

Synthese verschiedener alkylgruppenhaltiger Bimca-Ligandenvorstufen und -Metallkomplexe

Dissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Ronja Jordan
aus Fürth

Tübingen
2020

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	21.12.2020
Stellvertretender Dekan:	Prof. Dr. József Fortágh
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Doris Kunz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 2017 bis November 2020 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Doris Kunz im Institut der Anorganischen Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Doris Kunz für die Möglichkeit diese Arbeit in Ihrem Arbeitskreis angefertigt haben zu dürfen, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die sehr gute Betreuung.

„Aus großer Kraft folgt große Verantwortung“

Ben Parker

Für meine Familie

V

Abstract (German)

In dieser Arbeit werden verschiedene CNC-Pincer-Ligandenvorstufen abgeleitet von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(imidazolin-2-yliden)-9-carbazolid (**bimca**) synthetisiert, mit Basen an den aciden Protonen deprotoniert und mit Übergangsmetallvorstufen umgesetzt.

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese der macrocyclischen ($\text{Hbimca}^{\text{C}5\text{-C}8}$)- 2HPF_6 Ligandenvorstufen und auch den offenkettigen Derivaten ($\text{Hbimca}^{\text{Brompentyl-Bromoctyl}}$)- 2HPF_6 . Die vorher schwierige Syntheseroute von ($\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}}$)- 2HPF_6 konnte vereinfacht werden. Die aciden Protonen der macrocyclischen Ligandenvorstufen werden anschließend mit Alkalimetallbasen deprotoniert. Für die offenkettigen bimca-Derivate mit Bromalkylsubstituenten und das pyrrolhaltige Derivat wird DBU als Base eingesetzt. Auf diese Weise kann eine Eliminierung von HBr, wie sie bei starken Basen als Nebenreaktion auftritt und auch gezielt durchgeführt wird, vermieden werden.

Die Umsetzung der macrocyclischen Alkalimetallkomplexe erfolgt durch Transmetallierung mit verschiedenen Metallvorstufen, unter anderem zu Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexen. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}5\text{-C}8})\text{CO}]$ werden anschließend als Katalysator in der *Meinwald*-Umlagerung getestet. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der Ligandenvorstufe ($\text{Hbimca}^{\text{C}5}$)- 2HPF_6 . Ausgehend von diesem erfolgt die Synthese des carbonylfreien Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}5})]$, der als Hydrierkatalysator getestet wird. Das Besondere an diesem ist die Möglichkeit des Ligandensystems zur Selbststabilisierung durch Transferhydrierung unter Bildung einer Doppelbindung in der Alkylkette. Das gleiche Strukturmotiv kann durch Umsetzung von $[\text{K}(\text{bimca}^{\text{C}5})]$ mit einer Ruthenium- oder Cobaltvorstufe zu $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}5})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ bzw. $[\text{Co}(\text{bimca}^{\text{C}5})]$ beobachtet werden. Anhand zweier Rutheniumkomplexe $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}5})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ und $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}5})\text{Cp}^*]$ können die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des $\text{bimca}^{\text{C}5}$ veranschaulicht werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Cobalt- und Eisenkomplexen in Form von $[\text{M}(\text{bimca}^{\text{X}})_2]$ abhängig von der Oxidationsstufe des Metalls ist.

Abstract (Englisch)

The synthesis of different CNC pincer ligands derived from 3,6-di-*tert*-butyl-1,8-bis-(imidazolin-2-ylidene)-9-carbazolid (**bimca**) are presented. The deprotonation of the ligand precursors with different bases at the acidic hydrogen atoms and further reaction with transition metal precursors are shown.

A part of this thesis deals with the synthesis of the macrocyclic (Hbimca^{C5-C8})·2HPF₆ proligands and also the open-chain derivatives (Hbimca^{Bromopentyl-Bromooctyl})·2HPF₆. The previously difficult synthesis of (H₂bimca^{cyPy})·2HPF₆ has now been simplified. The acidic hydrogen atoms of the macrocyclic ligand precursors are deprotonated with alkali metal bases. DBU is used for the open-chain bimca derivatives with bromoalkyl substituents and the pyrrole containing derivative. Using DBU, the acidic NH group is deprotonated first and afterwards in presence of two further equivalents of DBU this intermediate reacts with rhodium and iridium carbonyl precursors. Hereby, an elimination of HBr can be avoided, which occurs as a side reaction with strong bases and is also carried out in a targeted manner.

The transmetallation of the macrocyclic alkali metal complexes takes place with various metal precursors, including rhodium and iridium carbonyl complexes. The complexes [Rh(bimca^{C5-C8})CO] are tested as catalysts in the *Meinwald* rearrangement. A special focus is on the (Hbimca^{C5})·2HPF₆ ligand precursor. It is the starting point for the synthesis of the carbonyl-free rhodium complex [Rh(bimca^{C5})], which is tested as a hydrogenation catalyst. It stabilizes itself through transfer hydrogenation to give a double bond in the carbon chain. The same structural motif can be observed in [Ru(bimca^{C5})(PPh₃)Br] or [Co(bimca^{C5})], which can be obtained by reacting [K(bimca^{C5})] with a ruthenium or cobalt precursor.

Different coordination modes of the bimca^{C5} ligand can be illustrated by synthesis of the ruthenium complexes [Ru(bimca^{C5})(PPh₃)Br] and [Ru(bimca^{C5})Cp*]. Furthermore, it can be shown that the formation of cobalt and iron complexes [M(bimca^X)₂] is dependent on the oxidation state of the metal.

Inhaltsverzeichnis

<i>Abstract (German)</i>	VII
<i>Abstract (Englisch)</i>	IX
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	XI
1 Einleitung	1
1.1 N-heterocyclische Carbene.....	1
1.2 Metallkomplexe mit NHCs.....	4
1.3 Pincerligandensysteme	5
2 Motivation und Zielsetzung	7
3 Ligandenvorstufen	9
3.1 Synthese von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-di-1 <i>H</i> -imidazol-1-yl-9 <i>H</i> -carbazol.....	9
3.2 Synthese von Liganden mit geschlossener Alkylkette (2 – 5).....	9
3.3 Synthese von offenkettigen Liganden mit Alkylbromidketten (6 – 9)	13
3.4 Versuche zur Synthese funktionalisierter macrocyclischer Liganden	16
3.5 Optimierung der Synthese von (H ₂ bimca ^{cyPy})·2HPF ₆ (12)	20
4 Synthese von Lithiumkomplexen (2-Li – 5-Li)	24
4.1 Darstellung von Li(bimca ^{C5}) (2-Li).....	25
4.2 Darstellung von [Li(bimca ^{C6})] (3-Li), [Li(bimca ^{C7})] (4-Li) und [Li(bimca ^{C8})] (5-Li)	30
4.3 Deprotonierung von (Hbimca ^{Methoxy})·2HBr (11-Methyl) und dessen Umsetzung zu Metallkomplexen.....	39
5 Synthese von Kaliumkomplexen (2-K – 4-K und 13-K)	42
6 Metallfreie Deprotonierung	45
6.1 Deprotonierung von offenkettigen Ligandenvorstufen mit Alkylbromidketten ...	46
6.2 Versuche zur Synthese von [(bimca ^{cyPy})·2HDBU] (12-DBU)	48

7	Synthese von Übergangsmetallkomplexen.....	52
7.1	Iridium- und Rhodiumcarbonylkomplexe	52
7.1.1	Macrocyclische Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe	54
7.1.2	Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})\text{CO}]$ (13-RhCO) und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})\text{CO}]$ (13-IrCO)	68
7.1.3	Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Py}})\text{CO}]$ (14)	71
7.1.4	Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}^5\text{Br}})\text{CO}]$ (6-RhCO) und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}^5\text{Br}})\text{CO}]$ (6-IrCO)	74
7.1.5	Offenkettige Verbindungen mit endständiger Doppelbindung	79
7.2	Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}^5})]$ (2-Rh)	84
7.3	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}^5})\text{Cp}^*]$ (2-RuCp*)	95
7.4	Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}^5})\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ (16)	99
7.5	Synthese von $[\text{Mn}(\text{bimca}^{\text{C}^5})\text{CO}]$ (2-Mn)	105
7.6	Synthese verschiedener Cobaltkomplexe	107
7.6.1	Synthese von $[\text{Co}(\text{bimca}^{\text{C}^5})]$	107
7.6.2	Synthese von $[\text{Co}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})_2\text{Br}]$ (13-Co)	110
7.7	Darstellungsversuche von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2\text{BF}_4]$ (17) und von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2]$ (18) ...	114
8	Zusammenfassung und Ausblick	120
9	Experimenteller Teil	124
9.1	Arbeitstechniken	124
9.1.1	Allgemeines	124
9.1.2	Analysemethoden	124
9.2	Arbeitsvorschriften	127
9.2.1	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{C}^5}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (2) ^{35, 58}	127
9.2.2	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{C}^6}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (3)	128
9.2.3	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{C}^7}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (4) ³⁵	129
9.2.4	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{C}^8}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (5)	131
9.2.5	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{Brompentyl}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (6) ⁵⁸	132
9.2.6	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{Bromhexyl}}) \cdot 2\text{HBr}$ (7)	134
9.2.7	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{Bromheptyl}}) \cdot 2\text{HBr}$ (8)	136
9.2.8	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{Bromoctyl}}) \cdot 2\text{HBr}$ (9)	138
9.2.9	Darstellung von N-Bis(2-Bromoethyl)amin Hydrobromid	140
9.2.10	Darstellung von $(\text{Hbimca}^{\text{NH}}) \cdot 2\text{HX}$ (10) ³⁸	141

9.2.11	Darstellung von (Hbimca ^{Methoxy})-2HBr (11-Methyl)	142
9.2.12	Darstellung von (H ₂ bimca ^{cyPy})-2HPF ₆ (12) ³⁸	143
9.2.13	Darstellung von (Hbimca ^{Allyl})-2HBr (13) ³⁵	145
9.2.14	Deprotonierungsreaktionen.....	146
	Allgemeine Vorschrift für Deprotonierungsreaktion	146
	[Li(bimca ^{C5})] (2-Li).....	147
	[Li(bimca ^{C6})] (3-Li).....	147
	[Li(bimca ^{C7})] (4-Li).....	148
	[Li(bimca ^{C8})] (5-Li).....	148
	[Li(bimca ^{Methoxy})] (11-Methyl-Li)	149
	[K(bimca ^{C5})] (2-K).....	149
	[K(bimca ^{C6})] (3-K).....	150
	[K(bimca ^{C7})] (4-K).....	150
9.2.15	Allgemeine Vorschrift für Deprotonierungsreaktionen mit DBU	151
	[(bimca ^{Brompentyl})-2HBr] (6-HBr)	151
	[(bimca ^{Bromhexyl})-2HBr] (7-HBr)	152
	[(bimca ^{Bromheptyl})-2HBr] (8-HBr)	152
	[(bimca ^{Bromoctyl})-2HBr] (9-HBr).....	153
9.2.16	Darstellung von [(H ₂ bimca ^{cyPy}) DBU] (12-DBU).....	154
9.2.17	Darstellung von [Rh(bimca ^{C5})CO] (2-RhCO) ^{39, 58}	155
9.2.18	Darstellung von [Rh(bimca ^{C6})CO] (3-RhCO).....	156
9.2.19	Darstellung von [Rh(bimca ^{C7})CO] (4-RhCO).....	158
9.2.20	Darstellung von [Rh(bimca ^{C8})CO] (5-RhCO).....	159
9.2.21	Darstellung von [Ir(bimca ^{C5})CO] (2-IrCO)	161
9.2.22	Darstellung von [Ir(bimca ^{C6})CO] (3-IrCO)	163
9.2.23	Darstellung von [Ir(bimca ^{C7})CO] (4-IrCO)	165
9.2.24	Darstellung von [Ir(bimca ^{C8})CO] (5-IrCO)	167
9.2.25	Darstellung von [Rh(bimca ^{Allyl})CO] (13-RhCO).....	168
9.2.26	Darstellung von [Ir(bimca ^{Allyl})CO] (13-IrCO).....	169
9.2.27	Darstellung von [Rh(bimca ^{Py})CO] (14)	170
9.2.28	Darstellung von [Rh(bimca ^{Brompentyl})CO] (6-RhCO)	172
9.2.29	Darstellung von [Ir(bimca ^{Brompentyl})CO] (6-IrCO).....	173
9.2.30	Darstellung von [Rh(bimca ^{Pentylen})CO] (15-RhCO)	174
9.2.31	Darstellung von [Ir(bimca ^{Pentylen})CO] (15-IrCO).....	176
9.2.32	Darstellung von [Rh(bimca ^{C5})] (2-Rh)	177
9.2.1	Darstellung von [Ru(bimca ^{C5})Cp*] (2-RuCp*) ⁵⁸	179

9.2.1	Darstellung von [Ru(bimca ^{C5})(PPh ₃)Br] (16)	180
9.2.1	Darstellung von [Ru(bimca ^{C5})BrL] (16-H)	182
9.2.1	Darstellung von [Mn(bimca ^{C5})(CO) ₂] (2-Mn)	183
9.2.2	Darstellung von [Co(bimca ^{allyl}) ₂] (13-Co)	184
9.2.3	Darstellung von [Co(bimca ^{C5})Cl] (2-CoCl)	185
9.2.4	Darstellung von [Co(bimca ^{C5})] (2-Co)	186
9.2.1	Darstellung von [Fe(bimca) ₂ BF ₄] (17)	188
9.2.2	Darstellung von [Fe(bimca) ₂] (19)	189
10	Röntgenstrukturdaten	190
10.1	[(Hbimca^{C7})-2HPF₆] (3)	190
10.2	[(Hbimca^{C5Br})-2HPF₆] (6)	192
10.3	[(Hbimca^{C7Br})-2Br] (8)	194
10.4	[Li(bimca^{C5})] (2-Li)	196
10.5	[K(bimca^{C5})] (2-K)	198
10.6	[Rh(bimca^{C6})CO] (3-RhCO)	200
10.7	[Ir(bimca^{C5})CO] (2-IrCO)	202
10.1	[Ir(bimca^{C6})CO] (3-IrCO)	204
10.2	[Ir(bimca^{C7})CO] (4-IrCO)	206
10.3	[Rh(bimca^{allyl})CO] (13-RhCO)	208
10.4	[Ir(bimca^{allyl})CO] (13-IrCO)	210
10.5	[Rh(bimca^{Pv})CO] (14)	212
10.6	[Rh(bimca^{C5})] (2-Rh)	214
10.7	[Ru(bimca^{C5})Cp*] (2-RuCp*)	216
10.1	[Ru(bimca^{C5})(CO)Br] (17)	218
10.2	[Co(bimca^{allyl})₂] (13-Co)	220
10.3	Nebenprodukt von 13-Co	222
10.4	[Fe(bimca^{Me})Cl₂]	224

Abkürzungsverzeichnis:	226
11 Molekülverzeichnis	228
12 Publikationsliste	234
13 Danksagung	236
14 Literaturverzeichnis	238

1 Einleitung

1.1 N-heterocyclische Carbene

Carbene sind zweiwertige Kohlenstoffe mit Elektronensextett in der Valenzschale und galten lange als sehr reaktiv, kurzlebig und nicht isolierbar.¹ *Wanzlick* und *Schönherr* haben in den 1960er Jahren die ersten N-heterocyclischen Carbene (NHC) in komplexierter Form beschrieben.² 1988 beschrieben *Igau et al.* die Synthese des ersten isolierbaren Carbens, das durch Wechselwirkung mit benachbarten Phosphor- und Siliziumsubstituenten ermöglicht wurde.³ *Arduengo et al.* isolierten 1991 die ersten thermisch stabilen NHCs mit Adamantylresten.⁴ Ihnen war es möglich die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären und die Stabilität des Carbens bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit zu bestätigen.^{1,5} Diese Errungenschaft war grundlegend für folgende intensive Forschungsarbeiten in der metallorganischen Chemie über derartige Verbindungen und ihre Metallkomplexe.⁶ Die Beliebtheit der NHCs kann in wenigen Punkten zusammengefasst werden. Ihre Größe, Stereochemie und elektronischen Eigenschaften sind variierbar, da sie modular aufgebaut sind. Außerdem sind Übergangsmetall-NHC-Komplexe leicht herstellbar und besitzen eine starke Metall-NHC-Bindung.⁷ In Abbildung 1 sind einige N-heterocyclische Carbene dargestellt, die zur Komplexbildung Anwendung finden.^{2,8}

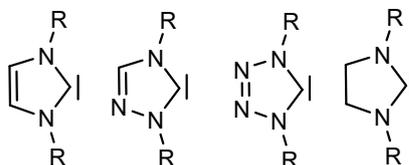


Abbildung 1: NHCs abgeleitet von Imidazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol und Imidazolidin.^{1,8}

Die elektronische Struktur der NHCs ist ursächlich für deren Stabilität und kann anhand einfacher Carbene beschrieben werden (Abbildung 2).¹ Carbenkohlenstoffe mit einer linearen Geometrie liegen mit zwei entarteten p-Orbitalen vor (links). Im gewinkelten Carben führt die sp^2 -Hybridisierung zur energetischen Stabilisierung eines der beiden

Orbitale. Deshalb liegt dies relativ zum p_y -Orbital energetisch stabilisiert vor (Abbildung 2, Mitte und rechts).

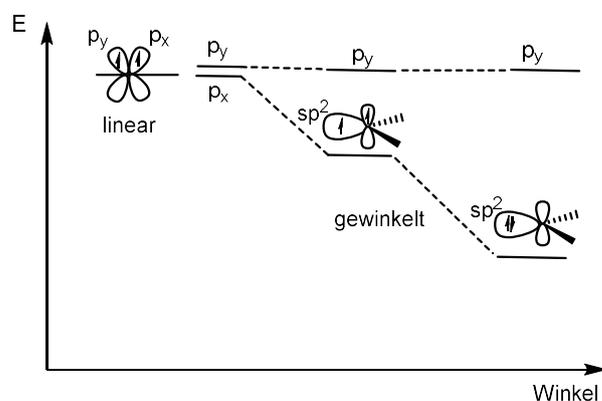


Abbildung 2: Erläuterung der elektronischen Struktur der Carbene.^{9, 10}

Die beiden nicht-bindenden Elektronen am Carbenkohlenstoffatom können je nach Geometrie die beiden leeren Orbitale p_x und p_y (Abbildung 3, links) beziehungsweise p_y - und sp^2 -Orbital (Mitte) besetzen, was zu einem Triplett-Grundzustand führt.⁹ Alternativ können die beiden Elektronen das sp^2 -Orbital mit einem antiparallelen Spin besetzen, was einen Singulett-Grundzustand generiert wenn der Abstand zwischen sp^2 - und p -Orbital größer ist als die Spinpaarungsenergie (rechts).

Zusätzlich beeinflussen mesomere und induktive Effekte die Geometrie und auch die Spinmultiplizität.¹¹ Substituenten mit einem starken +I-Effekt am Carbenkohlenstoffatom geben dem Carben eine negative Partialladung und eine lineare Geometrie, da die zwei energetisch entarteten p -Orbitalen zu einem energetisch günstigeren Triplettcarben mit zwei ungepaarten Elektronen führen (Abbildung 2, links). Die gleiche Geometrie, jedoch im Singulettgrundzustand, liegt bei einem reinen -M-Effekt vor (z.B. mit Boralkylsubstituenten). Bei einem -I-Effekt ist die Carbeneinheit gewinkelt und liegt als Singulett vor.⁶ Liegt ein +M-Effekt vor wird Elektronendichte in das leere p_y -Orbital doniert und somit seine Energie erhöht. Deshalb liegt hierbei ebenfalls eine gewinkelte Geometrie und ein Singulettzustand vor. Triplettcarbene erinnern aufgrund ihrer Reaktivität an Diradikale. Die Reaktivität der Singulettcarbene kann durch das leere p_y -Orbital und das gefüllte sp^2 -Orbital sowohl elektrophil als auch nukleophil sein. Bei den NHCs (Abbildung 3) liegt aufgrund der benachbarten Stickstoffatome, sowohl ein -I- als

auch ein +M-Effekt vor und ist zusätzlich durch die cyclische Struktur bereits gewinkelt.^{12, 13, 14} Demnach haben die Carbenkohlenstoffatome der NHCs ein sp^2 -Hybridorbital und ein p-Orbital im Singulett-Grundzustand.

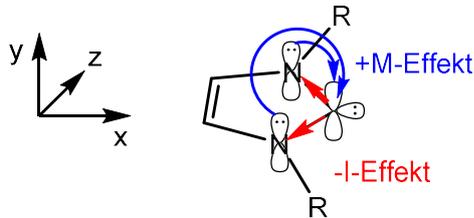


Abbildung 3: Elektronische Struktur der NHCs.¹⁰

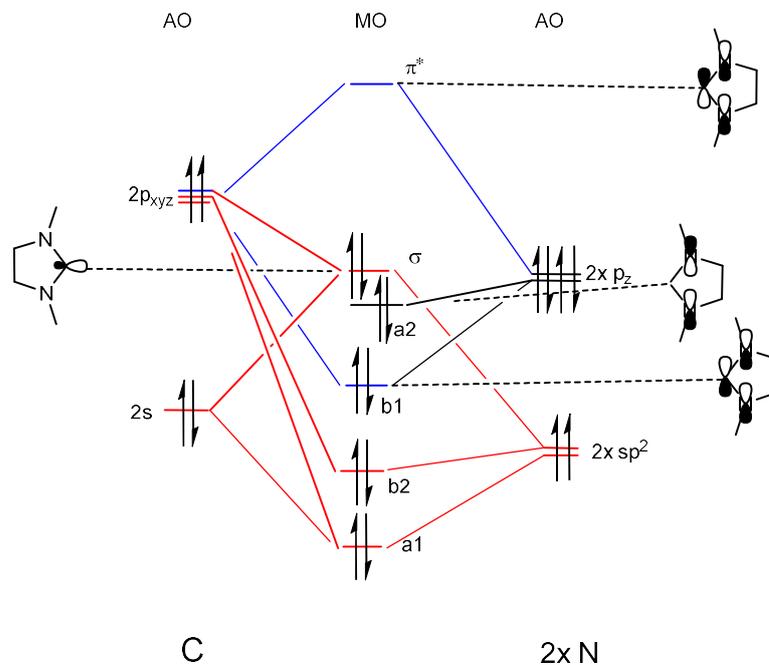


Abbildung 4: Vereinfachtes Molekülorbitalschema eines NHCs.^{15, 16, 17, 18, 38}

Der negative induktive Effekt der benachbarten Stickstoffatome erreicht eine Erniedrigung des HOMOs (highest occupied molecular orbital) durch Abziehen der Elektronendichte vom Carbenkohlenstoff aufgrund ihrer höheren Elektronegativität (Abbildung 4, rot).^{9, 12, 19} Das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) (blau) liegt energetisch hoch, bedingt durch die π -Donoreigenschaften der benachbarten Stickstoffatome. Die Stickstoffatome können durch die freien Elektronenpaare Elektronendichte in das leere p-Orbital des Carbens donieren, was den elektrophilen

Charakter des Carbens herabsetzt.²⁰ Das Absenken der relativen Energie des HOMOs (highest occupied molecular orbital) und das Erhöhen des LUMOs vergrößert die Energie zwischen dem Singulett- und Triplettzustand. Das erklärt die Stabilität der NHCs, die nucleophile (basische) Natur und resultiert in den charakteristischen starken σ -Donoreigenschaften.^{9, 21} Abbildung 3 nach *Hopkinson et al.* veranschaulicht die elektronischen Effekte.¹⁰ Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass eine Energiedifferenz von 2 eV notwendig ist für die Stabilisierung des Grundzustandes, während eine Energiedifferenz von weniger als 1.5 eV zwischen den relativen Energien von HOMO und LUMO den Triplett Grundzustand begünstigt.²²

1.2 Metallkomplexe mit NHCs

Öfele und *Wanzlick* berichteten 1968 von den ersten NHC-Metallkomplexen.^{23, 24, 25} Dabei setzte *Öfele* das Imidazoliumsalz mit einem Übergangmetallhydrid um und *Wanzlick et al.* ließen die NHC-Vorstufe mit einem Übergangmetallacetat reagieren. *Herrmann et al.* stellten 1995 NHC-Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen her (Abbildung 5).^{26, 27} Diese dienten als Vorbilder für viele folgende NHC-Metallkomplexe.

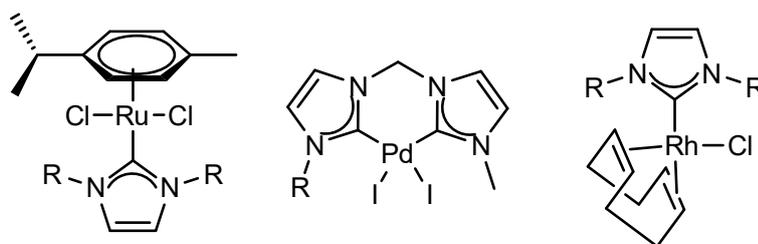


Abbildung 5: Rhodium-, Palladium- und Rhodiumübergangsmetallkomplexe mit NHC-Liganden.^{26, 27}

Weitere nennenswerte Metallkomplexe sind die *Grubbs* Katalysatoren. Im Jahr 2005 erhielt unter anderem *Grubbs* den Nobelpreis der Chemie für diese (Abbildung 6).²⁸ Der *Grubbs* Katalysator II. Generation zeigt in Metathesereaktion eine 10^4 -fach größere Aktivität für das Alkensubstrat als der *Grubbs* Katalysator I. Generation. Diese höhere Aktivität ist auf die Substitution des Phosphanliganden durch einen NHC-Liganden zurückzuführen.⁹

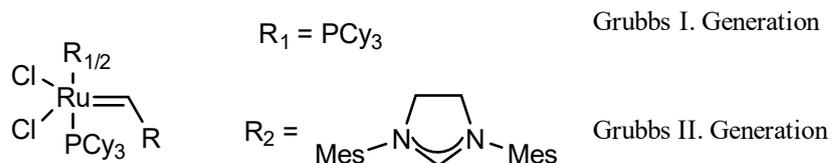


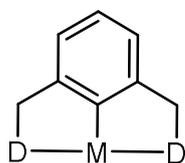
Abbildung 6: Grubbs Katalysatoren I. und II. Generation.^{9, 28}

Der Unterschied zwischen Phosphanen, Cyclopentadieniden und NHCs kann einfach zusammengefasst werden. Bei Veränderung der Substituenten der Phosphane und Cyclopentadienide werden aufgrund der direkten Bindung der Substituenten an das koordinierende Atom nicht nur die sterischen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften verändert.²⁹ Im Vergleich dazu sind die Substituenten der NHC-Einheiten nicht direkt, sondern mindestens eine Bindung weiter an das Carben gebunden. Somit werden hierbei vorrangig die sterischen Eigenschaften modifiziert. Die Veränderung der elektronischen Eigenschaften kann leichter durch Variation innerhalb des Imidazolrings erreicht werden, beispielsweise durch die Verwendung von Imidazolidin. Phosphane haben häufig eine konische Form, wodurch eine Rotation um die M-L-Bindung weder auf die Sterik noch auf die Elektronik einen Einfluss haben sollte. Die NHCs besitzen eine bessere σ -Donorfähigkeit im Vergleich zu den Phosphanliganden, was zu einer thermodynamisch stärkeren Metall-Ligand-Bindung führt und damit zu höheren Bindungsdissoziationsenergien und kürzeren Metall-Ligand-Bindungen.^{9, 29, 30} Die π -Akzeptoreigenschaften hingegen sind schwächer als die der Phosphane.^{29, 31} *Dorta et al.* untersuchten diese mit Hilfe eines Nickel-CO-Komplexes durch Vergleich der CO-Valenzschwingung mittels Infrarotspektroskopie.^{29, 31}

1.3 Pincerligandensysteme

Shaw et al. entwickelte 1976 die Pincerligandensysteme.^{32, 33} Pincerkomplexe sind aus einem Metallzentrum und einem tridentaten Liganden aufgebaut.³⁴ Der tridentate Ligand ist mit dem Metall über drei Metall-Kohlenstoff/Heteroatom- σ -Bindungen verknüpft und zeichnet sich durch eine meridionale Koordination aus.³⁴ In Abbildung 7 ist der bekannteste Pincerligand, bestehend aus einem Arylanion-Rückgrat und

Donorsubstituenten an der *ortho*-Position, abgebildet. Als Donoratome werden O, S, N oder P verwendet. Sie koordinieren an das Metallatom und fixieren so das Metall.³⁴



M = Metallzentrum
D = Donoratome

Abbildung 7: Allgemeines Schema eines Pincerligandensystems.³⁴

Das Donoratom und die Substituenten können die Elektronendichte und die Koordination von Substraten am Metallatom beeinflussen, was eine Optimierung der Aktivität des Komplexes ermöglicht.³⁴ Außerdem kann eine stereochemische Information in das Ligandensystem eingebracht werden.³⁴

CNC-Ligandensysteme sind durch die Kombination der Elektronendonoreigenschaften der NHCs mit der chelatisierenden Wirkung der Pincergeometrie sehr vorteilhaft. Die NHCs können durch ihre Elektronendonoreigenschaften höhere Oxidationszustände des Metalls stabilisieren und Metallatome mit niedriger Oxidationsstufen aktivieren. Die Pincergeometrie führt durch ihre chelatisierende Wirkung zu einer thermodynamischen Stabilisierung des Komplexes.³⁵ Carbene besitzen außerdem einen größeren *trans*-Effekt als Stickstoff- oder Phosphordonoren und sind aus diesem Grund fester an das Metallatom gebunden.³⁶ Moser gelang in unserer Arbeitsgruppe die Synthese des Bis(imidazolinylden)carbazolid-Liganden (Bimca, Abbildung 8).³⁷

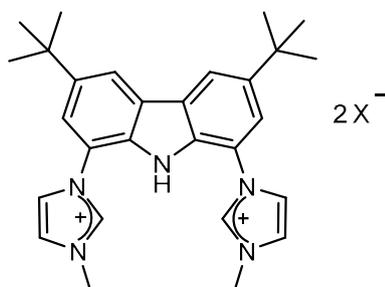


Abbildung 8: Bimca-Ligand-Vorstufe von Moser mit einem Gegenion X^- = Halogenide, BF_4^- .

2 Motivation und Zielsetzung

In vorherigen Arbeiten im Arbeitskreis *Kunz* konnten schon eine Bandbreite an verschiedenen Bimca-Ligandenvorstufen synthetisiert und mit verschiedenen Metallvorstufen umgesetzt werden.^{35, 37, 38, 39} Auch konnte die Aktivität von ausgewählten Metallkomplexen im Rahmen verschiedener Katalysen getestet werden. Darunter zeigte $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ Aktivität in der Deoxygenierung von Epoxiden.⁴⁰ $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Homo}})]$ konnte im Rahmen von Epoxid- oder Aziridinöffnungsreaktionen erfolgreich angewendet werden.^{41, 42, 43}

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese verschiedener Ligandenvorstufen, deren Deprotonierung und ihre anschließende Transmetallierung mit Übergangsmetallvorstufen. Hierzu sollten, anknüpfend an die Arbeiten von *Jürgens* und *Schmidt*, verschiedene makrocyclische Ligandenvorstufen synthetisiert werden.^{38, 39} In Abbildung 9 ist eine Übersicht der zu synthetisierenden Produkte dargestellt.

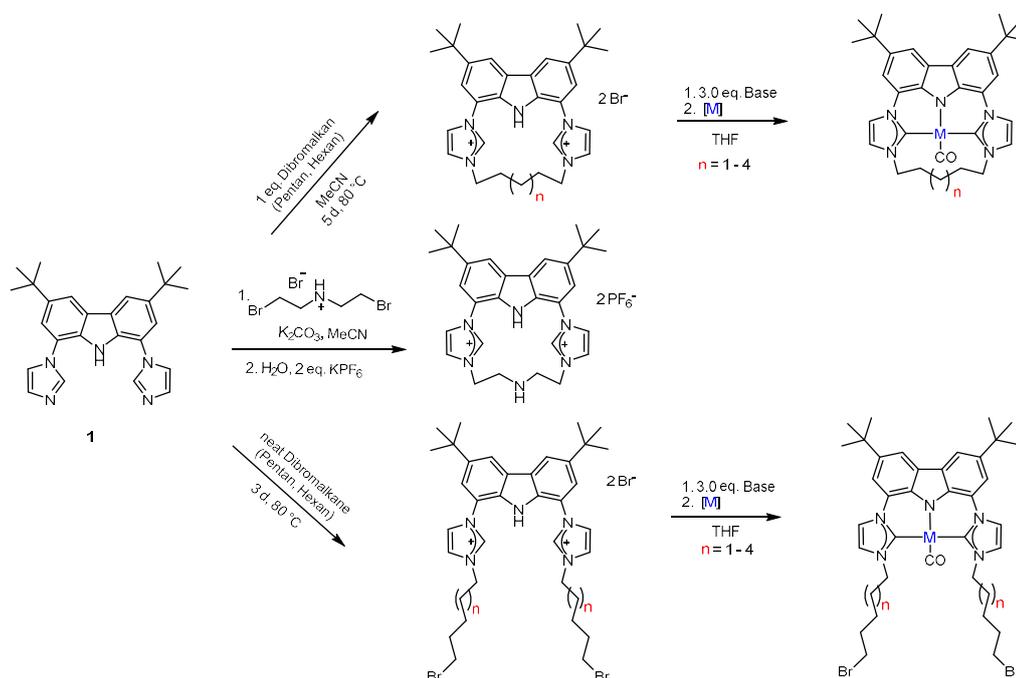


Abbildung 9: Geplante Ligandenvorstufen und deren Umsetzung mit unterschiedlichen Metallvorstufen.

Ein Forschungsschwerpunkt ist hierbei die Deprotonierung der verschiedenen Bimcaligandenvorstufen mittels LiHMDS und KHMDS. Die daraus entstehenden Lithium- und Kaliumkomplexe sollen NMR-spektroskopisch analysiert werden. Nach der erfolgreichen Deprotonierung der aciden Protonen werden verschiedene Übergangsmetallvorstufen zugegeben. Somit können verschiedene Iridium- und Rhodiumcarbonylkomplexe synthetisiert werden. Ruthenium- und Cobaltverbindungen sollen ebenfalls hergestellt werden. Im Rahmen von *in situ* Transmetallierungsreaktionen werden die Lithiumbasen auch Anwendung in der Deprotonierung der offenkettigen Bimca-Metallvorstufen mit gleichzeitiger Transformierung der endständigen Bromsubstituenten zu Doppelbindungen getestet. Zusätzlich soll mit einer schwächeren Base diese Nebenreaktion vermieden und Metallkomplexe mit endständigen Bromsubstituenten synthetisiert werden.

