivierung des freien COD beobachtet werden. Eine Identifizierung des entstehenden Komplexes ist ohne weitere analytische Methoden jedoch nicht möglich.

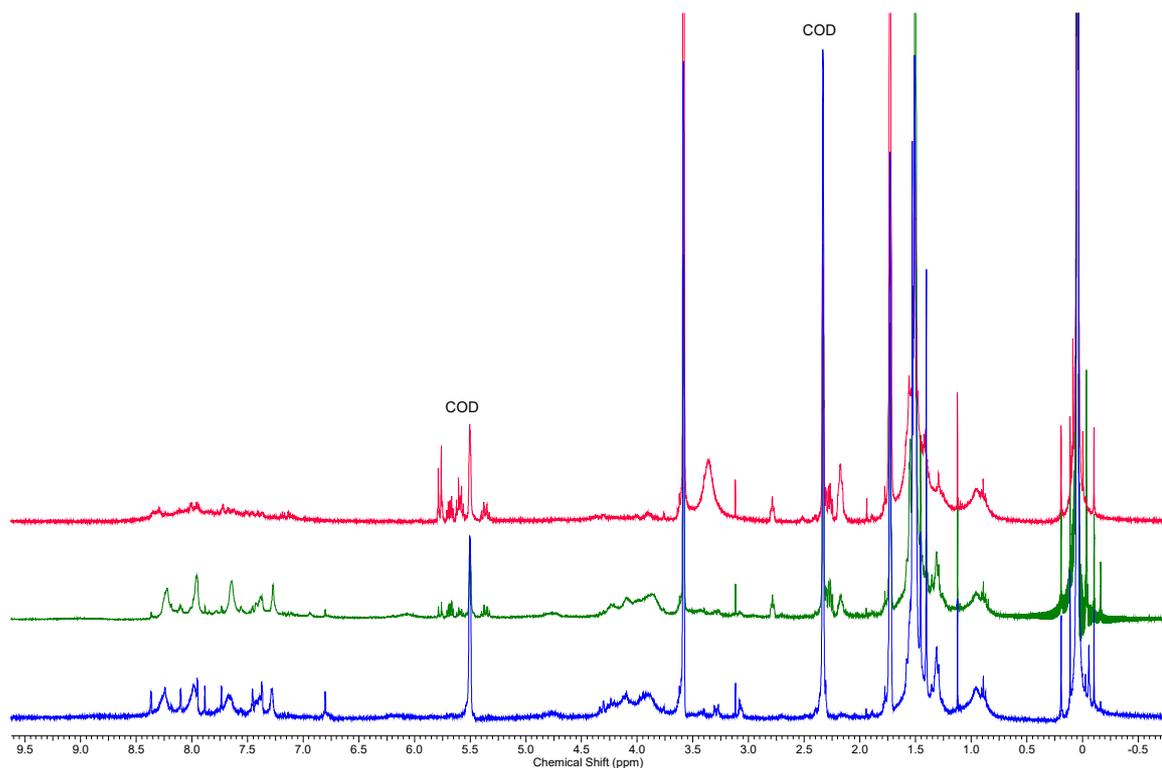


Abbildung 7-23: $^1\text{H-NMR}$ Spektren: direkt nach Zugabe der Rhodiumvorstufe (unteres, blau), nach vier Tagen (mittleres, grün) und nach 10 Tagen (oberes, rot).

7.2.1.3 Darstellung von Iridiumkomplexen

Die Darstellung des Iridiumkomplexes **7-3** erfolgte ebenfalls über eine Deprotonierung mit drei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid und anschließender Umsetzung mit $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in deuteriertem Tetrahydrofuran. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur konnte eine vollständige Umsetzung zum Komplex **7-3** im ^1H -NMR Spektrum beobachtet werden.

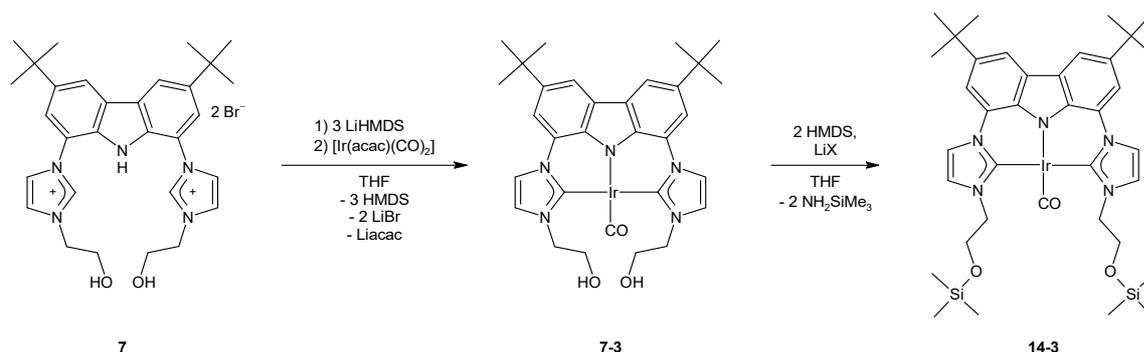


Abbildung 7-24: Synthese der Ir-Komplexe **7-3** und **14-3**. Der Iridiumkomplex **14-3** kann aus dem in situ dargestellten Komplex **7-3** dargestellt werden. Wird der reine Komplex **7-3** eingesetzt, muss ein Lithiumsalz zugegeben werden.

Bei Nutzung von Lithiumhexamethyldisilazid als Base findet ebenfalls, wie auch für den Rhodiumkomplex **7-2** beobachtet, erst die Reaktion zu dem Iridiumkomplex **7-3** statt. Über ^1H -NMR Spektroskopie kann beobachtet werden, dass nach einem Tag Reaktionszeit eine neue Verbindung entstanden ist. Es ist ein neues Signal für die Trimethylsilylgruppen bei 0.06 ppm zu erkennen, was wiederum für die Bildung von Silylethergruppen spricht. Vermutlich sind auch hier die noch in Lösung vorhandenen Lithiumsalze für eine schnelle Umsetzung zum Iridiumkomplex **14-3** verantwortlich. Bei dem Versuch zur Kristallisation von Komplex **14-3** aus einer gesättigten Lösung in Tetrahydrofuran konnten bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Einkristalle erhalten werden. Dabei handelte es sich jedoch um Lithiumacetylacetonat (Daten der Molekülstruktur in Anhang B Röntgenstrukturdaten, da die Struktur in der CCDC Datenbank nicht vorhanden ist.)

7.2.1.4 Darstellung von Rutheniumkomplexen

Neben den Rhodium- (**7-2** und **14-2**) und Iridiumkomplexen (**7-3** und **14-3**) ist auch die Darstellung eines Rutheniumkomplexes möglich. Wie bereits für den Rhodium- und Iridium- Komplex beschrieben, konnte bei der Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid der Rutheniumkomplex **7-4** dargestellt werden. Zur Bildung dieses Komplexes wird jedoch über Nacht auf 60 °C erhitzt. Wird zur Deprotonierung Lithiumhexamethyl-disilazid genutzt, entsteht ebenfalls erst **7-4**, welches sich zum Rutheniumkomplex **14-4** umwandelt, wie in Abbildung 7-25 gezeigt.

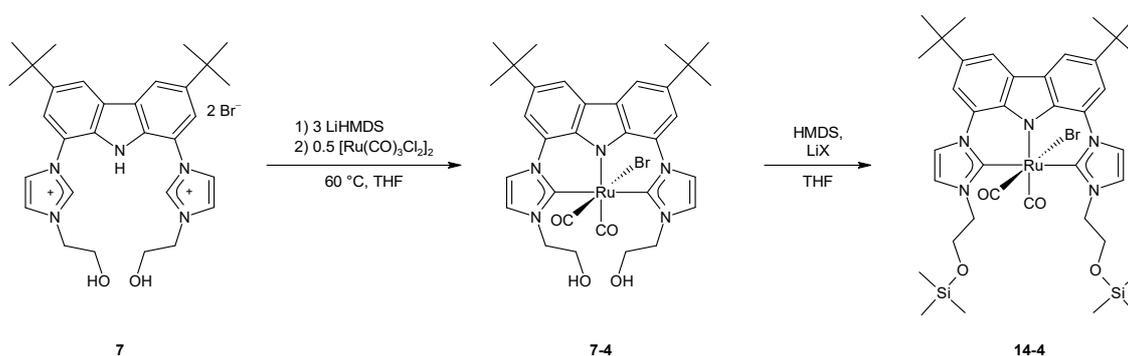


Abbildung 7-25: Synthese der Rutheniumkomplexe **7-4** und **14-4**.

Die Reaktion konnte ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Dazu wurden jedoch längere Reaktionszeiten (sieben Tage) benötigt und im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnten nur sehr breite Signale erhalten werden. Durch Erhitzen auf 60 °C konnte gezeigt werden, dass die Reaktion beschleunigt abläuft und im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnten schärfere Signale erhalten werden. Bereits nach 24 Stunden konnte $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch eine vollständige Umsetzung zu **14-4** beobachtet werden. Aus einer Lösung von **14-4** in Tetrahydrofuran konnten gelbe Einkristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden. In Abbildung 7-26 ist die erhaltene Molekülstruktur abgebildet. Das Rutheniumzentrum ist oktaedrisch koordiniert, wobei der Bimca-Pincerligand an das Rutheniumion bindet. In *trans*-Position zum Carbazol-Stickstoffatom befindet sich ein Carbonyl-Ligand. Die axialen Positionen werden von einem Bromid und einem weiteren Carbonyl-Liganden besetzt. Die Silylethergruppen koordinieren weder intra- noch intermolekular an ein Metallzentrum.

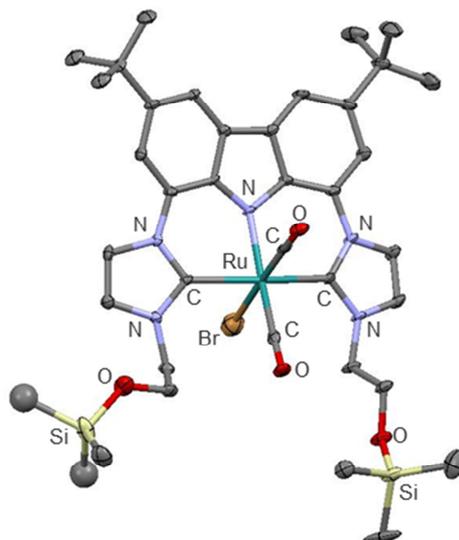


Abbildung 7-26: Molekülstruktur von **14-4**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bei der Kristallisation hat sich allerdings kein reiner Einkristall gebildet, vermutlich wurde Pulver mit in den Einkristall eingeschlossen. Daher kann die in Abbildung 7-26 gezeigte Molekülstruktur zwar als Strukturbeweis dienen, genaue Aussagen über Winkel und Abstände können jedoch nicht gemacht werden (R-Werte: $R1 = 7.79$, $wR2 = 20.89$).

7.2.1.5 Darstellung weiterer Komplexe

Es wurden weitere Versuche zur Darstellung verschiedener Metallkomplexe durchgeführt. Die Experimente wurden in einem *J. Young* NMR-Röhrchen ohne weitere Aufreinigung durchgeführt. Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente ist in Tabelle 7-2 gegeben.

Tabelle 7-2: Übersicht über durchgeführte Experimente mit verschiedenen Metallvorstufen.

Edukt	Äquivalente Base	Metallvorstufe	Vermutliche Produkte (¹ H-NMR/Masse)
7	1 eq LiHMDS	[PdMe ₂ (tmeda)]	Pd(bimca ^{EtOH})Br + Nebenprodukte
7	1 eq LiHMDS	[Pd(OAc) ₂]	Pd(bimca ^{EtOTMS}) + Nebenprodukte
7	1 eq LiHMDS	[PtMe ₂ (cod)]	nicht vollständig deprotoniert
7	3 eq LiHMDS	[Pt(acac) ₂]	keine Aussage über ¹ H-NMR möglich
7	3 eq LDA	[Mn(CO) ₅ Br]	keine Aussage über ¹ H-NMR möglich
7	5 eq LDA	[Mn(CO) ₅ Br]	keine Aussage über ¹ H-NMR möglich
7	2 eq LiHMDS	[Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃]	Y(bimca ^{EtO}) + Edukt

Zur Darstellung eines **Palladiumkomplexes** wurde die Umsetzung von 7 mit je einem Äquivalent Lithiumhexamethyldisilazid und den Palladiumvorstufen [Pd(OAc)₂] und [PdMe₂(tmeda)] untersucht. ¹H-NMR spektroskopisch konnte ebenfalls die Bildung zweier verschiedener Palladiumkomplexe beobachtet werden. Vermutlich handelt es sich auch hierbei um eine Reaktion des Ligandrückgrats, wobei eine Reaktion mit dem in der Lösung vorhandenen Hexamethyldisilazan stattfindet und Silylethergruppen gebildet werden. Die Bildung dieses Komplexes kann über eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt werden.

Die Versuche zur Darstellung eines **Platinkomplexes** verliefen nicht eindeutig. Bei Verwendung von [PtMe₂(cod)] reichten die Methylgruppen nicht zur vollständigen Deprotonierung aus und der nur einfach durch Lithiumhexamethyldisilazid deprotonierte Ligand zersetzt sich langsam undefiniert. Wird die Reaktion dagegen mit [Pt(acac)₂] durchgeführt, sind im ¹H-NMR Spektrum nur sehr breite Signale zu erkennen. Es ist schwer über den Reaktionsverlauf eine Aussage zu treffen, da bereits der Lithiumkomplex sehr breite Signale aufweist.

Die Synthese des **Mangankomplexes** wurde mit drei beziehungsweise fünf Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid untersucht. Über ¹H-NMR Spektroskopie kann allerdings auch

hier keine Aussage über den Verlauf der Reaktion gemacht werden, da ebenfalls nur sehr breite Signale zu erkennen sind.

Dagegen konnte vermutlich ein **Yttriumkomplex** synthetisiert werden. Dazu wurde **7** mit zwei Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid und einem Äquivalent $[Y[N(SiMe_3)_2]_2]$ in deuteriertem Tetrahydrofuran umgesetzt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit Acetonitril extrahiert wurde. Nach Entfernen des Lösemittels erhielt man einen gelben Feststoff. Dieser ist zwar nicht gut löslich, in deuteriertem Acetonitril konnte jedoch das in Abbildung 7-27 gezeigte Spektrum erhalten werden, in welchem man einen Signalsatz für einen $Y(\text{bimca}^{\text{EtO}})$ -Komplex erhält. Durch das Fehlen der Protonensignale im Tieffeld kann auf das Vorliegen einer deprotonierten Spezies geschlossen werden. Außerdem sind im Vergleich zu dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Lithiumverbindung nun definierte Signale zu erkennen. Über eine massenspektrometrische Untersuchung konnte die Entstehung eines solchen Komplexes jedoch nicht bestätigt werden, es konnten nur Signale für den Liganden detektiert werden.

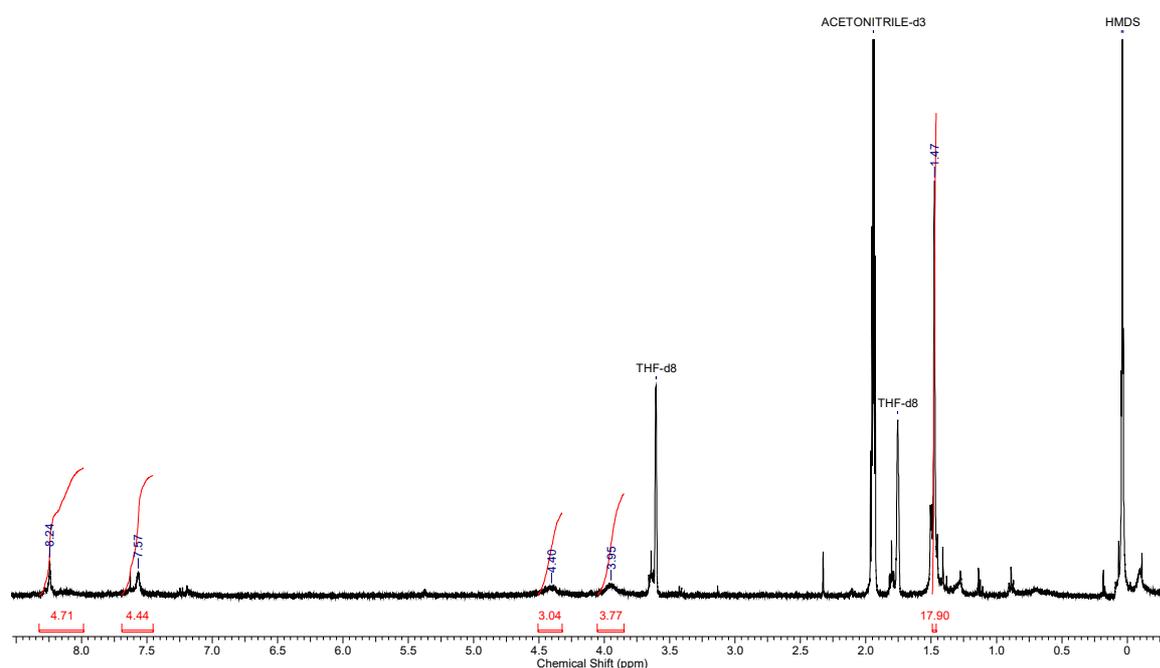


Abbildung 7-27: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des gelben Feststoffs in deuteriertem Acetonitril. Es sind außerdem noch die Lösemittelsignale des deuterierten Tetrahydrofurans zu erkennen.

7.2.2 H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**)

7.2.2.1 Versuche zur Deprotonierung von H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**)

Die Deprotonierung von H(bimca^{EtBr})·2HBr (**8**) stellt aufgrund der bereits in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Eliminierungsreaktion, welche unter basischen Bedingungen abläuft, eine Herausforderung dar. Es findet eine Bromwasserstoff-Eliminierung statt, wodurch das neue Ligandsystem H(bimca^{Vinyl})·2HBr erhalten werden kann. Aufgrund dessen werden erste Versuche der Deprotonierung mit der schwachen Base Kaliumacetat durchgeführt (pK_s: 4.76).

Bei der Umsetzung von **8** mit Kaliumacetat kann ebenfalls eine Eliminierungsreaktion beobachtet werden, allerdings läuft diese erst nach einiger Zeit ab (siehe Abbildung 7-28). Zwar konnte zu diesem Zeitpunkt der Durchführung der Reaktion das Edukt **8** nicht rein eingesetzt werden, trotzdem ist in den ¹H-NMR Spektren in Abbildung 7-28 zu erkennen, dass in einem ersten Schritt eine Deprotonierung des NH-Protons des Carbazolgerüsts stattfindet und erst nach dem Erhitzen auf 60 °C die einsetzende Eliminierungsreaktion beobachtet werden kann. Dies kann an den schwachen Signalen zwischen etwa 5.5 und 7.5 ppm erkannt werden, welche im typischen Bereich für olefinische Protonen liegen.

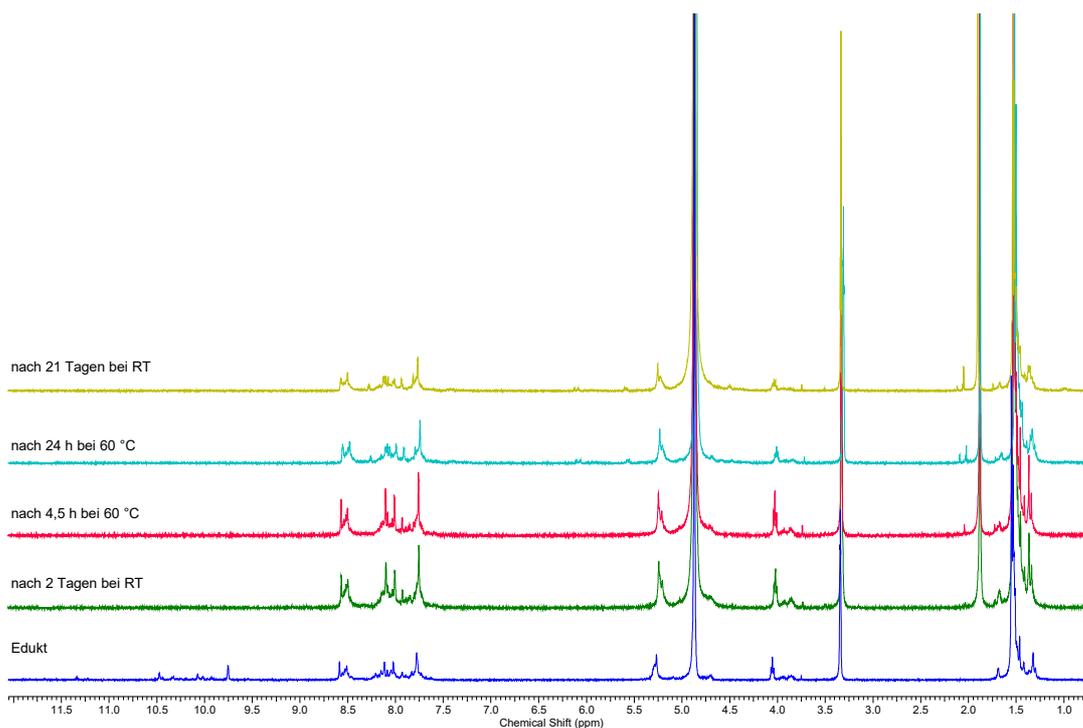


Abbildung 7-28: ^1H -NMR Spektren zu unterschiedlichen Zeiten der Umsetzung von **8** mit 2 Äquivalenten Kaliumacetat in deuteriertem Methanol.

Auch bei der Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat ($\text{p}K_s$ -Wert von 18) als Base kann erst eine Deprotonierung der NH- und H-2'-Protonen beobachtet werden, wobei hier schneller eine Eliminierungsreaktion einsetzt.

Diese Versuche zeigen jedoch, dass es unter bestimmten Bedingungen möglich sein sollte Metallkomplexe mit **8** als Ligand darzustellen. Auf die Isolierung des Kaliumkomplexes wurde verzichtet, da dieser durch die einsetzende Eliminierungsreaktion nicht stabil ist.

7.2.2.2 Versuche zur Darstellung von $[\text{M}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\text{CO}]$

Die Versuche zur Darstellung von Rhodium- und Palladiumkomplexen mit $\text{Bimca}^{\text{EtBr}}$ als Ligand wurden in einem *J. Young* NMR-Röhrchen durchgeführt. Dazu wurde **8** mit der jeweiligen Base (siehe Tabelle 7-3) in deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und die Metallvorstufe nach etwa 15 Minuten zugegeben. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 7-3: Durchgeführte Experimente zur Darstellung von $[M(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\text{CO}]$.

Edukt	Äquivalente Base	Metallvorstufe
8	1 eq KOAc	$[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$
8	3 eq KOAc	$[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$
8	3 eq KOAc	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$
8	3 eq LiHMDS	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$

Zur Darstellung eines **Palladiumkomplexes** wurden zwei verschiedene Vorstufen getestet. Bei der Durchführung der Reaktion mit einem Äquivalent Kaliumacetat und einem Äquivalent Palladium(II)-acetat konnte im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum die Bildung eines Hauptprodukts beobachtet werden. Da die Signale jedoch sehr breit sind, konnte das entstehende Produkt nicht identifiziert werden. Durch eine massenspektrometrische Untersuchung konnte die Bildung eines Palladiumkomplexes bestätigt werden, allerdings hat eine Funktionalisierung der Ethylbromid-Ketten des Liganden zu Ethylacetat-Ketten stattgefunden. Ob diese Funktionalisierung während der Reaktion oder im Laufe der Aufnahme des Massenspektrums stattgefunden hat, kann nicht genau beschrieben werden. Zwar wurde im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum kein Hinweis auf das Acetat-Protonensignal gefunden, da die Signale jedoch sehr breit sind, könnte dieses auch überlagert worden sein.

Bei der Durchführung der Reaktion mit drei Äquivalenten Kaliumacetat und einem Äquivalent $[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})]$ entstehen laut $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie mindestens zwei Verbindungen, die jedoch nicht charakterisiert werden konnten.

Die Darstellung eines **Rhodiumkomplexes** wurde unter dem Einsatz verschiedener Basen durchgeführt. Da mit Kaliumacetat (pK_s : 4.76) als Base vermutlich keine vollständige Deprotonierung erreicht werden konnte, beziehungsweise nur eine sehr langsame Umsetzung zu einem nicht identifizierbaren Produkt stattfand, wurde auf die stärkere Base Lithiumhexamethyldisilazid zurückgegriffen (pK_s : ~26). Dazu wurde $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**) mit drei Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid und 0.5 Äquivalenten $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ vermischt und in deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert. Bereits nach 30 Minuten bei Raumtemperatur zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, dass sich eine definierte Verbindung gebildet hat.

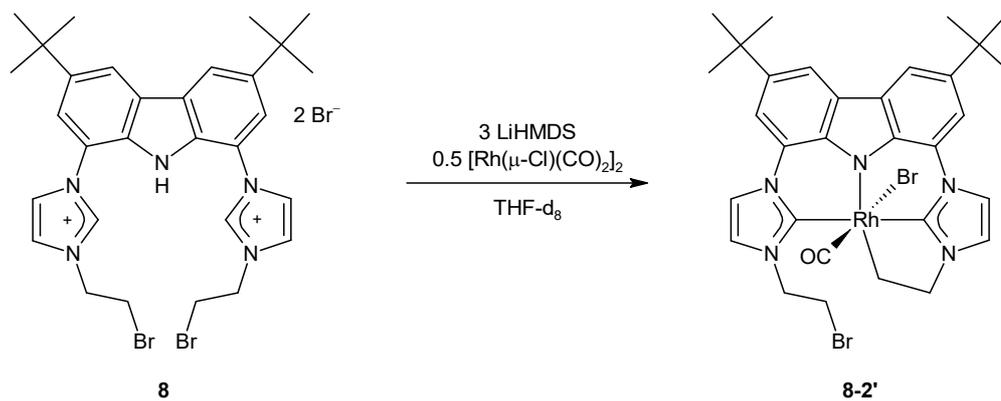


Abbildung 7-29: Wahrscheinliche Synthese des Rhodiumkomplexes **8-2'**, welcher eine intramolekulare oxidative Addition eingegangen ist.

Der erhaltene Signalsatz im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum spricht für das Entstehen einer Verbindung, in welcher die paarweise chemische Äquivalenz des Ligandensystems aufgehoben ist (siehe Abbildung 7-30). Vermutlich wird im ersten Schritt ein Rhodium(I)-Komplex gebildet, welcher von dem CNC-Pincer sowie einem CO umgeben ist. Der Komplex sollte durch den σ -Donor-Charakter der N-heterocyclischen Carbene stark nucleophil sein und kann dadurch leicht oxidative Additionen eingehen. Es kann eine intramolekulare oxidative Addition der $\text{H}_2\text{C-Br}$ Bindung stattfinden und es entsteht vermutlich der in Abbildung 7-29 gezeigte Rhodium(III)-Komplex **8-2'**.

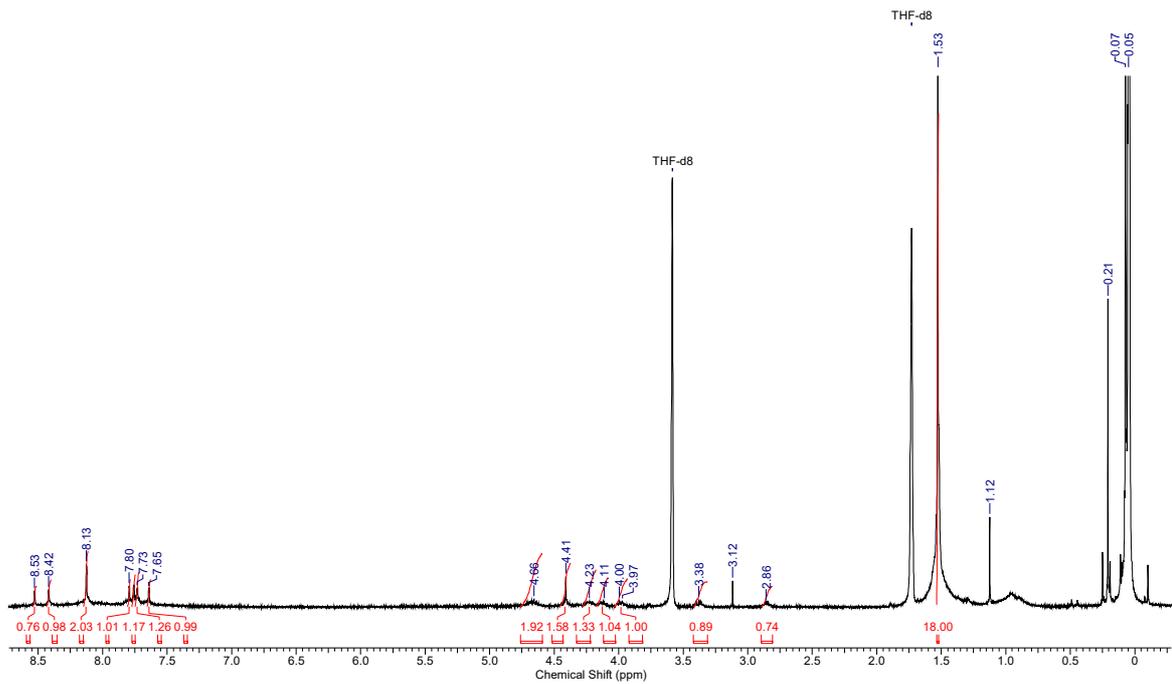


Abbildung 7-30: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Umsetzung von **8** mit Lithiumhexamethyldisilazid und einer Rhodiumvorstufe nach 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Das Experiment wurde in einem größeren Maßstab wiederholt, wobei die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Entfernen des Lösemittels wird aus dem braunen Rückstand mit Toluol extrahiert und das Lösemittel erneut im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält einen braunen Feststoff, welcher in deuteriertem Tetrahydrofuran eine gelbe Lösung bildet. Eine $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung zeigt, dass es sich bei der hier gebildeten Verbindung um eine andere handeln muss, als die vorher beobachtete. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist in Abbildung 7-31 gezeigt.

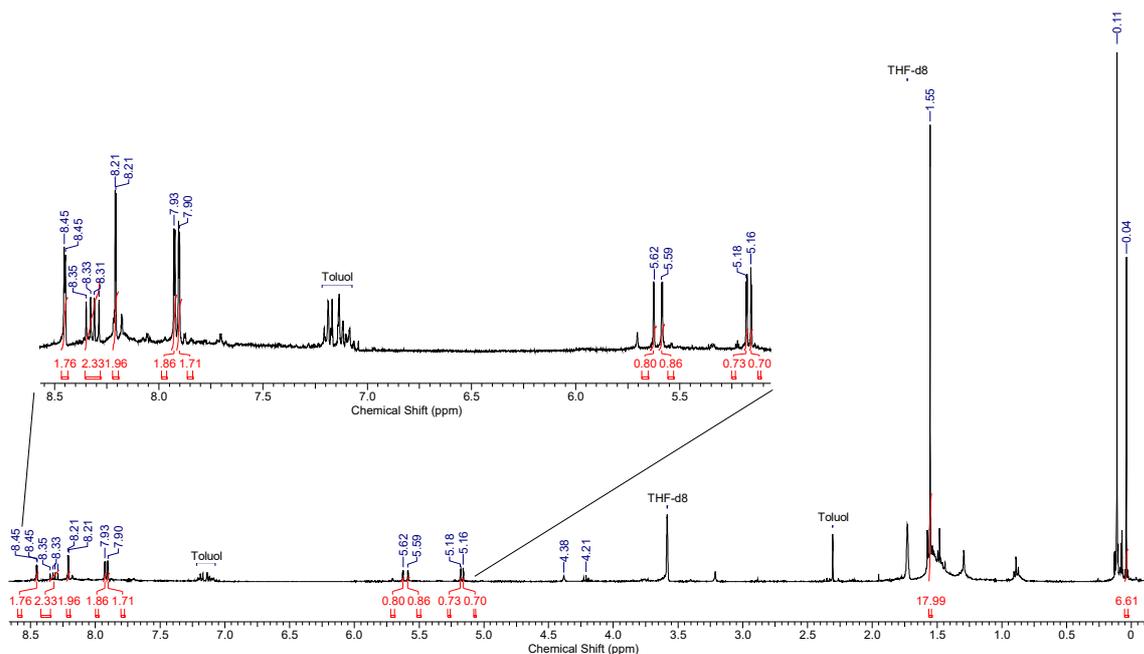


Abbildung 7-31: ^1H -NMR Spektrum des erhaltenen Rhodiumkomplexes **9-2** in deuteriertem Tetrahydrofuran.

Bei der Reaktion kann die Bildung eines Hauptproduktes beobachtet werden, wobei die Symmetrie, die der Ligand als Imidazoliumsalz aufweist, erhalten bleibt. Außerdem kann durch das Fehlen der zu tieferen Feldstärken verschobenen Signale der H2'-Imidazoliden- sowie der Carbazol-NH- Protonen geschlossen werden, dass die Deprotonierung des Liganden **8** erfolgreich verlief. In dem Spektrum sind bei 5.17, 5.61 und 8.32 ppm jeweils Signale mit einer Dublett von Dublett Multiplizität, welche untereinander eine Kopplung aufweisen (aus 2D-Spektren ersichtlich). Da die Kopplungskonstanten denen einer terminalen Doppelbindung entsprechen, findet bei der Reaktion vermutlich eine zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff statt, unter Bildung des $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\text{CO}]$ -Komplexes (**9-2**). Durch eine anagotsische Wechselwirkung zwischen dem olefinischen Proton und dem Rhodiumatom kann eine Verschiebung ins Tieffeld resultieren, was die chemische Verschiebung des Signals bei 8.32 ppm erklären würde.

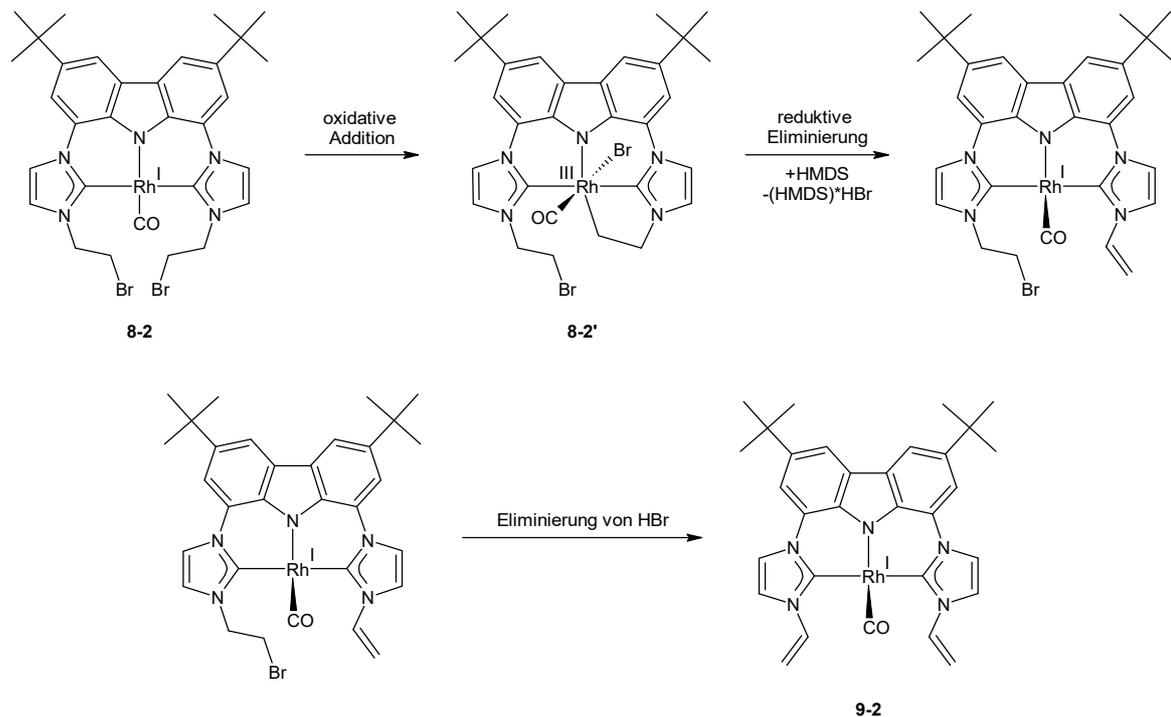


Abbildung 7-32: Vermutlicher Ablauf der Reaktion zum Rhodiumkomplex **9-2**.

In Abbildung 7-32 ist ein plausibler Ablauf der Reaktion dargestellt, wenn die vorherige Beobachtung, dass ein Komplex geringerer Symmetrie nach kurzer Reaktionszeit entsteht, mit einbezogen wird. Vermutlich bildet sich der Rhodiumkomplex **8-2** im ersten Schritt, welcher jedoch über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie nicht beobachtet werden konnte. Da $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\text{CO}]$ leicht eine oxidative Addition eingehen sollte und diese in diesem Fall intramolekular verläuft, findet schnell eine Umsetzung zum Rhodium(III)-Komplex (**8-2'**) statt.

In Lösung befindet sich noch die korrespondierende Säure der eingesetzten Lithiumbase. Hexamethyldisilazan kann hier zum Abfangen von freiwerdendem Bromwasserstoff dienen beziehungsweise als Base fungieren und unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)-ammoniumbromid die Eliminierung einleiten. Der entstehende Rhodiumkomplex ist nun in der Lage erneut eine Eliminierung mit Hexamethyldisilazan als Base einzugehen, wodurch der Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\text{CO}]$ (**9-2**) erhalten werden kann.

7.3 Metallkomplexe der doppelten Bimca Pincerliganden

7.3.1 $H_2(\text{bimca}^{C2})_2 \cdot 4HBr$ (10)

7.3.1.1 Deprotonierung von $H_2(\text{bimca}^{C2})_2 \cdot 4HBr$ (10)

Für die Darstellung des Lithiumkomplexes **10-1** wurde die doppelte Pincerligandvorstufe **10** in Tetrahydrofuran suspendiert und es wurden sechs Äquivalente Lithiumbase zugegeben. Nach etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur konnte der Lithiumkomplex **10-1** erhalten werden. In Tetrahydrofuran bildet dieser eine gelbe Lösung, die unter UV/VIS-Bestrahlung blau fluoresziert.

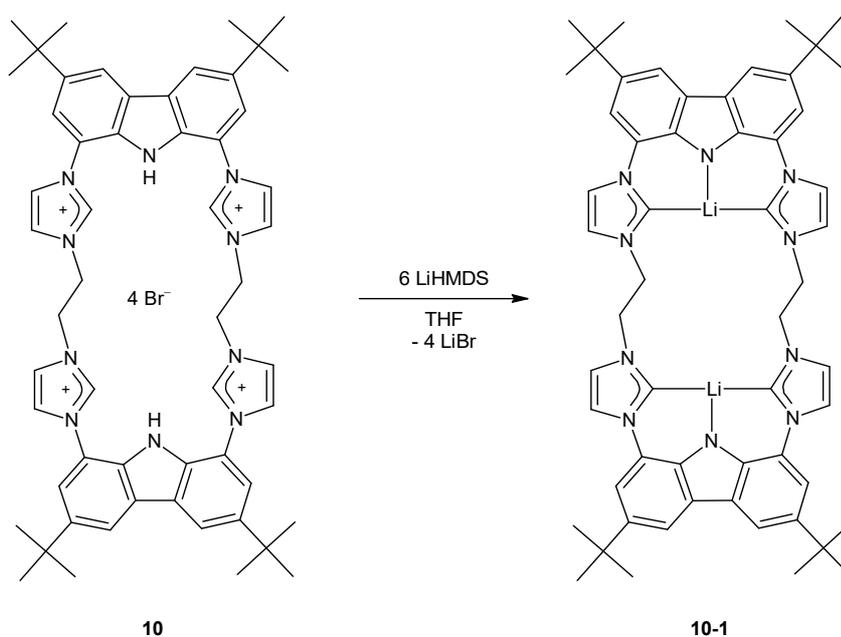


Abbildung 7-33: Darstellung des Lithiumkomplexes **10-1**.