Zusätzlich wird weiter an dem porphyrinoiden Ligandensystem von *Schmidt* geforscht, es deprotoniert und in ersten Versuchen mit Metallvorstufen umgesetzt. Dabei war eine große Herausforderung die selektive Deprotonierung der aciden Protonen der Pyrrol- und Carbazoleinheiten.

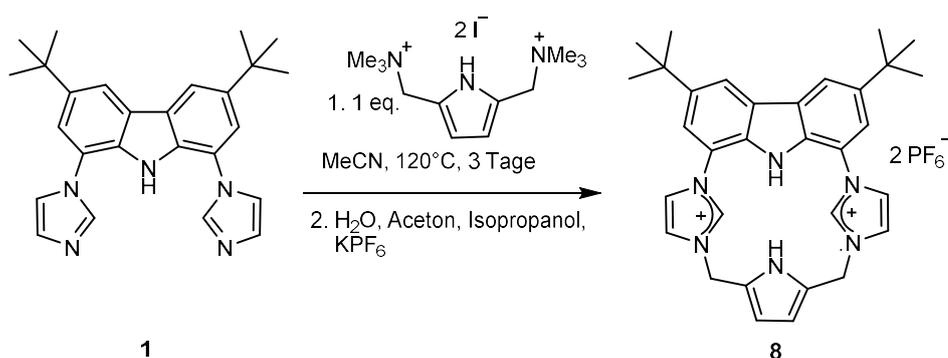


Abbildung 10: Optimierung der Synthese von **8**.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit behandelt die Anwendung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C5}})]$ in der Hydrierung von Alkenen. Außerdem werden Rhodiumcarbonylverbindungen genutzt, um ihre Aktivität in der *Meinwald*-Umlagerung zu testen.

3 Ligandenvorstufen

3.1 Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol

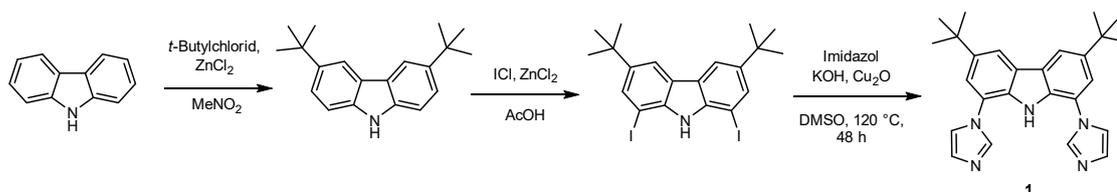


Abbildung 11: Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol (1).³⁵

Die Herstellung von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-di-1*H*-imidazol-1-yl-9*H*-carbazol (1) erfolgt ausgehend von Carbazol in drei Syntheseschritten: einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung, gefolgt von einer Iodierung und abschließend einer *Ullmann*-Kupplung. Die Synthese (Abbildung 11) wird analog zu *Jürgens et al.* durchgeführt.³⁵ Die ermittelten $^1\text{H-NMR}$ -Signale stimmen mit den Literaturwerten überein. Jedoch war es in der Aufreinigung der iodierten Zwischenstufe teilweise schwer alle Verunreinigungen zu entfernen. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt auf Kieselgel aufgetragen und mit Petrolether (40/60) eluiert.

3.2 Synthese von Liganden mit geschlossener Alkylkette (2 – 5)

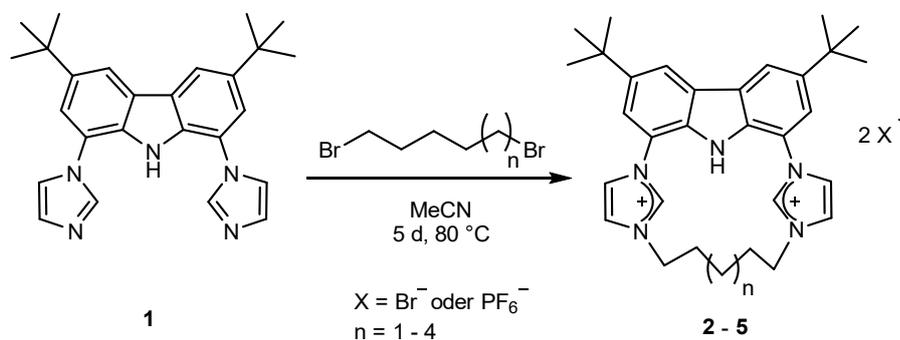


Abbildung 12: Synthese der verschiedenen Ligandenvorstufen 2 – 5.

Die Synthese der Ligandenvorstufen 2 – 5 erfolgte, um eine weitere äquatoriale Koordinationsstelle am Metallatom durch die Kette zu blockieren, ohne dabei aktiv zu

koordinieren. Dazu wurden Alkylbausteine mit Alkylkettenlängen zwischen fünf und acht Kohlenstoffatomen eingesetzt. Zur Synthese wird **1** in 60 mL MeCN vorgelegt und mit einem Äquivalent des Dibromalkans versetzt. Anschließend wird die Reaktion fünf Tage bei 80 °C gerührt. Die lange Reaktionszeit und Verdünnung ist erforderlich, um die Disubstitution durch zwei Dibromalkane zu unterdrücken. Die Synthesen wurden in Anlehnung an die bereits von *Jürgens et al.* ausgearbeitet Synthese von **2** vollzogen.³⁵ In Tabelle 1 sind die analytischen Daten gegenübergestellt.

Die Synthese von (Hbimca^{C5})·2HBr (**2a**) wurde entsprechend der Literatur durchgeführt.³⁵ Um auch den Einsatz eines weniger stark koordinierenden Anions zu testen, wurde ein Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat durchgeführt. Auch das Produkt **2b** kann als farbloser Feststoff erhalten werden. Beim Wechsel des Anions kann in den chemischen Verschiebungen keine Veränderung erkannt werden. Die jeweils aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben überein.³⁵

Tabelle 1: Gegenüberstellung ausgewählter analytischen Daten. Die NMR-Spektren wurden in DMSO-d₆ aufgenommen.

	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]		$\delta(^{13}\text{C})$ C2' [ppm]	Nominelle Masse [M-2X] ²⁺	Masse [M-2X] ²⁺ [m/z]
	NH	CH2'			
(Hbimca ^{C5})·2HBr (2a) ³⁵	11.20	9.76	137.7	240.7	240.6
(Hbimca ^{C5})·2HPF ₆ (2)	11.20	9.76	137.7	-	-
(Hbimca ^{C6})·2HPF ₆ (3)	11.41	10.05	136.9	247.7	247.6
(Hbimca ^{C7})·2HPF ₆ (4)	11.49	9.70	137.2	254.7	254.8
(Hbimca ^{C8})·2HPF ₆ (5)	11.33	9.69	137.2	261.7	261.7

Bei (Hbimca^{C6-C8})·2HPF₆ (**3 – 5**) konnten organische Verunreinigungen nur durch Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat und dem Waschen mit *n*-Hexan und Diethylether abgetrennt werden. Nach Trocknen im Vakuum liegt **3 – 5** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 43 % bis 56 % vor. Die erfolgreiche Synthese kann bei **2 – 5** anhand der Isotopenmuster und der Abstände der [M-2PF₆]²⁺-Signale in den Massenspektren erkannt werden, die gut mit den nominellen Massen übereinstimmen. In den ¹H-NMR-Spektren sind aufgrund der C_{2v}-Symmetrie vier, statt acht Signale im aromatischen Bereich zu sehen. Es ist jedoch kein Trend in den chemischen Verschiebungen der NH- und Carbenprotonensignale zu erkennen. Die NH-

Protonensignale befinden sich von **2** bis **4** zwischen 11.20 und 11.49 ppm, während sich **5** mit 11.33 ppm zwischen **2** und **3** befindet. Auch sollte beachtet werden, dass eine Änderung in den chemischen Verschiebungen unter anderem abhängig von der Substanzkonzentration und vom Restwassergehalt des NMR-Lösungsmittels sein kann.³⁵ Die chemischen Verschiebungen der Signale sind etwas niedriger als die von *Jürgens et al.* für offene Alkylderivate. Sie konnten für die NH-Signale chemische Verschiebungen von (Hbimca^{Ethyl})·2HBr bei 11.52 ppm und von (Hbimca^{n-Propyl})·2HPF₆ bei 11.63 ppm ermitteln.³⁵ Die chemischen Verschiebungen sind vergleichbar mit (Hbimca^{Me})·2HBr bei 11.45 ppm. Das Imidazoliumsignal verhält sich sehr inkonsistent. Die Signale von **2**, **4** und **5** liegen sehr ähnlich und das Signal von **3** ist ins Hochfeld verschoben. Die jeweiligen Verschiebungen von (Hbimca^{Ethyl})·2HBr betragen 9.77 ppm, von (Hbimca^{i-Propyl})·2HBr 9.90 ppm und von (Hbimca^{Me})·2HI 9.70 ppm.³⁵ Die Signallagen von **2**, **4** und **5** sind mit denen des Bimca-Liganden mit Methyl- und Ethylsubstituenten vergleichbar. (Hbimca^{n-Propyl})·2HPF₆ (10.02 ppm) zeigt eine mit **3** vergleichbare Verschiebung. Die ¹³C{¹H}-NMR-Signale der Imidazoliumkohlenstoffe C2' sind bei allen Verbindungen ähnlich. Dies reiht sich gut in den Verschiebungsbereich offenkettiger Analoga ein. *Jürgens et al.* konnten die Signale von (Hbimca^{Ethyl})·2HBr bei 136.9 ppm, von (Hbimca^{i-Propyl})·2HBr bei 135.8 ppm und von (Hbimca^{Me})·2HI bei 137.8 ppm ermitteln.⁴⁴ Zudem konnte eine Molekülstruktur von **4** erhalten werden.

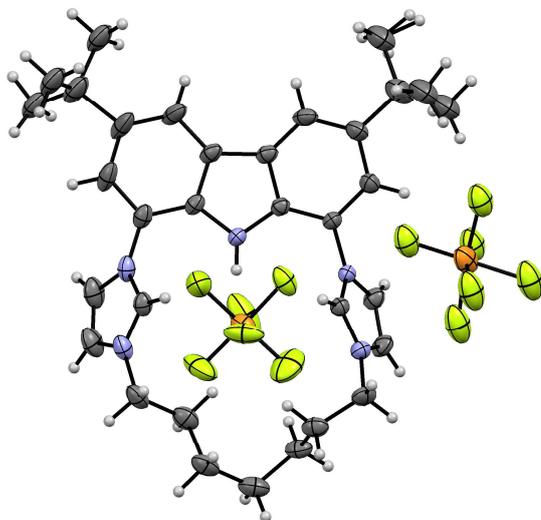


Abbildung 13: Molekülstruktur von **4**. Das kokristallisierte Acetonitril sowie die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Carbenkohlenstoffatome sind um einen Winkel von 50.79° und 68.43° vom dahinter koordinierenden PF_6^- -Anion aus der Carbazolebene heraus gerichtet. Ein PF_6^- -Anion sitzt zwischen den Imidazoliumeinheiten und verursacht diese Torsion. Ähnliche Strukturmotiven konnten *Jürgens et al.* ebenfalls beobachten.³⁵ Die NCN-Winkel betragen 109.07° und 108.72° . Die Winkel sind vergleichbar mit dem von *Jürgens et al.* für $(\text{Hbimca}^{\text{C5}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (**2**) ($108.2(2)^\circ$) ermittelten.

3.3 Synthese von offenkettigen Liganden mit Alkylbromidketten (6 – 9)

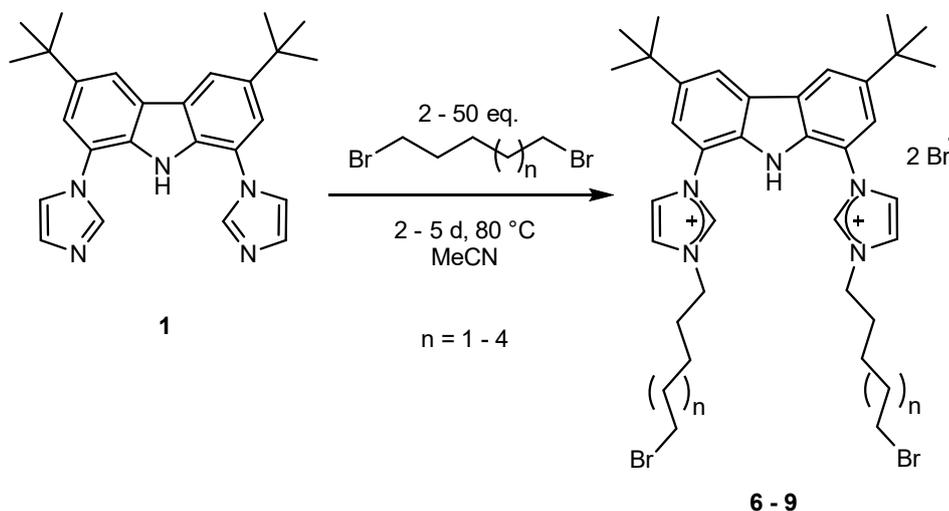


Abbildung 14: Allgemeine Darstellung der offenkettigen Verbindungen **6 – 9**.

Die Herstellung der Ligandenvorstufen **6 – 9** erfolgt, um durch die endständige Bromsubstituenten weitere Modifikationen einfügen zu können. Als Beispiele wären hier Doppelbindungen und Hydroxygruppen zu nennen. Es wäre auch denkbar, diese Ligandenvorstufen auf Oberflächen zu fixieren und diese in der heterogenen Katalyse einzusetzen. Zuerst konnten die Verbindungen als Nebenprodukte in der Synthese der geschlossenen macrocyclischen Ligandenvorstufen beobachtet werden. Zur gezielten Synthese wird **1** vorgelegt, in Acetonitril suspendiert und mit mindestens 2 bis 50 Äquivalenten Dibromalkan versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend mehrere Tage bei 80 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird auf den verbleiben grauen Feststoff Wasser gegeben und für eine Stunde bei 60 °C gerührt. Das Produkt kann nach dem Abfiltrieren und Waschen mit *n*-Hexan als ein farbloser Feststoff erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese kann anhand analytischer Daten belegt werden, welche in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Gegenüberstellung ausgewählter analytischen Daten. Die NMR-Spektren wurden in DMSO-*d*₆ aufgenommen.

Ligandenvorstufe	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]		$\delta(^{13}\text{C})$ C2' [ppm]	Nominelle Masse [M-2X] ²⁺	Masse [M-2X] ²⁺ [m/z]
	NH	CH2'			
(Hbimca ^{Brompentyl})·2HPF ₆ (6)	11.64	10.02	137.3	355.8	355.6
(Hbimca ^{Bromhexyl})·2HBr (7)	11.57	9.93	137.2	369.8	369.8
(Hbimca ^{Bromheptyl})·2HBr (8)	11.56	8.37	137.1	383.8	383.6
(Hbimca ^{Bromoctyl})·2HBr (9)	11.72	10.21	137.3	397.8	398.1

Die Synthese von (Hbimca^{Brompentyl})·2HBr (**6-Br**) wurde bereits in meiner Masterarbeit etabliert und wird hier optimiert.⁵⁸ Allerdings wird zur besseren Aufreinigung der Komplexe mit 2.2 Äquivalenten Kaliumhexafluorophosphat ein Anionenaustausch durchgeführt und erneut für eine Stunde gerührt. Hierbei fällt ein Feststoff aus, welcher anschließend in möglichst wenig Acetonitril gelöst und mit Diethylether gefällt wird. Das Produkt **6** wird als farbloser Feststoff erhalten. Die erfolgreiche Synthese kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

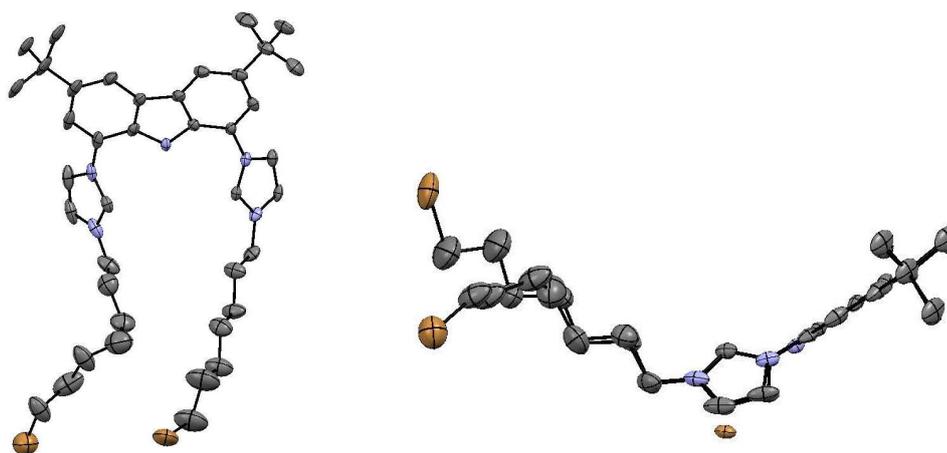
Die Synthese von **7** – **9** kann ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt werden. Die chemische Verschiebung des NH-Protonensignals der Carbazoleinheit ist vergleichbar mit der offenkettigen Alkylverbindungen. Diese beträgt für (Hbimca^{Ethyl})·2HBr 11.52 ppm, für (Hbimca^{n-Propyl})·2HPF₆ 11.63 ppm und für (Hbimca^{i-Propyl})·2HBr 11.56 ppm. Die Signale sind etwas stärker ins Tieffeld verschoben als bei (Hbimca^{Me})·2HBr mit 11.45 ppm.³⁵ Bei den Imidazoliumsignalen von **6** – **9** ist kein Trend zu erkennen. Es ist allerdings bekannt, dass die Konzentration von Wasserspuren im Lösungsmittel einen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen haben kann.³⁵ Die Verschiebungen der Imidazoliumsignale der bekannten Vertreter betragen bei (Hbimca^{Ethyl})·2HBr 9.77 ppm, bei (Hbimca^{i-Propyl})·2HBr 9.90 ppm und bei (Hbimca^{Me})·2HI 9.70 ppm. Die in dieser Arbeit dargestellten Liganden zeigen deutlich weiter ins Tieffeld verschobene Signale.

Hingegen sind die chemische Verschiebungen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **6** – **9** fast identisch. Diese sind auch denen der cyclischen Produkte **2** – **5** sehr ähnlich.

Zudem konnten von den Bisimidazoliumsalzen **6** und **8** Molekülstrukturen erhalten werden. Diese sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt. Hier tritt der gleiche Anioneneffekt auf wie bei der Molekülstruktur von **4** in Abbildung 13. Das Anion kristallisiert zwischen den Imidazolium-Einheiten und verdreht diese. Die Gründe hierfür sind vielseitig. Verantwortlich für diese Anordnung können beispielsweise Halogen-Wasserstoff-Brücken, Sterik oder Packungseffekte sein.

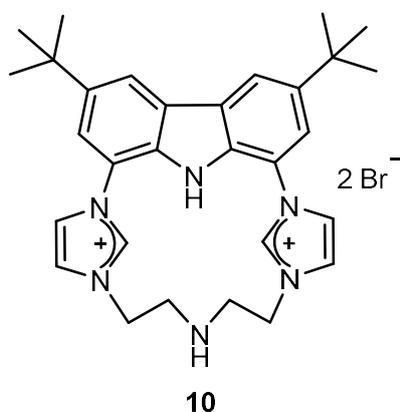


*Abbildung 15: Molekülstruktur von **6**. Die zwei kokristallisierten Hexafluorosphat-Anionen sind links ausgeblendet und rechts dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.*



*Abbildung 16: Molekülstruktur von **8**. Die zwei kokristallisierten Bromidionen sind links ausgeblendet und rechts mit einem Bromid abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.*

3.4 Versuche zur Synthese funktionalisierter macrocyclischer Liganden



Neben der Synthese von Bimca-Derivaten mit verbrückender Alkylkette wurden auch weitere Versuche zur Synthese von **10** unternommen. *Schmidt* hatte bereits versucht auf verschiedene Weise dieses System herzustellen, unter anderem über Hydroxyethyl- und Bromethylsubstituenten und anschließende Substitution durch Ammoniak.³⁸ Von besonderem Interesse ist **10**, da es ein weiteres

Donoratom in der Alkylkette besitzt und somit eine planare Koordinationsebene ausbilden könnte. Angriffspunkte beim Einsatz als Katalysator gäbe es nur noch oberhalb und unterhalb der Koordinationsebene. Zudem wäre der Stickstoff in der Kette nach Deprotonierung zusätzlich ein guter π -Donorligand.

Es wird versucht, das Bimca-Derivat **10** über die Alkylierung mittels 2-Brom-1,1-dimethoxyethan und einer anschließenden Entschützung herzustellen. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 17 gezeigt.

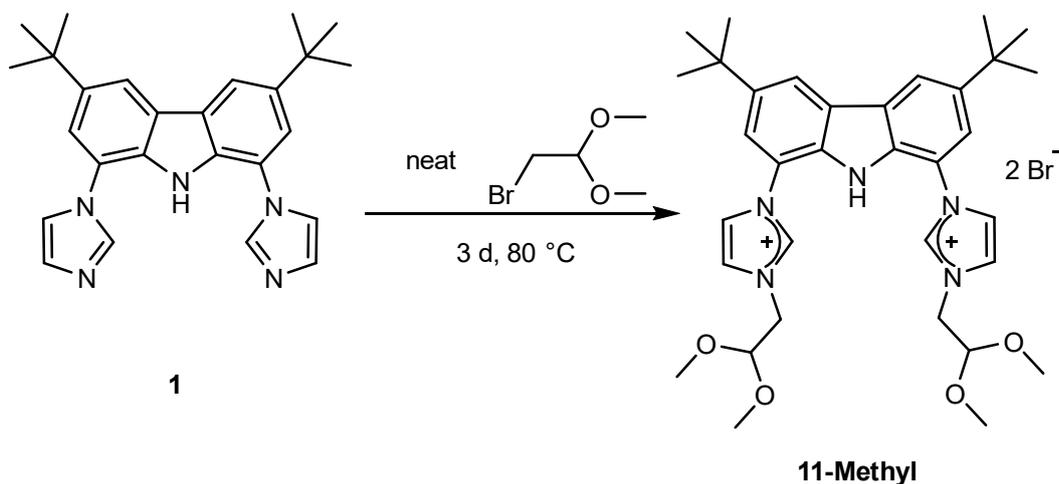


Abbildung 17: Darstellung von (*Hbimca*^{Methoxy})-2HBr (**11-Methyl**).

Für die Synthese von **11-Methyl** wurde **1** in 2-Brom-1,1-dimethoxyethan gegeben und für drei Tage gerührt. Überschüssiges 2-Brom-1,1-dimethoxyethan wurde im Vakuum entfernt. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 18) wurde die erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Produkt bestätigt. Aufgrund der C_{2v}-Symmetrie sind vier

16

Imidazol- und Carbazolsignale im aromatischen Bereich zwischen 7.76 ppm und 8.64 ppm zu erkennen. Das Protonensignal des Imidazoliumrestes befindet sich bei 10.03 ppm und dass des Carbazolprotons bei 11.73 ppm. Das Imidazoliumsignal der macrocyclischen Bisimidazoliumsalze **2**, **4** und **5** liegt mit 9.69 – 9.76 ppm weiter im Hochfeld. Nur das von **3** ist vergleichbar entschirmt mit 10.05 ppm. Das NH-Signal ist bei **11-Methyl** deutlich entschirmt als bei den macrocyclischen Verbindungen, welche Werte zwischen 11.22 und 11.49 ppm haben. Die Signale bei 3.42 ppm, 4.49 ppm und 4.91 ppm sind den Alkylgruppen der Substituenten zuzuordnen.

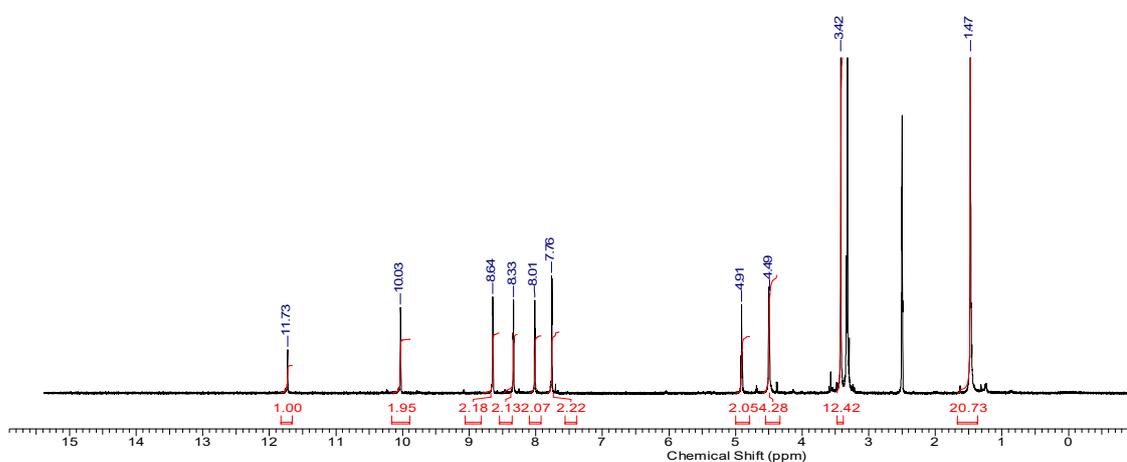
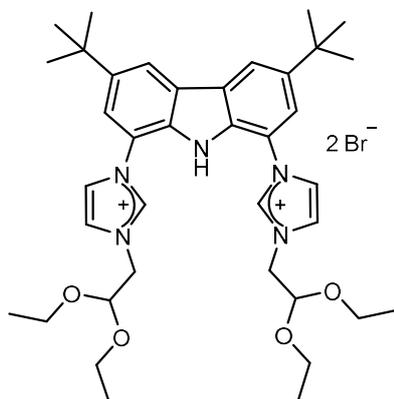


Abbildung 18. ^1H -NMR-Spektrum von **11-Methyl** in $\text{DMSO-}d_6$ (# = Wasser aus dem Lösungsmittel; * = Restprotonensignal von $\text{DMSO-}d_6$).

Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die erfolgreiche Synthese. Das Signal des Imidazoliumkohlenstoffs liegt bei 137.8 ppm und ist vergleichbar mit den Werten von **2** – **5** bei 136.9 bis 137.7 ppm. Im Massenspektrum findet sich der Peak des zweifach positiv geladenen Moleküls bei $m/z = 294.67$ und bei $m/z = 734.28$ der des einfach positiv geladenen.



11-Ethyl

Die Synthese von **11-Ethyl** ist auf analoge Weise möglich. Sie wurde in dem Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, da das gewünschte Produkt mit Methoxyschutzgruppen zur gleichen Zeit in höheren Ausbeuten vorlag und seine Aufreinigung deutlich einfacher ist. Überschüssiges 2-Brom-1,1-dimethoxyethan kann einfach im Vakuum entfernt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 19 sind die charakteristischen Signale der aromatischen Imidazol- und Carbazolprotonensignale zwischen 8.66 und 7.77 ppm zu sehen. Zusätzlich ist das tieffeldverschobene Signal des H-2' bei 10.25 ppm zu erkennen. Dieses liegt etwas entschirmt als bei **11-Methyl**, wo es bei 10.03 ppm zu beobachten ist. Ähnlich zu **11-Methyl** ist bei 11.77 ppm das NH-Signal der Carbazoleinheit zu erkennen. Die Signale der Ethoxyeinheiten können nur partiell zugeordnet werden, da diese vom Lösungsmittelsignal und Eduktresten verdeckt werden. Die Signale des geschützten Acetaldehyds erscheinen als Dublett bei 6.17 ppm und als Triplet bei 4.63 ppm. Für weitere Analysen müsste das Molekül jedoch rein isoliert und mittels 2D-NMR-Spektren analysiert werden.

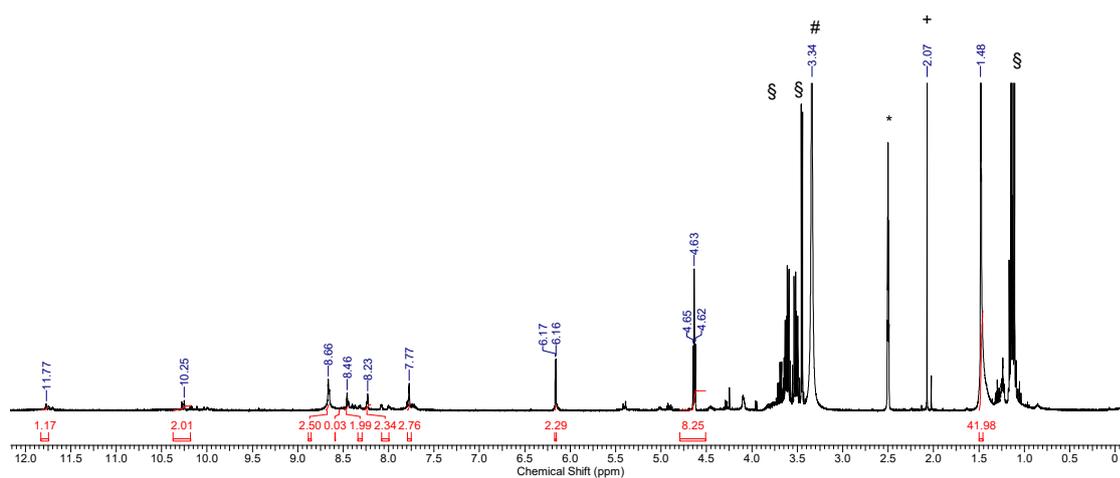


Abbildung 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11-Ethyl** in DMSO-d_6 (# = Restwasser; * = DMSO-d_6 , § = Reste von 2-Brom-1,1-diethoxyethan, + = Acetonitrilreste).

Im nächsten Schritt sind Acetalschutzgruppen in **11-Methyl** abzuspalten. Dazu wurde Wasser im deutlichen Überschuss zur Probe gegeben. Jedoch war die Hydrolyse bei 18

Raumtemperatur hierbei erfolglos. Die Zugabe von p-TsOH und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C erwies sich ebenfalls als nicht ausreichend.⁴⁵ Stärkere Säuren wurden aufgrund der schlechten Abtrennbarkeit nicht eingesetzt.

Es wurde weiterhin versucht **10** auf dem direkten Weg zu synthetisieren. Hier war es möglich, erste Hinweise auf das Entstehen des gewünschten Produktes zu erhalten.

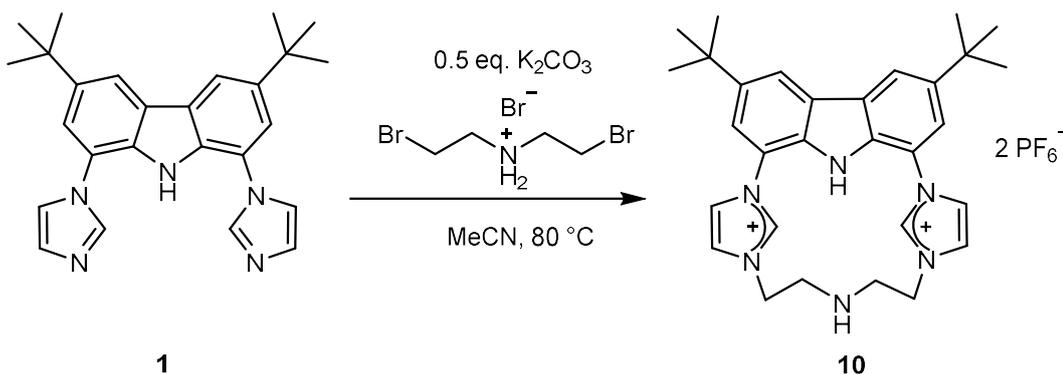


Abbildung 20: Darstellung von **10**.

Die Synthese erfolgt im Maßstab eines NMR-Ansatzes. Zunächst wird das Amin unter Schutzgas in Acetonitril vorgelegt, mit 0.5 Äquivalente Kaliumcarbonat versetzt und für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird **1** hinzugegeben und bei 80 °C für 3 Tage gerührt. Nach dem Umsalzen mit zwei Äquivalente KPF fällt das Produkt **10** als farbloser Feststoff aus. Die NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Synthese. Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei 11.71 das NH-Protonensignal der Carbazoleinheit und bei 11.46 sehr verbreitert das NH-Signal der Kette zu sehen. Zwischen 9.71 und 7.69 ppm werden die restlichen Imidazol- und Carbazolsignale detektiert. Die breiten Multipletts bei 4.33 – 4.42 und 4.12 – 4.18 ppm können den Alkylsignalen zugeordnet werden. Im Massenspektrum ist bei $m/z = 241.16$ der zweifach positiv geladene Molekülpeak ohne Anionen zu sehen. Bei $m/z = 481.4$ kann das einfach positiv geladene Molekül identifiziert werden.

3.5 Optimierung der Synthese von $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HPF}_6$ (12)

Poly-NHC-Liganden werden in Bis-NHC, Tris-NHC oder Tetrakis-NHCs klassifiziert.²⁸ Zusätzlich kann ein Poly-NHC-Ligand andere funktionelle Gruppen beinhalten, die entweder nur verbrückend wirken und/oder zusätzliche Donoreigenschaften besitzen.²⁸ Die Nutzung der polydentaten NHC-Liganden erlaubt die Herstellung neuer Komplexe, deren Stabilität durch den Chelateffekt verbessert ist.⁴⁶ Eine Optimierung der topologischen Eigenschaften, zum Beispiel sterische Hinderung, Winkel und Chiralität, können neben dem Chelateffekt als weitere interessante Eigenschaften mit eingebracht werden.⁴⁶

Porphyrine sind in der Natur vorkommende makrozyklische Ligandensysteme. Die Entdeckung der biologisch wichtigen Metalloporphyrine mit einem tetravalenten Eisenatom hat bewirkt, dass eine Vielzahl an ähnlichen Systemen synthetisiert wurden, um das Potential der dianionischen Corrole und Porphyrine, Metallatome in untypischen Oxidationsstufen zu komplexieren und stabilisieren, zu nutzen.⁴⁷ Natürlich kommen Porphyrine und seine Derivate unter anderem in Hämoglobin und im Chlorophyll vor. Mit dem Adjektiv macrozyklisch wird ein Ligand dann beschrieben, wenn er aus mehr als neun Atomen besteht, die sich cyclisch bzw. ringförmig um ein Metallzentrum anordnen können.⁴⁸ Verschiedene Übergangsmetallionen werden durch diese stabilisiert.

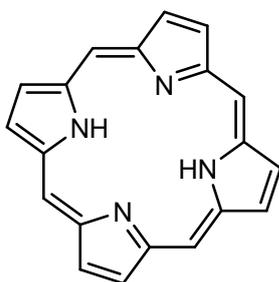


Abbildung 21: Porphyrin, bestehend aus vier Pyrroleinheiten.

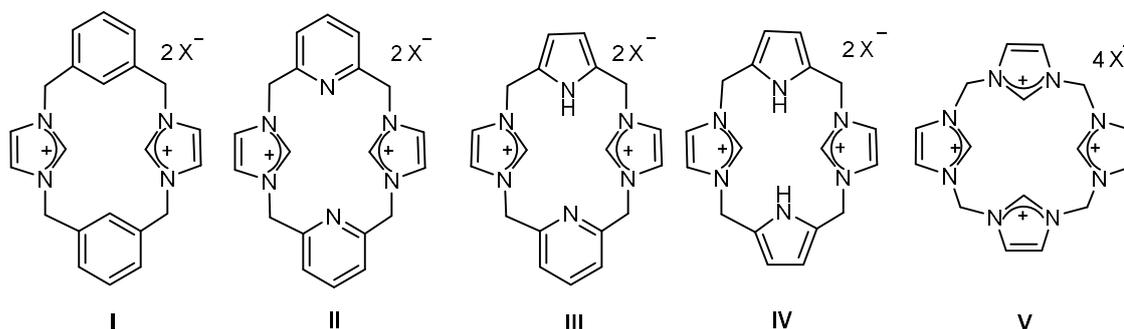


Abbildung 22: NHC-haltige Ligandensysteme mit zusätzlichen Benzol, Pyridin oder Pyrroleinheiten.^{49, 50, 51, 52}

Es konnten bereits verschiedene macrocyclische Poly-NHC-Ligandensysteme synthetisiert werden beispielsweise **I**⁴⁹, **II**⁵⁰, **III** bzw. **IV**⁵¹ und **V**⁵². In **I** sind neben den NHCs keine weiteren Donoratome eingefügt, somit können nur die Carbene Koordinationsstellen am Metallzentrum blockieren. Bei **II** wurden Pyridine eingeführt, welche durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff das Metallzentrum zusätzlich koordinieren können. Bei **III** und **IV** wurden ein bzw. beide Pyridineinheiten durch Pyrrole substituiert. Nach der Deprotonierung könnten diese starke Donoren sein und Metallionen in höheren Oxidationsstufen stabilisieren. Die Synthese der Ligandvorläufer gelang der Gruppe um *Youngs*.⁵³ In der Arbeitsgruppe *Kühn* konnte **V**, bestehend aus vier Methylen-verbrückten Imidazoliumeinheiten, synthetisiert und zu Eisenkomplexen umgesetzt werden.⁵²

Pyrrol ist ein beliebter Donorligand und fand schon in vorherigen Arbeiten Anwendungen.^{37, 54} In Abbildung 23 ist ein Ligandenvorläufer exemplarisch dargestellt. Stickstoffhaltige anionische Donoreinheiten, z.B. Carbazol oder auch Pyrrol, können zusätzlich Elektronendichte zum Metallatom donieren. Niedrige Oxidationsstufen werden dadurch zusätzlich aktiviert und höhere Oxidationszustände stabilisiert. Diese ergänzen sich sehr gut mit den stark donierenden NHCs.

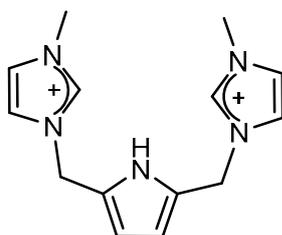


Abbildung 23: Von Jiang et al. und Moser dargestellte Ligandenvorstufe.^{37, 54}

Ein pyrrolhaltiges makrocyclisches System wird auch in dieser Arbeit hergestellt. Die Darstellung von $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}}) \cdot 2\text{HPF}_6$ (**12**) ist in Abbildung 24 gezeigt. Im Rahmen ihrer Doktorarbeit konnte *Schmidt* diese Ligandenvorstufe bereits synthetisieren.³⁸

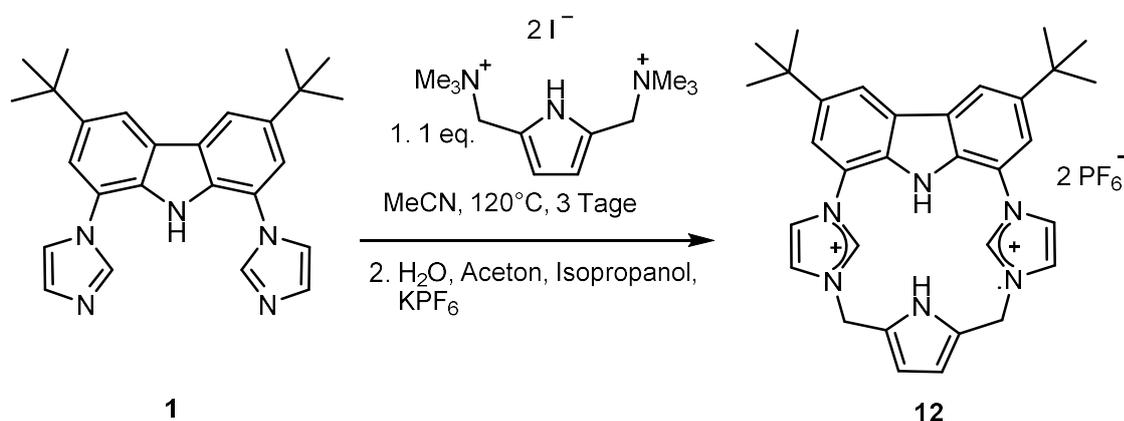


Abbildung 24: Darstellung von **12**.

Die bisher etablierte Synthese geht von **1** und 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)-pyrroldiiodid aus, welche in Benznitril vorgelegt und anschließend unter Durchleiten von Luft 24 h gerührt werden. Jedoch ist es schwierig den passenden Luftstrom einzustellen. Das bei der Substitutionsreaktion entstehende Trimethylamin ist gasförmig und muss durch den Luftstrom entfernt werden um Nebenreaktionen zu vermeiden. Dazu wird Benznitril als hochsiedendes und polares Lösungsmittel eingesetzt. Jedoch konnte das Lösungsmittel nach dem Ende der Reaktion nicht vollständig im Vakuum entfernt werden. Um Benznitrilreste zu entfernen war es nötig mit Toluol mehrere Stunden unter Rückfluss zu rühren. Das Rohprodukt verbleibt als brauner, sehr unlöslicher Niederschlag und kann abfiltriert werden. Zur Aufreinigung muss dieses anschließend mit Aceton extrahiert werden. Allem Anschein nach polymerisiert die Pyrroleinheit teils und mindert dadurch die Ausbeute. Aus diesen Gründen wurde die Syntheseroute angepasst. Bei der

optimierten Route werden **1** und 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrroldiiodid in MeCN vorgelegt und unter Rückfluss 3 Tage lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Nebenprodukt als brauner Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel der Mutterlauge entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend für 15 Minuten bei 40 °C in Aceton gelöst, filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von Kaliumhexafluorophosphat in Isopropanol und Wasser versetzt. Diese Lösung wird für 20 h gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Wasser gewaschen, um überschüssige Salze zu entfernen. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend in Acetonitril aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel wieder entfernt. Der Feststoff wird in Ethanol suspendiert, eine halbe Stunde bei 40 °C gerührt und abfiltriert. Das Produkt **12** kann so als beiger Feststoff in 50%iger Ausbeute erhalten werden.

Die erfolgreiche Synthese kann anhand der NMR- und Massenspektren, die mit der Literatur übereinstimmen, sowie durch eine Elementaranalyse verifiziert werden.³⁸

4 Synthese von Lithiumkomplexen (2-Li – 5-Li)

Viele Alkalimetall-NHC-Komplexe sind einfache *Lewis*-Säure-Base-Addukte, typischerweise generiert durch die Zugabe einer Alkalimetallbase, z.B. LiHMDS, KHMDS oder NaHMDS, zu einer Imidazoliumsalzvorstufe.²¹ NHCs sind als *Lewis* basische zwei Elektronendonoren für die Stabilität ihrer Metallkomplexe nicht auf Rückbindungen der Metalle angewiesen. So können sie an eine Vielzahl von unterschiedlichen Metallzentren koordinieren.⁵⁵ 1998 konnten *Siebert et al.* den ersten Lithiumkomplex mit NHCs herstellen.⁵⁶ Dies war ihnen durch Deprotonierung von 3-Boranyl-1,4,5-trimethylimidazol-2-ylidene mit *n*-Butyllithium gelungen. *Arnold et al.* gelang es einen Lithiumkomplex mit einem monoanionischen CNC-Pincerkomplex zu synthetisieren. Das Amido-biscarben-Ligandensystem bildet, wie in Abbildung 25 zu sehen, mit Lithiumkationen einen neutralen Komplex. Die Synthese des Lithiumamidkomplexes ist ihnen durch Deprotonierung des Proliganden mit *n*-Butyllithium gelungen. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren zeigen eine charakteristische chemische Verschiebung von 203.9 ppm für die Carbonsignale.⁵⁷

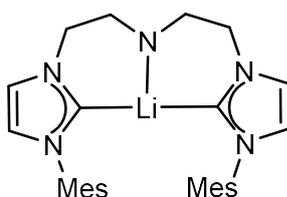


Abbildung 25: Synthetisierter Lithiumkomplex von *Arnold et al.*⁵⁷

Auch im Arbeitskreis *Kunz* wurden schon verschiedene [Li(Bimca^X)]-Komplexe hergestellt, unter anderem von *Moser* und *Jürgens*.^{43, 44} *Moser* konnte bei [Li(bimca^{Me})] eine chemische Verschiebung des Carbonsignals von 206.1 ppm finden. *Jürgens* detektierte die Carbonsignale von Bimca-Derivaten mit Alkyl, Phenyl oder Allylresten im Bereich von 203 – 206 ppm.³⁵ In Abbildung 26 ist die allgemeine Darstellung der Lithiumkomplexe in dieser Arbeit abgebildet.

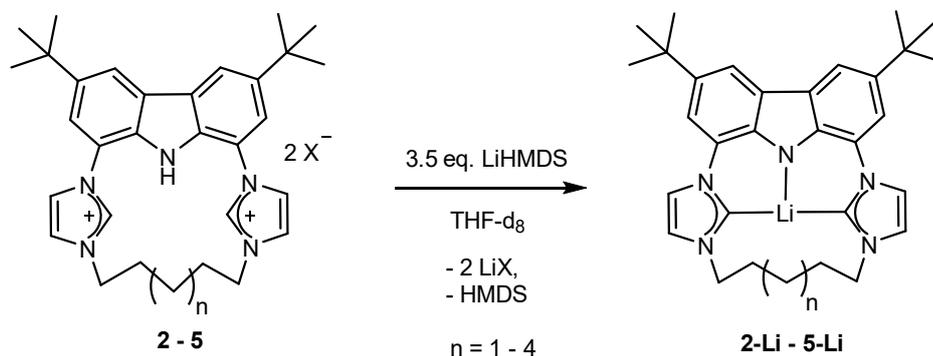
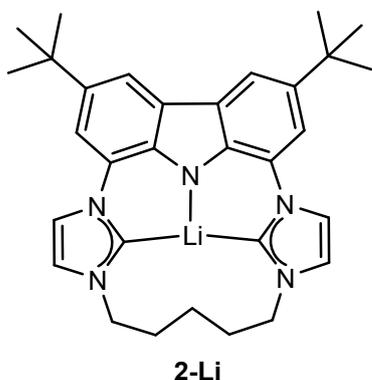


Abbildung 26: Darstellung der Synthese von **2-Li - 5-Li**.

Um die Ligandenvorstufen **2 - 5** zu Metallkomplexen umsetzen zu können, müssen diese zunächst an den aciden NHC- und Carbazolprotonen deprotoniert werden. Dazu wird die Ligandenvorstufe (Hbimca^{C5-C8})·2HX (**2 - 5**) vorgelegt und mit 3.5 Äquivalente LiHMDS in THF versetzt. Die Lösung nimmt nach wenigen Sekunden eine gelbe Färbung an und beginnt unter ultraviolettem Licht zu fluoreszieren.

4.1 Darstellung von Li(bimca^{C5}) (**2-Li**)⁵⁸



Die Deprotonierung von (Hbimca^{C5})·2HPF₆ (**2**) mit Lithiumbasen konnte schon in der Masterarbeit zusammengefasst werden.⁵⁸ Die Synthese kann analog zur Literatur reproduziert und weiter untersucht werden. Im Arbeitskreis *Kunz* wurde von *Flaig et al.* bei einem Bis-*N*-heterocyclischen System eine hohe Dynamik bei Lithiumkomplexen erkannt.⁵⁹ Aus diesem Grund wurde auch **2-Li** auf dynamischen Lithiumaustausch mit LiPF₆

und Resten an LiHMDS untersucht. *Flaig et al.* konnten Verschiebungen ihrer Bis-*N*-heterocyclischen Lithiumkomplexe im ⁷Li-NMR Spektrum bei 1.47 und 2.42 ppm ermitteln.⁶⁰ Das ⁷Li-Signal von **2-Li** liegt bei -80 °C bei 2.06 ppm, was auf einen ähnlichen kovalenten Bindungsanteil schließen lässt. Zusätzlich ist das LiHMDS-Signal bei 0.77 ppm und das von Lithiumtriflat bei -0.63 ppm zu erkennen.⁶⁰ Um den Austausch besser analysieren zu können wurden auch ¹H-NMR-Spektren bei tiefen

Temperaturen aufgenommen. In Abbildung 32 sind die Spektren bei Raumtemperatur, -90 °C und -110 °C gegenübergestellt.

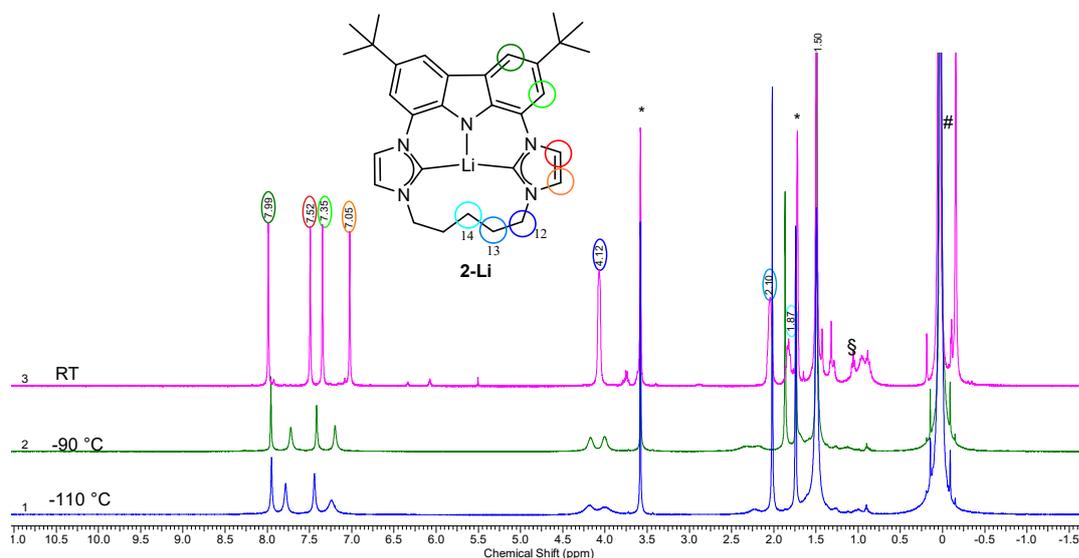


Abbildung 27: ¹H-NMR-Spektrum bei RT, -90 °C und -110 °C in deuteriertem THF-d₈ (* = Restprotonensignal von THF-d₈, # = LiHMDS-Reste und HMDS, \$ = Pentan und Weichmacher).

Bei -110 °C nimmt die Löslichkeit der Substanz deutlich ab und auch die THF-Lösung ist nahe an ihrem Gefrierpunkt, welcher im Vergleich zu reinem THF (-108 °C) durch die gelöste Substanz herabgesetzt ist. In den Spektren ist zu erkennen, dass die Protonensignale des Carbazols im aromatischen Bereich um wenige ppm ins Tieffeld verschoben sind. Deutlich markanter ist, dass die Methylenprotonen der Alkylkette nicht mehr chemisch Äquivalent sind. In Abbildung 28 ist ein ¹H,¹H-NOESY-Spektrum bei -90 °C und in Abbildung 29 eine vorgeschlagene Zuordnung zu sehen.

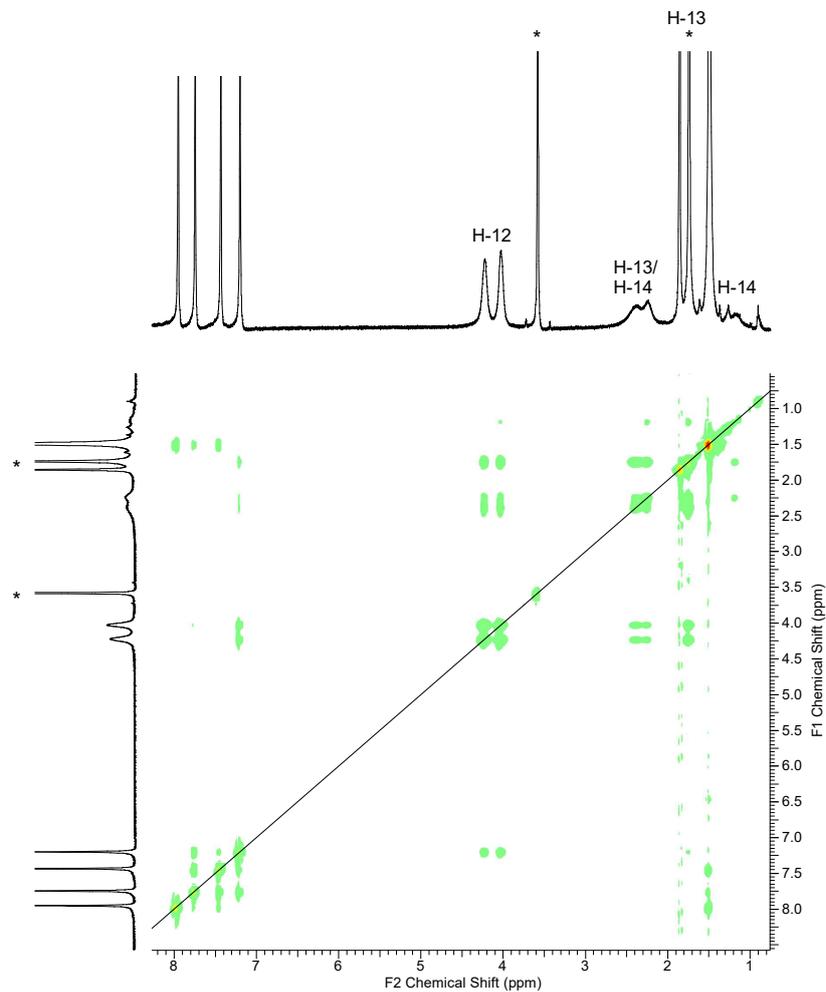


Abbildung 28: ^1H , ^1H -NOESY-Spektrum (500 MHz, THF-d_8 (*)) **2-Li** bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$.

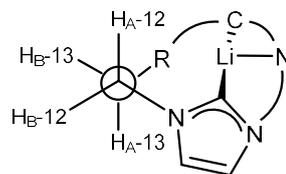


Abbildung 29: Mögliche Anordnung der diastereotopen Kohlenstoffatome der Alkylkette.

Das Multipllett bei 4.11 – 4.13 ppm der H-12 Protonen spaltet in zwei Multipletts mit je einem Integral von 2 auf. Die Signale von H_A -13 oder H_B -13 fallen mit einem der H-14 Protonen zusammen. In Abbildung 30 ist die Molekülstruktur von **2-Li** in unterschiedlichen Perspektiven dargestellt.

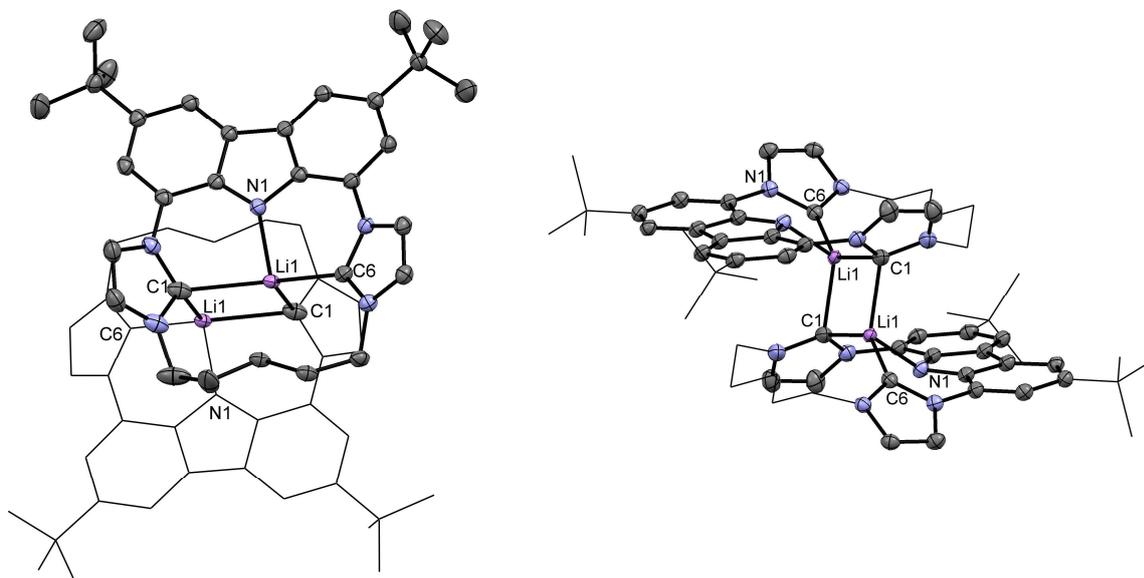


Abbildung 30: Molekülstruktur von **2-Li**. Die zwei kokristallisierten fehlgeordneten Tetrahydrofurane wurden mittels Squeeze-Befehl entfernt und die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die partielle Wireframe-Darstellung wurde zur besseren Übersicht gewählt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Molekül kristallisiert trigonal in der Raumgruppe R_3 . Beide Lithiumatome liegen durch drei Carben- und eine Amideinheit identisch koordiniert vor, wobei jeweils eine NHC-Einheit (C1) verbrückend vorliegt. Die Umgebungen der beiden Lithiumatome, Längen und Winkel sind symmetriebedingt identisch. Die NLi-Bindungslänge beträgt 1.965(5) Å. Die Bindungslängen zwischen den Carbenkohlenstoffatomen und dem Lithiumatom sind jeweils verschieden. Die Bindungslänge zum jeweils einzeln koordinierenden Kohlenstoffatom C6 beträgt 2.141(8) Å. Das in der gleichen Ebene und dem gleichen Liganden zugehörige Kohlenstoffatom C1, das verbückend koordiniert, hat eine Lithium-Kohlenstoffbindungslänge von 2.380(2) Å und ist somit deutlich länger als die LiC6-Bindung. Das verbückende Kohlenstoffatom C1 hat zum Lithiumatom der zweiten Einheit eine Bindungslänge von 2.257(4) Å. Die NHC-Einheiten sind zu dem Lithiumatomen hingerichtet, wobei das einfach koordinierte C6 37.32° aus der von Carbazol aufgespannten Ebene hinaus zeigt. Das doppelt koordinierende Carbenkohlenstoffatom C1 ist mit 48.72° etwas weiter zu den Lithiumatomen geneigt. Der Winkel zwischen C1LiC1 beträgt 109° und die Koordinationsgeometrie ist somit

rautenförmig. In der Literatur können ähnliche Bindungsabstände gefunden werden. *Boche et al.* konnten mittels Deprotonierung von 4-*tert*-Butylthiazol mit Methyllithium in einer Molekülstruktur Bindungslängen von 2.531(5) Å identifizieren.⁶¹ Auch *Siebert et al.* konnten, wie bereits berichtet, mittels Deprotonierung einer Trimethylimidazolboran Vorstufe mit *n*-BuLi in einer Molekülstruktur auch unterschiedliche Bindungslängen identifizieren. Eine Li-C-Bindung mit 2.169(5) Å und ein längere mit 2.339(5) Å, da auch dieser Ligand verbrückend sie vorliegt (Abbildung 31).⁵⁶

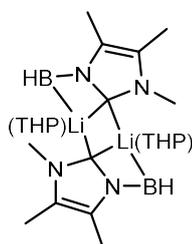
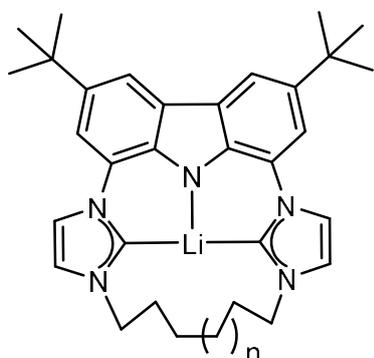


Abbildung 31: Lithium verbückende NHC-Einheiten synthetisiert von *Siebert et al.*⁵⁶

In **2-Li** scheint durch die verbrückende Pentamethylenkette das System nicht so flexibel zu sein wie das von *Jürgens et al.* publizierte mit Bindungslängen von 2.142(11) Å (C1–Li1).³⁵ Dieses stimmt gut mit dem jeweils einzeln koordinierenden Carben-Lithium-Abstand überein.

4.2 Darstellung von [Li(bimca^{C6})] (**3-Li**), [Li(bimca^{C7})] (**4-Li**) und [Li(bimca^{C8})] (**5-Li**)



[Li(bimca^{C6}): n= 1 (**3-Li**)
 [Li(bimca^{C7}): n= 2 (**4-Li**)
 [Li(bimca^{C8}): n= 3 (**5-Li**)

Die Deprotonierung der Ligandenvorstufen erfolgt analog der zuvor beschriebenen Route. Den NMR-Spektren kann die erfolgreiche Synthese von [Li(bimca^{C6})] (**3-Li**), [Li(bimca^{C7})] (**4-Li**) und [Li(bimca^{C8})] (**5-Li**) entnommen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum befinden sich zwischen 9 und 12 ppm keine Signale mehr, was auf eine erfolgreiche Entfernung der aciden Protonen am Carbenkohlenstoff und am Stickstoffatom des Carbazols hinweist. Die verbleibenden acht aromatischen Protonen ergeben aufgrund der C_{2v}-Symmetrie vier Signale, die jeweils zu

Dubletts aufspalten. Im beispielhaften ¹H-NMR-Spektrum von **3-Li** in Abbildung 32 sind die Imidazol- und Carbazolsignale zwischen 7.11 und 7.99 ppm zu erkennen. Die drei Signale der Alkylkette sind bei 1.65 – 1.68 ppm, 1.91 – 1.94 und 4.11 ppm zu sehen, das Protonensignal der *tert*-Butylgruppe bei 1.50 ppm. Die ¹H-NMR-Spektren von **4-Li** und **5-Li** verhalten sich sehr ähnlich und unterscheiden sich kaum.

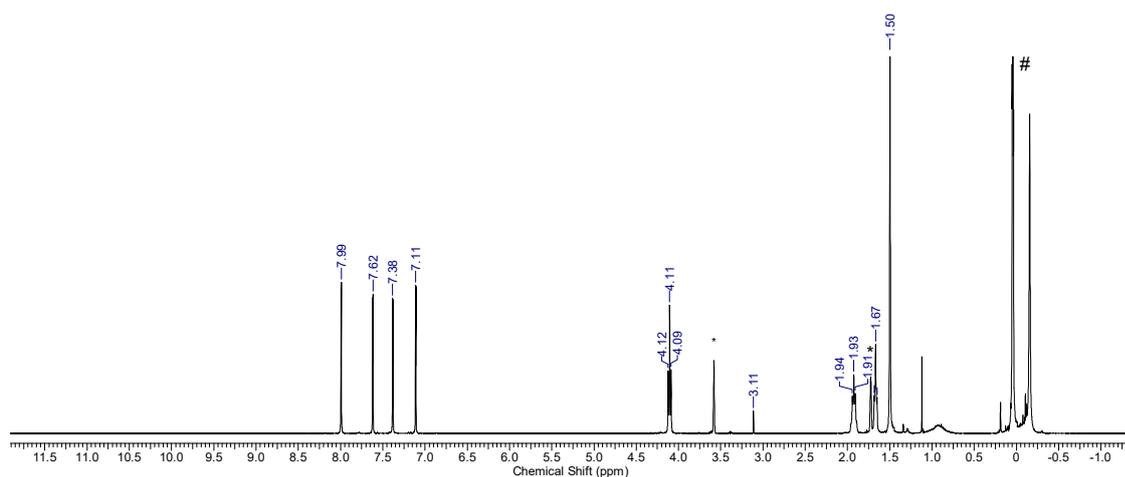


Abbildung 32: Beispielhaftes ¹H-NMR-Spektrum von **3-Li** in THF-*d*₈ (* = Restprotonensignal von THF-*d*₈, # = LiHMDS-Reste und HMDS).

Auch im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist die Produktbildung zu erkennen. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen von **2-Li** – **5-Li** aufgelistet.

Tabelle 3: Ausgewählte chemische Verschiebungen der Carbonsignale von **2-Li** – **5-Li**.

Komplex	$\delta(^{13}\text{C}) \text{ C2' [ppm]}$
[Li(bimca ^{C5})] (2-Li)	204.4
[Li(bimca ^{C6})] (3-Li)	205.4
[Li(bimca ^{C7})] (4-Li)	205.3
[Li(bimca ^{C8})] (5-Li)	205.4

Die Carbenkohlenstoffsignale von [Li(bimca^{C6})] (**3-Li**) bis [Li(bimca^{C8})] (**5-Li**) sind mit 205.3 und 205.4 ppm identisch. Nur das Signal von [Li(bimca^{C5})] (**2-Li**) liegt mit 204.4 ppm geringfügig weiter im Hochfeld. Die Verschiebungen sind gut zwischen [Li(bimca^{Me})] bei 206.2 ppm und [Li(bimca^{i-Propyl})] bei 203.7 ppm einzuordnen.³⁵

Der Lithium-Lithium-Austausch wird analysiert, um die Stabilität der Dreifachkoordination zu untersuchen. ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren von **3-Li** wurden bei Raumtemperatur und anschließend bei -80 °C aufgenommen und sind in Abbildung 33 und Abbildung 34 bei den jeweiligen Temperaturen gegenübergestellt. Im Bereich der aromatischen Signale finden temperaturabhängige Tieffeldverschiebungen statt.

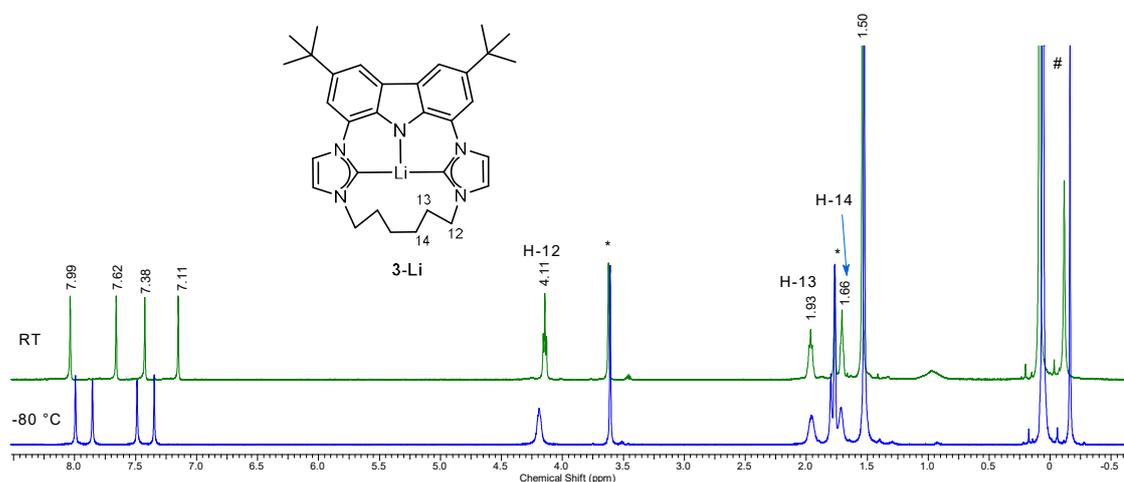


Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum von **3-Li** in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur und -80 °C. (# = Reste von LiHMDS und HMDS; * = Restprotonensignal von THF-*d*₈).

Im ⁷Li-NMR-Spektrum (Abbildung 34) ist bei Raumtemperatur ein Singulett bei 0.32 ppm zu sehen. Unter Kühlung auf -80 °C spalten diese Signale in drei Singulettis bei 2.28 ppm, 0.13 ppm und -0.48 ppm auf. Das Signal bei -0.48 ppm kann dem freiem

solvatisierten Lithiumkation zugeordnet werden, da gemessene Referenzproben bei RT von Lithiumtriflat eine chemische Verschiebung von -0.63 ppm zeigen. Freies LiHMDS hat bei der Referenzprobe eine chemische Verschiebung von 0.77 ppm und kann somit dem Signal bei 0.13 ppm zugeordnet werden. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen kommt durch den Temperaturunterschied zustande, da der Wert von LiHMDS bei Raumtemperatur ermittelt wurde. Das Signal des Produktkomplexes **3-Li** liegt bei 2.28 ppm. Das sind vergleichbare Verschiebungen, wie *Flaig et al.* für Bis-NHC-System (1.51 und 3.16 ppm) ermitteln konnte.⁶⁰ Leider ist das Produktsignal zu stark verbreitert und somit die Kopplung zwischen ^7Li und ^{13}C -Atomen nicht zu erkennen.