Durch 1H -NMR Spektroskopie kann die Bildung einer neuen Verbindung durch einen neuen Signalsatz mit fehlenden H_2^+ - sowie NH-Protonen bestätigt werden. Die chemische Verschiebung von 203.9 ppm im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Spektrum für das Carben-Kohlenstoffatom spricht für das Entstehen des in Abbildung 7-33 gezeigten Lithiumkomplexes **10-1**. Die NMR Spektren zeigen außerdem deutlich, dass die Symmetrie des Moleküls bei der Deprotonierung erhalten bleibt, die Bimca-Einheiten sind weiterhin chemisch äquivalent und man erhält je zwei Signale für die Carbazol- und Imidazolprotonen und je ein Signal für die Protonen der *tert*-Butylgruppe und der C_2H_4 -

Brücke im ^1H -NMR Spektrum. Wird die Probe bei der NMR spektroskopischen Untersuchung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, kann eine Aufspaltung zu mehreren Signalen erkannt werden. Folglich muss eine Dynamik bei Raumtemperatur vorliegen. Im ^7Li -NMR Spektrum erhält man bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein Signal für das in Lösung noch vorhandene Lithiumbromid (0.72 ppm) und den Lithiumkomplex **10-1** (2.35 ppm), bei Raumtemperatur erhält man dagegen nur ein gemitteltes Signal bei 1.12 ppm. Vermutlich findet bei Raumtemperatur ein schneller Austausch der Lithiumatome statt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum kann bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine Aufspaltung für das Signale des Carben-Kohlenstoffatoms erkannt werden. Durch die Kopplung zum ^7Li -Isotop spaltet das Signal zu einem Quartett mit einer Kopplungskonstante von 24.3 Hz auf. Da es sich im ^1H -NMR Spektrum bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch um mindestens zwei Spezies handelt, liegt vermutlich eine weitere Dynamik innerhalb des Moleküls vor.

Auf eine Isolierung von **10-1** wurde verzichtet, da beim Einengen des Lösemittels im Vakuum eine Zersetzung stattfindet.

7.3.1.2 Darstellung des Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (10-2)

Die Synthese eines Rhodiumkomplexes konnte mit dem in situ dargestellten Lithiumkomplex **10-1** und der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ erreicht werden.

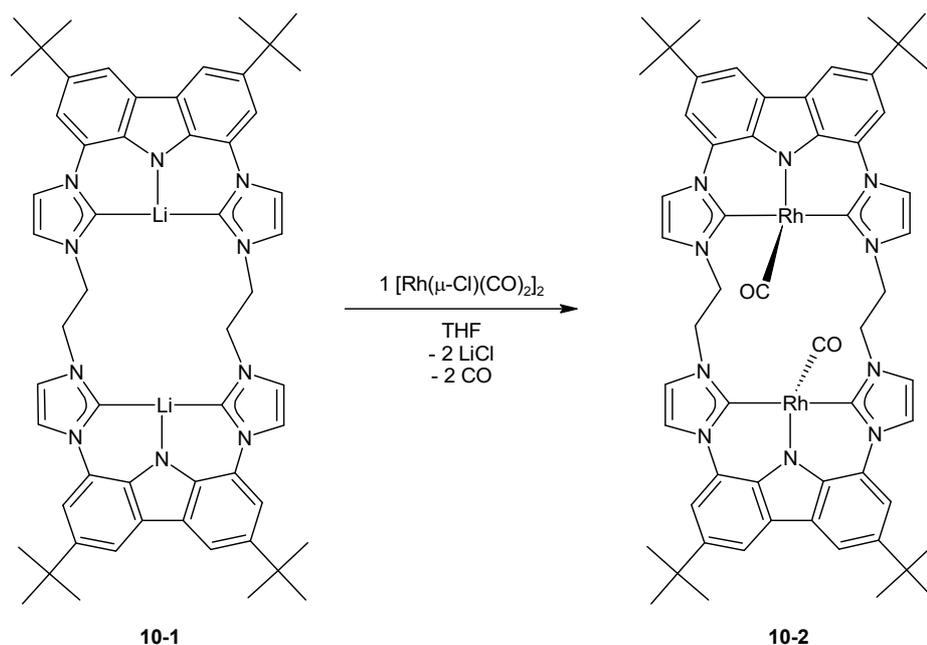


Abbildung 7-34: Darstellung des Rhodiumkomplexes **10-2**.

Ein erstes Experiment zur Darstellung des Rhodiumkomplexes **10-2** wurde in einem *J. Young* NMR-Röhrchen durchgeführt. Es wurde der Lithiumkomplex **10-1** in Tetrahydrofuran aus **10** und sechs Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid generiert und anschließend ein Äquivalent der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ zugegeben. Durch die Symmetrie (C_{2h}) des Moleküls sind die Atome der zwei Bimca-Einheiten jeweils paarweise chemisch äquivalent und man erwartet im NMR Spektrum nur ein Signal für die jeweiligen Atome. In dem ^1H -NMR Spektrum sind allerdings zwei Signalsätze für Verbindung **10-2** zu sehen, die auf zwei vorliegende Spezies A und B hindeuten, welche jeweils in einer C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie vorliegen. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen des Lithiumkomplexes **10-1** kann ausgeschlossen werden, dass sich **10-1** nicht vollständig umgesetzt hat. Anhand der Integration der Protonensignale des erhaltenen ^1H -NMR Spektrums, welches in Abbildung 7-35 abgebildet ist, zeigt sich, dass sich die zwei Spezies A und B etwa im Verhältnis 2 : 1 bilden. Es sind zwei Signale für die Protonen der *tert*-Butylgruppen bei 1.44 und 1.57 ppm zu erkennen, außerdem vier Signale zwischen 4.30 und 6.65 ppm für die Protonen der C_2H_4 -Brücken und acht Signale im aromatischen Bereich, in welchem die Imidazol- und Carbazolprotonensignale erwartet werden. Die zusammengehörigen Signale sind jeweils mit einem grünen Punkt (Spezies B) beziehungsweise einem violetten Rechteck (Spezies A) markiert. Man erhält pro Spezies zwei Signale für die

C_2H_4 -Brücke, da die zwei Protonen an den Kohlenstoffatomen durch die cyclische Struktur und die eingeschränkte Dynamik nicht mehr äquivalent sind, ein Proton ist weniger und eins weiter vom Rhodiumzentrum entfernt. Außerdem weist je eins der Signale eine Tieffeldverschiebung zu 6.65 beziehungsweise 6.35 ppm auf, das Signal bei 6.65 ppm weist zusätzlich eine starke Verbreiterung auf. Diese Tieffeldverschiebung könnte von einer anagostischen Wechselwirkung des Wasserstoffatoms mit dem Rhodiumatom hervorgerufen werden.

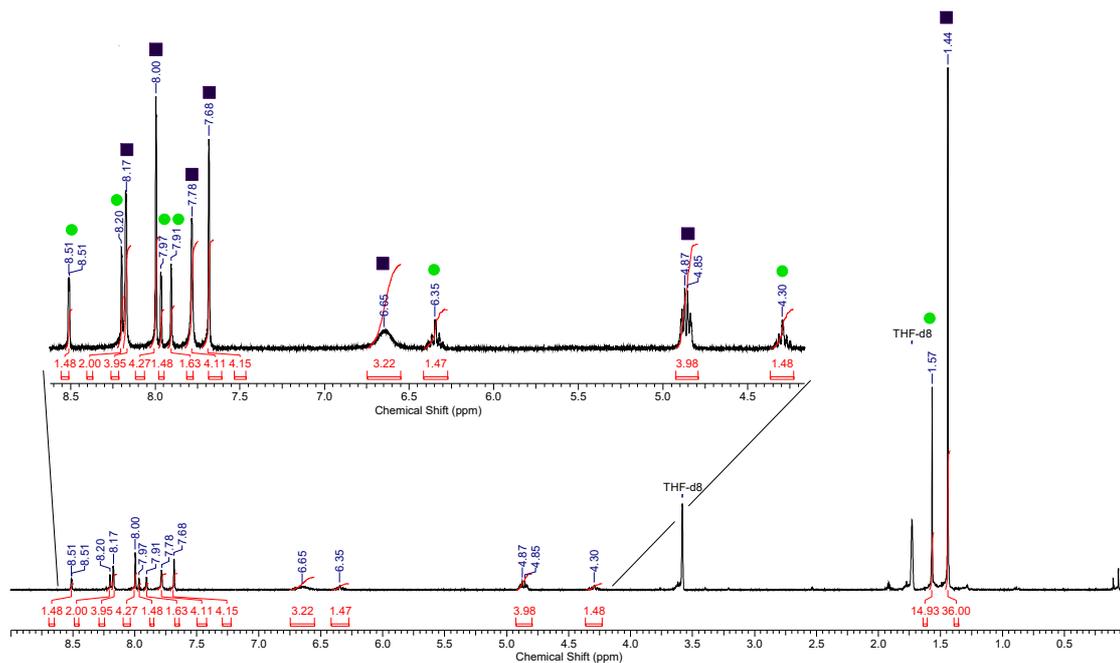


Abbildung 7-35: 1H -NMR Spektrum der Reaktionsmischung, die bei der Synthese des Rhodiumkomplexes **10-2** in Tetrahydrofuran- d_8 erhalten wurde. Die Spezies A (violette Rechtecke) und B (grüne Kreise) entstehen im Verhältnis 2:1.

Um die zwei entstehenden Verbindungen voneinander zu trennen wurde der Ansatz in einem größerem Maßstab wiederholt. Dabei wurde nach Zugabe der Rhodiumvorstufe zu dem in Tetrahydrofuran gelösten Lithiumkomplex **10-1** die gelbe Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösemittel entfernt und mit absolutem Toluol extrahiert wurde, wurde anschließend mit Tetrahydrofuran als Laufmittel über Kieselgel filtriert. Das 1H -NMR Spektrum der isolierten Substanz zeigt jedoch weiterhin beide Spezies A und B, was möglicherweise auf ein falsch gewähltes Laufmittel zurückzuführen ist. Aus einer der Fraktionen konnten Einkristalle erhalten werden. Trennt man diese von der restlichen Lösung, wäscht sie mit absolutem Pentan und nimmt sie erneut in Tetrahydrofuran auf, weist das erhaltene 1H -NMR Spektrum weiterhin beide

Verbindungen im Verhältnis 2 : 1 auf. Die zwei entstehenden Verbindungen bilden sich jeweils im gleichen Verhältnis, ob nach säulenchromatographischer Aufreinigung oder nach Kristallisation. Es könnte sich daher um ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht handeln.

Die erhaltenen Einkristalle, welche aus Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur als gelbe Nadeln kristallisierten, konnten röntgenographisch untersucht werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7-36 dargestellt.

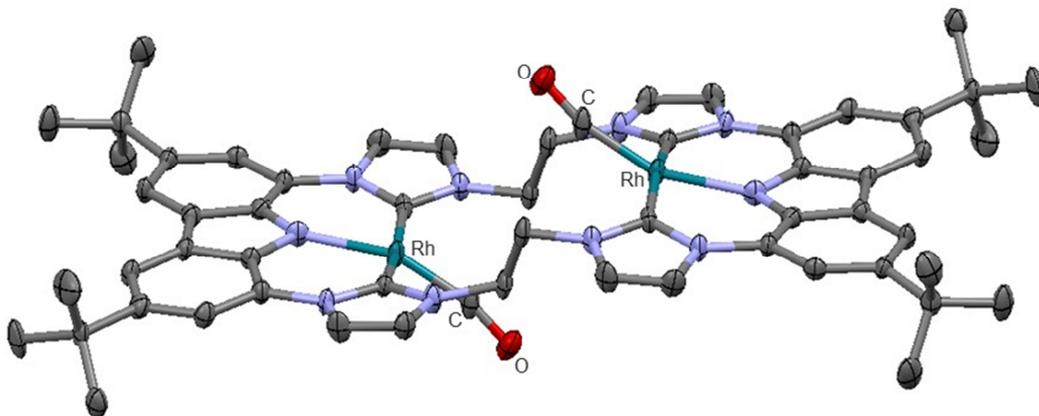


Abbildung 7-36: Molekülstruktur von **10-2**. Wasserstoffatome sowie Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 7-4: Ausgewählte Abstände und Winkel der Molekülstruktur von **10-2**. Die Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle sind in Klammern angegeben. Zum Vergleich sind ebenfalls die Daten für $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ angegeben.^[36,51]

Gewählte Abstände (Å) und Winkel (°)		
	$[\text{Rh}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$	$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$
	(10-2)	
Rh – C(1) _{Carben}	2.036(5)	2.047(5)
Rh – C(6) _{Carben}	2.046	2.060(6)
Rh – N	2.020(4)	2.028(4)
Rh – C _{CO}	1.796(6)	1.814(6)
C _{CO} – O	1.180(6)	1.149(6)
N – Rh – C _{CO}	157.9(2)	161.0(2)
C(1) _{Carben} – Rh – C(6) _{Carben}	169.7(2)	166.68(19)
Rh – C – O	165.8(5)	

Der Rhodiumkomplex **10-2** kristallisiert aus Tetrahydrofuran in einer triklinen Raumgruppe, wobei in der asymmetrischen Einheit ein halbes Molekül **10-2** und vier Moleküle Tetrahydrofuran liegen (R-Werte: R1 = 5.60, wR2 = 12.47). Die zwei Rh(bimca)-Ebenen liegen parallel übereinander, da sie über die Ethenbrücken *anti* miteinander verknüpft sind. Die Rhodiumzentren liegen jeweils 0.176 Å oberhalb beziehungsweise unterhalb der Ebene (C(1)_{Carben}-Rh-C(6)_{Carben}). Die von den Carben-Kohlenstoff- und den Stickstoffatomen aufgespannten Ebenen liegen 2.417 Å voneinander entfernt. Die Rhodium-Carbenkohlenstoff Abstände liegen mit 2.036 Å und 2.046 Å in einem typischen Bereich für Rhodium-Biscarben Abstände in Bimca-Derivaten.^[45,51]

Eine IR Messung weist einen Peak bei einer Wellenzahl von 1921 cm⁻¹ für die Schwingung des Carbonylliganden auf. Dieser liegt bei einer deutlich niedrigeren Wellenzahl als der für freies CO (2143 cm⁻¹). Dies zeigt, dass der Carbonylligand über eine starke π-Rückbindung an das Rhodiumzentrum gebunden ist. Für die π-Rückbindung vom Metallkation zu dem Carbonylligand steht nur ein antibindendes Orbital zur Verfügung, was bei der Ausbildung einer Rückbindung zur Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung führt. Auch die aus der Molekülstruktur erhaltenen

Bindungsabstände mit Rh – C_{CO} von 1.796 Å und C_{CO} – O von 1.180 Å weisen darauf hin.

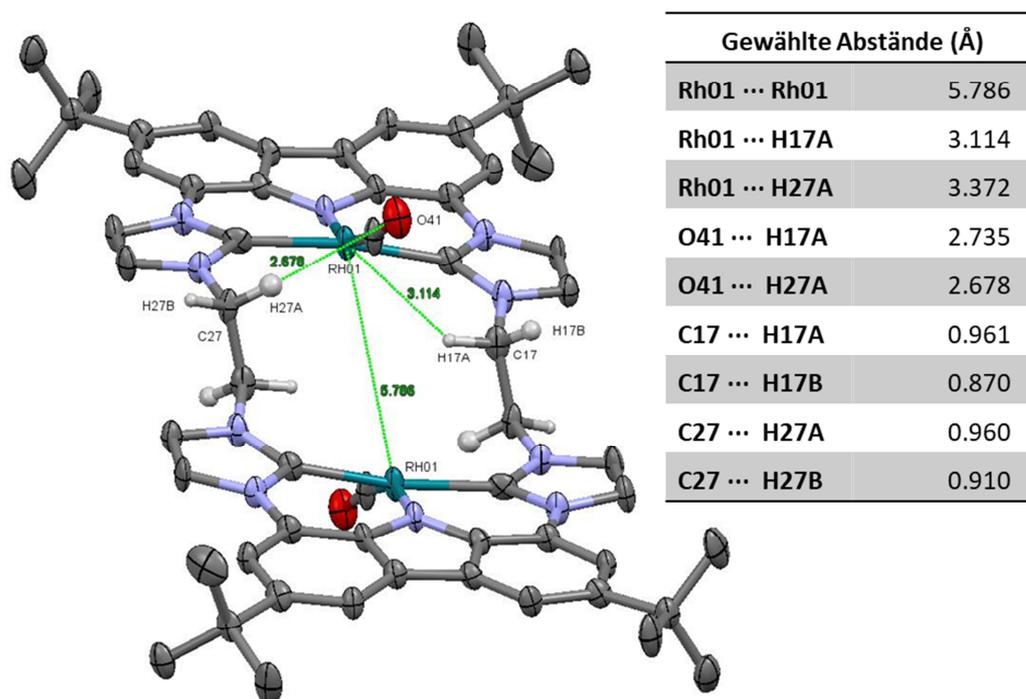


Abbildung 7-37: Molekülstruktur von **10-2**. Wasserstoffatome, ausgenommen H17 und H27, sowie Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Außerdem sind gewählte Abstände in [Å] tabellarisch angegeben.

Die Rhodiumatome liegen mit einem Abstand von 5.786 Å zu weit voneinander entfernt, um eine Wechselwirkung zwischen den Metallzentren erwarten zu können. Die Wasserstoffatome H17A und H27A weisen jeweils unterschiedliche Abstände zum Rhodium- sowie zum Sauerstoffatom auf. In Abbildung 7-37 ist jeweils nur der kürzere Abstand markiert. Man kann mit einem Abstand von 3.114 Å eine schwache Wechselwirkung zwischen H17A und dem Rhodiumzentrum (Summe der van-der-Waals Radien: 3.20 Å) sowie zwischen H27A und dem Sauerstoffatom O41 der Carbonylgruppe mit einem Abstand 2.678 Å ausmachen (Summe der van-der-Waals Radien: 2.72 Å). Diese schwachen Wechselwirkungen könnten die Tieffeldverschiebung für das Signal bei 6.65 ppm im ¹H-NMR Spektrum (siehe Abbildung 7-35) erklären. Ebenfalls könnte in Lösung eine Dynamik dieser Protonen vorliegen, was eine Erklärung für die Verbreiterung des Signals und die Äquivalenz der Protonen H17A und H27A liefert.

Wird der Rhodiumkomplex **10-2** in deuteriertem Acetonitril aufgenommen, ist im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum fast ausschließlich der Signalsatz von Spezies A zu erkennen. Das Verhältnis der Spezies A zu B liegt bei 2 : 0.2, wobei noch kleine Mengen an Tetrahydrofuran vorhanden sind. Außerdem konnten aus einer gesättigten Lösung Einkristalle als gelbe Nadeln erhalten werden. Die Molekülstruktur weist den gleichen strukturellen Aufbau auf, wie die in Abbildung 7-36 und Abbildung 7-37 gezeigte Molekülstruktur. In einer asymmetrischen Zelle sind je zwei halbe Moleküle **10-2** sowie zwei Moleküle Acetonitril enthalten. Da auch die Abstände und Winkel nur gering von den angegeben abweichen, wird nicht weiter auf diese Struktur eingegangen (R-Werte: $R1 = 4.74$, $wR2 = 14.61$).

Zur Untersuchung ob die beiden Spezies A und B der Verbindung **10-2** in Lösung in einem Gleichgewicht vorliegen, wurden verschiedene Untersuchungen angestellt. Einerseits wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren in anderen Lösemitteln aufgenommen, andererseits wurden $^1\text{H-NMR}$ Spektren bei verschiedenen Temperaturen von $+60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Bei der Verwendung anderer Lösemittel fällt auf, dass sich bereits bei Zugabe von wenig deuteriertem Acetonitril (siehe Abbildung 7-38, grünes $^1\text{H-NMR}$ Spektrum) zu einer Lösung von **10-2** in deuteriertem Tetrahydrofuran (Abbildung 7-38, blau) das Verhältnis der Signalsätze im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum verschiebt, bis man in deuteriertem Acetonitril (mit wenig deuteriertem Tetrahydrofuran, rot) im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum fast nur noch den Signalsatz einer Verbindung erkennt. In Tetrahydrofuran sind die zwei Verbindungen A und B im Verhältnis 2 : 1 zu erkennen (blaues $^1\text{H-NMR}$ Spektrum). Gibt man zu dieser Lösung eine kleine Menge an Acetonitril, verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Spezies A. Wird nun von dieser Lösung das Lösemittel entfernt und der Niederschlag erneut in deuteriertem Acetonitril aufgenommen (wobei Tetrahydrofuran noch als Rest vorhanden ist) hat sich das Verhältnis mit 2 : 0.2 noch stärker auf die Seite der Spezies A verlagert, wobei in diesem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (rot) das Vorhandensein einer zweiten Spezies nur noch am intensivsten Signal, das der *tert*-Butylgruppe bei 1.59 ppm, bemerkbar macht.

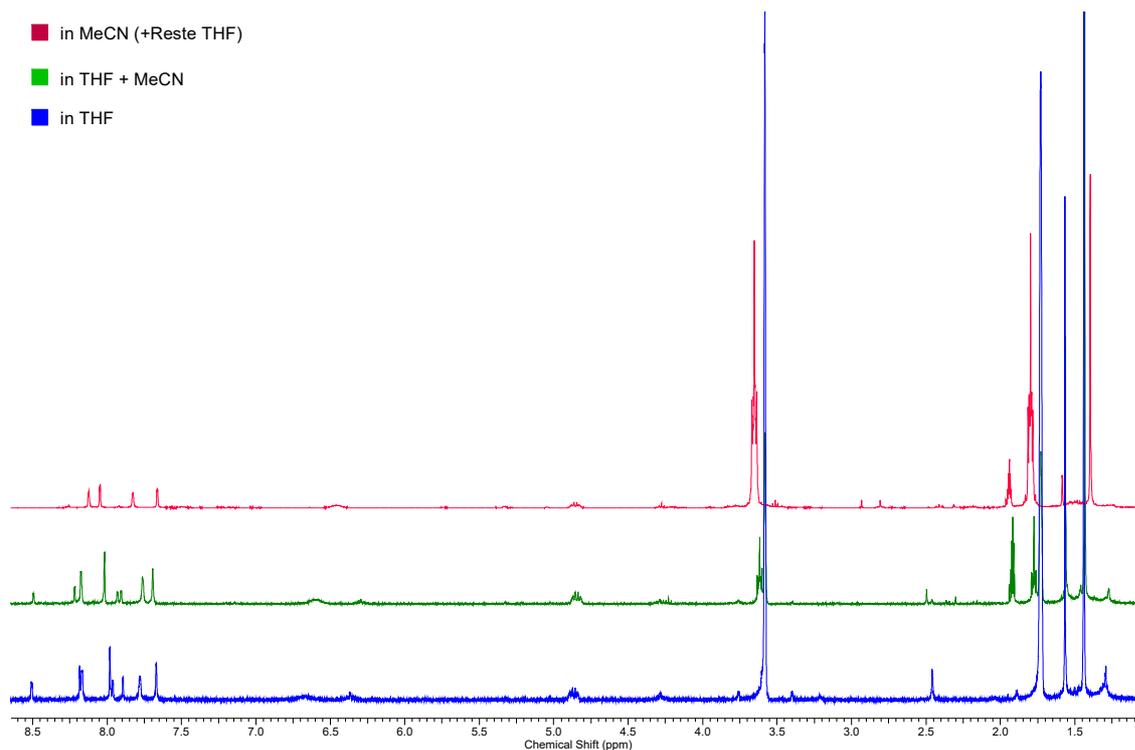


Abbildung 7-38: ^1H -NMR Spektren von **10-2** in den jeweils deuterierten Lösemitteln: in Tetrahydrofuran (blau), in Tetrahydrofuran mit wenig Acetonitril (grün) und in Acetonitril mit Resten von Tetrahydrofuran (rot).

Um Löslichkeitseffekte auszuschließen wurde erneut eine Probe in deuteriertem Acetonitril vorbereitet, diese wurde vor der NMR spektroskopischen Vermessung über einen Spritzenfilter filtriert. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass sich ein feiner, mit dem Auge nicht sichtbarer Niederschlag in der Probe befindet. Nach der Aufnahme des ^1H -NMR Spektrums wurde das Lösemittel entfernt, um anschließend den Feststoff in deuteriertem Tetrahydrofuran aufzunehmen.

In dem in deuteriertem Acetonitril vermessenen ^1H -NMR Spektrum wird ein Signalsatz für zwei Verbindungen mit einem Verhältnis von 2 : 0.2 erhalten. Auch in dieser Probe sind noch kleine Reste an Tetrahydrofuran zu erkennen, welche vermutlich aus dem vorher in Tetrahydrofuran dargestellten Rhodiumkomplex **10-2** stammen; möglicherweise auch durch noch vorhandene mit Tetrahydrofuran koordinierte Lithiumsalze. Nach dem Entfernen des Lösemittels liegen in dem in deuteriertem Tetrahydrofuran aufgenommenen ^1H -NMR Spektrum wieder zwei Produkte im Verhältnis 2 : 1 vor. Dies spricht für ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht.

Es wurden weitere Lösemittel getestet, um eine Veränderung der Verhältnisse zu erreichen, allerdings war **10-2** in den verwendeten Lösemitteln nicht ausreichend löslich.

Neben der Lösemittelabhängigkeit wurde auch das Verhalten bei tiefen Temperaturen untersucht, wodurch ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht beeinflusst werden kann: Durch Abkühlen der Lösung sollte sich das Gleichgewicht zugunsten der energetisch günstigeren Spezies verschieben.

Der Rhodiumkomplex **10-2** wurde in deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst und die Probe auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aufgenommen und anschließend wurde jeweils in $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ Abständen ein weiteres Spektrum aufgenommen bis zum Erreichen der Raumtemperatur ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren (von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (unterstes, blau) bis $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oberstes, gelb)) sind in Abbildung 7-39 abgebildet. Für einen besseren Überblick sind in Abbildung 7-40 zwei Ausschnitte (von $7.6 - 8.9\text{ ppm}$ (a) und $1.3 - 1.7\text{ ppm}$ (b)) der $^1\text{H-NMR}$ Spektren abgebildet. In diesen sind die Spektren in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Abständen abgebildet.

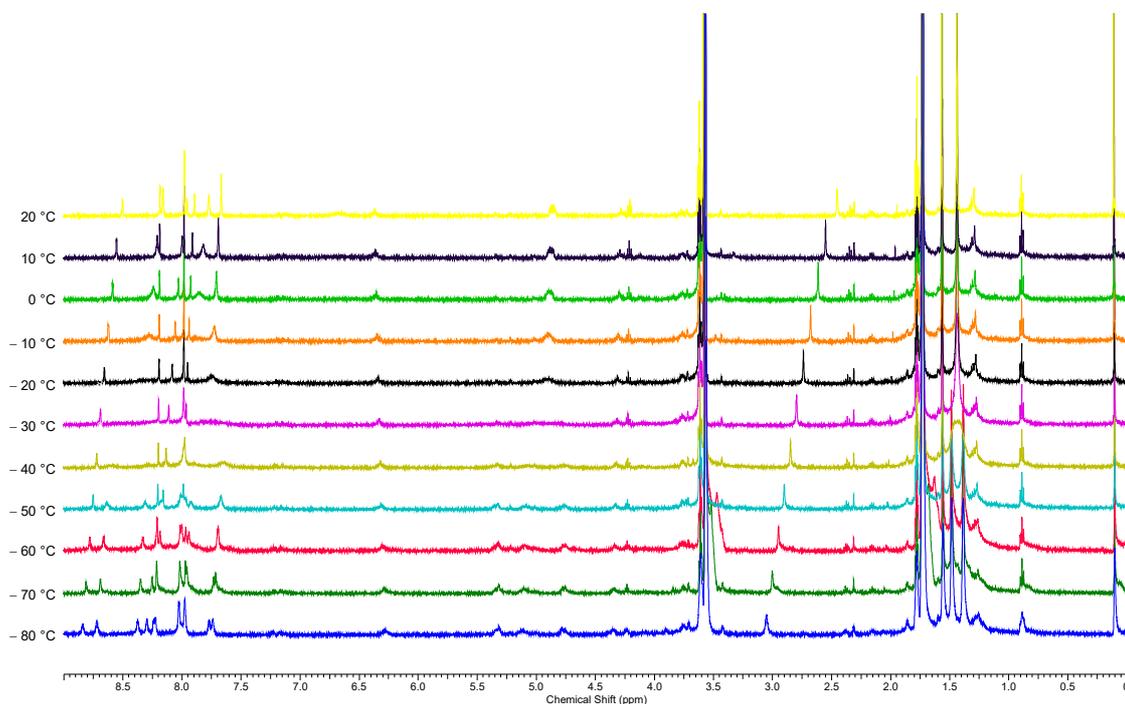


Abbildung 7-39: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **10-2** in Tetrahydrofuran- d_6 bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (unten, blau) bis $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oben, gelb) in $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ Schritten abgebildet.

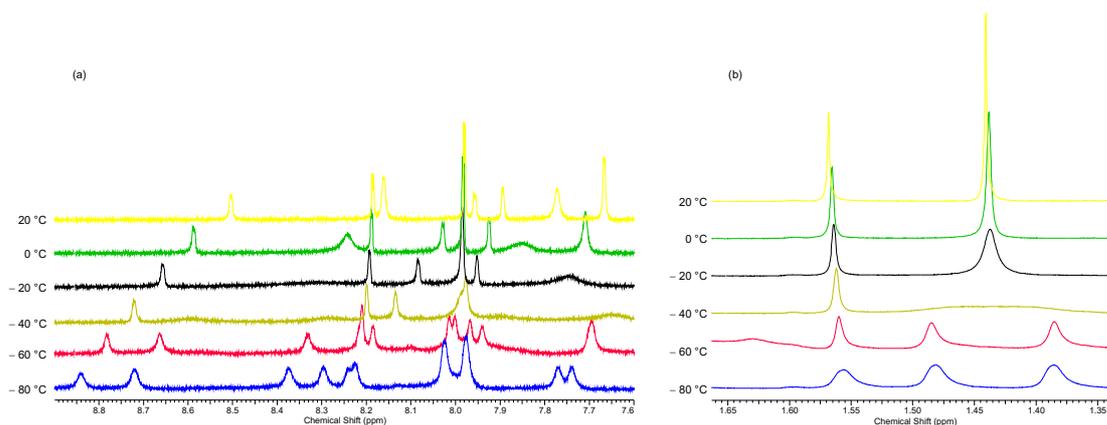


Abbildung 7-40: Ausschnitte aus den ^1H -NMR Spektren von **10-2** in Tetrahydrofuran- d_8 bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (unten, blau) bis $+20\text{ }^\circ\text{C}$ (oben, gelb) in $20\text{ }^\circ\text{C}$ Schritten abgebildet. Der linke Ausschnitt (a) zeigt den aromatischen Bereich ($7.6 - 8.9\text{ ppm}$), der rechte Ausschnitt (b) zeigt die Signale der *tert*-Butylgruppen ($1.3 - 1.7\text{ ppm}$).

Im aromatischen Bereich der ^1H -NMR Spektren (Abbildung 7-40 (a)) ist aufgrund der vielen Signale eine Unterscheidung von Spezies A und B erschwert. Der Koaleszenzbereich der Spezies A kann bei etwa $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erkannt werden, in diesem ^1H -NMR Spektrum sind nur die Signale für Spezies B zu erkennen.

Um leichter eine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von **10-2** zu treffen, soll ein Bereich des ^1H -NMR Spektrums betrachtet werden, in dem nur wenige Signale liegen. Es wird der Ausschnitt der Signale der *tert*-Butylprotonen, siehe Abbildung 7-40 (b), gewählt. Bei tiefen Temperaturen sind nun drei Signale im Bereich für die *tert*-Butylgruppe zu erkennen. Das Signal der Spezies B, welches bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ bei 1.57 ppm zu finden ist, verschiebt sich bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nur leicht. Das Signal von Spezies A liegt bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ bei 1.44 ppm vor, dieses dagegen spaltet bei tiefen Temperaturen in die zwei Signale bei 1.39 und 1.48 ppm auf. Dies kann zwei Ursachen haben: Die Spezies A unterliegt bei Raumtemperatur einem weiteren Gleichgewicht, welches auf der NMR Skala bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden kann oder es handelt sich um eine Spezies, die bei tiefen Temperaturen eine geringere Symmetrie aufweist.

Eine Veränderung der Probe durch Erhitzen wurde ebenfalls untersucht. Aufgrund der Siedetemperatur von Tetrahydrofuran wurde in $10\text{ }^\circ\text{C}$ Abständen eine Erwärmung bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei dem Vergleich der erhaltenen ^1H -NMR Spektren kann allerdings keine Veränderung festgestellt werden.

Es konnte folglich bisher nicht belegt werden, dass sich die beiden Spezies A und B in Lösung ineinander überführen lassen, allerdings spricht vieles für ein vorliegendes Gleichgewicht zwischen den Spezies A und B.

Der strukturelle Aufbau einer der beiden Spezies kann durch die Molekülstruktur belegt werden. In dieser sind die beiden Rh(bimca)-Einheiten durch die Ethylenbrücke *anti* miteinander verknüpft. Bei der zweiten Spezies könnte es sich um eine *syn*-Verknüpfung der Rh(bimca)-Einheiten handeln. Die beiden Anordnungen sind in Abbildung 7-41 dargestellt. Diese Strukturen erfüllen mit großer Wahrscheinlichkeit die Bedingungen, die über bisherige Versuche bestimmt wurden. Sowohl die *anti*- wie auch die *syn*-Anordnung erfüllen die Symmetrieeigenschaften (C_{2h}/C_{2v}), welche aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren hervorgehen. Denn für beide Verbindungen wird im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ein Signalsatz erhalten, in dem die paarweise Äquivalenz der Bimca-Einheiten erhalten bleibt und die Bimca-Einheiten durch Symmetrieeoperationen ebenfalls ineinander überführt werden können. Außerdem sollten die *syn*- und *anti*-Anordnung durch ein Gleichgewicht ineinander umwandelbar sein.

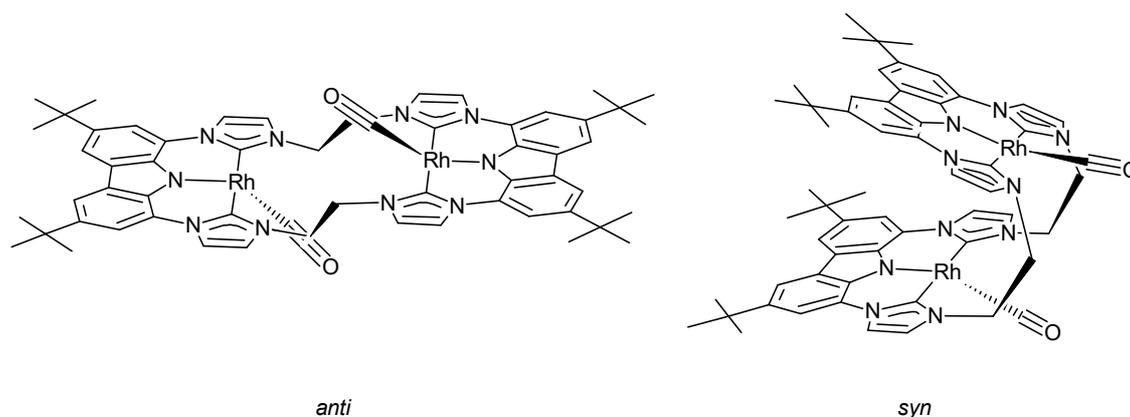


Abbildung 7-41: Mögliche *anti*- und *syn*-Anordnung des Rhodiumkomplexes **10-2**.

Das vorliegende Gleichgewicht der *syn*- und *anti*-Anordnung lässt sich folgendermaßen beschreiben: Ausgehend von der *anti*-verknüpften Spezies kann ein Carbonylligand durchschwingen, sodass beide Carbonylliganden auf die gleiche Seite zeigen, und entweder anschließend oder gleichzeitig kann eine Umordnung der Rh(bimca)-Einheiten zur *syn*-verknüpften Spezies stattfinden.

Betrachtet man die in Abbildung 7-41 gezeigten Strukturen können für die vermutliche Symmetrierniedrigung bei tiefen Temperaturen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zwei Erklärungen gefunden werden. Handelt es sich bei der Spezies A um die *anti*-verknüpfte Spezies kann bei tiefen Temperaturen durch das Einfrieren einer Dynamik eine Annäherung an die Festkörperstruktur angenommen werden. In dieser liegt eine solche geringere Symmetrie vor (siehe Abbildung 7-37): Die Bimca-Einheiten sind leicht gegeneinander verschoben, wodurch die Protonen der C_2H_4 -Brücke nicht mehr äquivalent sind, da sie unterschiedliche Abstände zum Rhodiumzentrum besitzen. In Lösung liegt bei Raumtemperatur vermutlich eine Dynamik vor, so dass die Bimca-Einheiten sich ständig leicht gegeneinander bewegen, wodurch die Unterschiede der Protonen gemittelt werden und nur je ein Signal sichtbar ist. Bei tiefen Temperaturen könnte es jedoch möglich sein, dass diese Energie nicht mehr aufgebracht werden kann, wodurch im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ein doppelter Signalsatz zu erkennen ist. Allerdings erklärt dies nicht die starke Verschiebung des Signals der *tert*-Butylgruppe für die Spezies A ins Hochfeld zu 1.39 ppm.

Sollten auch in der *syn*-Anordnung die Bimca-Einheiten leicht gegeneinander verschoben vorliegen, könnte dies eine Erklärung für die starke Verschiebung der *tert*-Butylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei tiefen Temperaturen ins Hochfeld liefern (siehe Abbildung 7-40b).

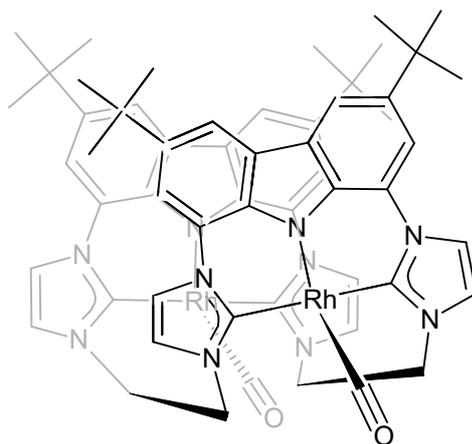


Abbildung 7-42: Betrachtung der *syn*-Anordnung der Rh(bimca)-Einheiten von oben.

Betrachtet man den Rhodiumkomplex **10-2** in der *syn*-Anordnung von oben (siehe Abbildung 7-42), ist zu erkennen, dass jeweils eine *tert*-Butylgruppe über dem zweiten Carbazolring liegt, die zweite *tert*-Butylgruppe dagegen liegt leicht daneben. Im $^1\text{H-NMR}$

Spektrum könnte sich dieser Effekt durch den Ringstromeffekt des Carbazols auf die Verschiebung der *tert*-Butylgruppe auswirken; durch das induzierte Magnetfeld werden Wasserstoffatome, die sich ober- oder unterhalb des Aromaten befinden, stärker abgeschirmt, was in einer Verschiebung der Protonensignale ins Hochfeld resultiert. Daraus könnte man schlussfolgern, dass es sich bei Spezies A um die *syn*-Konformation und bei Spezies B um die *anti*-Konformation handelt.

Es wurden außerdem Untersuchungen zur Bildung eines **CO-freien Rhodiumkomplexes** angestellt. Wie man an der Bindungslänge Rh – C_{CO} (1.796 Å) und vor allem an der Schwingungsfrequenz ($\nu_{\text{CO}} = 1921 \text{ cm}^{-1}$) erkennen kann, bindet der CO-Ligand über eine starke π -Rückbindung an das Rhodiumkation. Folglich besitzt das Rhodiumkation eine hohe Elektronendichte und kann als Nucleophil agieren. Wie bereits an Rhodiumkomplexen anderer Bimca-Derivate untersucht wurde, sind diese ohne CO-Liganden nicht stabil und eine Zersetzung des Komplexes ist in den meisten Fällen die Folge.