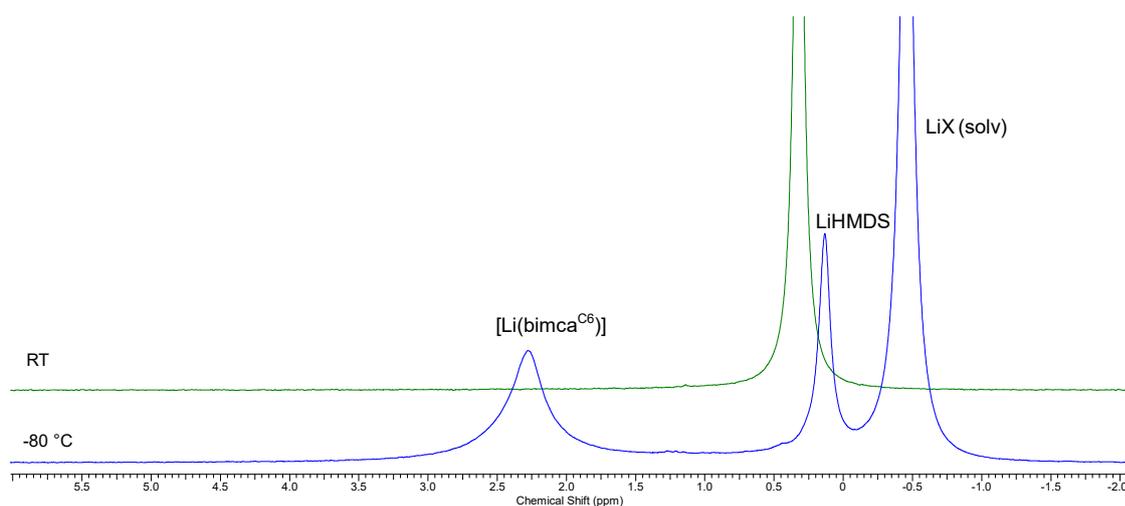


Abbildung 34: ^7Li -Spektren bei Raumtemperatur und -80 °C von **3-Li**.

Im ^7Li , ^7Li -EXSY-NMR-Spektrum (Abbildung 35) sind Austauschprozesse zwischen dem solvatisierten Li^+ und dem Produktsignal von **3-Li** zu erkennen.

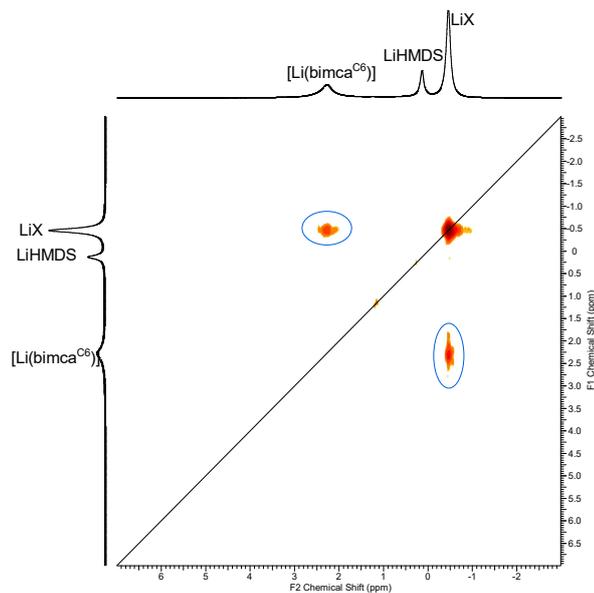


Abbildung 35: $^7\text{Li}, ^7\text{Li}$ -EXSY-NMR-Spektrum von **3-Li** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF-d_8 . Das Austauschsignal ist blau markiert.

Im Vergleich zu **3-Li** erfahren die Signale der aromatischen Protonen von **4-Li** im ^1H -NMR Spektrum bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine chemische Verschiebung ins Tieffeld und die alkyli-schen Signale eine Verbreiterung (Abbildung 36). Diese befinden sich offenbar nahe der Koaleszenztemperatur.

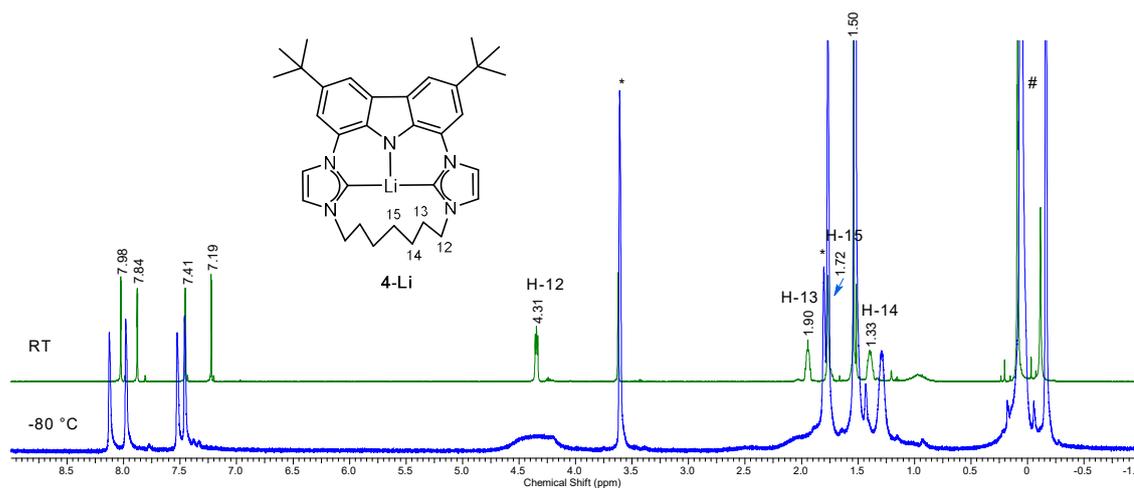


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von **4-Li** in THF-d_8 bei Raumtemperatur und $-80\text{ }^\circ\text{C}$. (# = Reste von LiHMDS und HMDS ; * = Restprotonensignal von THF-d_8).

Im ^7Li -NMR-Spektrum in Abbildung 37 ist bei Raumtemperatur lediglich ein Signal bei 0.33 ppm zu erkennen. Auch hier sind bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ drei Signale zu sehen, die sehr ähnliche Verschiebungen wie das bereits diskutierte $[\text{Li}(\text{bimca}^{\text{C6}})]$ (**3-Li**) besitzen. Die Signale liegen bei 2.25, 0.13 und -0.46 ppm. Die Zuordnung erfolgt in Analogie zu **3-Li**. Das Signal der Produktverbindung **4-Li** liegt bei 2.25 ppm. Es ist verbreitert und somit die Kopplung zwischen ^7Li und ^{13}C -Kernen nicht zu erkennen. Es wäre eine noch tiefere Temperatur notwendig, um die Dynamik vollständig einzufrieren.

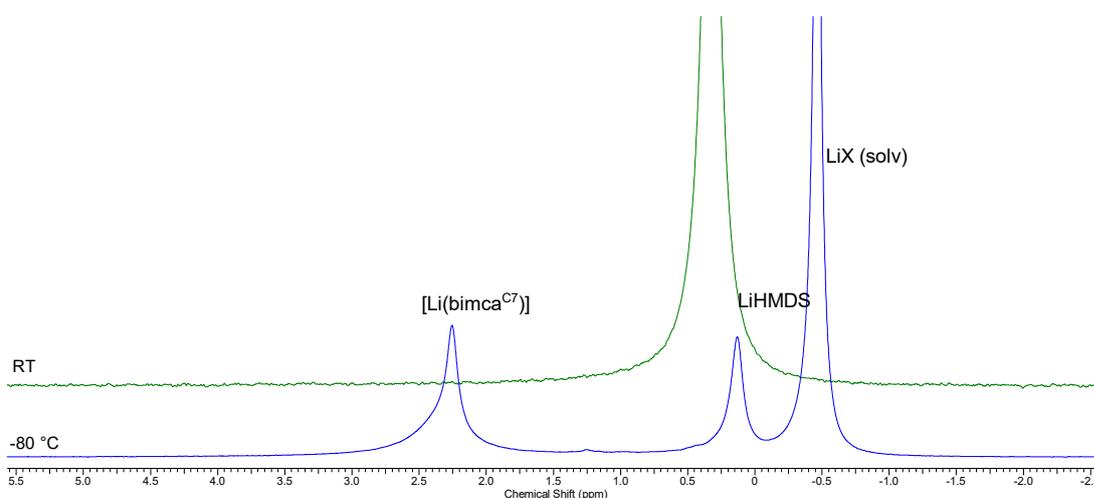


Abbildung 37: ^7Li -NMR-Spektren von **4-Li** bei Raumtemperatur und $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Auch im ^7Li , ^7Li -EXSY-NMR-Spektrum (Abbildung 38) sind durch Kreuzpeaks Austauschprozesse zwischen den freien, solvatisierten Li^+ -Ionen und dem Produkt **4-Li** zu erkennen.

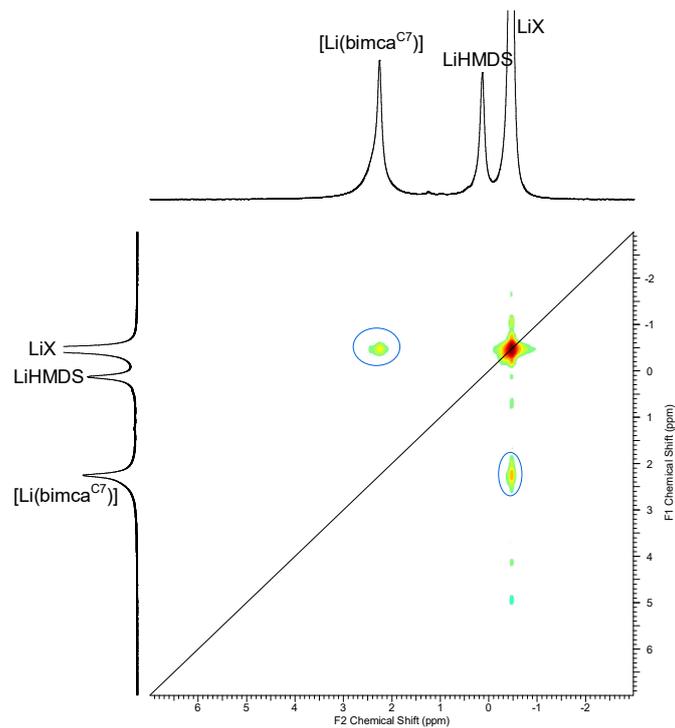


Abbildung 38: ${}^7\text{Li}, {}^7\text{Li}$ -EXSY-NMR-Spektrum von **4-Li** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$. Das Austauschsignal ist blau markiert.

Aufgrund der beschriebenen, bläulichen Fluoreszenz der Lithiumkomplexe **2-Li** bis **5-Li** wurden sowohl UV-VIS als auch Fluoreszenzspektren aufgenommen. Die Intensität I_0 vom monochromatischen Licht, das in eine absorbierende Lösung eintritt, nimmt durch Absorption oder Streuung um einen gewissen Betrag auf den Endwert I ab. Die Transmission T gibt an wie viel Prozent der Photonen die Probe passieren können, ohne absorbiert oder gestreut zu werden.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Jedoch wird meistens die Extinktion betrachtet: $E = -\log T$

Bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes ist E , bei einer festen Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, proportional zur Konzentration c des absorbierenden Stoffes und zur Länge L des Lichtwegs in der Lösung. Zusätzlich muss in der Probe eine homogene Verteilung des absorbierenden Stoffes vorliegen (Verdünnung), dass eine

Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann und keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorliegen. Zur Messung werden deshalb Proben mit einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L eingesetzt. Bei Wellenlängen unterhalb von 250 nm beginnt THF zu absorbieren.

In Abbildung 39 sind die aufgenommenen UV-Vis-Spektren von **2-Li** bis **5-Li** direkt gegenübergestellt. Alle zeigen ein vergleichbares Spektrum mit vier Maxima.

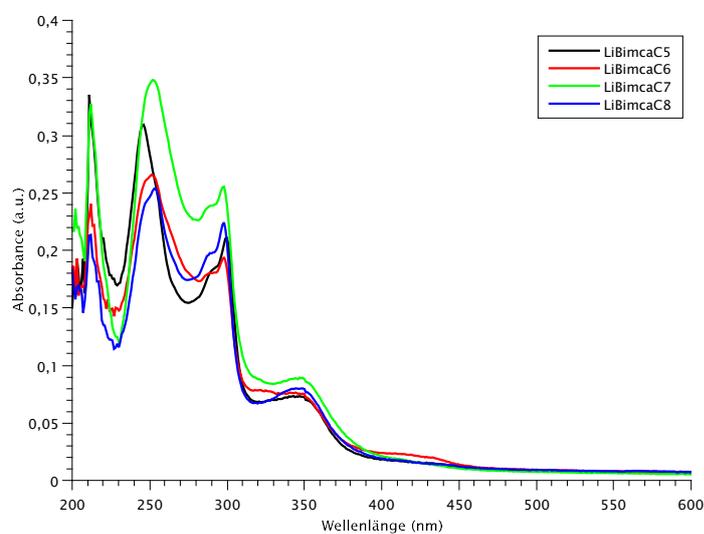


Abbildung 39: Gegenüberstellung der UV-Vis Spektren von **2-Li** bis **5-Li**.

Photophysikalische Prozesse werden meist mithilfe des Jablonski-Diagramms veranschaulicht. Durch Absorption von Licht werden Elektronen auf ein energetisch höheres Energieniveau gehoben. Durch strahlungslose Übergänge, beispielsweise Quenchen oder Schwingungsrelaxation, können sie zurück zum Grundniveau gelangen. Neben den strahlungslosen Übergängen zum Grundniveau sind auch strahlungsemitterende Übergänge wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz möglich. Die Emission erfolgt meist vom Schwingungsgrundniveau aus, während die Absorption auch zu höheren Schwingungsniveaus erfolgt. Aus diesem Grund gibt es mehr Absorptions- als Fluoreszenzbanden. Um Phosphoreszenz beobachten zu können müssten die angeregten Zustände langlebig genug sein, damit ein spinverbotenes Intersystem Crossing möglich ist. Die angeregten Zustände der hier diskutierten Systeme **2-Li** bis **5-Li** sind viel zu kurzlebig, als dass Intersystem Crossing ablaufen könnte. Die Fluoreszenz

ist im Vergleich zu der Anregung zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung wird als Stokes-Shift bezeichnet. Die unterschiedlichen Intensitäten der Absorptions- und Emissionsbanden hängt von der Anregungswellenlänge ab. Die ermittelten Banden von **2-Li** sind in Abbildung 40 dargestellt.

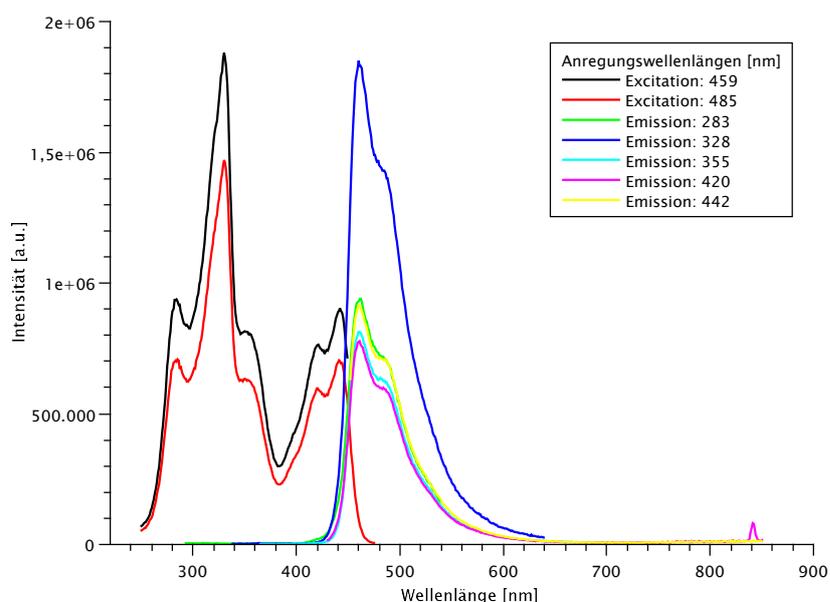


Abbildung 40: Anregungs- und Emissionsspektren von **2-Li** in Lösung. (Tetrahydrofuran, $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

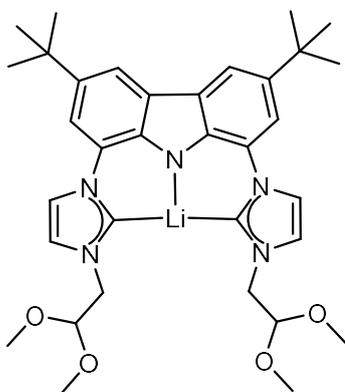
Tabelle 4: Gegenüberstellung der Anregungs- und Emissionmaxima von **2-Li** bis **5-Li**.

Komplex	Anregung [nm]	Emission [nm]
[Li(bimca ^{C5})] (2-Li)	282, 330, 353, 420, 442	460, 485
[Li(bimca ^{C6})] (3-Li)	284, 328, 355, 415, 436	459, 480
[Li(bimca ^{C7})] (4-Li)	281, 331, 360, 419, 440	456, 480
[Li(bimca ^{C8})] (5-Li)	287, 320, 352, 412, 435	457, 479

In Tabelle 4 sind alle Maxima von **2-Li** bis **5-Li** aufgelistet. Alle Spektren haben sehr ähnliche Banden und Maxima. Die Emissionsspektren wurden mit der Wellenlänge der jeweiligen Maxima der Anregungsspektren angeregt. Die breite Schulter bei 485 nm entspricht der bläulich gelben Fluoreszenz, welche schon mit bloßem Auge zu erkennen ist. Es liegt nahe, dass das deprotonierte Carbazolrückgrat für die sichtbare Fluoreszenz verantwortlich ist. Es gibt einige Veröffentlichungen, die die Fluoreszenz von

carbazolhaltigen Verbindungen untersucht haben und dessen Fluoreszenzaktivität nachgewiesen haben.⁶²

4.3 Deprotonierung von (Hbimca^{Methoxy})-2HBr (11-Methyl) und dessen Umsetzung zu Metallkomplexen



11-Methyl-Li

Die Entfernung der aciden Protonen erfolgt analog zu den bereits beschriebenen Deprotonierungsreaktionen. Die erfolgreiche Reaktion und Bildung des Lithiumkomplexes kann mittels NMR-Spektren belegt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum ist durch das Fehlen der Signale zwischen 9 und 12 ppm die erfolgreiche Entfernung der aciden Imidazolium- und NH-Carbazolprotonen zu erkennen. Auch das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum belegt die erfolgreiche Synthese. Das Carbenkohlenstoffsignal liegt bei 206.3 ppm und ist im Vergleich zu **2-Li** bis **5-Li** leicht ins Tieffeld verschoben. Das könnte auf die N-Substituenten zurückzuführen sein. Die elektronegativeren Sauerstoffatome in den Methoxyschutzgruppen ziehen die Elektronendichte zusätzlich zum Stickstoffatom des Imidazols ab und der Carbenkohlenstoff liegt leicht entschirmt vor.

Der Lithiumkomplex **11-Methyl-Li** wird im Rahmen eines NMR-Ansatzes mit 0.5 Äquivalente [Rh(μ -Cl)(CO)₂]₂ versetzt um die Transmetallierung zu betrachten. In Abbildung 41 sind Edukt- und Produktspektren gegenübergestellt. Alle Signale, außer dem der *t*-Butyl- und der Methoxygruppe, erfahren eine Tieffeldverschiebung. Die Signale der aromatischen Protonen sind zwischen 7.53 und 8.23 ppm zu erkennen. Die Signale der Ethyleneinheit sind als Triplett bei 5.18 ppm und Dublett bei 4.77 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5.5 Hz zu sehen.

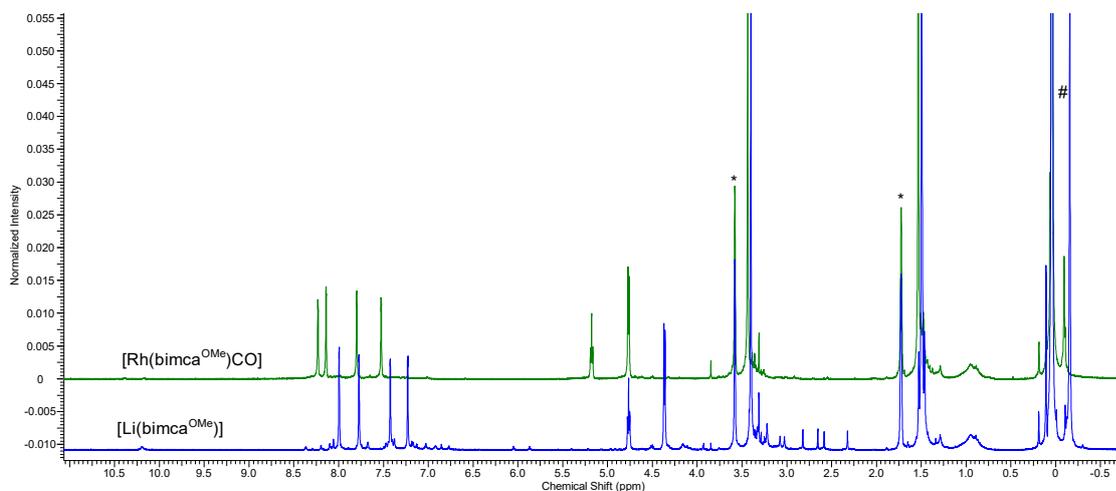
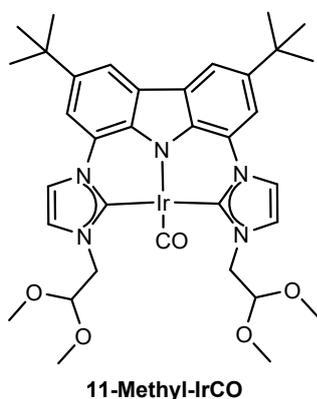
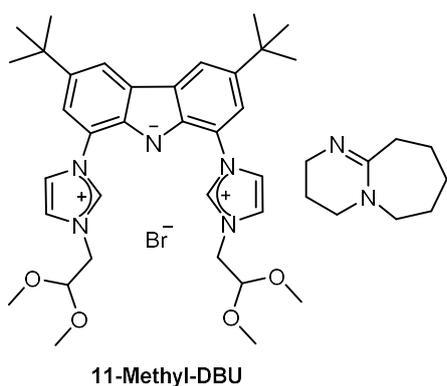


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum von **11-Methyl-Li** in THF-d_8 und **11-Methyl-Rh**. (# = Reste von LiHMDS und HMDS ; * = Restprotonensignal von THF-d_8).



Desweiteren wurde mit DBU deprotoniert, da die Ligandenvorstufe gegenüber den starken Alkalimetallbasen zu instabil sein könnte. Dazu wurde die Vorstufe mit 3.5 Äquivalenten DBU versetzt und in THF-d_8 gelöst. Dem ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 42 ist zu entnehmen, dass analog zu allen anderen offenkettigen Bimca-Derivaten (Kapitel 6.1) nur die NH-Gruppe deprotoniert vorliegt. Die Imidazoliumeinheiten ist jedoch

deprotoniert vorliegt. Die Imidazoliumeinheiten ist jedoch nicht acide genug um von DBU ohne zusätzliche Aktivierung durch ein Metallatom deprotoniert zu werden.

Anschließend wurde **11-Methyl-DBU** mit $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ weiter umgesetzt. Dazu wird zu dem mit 3.5 Äquivalenten DBU in THF-d_8 in situ generierten **11-Methyl-DBU** ein Äquivalent des Iridiumprecursors gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt scharfe, charakteristische Signale, die auf ein C_{2v} -symmetrisches Produkt hinweisen. Es findet keine Reaktion mit den Seitenketten statt.

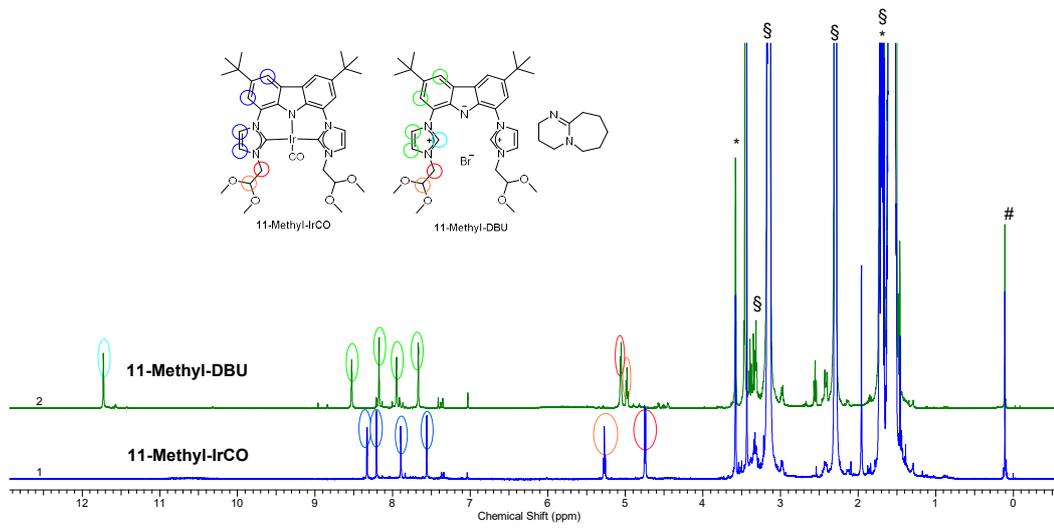


Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum von **11-Methyl-DBU** und **11-Methyl-IrCO** in THF-d_8 (# = Schliff fett, * = Restprotonensignal von THF-d_8 , § = $\text{DBU/DBU}\cdot\text{HX}$).

5 Synthese von Kaliumkomplexen (2-K – 4-K und 13-K)

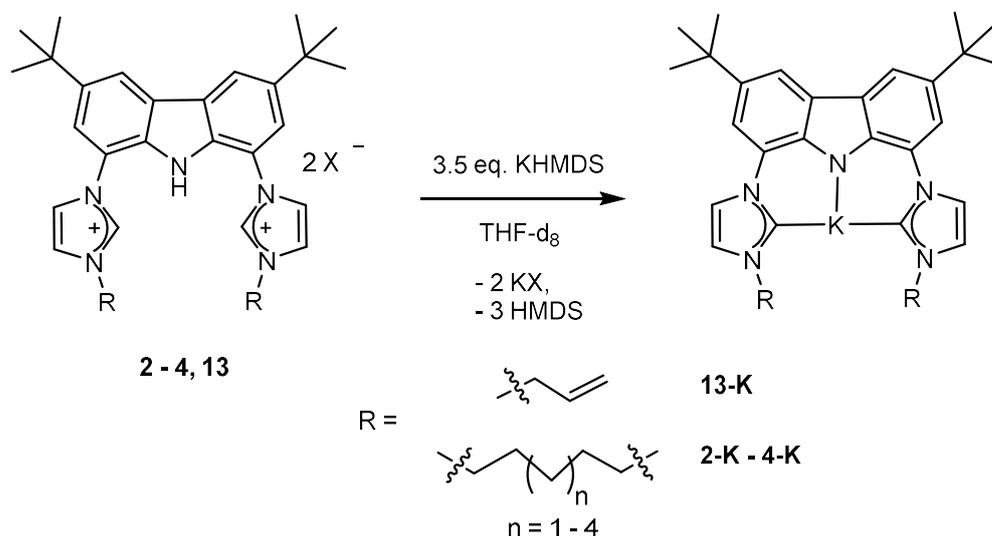


Abbildung 43: Darstellung der Synthese von 2-K – 4-K und 13-K.

Neben den bisher beschriebenen Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumbasen wurde auch die Komplexbildung mit KHMDS analysiert. *Danopoulos et al.* war es möglich Kaliumkomplexe mit Indenyl- und Fluorenyl-NHCs zu synthetisieren. Die dabei ermittelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Carbonsignale zeigen Signale bei 206.3 und 211.0 ppm.⁶³ Die Synthese von 2-K – 4-K und 13-K erfolgt analog zu den anderen Deprotonierungsreaktionen. Dazu wird 2 – 4 oder 13 vorgelegt, mit 3.5 Äquivalenten KHMDS versetzt und in THF suspendiert. Sobald die Deprotonierung erfolgt liegt der entstandene Komplex kurzzeitig in Form einer gelben, bläulich fluoreszierenden Lösung vor, beginnt allerdings nach kurzer Zeit auszufallen. Das Fehlen der Signale zwischen 9 und 12 ppm zeigt die erfolgreiche Deprotonierung an. Die Signale der Imidazolprotonen liegen in den Spektren als sehr breite Singulets vor. Die Koordination des Kaliumatoms scheint nur sehr schwach zu sein, sodass es zu einem stärkeren Austausch und einer höheren Dynamik in Lösung kommt. Zusätzlich scheint es eine Art Polymerbildung einzusetzen und das Polymer beginnt schnell aus der Lösung auszufallen, sodass es schwierig ist das Carbonsignal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu identifizieren.

Tabelle 5: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR chemischen Verschiebungen der Carbonsignale (C2') von **2-K** – **4-K** und **13-K**.

Komplex	$\delta(^{13}\text{C})$ C2' [ppm]
[K(bimca ^{C5})] (2-K)	212.5
[K(bimca ^{C6})] (3-K)	-
[K(bimca ^{C7})] (4-K)	211.2
[K(bimca ^{Allyl})] (13-K)	-

Die chemischen Verschiebungen der Carbonsignale von **2-K** bei 212.5 ppm und **4-K** bei 211.2 ppm konnten ermittelt werden. Bei **3-K** war die Löslichkeit sehr gering und die Imidazolsignale sehr stark verbreitert. Zusätzliches Kühlen, um diese Dynamik einzufrieren, war am Spektrometer aufgrund des Kryoprobenkopfes nicht möglich. Die chemischen Verschiebungen von **2-K** und **4-K** sind nahe an den Werten, die in der Literatur für freie Carbene angegeben werden und der chemischen Verschiebung die, wie schon erwähnt, *Danopoulos et al.* (211.0 ppm) ermitteln konnten.⁶³

Bei **13-K** ist binnen weniger Minuten eine Trübung und Braunfärbung zu erkennen. Die Deprotonierung läuft erfolgreich ab, sodass **13-K** anschließend mit Metallvorstufen umgesetzt werden kann. Die Umsetzung muss jedoch binnen weniger Minuten stattfinden, da nach 10 Minuten die Verbindung ausgefallen ist und sich nicht mehr mit Metallvorstufen umsetzen lässt. Der Versuch einer Reprotonierung durch Zugabe von Wasser führte zu keinem spezifischen Produkt.

Es konnte zudem eine Molekülstruktur von **2-K** erhalten werden. Diese ist Abbildung 44 dargestellt und zeigt die Struktur eines Koordinationpolymers. Allerdings ist diese Struktur aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle nur als Strukturnachweis anzusehen und somit eine Diskussion von Bindungslängen und -winkel nicht möglich. Das Kaliumion ist umgeben von einem Tetrahydrofuranmolekül, zwei NHCs und zwei jeweils mit einem Kaliumion des nächsten Monomers geteilten Amid der Carbazoleinheit. Die Imidazoleinheiten sind sehr stark aus der Ebene herausgedreht. Mit diesem Koordinationpolymers kann die starke Verbreiterung der Signale der Imidazoleinheiten in den ^1H -NMR-Spektren erklärt werden.

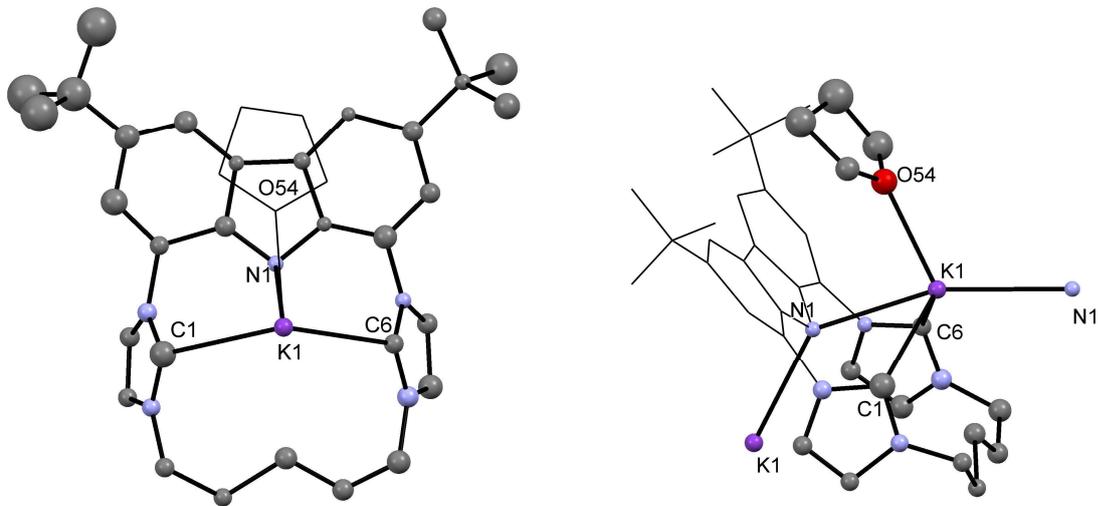


Abbildung 44: Molekülstruktur von 2-K. Die zwei kokristallisierten Tetrahydrofurane und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die partielle Wireframe-Darstellung wurde zur besseren Übersichtlichkeit gewählt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

6 Metallfreie Deprotonierung

Für Deprotonierungsreaktionen der NH- und Imidazoliumprotonen mit empfindlichen NHC-Substituenten müssen schwache Basen eingesetzt werden, um Eliminierungsreaktionen des Substituenten am Stickstoff des Imidazols (**12**) oder am Halogenalkylsubstituenten (**6-9**) zu vermeiden. Die Wahl fiel hierbei auf 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-ene (DBU), welches keine aromatischen Protonen aufweist und somit die erfolgreiche Deprotonierung ¹H-NMR-spektroskopisch sehr gut verifiziert werden kann. DBU findet in der Literatur als metallfreie Base bereits Anwendung bei Deprotonierungsreaktionen verschiedener Heterocyclen. *Porey et al.* nutzen DBU um im Rahmen ihrer Acylierungsreaktion von Sulfoxiden den Heterocyclen als Katalysator mittels Deprotonierung zu regenerieren.⁶⁴ *Mahatthananchai et al.* konnten Deprotonierungen der Triazoliumsalze mittels DBU beobachten.⁶⁵

DBU hat einen pK_S -Werte von 24.1 (in Acetonitril), der in der gleichen Größenordnung wie der von NHCs mit Alkylresten ($pK_S = 26$ in Acetonitril) liegt.⁶⁶ LiHMDS hingegen hat einen pK_S -Wert von 29.5 und somit deutlich basischer.⁶⁷

6.1 Deprotonierung von offenkettigen Ligandenvorstufen mit Alkylbromidketten

DBU wird eingesetzt um die Ligandenvorstufen **6** – **9** zu deprotonieren, ohne eine baseninduzierte Eliminierungsreaktion an den endständigen Bromsubstituenten zu verursachen (Abbildung 45).