Der sterische Anspruch des doppelten Pincersystems **10** könnte eine Zersetzung des CO-freien Rhodiumkomplexes unterdrücken. Trotz der hohen Nucleophilie am Rhodiumzentrum erschwert die Sterik des Liganden hier eine Reaktion. Zur Synthese wurde in einem *J. Young* NMR-Röhrchen **10** mit sechs Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid deprotoniert und ein Äquivalent [Rh(μ -Cl)(cod)]₂ wurde als Rhodiumvorstufe zugegeben. Direkt nach Zugabe zeigte das ¹H-NMR Spektrum, dass sich freies Cyclooctadien in Lösung befindet. Es kann jedoch keine weitere Aussage bezüglich des entstehenden Komplexes beziehungsweise der entstehenden Komplexe gemacht werden, da die Intensität der Signale sehr gering ist und unter der Vielzahl an Signalen kein Hauptprodukt ausgemacht werden kann. Nach 20 Stunden kann schließlich eine Aktivierung des Cyclooctadien beobachtet werden, wobei nach 20 Tagen kein freies, unaktiviertes Cyclooctadien mehr beobachtet werden kann.

7.3.1.3 Darstellung des Iridiumkomplexes [Ir₂(bimca^{C2})₂(CO)₂] (**10-3**)

Für die Darstellung des Iridiumkomplexes **10-3** wurde das Tetraimidazoliumsalz **10** mit sechs Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid in Tetrahydrofuran suspendiert und für

20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der Lithiumkomplex **10-1** wurde mit der Iridiumvorstufe $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ umgesetzt und nach einem Tag konnte $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch eine vollständige Umsetzung zu **10-3**, wie in Abbildung 7-43 gezeigt, beobachtet werden.

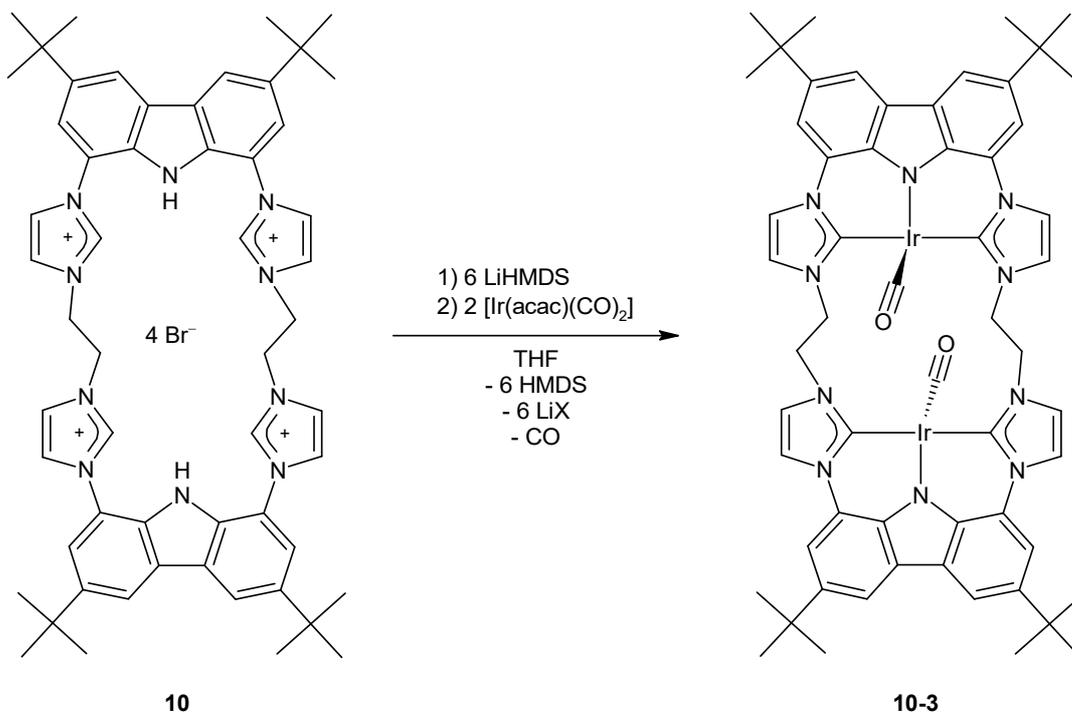


Abbildung 7-43: Darstellung des Iridiumkomplexes **10-3**.

Bei dieser Reaktion bilden sich, wie auch für den entsprechenden Rhodiumkomplex **10-2** beobachtet, zwei Spezies in Lösung. In Tetrahydrofuran bilden sich diese in einem Verhältnis von 3 : 1. Vermutlich handelt es sich auch hier um ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht der *syn*- und *anti*- Anordnung der zwei Bimca-Einheiten zueinander. In Abbildung 7-44 sind die verschiedenen Anordnungen abgebildet.

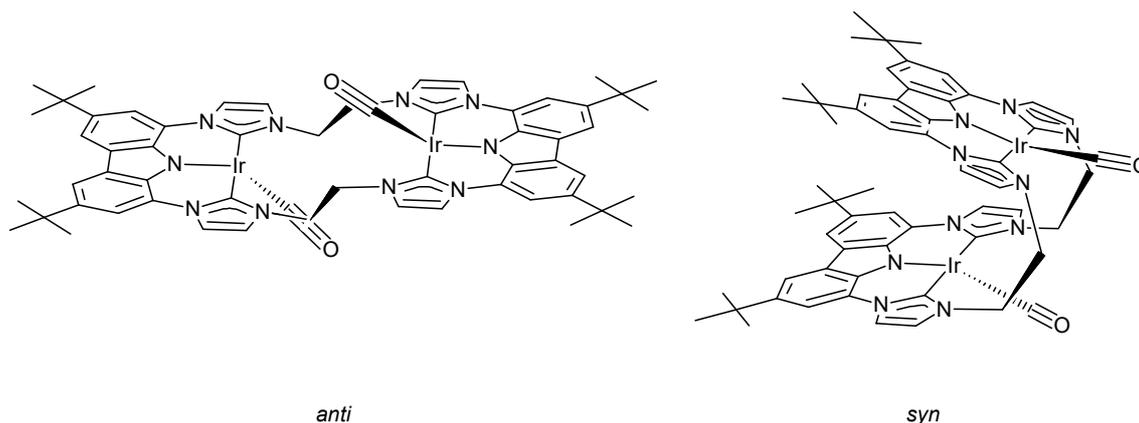


Abbildung 7-44: Mögliche Strukturen der zwei Spezies in Lösung. Vermutlich handelt es sich um eine *syn*- und eine *anti*-Anordnung des Iridiumkomplexes **10-3**.

Aus einer gesättigten Lösung von **10-3** in Tetrahydrofuran konnten rote Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7-45 dargestellt, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7-5 aufgelistet.

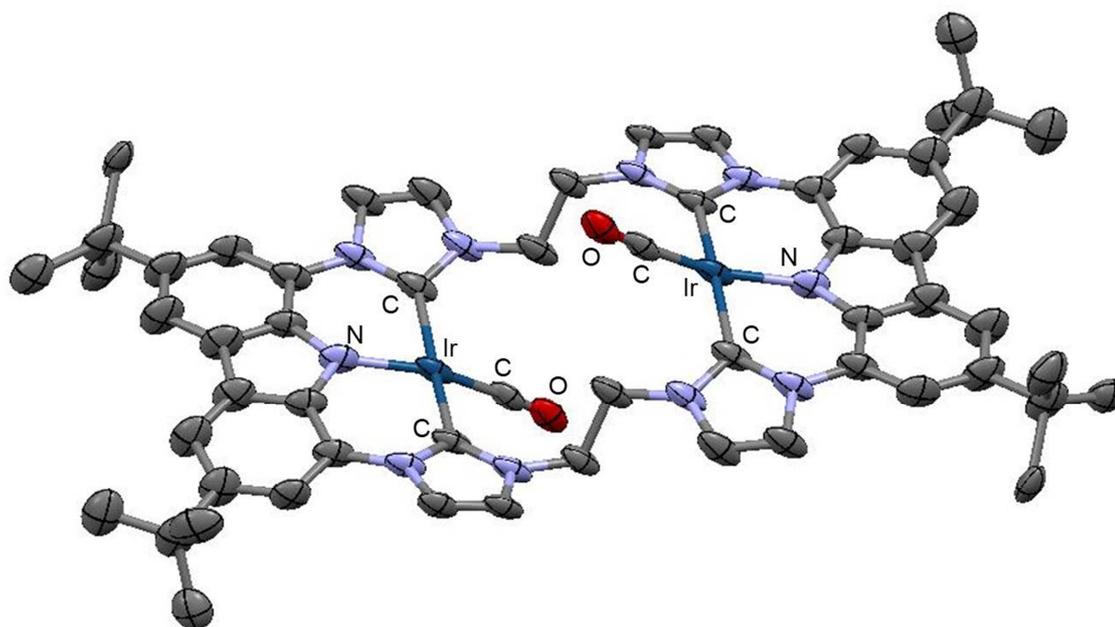


Abbildung 7-45: Molekülstruktur von dem Iridiumkomplex **10-3**. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Tabelle 7-5: Ausgewählte Abstände und Winkel der Molekülstruktur von **10-3**. Zum Vergleich sind ebenfalls die Daten für $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$ angegeben. ^[49]

Gewählte Abstände (Å) und Winkel (°)		
	$[\text{Ir}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (10-3)	$[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$
Ir – C _{Carben}	2.047	2.044; 2.054
Ir – N	2.023	2.034
Ir – C _{CO}	1.818	1.813
C _{CO} – O	1.159	1.168
N – Ir – C _{CO}	163.4	163.4
C _{Carben} – Ir – C _{Carben}	168.7	166.4
Ir – C – O	172.1	169.6

Die Abstände sind ähnlich zu der literaturbekannten Verbindung $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$, eine geringe Abweichung ist bei den Winkeln zu erkennen. Die Molekülstruktur von **10-3** zeigt, dass das Iridiumatom in dieser Struktur 0.195 Å aus der Ebene, von den Carbenkohlenstoff- und den Stickstoffatomen aufgespannt, heraussteht.

Die Molekülstruktur des Rhodium- **10-2** und Iridiumkomplexes **10-3** sind isostrukturell, sie kristallisieren in einem triklinen Kristallgitter. Verglichen mit dem Rhodiumkomplex **10-2** liegt das Iridiumatom in dem Komplex **10-3** weiter außerhalb der Ebene (0.195 Å) als das Rhodiumatom in **10-2** (0.176 Å). Außerdem liegen die Ebenen mit 2.305 Å im Iridiumkomplex **10-3** näher aneinander als im Rhodiumkomplex **10-2** (2.417 Å).

Die Werte für **10-3** müssen jedoch kritisch betrachtet werden, da die Schwingungsellipsoide, welche mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben sind, trotz der guten R-Werte ($R1 = 4.89$ und $wR2 = 13.05$) sehr breit vorliegen. Es handelt sich bei dem untersuchten Einkristall um einen Mehrling, was die zu großen Ellipsoiden erklärt.

Tabelle 7-6: Übersicht über durchgeführte Experimente mit verschiedenen Metallvorstufen. Für die Massenspektren werden die Peaks mit $M = C_{56}H_{60}N_{10}$ angegeben.

Edukt	Äquivalente Base	Metallvorstufe	Analytik
10	2 eq LiHMDS	[PdMe ₂ (tmeda)]	¹ H-NMR: 2 Verbindungen Masse: [M+2Pd+Cl] ⁺
10	6 eq LiHMDS	[PdCl ₂ (MeCN) ₂]	¹ H-NMR: keine Aussage möglich Masse: [M+2Pt+Cl] ⁺
10	6 eq LiHMDS	[Pt(cod)Cl ₂]	¹ H-NMR: keine Aussage möglich
10	6 eq LiHMDS	[Ru(CO) ₃ (μ-Cl) ₂] ₂	¹ H-NMR: Keine Aussage möglich
10	6 eq LiHMDS	[Cu(OTf) ₂ ·PhH]	¹ H-NMR: Keine Aussage möglich
10	6 eq LiHMDS	[Fe(acac) ₃]	¹ H-NMR: Keine Aussage möglich
10	6 eq LiHMDS	[CpCo(CO) ₂]	Masse: [M+2Co+CO-H] ⁺ ¹ H-NMR: keine Aussage möglich

Für die Darstellung eines **Palladiumkomplexes** wird die basische Metallvorstufe [PdMe₂(tmeda)] genutzt, wobei ein Komplex wie er in Abbildung 7-46 dargestellt ist mit $M = Pd$ und $R = Br$ entstehen sollte. Die Reaktion wurde mittels ¹H-NMR Spektroskopie verfolgt. Dazu wird in einem *J. Young* NMR-Röhrchen **10** mit zwei Äquivalenten Lithiumhexamethyldisilazid in deutertem Acetonitril deprotoniert und nach 15 Minuten wird die Palladiumvorstufe zugegeben. Die an das Palladiumatom gebundene Methylgruppe dient unter Bildung von Methan ebenfalls als Base und die Gegenionen der Ligandvorstufe, die Bromide, können anschließend an das Palladiumzentrum binden. Bei der Umsetzung kann, wie bereits für den Rhodium- und den Iridiumkomplex beschrieben, die Bildung von zwei Spezies beobachtet werden. Allerdings fällt innerhalb von 24 Stunden nach Reaktionsbeginn ein Niederschlag aus, wobei weder im ¹H-NMR Spektrum vom Filtrat noch im ¹H-NMR Spektrum vom Niederschlag Signale zu erkennen sind, die

auf das Entstehen eines Palladiumkomplexes hindeuten. Da für den Rhodiumkomplex **10-2** beobachtet wurde, dass dieser in Tetrahydrofuran stabil ist, wurde der Versuch zur Darstellung eines Palladiumkomplexes in Tetrahydrofuran wiederholt. Die Ligandvorstufe **10** wurde wiederum mit Lithiumhexamethyldisilazid deprotoniert und als Metallprecursor wurde $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ eingesetzt. Durch die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung kann allerdings keine eindeutige Aussage über das entstehende Produkt gemacht werden. Die beobachteten Signale sind sehr breit und überlagern zum Teil. Das Massenspektrum liefert jedoch einen Molekülionen-Peak bei $m/z = 1122.9$, dies spricht für die Bildung eines Komplexes der Form $[\text{Pd}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2\text{Cl}_2]$ mit einem Molekülionen-Peak von $[\text{M-Cl}]$. Folglich sollte die Darstellung eines solchen Palladiumkomplexes möglich sein.

Es wurde weiterhin die Darstellung eines **Platinkomplexes** untersucht. Der Lithiumkomplex **10-1** in deuteriertem Tetrahydrofuran wurde dafür in situ mit der Platinvorstufe $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ umgesetzt und die Reaktion konnte über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt werden. Es konnte die Entstehung mehrerer Verbindungen beobachtet werden, allerdings sind die Signale sehr breit und teilweise überlagert. Aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren kann jedoch gefolgert werden, dass es sich bei den entstehenden Spezies um deprotonierte Verbindungen handeln muss, da in dem Bereich der Imidazol- $\text{H}2'$ -Protonen sowie der Carbazol-NH Protonen (zwischen 9 und 12 ppm) keine Signale zu erkennen sind. Da die chemischen Verschiebungen nicht mit denen des Lithiumkomplexes **10-1** übereinstimmen, handelt es sich vermutlich um Platinkomplexe. Dies kann ebenfalls über ein Massenspektrum bestätigt werden. Beobachtet wurden Peaks bei $m/z = 1298.0$ $[\text{M-Cl}]^+$ und $m/z = 1368.1$ $[\text{M-Cl+THF}]^+$, welche einem dinuclearen Platinkomplex ($[\text{M}]$) mit $\text{R} = \text{Cl}$ entsprechen, sowie einen Peak bei $m/z = 1343.0$ $[\text{M-Cl+Br}]^+$, was einem dinuclearen Platinkomplex ($[\text{M}]$) mit $\text{R} = \text{Br}$ entspricht. Allerdings kann anhand der vorhandenen Analytik nicht bestimmt werden, ob sich in Lösung bereits um die Chlor- und Brom-Platinkomplexe handelt oder ob dieser Halogenaustausch während der massenspektrometrischen Untersuchung stattfindet. Es kann jedoch auch hier gefolgert werden, dass die Darstellung eines Platinkomplexes möglich ist.

Der Versuch zur Darstellung eines **Rutheniumkomplexes** ist nicht eindeutig verlaufen. In einem *J. Young* NMR-Röhrchen wurde **10** mit Lithiumhexamethyldisilazid in

deutertem Tetrahydrofuran deprotoniert und anschließend die Rutheniumvorstufe $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\mu\text{-Cl})_2]_2$ zugegeben. Durch die Messung von $^1\text{H-NMR}$ Spektren kann zwar belegt werden, dass eine deprotonierte Spezies vorliegt, welche andere chemische Verschiebungen aufweist als der Lithiumkomplex **10-1**. Allerdings sind die sehr breiten Signale durch die noch in der Lösung vorliegende korrespondierende Säure Hexamethyldisilazan nur schlecht zu interpretieren. Nach Entfernen des Lösemittels und einem Großteil des Hexamethyldisilazans und anschließender Wiederaufnahme in deuterierten Tetrahydrofuran kann die relative Intensität der Signale erhöht werden. Da die Signale weiterhin sehr breit sind, kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, es liegen aber auch hier mindestens zwei Spezies in Lösung vor.

Die Bildung eines **Eisen-** beziehungsweise **Kupferkomplexes** konnte nicht belegt werden. Durch die Zugabe der Metallvorstufe ist in beiden Fällen die Bildung eines Niederschlags zu beobachten und in den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ Spektren sind keine Signale des Ligandsystems mehr vorhanden. Bei dem Niederschlag kann es sich um die Metallvorstufe oder den Eisen- beziehungsweise den Kupferkomplex handeln, welche in Tetrahydrofuran nicht löslich sind. Es werden jedoch weitere analytische Methoden benötigt, um eine Aussage über den Reaktionsverlauf zu treffen.

Der Versuch der Darstellung eines dinuclearen **Cobaltkomplexes** wurde mit der Metallvorstufe $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ durchgeführt. Nach Deprotonierung von **10** mit Lithiumhexamethyldisilazid und Zugabe der Cobaltvorstufe kann $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch eine sehr langsame Umsetzung verfolgt werden. Bereits nach 14 Stunden sind neue Signale vorhanden, aber auch nach zwei Tagen kann weiterhin der Lithiumkomplex **10-1** als Hauptbestandteil beobachtet werden. Eine Interpretation dieser Signale ist jedoch aufgrund der geringen Intensität sehr schwierig. Eine massenspektrometrische Untersuchung zeigte jedoch einen Peak bei $m/z = 1017.8$, was der Masse von $[\text{M-CO-H}]^+$ entspricht mit $\text{M} = [\text{Co}_2(\text{bimca}_2\text{C}_2)(\text{CO})_2]$. Dies zeigt, dass die Darstellung eines dinuclearen Cobaltkomplexes möglich sein sollte.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine **Optimierung der Synthese des Carbazolrückgrats 3** durchzuführen. Bei der Synthese handelt es sich um eine dreistufige Reaktionsvorschrift, ausgehend von 9*H*-Carbazol. Optimierungen konnten sowohl in der zweiten als auch der dritten Stufe, welche in Abbildung 8-1 dargestellt sind, erreicht werden.

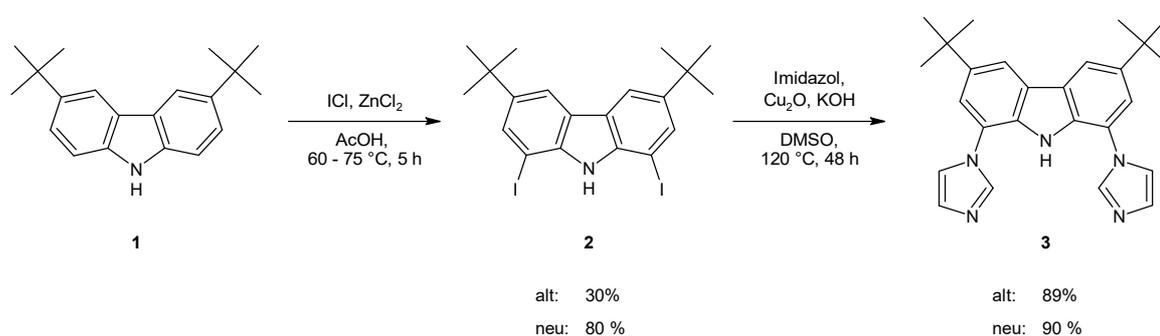


Abbildung 8-1: Optimierungen in der Iodierungsreaktion von **1** und der anschließenden *Ullmann*-Kupplung zu **3**.

Über die drei Stufen konnte die Ausbeute von etwa 15 % auf etwa 65 % erhöht werden, wobei dies vor allem auf die Ausbeuteerhöhung in der Iodierungsreaktion zurückzuführen ist. Außerdem konnte in der *Ullmann*-Kupplung die Verwendung von absoluten Lösemitteln sowie einem teuren Katalysator durch eine Reaktion, welche an Luft und mit Kupfer(I)-oxid abläuft, ersetzt werden. Die Synthese kann beginnend mit 9*H*-Carbazol problemlos im 20 g Maßstab durchgeführt werden. Verbindung **3** ist ein gutes Ausgangsmaterial zur Synthese von Bisimidazoliumsalzen, welche in der metallorganischen Chemie häufig als Vorstufe von NHC-Liganden genutzt werden.

Eine Klasse der synthetisierten Bisimidazoliumsalze konnte durch Reaktion von **3** mit den jeweiligen Pyrrolammoniumsalzen **XI** und **XII** gewonnen werden. Als Produkt erhält man die **macrocyclischen Systeme** $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**) und $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**6**) (siehe Abbildung 8-2, links).

Der Macrocyclus **4** stellt als Ligandvorstufe eine Herausforderung dar. Mit schwachen Basen wie Kaliumacetat (pK_s -Wert 4.76) konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell

möglich sein sollte Übergangsmetallkomplexe darzustellen. Allerdings findet unter basischen Bedingungen leicht eine Zersetzung von **4** statt. Geeignete Bedingungen zur Bildung von Metallkomplexen konnten bisher nicht gefunden werden. Um eine Zersetzung zu verhindern, sollte **4** zu einem vollständig konjugierten Cyclus oxidiert werden, für diese Reaktion wurden verschiedene Oxidationsmittel getestet. Die Oxidation von **4** konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. In dem System liegt Iodid als Gegenion vor, welches von den genutzten Oxidationsmitteln zu Triiodid oxidiert wird. Das Triiodid ist im Anschluss in der Lage das Rückgrat des Pyrrolrings (an den Positionen 3 und 4) zu iodieren. Auch ein Austausch des Gegenions vor dem Oxidationsschritt führte nicht zum gewünschten Produkt.

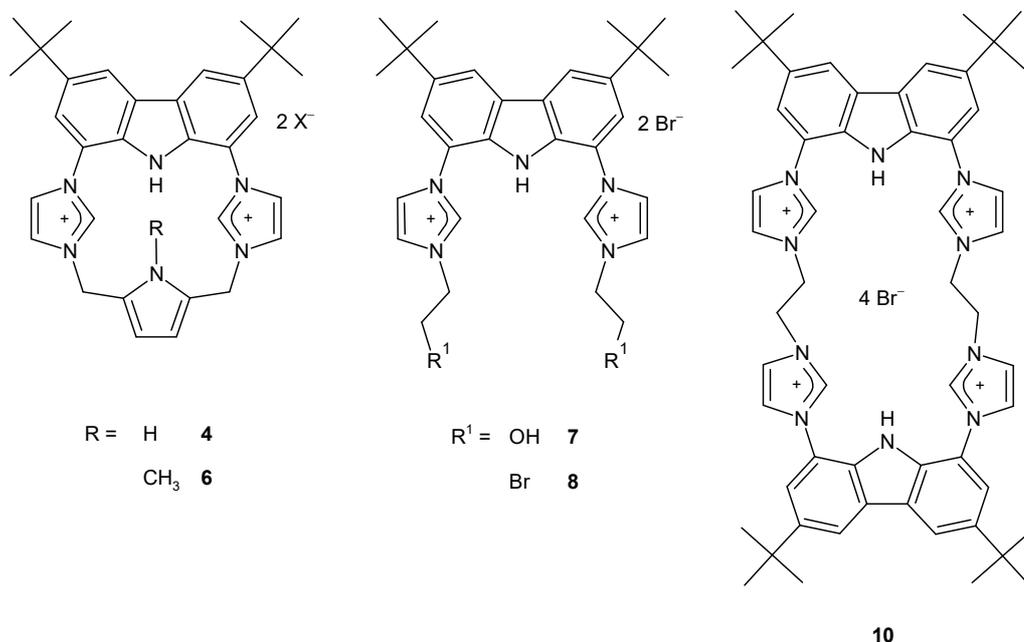


Abbildung 8-2: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Ligandvorstufen: Links sind die macrocyclischen Pincerliganden **4** und **6**, mittig die Pincerliganden mit funktionellen Gruppen **7** und **8** und rechts das doppelte Pincersystem **10** abgebildet.

Durch Einführung der Methylgruppe am Pyrrol-Stickstoffatom kann eine Eliminierung unter basischen Bedingungen verhindert werden. So ist es mit dem macrocyclischen Liganden **6** gelungen sowohl einen Lithium- (**6-1**) als auch einen Rhodium- (**6-2**) und Iridiumkomplex (**6-3**) darzustellen. In weiteren Experimenten sollte an diesen Komplexen die Möglichkeit der $\text{H}_3\text{C-N}$ -Aktivierung untersucht werden, wodurch tetramere Komplexe generiert werden könnten. Die Komplexe sowie die noch zu untersuchende Reaktion ist in Abbildung 8-3 gezeigt.

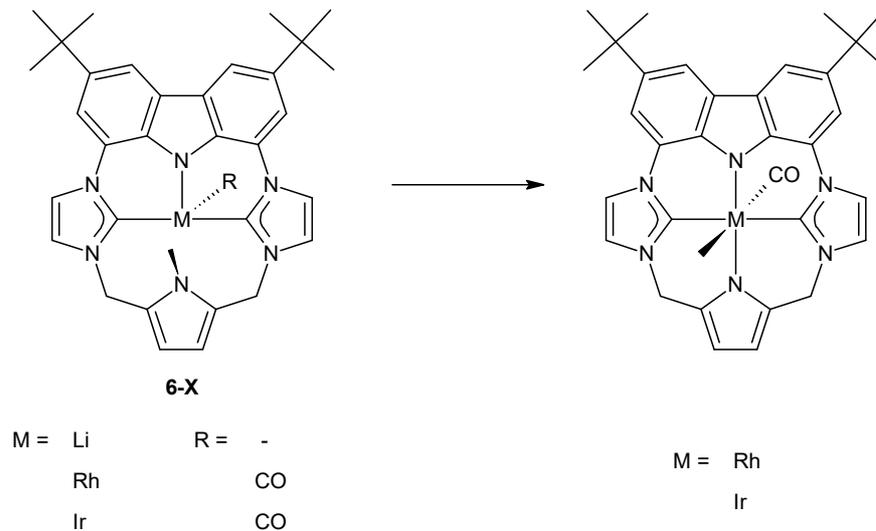


Abbildung 8-3: Metallkomplexe mit dem macrocyclischen Ligand **6** und die noch zu untersuchende H₃C-N-Aktivierung.

Ein weiterer interessanter Komplex könnte sich durch die Umsetzung von **6** mit einer Cobalt(I)-Vorstufe ergeben. Wäre der erhaltene Co(I)-Komplex in der Lage eine H₃C-N-Aktivierung durchzuführen, würde ein Co(III)-Komplex erhalten werden, der eine Ähnlichkeit zu dem natürlich vorkommenden Co(III)-Komplex des Vitamin B12 aufweist.

Durch den Austausch der Pyrrol-Einheit gegen eine Pyridin-Einheit könnte eine weitere macrocyclische Ligandvorstufe erhalten werden. Durch die Umsetzung von **3** mit 2,6-Dibromomethylpyridin sollte der in Abbildung 8-4 gezeigte Macrocyclus darstellbar sein. Mit diesem Bis(NHC)-Macrocyclus sollte die Synthese von Lithiumkomplexen und die anschließende Transmetallierung möglich sein, ohne dass eine Zersetzung des Liganden stattfindet. Außerdem kann das Stickstoffatom des Pyridinrings reversibel an ein Metallzentrum koordinieren, wodurch das System für katalytische Anwendungen interessant ist.

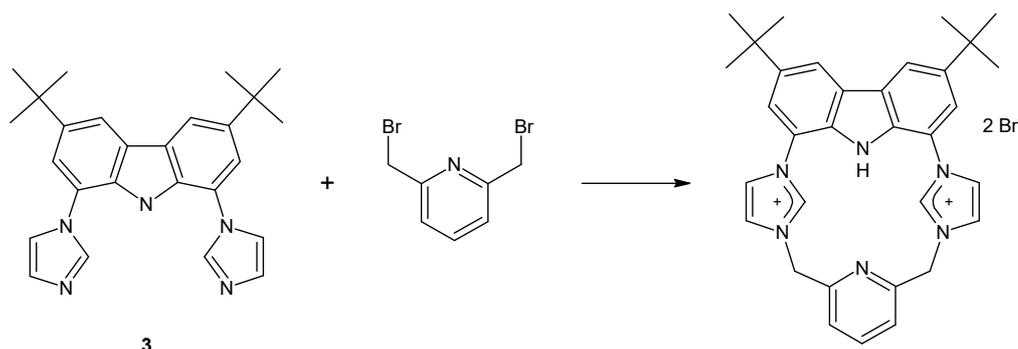


Abbildung 8-4: Mögliche Syntheseroute zu einem Pyridin-verknüpften Macrocyclus.

Neben den macrocyclischen Systemen **4** und **6** konnten weitere Bimca-Derivate durch die Einführung von Alkylketten am Imidazol-Stickstoffatom erhalten werden. Durch die eingebrachten funktionellen Gruppen (Hydroxide und Bromide) können diese Liganden in Metallkomplexen andere Geometrien beziehungsweise höhere Oxidationsstufen stabilisieren. Die Synthese gelingt ausgehend von 2-Bromethanol oder 1,2-Dibromethan und dem Grundgerüst **3**. Dabei war es möglich die in Abbildung 8-2 (mittig) gezeigten Liganden $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) und $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**) darzustellen.

Das **Bisimidazoliumsalz** $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) konnte nach Deprotonierung erfolgreich zu verschiedenen Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden. Wird zur Deprotonierung Lithiumdiisopropylamid genutzt, konnten mit entsprechenden Vorstufen die Komplexe **7-2** ($[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$), **7-3** ($[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$) und **7-4** ($[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})(\text{CO})_2\text{Br}]$) generiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei diesen Metallkomplexen eine Silylierung der Hydroxidgruppen unter Zugabe von Hexamethyldisilazan und einem Lithiumsalz möglich ist. Diese Funktionalisierung findet ebenfalls unter Verwendung von Lithiumhexamethyldisilazid als Base statt, wobei Hexamthylidisilazan und Lithiumbromid in situ gebildet werden. Bei dieser Reaktion werden im ersten Schritt die Komplexe **7-2**, **7-3** und **7-4** erzeugt, welche innerhalb eines Tages vollständig zu den Komplexen $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})\text{CO}]$ (**14-2**), $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})\text{CO}]$ (**14-3**) und $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**14-4**) reagieren.

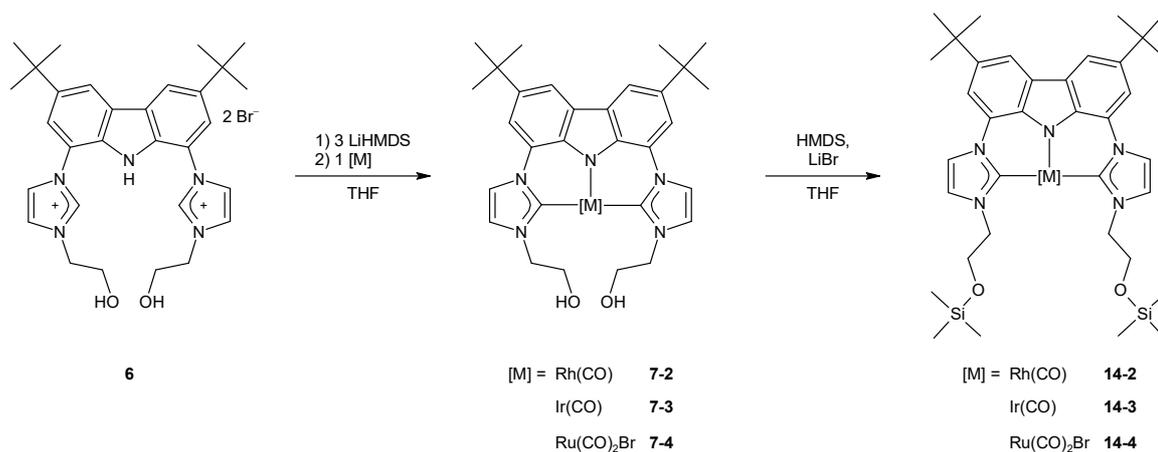


Abbildung 8-5: Synthese der Rhodium-, Iridium- und Rutheniumkomplexe **7-2**, **7-3** und **7-4** sowie deren Umsetzung mit einem Silylamin zu **14-2**, **14-3** und **14-4**. Die Rhodium- und Iridiumkomplexe liegen quadratisch planar (KZ 4) und der Rutheniumkomplex liegt oktaedrisch (KZ 6) koordiniert vor.

Während die Reaktionen des Rhodium- und Iridiumkomplexes bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages ablaufen, wird die Umsetzung des Rutheniumkomplexes von mehreren Tagen auf 20 Stunden beschleunigt, wenn auf 60 °C erhitzt wird. Die Rhodium-**7-2** und **14-2** und Iridiumkomplexe **7-3** und **14-3** liegen vermutlich annähernd quadratisch planar koordiniert vor. Die Rutheniumkomplexe **7-4** und **14-4** sind oktaedrisch koordiniert, wobei das Rutheniumkation durch zwei CO- sowie einen Bromid-Liganden koordiniert wird.

Das Ligandensystem **7** sollte für die Bildung von Komplexen mit frühen Übergangsmetallen sowie mit Lanthanoiden durch die mögliche Koordination der Alkoxidreste gut geeignet sein. Dadurch könnte der Zugang zu frühen Übergangsmetallkomplexen und Lanthanoidkomplexen mit dem Bimca-Ligandensystem in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Mit der Einführung der Bromoethylketten an das Bimca-System gelang die Synthese des **Bisimidazoliumsalzes** $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**). Bei der Synthese muss ein großer Überschuss an 1,2-Dibromethan eingesetzt werden, da sonst die Bildung von Nebenprodukten, wie dem doppelten Pincersystem **10**, begünstigt wird. Durch die Bromide besitzt der Ligand eine gute Abgangsgruppe und kann weiter funktionalisiert werden. Unter basischen Bedingungen kann das Einsetzen einer Eliminierungsreaktion beobachtet werden. Dabei wird Bromwasserstoff abgespalten und es bildet sich $\text{H}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**9**). Es handelt sich um ein Bimca-Derivat, in welchem sich

benachbart zu den Imidazol-Stickstoffatomen eine Doppelbindung befindet. Dies ist das erste Beispiel für ein Bimca-Derivat, an dem aliphatische C_{sp^2} -Kohlenstoffatome an den Imidazolen des Bimca gebunden sind. Diese Eliminierungsreaktion kann bei Verwendung einer schwachen Base wie Kaliumacetat beobachtet werden, werden stärkere Basen genutzt, setzt die Eliminierung schneller ein.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass unter basischen Bedingungen erst die aciden Protonen (NH-Proton des Carbazols, H2'-Protonen der Imidazolium-Einheiten) abgespalten werden. Damit sollte die Synthese von Metallkomplexen mit **8** als Ligand generell möglich sein. Die Reaktion von **8** mit der Base Lithiumhexamethyldisilazid und der Rhodiumvorstufe $[Rh(\mu-Cl)(CO)_2]_2$ liefert jedoch den Rhodiumkomplex **9-2**. Da 1H -NMR spektroskopisch jedoch zuerst die Bildung einer Spezies **8-2'** beobachtet werden konnte, läuft die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit wie in Abbildung 8-6 gezeigt ab. Die intramolekulare oxidative Addition der Bromoethylkette läuft vermutlich sehr schnell ab, sodass der Komplex **8-2** nicht beobachtet werden kann. Durch das noch in Lösung vorhandene Hexamethyldisilazan wird eine Eliminierung von Bromwasserstoff eingeleitet beziehungsweise Bromwasserstoff abgefangen. Der dabei entstehende Rhodiumkomplex kann erneut Bromwasserstoff eliminieren, wodurch $[Rh(bimca^{vinyl}CO)]$ (**9-2**) erhalten wird. In weiteren Arbeiten sollte untersucht werden, ob es möglich ist mit dem Liganden $Bimca^{vinyl}$ CO-freie Rhodiumkomplexe darzustellen. In den meisten Bimca-Derivaten sind solche Rhodiumkomplexe zu reaktiv und zersetzen sich. Durch die Koordination der Doppelbindung an das Rhodiumkation könnte dies jedoch verhindert werden. Da es sich dabei um eine reversible Koordination handelt, sollte dieser Komplex in katalytischen Anwendungen aktiv sein.

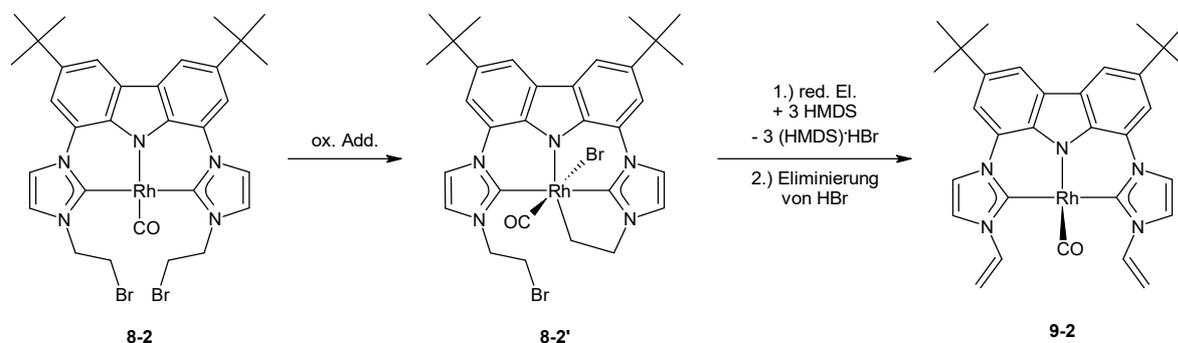


Abbildung 8-6: Synthese des Rhodiumkomplexes **9-2**.

Bei der letzten im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Ligandklasse handelt es sich um doppelte Pincerliganden (siehe Abbildung 8-2, rechts). Durch die Verwendung von 1,2-Dibromethan konnte, neben dem eben beschriebenen $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (**8**) ein Ligandvorstufe dargestellt werden, bei welcher zwei Bimca-Einheiten über Ethylenbrücken miteinander verknüpft wurden (siehe Abbildung 8-7, links). Das tetramere Salz $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2\cdot 4\text{HBr}$ (**10**) konnte in einer Ausbeute von 19 % gewonnen werden. Außerdem gelang es einen solchen doppelten Pincerliganden über nur eine Ethylenbrücke zu verknüpfen (siehe Abbildung 8-3, mittig). In einem weiteren Schritt konnten an diesem System an den zwei nicht verknüpften Imidazolen Methylgruppen eingeführt werden, sodass das tetramere Imidazoliumsalz **12** entstanden ist (siehe Abbildung 8-3, rechts).

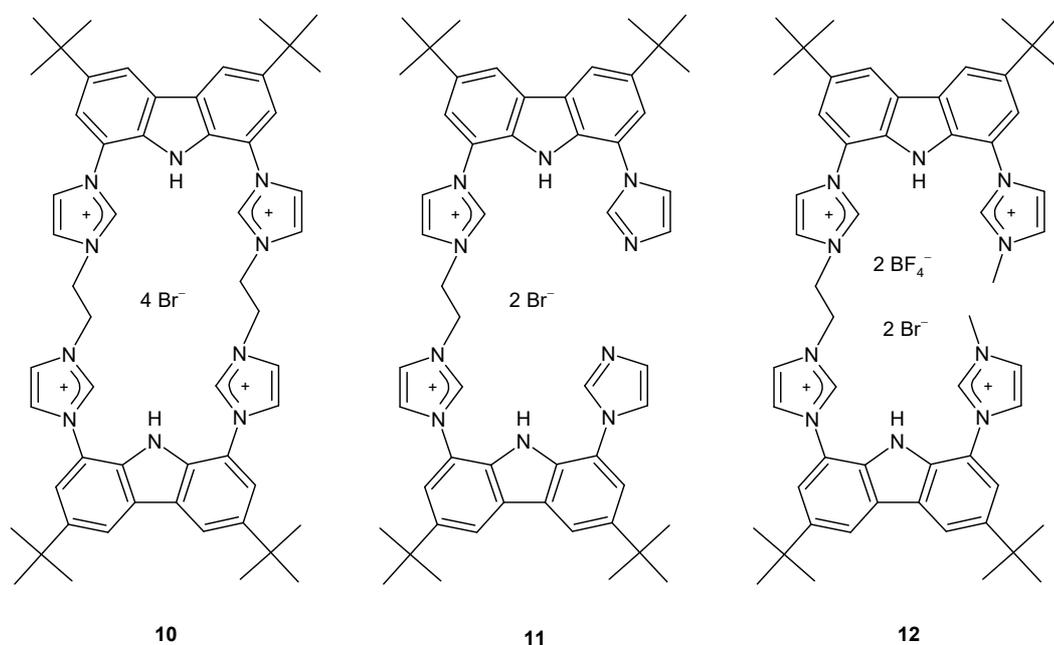


Abbildung 8-7: Doppelte Pincerliganden **10**, **11** und **12**.

Der doppelte Pincerligand **10** konnte mit sechs Äquivalenten einer Lithiumbase zu dem Lithiumkomplex **10-1** überführt werden, welcher über eine Transmetallierung zu den Rhodium- **10-2** und Iridiumkomplexen **10-3** umgesetzt werden konnte. Es entstehen dinucleare Komplexe, wobei der Metall-Metall Abstand mit 5.786 Å für den Rhodiumkomplex **10-2** und 5.815 Å für den Iridiumkomplex **10-3** zu groß ist, um Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zu erwarten.

In Lösung kann die Entstehung von jeweils zwei Spezies für den Rhodiumkomplex $[\text{Rh}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (**10-2**) und den Iridiumkomplex $[\text{Ir}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (**10-3**) beobachtet werden. Verschiedene Hinweise zeigen, dass es sich um ein lösemittelabhängiges Gleichgewicht handelt. Bei den zwei beobachteten Spezies handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die *syn*- und *anti*-Anordnung der Bimca-Einheiten zueinander, wie sie in Abbildung 8-8 dargestellt ist. Es konnte die Molekülstruktur des *anti*-verbrückten Rhodium- (**10-2**) und Iridiumkomplexes (**10-3**) erhalten werden, dass es sich bei der zweiten Anordnung um eine *syn*-Anordnung des Komplexes handelt, konnte jedoch nicht bewiesen werden. Das Verhältnis der Spezies zueinander ist vom Lösemittel abhängig.

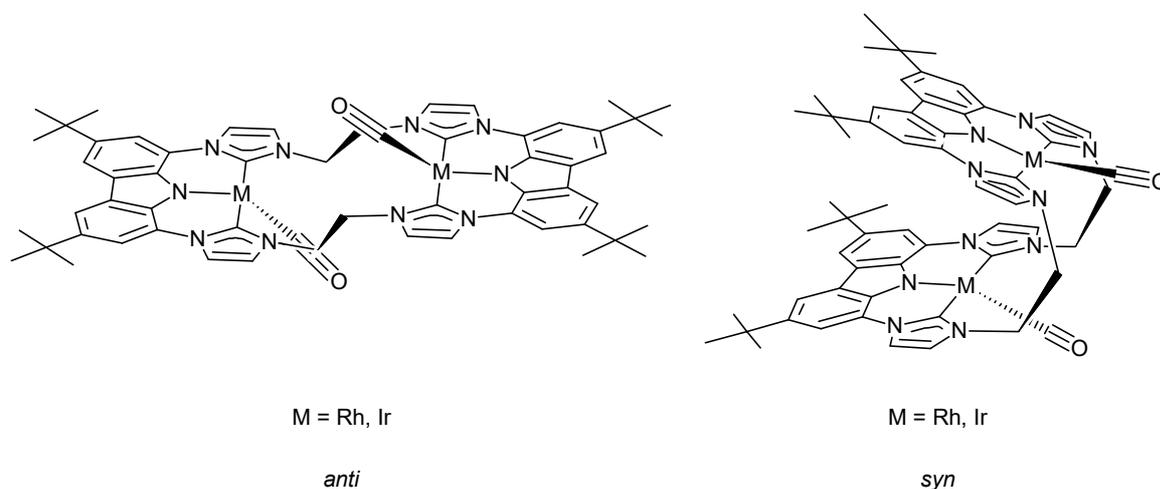


Abbildung 8-8: Mögliche *anti*- und *syn*-Anordnung der Rhodium- und Iridiumkomplexe **10-2** und **10-3**.

Durch die Möglichkeit zur Ausbildung dinuclearer Metallkomplexe ist das Pincersystem **10** für die Bildung von Komplexen mit zwei unterschiedlichen Metallzentren interessant. Dabei kann es sich um das gleiche Metallzentrum in verschiedenen Oxidationsstufen handeln oder um verschiedene Metallkationen. In einem nächsten Schritt sollen die katalytische Eigenschaft der Systeme untersucht werden, dabei ist es denkbar an den unterschiedlichen Zentren parallel zwei verschiedene Reaktionen durchzuführen.

Interessant wäre es ebenfalls in weiteren Arbeiten ähnliche doppelte Pincersysteme zu synthetisieren, in welchen eine Propylkette zur Verbrückung genutzt wird. Dies könnte durch eine Reaktion des Carbazolgrundgerüsts **3** mit 1,3-Dibrompropan realisiert werden. Dadurch wird die Kette zwischen den Pincer-Einheiten länger und damit auch flexibler, was eine Annäherung der Metallzentren zur Folge haben könnte. Durch die Reaktion von

3 mit Diiodomethan könnte auch der methylverbrückte doppelte Pincerligand synthetisiert werden, wodurch der Abstand der Metallzentren ebenfalls reduziert würde.

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen, bei denen luft- und wasserempfindliche Substanzen verwendet wurden, wurden in inertisierten Glasgefäßen mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon 5.0 der Firma *Westfalen AG* verwendet. Die Substanzen wurden in einer Glovebox (MBraun-Labmaster) der Firma *MBraun* eingewogen.

Für diese Reaktionen wurden absolutierte Lösungsmittel verwendet, welche nach Standardmethoden^[127] getrocknet und entgast wurden oder mit dem MBraun-SPS-800 Solvent Purification System getrocknet und anschließend entgast wurden. Die deuterierten Lösemittel wurden von der Firma *Deutero* oder *Sigma Aldrich* erhalten.

Die verwendeten Chemikalien wurden bei den Firmen *Sigma Aldrich*, *abcr*, *Alfa Aesar* und *Acros* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Zur Aufnahme der NMR Spektren von luft- und wasserempfindlichen Substanzen und Reaktionen wurden *J. Young* NMR-Röhrchen der Firma *Deutero* verwendet, welche luftdicht verschließbar sind.

Zum Abtrennen von Feststoffen wurden Glasfilternutschen (Porgengröße 3 oder 4), Filterpapier oder Glasfaserfilter, welches an Metallkanülen mit Teflonband befestigt wurde oder Spritzenfilter (Minisart SRP 15 0.45 µm der Firma *Sartorius*) genutzt.

9.2 Charakterisierungsmethoden

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR Spektren wurden mit einem *Bruker* AVII+400-, einem *Bruker* DRX-250-, mit einem BACS-60 Probenwechsler, einem *Bruker* AVII+500- oder einem *Bruker* Avance III HDX 600-Spektrometer aufgenommen. Die Untersuchungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, bei 25 °C durchgeführt. Der interne Standard der ^1H -NMR Spektren folgt aus der Kalibrierung der Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel: THF- d_7 $\delta = 1.73$ und 3.58 ppm, DMSO- d_5 $\delta = 2.50$ ppm und CD_2HCN $\delta = 1.94$ ppm. Für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren dienen die Signale der deuterierten Lösungsmittel: THF- d_8 $\delta = 25.5$ und 67.7 ppm, DMSO- d_6 $\delta = 39.5$ ppm und CD_3CN $\delta = 1.4$ und 118.7 ppm

Die chemischen Verschiebungen δ wurden in ppm angegeben, die Kopplungskonstanten J in Hertz [Hz]. Die ^{13}C -NMR Spektren wurden $\{^1\text{H}\}$ -breitbandenkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte über die 2D Korrelationsspektren $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Tübingen gemessen. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich zur Messung von FAB Spektren um ein TSQ 70 Triplequadrupol-Massenspektrometer der Firma *Finnigan MAT*, als Matrix wurde *m*-Nitrobenzylalkohol (3-NBA) verwendet. Zur Messung der ESI Spektren wurde ein *Bruker* Esquire 3000 plus oder ein *Bruker* HR-ESI-TOF genutzt. Das jeweils verwendete Lösemittel ist angegeben.

Elementaranalyse

Die Messung der Elementaranalysen erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein varioMICRO V1.9.2 der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*. Die Messungen erfolgten im CHNS-Modus.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden auf einem *Bruker* APEX II CCD DUO vermessen. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-K α -Röhre ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit einem hochorientierten Graphit als Monochromator. Mit Hilfe der Programme SHELXS und SHELXL konnte die Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung durchgeführt werden.^[128–130]

Schmelzpunktbestimmung

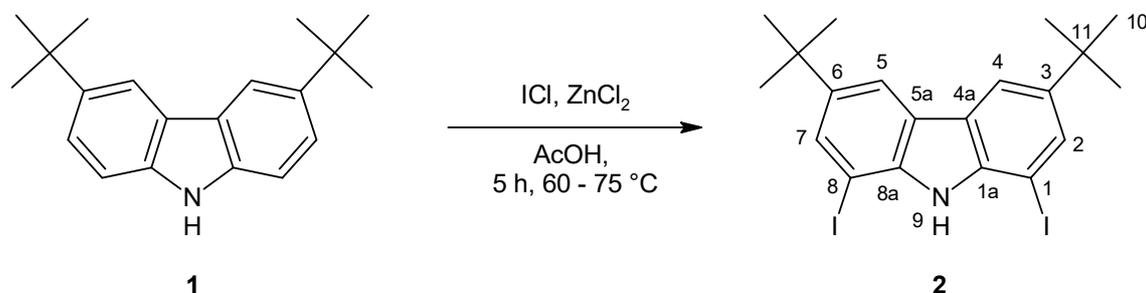
Zur Bestimmung der Schmelzpunkte und Zersetzungspunkte wurde ein Melting Point M 560 der Firma *Büchi* genutzt. Die Messung erfolgte in Glaskapillaren. Für luftempfindliche Substanzen wurden die Glaskapillaren mit Parafilm verschlossen.

Infrarotspektroskopie

Zur Messung der Infrarotspektren wurde ein *Bruker* Tensor 27 genutzt. Die Spektren wurden mittels eines KBr-Presslings oder mittels ATR aufgenommen. Zur Aufbringung des Substrates bei der ATR-Messung wurden die Substanzen in Dichlormethan aufgenommen und nach Aufbringen der Lösung auf die ATR-Messeinheit wurde das Lösemittel verdampft.

9.3 Syntheseoptimierungen des Carbazolgrundgerüsts 3

9.3.1 Synthese von 1,8-Diiodo-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**2**)



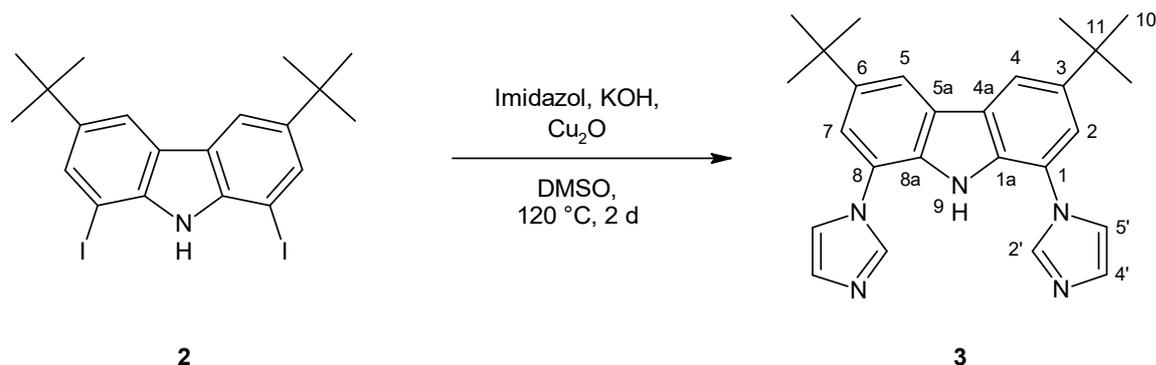
Es werden 10.0 g 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**1**) (35.8 mmol, 1 eq) und 12.2 g ZnCl₂ (89.6 mmol, 2.5 eq) in 700 ml Essigsäure gelöst und auf 60 °C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 4.12 ml Iodmonochlorid (78.7 mmol, 2.2 eq) getropft und für 3 Stunden gerührt. Anschließend wird für zwei weitere Stunden auf 75 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung unter Rühren auf 1 l Wasser gegeben und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Dieser wird in Dichlormethan gelöst, drei Mal mit je 75 ml mit gesättigter Natriumsulfit-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält **2** als farbloses Pulver.

Ausbeute: 80 % (15.2 g, 28.6 mmol).

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.38 (s, 18H, H-10), 7.82 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 8.25 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5), 9.64 (s, 1H, NH).

Die ¹H-NMR Verschiebungen stimmen gut mit den Literaturwerten überein.^[36,51]

9.3.2 Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**3**)



In 50 ml Dimethylsulfoxid werden 17.0 g 1,8-Diiodo-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazol (**2**) (32.0 mmol, 1 eq), 7.63 g Imidazol (112 mmol, 3.5 eq), 6.28 g Kaliumhydroxid (112 mmol, 3.5 eq) und 0.458 g Kupfer(I)-oxid (3.20 mmol, 0.1 eq) suspendiert. Die rote Suspension wird für zwei Tage auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf etwa 300 ml eines 1 : 1 Gemisches aus konzentrierter Ammoniak- und einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und weiter mit Ammoniak-/Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, bis keine blaue Färbung mehr zu erkennen ist. Der Niederschlag wird in etwa 150 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, filtriert und das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man **3** als farblosen Feststoff.

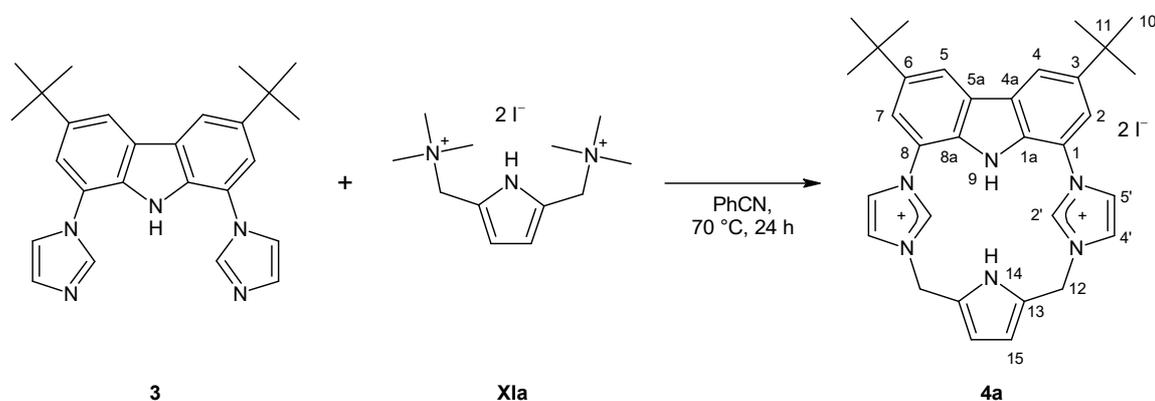
Ausbeute: 90 % (11.9 g, 28.8 mmol).

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.44 (s, 18H, H-10), 7.18 (s br, 2H, H-4'), 7.44 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2H, H-2/7), 7.71 (s br, 2H, H-5'), 8.20 (s, 2H, H-2'), 8.35 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2H, H-4/5), 9.64 (s, 1H, NH).

Die ¹H-NMR Verschiebungen stimmen gut mit den Literaturwerten überein.^[36,51]

9.4 Synthese und Umsetzungen von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HX}$ (**4**)

9.4.1 Darstellung von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**4a**)



Es werden 500 mg 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**3**) (1.22 mmol, 1 eq) mit 678 mg 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-1-methylpyrroldiiodid (**XIa**) (1.46 mmol, 1.2 eq) vermengt und in 15 ml Benzonnitril gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden auf 70 °C erhitzt, wobei unter starkem Rühren kontinuierlich Luft mittels einer Kanüle durch die Lösung gespült wird. Anschließend werden 20 ml Toluol zugegeben und für zwei Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension wird der beigefarbene Feststoff abfiltriert, mit 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen und mit etwa 75 ml Aceton extrahiert. Das Lösemittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und man erhält **4a** als beigefarbenen Feststoff.

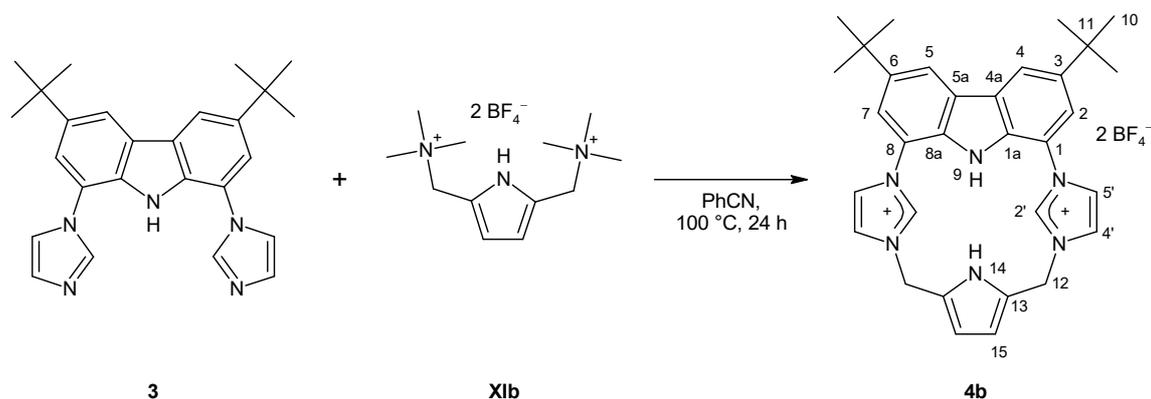
Ausbeute: 60 % (555 mg, 732 μmol).

Smp.: Zersetzung ab 200.9 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.46 (s, 18H, H-10), 5.56 (s, 4H, H-12), 6.32 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2H, H-15), 7.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2/7), 8.20 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-4'), 8.33 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-5'), 8.56 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4/5), 9.73 (s br, 2H, H-2'), 11.29 (s, 1H, H-9), 11.45 (s, 1H, H-14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.6 (C10), 35.0 (C11), 46.3 (C12), 111.0 (C15), 119.3 (C2/7), 119.4 (C4/5), 119.6 (C1/8), 122.4 (C5'), 123.5 (C4'), 125.1 (C13), 125.5 (C4a/5a), 132.8 (C1a/8a), 136.7 (C2'), 144.0 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 631.2 (89) [M-I]⁺, 503.3 (100) [M-2I-H]⁺, 412.2 (31) [M-CH₂(Py)CH₂-2I+H]⁺, 252.1 (41) [M-2I]²⁺.

9.4.2 Darstellung von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HBF}_4$ (**4b**)

In 40 ml Benzonnitril werden 1.32 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**3**) (3.21 mmol, 1 eq) mit 1.24 g 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-1-methylpyrrol-bis(tetrafluoroborat) (**XIb**) (3.21 mmol, 1 eq) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt, wobei kontinuierlich Luft mittels einer Kanüle durch die Lösung gespült wird. Anschließend werden 50 ml Toluol zugegen und es wird für zwei Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension kann der Feststoff abfiltriert werden. Der beigefarbene Feststoff wird mit 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen und mit etwa 70 ml Aceton extrahiert. Das Lösemittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und man erhält **4b** als beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 24 % (522 mg, 770 μmol).

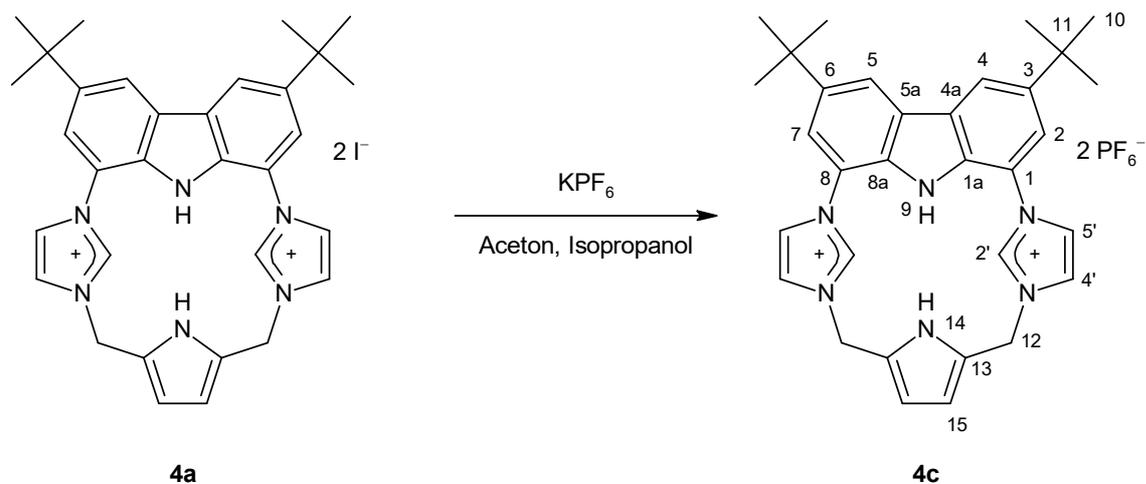
Smp.: Zersetzung ab 238.7 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.47 (s, 18H, H-10), 5.51 (s, 4H, H-12), 6.46 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, H-15), 7.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7), 7.86 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-4'), 7.88 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-5'), 8.40 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-4/5), 9.28 (s br, 2H, H-2'), 10.51 (s, 1H, H-9), 11.55 (s br, 1H, H-14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO-d_6): δ = 32.0 (C10), 36.0 (C11), 47.7 (C12), 113.5 (C15), 120.3 (C2/7), 120.6 (C4/5), 121.0 (C1/8), 123.8 (C5'), 124.9 (C4'), 125.8 (C13), 127.9 (C4a/5a), 133.9 (C1a/8a), 136.4 (C2'), 146.7 (C3/6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (376.48 MHz, DMSO-d_6): δ = -148.3.

9.4.3 Darstellung von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (**4c**)



Zum Anionenaustausch wird 1.00 g $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HI}$ (**4a**) (1.26 mmol, 1 eq) in etwa 30 ml Aceton gelöst und 927 mg Kaliumhexafluorophosphat (5.03 mmol, 4 eq) in 20 ml Isopropanol werden zugegeben. Die Lösung wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit 100 ml H_2O gewaschen und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

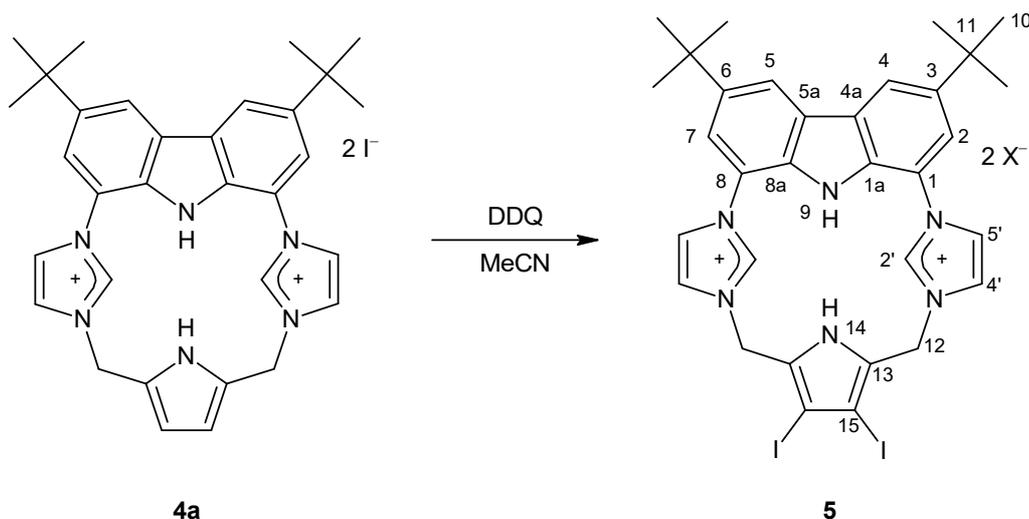
Smp.: Zersetzung ab 222.0 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.46 (s, 18H, H-10), 5.54 (s br, 4H, H-12), 6.30 (s br, 2H, H-15), 7.77 (s br, 2H, H-2/7), 8.17 (s br, 2H, H-4'), 8.30 (s br, 2H, H-5'), 8.55 (s br, 2H, H-4/5), 9.89 (s, 2H, H-2'), 11.42 (s, 1H, H-9), 11.81 (s, 1H, H-14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 35.0 (C11), 46.3 (C12), 110.8 (C15), 119.2 (C2/7), 119.3 (C4/5), 119.6 (C1/8), 122.4 (C5'), 123.5 (C4'), 125.2 (C13), 125.5 (C4a/5a), 132.9 (C1a/8a), 136.8 (C2'), 143.9 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 649.2 (42) $[\text{M-PF}_6]^+$, 503.3 (100) $[\text{M-2PF}_6\text{-H}]^+$, 412.3 (61) $[\text{M-CH}_2(\text{Py})\text{CH}_2\text{-2PF}_6]^+$, 252.1 (88) $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 652 (m), 664 (m), 731 (m), 839 (w), 870 (m), 999 (m), 1033 (m), 1073 (m), 1107 (m), 1237 (s), 1258 (s), 1320 (s), 1362 (m), 1486 (vs), 1497 (vs), 1596 (m), 2341 (w), 2361 (m), 2866 (w), 2907 (w), 2960 (s), 3114 (w).

9.4.4 Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPyI}})\cdot 2\text{HX}$ (**5**)

Es werden 100 mg $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{cyPyI}})\cdot 2\text{HI}$ (**4a**) (132 μmol , 1 eq) und 89.8 mg DDQ (396 μmol , 3 eq) in 2.5 ml Acetonitril gelöst. Die dunkelrote Lösung wird für zwei Tage auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand mit je etwa 50 ml Diethylether, Methanol und Aceton gewaschen. Man erhält **5** als roten Feststoff.

Smp.: Zersetzung ab 257.8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.46 (s, 18H, H-10), 5.60 (s, 4H, H-12), 7.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-2/7), 8.13 (s br, 2H, H-4'), 8.32 (s br, 2H, H-5'), 8.57 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-4/5), 10.32 (s br, 2H, H-2'), 11.62 (s, 1H, H-9), 13.35 (s, 1H, H-14).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 35.0 (C11), 80.1 (C15), 119.4 (C2/7), 119.5 (C4/5), 122.3 (C5'), 123.5 (C4'), 125.6 (C4a/5a), 129.3 (C13), 132.7 (C1a/8a), 137.1 (C2'), 144.0 (C3/6).

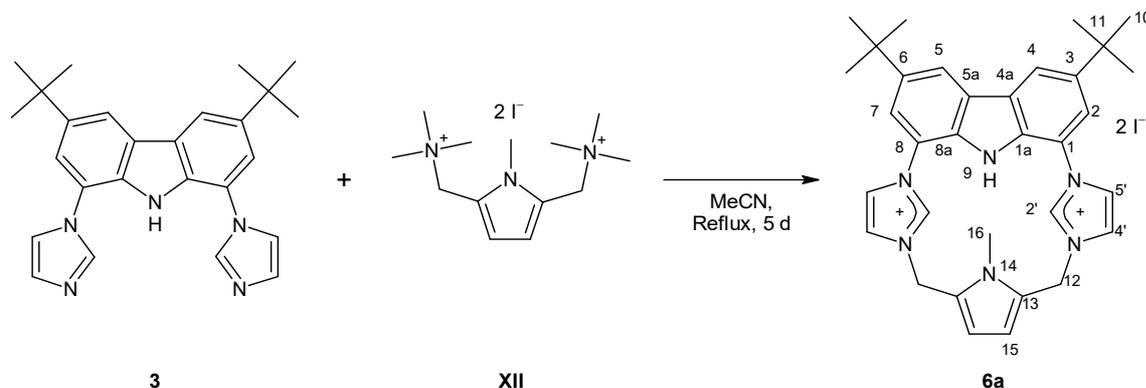
Das Signal für C1/8 konnte nicht detektiert werden.

MS (ESI⁺, MeOH/DMSO): m/z (%) = 791.1 (10) $[\text{M}-2\text{X}+\text{Cl}]^+$, 755.2 (100) $[\text{M}-2\text{X}-\text{H}]^+$, 629.2 (3) $[\text{M}-2\text{X}-\text{I}]^+$, 412.3 (8) $[\text{M}-2\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}_2+\text{H}]^+$, 378.1 (11) $[\text{M}-2\text{X}]^{2+}$.

MS (ESI⁻, MeOH/DMSO): m/z (%) = 215.8 (100).

9.5 Synthese und Umsetzungen von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HX}$ (**6**)

9.5.1 Darstellung von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6a**)



Eine Suspension von 1.00 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**3**) (2.43 mmol, 1 eq) und 1.28 g 1-Methyl-2,5-bis(trimethylammoniummethyl)pyrroliidiodid (**XII**) (2.67 mmol, 1.1 eq) in 120 ml Acetonitril wird für fünf Tage zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur kann ein Niederschlag abfiltriert werden. Dieser wird mit etwa 100 ml Methanol gewaschen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält **6a** als beigefarbener Feststoff.

Ausbeute: 36 % (681 mg, 882 μmol).

Smp.: Zersetzung ab 254.8 °C.

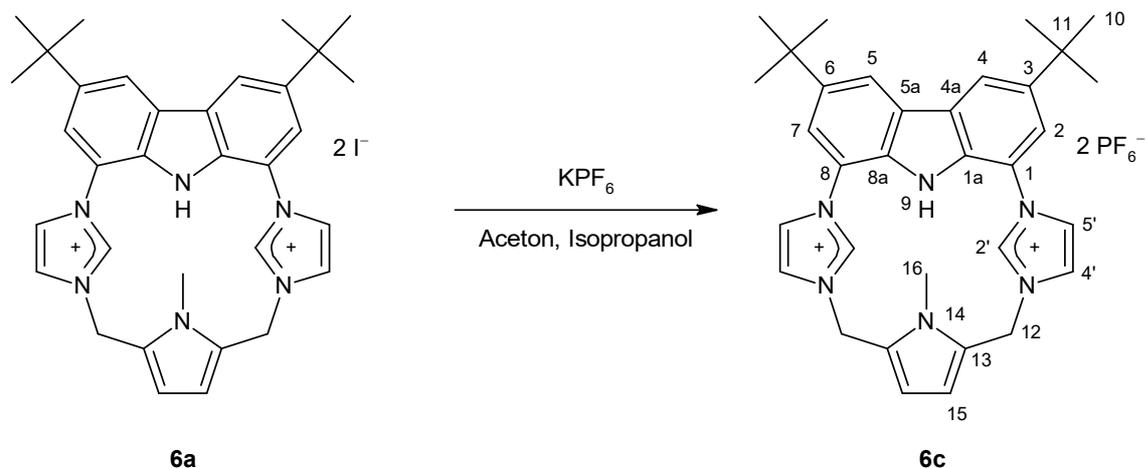
$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.48 (s, 18H, H-10), 3.90 (s, 3H, H-16), 5.68 (s br, 4H, H-12), 6.54 (s, 2H, H-15), 7.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 8.11 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4'), 8.37 (pt, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-5'), 8.62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5), 10.39 (s br, 2H, H-2'), 11.83 (s, 1H, H-9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 32.0 (C16), 34.9 (C11), 44.6 (C12), 110.9 (C15), 119.2 (C1/8), 119.3 (C2/7), 120.6 (C4/5), 122.4 (C4'), 123.3 (C5'), 125.6 (C4a/5a), 126.8 (C13), 132.1 (C1a/8a), 137.2 (C2'), 143.8 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 645.0 (87) $[\text{M-I}]^+$, 581.1 (41) $[\text{M}+2\text{MeOH}-2\text{I-H}]^+$, 517.2 (100) $[\text{M}-2\text{I-H}]^+$, 412.2 (31) $[\text{M}-\text{CH}_2(\text{PyMe})\text{CH}_2-2\text{I}+\text{H}]^+$, 259.1 (42) $[\text{M}-2\text{I}]^{2+}$.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 608 (m), 651 (m), 669 (s), 735 (m), 1031 (w), 1095 (w), 1135 (m), 1226 (m), 1262 (m), 1293 (m), 1365 (m), 1413 (w), 1473 (w), 1496 (m), 1551 (m), 2342 (vs), 2360 (vs), 2964 (m), 3066 (w).

9.5.2 Darstellung von H(bimca^{cyMPy})·2HPF₆ (**6c**)



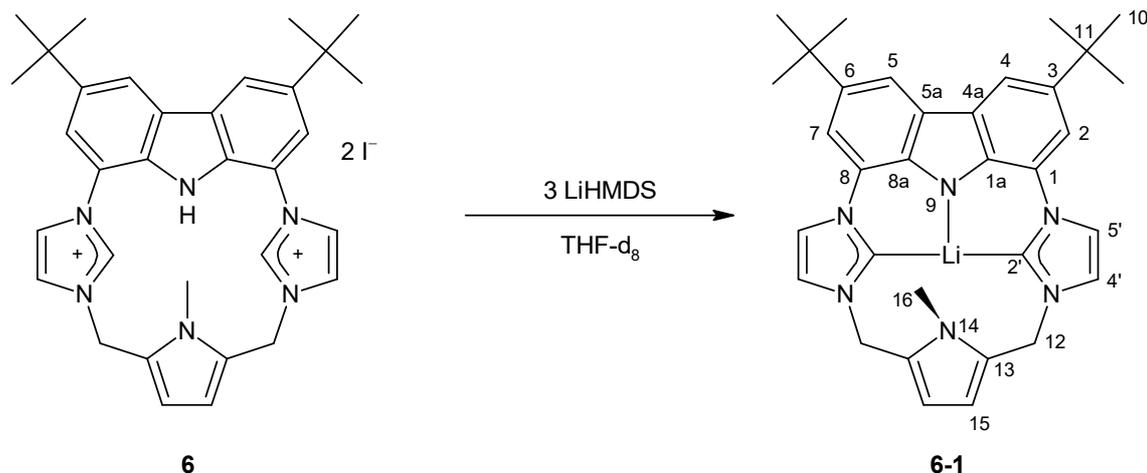
Es werden 370 mg H(bimca^{cyMPy})·2HI (**6a**) (479 μmol, 1 eq) und 882 mg Kaliumhexafluorophosphat (4.79 mmol, 100 eq) in 10 mL Aceton und 5 mL Isopropanol suspendiert und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und der Niederschlag mit ca. 50 mL H₂O gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird **6c** als beigefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.48 (s, 18H, H-10), 3.75 (s, 3H, H-16), 5.55 (s br, 4H, H-12), 6.53 (s, 2H, H-15), 7.77 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-2/7), 8.10 (s br, 2H, H-4'), 8.38 (s br, 2H, H-5'), 8.66 (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-4/5), 9.87 (s, 2H, H-2'), 11.51 (s, 1H, H-9).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆): δ = 31.1 (C16), 31.6 (C10), 34.9 (C11), 44.6 (C12), 110.8 (C15), 119.0 (C1/8), 119.5 (C4/5), 120.8 (C2/7), 122.5 (C4'), 123.8 (C5'), 125.6 (C4a/5a), 126.7 (C13), 132.0 (C1a/8a), 143.9 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 663.2 (100) [M-PF₆]⁺, 517.2 (86) [M-2PF₆-H]⁺, 412.1 (45) [M-CH₂(PyMe)CH₂-2PF₆+H]⁺, 259.1 (54) [M-2PF₆]²⁺.

MS (ESI⁻, MeOH): m/z (%) = 144.8 (100) [PF₆]⁻.

9.5.3 Darstellung von $[\text{Li}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})]$ (**6-1**)

Es werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6a**) (13 μmol , 1 eq) in 0.4 ml deuteriertem Tetrahydrofuran vorgelegt und 6.5 mg Lithiumhexamethyldisilazid (39 μmol , 3 eq) zugegeben. Der Niederschlag löst sich langsam auf und nach etwa 20 Minuten erhält man eine gelbe Lösung. Im ^1H -NMR Spektrum ist eine vollständige Umsetzung zu **6-1** zu erkennen.

^1H -NMR (400.11 MHz, THF- d_8 , RT): δ = 1.44 (s, 18H, H-10), 3.31 (s, 3H, H-16), 5.44 (s, 4H, H-12), 6.24 (s, 2H, H-15), 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, H-4'), 7.40 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, H-5'), 7.91 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF- d_8 , RT): δ = 32.7 (C10 und C16), 35.1 (C11), 48.6 (C12), 109.6 (C15), 110.7 (C2/7), 114.0 (C4/5), 118.0 (C4'), 119.6 (C5'), 127.6 (C1/8), 128.1 (C4a/5a), 130.5 (C13), 135.3 (C3/6), 142.8 (C1a/8a), 205.8 (C2').

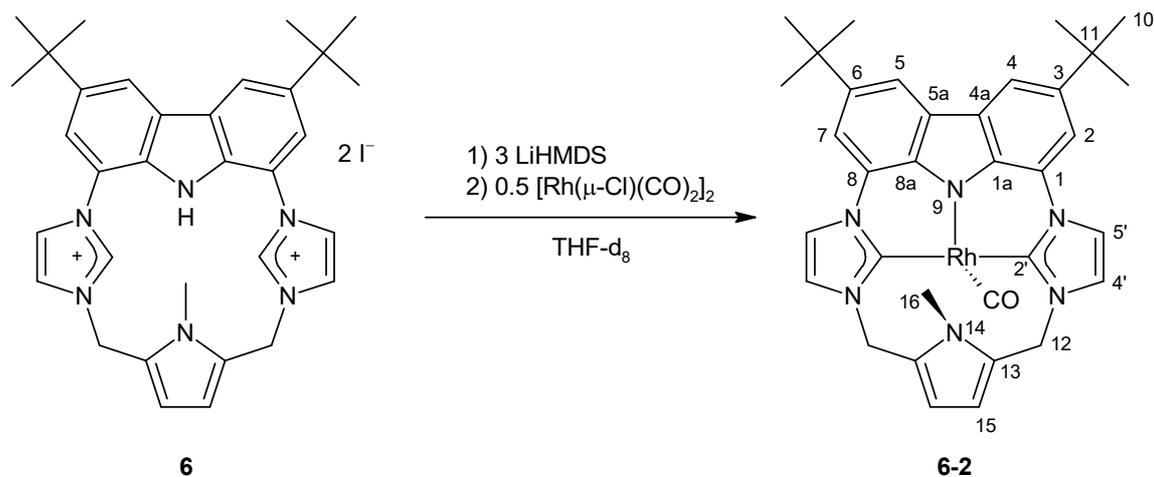
^7Li -NMR (97.21 MHz, THF- d_8 , RT): δ = 1.24.