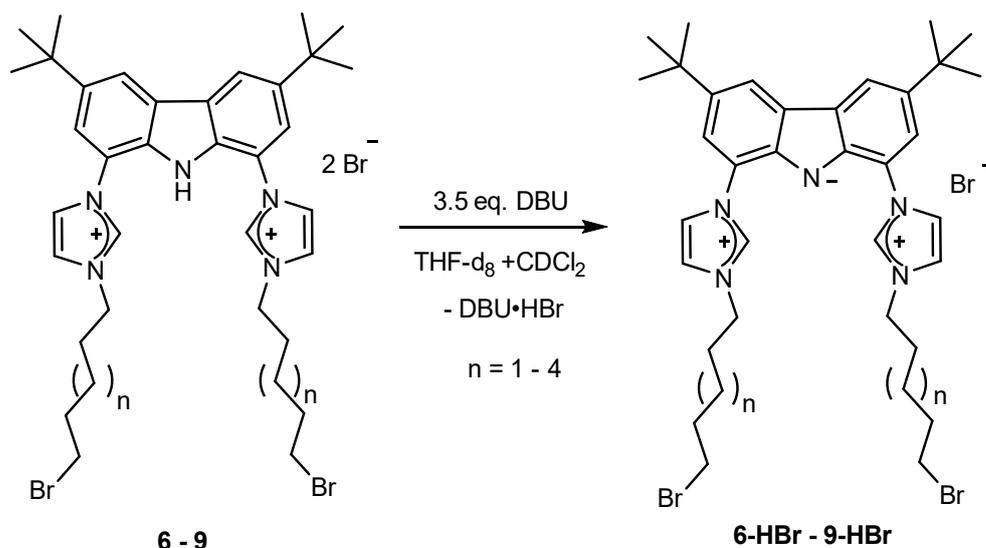


Abbildung 45: Deprotonierung von **6** – **9** mittels DBU.

Zur Synthese wird **6** – **9** in THF-d₈ suspendiert und mit 3.5 Äquivalente DBU versetzt. Um NMR-Spektren des DBU Adduktes zu erhalten muss Dichlormethan beigemischt werden, um seine Löslichkeit zu erhöhen. Ohne Zugabe von Dichlormethan kommt es zur Bildung eines amorphen Feststoffes und somit zur Abnahme der Produktsignale. Dies kann durch Zugabe von DCM verhindert bzw. rückgängig gemacht werden. In Tabelle 6 sind charakteristische chemischen Verschiebungen aufgelistet.

Tabelle 6: Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Carbenkohlenstoffe ($\text{C}2'$) von **6-HBr** – **9-HBr**.

Komplex	$\delta(^1\text{H}) \text{H-}2'$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}) \text{C}2'$ [ppm]
$[(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{Br}]$ (6-HBr)	11.69	139.3
$[(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{Br}]$ (7-HBr)	11.46	139.1
$[(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{Br}]$ (8-HBr)	11.48	138.7
$[(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{Br}]$ (9-HBr)	11.45	138.7

Im ^1H -NMR-Spektrum ist zwischen 11.45 und 11.69 ppm das Signal des Imidazolium $\text{H-}2'$ zu sehen. Die Vorstufe **6** gelöst in deuterierten THF, zeigt das $\text{H-}2'$ -Signal bei 9.25 ppm. Die starke Tieffeldverschiebung kann durch H-Brückenbindungen zwischen dem negativ geladenen Stickstoffatom und dem Bromidgegenion mit den $\text{H-}2'$ -Atomen begründet werden. In Abbildung 46 ist eine mögliche Anordnung dargestellt. Die chemische Verschiebung des $\text{H-}2'$ Signals von **7-HBr** bis **9-HBr** im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich hier von nicht. Das Signal von **6-HBr** befindet sich mit 11.69 ppm etwas weiter im Tieffeld. Ein ähnlicher Trend ist bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen zu erkennen. Die Deprotonierung am Carbazolstickstoff hat also einen starken Einfluss auf die Imidazoliumeinheiten und führt durch Wasserstoffbrückenbindungen zur Aktivierung der $\text{CH-}2'$ -Bindung. Es findet keine weitere Deprotonierung bei Zugabe von einem weiteren Äquivalent DBU statt.

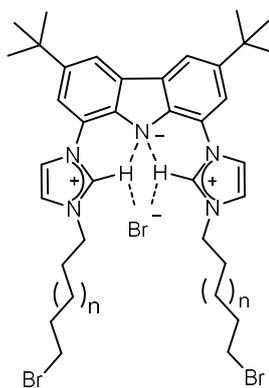


Abbildung 46: Mögliche Wechselwirkungen und Begründung für die Tieffeldverschiebung der Imidazoliumsignale in den NMR-Spektren.

6.2 Versuche zur Synthese von [(bimca^{cyPy})·2HDBU] (12-DBU)

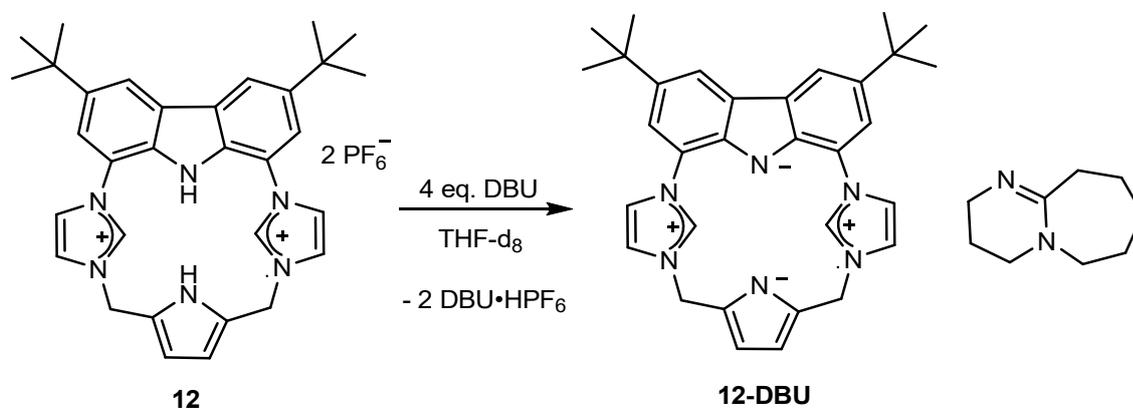


Abbildung 47: Generierung von **12-DBU**.

Um die Ligandenvorstufe **12** für Komplexsynthesen einsetzen zu können, muss auch hier eine Deprotonierung der aciden Wasserstoffatome erfolgen. Aufgrund einer begünstigten Eliminierungsreaktion der Pyrroleinheit und Rückbildung von **1** können keine starken Basen wie LiHMDS genutzt werden.³⁸ Als mögliche Alternative zu schwachen Basen wie Kaliumacetat oder Kaliumcarbonat wurde DBU eingesetzt. Die Eliminierungsreaktion soll durch die geringere Basizität von DBU verhindert werden. Bei DBU handelt es sich um eine metallfreie, sterisch sehr anspruchsvolle, nicht nucleophile Base. Dazu wurde (H₂bimca^{cyPy})·2HPF₆ (**12-DBU**) in THF vorgelegt und mit 4 Äquivalente DBU versetzt. Die Reaktionslösung wurde für drei Stunden bei -30 °C belassen. Nach Erwärmen des Young®-NMR-Röhrchens auf Raumtemperatur wurde die klare Lösung trüb und HDBU mit einem Gegenion fiel aus. Die Analyse der gelben Produktlösung erfolgte über NMR-Spektroskopie. Die Imidazol- und Carbazolprotonensignale sind zwischen 8.25 ppm und 7.06 ppm zu erkennen (Abbildung 48). Das Signal des H-2' ist mit 7.42 ppm im Vergleich zu **12** (9.47 ppm) sehr stark hochfeldverschoben. Das Molekül zeigt die klassische C_{2v}-Symmetrie mit halbem Signalsatz für die acht aromatischen Protonen. Die Signale des Pyrrolrückgrats und der Methyleninheit sind bei 6.09 und 4.76 ppm zu sehen.

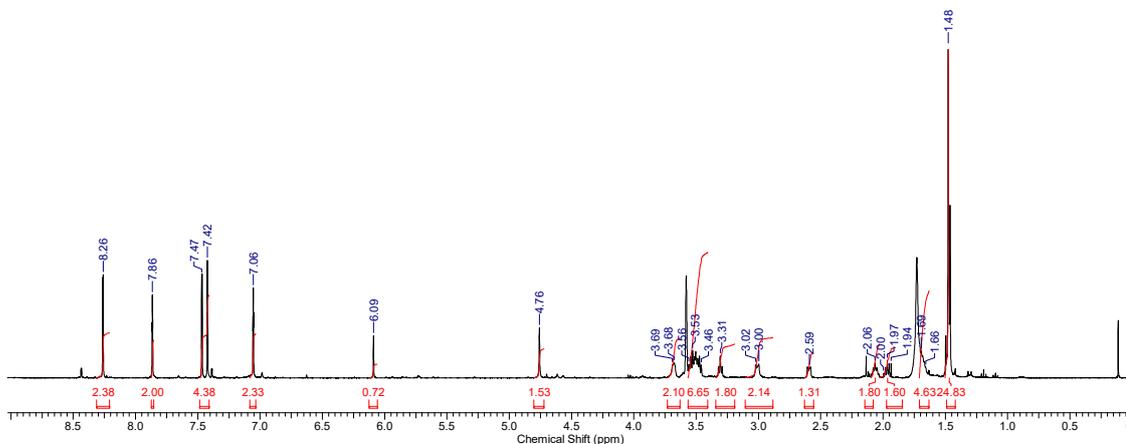


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum von **12-DBU** THF- d_8 (*) (# = Schliff fett, § = DBU).

Auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Synthese. Die aromatischen Imidazol- und Carbazolsignale sind zwischen 117.2 und 144.5 ppm zu sehen. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass das C2' Signal stark hochfeldverschoben ist und sich bei 120.7 ppm befindet. Die Signale des Pyrrolrückgrats und der Methyleneinheit liegen bei 50.1 und 110 ppm. Besonders erwähnenswert ist hierbei die Rolle des DBUs. Es scheint, dass die zwei protonierten Äquivalente in Form eines Salzes ausgefallen sind. Die beiden anderen Äquivalente scheinen mit dem deprotonierten Bimca-Molekül zu wechselwirken. Im $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum können in Abbildung 49 Wechselwirkungen über den Raum zwischen DBU und dem Macrocyclus erkannt werden (blau umkreist). Somit ist anzunehmen, dass ein Komplex aus DBU und dem zweifach deprotonierten Macrocyclus entstanden ist, der als **12-DBU** bezeichnet wird. Allerdings passen die Integralverhältnisse nicht und es scheint zu einem gewissen Teil zur Eliminierung der Pyrroleinheit zu kommen. Das Ergebnis ist jedoch im genau gleichen Integralverhältnis reproduzierbar und eine weitere Zersetzung wird nicht beobachtet.

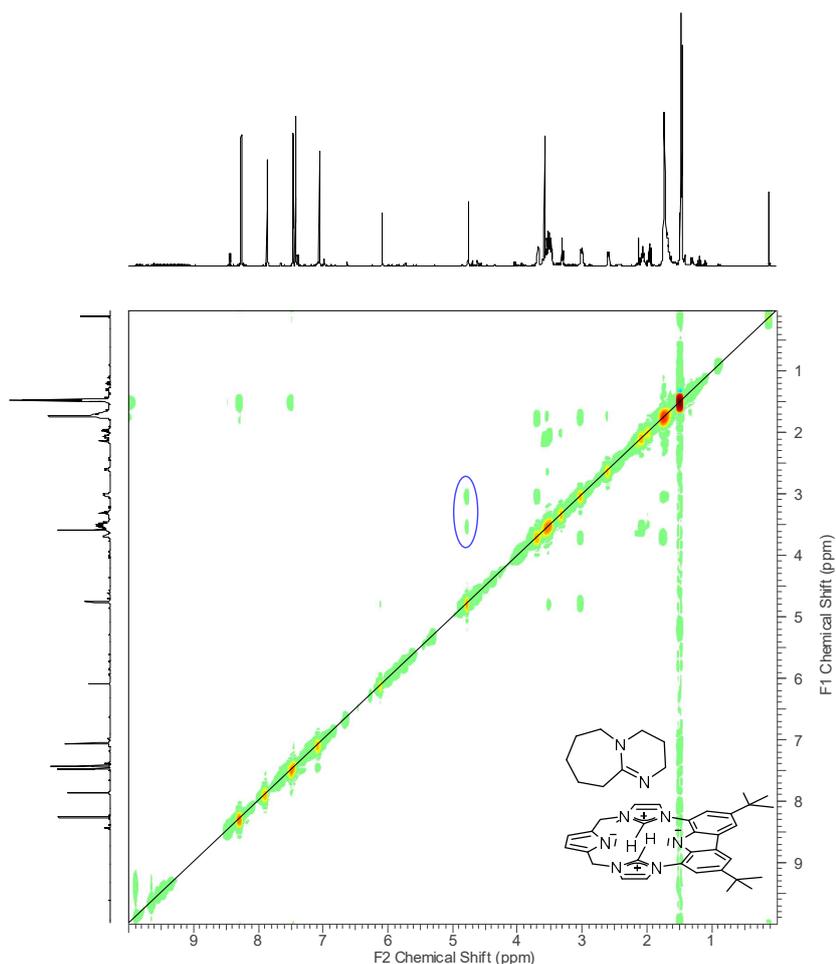


Abbildung 49: $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum (THF-d_8) und mögliche Anordnung von **12-DBU**.

Die Deprotonierung von **12** an beiden NH-Einheiten ist ohne rasche Zersetzung möglich, wenn die deprotonierten Stickstoffe rasch an ein Metallatom koordinieren können. Dazu wird zunächst **12** zusammen mit 0.5 Äquivalenten $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ in THF vorgelöst und zu dieser homogenen Lösung werden vier Äquivalente DBU zugegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum mit passenden Integralverhältnissen ist in Abbildung 50 zu sehen. DBU scheint nicht acide genug zu sein die Imidazoliumprotonen zu entfernen. Jedoch wäre eine Anordnung wie in Abbildung 51 denkbar. Um die genaue Rolle des DBUs und die Stabilisierung der zugegeben Rutheniumvorstufe zu verstehen ist weitere Forschungsarbeit von Nöten.

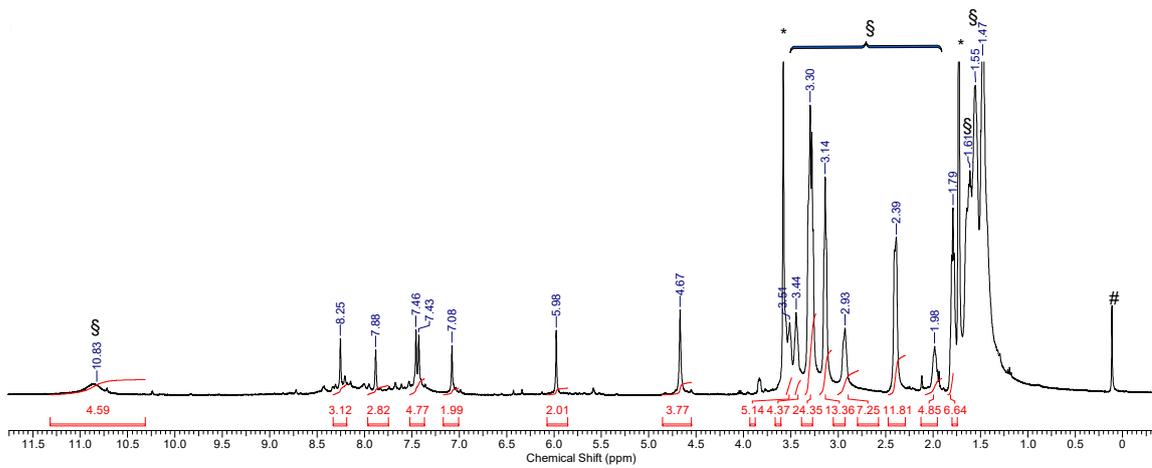


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $12\text{-Ru}(\text{CO})_2$ in THF-d_8 (*)(# = Schliffkante, ξ = DBU).

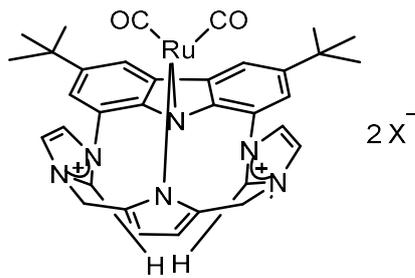


Abbildung 51: Mögliche Anordnung und Stabilisierung von $12\text{-R}(\text{CO})_2$.

7 Synthese von Übergangsmetallkomplexen

7.1 Iridium- und Rhodiumcarbonylkomplexe

Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe besitzen wichtige industrielle Anwendungen unter anderem in Hydroformylierungsreaktionen und dem Monsanto- bzw. Cativaprozess zur Essigsäureherstellung.^{68, 69} Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit verschiedene Bimca-Ligandenvorstufen zur Synthese entsprechender Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe eingesetzt. *Moser et al.* synthetisierte 2007 den einfachsten Vertreter $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$, der eine starke nukleophile Reaktivität am Metallzentrum aufweist. Dies wird durch den starken σ -Donor- und schwachen π -Akzeptorcharakter der NHC-Einheiten, die an das Rhodiumatom koordinieren, verstärkt.^{44, 70} Durch die höhere Elektronendichte am Metallatom wird die Nukleophile des Metallzentrums erhöht und oxidative Additionen werden bevorzugt. Umgekehrt kann die Elektronendonatorwirkung höhere Oxidationszustände des Metallions stabilisieren und somit reduktive Eliminierungen verlangsamen. Der Pincerligand ist zusätzlich durch den Chelateffekt sehr stark an das Metallatom gebunden, wodurch diese drei Koordinationsstellen und eine weitere durch die CO-Einheit dauerhaft blockiert sind und das Metallatom dadurch stabilisiert ist. Aufgrund der starken π -Rückbindung des CO-Ligandens kann bei den bisher bekannten Bimcametallkomplexen weder durch Bestrahlung noch unter CO-Druck ein Austausch der CO-Einheit beobachtet werden.^{44, 58} $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ zeigte selektive Aktivität in der *Meinwald*-Umlagerung von Epoxiden selektiv zu Methylketonen.⁴³ *Seyboldt et al.* publizierten 2014 einen strukturell ähnlichen Iridiumcarbonylkomplex (Abbildung 52 rechts).⁷⁰

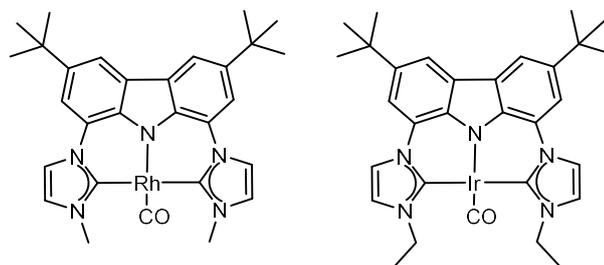


Abbildung 52: Publierte Bimca Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe.^{37, 70}

In der vorliegenden Arbeit sollen, wie schon erwähnt, verschiedene Ligandensysteme synthetisiert und mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ umgesetzt werden. Von Interesse sind die veränderten sterische und elektronische Eigenschaften des Ligandensystems, deren Einfluss auf die Synthese von Metallkomplexen und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen. Die allgemeine Darstellung ist in Abbildung 53 zu sehen.

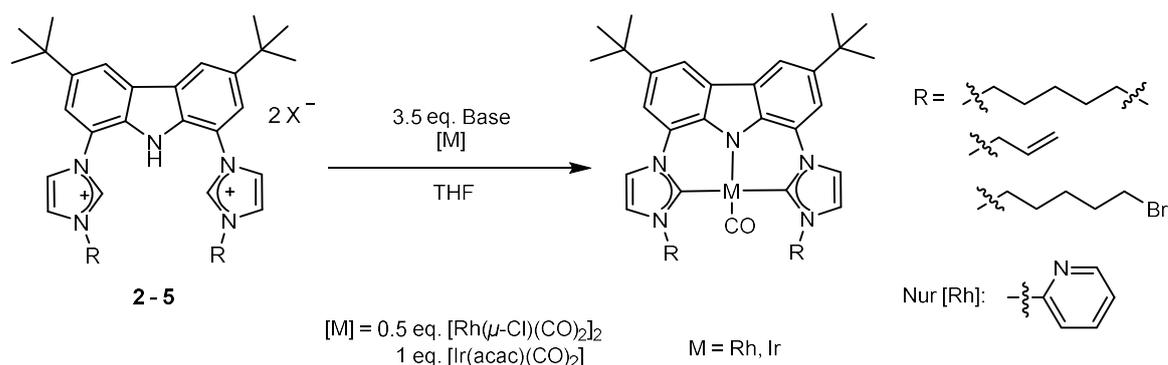
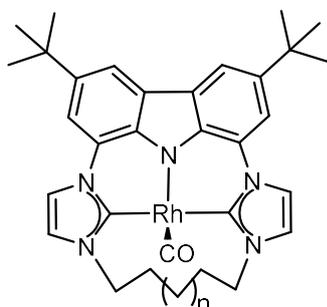


Abbildung 53: Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe.

Zur Synthese wird die jeweilige Ligandenvorstufe vorgelegt und mit 3.5 Äquivalenten Base in THF deprotoniert. Anschließend wird die jeweilige Metallvorstufe zugegeben und über Nacht gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen und erneut in THF gelöst. Nach Abfiltrieren unlöslicher Feststoffe wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt verbleibt als gelber bis oranger Feststoff.

7.1.1

Macrocyclische Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexe



- n = 1: [Rh(bimca^{C5})CO] (**2-RhCO**)
2: [Rh(bimca^{C6})CO] (**3-RhCO**)
3: [Rh(bimca^{C7})CO] (**4-RhCO**)
4: [Rh(bimca^{C8})CO] (**5-RhCO**)

Die Komplexe **2-RhCO** bis **5-RhCO** wurden synthetisiert, um den Einfluss der Kette in der *Meinwald*-Umlagerung zu untersuchen. Die Synthese von **2-RhCO** wurde bereits von *Jürgens* durchgeführt. Hierbei ging sie davon aus, dass zwei CO-Liganden an das Rhodiumatom koordinieren.³⁹ Dies konnte im Rahmen meiner Masterarbeit widerlegt werden.⁵⁸ Den gestaffelten ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 54) der Komplexe **2-RhCO** bis **5-RhCO** sind die erfolgreichen Synthesen zu entnehmen. Die Deprotonierung und Transmetallierung war erfolgreich, was anhand der fehlenden Signale der Imidazoliumprotonen und des NH-Protons zwischen 9 und 10 ppm zu erkennen ist. Alle Signalsätze unterscheiden sich deutlich von denen der jeweiligen Lithium- oder Kaliumkomplexe. Zwischen 8.2 ppm und 7.45 ppm sind die Dubletts der Carbazol- und Imidazolprotonen zu erkennen. Die vier Signale der acht Protonen sind auf die C_{2v}-Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Somit hat eine symmetrische Koordination des Bimca-Ligandens an das Metallatom stattgefunden. Generell ist im aromatischen Bereich eine leichte Tieffeldverschiebung der Protonensignale mit steigender Kettenlänge zu erkennen. Die Spektren von **2-RhCO** bis **5-RhCO** sind in Abbildung 54 gegenübergestellt.

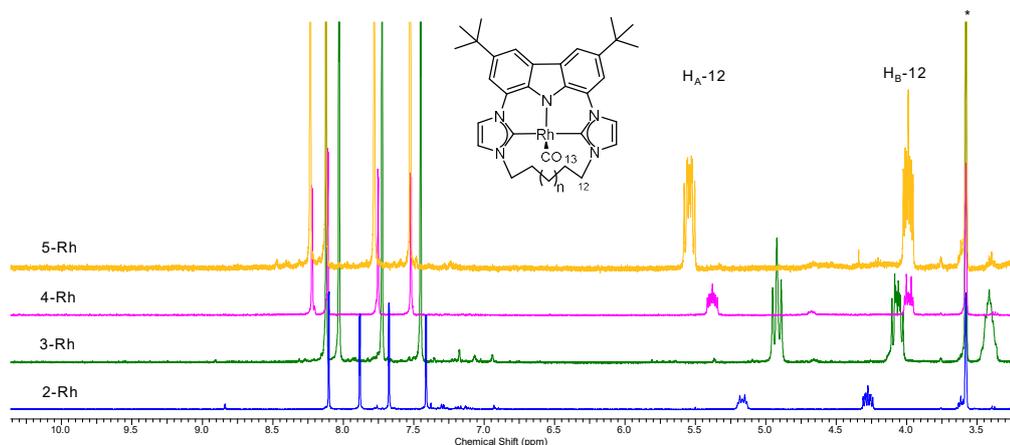


Abbildung 54: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **2-RhCO** bis **5-RhCO** in THF-d_8 .

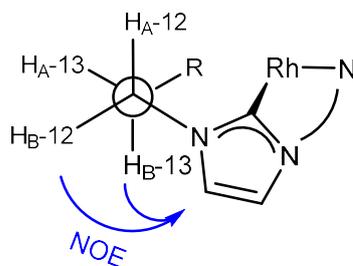


Abbildung 55: Mögliche Anordnung der Protonen am C12- und C13-Atom anhand ein- und zweidimensionaler NMR-Spektren.

Die H-12 Signale der Alkylkette zwischen 3.8 und 5.7 ppm spalten durch die Nähe zu dem ebenfalls NMR-aktiven Rhodiumkern unterschiedlich auf. Alle Protonen, die zu dem Kern hingerichtet sind, befinden sich weiter im Tieffeld. Dies kann auch auf anagostische Wechselwirkungen mit dem Rhodiumatom zurückgeführt werden. In Abbildung 55 ist die postulierte Anordnung dargestellt. Diese Zuordnung am C12 kann mittels $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum getroffen werden. Mit steigender Kettenlänge wird der Abstand im Spektrum zwischen $\text{H}_\text{A-12}$ und $\text{H}_\text{B-12}$ größer. Das Signal bei höheren ppm Werten verschiebt sich weiter ins Tieffeld und das bei niedrigeren stärker ins Hochfeld. Dieser Trend hat eine Ausnahme bei **2-RhCO**. Aufgrund der kürzeren Kette ist das System etwas gespannter und weniger flexibel als bei den größeren Macrocyclen. Durch diese Gespanntheit ist $\text{H}_\text{A-12}$ näher am Rhodiumkern und somit entschirmt und das Signal weiter im Tieffeld als es zu erwarten wäre. Die unterschiedlichen Aufspaltungen und

Kopplungsmuster der Signale sind auf die unterschiedliche Diederwinkel und somit unterschiedliche Kopplung zwischen den Methylenprotonen zurückzuführen.⁷¹

Tabelle 7: Gegenüberstellung ausgewählter analytischen Daten von 2-RhCO bis 5-RhCO. Infrarotspektren wurden mittels ATR aufgenommen.

	$\delta(^{13}\text{C}) \text{ C2}'$ [ppm]	$^1J_{\text{RhC}}(\text{C2}')$ [Hz]	$\delta(^{13}\text{C}) \text{ CO}$ [ppm]	$^1J_{\text{RhC}}(\text{CO})$ [Hz]	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]
2-RhCO ⁵⁸	184.5	46.6	198.2	73.5	1913
3-RhCO	183.2	45.7	198.3	72.5	1893
4-RhCO	182.8	46.2	199.4	71.8	1902
5-RhCO	183.1	46.2	198.2	71.8	1899

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2-RhCO** bis **5-RhCO** zeigen eine erfolgreiche Koordination der Liganden an das Rhodiumzentrum (Ausschnitt in Abbildung 56, Tabelle 7). Dies ist anhand der direkten Kopplung von C2' und des CO-Liganden mit dem Rhodiumkern zu erkennen. Die Dubletts der Carbeneinheiten liegen alle sehr ähnlich zwischen 182.8 und 184.5 ppm mit einer direkter Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungen zwischen 45.7 und 46.6 Hz. Das Signal des Kohlenmonoxids ist, wie erwartet, als Dublett zwischen 198.2 und 199.4 ppm zu sehen und hat eine direkte Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung zwischen 71.8 und 73.5 Hz. Die erhaltenen Werte decken sich gut mit Literaturwerten für [Rh(bimca^{Me})CO] (183.0 ppm (45.5 Hz), 199.1 ppm (71.4 Hz)) und [Rh(bimca^{Ethyl})CO] (182.2 ppm (46.0 Hz), 198.2 ppm, (71.1 Hz)).^{39, 44} Andrew *et al.* konnten bei einem ähnlichen CNC-Rhodiumcarbonylkomplex mit einer C12-Kette das Carbonsignal bei 181.8 ppm und das CO-Signal bei 194.0 ppm detektieren.⁷² Alle weiteren Carbazol- und Imidazolsignale liegen, wie erwartet, zwischen 139.6 und 112.0 ppm und weisen aufgrund des einfachen Signalsatzes auf ein C_{2v}-symmetrisches Molekül hin.

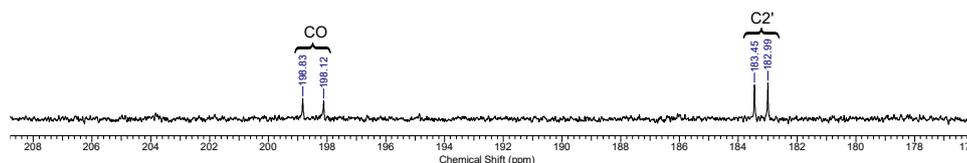


Abbildung 56: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **5-RhCO** mit dem CO- und C2'-Dublett.

Die CO-Streckschwingungen sind zu kurzen Wellenzahlen verschoben, was tendenziell auf eine starke Metall-Ligand-Rückbindung hindeutet. Weiterhin ist der Einfluss der unterschiedlichen Kettenlänge auf die CO-Schwingung zu klären. **2-RhCO** hat mit 1913 cm^{-1} den höchsten Wert, nahe an den Werten für $[\text{Rh}(\text{bimca}^{i\text{-Propyl}})\text{CO}]$ mit 1915 cm^{-1} und $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ethyl}})\text{CO}]$ mit 1910 cm^{-1} .^{33, 70} Die Bande von **3-RhCO** liegt fast 20 cm^{-1} unterhalb von diesem Wert. **4-RhCO** und **5-RhCO** zeigen CO-Streckschwingungen bei 1899 und 1902 cm^{-1} , genau zwischen **2-RhCO** und **3-RhCO**. Je niedriger die Wellenzahl ist, desto weniger Energie wird zur Anregung der CO-Streckschwingung benötigt. Die Metallkohlenstoffbindung scheint eine starke π -Rückbindung auszubilden. Dadurch ist mehr Elektronendichte im antibindenden CO-Molekülorbital, die CO-Dreifachbindung wird länger und beginnt bei niedrigeren Energiewerten zu schwingen.⁷³ Scheinbar hat die Alkylkette nur bis **3-RhCO** einen markanten Einfluss, sodass der Effekt bei **4-RhCO** und **5-RhCO** stagniert.

Neben den bisher diskutierten analytischen Daten konnte von **3-RhCO** auch eine Molekülstruktur erhalten werden (Abbildung 57, Tabelle 8)

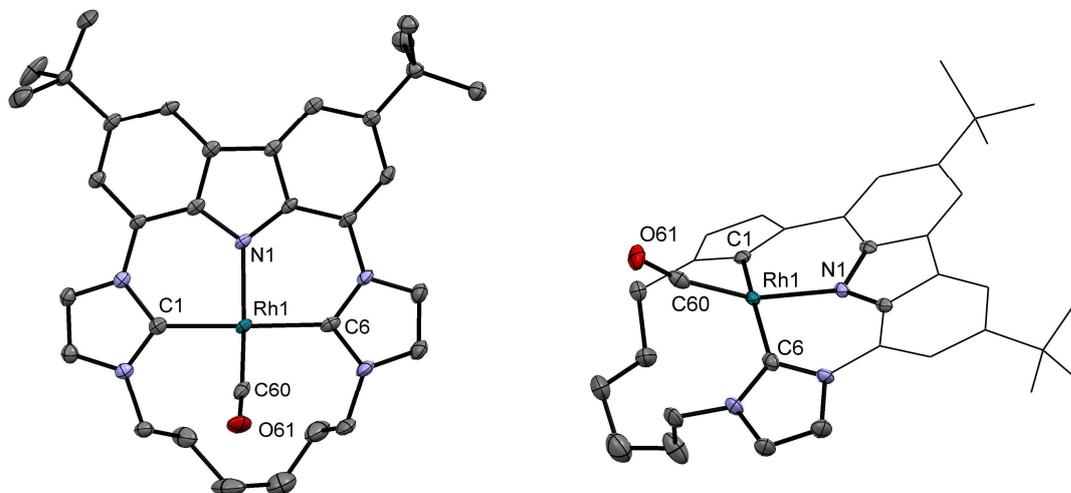
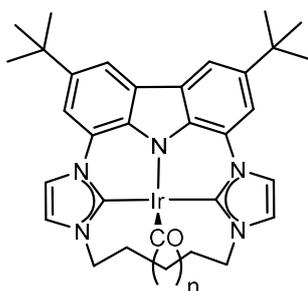


Abbildung 57: Molekülstruktur von **3-RhCO**. Das kokristallisierte THF-Molekül sowie die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Molekülstrukturdaten von **3-RhCO** mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$.