^1H -NMR (500.13 MHz, THF- d_8 , -80 °C): δ = 1.40 (s, 18H, H-10), 3.17 (s, 3H, H-16), 5.51 (s br, 2H, H-12), 5.79 (s br, 2H, H-12), 6.39 (s, 2H, H-15), 7.11 (s br, 2H, H-4'), 7.54 (s br, 2H, H-2/7), 7.80 (s br, 2H, H-4/5), 8.24 (s br, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.76 MHz, THF- d_8 , -80 °C): δ = 32.8 (C10 und C16), 35.4 (C11), 48.5 (C12), 110.0 (C15), 110.9 (C2/7), 113.2 (C4/5), 118.4 (C4'), 119.9 (C5'), 127.5

(C1/8), 127.7 (C4a/5a), 130.4 (C13), 135.4 (C3/6), 142.1 (C1a/8a), 205.2 (q, $^1J_{\text{LiC}} = 23.7$ Hz, C2').

$^7\text{Li-NMR}$ (194.37 MHz, THF- d_6): $\delta = 0.47$ (LiI), 2.68 (Li(bimca^{cyMPy})).

9.5.4 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\text{CO}]$ (**6-2**)

In 0.4 ml deuteriertem Tetrahydrofuran werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6**) (13 μmol , 1 eq) vorgelegt und 6.5 mg LiHMDS (39 μmol , 3 eq) zugegeben. Nach etwa 20 Minuten werden zu der gelben Lösung 2.5 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (6.5 μmol , 0.5 eq) gegeben. Das entstehende Produkt wird ohne Aufreinigung NMR spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): δ = 1.43 (s, 18H, H-10), 3.44 (s, 3H, H-16), 6.03 (s br, 4H, H-12), 6.39 (s, 2H, H-15), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.70 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 8.00 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5), 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

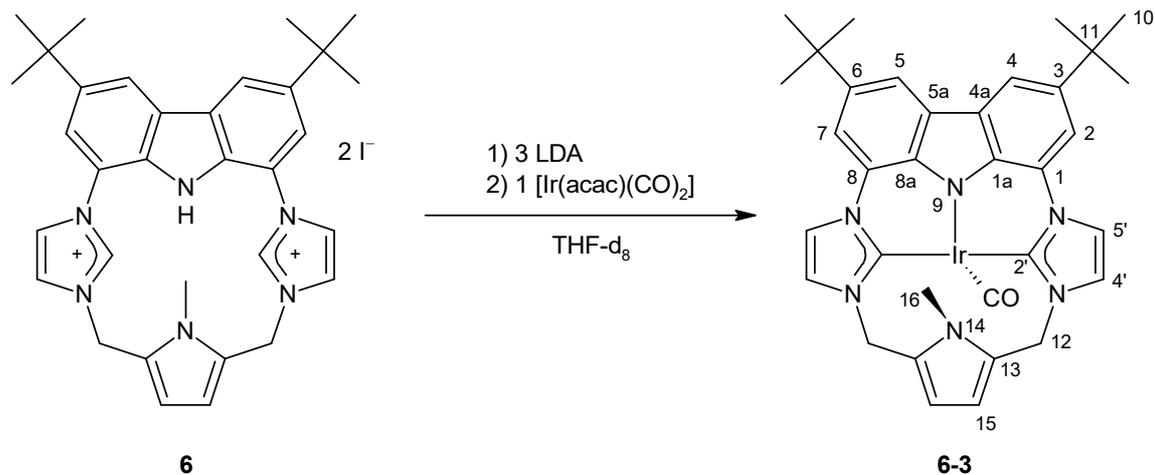
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): δ = 32.6 (C10), 34.8 (C16), 35.5 (C11), 49.1 (C12), 110.3 (C15), 111.7 (C2/7), 114.6 (C4/5), 118.6 (C5'), 121.0 (C1/8), 121.5 (C4'), 127.6 (C4a/5a), 131.0 (C13), 137.1 (C1a/8a), 139.8 (C3/6), 182.1 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.9$ Hz, C2').

Das Signal des CO-Liganden konnte nicht detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, THF-d_8 , -40 °C): δ = 1.42 (s, 18H, H-10), 3.41 (s, 3H, H-16), 5.19 (s br, 2H, H-12), 6.43 (s, 2H, H-15), 6.92 (s br, 2H, H-12), 7.41 (s, 2H, H-4'), 7.80 (s, 2H, H-2/7), 8.00 (s, 2H, H-4/5), 8.37 (s, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, THF- d_8 , -40 °C): δ = 32.5 (C10), 34.8 (C16), 35.6 (C11), 48.8 (C12), 110.3 (C15), 111.9 (C2/7), 114.5 (C4/5), 118.8 (C5'9), 121.7 (C4'), 125.4 (C1/8), 127.2 (C4a/5a), 130.9 (C13), 136.7 (C1a/8a), 139.7 (C3/6), 181.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 45.3$ Hz, C2'), 197.3 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 69.3$ Hz, CO).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 535 (m), 596 (m), 682 (s), 709 (m), 754 (m), 790 (m), 845 (m), 1024 (w), 1098 (w), 1166 (w), 1199 (w), 1251 (m), 1303 (m), 1375 (m), 1415 (w), 1439 (w), 1470 (w), 1592 (m), 1633 (m), 1899 (s), 1997 (m), 2064 (m), 2336 (s), 2361 (vs), 2960 (m), 3449 (vs).

9.5.5 Darstellung von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\text{CO}]$ (**6-3**)

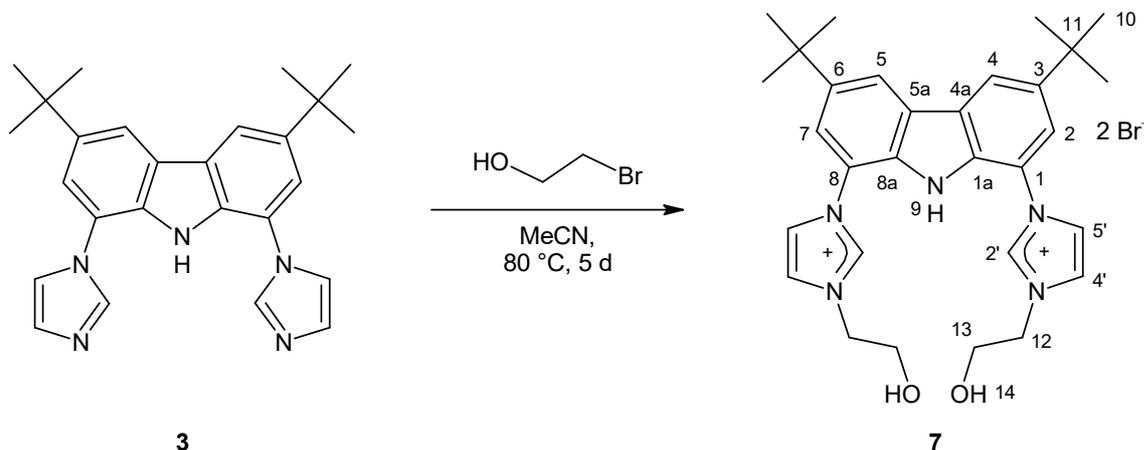
Es werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{cyMPy}})\cdot 2\text{HI}$ (**6**) (13 μmol , 1 eq) in 0.4 ml deuteriertem Tetrahydrofuran vorgelegt und 4.2 mg Lithiumdiisopropylamid (39 μmol , 3 eq) zugegeben. Nach etwa 20 Minuten werden zu der gelben Lösung 4.5 mg $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (13 μmol , 0.5 eq) gegeben. Das entstehende Produkt wird direkt ohne Aufreinigung NMR spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, THF-d_8): $\delta = 1.44$ (s, 18H, H-10), 3.42 (s, 3H, H-16), 5.98 (s br, 4H, H-12), 6.41 (s, 2H, H-15), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7), 8.06 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-4/5), 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, THF-d_8): $\delta = 32.6$ (C10), 35.4 (C16), 35.6 (C11), 48.9 (C12), 110.3 (C15), 111.9 (C2/7), 114.5 (C4/5), 117.6 (C5'), 121.7 (C4'), 125.6 (C1/8), 127.8 (C4a/5a), 131.3 (C13), 136.2 (C1a/8a), 140.8 (C3/6), 175.5 (C2'), 183.8 (CO).

9.6 Synthese und Umsetzungen von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**)

9.6.1 Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**)



Es wird 1.00 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (**3**) (2.43 mmol, 1 eq) in 7 ml Dimethylformamid suspendiert und 0.5 ml 2-Bromethanol (7.29 mmol, 3 eq) werden zugegeben. Die Suspension wird für fünf Tage auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel entfernt und der beigefarbene Rückstand wird mit heißem Aceton gewaschen. Man erhält Verbindung **7a** als einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 54 % (874 mg, 1.32 mmol).

Smp.: Zersetzung ab 230.6 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.47 (s, 18H, H-10), 3.90 (s br, 4H, H-13), 4.39 (s br, 4H, H-12), 5.15 (s br, 2H, H-14), 7.75 (s br, 2H, H-2/7), 8.08 (s br, 2H, H-4'), 8.31 (s br, 2H, H-5'), 8.64 (s br, 2H, H-4/5), 10.02 (s, 2H, H-2'), 11.67 (s, 1H, H-9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 34.9 (C11), 52.1 (C12), 59.2 (C13), 119.1 (C1/8), 119.4 (C4/5), 120.9 (C2/7), 123.1 (C5'), 123.4 (C4'), 125.4 (C4a/5a), 132.3 (C1a/8a), 137.4 (C2'), 143.7 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 582.2 (52) [M-Br]⁺, 500.3 (100) [M-2Br-H]⁺, 456.3 (40) [M-2Br-C₂H₄OH]⁺, 412.3 (8) [M-2Br-2C₂H₄OH+H]⁺, 250.6 (72) [M-2Br]²⁺.

MS (FAB⁺): m/z (%) = 618.2 (6) [M-Br-H+K]⁺, 580.3 (12) [M-Br]⁺, 500.3 (65) [M-2Br-H]⁺, 456.4 (100) [M-2Br-C₂H₄OH]⁺, 412.4 (33) [M-2Br-2C₂H₄OH+H]⁺.

MS (HR-ESI⁺, MeOH): berechnetes Spektrum mit [M] = C₃₀H₃₉N₅O₂Br₂

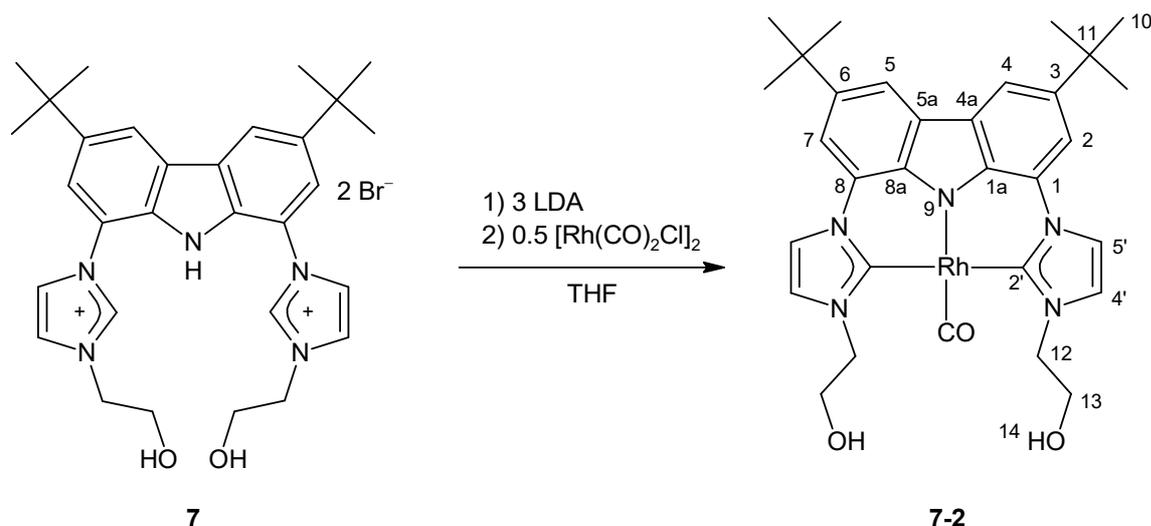
berechnet für [M-Br]⁺: 580.22816,

gefunden: 580.22815.

Das Isotopenmuster des gemessenen und simulierten Spektrums stimmt überein.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 669 (s), 744 (m), 871 (m), 1031 (m), 1068 (s), 1141 (m), 1175 (w), 1204 (m), 1230 (s), 1265 (s), 1296 (s), 1338 (w), 1364 (m), 1449 (m), 1496 (m), 1551 (m), 1569 (m), 1598 (m), 1644 (w), 1718 (w), 2343 (m), 2361 (s), 2867 (m), 2959 (vs), 3089 (m), 3129 (m), 3362 (s).

9.6.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (7-2)



Es werden 20 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (7) (30 μmol , 1 eq) und 9.7 mg Lithiumdiisopropylamid (91 μmol , 3 eq) in 1 ml Tetrahydrofuran suspendiert und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 5.9 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (15 μmol , 0.5 eq) gegeben. Die grüne Lösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird 7-2 ohne weitere Aufreinigung charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ = 1.53 (s, 18H, H-10), 4.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, 4H, H-13), 4.75 (s br, 2H, H-14), 4.82 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.4 Hz, 4H, H-12), 7.72 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4'), 7.79 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 8.13 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, H-5').

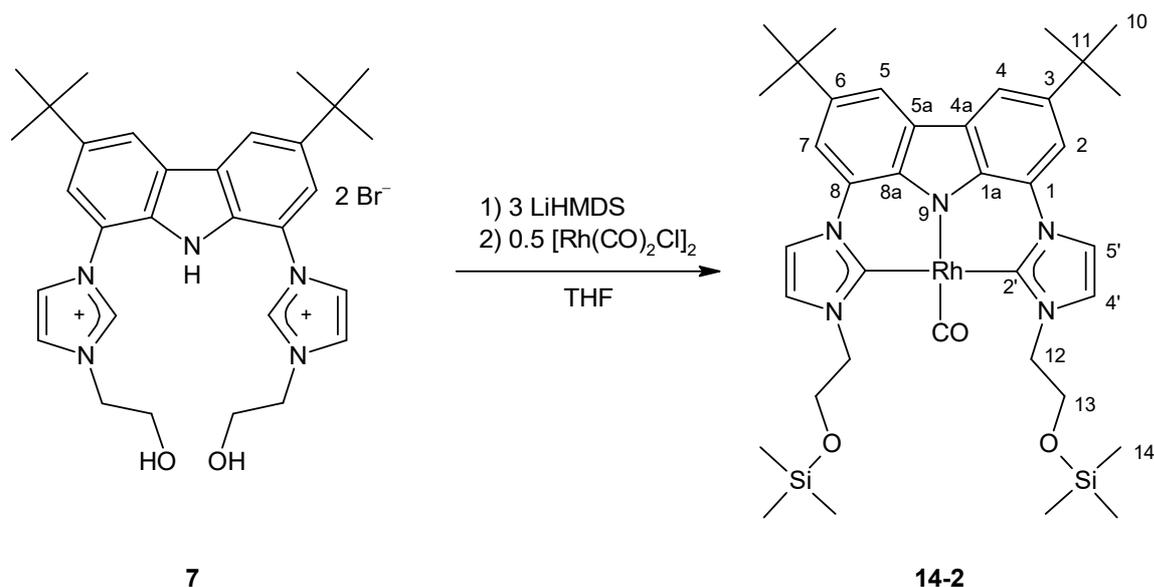
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF- d_8): δ = 32.7 (C10), 35.6 (C11), 55.1 (C12), 63.0 (C13), 111.7 (C2/7), 114.5 (C4/5), 116.9 (C5'), 124.8 (C4'), 126.0 (C1/8), 127.6 (C4a/5a), 137.6 (C1a/8a), 139.6 (C3/6), 182.1 (d, $^1J_{\text{RhC}}$ = 45.9 Hz, C2').

Das Signal des CO-Liganden konnte aufgrund der geringen Intensität nicht detektiert werden.

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 643.2 (52) $[\text{M-CO}+\text{MeCN}]^+$, 601.1 (100) $[\text{M-CO}]^+$.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 668 (m), 687 (w), 798 (m), 867 (w), 1029 (s), 1097 (s), 1261 (s), 1308 (m), 1363 (m), 1436 (s), 1635 (s), 1918 (w), 2070 (w), 2343 (m), 2360 (m), 2869 (w), 2960 (m), 3409 (vs).

9.6.3 Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})\text{CO}]$ (**14-2**)



Eine Suspension von 100 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) (151 μmol , 1 eq) und 75.9 mg Lithiumhexamethyldisilazid (454 μmol , 3 eq) wird für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 29.4 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (75.6 μmol , 0.5 eq) gegeben und es wird für weitere fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem gelb-braunen Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man **14-2** als gelben Feststoff.

Smp.: Zersetzung ab 161.6 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.07$ (s, 18H, H-14), 1.54 (s, 18H, H-10), 4.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 4H, H-13), 4.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 4H, H-12), 7.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-4'), 7.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7), 8.15 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-4/5), 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): $\delta = -0.7$ (C14), 32.5 (C10), 35.4 (C11), 54.9 (C12), 63.4 (C13), 111.5 (C2/7), 114.4 (C4/5), 116.8 (C5'), 124.4 (C4'), 125.7 (C1/8), 127.5 (C4a/5a), 137.4 (C1a/8a), 139.4 (C3/6), 182.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 45.9$ Hz, C2'), 198.7 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 71.4$ Hz, CO).

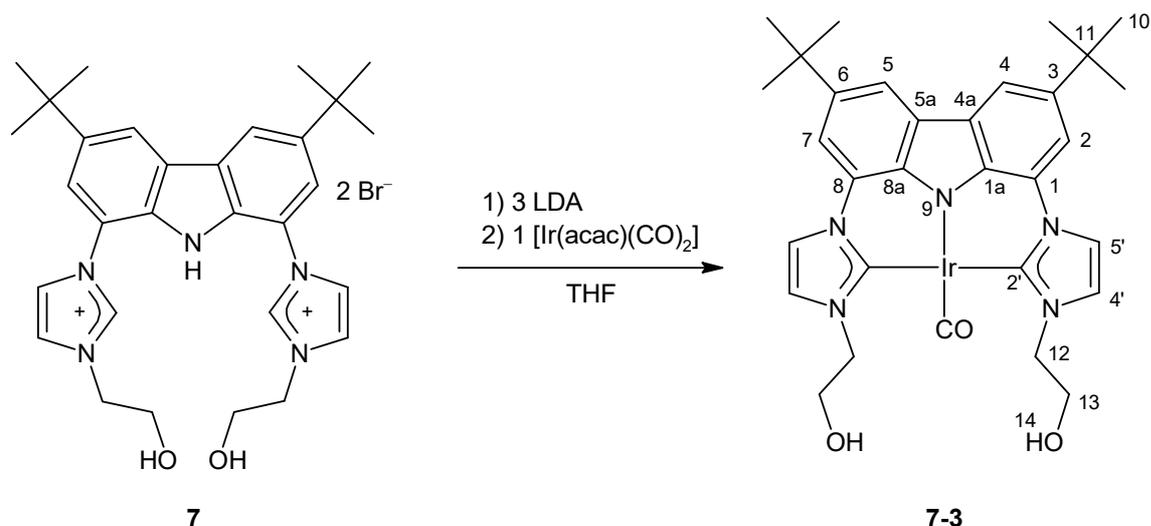
MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 760.2 (100) [M-CO+CH₂O₂]⁺, 672.2 (38) [M-CO-TMS]⁺, 600.1 (43) [M-CO-2TMS]⁺.

Die Koordination durch Ameisensäure im Massenspektrum stammt vermutlich durch vorheriges Spülen des Geräts mit Ameisensäure.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 619 (w), 649 (w), 668 (m), 687 (vs), 739 (s), 801 (s), 839 (vs), 929 (m), 1025 (m), 1081 (s), 1100 (s), 1169 (w), 1203 (w), 1251 (vs), 1261 (s), 1302 (m), 1333 (w), 1363 (m), 1392 (w), 1415 (w), 1440 (w), 1480 (w), 1591 (w), 1767 (w), 1915 (m), 2026 (w), 2867 (w), 2902 (w), 2957 (w).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 649 (w), 686 (s), 711 (m), 722 (m), 803 (vs), 839 (vs), 874 (m), 932 (m), 1035 (m), 1083 (vs), 1104 (vs), 1215 (m), 1261 (vs), 1284 (w), 1303 (m), 1364 (vs), 1392 (w), 1440 (m), 1554 (w), 1619 (m), 1839 (w), 1915 (vs), 2343 (m), 2361 (m), 2715 (w), 2867 (m), 2910 (m), 2957 (vs), 3052 (w).

9.6.4 Synthese von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\text{CO}]$ (7-3)



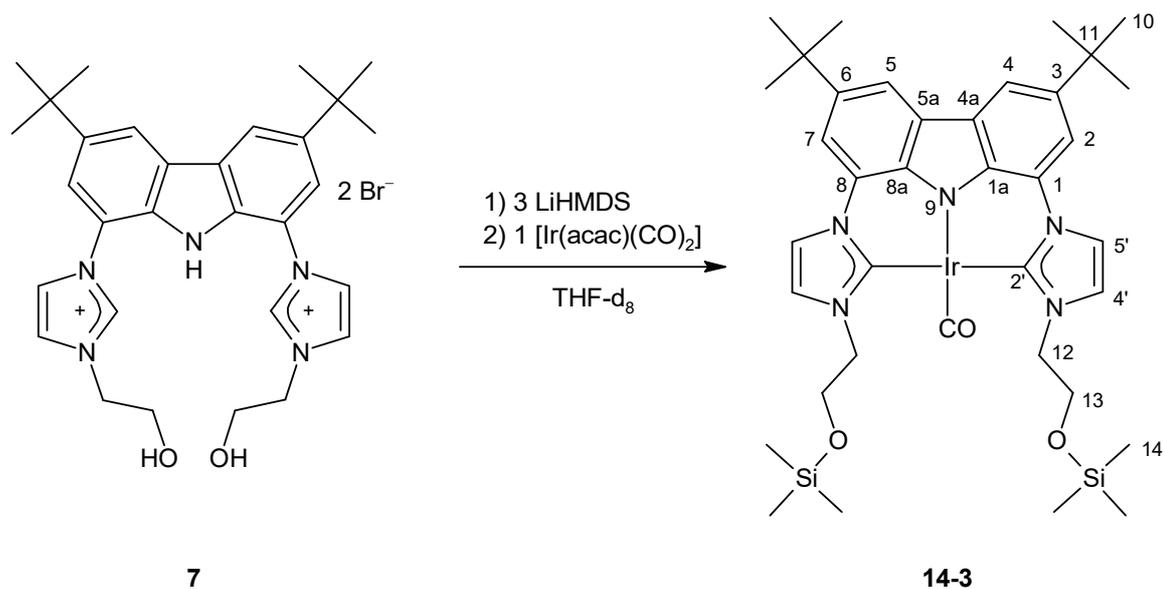
In 1 ml Tetrahydrofuran werden 20 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) (30 μmol , 1 eq) und 9.7 mg Lithiumdiisopropylamid (91 μmol , 3 eq) suspendiert und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 11 mg $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (30 μmol , 1 eq) gegeben. Die orangefarbene Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Verbindung **7-3** wird ohne weitere Aufreinigung NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, THF-d_8): δ = 1.54 (s, 18H, H-10), 4.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, H-13), 4.73 (s br, 2H, H-14), 4.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, H-12), 7.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-4'), 7.87 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2/7), 8.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4/5), 8.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, THF-d_8): δ = 32.7 (C10), 35.7 (C11), 55.3 (C12), 62.6 (C13), 111.9 (C2/7), 114.4 (C4/5), 116.1 (C5'), 125.0 (C4'), 126.1 (C1/8), 127.9 (C4a/5a), 136.4 (C1a/8a), 140.7 (C3/6), 175.0 (C2'), 185.8 (CO).

MS (ESI^+ , MeCN): m/z (%) = 793.7 (100) $[\text{M-CO}+\text{DIPA}+\text{H}]^+$, 690.3 (29) $[\text{M-CO-H}]^+$.

Die weiteren Signale im Massenspektrum konnten nicht zugeordnet werden.

9.6.5 Synthese von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})\text{CO}]$ (**14-3**)

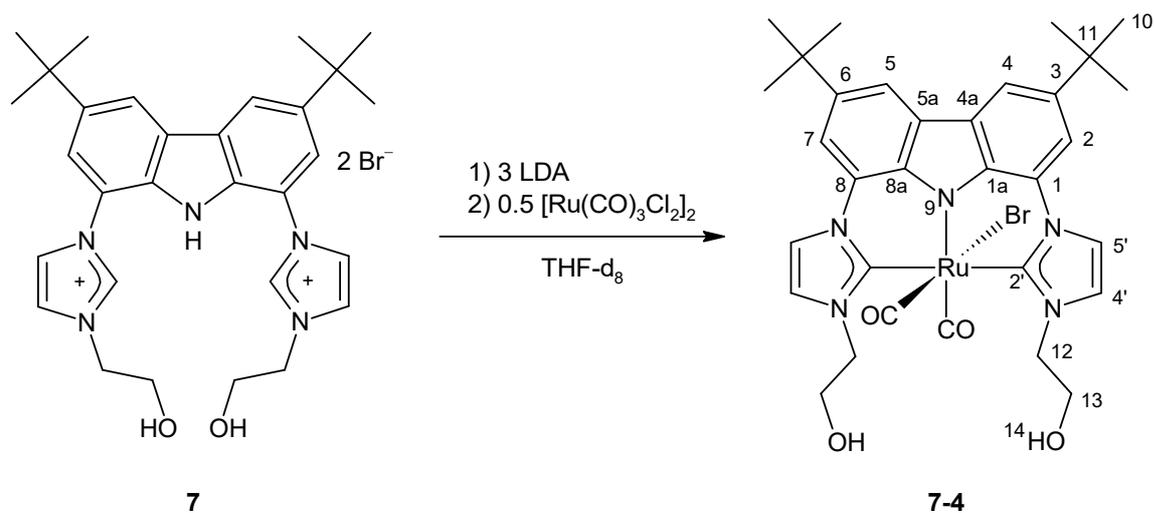
In 0.5 ml deuteriertem Tetrahydrofuran werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (**7**) (15 μmol , 1 eq) und 7.6 mg Lithiumhexamethyldisilazid (45 μmol , 3 eq) suspendiert. Für 20 Minuten wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden zu der gelben Lösung 5.3 mg $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (15 μmol , 1 eq) gegeben. Die orangefarbene Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Verbindung **14-3** wird ohne weitere Aufreinigung NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.06$ (s, 18H, H-14), 1.55 (s, 18H, H-10), 4.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, H-13), 4.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, H-12), 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.87 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7), 8.20 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-4/5), 8.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): $\delta = -0.46$ (C14), 32.7 (C10), 35.6 (C11), 55.3 (C12), 63.0 (C13), 111.8 (C2/7), 114.5 (C4/5), 116.0 (C5'), 125.0 (C4'), 126.0 (C1/8), 127.9 (C4a/5a), 136.4 (C1a/8a), 140.7 (C3/6), 175.1 (C2'), 186.1 (CO).

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 974.3 (100) $[\text{M-CO}+\text{MeCN}+\text{acac}]^+$, 864.3 (46) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

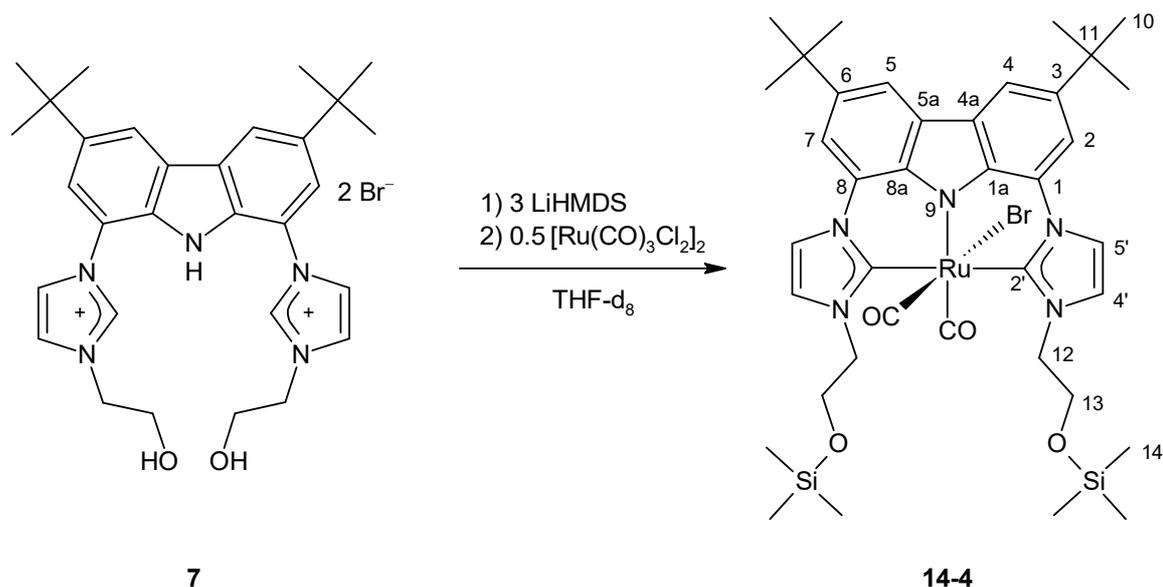
9.6.6 Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (7-4)



Es werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}})\cdot 2\text{HBr}$ (7) (15 μmol , 1 eq) in 0.5 ml deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und 4.9 mg Lithiumdiisopropylamid (45.4 μmol , 3 eq) zugegeben. Die Suspension wird für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 3.9 mg $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ (7.6 μmol , 0.5 eq) zugegeben und die gelbe Lösung wird für 20 Stunden auf 60 °C erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit 2 ml Pentan gewaschen und nach Trocken im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in deuteriertem Tetrahydrofuran aufgenommen. Die erhaltene Verbindung 7-4 wird NMR spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 1.52$ (s, 18H, H-10), 3.98-4.08 (m, 2H, H-13), 4.10-4.19 (m, 2H, H-13), 4.65-4.82 (m, 2H, H-12), 4.97-5.06 (m, 2H, H-12), 4.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 1H, H-14), 5.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 1H, H-14), 7.74 (s br, 2H, H-2/7), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-4'), 8.12 (s br, 2H, H-4/5), 8.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): $\delta = 32.6$ (C10), 35.6 (C11), 55.5 (C12), 63.1 (C13), 112.5 (C2/7), 115.3 (C4/5), 119.0 (C5'), 125.6 (C1/8), 126.3 (C4'), 128.5 (C4a/5a), 138.7 (C1a/8a), 139.9 (C3/6), 172.3 (C2'), 194.4 (CO), 201.4 (CO).

9.6.7 Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{EtOTMS}})(\text{CO})_2\text{Br}]$ (**14-4**)

In 0.5 ml deuteriertem Tetrahydrofuran werden 10 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtOH}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**7**) (15 μmol , 1 eq) und 7.6 mg Lithiumhexamethyldisilazid (45 μmol , 3 eq) suspendiert. Nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden zu der gelben Lösung 3.9 mg $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ (7.6 μmol , 0.5 eq) gegeben und für 20 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt, mit 2 ml Pentan gewaschen und der gelbe Rückstand nach Trocknen in deuteriertem Tetrahydrofuran aufgenommen. In den NMR Spektren ist eine vollständige Umsetzung zu **14-4** zu erkennen.

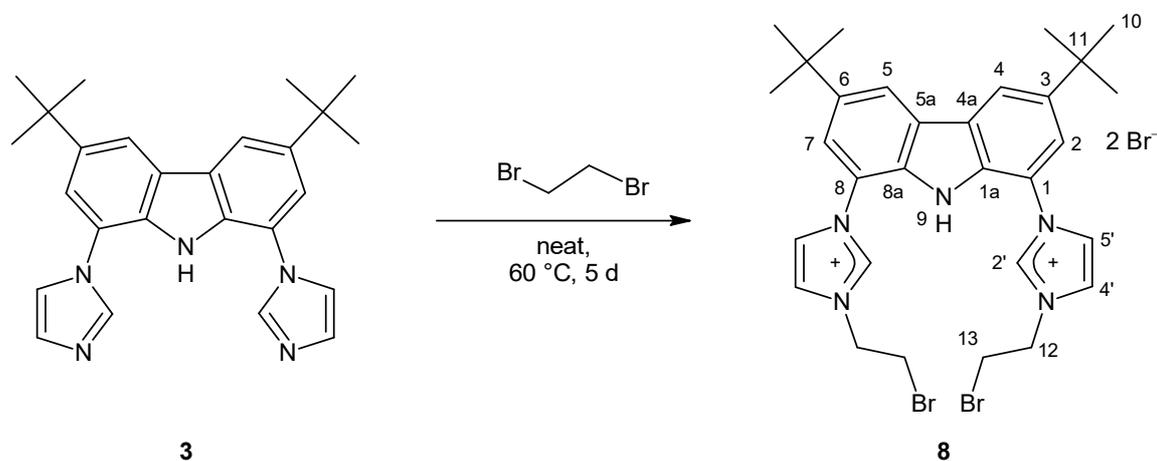
$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 0.14$ (s, 18H, H-14), 1.53 (s, 18H, H-10), 4.07-4.13 (m, 2H, H-13), 4.17-4.22 (m, 2H, H-13), 4.53-4.61 (m, 2H, H-12), 5.02-5.10 (m, 2H, H-12), 7.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.74 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2/7), 8.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4/5), 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): $\delta = -0.6$ (C14), 32.6 (C10), 35.5 (C11), 55.4 (C12), 63.7 (C13), 112.5 (C2/7), 115.5 (C4/5), 119.1 (C5'), 125.4 (C1/8), 126.0 (C4'), 128.5 (C4a/5a), 138.6 (C1a/8a), 140.0 (C3/6), 172.6 (C2'), 194.1 (CO), 201.5 (CO).

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 800.3 (16) [M-Br]⁺, 772.3 (80) [M-Br-CO]⁺, 744.3 (31) [M-Br-2CO]⁺, 726.3 (100) [M-Ru-2CO]⁺, 680.4 (23) [M-Ru-2CO-Br+Cl]⁺, 644.4 (15) [M-Ru-2CO-Br]⁺, 528.4 (22) [M-Ru-2CO-EtOTMS+H]⁺, 322.8 (99) [M-Ru-2CO-Br]²⁺.

9.7 Synthese und Umsetzungen von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**)

9.7.1 Synthese von $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}}) \cdot 2\text{HBr}$ (**8**)



Es wird 1.00 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)carbazol (2.43 mmol, 1 eq) (**3**) in 210 ml 1,2-Dibromethan (456 g, 2.43 mol, 1000 eq) suspendiert und für vier Tage bei 55 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel durch Destillation entfernt und der Rückstand wird in 50 ml Toluol suspendiert und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Filtration wird der Rückstand mit 100 ml Diethylether gewaschen. Es wird ein hellvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 84 % (1.61 g, 2.05 mmol).

Smp.: Zersetzung ab 264.7 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.47 (s, 18H, H-10), 4.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, H-13), 4.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, H-12), 7.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 8.17 (pt, 2H, H-4'), 8.37 (pt, 2H, H-5'), 8.66 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5), 10.01 (pt, 2H, H-2'), 11.66 (s, 1H, H-9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, DMSO-d_6): δ = 30.4 (C13), 31.6 (C10), 34.9 (C11), 50.4 (C12), 119.0 (C1/8), 119.4 (C4/5), 120.6 (C2/7), 123.0 (C5'), 123.2 (C4'), 125.5 (C4a/5a), 132.0 (C1a/8a), 137.9 (C2'), 143.8 (C3/6).

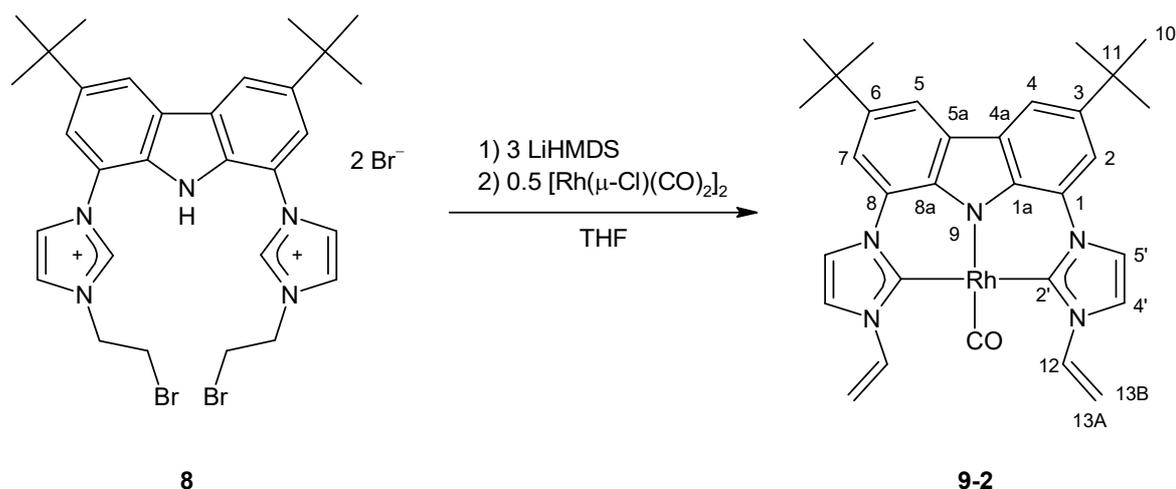
MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 705.9 (100) [M-Br]⁺, 661.9 (11) [M-2Br+Cl]⁺, 626.0 (31) [M-2Br-H]⁺, 520.0 (14) [M-2Br-C₂H₄Br]⁺, 313.5 [M-2Br]²⁺.

MS (HR-ESI⁺, MeOH): berechnetes Spektrum mit [M] = C₃₀H₃₇N₅Br₄

berechnet für [M-Br]⁺: 704.05936,

gefunden: 704.05906.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 624 (s), 655 (vs), 669 (vs), 742 (m), 872 (s), 1031 (w), 1141 (s), 1204 (m), 1230 (vs), 1268 (vs), 1297 (s), 1336 (w), 1364 (s), 1448 (m), 1496 (s), 1551 (s), 1567 (m), 1596 (m), 2341 (w), 2359 (m), 2867 (w), 2961 (vs), 3417 (w).

9.7.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Vinyl}})\text{CO}]$ (9-2)

Eine Suspension von 50.0 mg $\text{H}(\text{bimca}^{\text{EtBr}})\cdot 2\text{HBr}$ (63.5 μmol , 1 eq) und 31.9 mg LiHMDS (191 μmol , 3 eq) in 3 ml Tetrahydrofuran wird für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der gelben Lösung werden 12.3 mg der Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (31.8 μmol , 0.5 eq) gegeben und es wird über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels kann mit etwa 20 ml Toluol extrahiert werden, anschließend wird das Lösemittel entfernt und man erhält einen braunen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 1.55$ (s, 18H, H-10), 5.17 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, H-13A), 5.61 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, 2H, H-13B), 7.91 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7 o. H-4/5), 7.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4' o. H-5'), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5 o. H-2/7), 8.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, 2H, H-12), 8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5' o. H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 32.7$ (C10), 35.6 (C11), 103.1 (C13), 111.9 (C2/7 o. C4/5), 115.0 (C4/5 o. C2/7), 118.5 (C5' o. C4'), 120.2 (C4' o. C5'), 125.0 (C1/8 o. C4a/5a), 127.9 (C4a/5a o. C1/8), 137.2 (C1a/8a), 137.6 (C12), 140.0 (C3/6), 183.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.9$ Hz, C2').

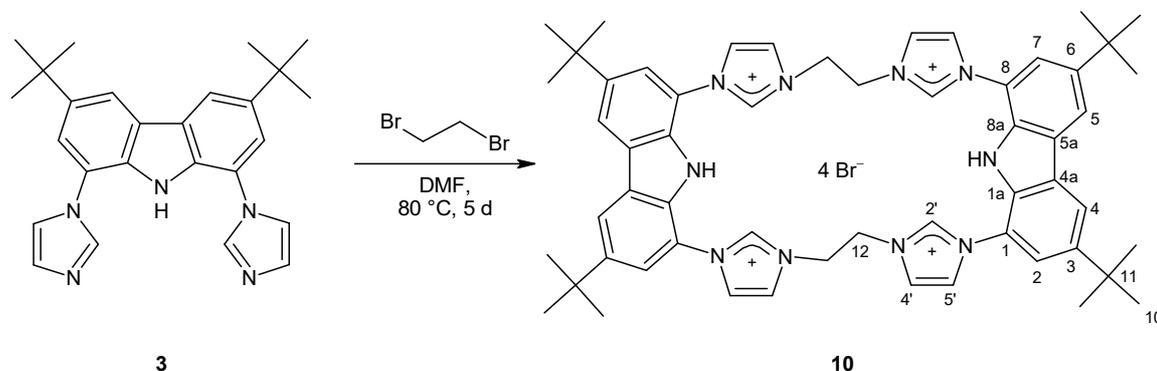
Das Signal des Carbonylliganden kann aufgrund der geringen Intensität nicht detektiert werden.

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 566.0 (100) $[\text{M-CO}]^+$.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 674 (m), 749 (m), 803 (vs), 841 (vs), 1096 (vs), 1261 (vs), 1341 (m), 1363 (s), 1416 (s), 1481 (s), 1592 (m), 1640 (s), 1936 (s), 1989 (m), 2064 (s), 2868 (s), 2905 (s), 2960 (vs), 3147 (m), 3415 (s).

9.8 Synthese und Umsetzungen von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2 \cdot 4\text{HBr}$ (**10**)

9.8.1 Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2 \cdot 4\text{HBr}$ (**10**)



In 15 ml Dimethylformamid werden 2.00 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-carbazol (**3**) (4.86 mmol, 0.5 eq) suspendiert und 420 μl 1,2-Dibromethan (913 mg, 4.86 mmol, 0.5 eq) werden zugetropft. Die Suspension wird für fünf Tage auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Diethylether und 25 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Anschließend wird mit etwa 25 ml Isopropanol und 30 ml Pentan gewaschen. Der farblose Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 19 % (562 mg, 469 μmol).

Smp.: Zersetzung ab 336.7 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.46 (s, 18H, H-10), 5.13 (s, 4H, H-12), 7.70 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 2H, H-2/7), 8.11 (s br, 2H, H-4'), 8.38 (s br, 2H, H-5'), 8.63 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 2H, H-4/5), 10.40 (s, 2H, H-2'), 11.85 (s, 1H, H-9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 34.9 (C11), 48.4 (C12), 118.9 (C1/8), 119.5 (C4/5), 120.5 (C2/7), 123.4 (C4'), 123.6 (C5'), 125.5 (C4a/8a), 132.0 (C1a/8a), 137.8 (C2'), 143.9 (C3/6).

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 1119.3 (100) [M-Br]⁺, 1037.4 (75) [M-2Br-H]⁺, 438.3 (67) [M-4Br-H]²⁺.

MS (HR-ESI⁺, MeOH): berechnetes Spektrum mit [M] = C₅₆H₆₆N₁₀Br₄

berechnet für [M-2Br]²⁺: 518.19138,

gefunden: 518.19168.

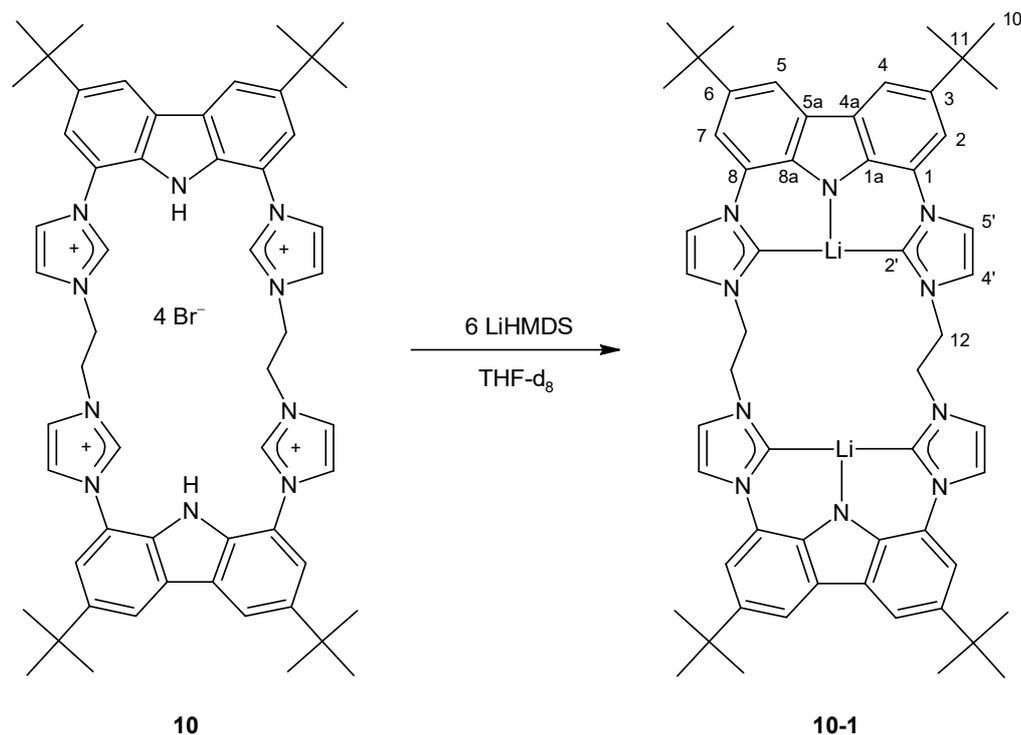
IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 606 (m), 625 (m), 660 (m), 668 (s), 724 (m), 742 (m), 842 (w), 875 (m), 941 (w), 997 (m), 1033 (w), 1107 (w), 1144 (m), 1205 (w), 1232 (s), 1254 (w), 1264 (m), 1274 (m), 1296 (m), 1336 (w), 1363 (w), 1458 (w), 1499 (m), 1551 (m), 1569 (w), 1599 (w), 2340 (s), 2360 (vs), 2864 (w), 2958 (m), 3100 (w), 3351 (w), 3432 (w).

EA: für C₅₆H₆₆N₁₀Br₄ · 0.4 C₂H₄Br₂

Berechnet:	N	10.99	C	53.55	H	5.35
------------	---	-------	---	-------	---	------

Gefunden:	N	10.94	C	53.46	H	5.49
-----------	---	-------	---	-------	---	------

Trotz Refluxieren in Diethylether konnte nicht alles 1,2-Dibromethan aus dem Niederschlag entfernt werden.

9.8.2 Synthese von $[\text{Li}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2]$ (**10-1**)

Es werden 10 mg $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2 \cdot 4\text{HBr}$ (**10**) ($8.3 \mu\text{mol}$, 1 eq) in 0.4 ml deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und mit 8.4 mg LiHMDS ($50 \mu\text{mol}$, 6 eq) versetzt. Nach etwa 20 Minuten hat sich eine gelbe Lösung gebildet, die blau fluoresziert. Die erhaltenen NMR Spektren lassen auf eine vollständige Umsetzung zu **10-1** schließen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 1.53$ (s, 36H, H-10), 4.15 (s br, 8H, H-12), 7.40 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4H, H-2/7), 7.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 4H, H-4'), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 4H, H-5'), 8.08 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4H, H-4/5).

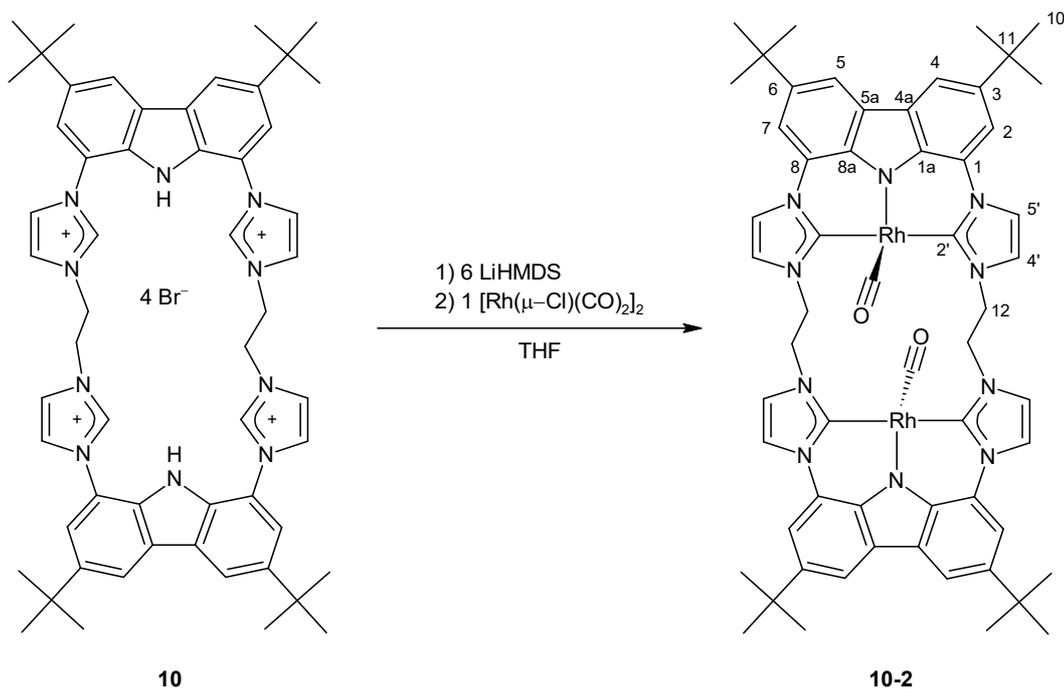
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, THF-d_8): $\delta = 33.0$ (C10), 35.4 (C11), 53.0 (C12), 112.5 (C2/7), 114.6 (C4/5), 118.9 (C4'), 122.4 (C5'), 128.4 (C4a/5a), 128.7 (C1/8), 136.4 (C3/6), 144.0 (C1a/8a), 203.9 (C2').

$^7\text{Li-NMR}$ (97.21 MHz, THF-d_8): $\delta = 1.12$.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, THF-d_8 , -40°C): $\delta = 1.52$ (s br, 36H, H-10), 4.51 (s br, 2H, H-12), 4.88 (s br, 2H, H-12), 6.97-8.20 (m, 8H, *Har*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, THF- d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 33.0$ (C10), 52.5 und 53.1 (C12), 112.6 und 112.9 (C2/7), 114.5 und 114.6 (C4/5), 116.9 und 117.1 (C4'), 120.3 und 120.5 (C5'), 121.8 und 121.9 (), 123.8 (), 127.8 und 128.0 (C4a/5a), 128.8 (C1/8), 136.3 (C3/6), 143.7 (C1a/8a), 203.1 (q, $^1J_{\text{LiC}} = 24.3$ Hz, C2').

^7Li -NMR (233.23 MHz, THF- d_8 , $-40\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.72$ (LiBr), 2.35 ($[\text{Li}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2]$).

9.8.3 Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (**10-2**)

Es werden 100 mg $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2 \cdot 4\text{HBr}$ (**10**) (83.4 μmol , 1 eq) in 4 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 83.7 mg LiHMDS (500 μmol , 6 eq) versetzt. Nach etwa 20 Minuten werden zu der gelben Lösung 32.4 mg $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (83.4 μmol , 1 eq) gegeben und die rotbraune Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und aus dem gelb-braunen Niederschlag wird mit circa 25 ml Toluol das Produkt extrahiert. Das Lösemittel wird entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Tetrahydrofuran als Laufmittel filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Ölpumpenvakuum erhält man einen gelben Feststoff. In Lösung sind zwei Verbindungen A und B zu erkennen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF- d_8): δ = 1.44 (s, 36H, H-10A), 1.57 (s, 18H, H-10B), 4.25-4.34 (m, 2H, H-12B), 4.82-4.91 (m, 4H, H-12A), 6.31-6.43 (m, 2H, H-12B), 6.67 (s br, 4H, H-12A), 7.67 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4H, H-2/7A), 7.78 (br s, 4H, H-4'A), 7.90 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2/7B), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'B), 7.98 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4H, H-4/5A), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 4H, H-5'A), 8.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4/5B), 8.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5'B).

In Tetrahydrofuran entstehen die Spezies A und B im Verhältnis 2:1.

¹H-NMR (400.11 MHz, CD₃CN): δ = 1.40 (s, 36H, H-10), 4.79-4.91 (m, 4H, H-12), 6.38-6.54 (m, 4H, H-12), 7.66 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4H, H-2/7 o. H-4/5), 7.83 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 4H, H-4' o. H-5'), 8.05 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4H, H-4/5 o. H-2/7), 8.13 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 4H, H-5' o. H-4').

In Acetonitril entstehen die Spezies A und B im Verhältnis 2:0.2.

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ = 32.8 (C10A), 32.9 (C10B), 35.6 (C11A), 35.8 (C11B), 52.0 (C12A), 52.8 (C12B), 111.1 (C2/7A), 111.6 (C2/7B), 114.5 (C4/5A), 114.9 (C4/5B), 116.9 (C5'A), 118.5 (C5'B), 122.9 (C4'A), 123.2 (C4'B), 125.4 (C1/8A), 125.7 (C1/8B), 127.6 (C4a/5aA), 127.9 (C4a/5aB), 136.8 (C1a/8aA), 137.2 (C1a/8aB), 139.4 (C3/6A), 139.9 (C3/6B), 183.5 (d, ¹J_{RhC} = 45.2 Hz, C2'A)

Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms C2'B und die Signale der Carbonylkohlenstoffatome konnten aufgrund der geringen Intensität nicht detektiert werden.

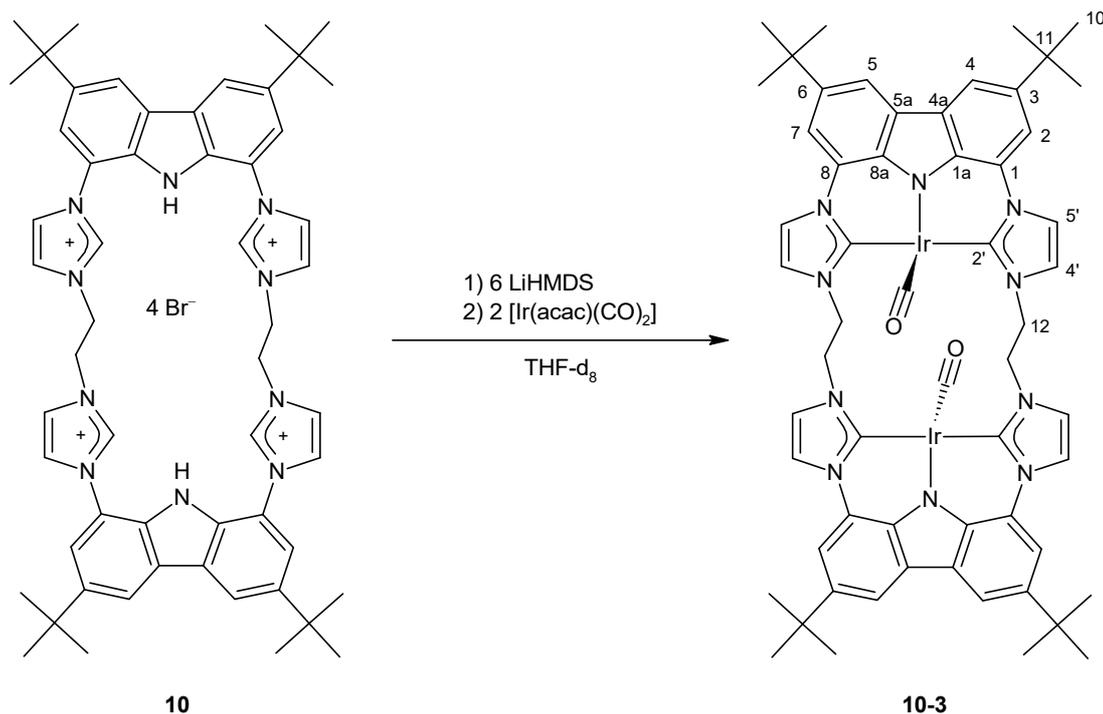
¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CD₃CN): δ = 32.4 (C10), 35.6 (C11), 52.0 (C12), 111.9 (C4/5 o. C2/7), 115.1 (C2/7 o. C4/5), 117.4 (C4'), 124.0, 125.0 (C5'), 127.2, 136.0 (C1a/8a), 140.9 (C3/6), 182.1 (d, ²J_{RhC} = 45.2 Hz, C2').

Das Signal der Carbonylgruppe konnte nicht detektiert werden.

MS (ESI⁺, MeCN): m/z (%) = 1134.0 (100) [M]⁺, 1017.8 (43) [M-Rh-2CO+MeCN]⁺, 865.6 (56) [M-2Rh-2CO-N]⁺, 512.4 (60) [M-2CO-C₄H₈]²⁺.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 650 (m), 686 (m), 708 (s), 730 (m), 751 (m), 781 (w), 842 (m), 872 (m), 891 (m), 1034 (m), 1112 (m), 1158 (m), 1174 (m), 1202 (m), 1243 (s), 1261 (s), 1285 (s), 1302 (s), 1334 (m), 1365 (s), 1417 (s), 1440 (s), 1479 (s), 1595 (s), 1639 (m), 1766 (w), 1921 (vs), 1995 (s), 2073 (m), 2207 (w), 2256 (w), 2865 (m), 2898 (m), 2956 (s), 3117 (m), 3125 (m), 3150 (m), 3189 (m), 3415 (s).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 618 (w), 650 (w), 669 (s), 689 (s), 742 (m), 805 (m), 842 (m), 869 (w), 1099 (m), 1175 (w), 1250 (s), 1270 (s), 1308 (m), 1337 (m), 1363 (m), 1424 (m), 1446 (w), 1482 (w), 1590 (m), 2040 (s), 2343 (s), 2359 (s), 2960 (m).

9.8.4 Synthese von $[\text{Ir}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2(\text{CO})_2]$ (**10-3**)

Zu einer Suspension von 10 mg $\text{H}_2(\text{bimca}^{\text{C}2})_2 \cdot 4\text{HBr}$ (**10**) (8.3 μmol , 1 eq) in 0.4 ml deuteriertem Tetrahydrofuran werden 8.4 mg Lithiumhexamethyldisilazid (50 μmol , 6 eq) gegeben und für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 5.8 mg $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (17 μmol , 2 eq) zugegeben und über Nacht wird bei Raumtemperatur gerührt. NMR spektroskopisch kann eine vollständige Umsetzung zu **10-3** beobachtet werden, wobei die Verbindung in Lösung in einem Gleichgewicht zwischen den Spezies A und B vorliegt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, THF-d_8): $\delta = 1.44$ (s, 36H, H-10A), 1.58 (s, 12H, H-10B), 4.11-4.20 (m, 0.7H, H-12B), 4.87-5.00 (m, 2H, H-12A), 6.40-6.53 (m, 0.7H, H-12B), 6.78 (s br, 2H, H-12A), 7.72 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, H-2/7A), 7.97 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1.3H, H-2/7B), 8.00 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, H-4/5A), 8.17 (s br, 4H, H-4'A), 8.22 (s br, 4H, H-5'A), 8.23 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1.3H, H-4/5B), 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1.3H, H-4'B), 8.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1.3H, H-5'B).

Die Verbindungen A und B entstehen in THF etwa im Verhältnis 3:1. Um ein korrektes Integralverhältnis der beiden Verbindungen anzugeben, führt dies dazu, dass Verbindung B keine gerade Anzahl an Protonen aufweist.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.43 (s, 36H, H-10A), 1.56 (s, 5.5H, H-10B), 4.07 - 4.24 (m, 0.6H, H-12B), 4.80 - 4.97 (m, 4H, H-12A), 6.07 - 6.26 (m, 0.6H, H-12B), 6.54 (s br, 4H, H-12A), 7.89 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 4H, H-2/7A), 8.12 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 4.6H, H-4/5A und H-2/7B), 8.29 (s br, 4H, H-4'A), 8.32 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 0.6H, H-4/5B), 8.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 0.6H, H-4'B), 8.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, H-5'A), 8.97 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 0.6H, H-5'B).

Die Verbindungen A und B entstehen in DMSO etwa im Verhältnis 7:1. Um ein korrektes Integralverhältnis der beiden Verbindungen anzugeben, führt dies dazu, dass Verbindung B keine gerade Anzahl an Protonen aufweist.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NR}$ (100.61 MHz, THF- d_8): δ = 32.6 (C10A), 32.7 (C10B), 35.5 (C11A), 35.7 (C11B), 51.2 (C12A), 52.1 (C12B), 111.2 (C2/7A), 111.7 (C2/7B), 114.1 (C4/5A), 114.5 (C4/5B), 115.5 (C4'A o. 5'A), 117.2 (C4'B o. 5'B), 122.9, 123.2, 124.1 (C4'A o. 5'A), 124.3 (C4'B o. 5'B), 125.5 (C1/8A), 125.9 (C1/8B), 127.6 (C4a/5aA), 128.0 (C4a/5aB), 135.6 (C1a/8aA), 135.9 (C1a/8aB), 140.1 (C3/6A), 140.7 (C3/6B), 175.9 (C2'A), 176.1 (C2'B), 190.4 (CO), 192.9 (CO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.90 MHz, DMSO- d_6): δ = 32.0 (C10A), 32.1 (C10B), 34.8 (C11A), 34.9 (C11B), 49.5 (C12A), 111.2 (C2/7A), 111.3 (C2/7B), 113.8 (C4/5A), 115.7 (C5'A), 115.8 (C5'B), 123.7 (C4'B), 123.8 (C4'A und C1/8A), 126.0 (C4a/5aA), 126.2 (C4a/5aB), 133.5 (C1a/8aA), 133.7 (C1a/8aB), 140.2 (C3/6A), 140.6 (C3/6B), 172.6 (C2'A), 184.9 (CO).

Aufgrund der geringen Intensität der Spezies B konnten nicht alle Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ Spektrum detektiert werden.

MS (ESI $^+$, MeCN): m/z (%) = 1447.4 (22) [M-CO+HMDS] $^+$, 1408.4 (100) [M-2CO+2THF+Li] $^+$, 1313.4 (5) [M] $^+$.

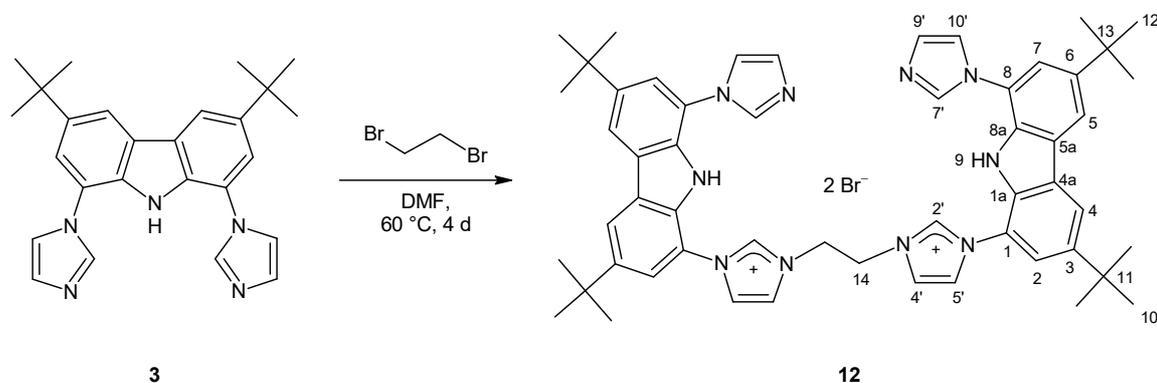
MS (HR-ESI $^+$, MeCN): berechnetes Spektrum mit [M] = C₅₈H₆₀Ir₂N₁₀O₂

berechnet für [M-2CO] $^+$: 1287.42829,

gefunden: 1287.42742.

9.9 Synthese unsymmetrisch verbrückter doppelter Pincer

9.9.1 Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C}2})\cdot 2\text{HBr}$ (**12**)



In 3 ml Dimethylformamid werden 0.50 g 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-carbazol (**3**) (1.2 mmol, 2 eq) suspendiert und 5.0 μl 1,2-Dibromethan (0.61 mmol, 1 eq) werden zugegeben. Die Suspension wird für vier Tage auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension werden zum Ausfällen des Produkts etwa 10 ml Diethylether zugegeben und anschließend filtriert. Der Rückstand wird mit circa 5 ml Isopropanol gewaschen und der farblose Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Smp.: Zersetzung ab 313.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, DMSO-d_6): δ = 1.42 (s, 18H, H-10), 1.45 (s, 18H, H-12), 4.99 (s, 4H, H-14), 7.17 (s br, 2H, H-9'), 7.53 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-7), 7.69 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2), 7.74 (pt, 2H, H-10'), 8.13 (pt, 2H, H-4'), 8.29 (s br, 2H, H-7'), 8.33 (pt, 2H, H-5'), 8.45 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-5), 8.59 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4), 9.95 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H-2'), 11.24 (s, 2H, H-9).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.90 MHz, DMSO-d_6): δ = 31.6 (C10), 31.6 (C12), 34.7 und 34.8 (C11/C13), 48.0 (C14), 116.9 (C5), 118.7 (C4), 119.4 (C7), 120.0 (10'), 120.3 (C2'), 120.9 und 121.6 (C1/C8), 123.0 (C4'), 124.1 (C5'), 125.1 (C4a), 125.9 (C5a), 128.3 (C9'), 132.0 (C8a), 132.7 (C1a), 137.2 (C7'), 138.1 (C2'), 143.2 (C3), 143.7 (C6).

MS (ESI⁺, MeOH): m/z (%) = 931.0 (48) [M-Br]⁺, 849.2 (100) [M-2Br-H]⁺, 425.1 (62) [M-2Br]²⁺.

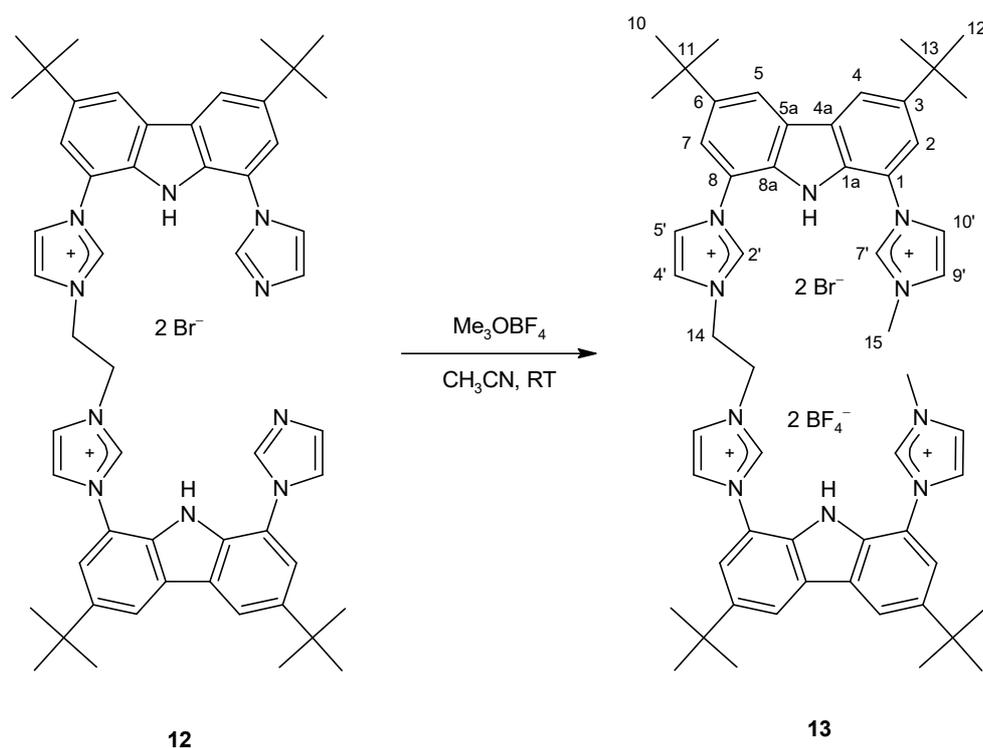
EA: für C₅₄H₆₂N₁₀Br₂ · 1.85 H₂O · 0.2 C₅₆H₆₆N₁₀Br₄

Berechnet:	N	13.09	C	60.99	H	6.19
------------	---	-------	---	-------	---	------

Gefunden:	N	13.35	C	60.75	H	6.23
-----------	---	-------	---	-------	---	------

Bei der Verunreinigung handelt es sich um den doppelten Pincerliganden **10** und Wasser, welches über die durchgeführten Experimente nicht entfernt werden konnte.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 631 (m), 666 (vs), 744 (m), 758 (m), 840 (m), 869 (s), 902 (w), 996 (m), 1035 (m), 1060 (m), 1086 (w), 1116 (m), 1155 (m), 1203 (w), 1235 (vs), 1259 (s), 1294 (m), 1303 (s), 1315 (m), 1339 (w), 1363 (m), 1387 (w), 1417 (w), 1436 (w), 1465 (m), 1478 (s), 1501 (m), 1558 (m), 1577 (m), 1596 (m), 2341 (m), 2359 (m), 2865 (w), 2961 (m), 3150 (m), 3411 (m).

9.9.2 Synthese von $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C}2\text{Me}})\cdot 2\text{HBr}\cdot 2\text{HBF}_4$ (**12**)

Zu einer Suspension von 200 mg $\text{H}_2(\text{bimca}_2^{\text{C}2})\cdot 2\text{HBr}$ (**12**) (198 μmol , 1 eq) in 2 ml Acetonitril werden 61.4 mg Methyl-Meerweinsalz (415 μmol , 2.1 eq) gegeben. Die Suspension wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel entfernt, der Rückstand mit 5 ml H_2O gewaschen und der farblose Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 1.44$ (s, 18H, H-10 o. H-12), 1.46 (s, 18H, H-10 o. H-12), 3.96 (s, 6H, H-15), 5.00 (s, 4H, H-14), 7.72 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H-carb), 7.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-carb), 7.99 (pt, 2H, H-imi), 8.11 (pt, 2H, H-imi), 8.23 (pt, 2H, H-imi), 8.34 (pt, 2H, H-imi), 8.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H-carb), 8.67 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-carb), 9.84 (s, 2H, H-2' o. H-7'), 10.06 (s, 2H, H-2' o. H-7'), 11.55 (s, 2H, NH).

A Danksagung

Für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich besonders bei folgenden Personen bedanken:

Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die interessante Aufgabenstellung, ihre Unterstützung bei Fragen, die gute Betreuung sowie für die vielen gewährten Freiräume innerhalb des Themas und der Arbeit im Labor. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit zur Teilnahme an vielen Konferenzen bedanken.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen, Kim Flaig, Ronja Jordan, Fabio Mazzotta, Theo Maulbetsch, Yingying Tian, Dr. Benjamin Raible, Dr. Dominik Buck, Dr. Alexander Seyboldt, Dr. Dominic Schmid, Kai Buys, Dr. Eva Jürgens für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Labors sowie dem Nachbar-AK, Elisabeth Kreidt, Christian Kruck, Dr. Laura Büldt, Carolin Dee, Markus Trautnitz, Jens Kalmbach und Tobias Haas für die gute Arbeitsatmosphäre und lustige Kaffeepausen.

Bei meinen Modulpraktikanten und Bachelorstudenten Michael Imrich, Simon Trzmiel, Ronja Jordan, Amiera Madani, Theo Maulbetsch, Immanuel Lorenz, Sarah Köhn, Laura Walter, Dominik Hanselmann und Tobias Haas für die gute Mitarbeit.

Vielen Dank auch an die fleißigen Korrekturleser dieser Arbeit: Dr. Eva Jürgens, Elisabeth Kreidt, Kim Flaig und Ronja Jordan.

Dr. Klaus Eichele und Kristina Strohmaier für die Wartung der NMR Spektrometer, für Hilfe bei Fragestellungen bezüglich der NMR Spektroskopie sowie Kristina Strohmaier und der OC NMR Abteilung, Dr. Markus Kramer, Paul Schuler, Dominik Brzecki und Priska Kolb für die Messung der Tieftemperatur-NMR Spektren.

Dr. Dorothee Wistuba, Dr. Peter Haiss und Claudia Krause für das Messen der Massenspektren und Wolfgang Bock für das Messen der Elementaranalysen.

Dr. Eva Jürgens, Kim Flaig, Ronja Jordan und Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für die Präparation und Messung der Einkristalle sowie Dr. Eva Jürgens und Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer für die Hilfe bei der Verfeinerung problematischer Kristallstrukturen.

Daniel Borowski, Felix Bächle und Florian Hermann für die Hilfe bei der Messung der IR Spektren.

Sabine Ehrlich für die Hilfe bei Verwaltungsangelegenheiten.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker für zwei Reisestipendien.

Herzlichen Dank an alle Freunde, die ich während meines Studiums kennengelernt habe für gemeinsam verbrachte Zeit bei einigen Drinks, Essen oder Festen sowie die schönen Urlaube.

Daniel Borowski und Felix Bächle für die vielen Tassen Kaffee und die Ablenkung an stressigen Labortagen.

Annemarie Görig für die lange Freundschaft, die vielen Spaziergänge und Telefonate sowie die gemeinsamen Abende im s'Café.

Eva Jürgens für die gute Zusammenarbeit und den geteilten Schreibtisch im Labor; für Ratschläge und Diskussionen im Laboralltag; für die Aufmunterung an schlechten Tagen und das viele Lachen; die geteilten Sektflaschen und vielleicht sogar für manch kleinen Cocktail.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Brüdern, die an mich glauben, mich in allen Entscheidungen unterstützt haben, immer für mich da waren und auf die ich mich immer verlassen kann.

B Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
ASE	Aromatische Stabilisierungsenergie
Bimca	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1 <i>H</i> -imidazolin-2-yliden-carbazolid
BLW	Block-lokalisierte Wellenfunktionen
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
CDI	Carbonyldiimidazol
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	Correlated Spectroscopy
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Dichlormethan
DDQ	5,6-Dichlor-2,3-dicyan-1,4-benzochinon
DIPA	Diisopropylamin
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	Äquivalent
ESI	Electrospray Ionization
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
{ ¹ H}	Protonenbreitbandenkoppelt
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid

LUMO	Lowest occupied molecular orbital
m-CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
M	Metallzentrum; im Massenspektrum: Molekülionen-Peak
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
min	Minute
NCS	N-Chlorsuccinimid
NHC	N-heterocyclisches Carben
NICS	Kernunabhängige chemische Verschiebung (nuclear independent chemical shift)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
pin	Pinacolat
ppm	parts per million
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCCA	Trichlorisocyanursäure
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
Tos	<i>p</i> -Toluolsulfonyl (Tosyl)
Trityl	Triphenylmethyl
Smp	Schmelzpunkt
RT	Raumtemperatur

C Röntgenstrukturdaten

C.1 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazol-1-yl)-9*H*-carbazol (3)

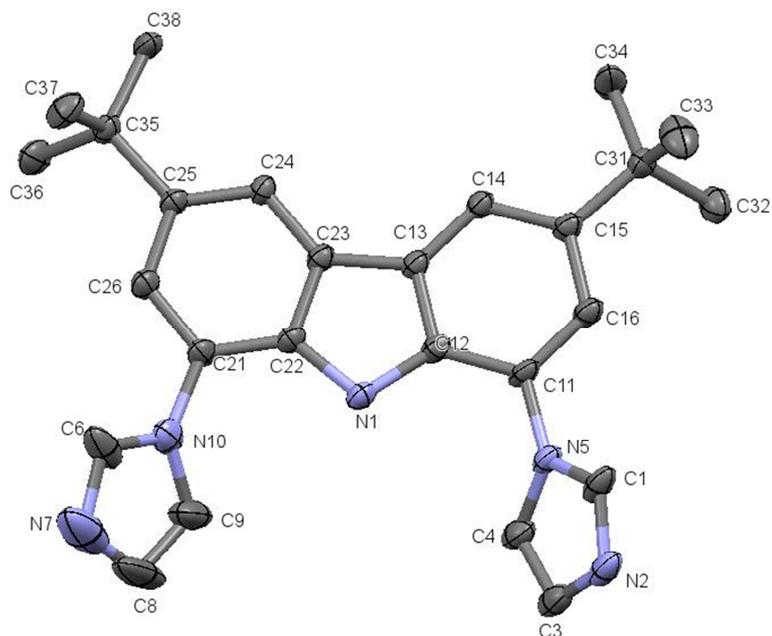


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_ts167b_0mneu.

Identification code	mo_ts167b_0mneu	
Empirical formula	C _{0.50} H N _{1.50}	
Formula weight	28.03	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.5988(2) Å	α = 83.003(3)°.
	b = 9.2085(4) Å	β = 89.256(2)°.
	c = 19.4476(6) Å	γ = 74.656(3)°.
Volume	1130.90(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.082 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.006 mm ⁻¹	
F(000)	29	
Crystal size	0.268 x 0.132 x 0.092 mm ³	
Theta range for data collection	2.311 to 27.095°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	19503	
Independent reflections	4975 [R(int) = 0.0357]	

Completeness to theta = 25.242°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4975 / 150 / 332
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1565
R indices (all data)	R1 = 0.0770, wR2 = 0.1708
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.196 and -0.357 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_ts167b_0mneu. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N12	-2650(20)	1629(18)	3297(7)	25(3)
N22	-3210(20)	347(13)	4278(5)	50(2)
C12	-1760(30)	910(20)	3910(8)	49(3)
C22	-4680(20)	1489(19)	3335(7)	28(2)
C32	-5030(20)	691(19)	3919(7)	28(2)
N11	-2291(19)	1484(12)	3381(5)	35(2)
N21	-2260(30)	90(10)	4352(4)	72(3)
C11	-1090(20)	739(11)	3928(4)	42(2)
C21	-4250(20)	1310(15)	3451(6)	45(2)
C31	-4390(30)	515(15)	4038(6)	51(3)
N(1)	370(3)	3686(2)	3393(1)	26(1)
C(1)	1688(3)	6492(3)	4699(1)	33(1)
N(2)	1823(3)	5946(2)	5356(1)	36(1)
C(3)	2701(3)	4413(3)	5372(1)	36(1)
C(4)	3098(3)	4035(3)	4720(1)	33(1)
N(5)	2436(3)	5375(2)	4289(1)	28(1)
C(11)	2497(3)	5539(2)	3550(1)	27(1)
C(12)	1546(3)	4682(2)	3172(1)	25(1)
C(13)	1695(3)	4829(2)	2445(1)	23(1)
C(14)	2747(3)	5825(2)	2097(1)	24(1)
C(15)	3639(3)	6710(2)	2466(1)	26(1)
C(16)	3484(3)	6542(2)	3195(1)	27(1)
C(21)	-1642(3)	2287(2)	2745(1)	27(1)
C(22)	-320(3)	3220(2)	2808(1)	24(1)
C(23)	474(3)	3880(2)	2208(1)	23(1)
C(24)	-83(3)	3642(2)	1547(1)	23(1)

C Röntgenstrukturdaten

C(25)	-1441(3)	2746(2)	1478(1)	24(1)
C(26)	-2183(3)	2071(2)	2085(1)	26(1)
C(31)	4712(3)	7877(2)	2114(1)	28(1)
C(32)	6791(3)	7763(2)	2489(1)	33(1)
C(33)	3239(4)	9457(3)	2144(1)	43(1)
C(34)	5197(5)	7631(3)	1356(1)	56(1)
C(35)	-2171(3)	2459(2)	771(1)	26(1)
C(36)	-1640(4)	755(2)	727(1)	36(1)
C(37)	-4566(3)	3131(3)	693(1)	37(1)
C(38)	-1116(3)	3194(3)	169(1)	33(1)

C.2 1,6-Diamino-3-*tert*-butyl-9*H*-carbazol

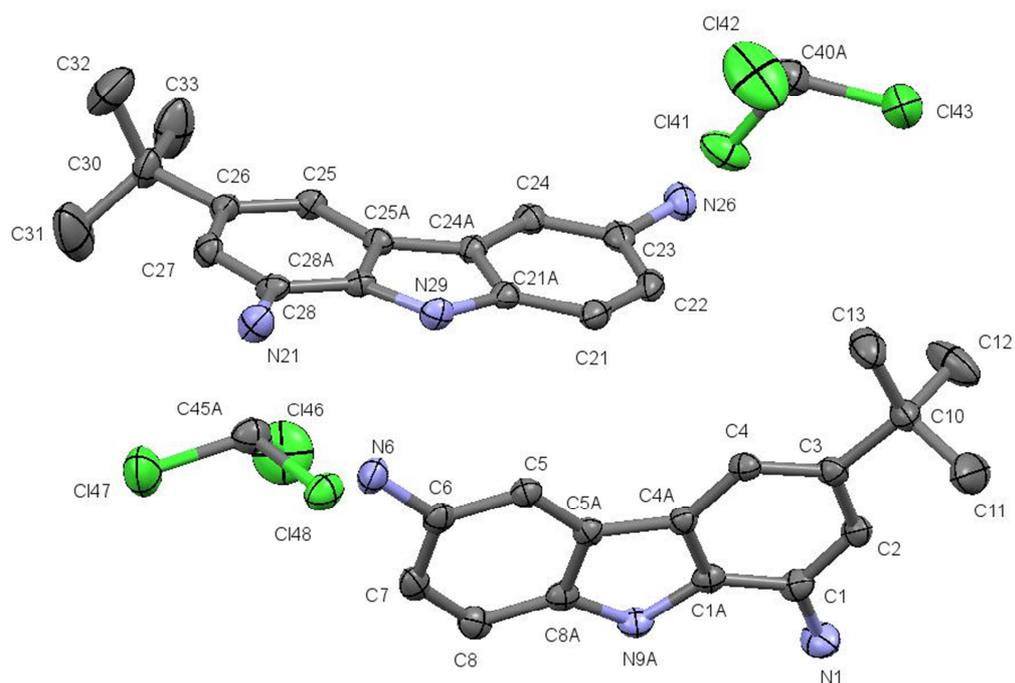


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_th04_0m.