	3-RhCO	$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$
Bindungsabstände in Å		
Rh-C1/Rh-C6	2.049(8), 2.040(4)	2.060(6), 2.047(5)
Rh-N1	2.019(3)	2.028(4)
Rh-C60O61	1.809(2)	1.814(6)
C60-O61	1.170(2)	1.149(6)
Bindungswinkel in °		
C60-Rh-N1	157.9(6)	161.0(2)
C1-Rh-C6	161.29(4)	166.68(19)
Rh-C60-O61	166.39(3)	170.9(6)

Das Rhodiumatom liegt von einer Carbonyleinheit, dem Carbazolstickstoff und zwei Carbenliganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor. Die Carben-Rhodiumbindungen sind tendenziell etwas kürzer als von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$. Es scheint, dass die NHCs durch die Kette etwas fixierter sind. Die kürzere Bindung ist auch anhand der verlängerten CO-Bindung von 1.170(2) Å im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ mit 1.149(6) Å zu sehen. Hingegen ist die Rhodium-Carbonylbindung vergleichbar. Das Rhodiumatom scheint eine starke π -Rückbindung zum Carbonylkohlenstoff auszubilden, wodurch mehr Elektronendichte in das antibindende CO-Molekülorbital gelangt und so die Dreifachbindung geschwächt wird. Dieses Ergebnis ist stimmig mit der IR-Streckschwingung von 1893 cm^{-1} . Die Hexamethylenkette bewirkt zusätzlich, dass sich das Rhodiumatom weiter außerhalb der CNC-Ebene befindet. Sowohl der C1-Rh-C6 (161.29°) also auch der C60-Rh-N1 ($157.9(6)^\circ$) Winkel sind im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ (C1-Rh-C6: $166.68(19)^\circ$ und C60-Rh-N1: $161.0(2)^\circ$) kleiner.



- n = 1: $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}5})\text{CO}]$ (**2-IrCO**)
 2: $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}6})\text{CO}]$ (**3-IrCO**)
 3: $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}7})\text{CO}]$ (**4-IrCO**)
 4: $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}8})\text{CO}]$ (**5-IrCO**)

Analog zu den beschriebenen Rhodiumkomplexen **2-RhCO** bis **5-RhCO** wurden die entsprechenden Iridiumkomplexe dargestellt und isoliert.

Die Synthese der Komplexe $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}5 - \text{C}8})\text{CO}]$ (**2-IrCO** bis **5-IrCO**) erfolgte analog zu den Rhodiumkomplexen und kann mittels analytischer Daten belegt werden. Die erfolgreiche Deprotonierung und Umsetzung mit $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand des Fehlens der Signale der aciden Wasserstoffatome zwischen 8.5 und 12 ppm und der deutlich unterschiedlichen Lagen der verbleibenden Signale zu denen der Lithium- oder Kaliumkomplexe erkannt werden. Die Tendenz ist hierbei genau die gleiche wie bei den Rhodiumderivaten mit gleichem Liganden. Dabei sind generell zwischen 7.00 und 9.00 ppm die aromatischen Imidazol- und Carbazolprotonensignale als Dubletts zu sehen. Die vier Signale der acht Protonen sind auf die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Dem ist zu entnehmen, dass eine symmetrische Koordination des Bimca-Liganden um das Metallatom stattgefunden hat. Die Tendenzen sind hier die gleichen wie bei **2-RhCO** bis **5-RhCO**. Die dem Metallatom zugewandten Protonen H_A -12 liegen deutlich weiter entschirmt im Tieffeld und werden mit steigender Kettenlänge tendenziell auch weiter ins

Tiefeld verschoben. Das Signal des dem Metallatom abgewandten und weniger abgeschirmten Protons H_B-12 befindet sich mit steigender Kettenlänge immer weiter im Hochfeld. Mit steigender Kettenlänge entfernen sich die Signale somit immer weiter voneinander. Dieser Trend hat eine Ausnahme bei **2-IrCO**, bei welchem das dem Metallatom zugerichtete Proton H_A-12 weiter ins Tieffeld verschoben vorliegt als es der Reihe nach zu erwarten wäre. Auch hier scheint, der Komplex mit der Pentamethylenkette aufgrund der Gespanntheit aus der Reihe zu fallen. Die starre Konformation bewirkt die Diastereotopie der Methylenprotonen.⁷¹

Tabelle 9: Gegenüberstellung ausgewählter analytischen Daten von 2-IrCO bis 5-IrCO. Infrarotspektren wurden mittels ATR aufgenommen.

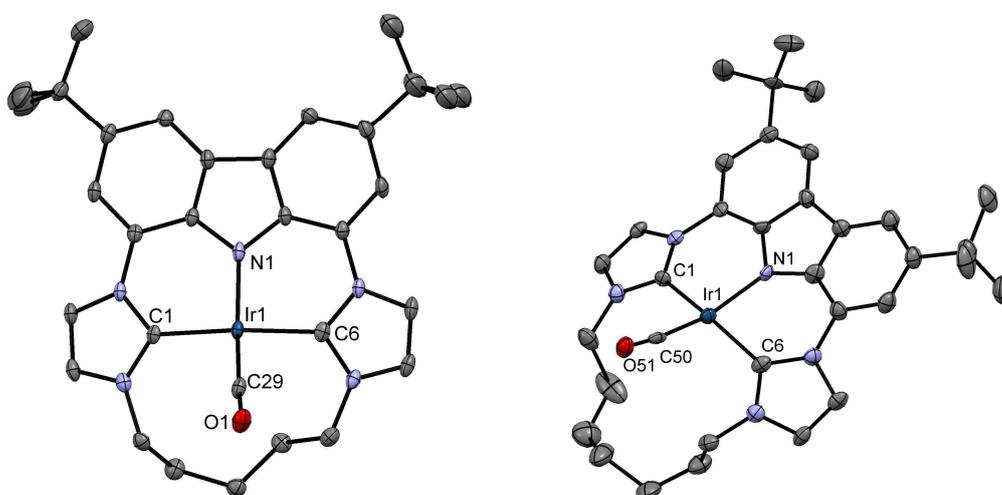
Metall-komplex	$\delta(^{13}\text{C})$ C2' [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ CO [ppm]	ν (CO) [cm ⁻¹]
2-IrCO	176.9	186.0	1870
3-IrCO	175.8	186.0	1877
4-IrCO	176.0	186.4	1878
5-IrCO	176.6	185.5	1884

Auch dem ¹³C-NMR-Spektrum ist die erfolgreiche Synthese anhand der Carbensignale zu entnehmen (Tabelle 9). Zwischen 185.5 und 186.0 ppm liegen die Kohlenstoffsignale der CO-Liganden und zwischen 175.8 und 176.9 ppm die Signale des Carbenkohlenstoffs. Sie stimmen mit den Literaturdaten für [Ir(bimca^{Me})CO] (176.2 und 186.4 ppm) und [Ir(bimca^{Ethyl})CO] (175.5 und 185.8 ppm) überein.^{70, 39}

Die IR-Spektren wurden mittels ATR ermittelt und die Bande der CO-Schwingung ist zwischen 1870 und 1884 cm⁻¹ zu sehen. Im Vergleich mit Literaturdaten von [Ir(bimca^{Ethyl})CO] mit 1879 cm⁻¹ sind die Banden ähnlich. Im Vergleich zu [Ir(bimca^{Me})CO] mit 1905 cm⁻¹ sind diese jedoch deutlich zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Die geringere Energie zur Anregung ist auf eine stärkere Metall-Ligand-Rückbindung zurückzuführen, wodurch Elektronendichte in das antibindende Orbital der CO-Bindung doniert wird, was zur Schwächung der CO-Bindung führt. Für die starke Metall-Ligand-Rückbindung sind die NHC-Einheiten verantwortlich, da diese starke σ -Donoren, jedoch schlechte π -Akzeptoren sind. Im Vergleich zu [Ir(bimca^{Me})CO] scheint die Alkylkette, genau wie der Ethylrest, durch den +I-Effekt die Elektronendichte am

NHC-Stickstoff zu erhöhen, welche über den +M-Effekt Elektronendichte in das leere p_z -Orbital doniert.

Es konnten zudem die Molekülstrukturen von **2-IrCO** bis **4-IrCO** erhalten werden. In Tabelle 10 sind die Bindungslängen und -winkel dieser und der Literaturverbindungen gegenübergestellt. In Abbildung 58 sind die Strukturen von **2-IrCO** und **4-IrCO** abgebildet. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **3-IrCO** mit diesen, ist **3-IrCO** nicht abgebildet (siehe Anhang).



*Abbildung 58: Molekülstruktur von **2-IrCO** und **4-IrCO**. Das kokristallisierte THF-Molekül sowie die Wasserstoffatome der Verbindungen sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.*

Tabelle 10: Gegenüberstellung von ausgewählten Molekülstrukturdaten von **2-IrCO** bis **4-IrCO**.^{74, 75}

	2-IrCO	3-IrCO	4-IrCO	[Ir(bimca^{Ethyl})CO]	[Ir(bimca^{Me})CO]
Bindungslängen in Å					
Ir-C1/Ir-C6	2.037(3)/ 2.024(5)	2.039(2)/ 2.028(5)	2.042(3)/ 2.056(4)	2.043(4)/ 2.054(4)	2.044(5)/ 2.055(7)
Ir-N1	2.027(4)	2.025(2)	2.027(4)	2.034(3)	2.037(5)
Rh-CO	1.812(9)	1.810(8)	1.804(2)	1.813(5)	1.808(8)
C-O	1.177(6)	1.174(1)	1.178(2)	1.168(0)	1.175(1)
Bindungswinkel in °					
C29/C50-Ir-N1	163.88(4)	160.03(4)	159.91(4)	163.43(16)	167.3(2)
C1-Ir-C6	155.36(4)	160.49(4)	161.17(4)	166.48(15)	165.4(3)
Ir-C-O	172.16(3)	166.50(3)	171.77(3)	169.6(4)	-

Das Iridiumatom liegt von einem CO-Liganden, einem Carbazolstickstoff und zwei NHC-Einheiten verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor. Die Iridium-Carben-Bindungsabstände sind bei **2-IrCO** und **3-IrCO** am kürzesten, da hierbei die stärkste Fixierung durch die Oligomethylenkette vorliegt. Dieser Trend spiegelt sich auch in den Bindungswinkeln wieder. **2-IrCO** hat mit 155.36° den spitzesten C1-Ir-C6 Winkel, während [Ir(bimca^{Ethyl})CO] und [Ir(bimca^{Me})CO] einen um 10° größeren Winkel aufweisen. **4-IrCO** verhält sich sehr ähnlich zu den offenkettigen Verbindungen [Ir(bimca^{Ethyl})CO] und [Ir(bimca^{Me})CO]. Die zusätzliche Methyleneinheit von der Hexa- zur Heptamethylenbrücke scheint das System weniger zu spannen und die Bindungslängen der Carbeneinheiten zu beeinflussen. Hingegen ist die Ir-N-Bindung von **2-IrCO** bis **4-IrCO** zwischen 2.025(2) und 2.027(4) Å identisch und vergleichbar zu [Ir(bimca^{Ethyl})CO] und [Ir(bimca^{Me})CO]. Auch die Ir-CO-Bindung und -winkel sowie die Kohlenmonoxidbindungen sind von allen Bimca-Komplexen vergleichbar in Tabelle 10. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kettenlänge durchaus einen Einfluss auf die Koordination der NHCs am Metallzentrum hat.

Die Komplexe **2-IrCO** bis **4-IrCO** wurden zusätzlich in ihrer Aktivität in der von *Maulbetsch et al.* in unserem Arbeitskreis entwickelten Deoxygenierung von Epoxiden zum Alken getestet.⁴⁰ Jedoch zeigten sie nicht die gewünschte Umsetzung von Epoxyhexan zu Hexen, sondern unspezifische Produktmischungen und Methylketon.

Meinwald-Umlagerung

90% aller Produkte haben im Laufe ihrer Herstellung eine katalytische Stufe durchlaufen.⁷⁶ Dabei haben sich neben den heterogenen Katalysatoren auch homogene Verfahren etabliert. Ein Katalysator sollte eine reversible Bindung mit den Edukten eingehen und so die Produktbildung mit niedriger Aktivierungsbarriere fördern. Eine Selektivität in der Reaktion wird dadurch ermöglicht, dass der Katalysator von allen möglichen Reaktionen nur die eine gewünschte katalysiert. Neben Aktivität und Selektivität ist die Lebensdauer des Katalysators eine weitere essenzielle Kenngröße, da diese endlich ist. Im Arbeitskreis *Kunz* wurde der Bimca-Ligand in der homogenen Katalyse verschiedener Reaktionen eingesetzt, unter anderem in der Deoxygenierung von Epoxiden, der *Meinwald*-Umlagerung, in Hydrierungen und in der allylischen Alkylierung.^{40, 41, 77, 78, 79} Epoxide sind sehr interessante, reaktive Spezies und vielseitige Zwischenstufen. Grund hierfür ist die Ringspannung der Dreiringe. Die *Meinwald*-Umlagerung ist 1963 vom *Jerrold Meinwald* entdeckt worden.⁸⁰ Diese Reaktion beschreibt eine *Lewis*-Säure-katalysierte Epoxidumlagerung zum Carbonyl (Aldehyd oder Keton). Durch die Aktivierung des Epoxids mittels *Lewis*-Säure wird eine CO-Bindung geschwächt bzw. gebrochen. Die Stabilität des Carbeniumions legt fest, welche Bindung gebrochen wird. Unter Verwendung von *Lewis*-Säuren bei terminalen Epoxiden wird meist der Aldehyd gebildet. Es ist auch möglich, dass aufgrund fehlender Regioselektivität eine Mischung aus Aldehyd und Keton erhalten wird. Mit Hilfe von nucleophilen Katalysatoren kann die Regioselektivität gesteuert werden.^{80, 81} Für die Bildung des Ketons ist ein sterisch anspruchsvoller, nukleophiler Katalysator von Nöten, der die Ringöffnung am endständigen Kohlenstoffatom begünstigt und stabilisiert. Verschiedene Metallkomplexe wurden als Katalysatoren von *Jürgens et al.* und *Tian et al.* getestet.^{41, 43, 77}

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die makrozyklischen Systeme **2-RhCO** bis **5-RhCO**. Diese sollen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen, da durch die geschlossene Kette eine Koordinationsstelle blockiert vorliegt. Mögliche Reaktionswege sind in Abbildung 59 dargestellt. Zunächst erfolgt die Koordination eines Lithium-Kations an das Epoxid (**A**). Durch diesen Schritt erfolgt dessen Aktivierung, da die Elektronendichte stärker zum Sauerstoff gezogen wird. Darauf folgt ein nucleophiler

Angriff des Rhodium-Metallzentrums an das Epoxid, was zu einer Ringöffnung führt (**B**). Anschließend gibt es zwei Optionen der Weiterreaktion. Zum einen könnte die Bildung des Methylketons mittels 1,2-H-Wanderung (**C**) mit anschließender Rückbildung der Katalysatorvorstufe und Freisetzung des Ketons sein. Eine zweite Möglichkeit ist eine Hydrideliminierung (**E**), gefolgt von einer reduktiven Eliminierung (**D**) mit Rückbildung des Katalysators und Freisetzung des Methylketons. Um weitere Aufschlüsse über den Katalysezyklus zu erhalten, wurde die *Meinwald-Umlagerung* mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C5}})(\text{CO})]$ (**2-RhCO**) und anschließend auch mit **3-RhCO** bis **5-RhCO** untersucht. Hiermit sollte eine 1,2-H Wanderung bevorzugt sein, da für eine Hydrideliminierung und reduktive Eliminierung die Koordinationsstelle sterisch durch die Kette blockiert wird.⁷⁷

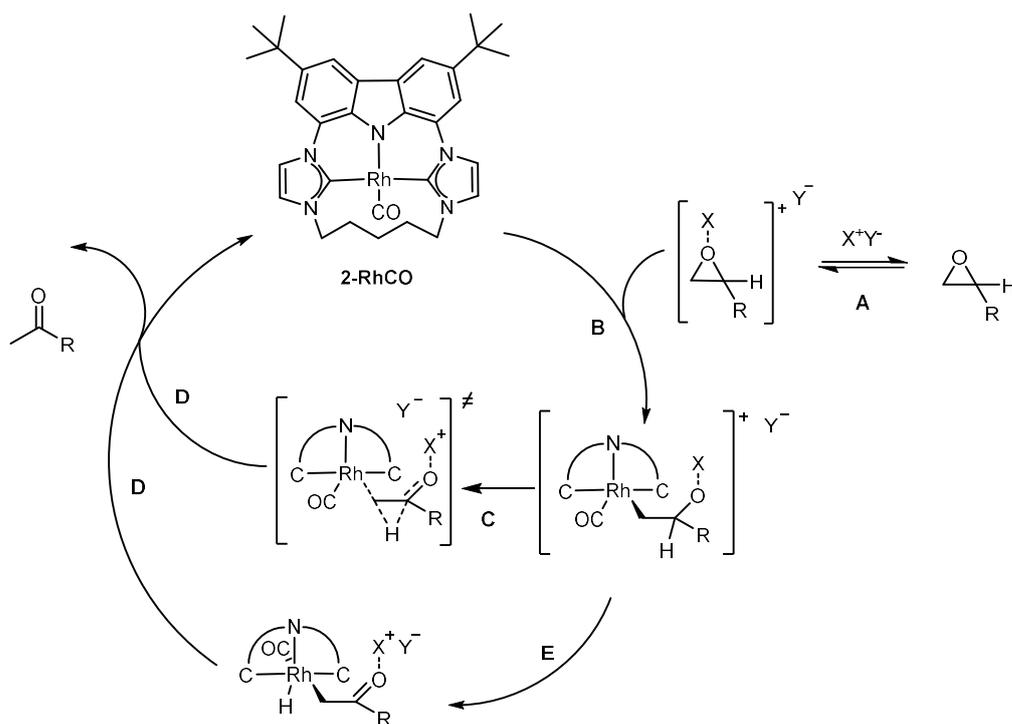


Abbildung 59: Mögliche Reaktionsmechanismen der Meinwald-Umlagerung mit **2-RhCO**.

Um die Mechanismen zu unterscheiden wird **2-RhCO** (5 mol%) als Katalysator eingesetzt. Als *Lewis*-Säure findet Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid (20 mol%) und als interner Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol Anwendung. Zur Reaktion werden Katalysatorvorstufe, *Lewis*-Säure und Standard in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und

in deuteriertem Benzol suspendiert. Anschließend wird die Lösung mit einem ausgewählten Epoxid (100 mol%) versetzt und bei 60 °C bis zur vollständigen Umsetzung des Epoxids zur Reaktion gebracht. Anhand der Integrale des Standard 1,3,5-Trimethylbenzol mit bekannter Protonenzahl und Stoffmenge und der Integrale der Edukte und Produkte, kann eine prozentuale Umsetzung und Ausbeute abhängig von Zeit und Temperatur ermittelt werden. **2-RhCO** reagiert jeweils zu einer Verbindung, die nicht identifiziert werden konnte. Deutlich wird dies auch durch den Farbumschlag in der Reaktion von gelb nach rot. Styroloxid scheint sterisch zu anspruchsvoll zu sein und die Reaktion ist nicht selektiv und sehr langsam. Auch 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan scheint sterisch ebenfalls zu anspruchsvoll zu sein und zeigt lediglich einen Umsatz von 22 % und eine Ausbeute von 9 %. Die entstandenen Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Die Umsetzung von 1,2-Epoxyhexan zum Methylketon läuft sehr sauber und selektiv ab. Im Fall einer 1,2-Wanderung (**C**) sollten die Reaktionszeiten vergleichbar zu [Rh(bimca^{Me})CO] (1,2-Epoxyhexan, 2h, 95% Ausbeute) sein, da die sterische Hinderung der Kette kaum ins Gewicht fallen würde.⁴³ Sollte der Weg über Hydrideliminierung (**E**) und reduktive Eliminierung (**D**) ablaufen, müsste die Aktivität beider Katalysatoren deutlich unterschiedlich sein, da die Kette sterisch hinderlich ist. **2-RhCO** benötigt mit vier Stunden (siehe Tabelle 11) fast doppelt so lang und es scheint eine sterische Hinderung vorzuliegen. Die Kette scheint jedoch noch flexibel genug zu sein, da die Reaktion trotzdem noch abläuft. Der carbonylfreie [Rh(bimca^{C5})] (**2-Rh**), mit einer Doppelbindung in der Alkylkette, benötigt unter identische Bedingungen mehrere Tage für die Isomerisierungsreaktion zum Methylketon. Bei diesem ist aufgrund der koordinierten Doppelbindung keine Dynamik der Alkylkette mehr möglich und die äquatorialen Koordinationsstellen sind dauerhaft blockiert. Aus diesen Gründen ist eine Reaktion via **E** und reduktiver Eliminierung (**C**) wahrscheinlicher.

In Variation zu den bisher erwähnten Bedingungen wurde die Umsetzung mit 1,2-Epoxyhexan auch in deuteriertem Tetrahydrofuran durchgeführt. Hierbei ist nach 24 Stunden ein Umsatz von 10% und nach einer Woche ein Umsatz von etwa 30% zu beobachten. Da das Lithium-Kation vom Tetrahydrofuran koordiniert wird, ist die Aktivierung des Epoxids deutlich erschwert und die Reaktion somit langsamer.⁴³ Die Reaktion mit 1,2-Epoxyhexan in deuteriertem Benzol wurde auch bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach vier Tagen konnte hierbei ein Umsatz von 50% beobachtet werden.

Darüber hinaus wird die Katalyse auch mit den Katalysatoren [Rh(bimca^{C6-C8})CO] (**3-RhCO** – **5-RhCO**) durchgeführt (Tabelle 11) um den Einfluss der unterschiedliche Kettenlänge zu untersuchen. Die Katalyse wird mit 1,2-Epoxhexan als Substrat durchgeführt.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Reaktionszeiten und -umsetzungen von 2-RhCO bis 5-RhCO.

	2-RhCO	3-RhCO	4-RhCO	5-RhCO
Zeit [h]				
		Umsetzung [%]		
0	23	5	1	0
1	82	-		48
2	89	80	53	
3	90			68
4	99	95		74
5		97	71	77
8				81
9				85
22			99	
24				90

Aus der Tabelle 11 kann entnommen werden, dass die Reaktionszeit bis zur nahezu vollständigen Umsetzung von 1,2-Epoxyhexan zu dem entsprechenden Methylketon mit steigender Kettenlänge zu, anstatt wie erwartet, abnimmt. Durch die höhere Zahl an Methylenheiten in der Alkylkette wird eigentlich eine Reaktionsbeschleunigung durch die höhere Flexibilität der Kettenglieder erwartet. Es scheint aber der gegenteilige Effekt einzutreten und die längere Kette hinderlich zu sein. Eventuell ist bei **2-RhCO** die stärkere Spannung in der Kette von Vorteil und ermöglicht ein rigide und wenig dynamisches System. Bedingt durch die längere Kette könnte eine höhere Beweglichkeit eine bessere Abschirmung der Rhodiumatom bewirken. Die Reaktivität korreliert hier nicht mit der Nukleophilie, die von der CO-Streckschwingung im Infrarotspektrum erwartet werden kann (Tabelle 7). **3-RhCO** hat dabei die niedrigste Anregungsenergie, worauf eine höhere Elektronendichte in den antibinden Orbital des CO-Liganden angenommen werden kann. Aus diesem Grund ist die Rhodium-CO-Bindung stärker und das Metall insgesamt etwas elektronenreicher. Aufgrund der verzerrt quadratisch-planaren Geometrie wäre das für die Katalyse relevante d_{z^2} -Orbital als HOMO energetisch höher und somit auch die Nukleophile. Genau das Gegenteilige ist von **2-**

RhCO aufgrund der größeren CO-Streckschwingung zu erwarten. Weitere Gründe für die Abnahme der Reaktivität mit steigender Kettenlänge zu finden bedarf weiterer Forschungsarbeit.

7.1.2 Synthese von [Rh(bimca^{Allyl})CO] (**13-RhCO**) und [Ir(bimca^{Allyl})CO] (**13-IrCO**)

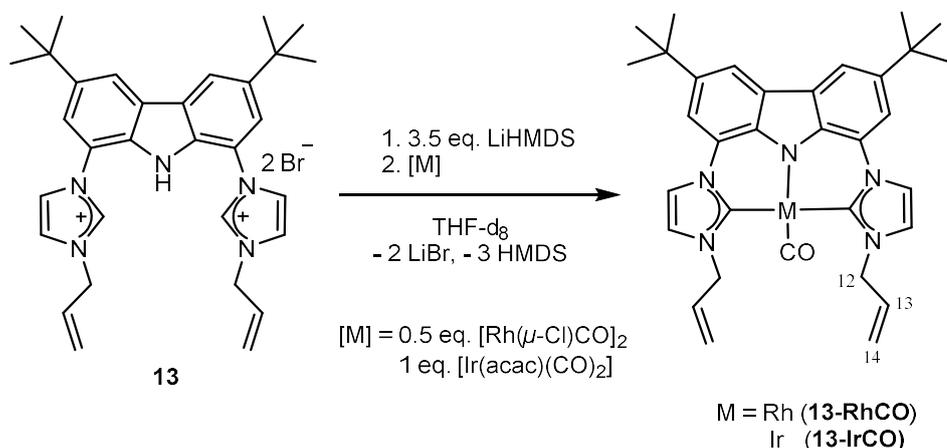


Abbildung 60: Darstellung von **13-RhCO** und **13-IrCO**.

Zur Synthese wird (Hbimca^{Allyl})·2HBr vorgelegt, mit LiHMDS versetzt und in THF gelöst. Nach wenigen Minuten liegt eine gelbe, klare Lösung vor, die bläulich fluoresziert. Nach 5 Minuten Reaktion wird unter Rühren bei -30 °C [Ir(acac)(CO)₂] oder [Rh(μ-Cl)(CO)₂]₂ zugegeben. Das Produkt ist ein oranger oder gelber Feststoff. *Jürgens* schlug im Rahmen der Doktorarbeit vor, dass aufgrund der erhaltenen analytischen Daten zwei Kohlenstoffmonoxid-Moleküle am **13-RhCO** gebunden sein könnten.³⁹ Diese Vermutung konnte im Rahmen meiner Masterarbeit und dieser Arbeit widerlegt werden.⁵⁸ Die Synthese von **13-RhCO** und **13-IrCO** kann mittels analytischer Daten (Tabelle 12) bestätigt werden. Die NMR-Spektren von **13-RhCO** stimmen mit den Daten der Literatur überein.⁵⁸ Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist bei 197.9 ppm und einer Rhodium-Kohlenstoff-Kopplung von 70.9 Hz das Kohlenstoffsignal des CO-Ligandes zu sehen. Im Vergleich zu [Rh(bimca^{Me})CO] liegt es leicht ins Hochfeld verschoben. Das Carbenkohlenstoffsignal ist jedoch vergleichbar. Dem IR-Spektrum kann die CO-Valenzschwingung bei 1921 cm⁻¹ entnommen werden, was mit den Werten von *Moser* bei [Rh(bimca^{Me})CO] übereinstimmt.⁴⁴ Ein identischer Trend ist bei **13-IrCO** zu vermerken. Das ¹³C{¹H}-NMR-Signal des CO-Liganden ist bei 185.1 ppm zu sehen und vergleichbar zu [Ir(bimca^{Me})CO] (186.4 ppm).⁷⁵ Das Signal der Carbeneinheiten liegt bei identischen chemischen Verschiebungen ([Ir(bimca^{Me})CO]: 176.2 ppm). Im ¹H-NMR-

Spektrum von **13-IrCO** (Abbildung 61) sind neben charakteristischen Signalen der aromatischen Protonen zwischen 7.48 und 8.34 ppm das Signal H-13 der Allyleinheiten bei 6.28 ppm zu sehen. Dieses ist wegen der unterschiedlichen vicinalen *cis*- und *trans*-Kopplung zu einem Dublett vom Dublett vom Triplet aufgespalten. Die Signale von H-12 und H-14 fallen im Bereich 5.24 – 5.38 ppm zusammen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum ist das Signal des Carbonylliganden bei 185.1 ppm und das Carbenstoffsignal bei 176.3 ppm zu sehen.

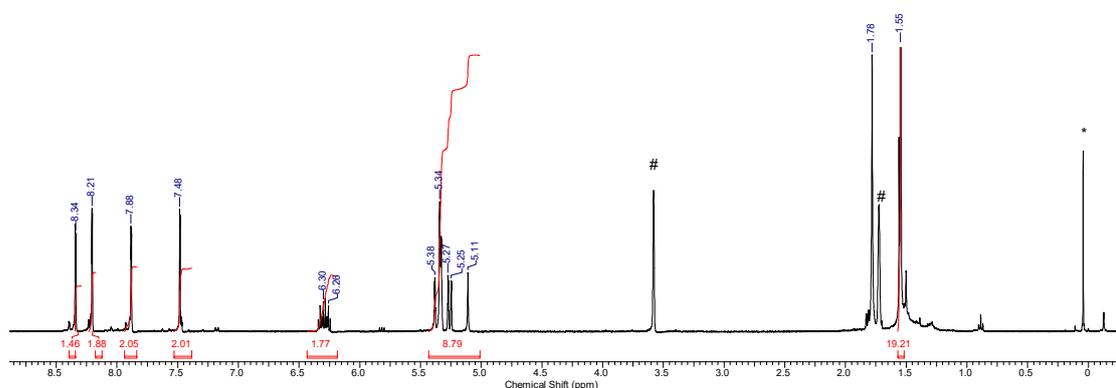


Abbildung 61: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **13-IrCO** in deuteriertem THF (* = Schliff fett; # = Restprotonensignal von THF- d_8).

Tabelle 12: Gegenüberstellung ausgewählter analytischer Daten von **13-RhCO** und **13-IrCO** und zum Vergleich $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]^{44}$ und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]^{75}$.

	13-RhCO	[Rh(bimca^{Me})CO]	13-IrCO	[Ir(bimca^{Me})CO]
$\delta(^{13}\text{C}) \text{C}2'$ [ppm]	182.9 (46.2 Hz)	183.0	176.3	176.2
$\delta(^{13}\text{C}) \text{CO}$ [ppm]	197.9 (70.9 Hz)	199.1	185.1	186.4
IR-Spektrum [cm^{-1}]	1921	1925	1893	1905
Bindungslängen in Å				
N-M	2.038(3)	2.028(4)	2.031(5)	2.037(5)
Carben-M	2.043(5)	2.060(6)	2.047(4)	2.055(7)
	2.045(3)	2.047(5)	2.045(3)	2.044(5)
M-CO	1.810(1)	1.814(6)	1.810(8)	1.808(8)
C-O	1.152(5)	1.149(6)	1.165(5)	1.175(1)
Bindungswinkel in °				
N-Rh-CO	161.0(5)	161.0(2)	163.1(8)	165.4(3)
Carben-Rh-Carben	168.3(9)	166.7(2)	167.0(8)	167.3(2)
Rh-C-O	169.2(0)	170.9(6)	170.4(8)	171.2(9)

In Abbildung 62 ist die Molekülstruktur von **13-RhCO** dargestellt. **13-IrCO** ist dazu isostrukturell und wird aus diesem Grund hier nicht abgebildet.

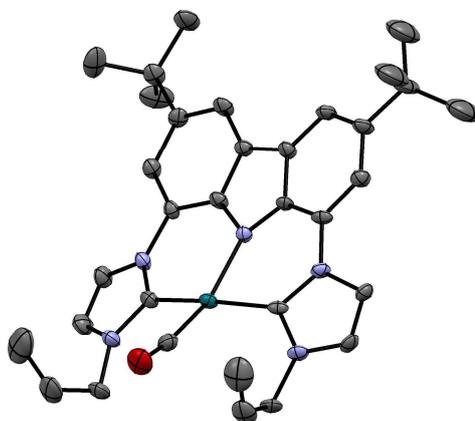


Abbildung 62: Molekülstruktur von **13-RhCO**. Das kokristallisierten THF-Molekül und die Wasserstoffatome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Metallatom ist von zwei NHC-Liganden, dem Carbazol und einem Carbonylliganden koordiniert. Bei $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})\text{CO}]$ haben die Metall-Kohlenstoffbindungen der Carbene eine Bindungslänge von 2.043(5) und 2.045(3) Å, geringfügig kürzer als das literaturbekannte $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ (2.060(6) und 2.047(5) Å).³⁷ Die restlichen Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar. Der sterisch anspruchsvollere Allylrest scheint keinen hinderlichen Einfluss zu haben. Auch ist der Winkel beider Carbene und dem Rhodiumatom etwas flacher als beim $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$. Bei **13-IrCO** ist der identische Trend zu erkennen und alle gewonnenen Daten sind mit denen von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ vergleichbar.⁷⁵

7.1.3 Synthese von [Rh(bimca^{Py})CO] (**14**)

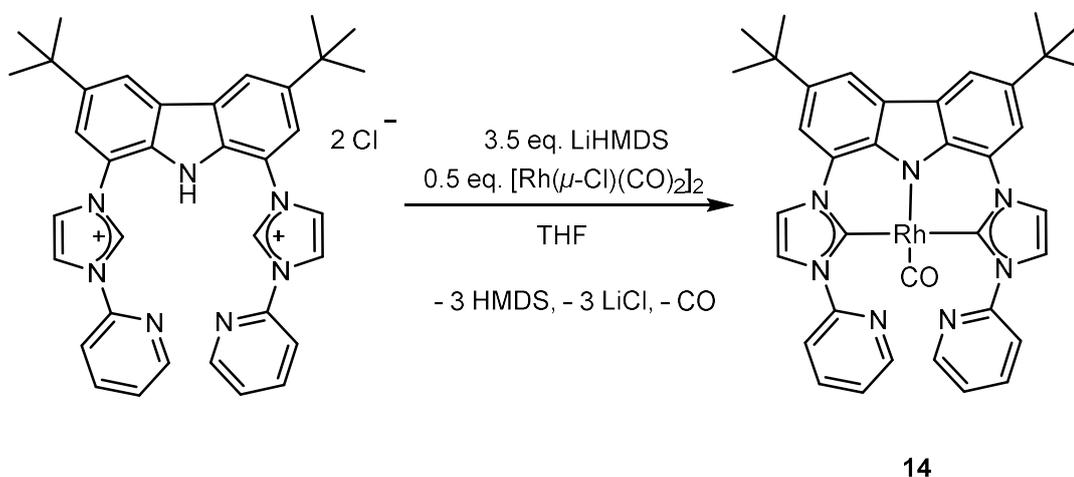


Abbildung 63: Darstellung von [Rh(bimca^{Py})CO] (**14**).