Identification code	mo_th04_0m	
Empirical formula	C ₂₂ H _{0.25} Cl ₁₀ N ₇	
Formula weight	362.54	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.478(11) Å	α = 83.803(12)°.
	b = 12.332(16) Å	β = 88.183(17)°.
	c = 15.86(2) Å	γ = 89.96(2)°.
Volume	1842(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.307 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	725	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.661 to 28.855°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	50148	
Independent reflections	9317 [R(int) = 0.0669]	

Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.7458 and 0.7087
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9317 / 1044 / 461
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1434
R indices (all data)	R1 = 0.1115, wR2 = 0.1667
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.765 and -0.631 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mo_th04_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-317(3)	-631(2)	6934(2)	36(1)
C(1)	416(3)	308(2)	7088(2)	27(1)
C(2)	1097(3)	400(2)	7838(2)	27(1)
C(3)	1916(3)	1322(2)	7985(2)	24(1)
C(4)	2027(3)	2189(2)	7349(2)	22(1)
C(5)	1800(3)	3915(2)	5558(2)	24(1)
N(6)	2131(3)	5448(2)	4462(2)	32(1)
C(6)	1502(3)	4419(2)	4762(2)	26(1)
C(8)	85(3)	2864(2)	4459(2)	28(1)
C(7)	639(3)	3893(2)	4226(2)	28(1)
C(10)	2626(3)	1325(2)	8845(2)	30(1)
C(11)	1492(4)	1320(4)	9554(2)	59(1)
C(1A)	560(3)	1194(2)	6456(2)	24(1)
C(12)	3567(4)	326(3)	9001(3)	60(1)
C(13)	3563(4)	2332(3)	8877(2)	42(1)
C(4A)	1337(3)	2129(2)	6585(2)	22(1)
Cl(48)	2620(1)	2974(1)	2847(1)	37(1)
Cl(47)	3284(1)	3691(1)	1083(1)	58(1)
Cl(46)	3745(1)	1449(1)	1752(1)	72(1)
Cl(43)	7648(1)	1349(1)	8976(1)	72(1)
Cl(42)	7997(2)	3571(1)	8258(1)	88(1)
Cl(41)	7272(1)	1958(1)	7187(1)	46(1)

C(33)	9001(5)	2787(3)	1234(3)	61(1)
C(32)	9298(4)	4748(3)	1359(3)	63(1)
C(31)	7264(5)	4123(4)	599(2)	74(1)
C(30)	8180(3)	3820(3)	1345(2)	34(1)
N(29)	5031(3)	3588(2)	4489(2)	25(1)
C(28)	5647(3)	4697(2)	3095(2)	24(1)
C(27)	6456(3)	4655(2)	2355(2)	26(1)
C(26)	7311(3)	3754(2)	2186(2)	24(1)
N(26)	7185(3)	-516(2)	5600(2)	34(1)
C(25)	7356(3)	2858(2)	2792(2)	24(1)
C(24)	6937(3)	1047(2)	4531(2)	25(1)
C(23)	6534(3)	497(2)	5309(2)	26(1)
C(22)	5540(3)	959(2)	5840(2)	28(1)
C(21)	4969(3)	1983(2)	5627(2)	27(1)
N(21)	4881(3)	5618(2)	3273(2)	33(1)
N(9A)	13(3)	1318(2)	5646(2)	26(1)
C(21A)	5396(3)	2546(2)	4847(2)	23(1)
C(24A)	6354(3)	2082(2)	4297(2)	22(1)
C(25A)	6547(3)	2865(2)	3552(2)	21(1)
C(28A)	5710(3)	3772(2)	3696(2)	22(1)
C(40A)	8226(3)	2210(3)	8077(2)	38(1)
C(45A)	3771(3)	2817(3)	1976(2)	34(1)
C(8A)	395(3)	2354(2)	5260(2)	24(1)
C(5A)	1239(3)	2874(2)	5812(2)	22(1)

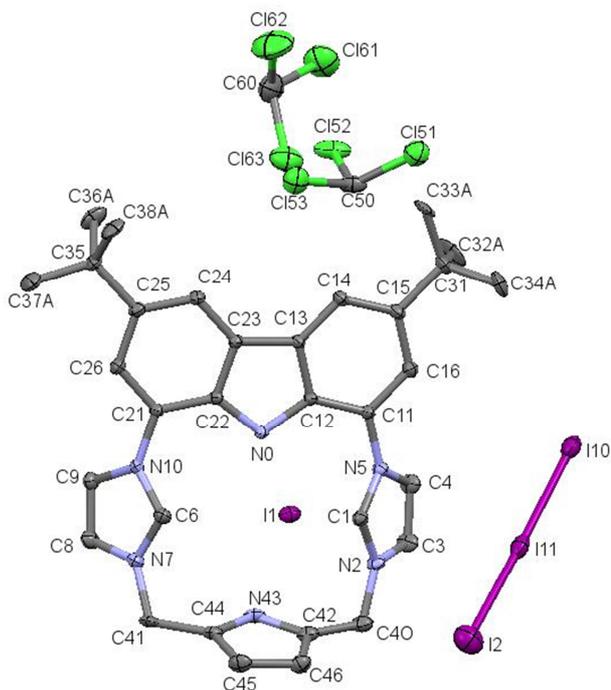
C.3 H₂(bimca^{cyPy})·HI·HI₃

Table 1. Crystal data and structure refinement for B.3.

Identification code	mo_ts256b_0ma	
Empirical formula	C ₅₀ H _{0.12} Ce _{0.12} Cl _{0.12} I ₆ N ₁₀ O _{0.12}	
Formula weight	1526.07	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 12.1325(6) Å	α = 90°.
	b = 25.4183(11) Å	β = 90°.
	c = 28.5266(13) Å	γ = 90°.
Volume	8797.2(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.304 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.422 mm ⁻¹	
F(000)	5588	
Crystal size	0.210 x 0.119 x 0.086 mm ³	
Theta range for data collection	1.428 to 33.240°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -39 ≤ k ≤ 39, -38 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	315740	
Independent reflections	16884 [R(int) = 0.0528]	

Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16884 / 0 / 526
Goodness-of-fit on F ²	1.198
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1428
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1636
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.264 and -2.563 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for B.3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(0)	9369(2)	4112(1)	1854(1)	12(1)
C(1)	8970(2)	3206(1)	2522(1)	15(1)
N(2)	8164(2)	3005(1)	2783(1)	16(1)
C(3)	7580(2)	2650(1)	2520(1)	21(1)
C(4)	8026(3)	2639(1)	2088(1)	21(1)
N(5)	8900(2)	2992(1)	2095(1)	14(1)
C(6)	8985(2)	5024(1)	2523(1)	16(1)
N(7)	8182(2)	5214(1)	2789(1)	17(1)
C(8)	7545(2)	5558(1)	2523(1)	21(1)
C(9)	7982(2)	5563(1)	2087(1)	18(1)
N(10)	8878(2)	5224(1)	2091(1)	13(1)
C(11)	9555(2)	3143(1)	1696(1)	14(1)
C(12)	9736(2)	3676(1)	1612(1)	13(1)
C(13)	10382(2)	3826(1)	1222(1)	13(1)
C(14)	10788(2)	3453(1)	911(1)	16(1)
C(15)	10560(2)	2919(1)	983(1)	17(1)
C(16)	9953(2)	2772(1)	1383(1)	16(1)
C(21)	9541(2)	5080(1)	1696(1)	13(1)
C(22)	9740(2)	4549(1)	1614(1)	12(1)
C(23)	10390(2)	4397(1)	1227(1)	12(1)
C(24)	10808(2)	4777(1)	919(1)	16(1)
C(25)	10581(2)	5307(1)	993(1)	16(1)
C(26)	9948(2)	5453(1)	1385(1)	16(1)
C(31)	10908(3)	2504(1)	620(1)	23(1)
C(32A)	9872(9)	2318(4)	369(4)	44(3)
C(33A)	11709(7)	2724(3)	258(3)	32(2)

C Röntgenstrukturdaten

C(34A)	11468(8)	2053(3)	868(3)	36(2)
C(32B)	10180(18)	2565(7)	198(6)	96(8)
C(33B)	12147(12)	2578(4)	487(6)	66(5)
C(34B)	10827(10)	1942(3)	796(4)	42(2)
C(35)	10989(3)	5724(1)	644(1)	23(1)
C(36A)	10323(6)	5634(3)	165(2)	32(2)
C(37A)	10770(6)	6288(2)	789(3)	31(2)
C(38A)	12216(5)	5650(3)	535(3)	26(1)
C(36B)	10039(7)	5967(3)	397(3)	30(2)
C(37B)	11591(7)	6164(3)	941(3)	33(2)
C(38B)	11845(10)	5500(4)	315(4)	45(3)
C(40)	7912(3)	3142(1)	3277(1)	22(1)
C(41)	8013(3)	5103(1)	3290(1)	22(1)
C(42)	8254(2)	3678(1)	3418(1)	18(1)
N(43)	7863(2)	4123(1)	3209(1)	19(1)
C(44)	8307(2)	4557(1)	3422(1)	19(1)
C(45)	8983(3)	4384(1)	3779(1)	22(1)
C(46)	8944(3)	3826(1)	3774(1)	22(1)
I(1)	11459(1)	4095(1)	2858(1)	18(1)
I(2)	5610(1)	2435(1)	1206(1)	46(1)
I(10)	9862(1)	1322(1)	2030(1)	31(1)
I(11)	10179(1)	1875(1)	2929(1)	29(1)
C(50)	16916(3)	3886(2)	820(1)	29(1)
Cl(51)	17836(1)	3372(1)	682(1)	37(1)
Cl(52)	15921(1)	3955(1)	378(1)	39(1)
Cl(53)	17661(1)	4474(1)	898(1)	37(1)
C(60)	13219(4)	4220(2)	-547(2)	44(1)
Cl(61)	12643(1)	3689(1)	-862(1)	60(1)
Cl(62)	14609(2)	4320(1)	-711(1)	76(1)
Cl(63)	13132(1)	4111(1)	54(1)	44(1)

C.4 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-1-methylpyrrol- bis(tetrafluoroborat) (XIb)

I22

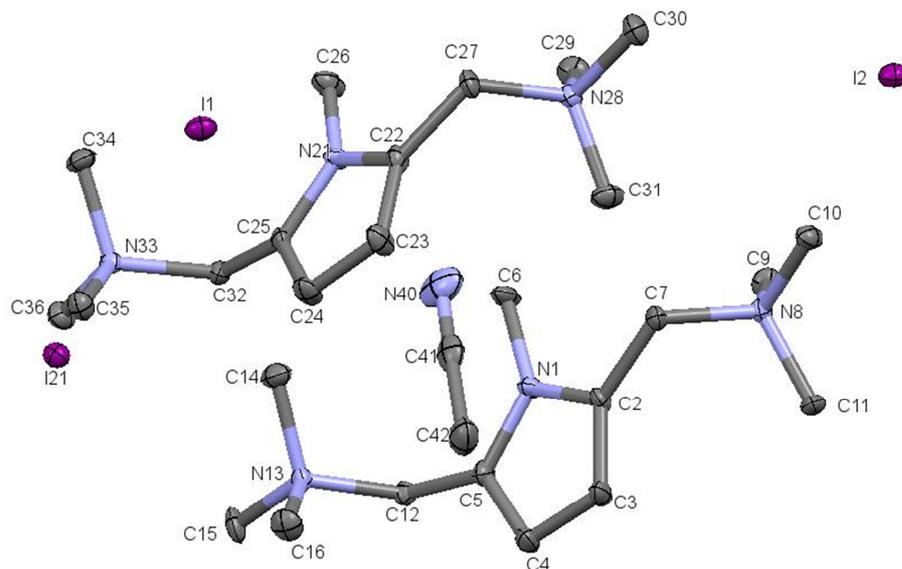


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_TS_0m_Neu.

Identification code	mo_TS_0m_Neu	
Empirical formula	C ₂₀ H _{3.75} I N ₅ O ₂	
Formula weight	472.93	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.6693(8) Å	α = 90°.
	b = 11.6788(8) Å	β = 90.3480(10)°.
	c = 28.060(2) Å	γ = 90°.
Volume	3824.1(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.643 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.700 mm ⁻¹	
F(000)	1822	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.745 to 29.295°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -38 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	75129	
Independent reflections	10407 [R(int) = 0.0663]	

Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10407 / 0 / 367
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0573
R indices (all data)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.0665
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.814 and -0.747 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_TS_0m_Neu. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	6927(1)	4796(1)	2165(1)	15(1)
N(1)	10180(3)	6158(3)	3644(1)	12(1)
I(2)	6957(1)	11913(1)	4502(1)	14(1)
C(2)	9960(3)	6767(3)	4054(1)	11(1)
C(3)	10292(4)	6117(3)	4440(1)	16(1)
C(4)	10710(4)	5074(3)	4263(1)	18(1)
C(5)	10614(3)	5108(3)	3772(1)	14(1)
C(6)	9917(4)	6543(3)	3160(1)	16(1)
C(7)	9327(3)	7881(3)	4059(1)	11(1)
C(9)	10862(3)	9157(3)	3743(1)	15(1)
N(8)	10078(3)	8931(3)	4153(1)	11(1)
C(10)	9290(3)	9925(3)	4220(1)	14(1)
C(11)	10783(3)	8783(3)	4597(1)	14(1)
N(13)	10085(3)	3304(3)	3297(1)	12(1)
C(14)	9241(3)	3785(3)	2948(1)	18(1)
C(15)	10721(4)	2326(3)	3067(2)	19(1)
C(16)	9440(4)	2863(3)	3718(1)	19(1)
N(21)	4719(3)	5972(3)	3629(1)	11(1)
I(21)	2023(1)	1973(1)	4579(1)	14(1)
C(22)	4303(3)	6580(3)	4013(1)	14(1)
I(22)	1921(1)	4948(1)	2124(1)	16(1)
C(23)	4261(4)	5855(3)	4399(1)	17(1)
C(24)	4673(4)	4783(3)	4250(1)	18(1)
C(25)	4956(3)	4863(3)	3776(1)	12(1)
C(26)	4875(4)	6398(3)	3146(1)	20(1)
C(27)	3950(3)	7801(3)	4009(1)	14(1)

N(28)	4887(3)	8677(3)	4130(1)	12(1)
C(29)	5694(4)	8856(4)	3722(1)	18(1)
C(30)	4274(4)	9776(3)	4239(1)	18(1)
C(31)	5578(4)	8333(3)	4559(1)	18(1)
C(32)	5597(3)	4029(3)	3483(1)	13(1)
N(33)	4890(3)	3058(3)	3268(1)	11(1)
C(34)	4123(3)	3483(3)	2880(1)	17(1)
C(35)	4175(3)	2489(3)	3641(1)	16(1)
C(36)	5719(4)	2193(3)	3069(1)	17(1)
N(40)	7427(3)	6042(4)	3752(1)	35(1)
C(41)	7456(3)	5687(4)	4128(2)	20(1)
C(42)	7492(4)	5244(4)	4613(2)	27(1)
C(12)	10995(3)	4190(3)	3444(1)	12(1)

C.5 Lithium-Carbazolid

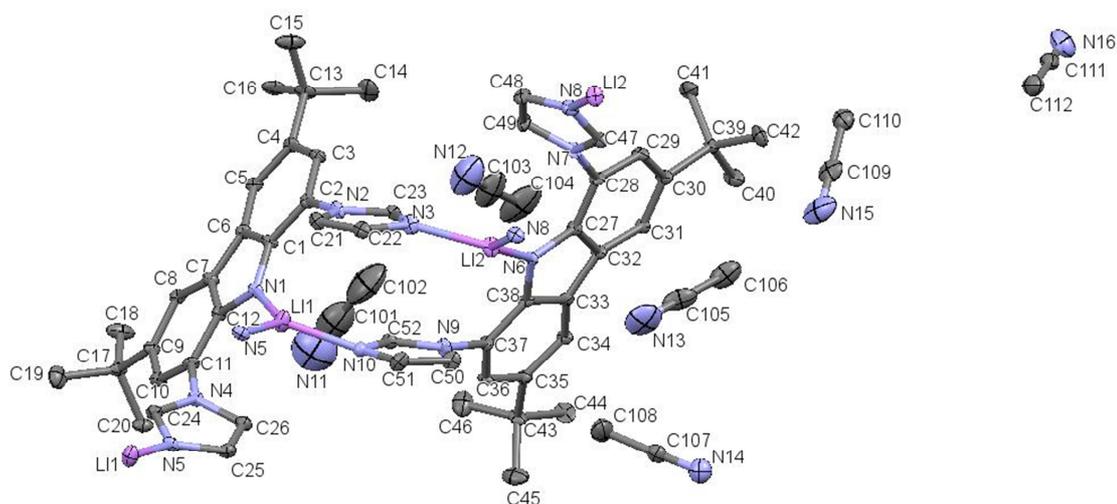


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_SK10_hklf5.

Identification code	mo_SK10_hklf5	
Empirical formula	C ₆₇ H ₇₄ Li N ₁₂	
Formula weight	1054.32	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.6669(3) Å	$\alpha = 70.003(2)^\circ$.
	b = 16.0268(5) Å	$\beta = 81.603(2)^\circ$.
	c = 19.3018(6) Å	$\gamma = 87.825(2)^\circ$.
Volume	3067.33(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.142 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹	
F(000)	1126	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	2.039 to 27.500°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	13616	
Independent reflections	13616 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13616 / 54 / 747	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1282	

R indices (all data)	R1 = 0.0907, wR2 = 0.1451
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.439 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_SK10_hklf5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7576(2)	-215(2)	2119(1)	14(1)
C(2)	8554(2)	414(2)	1969(1)	14(1)
C(3)	9426(2)	295(2)	2448(1)	16(1)
C(4)	9403(2)	-450(2)	3110(1)	15(1)
C(5)	8447(2)	-1076(2)	3267(1)	15(1)
C(6)	7553(2)	-965(2)	2780(1)	14(1)
C(7)	6428(2)	-1456(2)	2815(1)	15(1)
C(8)	5834(2)	-2221(2)	3336(1)	15(1)
C(9)	4714(2)	-2534(2)	3224(1)	15(1)
C(10)	4224(2)	-2076(2)	2560(1)	16(1)
C(11)	4788(2)	-1310(2)	2039(1)	14(1)
C(12)	5905(2)	-962(2)	2156(1)	14(1)
C(13)	10438(2)	-525(2)	3603(2)	20(1)
C(14)	10386(3)	290(2)	3861(2)	33(1)
C(15)	11741(3)	-552(2)	3157(2)	30(1)
C(16)	10262(3)	-1363(2)	4294(2)	24(1)
C(17)	3975(2)	-3340(2)	3801(1)	18(1)
C(18)	4570(3)	-3700(2)	4519(2)	29(1)
C(19)	3923(3)	-4078(2)	3473(2)	29(1)
C(20)	2632(2)	-3044(2)	4014(2)	22(1)
C(21)	8625(2)	1292(2)	599(1)	17(1)
C(22)	8571(2)	2175(2)	218(2)	19(1)
C(23)	8525(2)	2044(2)	1364(1)	17(1)
C(24)	4132(2)	-1210(2)	832(1)	17(1)
C(25)	3394(2)	101(2)	469(1)	17(1)
C(26)	3769(2)	-22(2)	1140(1)	17(1)
C(27)	7902(2)	4411(2)	2094(1)	14(1)
C(28)	9113(2)	4813(2)	1933(1)	14(1)
C(29)	9495(2)	5216(2)	2395(1)	15(1)
C(30)	8723(2)	5252(2)	3045(1)	15(1)
C(31)	7530(2)	4853(2)	3217(1)	14(1)

C Röntgenstrukturdaten

C(32)	7121(2)	4442(2)	2754(1)	14(1)
C(33)	6000(2)	3946(2)	2801(1)	15(1)
C(34)	4930(2)	3664(2)	3343(1)	14(1)
C(35)	4029(2)	3108(2)	3266(1)	17(1)
C(36)	4220(2)	2858(2)	2624(1)	18(1)
C(37)	5268(2)	3137(2)	2087(1)	15(1)
C(38)	6207(2)	3677(2)	2162(1)	14(1)
C(39)	9257(2)	5693(2)	3533(1)	17(1)
C(40)	8278(3)	5704(2)	4194(2)	26(1)
C(41)	10407(3)	5168(2)	3839(2)	25(1)
C(42)	9654(3)	6658(2)	3072(2)	26(1)
C(43)	2888(2)	2714(2)	3856(2)	20(1)
C(44)	2759(3)	3095(2)	4488(2)	27(1)
C(45)	1660(3)	2890(2)	3506(2)	31(1)
C(46)	3070(3)	1700(2)	4192(2)	33(1)
C(47)	10456(2)	5476(2)	707(1)	16(1)
C(48)	11473(2)	4339(2)	599(2)	18(1)
C(49)	10650(2)	4041(2)	1239(2)	19(1)
C(50)	5377(3)	3314(2)	728(1)	20(1)
C(51)	5496(3)	2722(2)	362(2)	20(1)
C(52)	5529(2)	1966(2)	1509(1)	17(1)
C(101)	5001(7)	-232(4)	4148(3)	90(2)
C(102)	5972(6)	426(4)	3707(3)	107(2)
C(103)	8250(5)	2382(3)	3510(2)	63(1)
C(104)	7649(5)	2483(4)	4179(2)	84(2)
C(105)	6577(3)	6461(3)	1283(2)	45(1)
C(106)	6972(4)	6895(3)	1760(2)	47(1)
C(107)	2924(3)	6018(2)	1623(2)	25(1)
C(108)	3415(3)	5135(2)	1690(2)	39(1)
C(109)	9624(3)	8789(2)	1090(2)	34(1)
C(110)	10598(3)	8717(2)	1551(2)	31(1)
C(111)	12054(3)	11953(2)	1292(2)	27(1)
C(112)	11778(3)	12103(2)	548(2)	35(1)
N(1)	6586(2)	-200(1)	1724(1)	15(1)
N(2)	8595(2)	1210(1)	1336(1)	15(1)
N(3)	8505(2)	2652(1)	701(1)	18(1)
N(4)	4247(2)	-868(1)	1369(1)	14(1)
N(5)	3619(2)	-647(1)	273(1)	17(1)
N(6)	7353(2)	3967(1)	1720(1)	15(1)
N(7)	9996(2)	4775(1)	1304(1)	14(1)

N(8)	11351(2)	5246(1)	263(1)	17(1)
N(9)	5408(2)	2821(1)	1470(1)	14(1)
N(10)	5589(2)	1872(1)	850(1)	17(1)
N(11)	4171(6)	-755(4)	4546(3)	114(2)
N(12)	8776(5)	2302(3)	2966(2)	90(2)
N(13)	6269(3)	6118(3)	893(2)	64(1)
N(14)	2530(2)	6700(2)	1576(1)	33(1)
N(15)	8863(3)	8845(2)	720(2)	57(1)
N(16)	12255(3)	11827(2)	1879(2)	44(1)
Li(1)	6260(4)	713(3)	762(2)	21(1)
Li(2)	7987(4)	3860(3)	731(2)	20(1)

C.6 Lithiumacetylacetonat

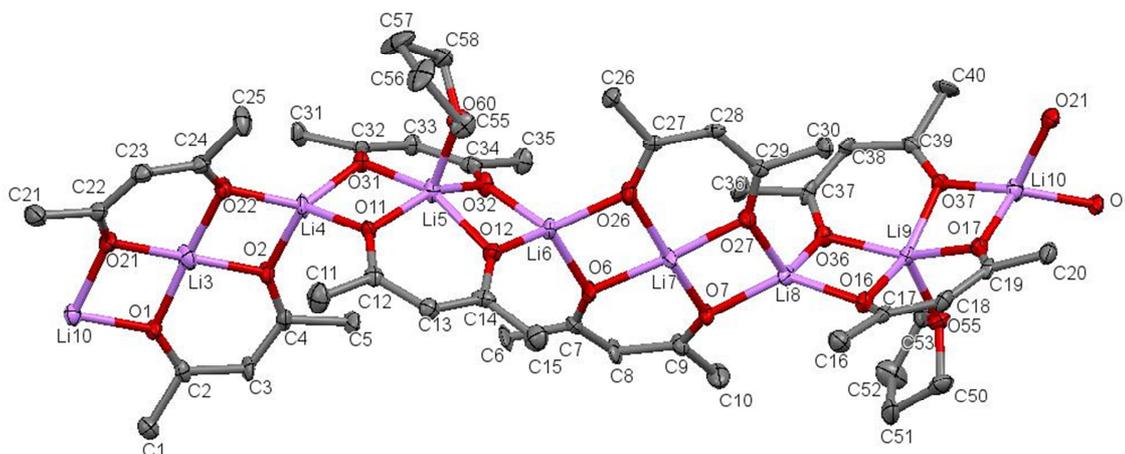


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_TS464_0m_B.

Identification code	mo_TS464_0m_B	
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₀ Ir Li _{0.25} N ₄ O Si	
Formula weight	824.86	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Pn	
Unit cell dimensions	a = 10.859(11) Å	α = 90°.
	b = 21.01(2) Å	β = 94.75(2)°.
	c = 12.352(12) Å	γ = 90°.
Volume	2809(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.951 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.844 mm ⁻¹	
F(000)	1671	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.917 to 26.389°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	48484	
Independent reflections	11355 [R(int) = 0.0412]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11355 / 2 / 683	
Goodness-of-fit on F ²	0.916	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.1078	

R indices (all data)	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1274
Absolute structure parameter	1.3(9)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.237 and -0.213 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mo_TS464_0m_B. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	6060(4)	3288(2)	4487(3)	19(1)
C(1)	8218(6)	3160(3)	4421(5)	25(1)
O(2)	5124(4)	4511(2)	4548(3)	20(1)
C(2)	7064(6)	3567(3)	4424(5)	20(1)
C(3)	7208(6)	4253(3)	4406(5)	21(1)
Li(3)	4500(10)	3672(5)	4701(9)	27(2)
C(4)	6232(6)	4669(3)	4465(5)	20(1)
Li(4)	3617(10)	4913(5)	4930(9)	23(2)
C(5)	6493(6)	5379(3)	4434(6)	25(2)
Li(5)	3533(10)	6251(5)	5243(9)	21(2)
O(6)	6267(4)	7836(2)	5063(3)	23(1)
C(6)	7347(6)	7001(3)	4262(7)	40(2)
Li(6)	4686(9)	7443(5)	5339(9)	22(2)
O(7)	7166(4)	9070(2)	4929(3)	22(1)
C(7)	7168(6)	7703(3)	4534(6)	24(1)
Li(7)	5663(9)	8675(5)	5346(8)	20(2)
C(8)	7992(6)	8144(3)	4176(6)	25(2)
Li(8)	6477(9)	9920(5)	5076(8)	20(2)
C(9)	7951(6)	8813(3)	4401(5)	22(1)
Li(9)	6547(9)	11233(5)	4742(9)	19(2)
C(20)	5861(6)	12473(3)	7451(6)	25(1)
C(21)	2731(6)	2016(3)	5766(6)	32(2)
O(21)	3846(4)	2831(2)	4967(3)	24(1)
C(22)	2927(5)	2702(3)	5509(5)	21(1)
O(22)	2946(4)	4071(2)	5084(3)	23(1)
C(23)	2084(6)	3160(3)	5850(5)	23(1)
C(24)	2139(5)	3801(3)	5639(5)	21(1)
C(25)	1153(6)	4241(3)	6048(6)	32(2)
C(26)	1873(5)	8173(3)	5616(5)	21(1)
O(26)	4046(4)	8289(2)	5543(4)	23(1)

C Röntgenstrukturdaten

C(27)	3014(5)	8580(3)	5570(4)	15(1)
O(27)	4983(4)	9516(2)	5475(3)	22(1)
C(28)	2892(5)	9226(3)	5617(4)	17(1)
C(29)	3870(5)	9676(3)	5566(5)	16(1)
C(30)	3594(6)	10377(3)	5589(5)	24(2)
C(31)	3049(6)	5170(3)	2260(5)	24(1)
O(31)	3171(4)	5640(2)	4034(3)	19(1)
C(32)	3247(5)	5744(3)	3032(5)	17(1)
O(32)	3954(4)	6907(2)	4197(3)	20(1)
C(33)	3496(5)	6323(3)	2574(5)	19(1)
C(34)	3881(5)	6871(3)	3179(5)	20(1)
C(35)	4174(6)	7468(3)	2579(5)	25(1)
C(36)	5472(6)	9746(3)	2453(5)	28(2)
O(36)	6217(4)	10460(2)	3835(3)	21(1)
C(37)	5545(6)	10416(3)	2962(5)	21(1)
O(37)	5441(4)	11734(2)	3687(3)	18(1)
C(38)	4861(6)	10903(3)	2449(5)	21(1)
C(39)	4840(5)	11538(3)	2863(5)	20(1)
C(40)	3948(6)	12009(3)	2232(5)	33(2)
C(50)	9320(6)	11466(3)	5050(6)	27(2)
C(51)	10005(7)	10966(2)	4480(5)	35(2)
C(52)	9648(7)	11118(4)	3262(6)	41(2)
C(53)	8483(6)	11491(3)	3262(5)	24(1)
C(55)	1613(6)	6490(3)	6772(5)	23(1)
O(55)	8201(4)	11558(2)	4358(3)	24(1)
C(56)	411(7)	6088(4)	6740(6)	44(2)
C(57)	63(6)	5977(3)	5583(6)	50(2)
C(58)	757(6)	6480(3)	5013(6)	27(2)
O(60)	1896(4)	6547(2)	5647(3)	19(1)
C(10)	8905(6)	9232(3)	3953(7)	37(2)
Li(10)	5417(10)	12429(5)	4705(9)	23(2)
C(11)	4657(7)	4760(3)	7577(6)	35(2)
O(11)	3871(4)	5465(2)	6183(3)	19(1)
C(12)	4548(6)	5405(3)	7064(5)	19(1)
O(12)	4668(4)	6733(2)	6338(4)	24(1)
C(13)	5223(6)	5914(3)	7582(5)	23(1)
C(14)	5297(5)	6529(3)	7190(5)	21(1)
C(15)	6098(6)	6997(3)	7782(5)	32(2)
C(16)	7058(6)	10183(3)	7748(5)	28(2)
O(16)	6936(4)	10634(2)	6002(3)	19(1)

C(17)	6878(5)	10731(3)	7005(5)	18(1)
O(17)	6158(4)	11904(2)	5821(3)	20(1)
C(18)	6589(6)	11341(3)	7449(5)	21(1)
C(19)	6248(5)	11882(3)	6849(5)	16(1)

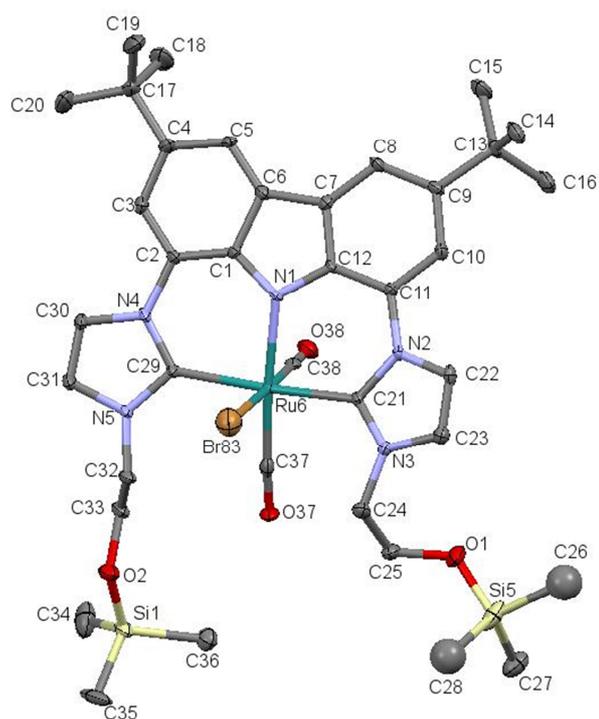
C.7 [Ru(bimca^{EtOTMS})(CO)₂Br] (14-3)

Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_TS435_2_0m.

Identification code	mo_TS435_2_0m_Cili	
Empirical formula	C30 H32 Br N5 O4 Ru Si	
Formula weight	735.67	
Temperature	99(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.652(13) Å	$\alpha = 83.48(3)^\circ$.
	b = 13.154(9) Å	$\beta = 68.52(5)^\circ$.
	c = 14.089(19) Å	$\gamma = 79.67(2)^\circ$.
Volume	2144(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.279 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.714 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.555 to 27.099°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	46872	
Independent reflections	9444 [R(int) = 0.0754]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9444 / 0 / 482
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.2089
R indices (all data)	R1 = 0.1078, wR2 = 0.2308
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.672 and -4.008 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_TS435_2_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5159(5)	2954(5)	2043(5)	13(1)
C(2)	4953(6)	3080(5)	1124(5)	15(1)
C(3)	5528(6)	2374(6)	372(5)	20(1)
C(4)	6338(6)	1517(6)	502(5)	21(2)
C(5)	6504(6)	1375(5)	1446(5)	18(1)
C(6)	5915(6)	2058(5)	2207(5)	16(1)
C(7)	5830(5)	2069(5)	3253(5)	14(1)
C(8)	6260(6)	1352(5)	3892(5)	16(1)
C(9)	5914(6)	1500(5)	4932(5)	16(1)
C(10)	5165(6)	2413(5)	5308(5)	15(1)
C(11)	4745(6)	3150(5)	4676(5)	14(1)
C(12)	5053(5)	2970(5)	3637(5)	12(1)
C(13)	6311(7)	692(5)	5675(5)	20(2)
C(14)	7307(7)	1035(6)	5867(6)	27(2)
C(15)	6709(8)	-379(6)	5228(7)	32(2)
C(16)	5319(7)	605(6)	6702(6)	27(2)
C(17)	7001(8)	741(6)	-333(6)	30(2)
C(18)	6635(10)	-334(7)	79(7)	43(2)
C(19)	8296(8)	670(7)	-562(7)	42(2)
C(20)	6747(10)	1031(7)	-1314(6)	42(2)
C(21)	3300(5)	4725(5)	4673(5)	12(1)
C(22)	3997(6)	4461(5)	5987(5)	16(1)
C(23)	3275(6)	5357(5)	6128(5)	17(1)
C(24)	2068(6)	6448(5)	5245(5)	18(1)
C(25)	843(6)	6400(6)	5972(5)	22(2)
C(26)	1024(12)	6824(11)	8792(10)	67(3)
C(27)	-1341(7)	7084(8)	8530(7)	36(2)

C Röntgenstrukturdaten

C(28)	465(12)	8468(10)	7270(10)	66(3)
C(29)	3364(5)	4580(5)	1661(5)	13(1)
C(30)	4113(6)	4233(6)	-31(5)	21(2)
C(31)	3309(6)	5075(6)	67(5)	21(2)
C(32)	2032(6)	6223(6)	1436(5)	20(2)
C(33)	818(6)	6091(6)	1550(6)	21(2)
C(35)	-1485(9)	8848(8)	2036(8)	57(3)
C(36)	-1662(7)	7045(6)	3600(6)	27(2)
C(37)	1653(6)	5326(5)	3638(5)	18(1)
C(38)	2447(6)	3388(5)	3615(5)	17(1)
N(1)	4693(5)	3546(4)	2899(4)	13(1)
N(2)	4011(5)	4076(4)	5093(4)	13(1)
N(3)	2853(5)	5509(4)	5326(4)	14(1)
N(4)	4142(5)	3931(5)	948(4)	17(1)
N(5)	2856(5)	5288(4)	1104(4)	16(1)
O(1)	787(5)	6296(5)	7008(4)	34(1)
O(2)	168(4)	7105(4)	1650(4)	27(1)
O(37)	689(4)	5695(4)	3932(4)	21(1)
O(38)	2019(5)	2670(4)	3835(4)	25(1)
Ru(6)	3138(1)	4580(1)	3239(1)	11(1)
Si(5)	209(2)	7182(2)	7868(2)	35(1)
Br(83)	4095(1)	6229(1)	2653(1)	44(1)
C(34)	-2005(12)	6633(13)	1642(9)	48(4)
Si(1)	-1245(2)	7352(2)	2215(2)	25(1)
C(34A)	190(20)	8280(20)	3400(19)	17(5)
Si(1A)	-655(6)	7845(5)	2676(5)	13(2)

Reflections collected	53133
Independent reflections	6145 [R(int) = 0.1337]
Completeness to theta = 23.538°	99.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6145 / 0 / 527
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1247
R indices (all data)	R1 = 0.0911, wR2 = 0.1401
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.613 and -0.845 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_TS412_triklin_a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(01)	7802(1)	5828(1)	6037(1)	25(1)
N(1)	6941(4)	5343(4)	6917(2)	24(1)
C(1)	6900(5)	4599(5)	5638(2)	22(1)
N(2)	7148(5)	4130(5)	5021(2)	27(1)
C(3)	6218(6)	3420(6)	4916(3)	26(1)
C(4)	5400(6)	3386(6)	5468(3)	29(1)
N(5)	5825(4)	4093(4)	5914(2)	23(1)
C(6)	8930(6)	6760(6)	6509(3)	26(1)
N(7)	10044(5)	7234(4)	6266(2)	25(1)
C(8)	10637(6)	7655(6)	6750(3)	32(2)
C(9)	9927(6)	7464(6)	7320(3)	31(2)
N(10)	8874(5)	6926(5)	7176(2)	26(1)
C(11)	5248(6)	4222(6)	6575(2)	25(1)
C(12)	5833(5)	4777(5)	7023(2)	22(1)
C(13)	5244(5)	4875(5)	7678(2)	22(1)
C(14)	4071(5)	4420(5)	7881(2)	24(1)
C(15)	3474(6)	3870(5)	7445(3)	26(1)
C(16)	4082(6)	3758(5)	6795(2)	25(1)
C(17)	8292(7)	4190(6)	4518(3)	28(2)
C(21)	7927(5)	6542(5)	7664(2)	23(1)
C(22)	7037(5)	5812(5)	7513(2)	22(1)
C(23)	6041(5)	5530(5)	8005(2)	22(1)
C(24)	6014(5)	5855(5)	8650(2)	25(1)
C(25)	6970(6)	6490(5)	8808(2)	25(1)

C(26)	7875(5)	6867(5)	8312(2)	23(1)
C(27)	10718(6)	7164(6)	5597(3)	26(1)
C(31)	2183(6)	3336(6)	7644(2)	25(1)
C(32)	1409(6)	3914(7)	8289(3)	45(2)
C(33)	2664(7)	1860(6)	7734(3)	50(2)
C(34)	1144(6)	3728(6)	7124(3)	33(2)
C(35)	7095(6)	6766(6)	9521(3)	28(1)
C(36)	8596(6)	6145(7)	9681(3)	44(2)
C(37)	6158(6)	6157(7)	10006(3)	41(2)
C(38)	6715(7)	8239(7)	9612(3)	44(2)
C(40)	7914(6)	6705(6)	5263(3)	30(2)
O(41)	7688(4)	7392(4)	4788(2)	37(1)
O(100)	10735(5)	8152(5)	8703(2)	47(1)
C(101)	10424(7)	8991(7)	9225(3)	51(2)
C(102)	11634(7)	9587(7)	9223(3)	47(2)
C(103)	12828(7)	8647(7)	8848(4)	56(2)
C(104)	12203(7)	7578(7)	8677(4)	52(2)
O(110)	6514(4)	1477(4)	3758(2)	40(1)
C(111)	5931(7)	672(6)	4236(3)	43(2)
C(112)	5209(7)	-63(7)	3880(3)	46(2)
C(113)	4745(6)	857(6)	3294(3)	41(2)
C(114)	5886(7)	1551(6)	3166(3)	39(2)
O(120)	9931(4)	9634(5)	4250(2)	46(1)
C(121)	11399(6)	9508(7)	4223(3)	40(2)
C(122)	11959(7)	9243(7)	3523(3)	44(2)
C(123)	10918(7)	8622(8)	3275(3)	56(2)
C(124)	9817(8)	8689(8)	3816(3)	56(2)
O(130)	13018(6)	8460(6)	676(3)	83(2)
C(131)	13843(8)	8466(9)	1190(4)	75(3)
C(132)	12881(7)	8610(8)	1806(4)	61(2)
C(133)	11820(8)	7884(7)	1646(3)	55(2)
C(134)	12170(10)	7636(8)	934(4)	73(3)

C.8.2 Einkristalle aus einer gesättigten MeCN Lösung

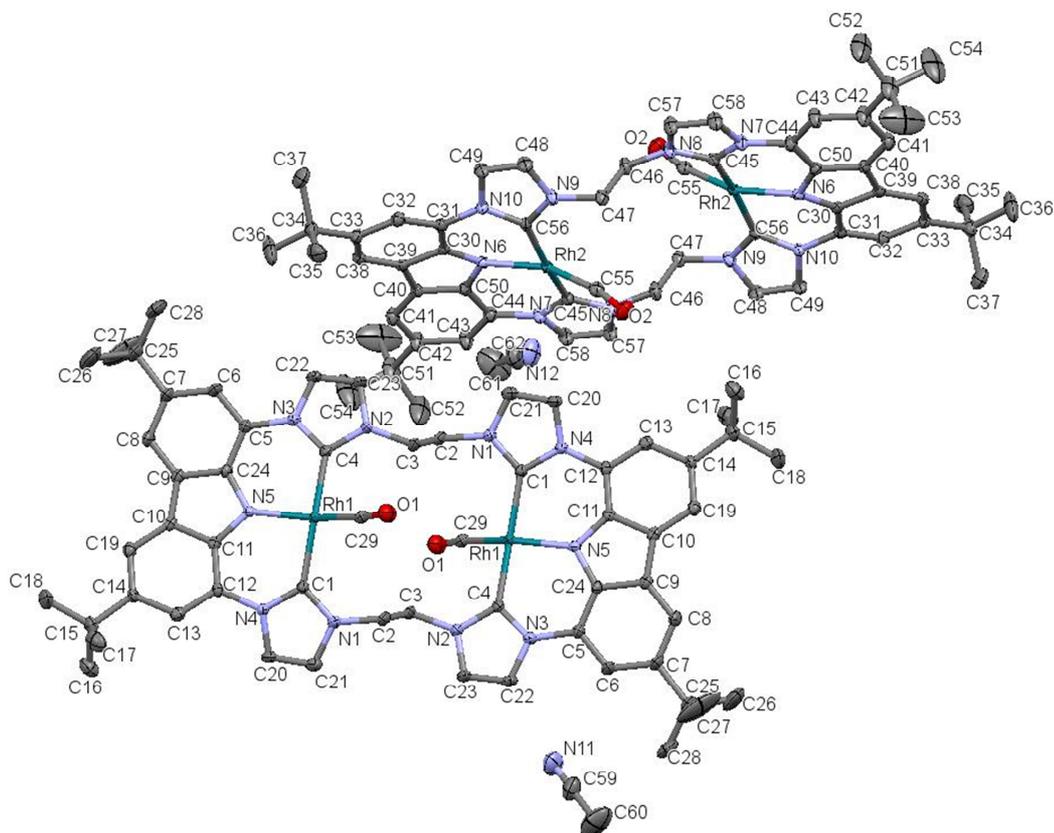


Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_TS404_0m.