Die Synthese von **14** wurde im Rahmen dieser Arbeit reproduziert und optimiert.³⁹ Zur Synthese wird (Hbimca^{Py})·2HCl in THF vorgelegt und mit 3.5 Äquivalenten LiHMDS deprotoniert. Nach 10 Minuten Reaktionszeit werden 0.5 Äquivalente [Rh(μ-Cl)(CO)₂]₂ hinzugefügt und wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und mehrfach mit Toluol extrahiert, um das Produkt von Lithiumsalzen abzutrennen. Nach Entfernen des Toluols wird der gelbe Feststoff wieder in THF gelöst, Aktivkohle zugegeben und eine Nacht gerührt, um eventuelle Metallvorstufenüberschüsse abtrennen zu können. Nach Filtration der Aktivkohle und Entfernen des Lösungsmittels, kann das Produkt **14** kristallin erhalten werden. Die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren unterscheidet sich von *Jürgens*. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich die Protonen- und Kohlenstoffsignale der Spektren zuzuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist die erfolgreiche Deprotonierung und Umsetzung mit dem Rhodiumprecursor zu erkennen, da sich die chemischen Verschiebungen von denen der Vorstufen unterscheiden.³⁹ Das Spektrum ist in Abbildung 64 dargestellt. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist bei 194.8 ppm das CO-Signal mit einer Rh-C-Kopplung von 71.4 Hz zu sehen. Das deckt sich gut mit dem isoelektronischen, phenylsubstituierten [Rh(bimca^{Ph})CO]-Komplex und liegt fast 5 ppm weiter im Hochfeld als [Rh(bimca^{C⁵-C⁸})CO] (199.4 – 198.2 ppm) bzw. [Rh(bimca^{Me})CO] (199.1 ppm).³⁹ Das Carbonsignal liegt bei 182.2 ppm mit einer Rh-C-

Kopplung von 46.4 Hz. Diese ist vergleichbar mit denen für $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}5-\text{C}8})\text{CO}]$ bzw. $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$.⁴⁴

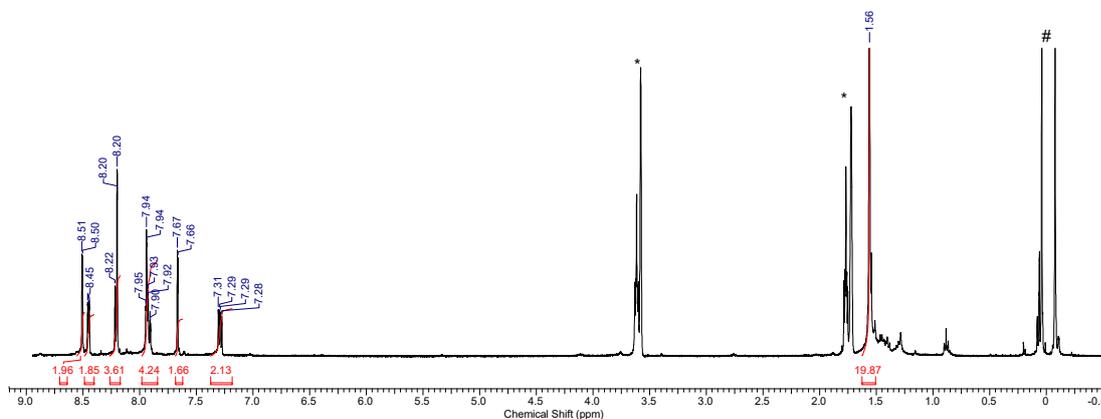


Abbildung 64: ^1H -NMR-Rohspektrum von **14** aufgenommen in THF-d_8 (# = Reste von HMDS und LiHMDS ; * = Restprotonensignal von THF-d_8).

Es konnte zudem eine Molekülstruktur (Abbildung 65) erhalten werden. Das Rhodiumatom liegt, umgeben von zwei Carbeneinheiten, dem Carbazolstickstoff und einem Kohlenmonoxidmolekül, nahezu quadratisch planar koordiniert, vor.

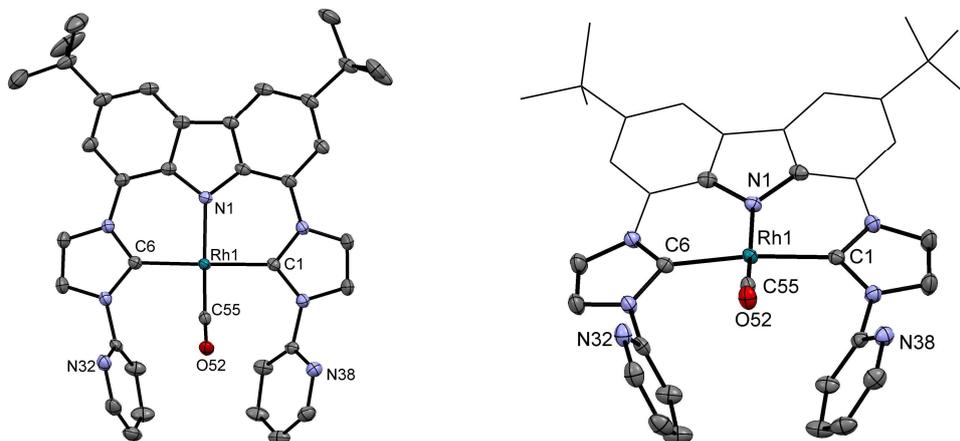


Abbildung 65: Molekülstruktur von **14**. Zwei kokristallisierten THF -Molekül sowie die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Molekül **14** ist isostrukturell zu dem literaturbekannten $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$.³⁹ Sowohl hier als auch bei *Jürgens* ist zu erkennen, dass die Substituenten, vor allem die Stickstoffatome im Pyridinrest, von der Kohlenmonoxideinheit aus sterischen Gründen weggedreht sind. Die Daten von **14**, $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ und $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ sind in Tabelle 13 zum Vergleich aufgeführt.

Tabelle 13: Vergleich von ausgewählten Bindungswinkeln und -längen von **14** mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ und $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$.^{39, 44}

	14	$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$	$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$
Bindungslängen in Å			
Rh-N1	2.032(2)	2.028(4)	2.028(4)
Rh-C1/	2.049(4)/	2.056(5)/	2.060(6)/
Rh-C6	2.043(2)	2.051(5)	2.047(5)
Rh-C55O52	1.830(7)	1.808(6)	1.814(6)
C55-O52	1.150(3)	1.182(6)	1.149(6)
Bindungswinkel in °			
C55O52-Rh-N1	165.4(8)	166.4(2)	161.0(2)
C1-Rh-C6	167.2(8)	166.1(2)	166.7(2)
O55-C52-Rh	171.2(6)	170.0(6)	170.9(6)

Die Abstände zwischen dem Rhodiumatom und den Carbeneinheiten sind mit 2.049(4) und 2.043(2) Å kürzer als die für $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ und $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$. Im Kontrast dazu ist die Bindung zwischen Rhodium- und dem Carbazolstickstoff (2.032(2) Å) sowie dem Carbonylliganden (1.830(7) Å) etwas länger als bei den zum Vergleich stehenden Molekülen. Der Carbonylligand hat eine Bindungslänge von 1.150(3) Å, was zu $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ identisch ist. Der Winkel zwischen dem Carbazolstickstoff, Metall und dem CO-Liganden (N-Rh-CO) beträgt 165.4(8)°. Der Winkel ist etwas flacher als der von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ (161.0(2)°) und vergleichbar mit $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Ph}})\text{CO}]$ (166.4(2)°).³⁹

7.1.4 Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C}5\text{Br}})\text{CO}]$ (**6-RhCO**) und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{C}5\text{Br}})\text{CO}]$ (**6-IrCO**)

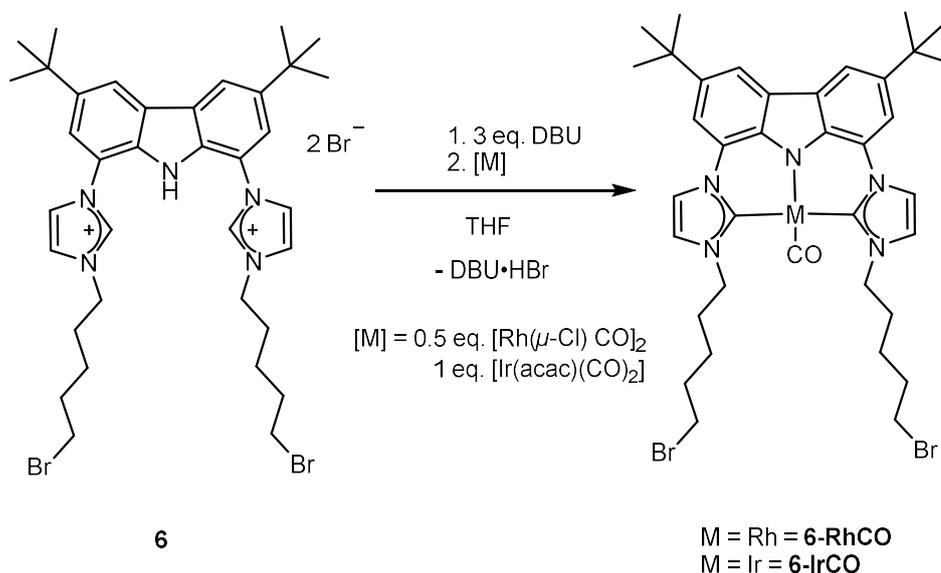


Abbildung 66: Darstellung von **6-RhCO** und **6-IrCO**.

Die Synthese von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{CO}]$ (**6-RhCO**) und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{CO}]$ (**6-IrCO**) erfolgte nach einer modifizierten Synthese meiner Masterarbeit.⁵⁸ Zur Synthese wird **6** in THF suspendiert, mit der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt um die aciden NH- und Imidazolium CH-Gruppen zu deprotonieren, ohne dabei die endständigen Bromide zu eliminieren. Anschließend wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ hinzugegeben, die Reaktionslösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert und filtriert. Durch die modifizierte Synthese können alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zugeordnet werden. Die C_{2v} -Symmetrie wird einerseits an den vier Signalen der insgesamt acht aromatischen Protonen des Imidazols und Carbazols sichtbar, aber vor allem auch an den fünf Signalen der 20 Protonen der Brompentylketten. Mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum kann auch die Koordination des Rhodium- bzw. Iridiumatoms bestätigt werden. In Tabelle 14 sind ausgewählt analytischen Daten $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ gegenübergestellt.

Tabelle 14: Ausgewählte analytische Daten von **6-RhCO** und **6-IrCO** im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ und $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$.^{44, 70}

Metallkomplex	$\delta(^1\text{H})$ C2' [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ C2' [ppm]
6-RhCO	182.0 (45.9 Hz)	198.2 (-) ¹
6-IrCO²	174.8	185.6
Vergleichsverbindungen		
$[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$	183.0 (45.5 Hz)	199.1 (71.4 Hz)
$[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$	176.2	186.4

¹Signal liegt stark verbreitert vor. Aus diesem Grund ist keine Kopplungskonstante bestimmbar. ²Nur unter Kühlung stabil, weshalb auf eine weitere Analytik verzichtet wurde.

Neben den carbonylhaltigen Komplex **6-RhCO** wird die Umsetzung von **6-DBU** mit der CO-freien Metallvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{COD}]_2$ getestet. In den NMR-Spektren von **6-Rh** ist zu erkennen, dass sowohl eine Deprotonierung als auch eine Umsetzung erfolgt ist, da alle Signale der aciden H-Atome nicht mehr vorhanden sind. Im ¹H-NMR-Spektrum sind zwischen 7.27 und 8.22 ppm die Signale der aromatischen Rückgratprotonen (Abbildung 67) der Imidazol- und Carbazoleinheiten ersichtlich.

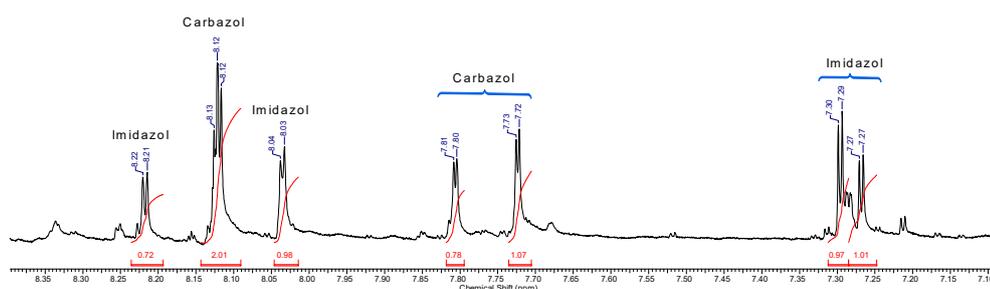


Abbildung 67: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum THF-d₈ von **6-Rh**.

Es liegt aufgrund der acht anstatt der vier Signale keine C_{2v}-Symmetrie vor. Es kann auch beobachtet werden, dass im ¹H-NMR-Spektrum neben COD auch COE vorliegt. Das 1,5-COD scheint auch zu 1,4- oder 1,3-COD isomerisiert worden zu sein. Trotz DBU als Base ist eine HBr-Eliminierung abgelaufen und anschließend eine Isomerisierung der endständigen Doppelbindung zu einer Internen. Mittels dieser Doppelbindung kann eine Stabilisierung des Moleküls erreicht werden. In Abbildung 69 ist ein Ausschnitt des ¹H-

NMR-Spektrums des Alkylbereiches zu sehen und in Abbildung 68 ein Strukturvorschlag. Neben den Produktsignalen sind noch DBU-Reste zu erkennen.

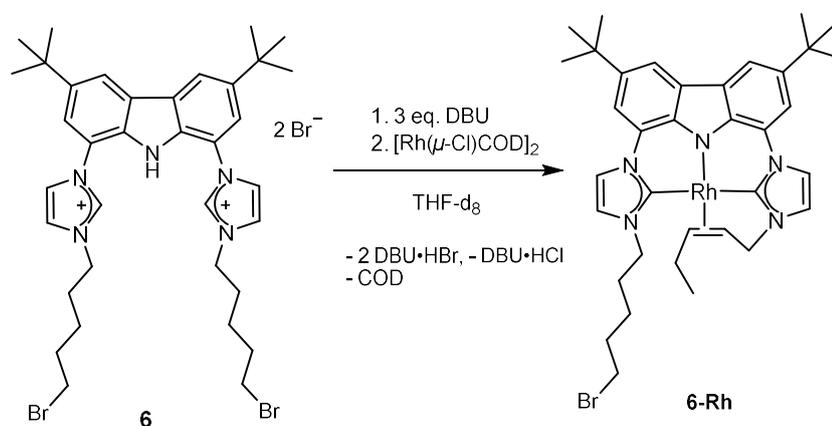


Abbildung 68: Mögliche Produktbildung mit kohlenmonoxidfreier Metallvorstufe.

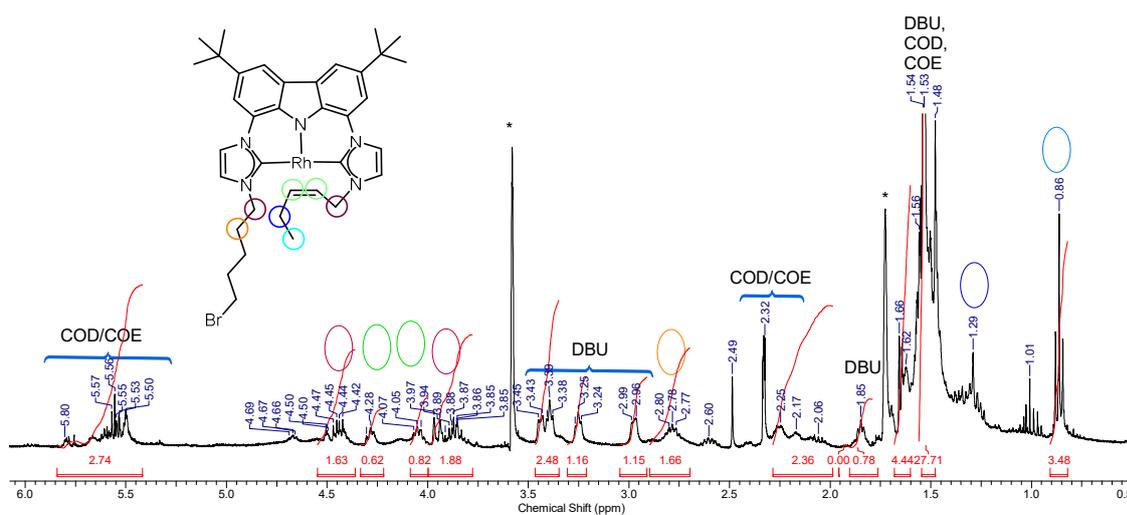


Abbildung 69: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6-Rh** in THF-d_8 .

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei 52.9 und 66.2 ppm Dubletts zu erkennen, die einer Doppelbindung zugeordnet werden können und auf eine Koordination des Rhodiumatoms hindeuten. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen 13.0 Hz. Zudem kann die Koordination am Rhodiumatom durch die chemische Verschiebung der Carbonsignale bei 186.6 ppm bestätigt werden, die auch zu Dubletts mit einer Rh-C-Kopplung von 43.3 Hz aufspalten. Jedoch kann nur ein Signal erkannt werden, wobei durch die fehlende Symmetrie zwei Signale ersichtlich sein sollten. Die Zuordnung der Signale zu den Carbazol- oder Imidazoleinheiten erfolgt mittels 2D-Spektren.

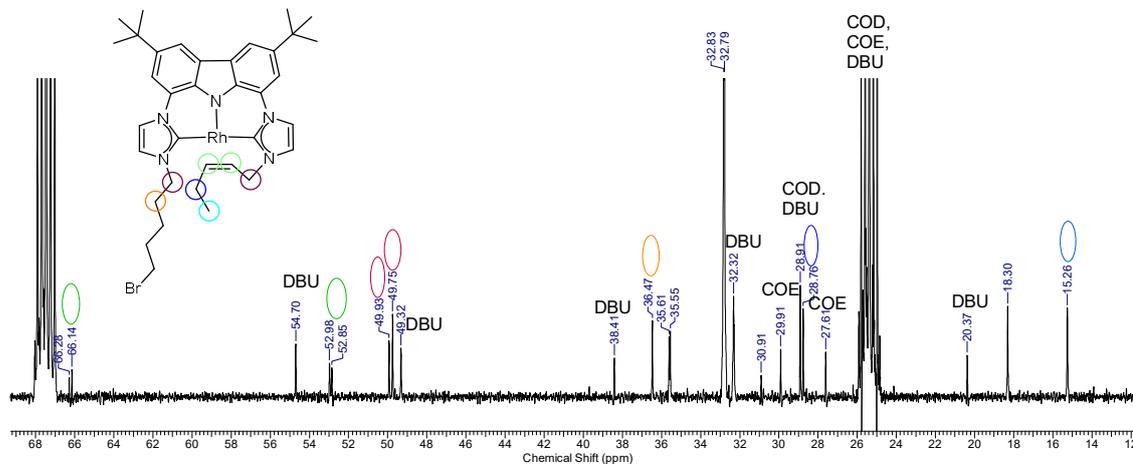
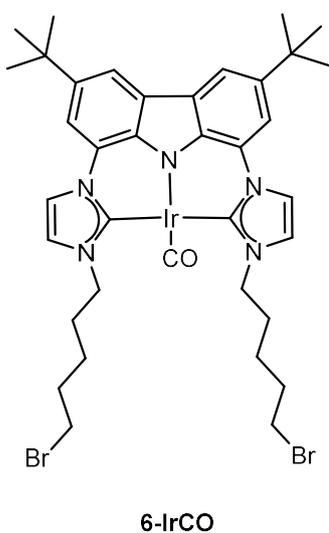


Abbildung 70: Ausschnitt des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6-Rh** in THF-d_8 .



Die NMR-Spektren von **6-IrCO** zeigen eine vollständige Umsetzung und die Signale können mittels 2D-Spektren zugeordnet werden. Die erfolgreiche Deprotonierung kann im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 71) daran erkannt werden, dass zwischen 9 und 12 ppm keine Signale der aciden Protonen mehr zu erkennen sind. Die verbleibenden Carbazol- und Imidazolsignale sind zwischen 7.75 und 8.50 ppm als Dubletts zu erkennen. Die Signale der Alkylsubstituenten liegen bei 4.68, 3.51, 2.17 – 2.27 und 1.94 – 2.00 ppm in Form zweier Triplets, Multipletts und unterhalb des *t*-Butylprotonensignals bei 1.51 – 1.57 ppm vor. Die Zuordnung erfolgte mittels 2D NMR-Experimenten.

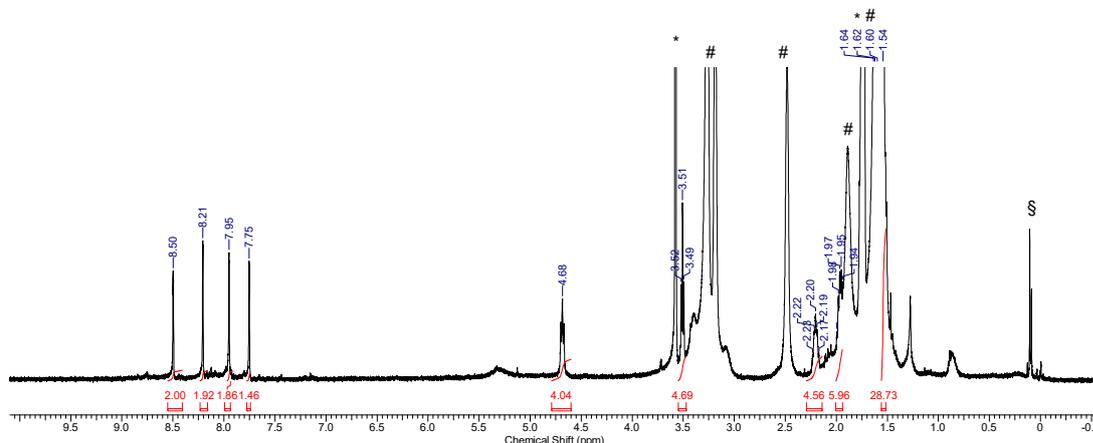
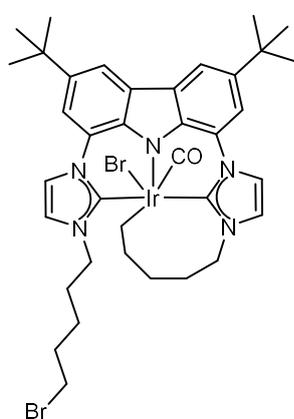


Abbildung 71: ^1H -NMR-Rohspektrum des *in situ* dargestellten **6-IrCO** aufgenommen in THF-d_8 bei -30 °C (# = Reste des in Überschuss eingesetzten DBU; § = Reste von HMDS und LiHMDS; * = Restprotonensignal von THF-d_8).

Auch dem ^{13}C -NMR-Spektrum ist eine erfolgreiche Umsetzung zu entnehmen. Bei 174.8 ppm ist das Carbonsignal und bei 185.6 ppm das Signal des CO-Liganden zu erkennen. Jede weitere Analytik gestaltet sich aufwendiger, da das Produkt nur bei -30 °C stabil ist und bei Raumtemperatur rasch weiterreagiert. Ohne Kühlung sieht man im Laufe mehrerer Stunden eine unvollständige Weiterreaktion zu einem unsymmetrischen Produkt. Diese Reaktion kann durch Erhitzen auf 70 °C vollständig abgeschlossen werden. Eine Analyse mittels NMR ist aufgrund der schweren Löslichkeit in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln nicht möglich.



Es findet vermutlich die oxidative Addition einer Brompropylkette intra- oder intermolekular an das Iridiumzentrum statt, was den Befund einer nicht symmetrischen Spezies erklären würde. Das analoge symmetrische Produkt zu **6-RhCO** ist hingegen sauber herstellbar. Dies verdeutlicht die höhere Reaktivität des Iridiums im Vergleich zum Rhodium. Eine intramolekulare Polymerisationsreaktion wäre ebenfalls möglich. Das würde auch den unlöslichen Feststoff erklären, der nach längerem stehen lassen ausfällt und in den gängigen NMR-Lösemitteln nicht löslich zu sein scheint.

7.1.5 Offenkettige Verbindungen mit endständiger Doppelbindung

Wie schon erwähnt können die endständigen Bromide der Ligandenvorstufe **6** bis **9** dazu genutzt werden um Modifikationen, wie beispielsweise Doppelbindungen einzubringen. Aufgrund der höheren Stabilität von $[M(\text{bimca}^X)\text{CO}]$ -Komplexen wurden diese dargestellt. Zukünftig wäre es von Interesse CO-freie rhodium- oder iridiumhaltige Metallkomplexe zu synthetisieren. *Tian et al.* konnten bereits nachweisen, dass eine Koordination der endständigen Homoallyleinheiten in Rhodium und Iridiumkomplexen stattfinden.^{41, 77, 78} Sie nutzten dazu $(\text{Hbimca}^{\text{Homo}})\cdot 2\text{HBr}$, welches eine Methyleneinheit weniger trägt als der Proligand **6**. Zur Einführung der Doppelbindung wird zunächst eine Deprotonierung der aciden Protonen angestrebt. In Abbildung 72 ist die Reaktionsgleichung abgebildet.

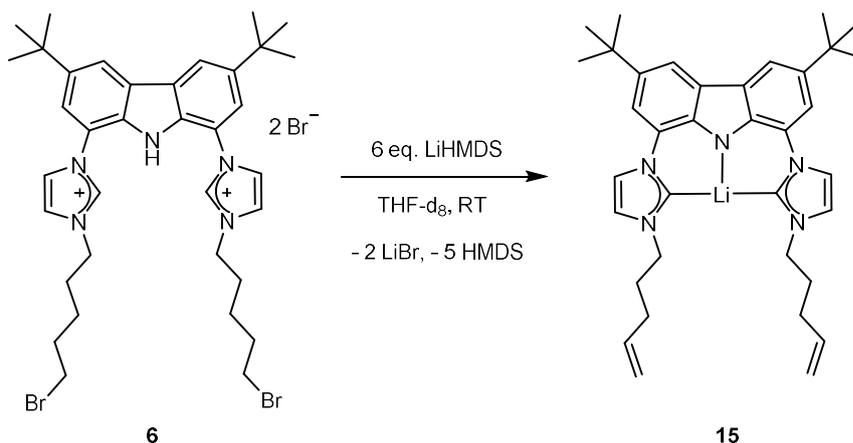


Abbildung 72: Darstellung der Reaktionsgleichung der Deprotonierung und Eliminierungsreaktion von **6**.

Dazu wird **6** mit LiHMDS in THF-d₈ versetzt. In den ersten Stunden ist auch eine gelbliche Lösung mit bläulicher Fluoreszenz zu erkennen, jedoch tritt nach kurzer Zeit ein Zersetzungsprozess ein, wodurch eine weitere Analyse der Verbindung erschwert wird. Im ¹H-NMR-Spektrum wird die vollständige Deprotonierung der aciden Imidazol- und Carbazolwasserstoffatome angezeigt, da zwischen 8.5 und 12 ppm keine Signale mehr vorhanden sind. Anhand der Integrale ist zu vermuten, dass die Eliminierungsreaktion der endständigen Bromide erst nach und nach eintritt. Bei 5.10 ppm ist ein Signal der Doppelbindung mit einer *trans*-Kopplung von 17.0 Hz und

bei 5.00 ppm eines der kleineren *cis*-Kopplung von 10.2 Hz (Ausschnitt in Abbildung 73) zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Imidazol- und Carbazolsignale passen gut zu den bisher analysierten Lithiumkomplexen. Es liegen jedoch eine symmetrische und eine unsymmetrische Spezies nebeneinander vor, was zu insgesamt zwölf aromatischen Signalen führt. Für eine genauere Zuordnung sind 2D- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren notwendig.

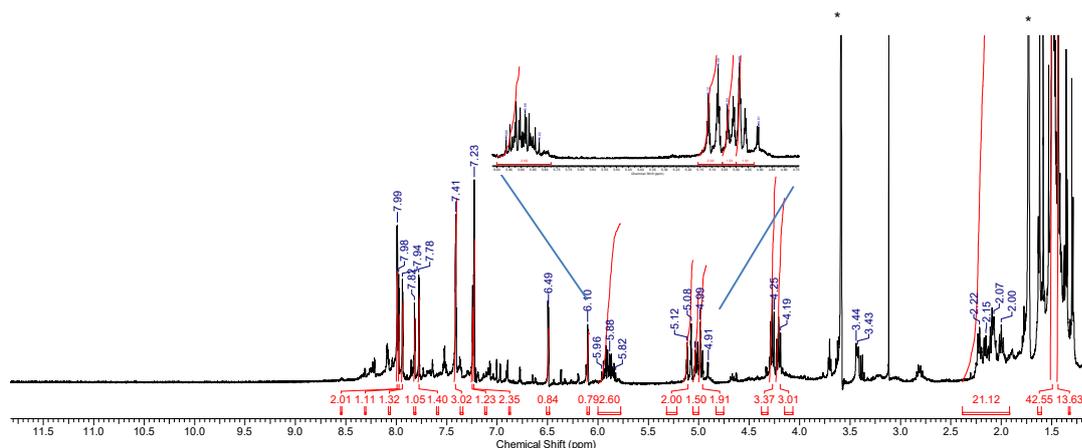


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum von **15** gemessen in THF-d_8 (*).

Bei der Synthese der Metallkomplexe **15-RhCO** und **15-IrCO** wird die Ligandenvorstufe **6** vorgelegt, mit einem Überschuss (7.5 Äquivalenten) LiHMDS und der Metallvorstufe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ oder $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in THF versetzt. Dem simultanen Vorliegen der Base und der zu transmetallisierenden Metallvorstufe liegt die Kurzlebigkeit von **15** zu Grunde. In Abbildung 74 ist die Reaktionsgleichung dargestellt.

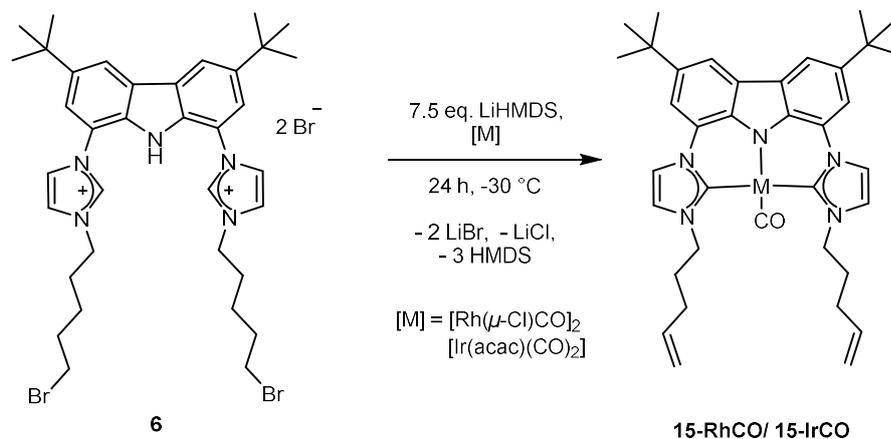


Abbildung 74: Darstellung von **15-RhCO** und **15-IrCO**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15-RhCO** in Abbildung 75 zeigt die erfolgreiche Synthese.

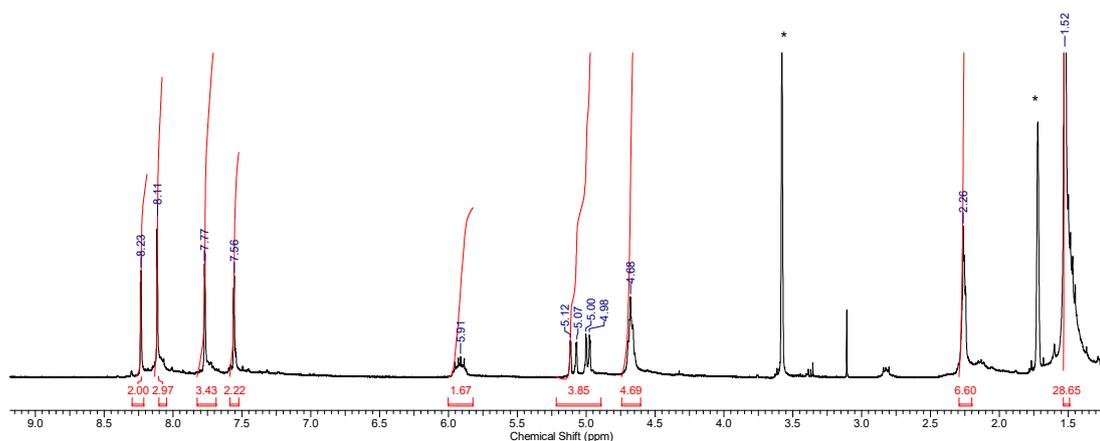
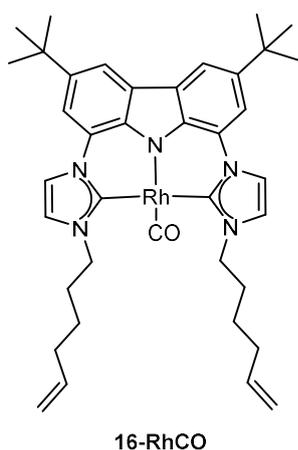


Abbildung 75: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **15-RhCO** gemessen in THF-d_8 (*).

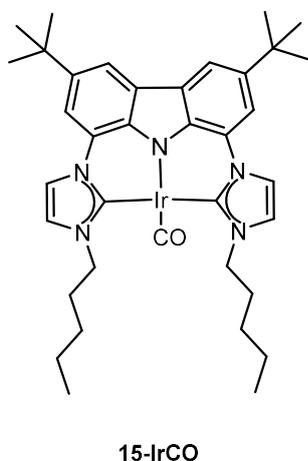
In diesem Spektrum sind zwischen 7.63 und 8.23 ppm die Signale der aromatischen Carbazol- und Imidazoleinheiten zu sehen. Aufgrund der vier anstatt der acht Signale im aromatischen Bereich liegt auch hier ein C_{2v} -symmetrisches Molekül vor. Die Signale der entstandenen Doppelbindung sind bei 5.00 (*cis*), 5.10 (*trans*) und 5.92 ppm ersichtlich. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt bei 182.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von 46.4 Hz die erfolgreiche Koordination der Carbenkohlenstoffe ans Rhodiumatom. Zusätzlich ist bei 198.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 71.6 Hz das Kohlenstoffatomsignal des Carbonylliganden zu sehen. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten stimmen hier sehr gut mit dem literaturbekannten $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$

überein.³⁷ Moser konnte für diese Komplexe entsprechende Verschiebungen von 198.2 ppm ($^1J_{\text{RhC}} = 71.1$ Hz) und bei 182.2 ppm ($^1J_{\text{RhC}} = 46.0$ Hz) ermitteln. Auch die Infrarotschwingung des CO-Liganden bei 1914 cm^{-1} ist vergleichbar mit der von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Et}})\text{CO}]$ (1910 cm^{-1}).³⁷ Die Doppelbindung ist weit genug von der NHC-Einheit



entfernt und hat somit keinen Einfluss auf die Carben-Rhodiumbindung. Das Massenspektrum weist einen Hauptpeak bei $m/z = 580$ auf, was auf eine im Messverfahren abgespaltene Pentenyleinheit und einen dissoziierten CO-Liganden hindeutet.