Identification code	mo_TS404_0m	
Empirical formula	C ₆₂ H ₆₈ N ₁₂ O ₂ Rh ₂	
Formula weight	1219.10	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 14.891(6) Å	α = 90°.
	b = 16.125(6) Å	β = 90.046(7)°.
	c = 24.288(10) Å	γ = 90°.
Volume	5832(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.388 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹	
F(000)	2520	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.516 to 30.539°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -23 ≤ k ≤ 22, -34 ≤ l ≤ 34	

Reflections collected	105098
Independent reflections	17816 [R(int) = 0.0673]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5592
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17816 / 0 / 721
Goodness-of-fit on F ²	1.125
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1461
R indices (all data)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1707
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.529 and -0.717 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_TS404_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	4470(1)	-3319(1)	4685(1)	14(1)
Rh(2)	10530(1)	1681(1)	4685(1)	14(1)
O(1)	3967(2)	-4019(2)	5769(1)	34(1)
O(2)	11032(2)	980(2)	5769(1)	33(1)
N(1)	6328(2)	-3143(2)	5259(1)	20(1)
N(2)	3079(2)	-4694(2)	4410(1)	21(1)
N(3)	2912(2)	-3645(2)	3869(1)	20(1)
N(4)	6089(2)	-2125(2)	4707(1)	16(1)
N(5)	4448(2)	-2481(2)	4055(1)	15(1)
N(6)	10551(2)	2520(2)	4054(1)	15(1)
N(7)	12086(2)	1357(2)	3867(1)	20(1)
N(8)	11922(2)	308(2)	4410(1)	21(1)
N(9)	8677(2)	1860(2)	5259(1)	20(1)
N(10)	8911(2)	2871(2)	4708(1)	16(1)
N(11)	1183(3)	-4323(2)	2517(2)	52(1)
N(12)	6183(3)	-674(2)	7484(2)	51(1)
C(1)	5665(2)	-2807(2)	4931(1)	16(1)
C(2)	3708(2)	-6101(2)	4412(1)	22(1)
C(3)	3438(2)	-5351(2)	4760(1)	22(1)
C(4)	3432(2)	-3924(2)	4299(1)	17(1)
C(5)	2998(2)	-2866(2)	3593(1)	19(1)
C(6)	2333(2)	-2582(2)	3236(2)	28(1)

C Röntgenstrukturdaten

C(7)	2374(2)	-1808(2)	2974(2)	30(1)
C(8)	3110(2)	-1295(2)	3080(1)	24(1)
C(9)	3777(2)	-1561(2)	3442(1)	17(1)
C(10)	4550(2)	-1159(2)	3682(1)	16(1)
C(11)	4925(2)	-1751(2)	4045(1)	16(1)
C(12)	5678(2)	-1528(2)	4353(1)	16(1)
C(13)	6012(2)	-725(2)	4318(1)	20(1)
C(14)	5626(2)	-113(2)	3970(1)	18(1)
C(15)	6018(2)	761(2)	3978(2)	27(1)
C(16)	7009(3)	759(2)	3804(2)	35(1)
C(17)	5942(3)	1096(2)	4569(2)	40(1)
C(18)	5520(3)	1343(3)	3589(2)	54(1)
C(19)	4909(2)	-352(2)	3642(1)	20(1)
C(20)	6979(2)	-2064(2)	4874(1)	22(1)
C(21)	7128(2)	-2697(2)	5219(1)	25(1)
C(22)	2234(2)	-4209(2)	3738(2)	27(1)
C(23)	2336(2)	-4856(2)	4075(2)	27(1)
C(24)	3740(2)	-2352(2)	3696(1)	17(1)
C(25)	1630(3)	-1530(3)	2570(2)	44(1)
C(26)	1442(4)	-593(3)	2636(3)	83(2)
C(27)	1937(5)	-1718(6)	2000(2)	114(4)
C(28)	735(3)	-1934(4)	2692(2)	66(2)
C(29)	4227(2)	-3808(2)	5339(1)	20(1)
C(30)	10073(2)	3249(2)	4044(1)	16(1)
C(31)	9323(2)	3472(2)	4352(1)	16(1)
C(32)	8988(2)	4273(2)	4317(1)	20(1)
C(33)	9373(2)	4884(2)	3970(1)	19(1)
C(34)	8980(2)	5765(2)	3981(2)	26(1)
C(35)	9059(3)	6096(2)	4569(2)	41(1)
C(36)	9479(3)	6348(3)	3590(2)	54(1)
C(37)	7992(3)	5754(2)	3802(2)	35(1)
C(38)	10091(2)	4648(2)	3641(1)	18(1)
C(39)	10449(2)	3844(2)	3682(1)	16(1)
C(40)	11224(2)	3440(2)	3442(1)	17(1)
C(41)	11892(2)	3706(2)	3081(1)	24(1)
C(42)	12628(2)	3197(2)	2974(2)	30(1)
C(43)	12664(2)	2419(2)	3238(2)	29(1)
C(44)	12001(2)	2136(2)	3592(1)	21(1)
C(45)	11564(2)	1076(2)	4297(1)	18(1)
C(46)	11558(2)	-350(2)	4761(1)	22(1)

C(47)	11289(2)	-1101(2)	4411(1)	21(1)
C(48)	7874(2)	2308(2)	5220(1)	24(1)
C(49)	8021(2)	2932(2)	4876(1)	23(1)
C(50)	11258(2)	2653(2)	3696(1)	16(1)
C(51)	13372(3)	3476(3)	2571(2)	43(1)
C(52)	14274(3)	3074(4)	2697(3)	67(2)
C(53)	13065(5)	3276(6)	1997(2)	115(4)
C(54)	13557(4)	4410(3)	2635(3)	81(2)
C(55)	10771(2)	1196(2)	5339(1)	20(1)
C(56)	9334(2)	2196(2)	4932(1)	16(1)
C(57)	12662(2)	145(2)	4078(2)	27(1)
C(58)	12766(2)	789(2)	3737(2)	27(1)
C(59)	859(3)	-4288(3)	2102(2)	42(1)
C(60)	437(5)	-4223(4)	1567(2)	80(2)
C(61)	5434(5)	-775(4)	8433(2)	81(2)
C(62)	5860(3)	-710(3)	7899(2)	43(1)

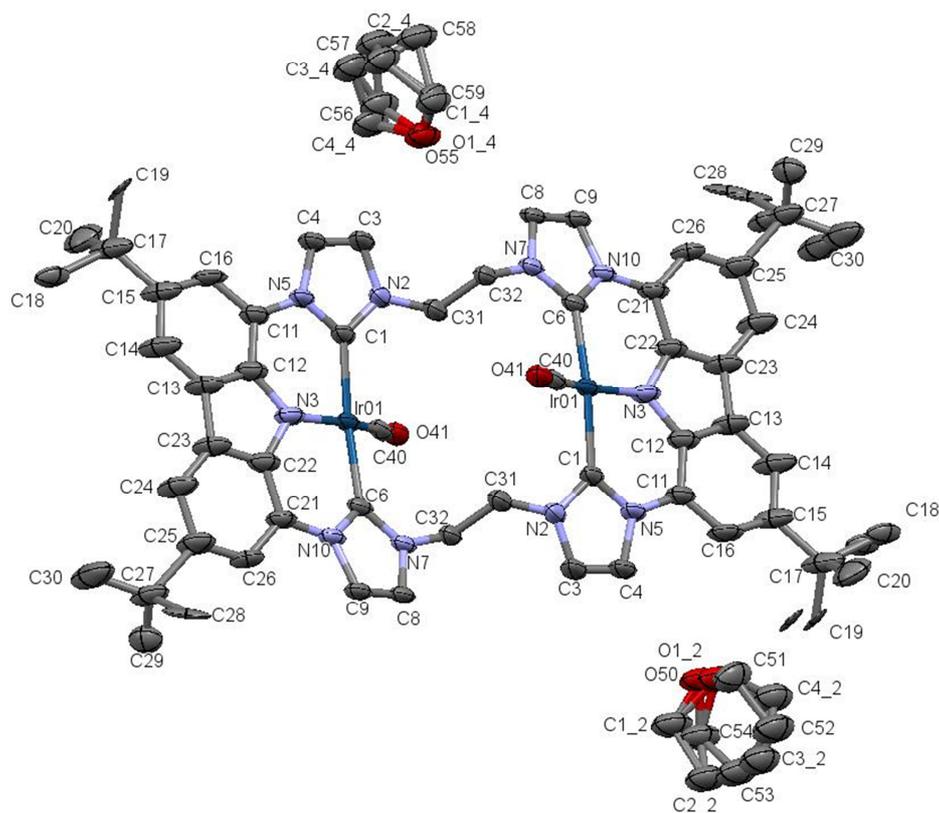
C.9 [Ir₂(bimca^{C2})₂(CO)₂] (10-3)

Table 1. Crystal data and structure refinement for mo_TS465_21082017_0m.

Identification code	mo_TS465_21082017_0m	
Empirical formula	C ₇₄ H ₉₂ Ir ₂ N ₁₀ O ₆	
Formula weight	1601.97	
Temperature	101(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.8444(4) Å	α = 106.0360(10)°.
	b = 12.2295(5) Å	β = 94.0180(10)°.
	c = 15.5006(7) Å	γ = 106.3580(10)°.
Volume	1698.66(12) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.566 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.974 mm ⁻¹	
F(000)	808	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	1.385 to 28.227°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	

Reflections collected	44977
Independent reflections	8382 [R(int) = 0.0960]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8382 / 756 / 575
Goodness-of-fit on F ²	0.981
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1046
R indices (all data)	R1 = 0.1062, wR2 = 0.1305
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.814 and -3.043 e.Å ⁻³

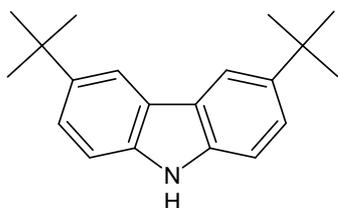
Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x 10³) for mo_TS465_21082017_0m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O14	2900(60)	790(30)	4550(40)	70(1)
C14	3490(90)	590(30)	3680(40)	72(2)
C24	3000(40)	-780(20)	3320(20)	77(3)
C34	2410(40)	-1260(20)	4080(20)	80(4)
C44	2080(40)	-280(30)	4790(30)	75(3)
O12	1400(30)	12450(20)	7820(30)	79(3)
C12	-100(30)	12300(20)	8000(20)	77(3)
C22	-180(30)	13559(19)	8090(20)	78(4)
C32	1100(20)	14250(20)	7740(20)	81(4)
C42	2250(20)	13640(20)	7760(20)	83(4)
N(2)	305(6)	7790(5)	5845(6)	56(2)
C(3)	-69(8)	8801(7)	6222(7)	63(2)
C(4)	992(8)	9546(7)	6877(7)	58(2)
N(5)	2027(6)	8981(5)	6898(5)	50(2)
C(6)	3709(7)	5375(6)	5906(6)	44(2)
N(7)	3307(6)	4221(5)	5333(5)	45(2)
C(8)	4093(7)	3565(6)	5599(6)	45(2)
C(9)	5019(7)	4273(6)	6336(6)	46(2)
N(10)	4793(6)	5393(5)	6532(5)	43(1)
C(11)	3295(8)	9488(7)	7553(6)	50(2)
C(12)	4168(8)	8801(7)	7680(6)	48(2)
C(13)	5409(10)	9331(8)	8326(6)	58(2)
C(14)	5806(11)	10531(9)	8854(6)	70(3)
C(15)	4970(11)	11236(8)	8728(6)	63(2)

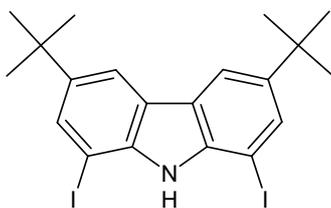
C Röntgenstrukturdaten

C(16)	3726(9)	10687(7)	8078(6)	55(2)
C(17)	5398(11)	12594(9)	9218(7)	72(3)
C(21)	5641(8)	6400(7)	7257(6)	46(2)
C(20)	5734(12)	13264(8)	8517(7)	78(3)
C(22)	5202(8)	7413(7)	7533(6)	48(2)
C(23)	6111(10)	8422(8)	8241(6)	58(2)
C(26)	6949(9)	6421(7)	7673(6)	52(2)
C(25)	7836(10)	7401(8)	8364(7)	63(2)
C(24)	7423(10)	8429(8)	8654(6)	64(2)
C(29)	10161(10)	7025(9)	8009(8)	60(2)
C(32)	2147(7)	3637(6)	4555(6)	49(2)
C(31)	-703(7)	6772(7)	5124(7)	57(2)
C(40)	2054(7)	6141(6)	4767(6)	42(2)
O(41)	1704(5)	5919(5)	3991(5)	54(1)
O(50)	1080(20)	12203(19)	7800(20)	73(3)
C(51)	1680(20)	12772(16)	7140(16)	80(4)
C(52)	1790(30)	14094(19)	7541(18)	91(5)
C(53)	520(30)	14000(20)	8029(19)	88(5)
C(54)	320(20)	12901(19)	8264(16)	75(4)
O(55)	2920(20)	723(14)	4528(16)	56(1)
C(56)	2501(19)	-362(15)	4733(15)	77(4)
C(57)	3240(20)	-1194(13)	4144(12)	78(4)
C(58)	4080(20)	-523(13)	3627(12)	80(4)
C(59)	3560(40)	499(14)	3717(19)	63(2)
C(1)	1632(7)	7879(6)	6242(6)	51(2)
N(3)	3995(6)	7612(5)	7200(5)	46(2)
Ir(01)	2761(1)	6681(1)	5973(1)	44(1)
C(30)	10470(40)	8630(30)	9290(30)	104(12)
C(28)	9150(40)	6560(30)	9240(20)	67(8)
C(27)	9540(30)	7470(30)	8690(20)	61(5)
C(19)	4480(30)	13160(20)	9760(30)	35(6)
C(18)	7070(40)	13160(40)	9780(30)	53(7)
C(27)	9120(20)	7230(20)	8810(17)	44(4)
C(19)	3976(19)	12780(16)	9616(14)	59(4)
C(18)	6550(20)	12940(20)	10031(15)	91(7)
C(28)	8810(40)	6140(20)	9180(20)	59(6)
C(30)	9900(30)	8371(19)	9622(18)	68(6)

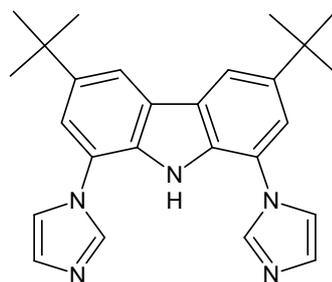
D Molekülverzeichnis



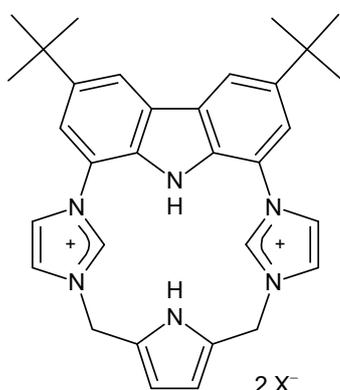
1



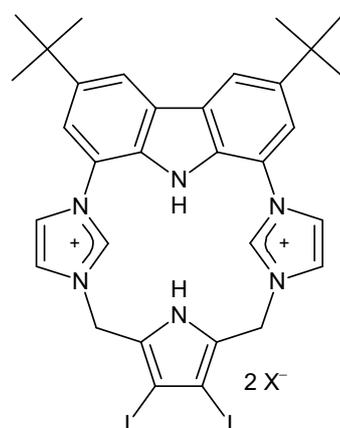
2



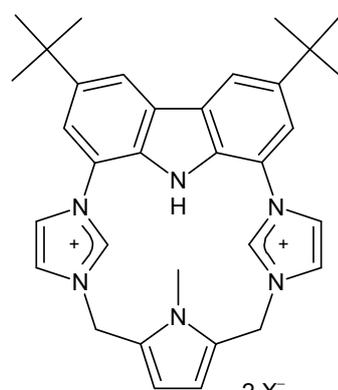
3



4a-c



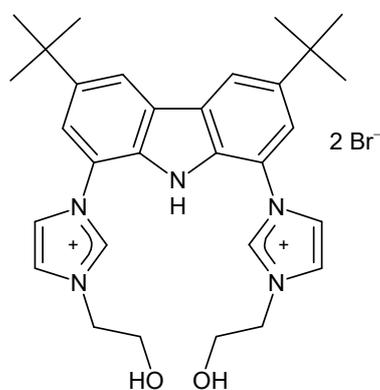
5



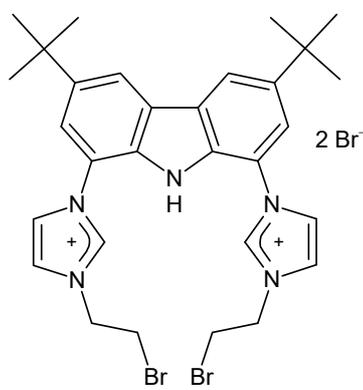
6a-c

X = I (a)
 BF₄⁻ (b)
 PF₆⁻ (c)

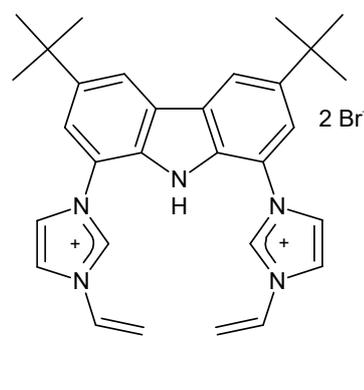
X = I (a)
 BF₄⁻ (b)
 PF₆⁻ (c)



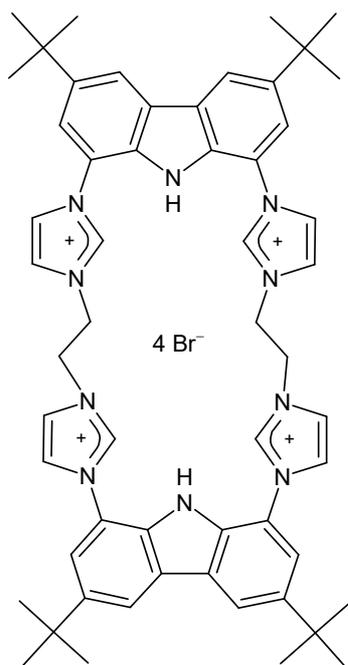
7



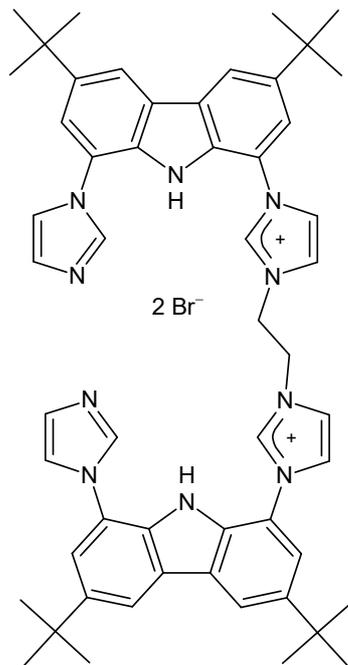
8



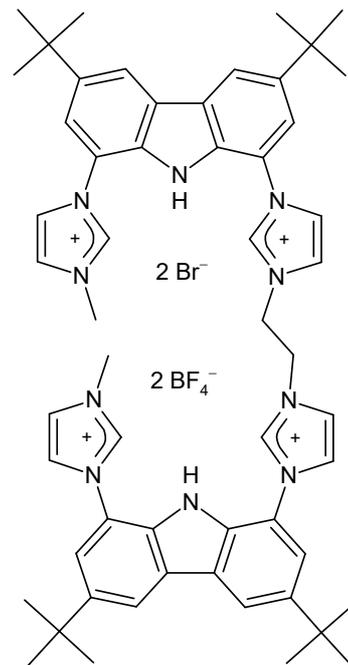
9



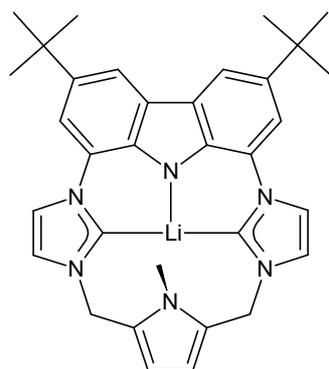
10



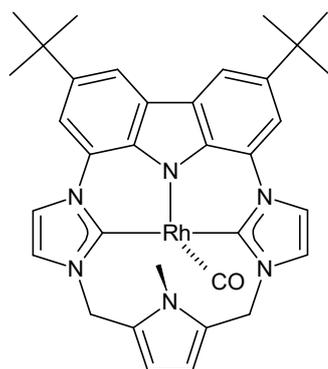
11



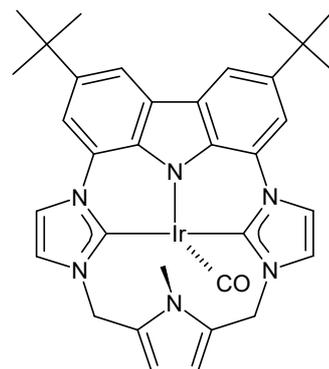
12



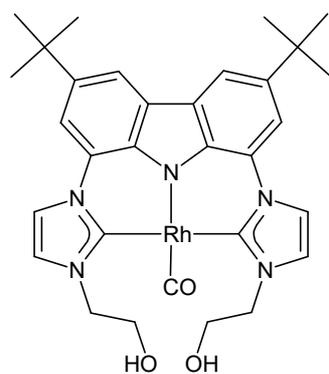
6-1



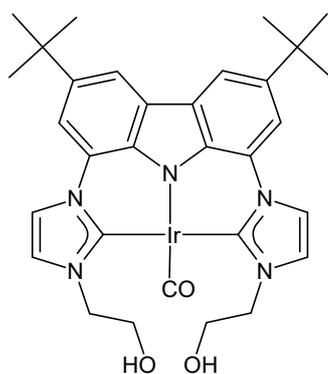
6-2



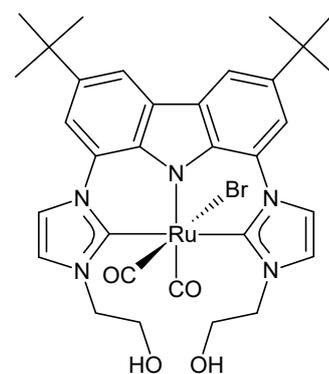
6-3



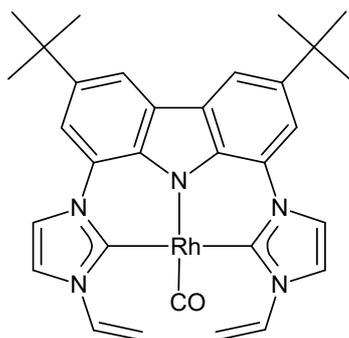
7-2



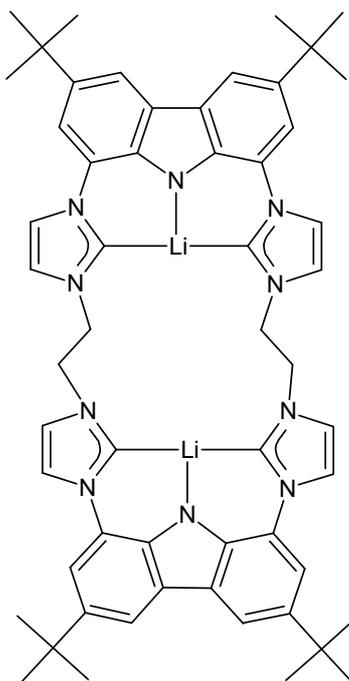
7-3



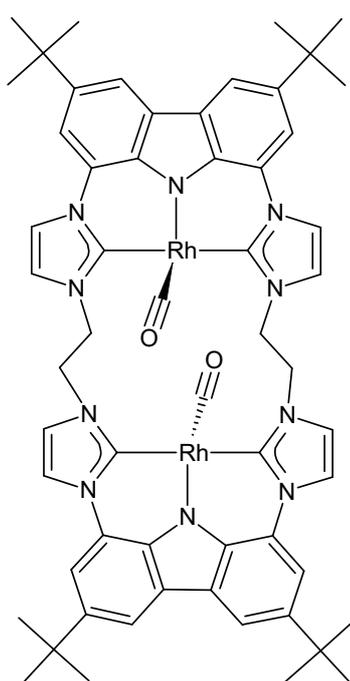
7-4



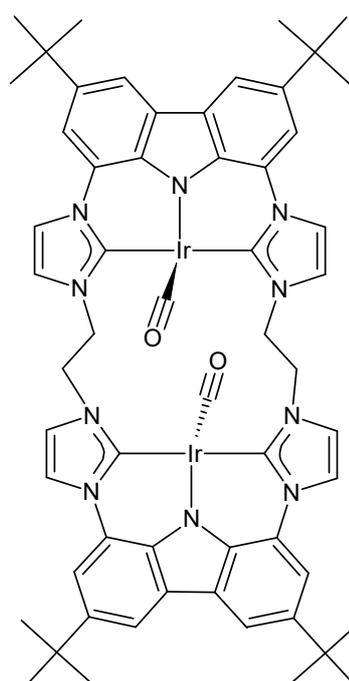
9-2



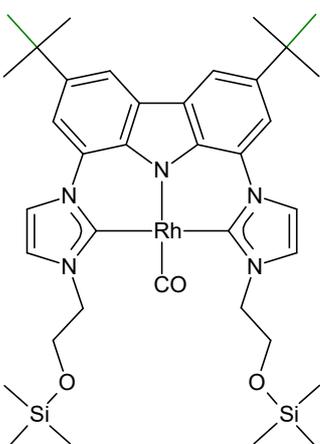
10-1



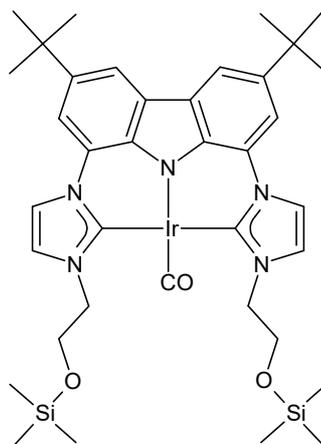
10-2



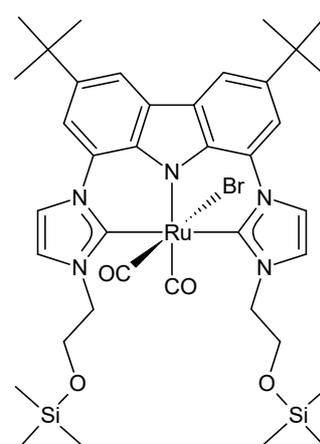
10-3



14-2



14-3



14-4

E Veröffentlichungen

Publikationen

E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9160–9169.

Vorträge

Variationen des Pincer-Liganden Bimca – Anorganisches Seminar, Universität Tübingen, **2017**.

Posterpräsentationen

Synthesis and Reactivity of Macrocyclic Bisimidazolium Salts, 5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul, **2014**.

Optimization in the Synthesis and Synthesis of new Bisimidazolium Salts, International Conference on Organometallic Chemistry XXI, Bratislava, **2015**.

Synthese eines tetradentaten Bisimidazoliumsalzes, 12. Iminiumsalztagung, Goslar, **2015**.

Synthesis of a new Dianionic Bis-N-heterocyclic Carbene, Koordinationschemietreffen, Kiel, **2016**.

Synthesis of New Imidazolium Salt Ligand Precursors, 6th EuCheMS Chemistry Congress, Sevilla, **2016**.

Synthesis of New N-heterocyclic Carbene ligands, Koordinationschemietreffen, Potsdam, **2017**.

Highly Nucleophilic Dinuclear NHC Complexes, International Conference on Organometallic Chemistry XXII, Amsterdam, **2017**.

F Literaturverzeichnis

- [1] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [2] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chemie* **1964**, *76*, 645.
- [3] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [4] H.-W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [5] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [6] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *1*, 11027–11028.
- [7] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [8] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [9] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [10] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [11] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*, Wiley-VCH, **2014**.
- [12] D. Bourissou, O. Guerret, P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [13] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chemie* **1960**, *72*, 494–494.
- [14] O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley-VCH, **2010**.
- [15] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640–3646.

- [16] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [17] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [19] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [20] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [21] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [22] S. Bellemin-Laponnaz, S. Dagorne, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8747–8774.
- [23] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [24] D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387.
- [25] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [26] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.
- [27] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Dalt. Trans.* **1975**, 1020–1024.
- [28] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857.
- [29] M. Q. Slagt, G. Rodríguez, M. M. P. Grutters, R. J. M. Klein Gebbink, W. Klopper, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1331–1344.
- [30] M. Albrecht, G. Van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781.

- [31] J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 9, 839–840.
- [32] E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- [33] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, 20, 5485–5488.
- [34] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, 2001–2003.
- [35] R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem. Commun.* **2004**, 44, 698–699.
- [36] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024–1030.
- [37] D. K. Cabbiniss, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6540–6541.
- [38] A. Srinivasan, H. Furuta, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 10–20.
- [39] J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2001**, 20, 1276–1278.
- [40] R. S. Simons, J. C. Garrison, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3423–3425.
- [41] P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 10278–10288.
- [42] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3677–3707.
- [43] E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, 40, 9160–9169.
- [44] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1897–1900.
- [45] E. Jürgens, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.

- [46] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [47] A. Seyboldt, B. Wucher, S. Hohnstein, K. Eichele, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Organometallics* **2015**, *34*, 2717–2725.
- [48] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 202–208.
- [49] A. Seyboldt, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2014**.
- [50] B. Wucher, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2008**.
- [51] M. Moser, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2007**.
- [52] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalt. Trans.* **2003**, 2718–2727.
- [53] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593.
- [54] M. Inoue, T. Suzuki, M. Nakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1140–1141.
- [55] A. Hameurlaine, W. Dehaen, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 957–959.
- [56] A. Treibs, H. G. Kolm, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *614*, 176–198.
- [57] L. J. Lambourne, P. W. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1947**, *420*, 1167–1168.
- [58] R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Org. Chem.* **1956**, *78*, 5623–5627.
- [59] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469.
- [60] F. Ullmann, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1903**, *36*, 2382–2384.
- [61] S. Trzmiel, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2014**.

- [62] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.
- [63] E. Sperotto, G. P. M. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 10338–10351.
- [64] M. Mansour, R. Giacobazzi, A. Ouali, M. Taillefer, A. Jutand, *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, *2*, 6051–6053.
- [65] P. Kaswan, K. Pericherla, A. Kumar, *Synlett* **2013**, *24*, 2751–2757.
- [66] C. Chen, W. Chen, H. Qiu, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13405–13412.
- [67] I. Güell, X. Ribas, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3188–3195.
- [68] H. Wu, H.-Y. Liu, Y.-Y. Liu, J. Yang, B. Liu, J.-F. Ma, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1818–1820.
- [69] A. Tronnier, T. Strassner, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 9847–9851.
- [70] G. B. Bachman, L. V. Heisey, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2496–2499.
- [71] M. Moser, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2004**.
- [72] R. A. Barcock, N. A. Moorcroft, R. C. Starr, J. H. Young, L. S. Fuller, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1187–1190.
- [73] T. D. Lash, S. A. Jones, G. M. Ferrence, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12786–12787.
- [74] J. Jusélius, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2145–2151.
- [75] J. I. Wu, I. Fernández, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 315–321.
- [76] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [77] K. S. Kim, Y. M. Sung, T. Matsuo, T. Hayashi, D. Kim, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 7882–7889.

- [78] A.-T. Schmidt, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2013**.
- [79] C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M. C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5691–5694.
- [80] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalt. Trans.* **2003**, 2718.
- [81] G. Sanchez, A. Espinosa, D. Curiel, A. Tarraga, P. Molina, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9725–9737.
- [82] Q. Liu, Y. Tor, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2571–2572.
- [83] A. Kirschning, M. A. Hashem, H. Monenschein, L. Rose, K. U. Schöning, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6522–6526.
- [84] A. K. Feldman, B. Colasson, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3897–3899.
- [85] S. Samala, R. K. Arigela, R. Kant, B. Kundu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2491–2500.
- [86] J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5649–5651.
- [87] T. Ishiyama, J. Takagi, Y. Yonekawa, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1103–1106.
- [88] L. Arnold, H. Norouzi-Arasi, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 970–972.
- [89] R. Miethchen, R. Randow, R. Listemann, J. Hildebrandt, K. Kohlheim, *Adv. Synth. Catal.* **1989**, 799–805.
- [90] M. Bielawski, A. David, B. Olofsson, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4602–4607.
- [91] M. Bielawski, J. Malmgren, L. M. Pardo, Y. Wikmark, B. Olofsson, **2014**, 19–22.
- [92] Z.-Q. Zhu, S. Xiang, Q.-Y. Chen, C. Chen, Z. Zeng, Y.-P. Cui, J.-C. Xiao, *Chem.*

- Commun.* **2008**, 5016.
- [93] S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 877–889.
- [94] M. Chmielewski, M. Charon, J. Jurczak, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3501–3504.
- [95] Buu-Hoi, R. Royer, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1198–1205.
- [96] U. Tilstam, H. Weinmann, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 384–393.
- [97] Y. Wang, L. Li, H. Ji, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50*, 2344–2346.
- [98] L. Gu, T. Lu, M. Zhang, L. Tou, Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1077–1082.
- [99] H. Raudnitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1927**, *60*, 738–743.
- [100] W. M. Cumming, I. V. Hopper, T. S. Wheeler, *Systematic Organic Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, **1937**.
- [101] T. Hafner, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**.
- [102] N. Ahmed, I. Geronimo, I.-C. Hwang, N. J. Singh, K. S. Kim, *Chemistry* **2011**, *17*, 8542–8548.
- [103] I. T. Kim, R. L. Elsenbaumer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1087–1090.
- [104] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153–195.
- [105] J. B. Conant, L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 1858–1881.
- [106] V. Nair, A. Deepthi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1862–1891.
- [107] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175.
- [108] P. Vanýsek, *CRC Handb. Chem. Physics*, 87th Ed. **2005**, 1–10.

- [109] A. J. Fatiadi, *Synthesis (Stuttg)*. **1976**, 2, 65–104.
- [110] A. J. Fatiadi, *Synthesis (Stuttg)*. **1976**, 3, 133–167.
- [111] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9640–9642.
- [112] M. A. Zolfigol, D. Azarifar, B. Maleki, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2181–2183.
- [113] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 891–893.
- [114] I. Lorenz, Bachelorarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2017**.
- [115] B. Das, V. S. Reddy, M. R. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6717–6719.
- [116] G. W. Kabalka, M. Varma, R. S. Varma, P. C. Srivastava, F. F. Knapp, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2386–2388.
- [117] G. R. Pettit, M. R. Chamberland, D. S. Blonda, M. A. Vickers, *Can. J. Chem.* **1904**, 42, 1699–1706.
- [118] I. Langman, A. F. McKay, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1949**, 14, 550–554.
- [119] P. L. Arnold, S. A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5981–5984.
- [120] I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2009**, 28, 3532–3536.
- [121] M. Brendel, J. Wenz, I. V. Shishkov, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2015**, 34, 669–672.
- [122] O. V Ozerov, C. Guo, V. A. Papkov, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4792–4793.
- [123] L. Fan, L. Yang, C. Guo, B. M. Foxman, O. V Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 4778–4787.
- [124] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717–8724.

- [125] S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 50–58.
- [126] H. Firouzabadi, B. Karimi, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1633–1641.
- [127] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Oxford, **2003**.
- [128] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures, **1997**.
- [129] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **1990**.
- [130] G. M. Sheldrick, SHELXTL; Bruker Analytical X-Ray Division, Madison, WI, **2001**.
- [131] D. Ripin, D. Evans, *pKa Tables*, **2005**.
- [132] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.