Sehr ähnliche Ergebnisse können für **16-RhCO** erhalten werden. Der einzige Unterschied zu **15-RhCO** ist eine zusätzliche Methylenheit der Alkylsubstituenten. Die Bildung von **16-RhCO** kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt werden.



Desweiteren wurde auf identische Weise **15-IrCO** hergestellt. Jedoch können in den NMR-Spektren keine Signale von Doppelbindung erkannt werden. Es ist jedoch zu sehen, dass das eingesetzte LiHMDS vollständig abreagiert hat. Im $^1\text{H-NMR}$ (Abbildung 76) ist eine C_{2v} -symmetrische Verbindung anhand der vier Signale der aromatischer Carbazol- und Imidazolprotonen zwischen 7.45 und 8.17 ppm zu erkennen. Den aufgenommenen 2D-Spektren kann entnommen werden, dass die Multipletts bei 5.17 und 4.18 ppm zu den C12 Protonen

gehören. Diese sind aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung diastereotop. Die restlichen Alkylsignale finden sich als breite Multipletts zwischen 1.74 und 2.84 ppm.

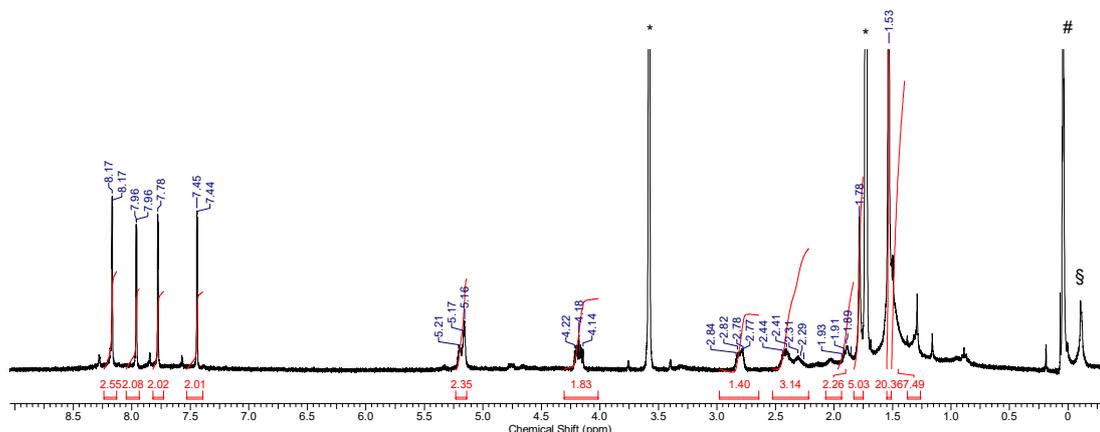


Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **15-IrCO** gemessen in deuterierten Tetrahydrofuran. (*) (# = HMDS, § = LiHMDS).

Auch dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann nicht entnommen werden auf welche Weise die endständigen Bromide unter den gegebenen Bedingungen reagiert haben. Das Carbonylsignal ist bei 186.1 ppm und das Carbonsignal bei 177.1 ppm zu sehen. Das ist sehr ähnlich zu den chemischen Verschiebungen von **2-IrCO** mit 177.2 und 186.1 ppm. Auch die CO-Streckschwingung bei 1872 cm^{-1} ist vergleichbar mit den Werten in Tabelle 9. Das erhaltene Massenspektrum deutet mit einem Peak bei $m/z = 670.2$ auf die Abspaltung des CO-Liganden und einer Pentenylsubstituenten hin und zusätzlich auf eine Hydrierung der endständigen Doppelbindung zum Pentenylsubstituenten. Es scheint weder eine Doppelbindung noch ein Bromosubstituent vorzuliegen. Woher jedoch der Wasserstoff für die Hydrierung stammen könnten ist nicht bekannt. Für eine weitere strukturelle Aufklärung wird zukünftig eine Molekülstruktur von Nöten sein.

7.2 Synthese von [Rh(bimca^{C5})] (2-Rh)

In unserer Arbeitsgruppe konnten auch die ersten carbonylfreien Metallkomplexe von Bimca-Derivaten synthetisiert werden, um die Aktivität in der katalytischen Epoxidisomerisierung zu erhöhen.³⁹ Tian *et al.* konnten auf dieser Grundlage aufbauen und ihre Anwendung auf die Isomerisierung Boc-geschützter Aziridine ausweiten.^{41, 78} Besonders aktiv zeigten sich hier die beiden Rhodiumkomplexe **A** und **B** in Abbildung 77.

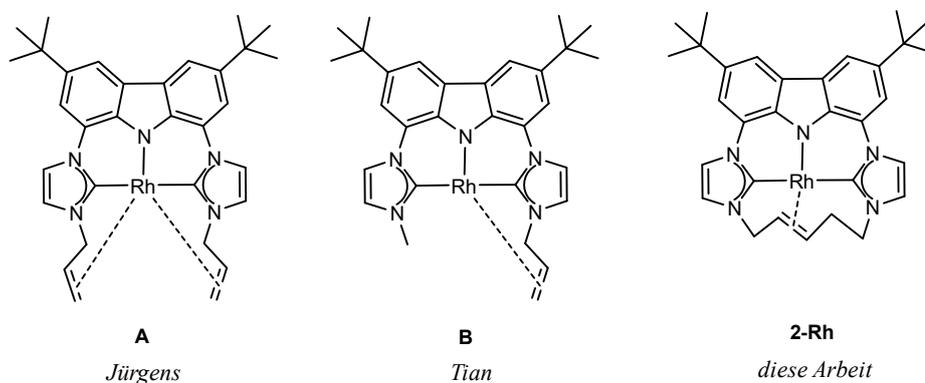


Abbildung 77: Vergleich der carbonylfreien Rhodiumkomplexe **A** und **B** zu **2-Rh**.^{39, 41, 78}

Die carbonylfreien [Rh(bimca^X)]-Komplexe zeichnen sich durch die zusätzliche Koordination eines schwachen Liganden, hier ein Alken, aus. Alkene können das Metallatom koordinativ absättigen, jedoch leichter als CO dissoziieren, da Carbonylliganden eine stärkere π -Rückbindungen eingehen. Liganden mit starkem σ -Donorcharakter beispielsweise Alkyl- oder Hydridreste, werden weniger stark gebunden, was die Elektronendichte am Metallatom und somit dessen Reaktivität bezüglich oxidativer Addition oder seiner Nukleophilie erhöht. Die Alkylkette in **2** kann durch die Nähe zum Metallatom leicht aktiviert werden, was schon in meiner Masterarbeit anhand des Rutheniumkomplexes **16** gezeigt werden konnte. Die Geometrie von **2-Rh** würde dabei quadratisch planar bleiben, analog zu den carbonylhaltigen Rhodiumkomplexen **2-RhCO** bis **5-RhCO**. Im Vergleich zu **A** und **B** bleibt bei **2-Rh** die Doppelbindung dauerhaft in der Nähe des Metallatoms und sollte auf diese Weise deutlich die Reaktivität beeinflussen. Sie kann sich zwar soweit vom Metallatom entfernen, dass die Wechselwirkung geringer wird, jedoch ist durch die Kette und die sterische Hinderung bzw. eingeschränkte Beweglichkeit durch die Doppelbindung nicht genug Platz, dass ein

anderes Atom die Koordinationsstelle einnehmen könnte. Somit ist die äquatoriale Koordinationsebene dauerhaft belegt. Reaktionen am Metallzentrum müssen in den vertikalen Positionen oberhalb und unterhalb der Ligandenebene ablaufen oder das Ligandensystem mit einbeziehen. Das letztere würde als non-innocent Ligandensystem bezeichnet werden und ist in der Literatur schon für ähnliche Systeme beobachtet und theoretisch betrachtet worden.⁸² Die PCP- oder PNP-Ligandensysteme von *Milstein* und *Mayer* sind dabei als Beispiele zu nennen.^{83, 84, 85}

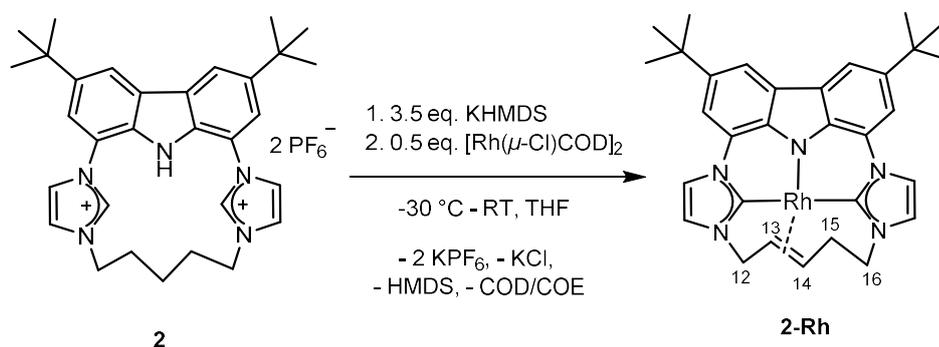


Abbildung 78: Darstellung von **2-Rh**.

Die Synthese von **2-Rh** (Abbildung 78) erfolgt durch Deprotonierung von **2** mit KHMDS in THF und anschließender Zugabe von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl)COD}]_2$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktion erfolgt bei dieser Temperatur über Nacht und zwei weiteren Tagen bei Raumtemperatur. Daraufhin wird die Lösung filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Die erfolgreiche Synthese kann mittels analytischer Methoden nachgewiesen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 79 zeigt die erfolgreiche Produktbildung. Zwischen 7.19 und 8.17 ppm können die Signale der aromatischen Protonen erkannt werden. Es liegt keine C_{2v} -Symmetrie mehr vor, wie bei **2-Li**. Mittels zweidimensionaler NMR-Spektren können alle acht Signale der Protonen der Pentendiylkette zugeordnet werden. Die Zuordnung ist graphisch in Abbildung 79 dargestellt.

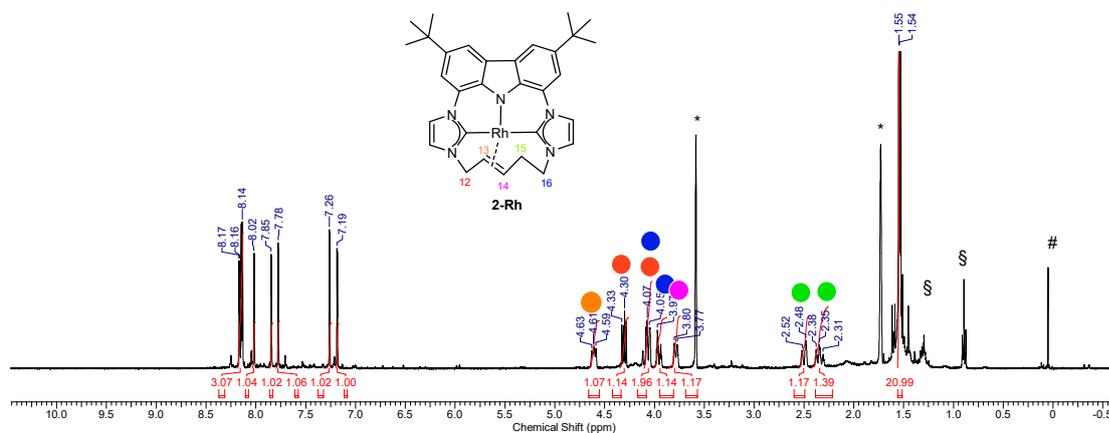


Abbildung 79: ^1H -NMR-Spektrum von **2-Rh** aufgenommen in THF-d_8 (# = Schliff fett; § = n -Pentanreste; * = Restprotonensignal von THF-d_8).

Das Vorhandensein der Doppelbindung kann durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weiter untermauert werden. Die Kohlenstoffsignale der Pentendiylkette befinden sich bei 31.3, 44.9, 51.9, 52.9 und 58.6 ppm. Die Signale der Doppelbindung von C13 und C14 liegen bei 51.9 und 58.6 ppm und sind aufgrund der Kopplung zum Rhodiumkern von 13 Hz zu Dubletts aufgespalten. Da die C_{2v} -Symmetrie aufgehoben ist, sind bei 185.2 ppm und 190.5 ppm die zwei Dubletts der Carbenkohlenstoffatome mit einer Kopplungskonstante von jeweils 42.2 Hz zu sehen. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatom sind zwischen 109.6 und 139.7 ppm zu sehen. Auch das Massenspektrum zeigt ein Fragment bei $m/z = 579.21$, welches gut mit der theoretischen Molekülmasse von 579.55 g/mol übereinstimmt. Zusätzlich konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur erhalten werden. Diese ist in Abbildung 80 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 aufgelistet.

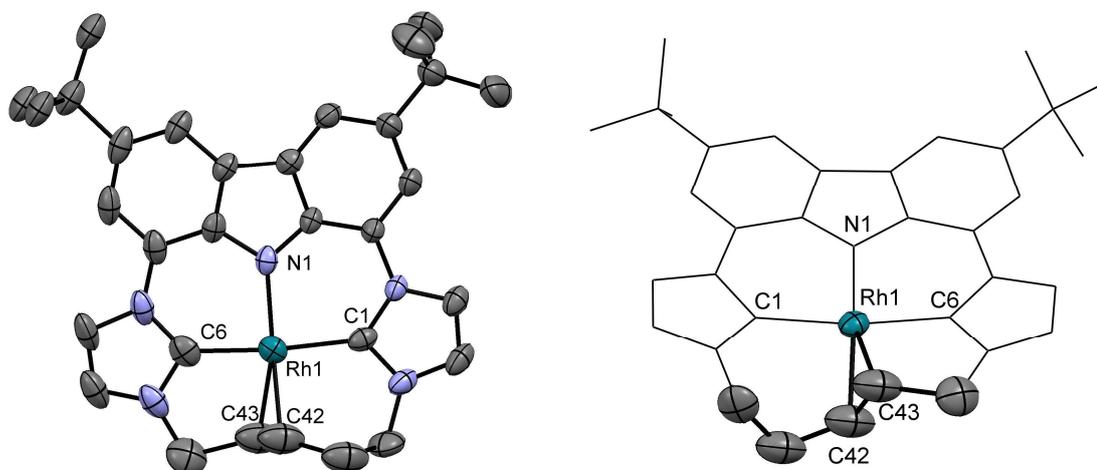


Abbildung 80: Molekülstruktur von **2-Rh**. Die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **2-Rh** im Vergleich zu **3-RhCO**.

	[Rh(bimca ^{C5})] (2-Rh)	3-RhCO
Abstände in Å		
Rh-c(C42C43)*	1.996	-
Bindungslängen in Å		
Rh-N1	2.006(6)	2.019(3)
Rh-C1 / Rh-C6	1.980(9)/ 2.025(5)	2.049(8)/ 2.040(4)
C42-C43	1.335(0)	-
Bindungswinkel in °		
C1-Rh-C6	172.00(4)	161.29

*c = Mittelpunkt der Bindung

Im Vergleich zu dem carbonylhaltigen **3-RhCO** befindet sich das Rhodiumatom in **2-Rh** mit einem C1-Rh-C6-Winkel von 172.00(4)° weiter innerhalb der Ligandenebene, wodurch koordinative Bindungen etwas verkürzt sind. Vor allem die C1-Rh/C6-Rh sind kürzer, wie in Tabelle 15 ersichtlich wird.

Mit der Metallvorstufe Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid kann **2-Rh** auf gleichem Weg wie mit [Rh(μ -Cl)COD]₂ synthetisiert werden. In Abbildung 81 sind die zwei erhaltenen Spektren gegenübergestellt. Es kann auch hier bestätigt werden, dass das Rhodiumatom eine Aktivierung der Alkylkette unter Ausbildung einer Doppelbindung bewirkt.

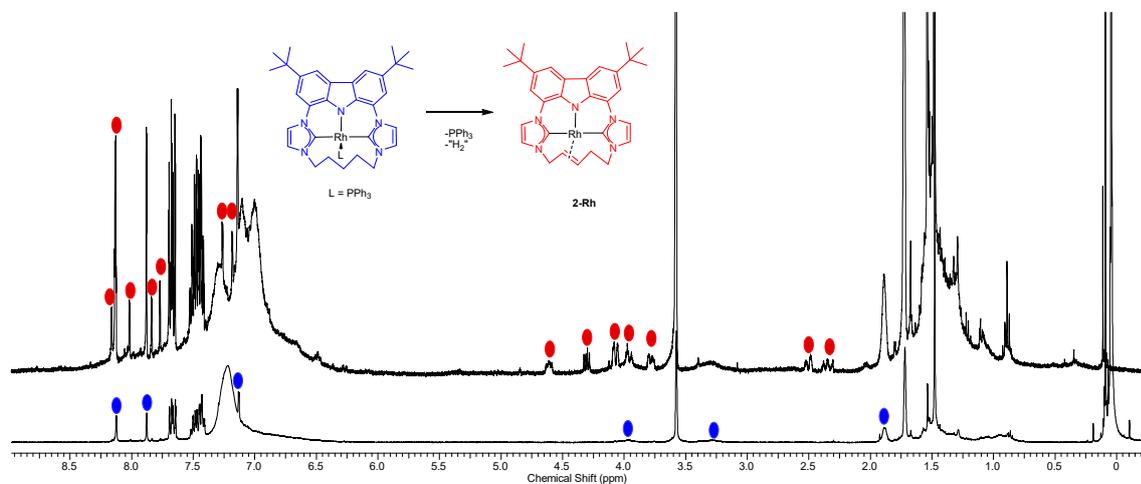


Abbildung 81: Bildung von **2-Rh** ausgehend von $[Rh(\text{bimca}^{\text{C5}})PPh_3]$.

Im ¹H-NMR-Rohspektrum von **2-Rh** mit $[Rh(\mu\text{-Cl})COD]_2$ als Rhodiumvorstufe können neben den COD-Signalen auch Signale von COE erkannt werden. COD hat in der Synthese von **2-Rh** die Funktion des Wasserstoffakzeptors und wird durch Übertragung des Wasserstoffs zu COE und eventuell auch Cyclooctan hydriert. Letzteres kann im ¹H-NMR-Spektrum durch Überlagerung mit dem Signal der *t*-Butylgruppe nur schwer beobachtet werden (Abbildung 82).

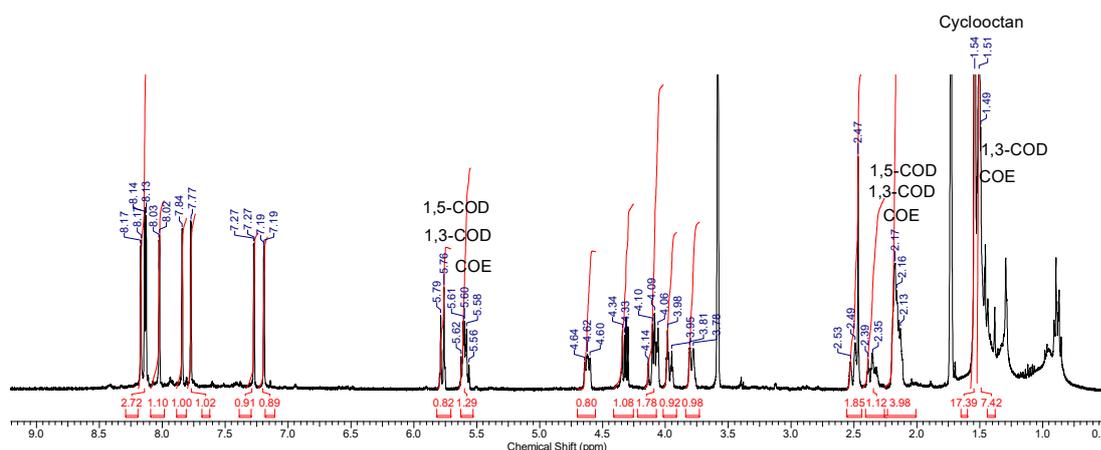


Abbildung 82: Das Vorhandensein von COD und COE im ¹H-NMR-Rohspektrum von **2-Rh**.

Es könnte auch ein Spektrum der nicht beständigen symmetrischen Spezies aufgenommen werden, welche im Rahmen der Transmetallierungsreaktion von **2-K** mit $[Rh(\mu\text{-Cl})COD]_2$ vor der CH-Aktivierung zunächst entsteht (Abbildung 83).

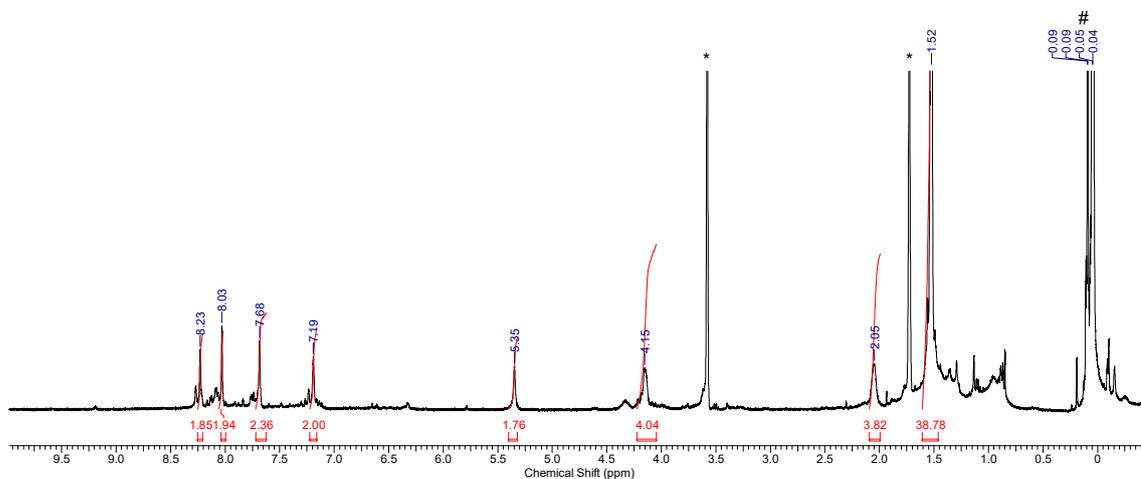


Abbildung 83: Zwischenprodukt von **2-Rh** (# = HMDS und KHMDS-Reste; * = Restprotonensignal von THF- d_8).

Die Imidazol- und Carbazolsignale sind zwischen 7.19 und 8.23 ppm zu sehen und bei 5.35 ppm die Signale der COD Doppelbindung. Die Signale der Alkylprotonen liegen bei 1.52 (unterhalb des *t*-Butyprotonensignals), 2.05 und 4.15 ppm. Ausgehend von dieser Verbindung erfolgt die Dehydrierung und Desymmetrisierung. Dieses Zwischenprodukt bildet bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages das thermodynamisch stabilere unsymmetrische Produkt. Das Zwischenprodukt kann durch Entfernen des freigewordenen CODs aus der Lösung, durch Waschen des nach Trocknung vorliegenden Feststoffes mit *n*-Pentan, identifiziert werden. Um zu verifizieren, dass COD als Wasserstoffakzeptor für die Synthese von **2-Rh** nötig ist, wurde der Produktmischung 3,3-Dimethylbut-1-en zugegeben. Das Zwischenprodukt reagiert ab und die Signale von *tert*-Butylethan können im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden.

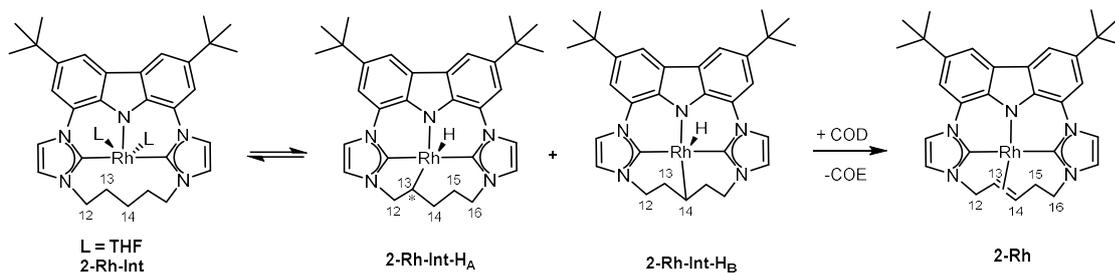


Abbildung 84: Synthese über ein Zwischenprodukt von **2-Rh-Int** zu **2-Rh**.

In Abbildung 84 ist ein Vorschlag für den Mechanismus der Transferhydrierung dargestellt. Vermutlich liegt ein vorgelagertes Gleichgewicht für die CH-Aktivierung der Pentamethylenkette durch das Rhodiumatom vor. Durch Tieftemperaturmessungen bei bis zu $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ können Hydridsignale bei -23.6 ($^1J_{\text{RhH}} = 46.6\text{ Hz}$) und -23.7 ppm ($^1J_{\text{RhH}} = 48.1\text{ Hz}$) in Form zweier Dubletts aufgelöst werden (Abbildung 85), von denen eines im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum (Abbildung 86) einem Austausch mit H-13 zeigen und dem Intermediat **2-Rh-Int-H_A** zugeordnet werden kann. Das zweite Dublett kann entweder **2-Rh-Int-H_B** oder einem Konformationsisomer von **2-Rh-Int-H_A** entsprechen. Die sehr stark Hochfeld verschobenen Hydridsignale sind nicht ungewöhnlich für Rhodiumhydridverbindungen. *Findlater et al.* ermittelten ein Hydridsignal von -28.61 ppm und eine $^1J_{\text{RhH}}$ -Kopplung von 51.0 Hz bei 283 K .⁸⁶ *Smith et al.* konnten bei $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ Hydridsignale bei -23.2 ppm erkennen.⁸⁷ Auch *Hasegawa et al.* synthetisierten Rh-Pincer-Hydridkomplexe mit einem Signal bei -26.40 ppm mit einer $^1J_{\text{RhH}}$ -Kopplung von 45 Hz .⁸⁸ Anschließend entsteht die Doppelbindung durch Übertragung des Wasserstoffs auf COD und Bildung von COE und **2-Rh**.

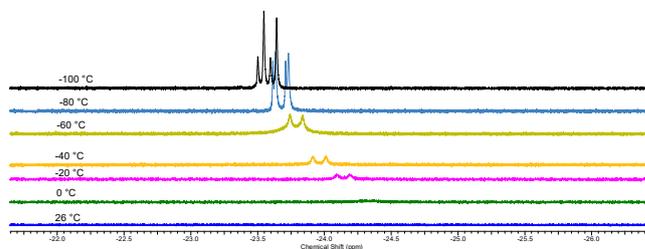


Abbildung 85: Die beiden Dubletts der Hydridsignale mit Kopplung zum Rhodium in Abhängigkeit von der Temperatur.

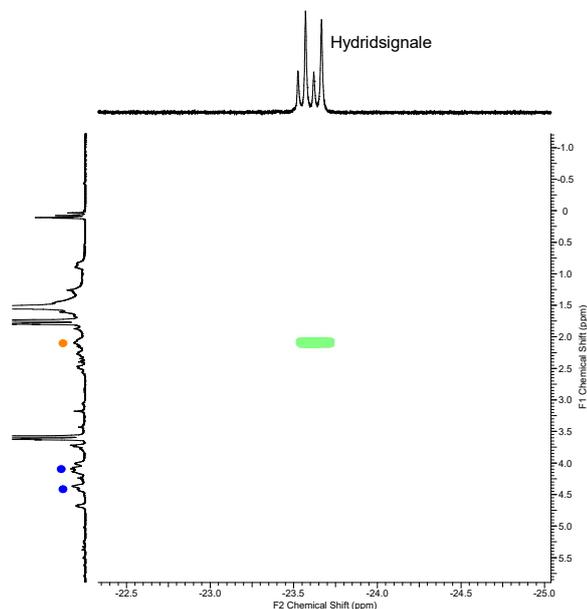


Abbildung 86: $^1\text{H},^1\text{H}$ -EXSY-Spektrum des Zwischenprodukts in der Synthese von **2-Rh**.

Um detaillierte Einblicke in die Reaktivität und den Hydriermechanismus zu erhalten wird eine Lösung aus 3,3-Dimethylbut-1-en und **2-Rh** in deuteriertem THF mit 4 bar Deuterium versetzt. Falls die Doppelbindung über ein schnelles, vorgelagertes Hydrier- und Dehydriergleichgewicht an der Katalyse beteiligt ist, sollte Deuterium in die Pentendiylkette eingebaut werden und das Integralverhältnis der Signale im ^1H -NMR-Spektrum abnehmen. Die Integralverhältnisse der Protonensignale der Alkendiylkette und der aromatischen Protonen bleiben jedoch während der gesamten Katalyse konstant. Außer temperaturabhängigen Signalverschiebungen sind keine Veränderungen im Spektrum zu erkennen. Ein HD-Austausch im Substrat ist jedoch ersichtlich. Im ^1H -NMR-Spektrum kann während der Reaktion bei 4.55 ppm das Entstehen eines Diwasserstoffsignals und gleichzeitig das Triplett des HD-Moleküls bei 4.51 ppm mit einer HD-Kopplungskonstante von 42.7 Hz erkannt werden, was gut mit den erhaltenen Daten von *Chen et al.* übereinstimmt.⁸⁹ In Abbildung 87 sind die Deuterium-Wasserstoff Austauschprodukte zu sehen. Es findet eine Überlagerung statt, da die Kopplung des Wasserstoffs zu Deuteriumatomen deutlich kleiner ist als die Protonenkopplung und außerdem die chemische Verschiebung der deuteriumhaltigen Verbindungen etwas weiter Hochfeld ist.

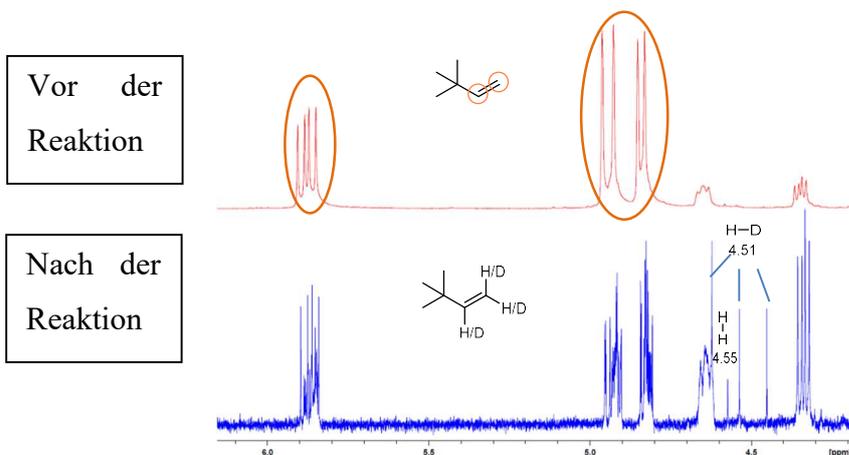


Abbildung 87: Deuterium/Wasserstoffaustausch im 3,3-Dimethylbut-1-en mit **2-Rh**.

In Abbildung 88 wird ein möglicher Katalysezyklus vorgeschlagen, der sich aus den bisher erhaltenen Daten ergibt.

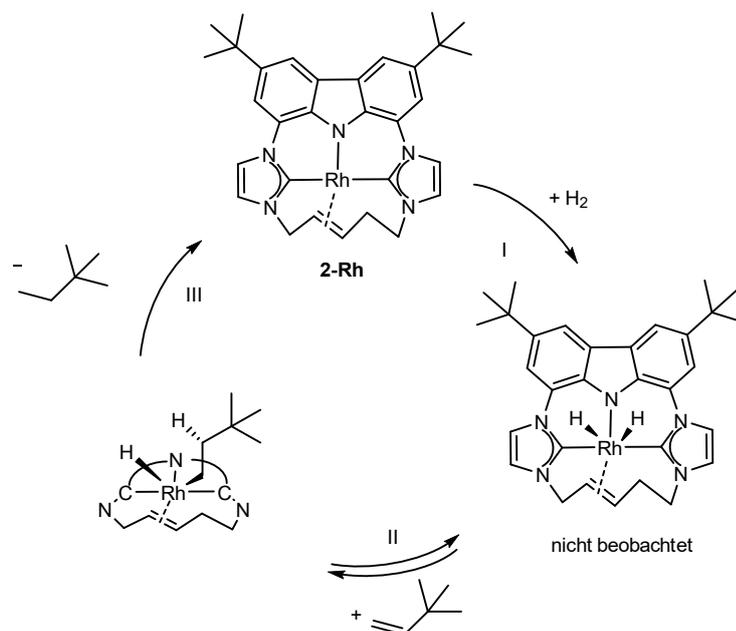


Abbildung 88: Möglicher Katalysezyklus unter Einsatz von **2-Rh** in Hydrierungen.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint die Aktivierung des Wasserstoffs (I) zu sein. Die anschließende Insertionsreaktion (II) des Substrates in die Rhodiumhydridbindung und die reduktive Eliminierung (III) scheinen sehr schnell abzulaufen, sodass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale von Intermediaten erkannt werden kann. In II kann als Rückreaktion eine $\beta\text{-H}$ -Eliminierung stattfinden. Die

mögliche β -H-Eliminierung kann mit dem durchgeführten Deuteriumaustauschexperiment belegt werden. THF wird als Lösungsmittel eingesetzt, da Benzol hydriert wird. Die Hydrierungen werden unter analogen Bedingungen durchgeführt. Als Lösungsmittel werden 0.45 mL THF-d₈ gewählt, als Standard Trimethoxybenzol, 100 μ mol Substrat (Abbildung 89) und 8 bar H₂. Die Reaktionstemperatur beträgt 50 °C für 18 h. Es werden 2.5 μ mol des Katalysators **2-Rh** eingesetzt. Variationen von diesen Bedingungen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Ohne Substrat zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2-Rh** in THF bei 8 bar und 50 °C keine Veränderung, was eine Hydrierung der intramolekularen Doppelbindung ausschließt. Auch die Rhodiumvorstufe [Rh(μ -Cl)(CO)]₂ zeigt in gleicher Konzentration Aktivität, jedoch scheidet sich nach wenigen Minuten bei 50 °C mit 8 bar Wasserstoffdruck ein elementarer Rhodiumspiegel ab. Unter identischen Bedingungen kann hingegen **2-Rh** nach beendeter Katalyse mit nahezu seiner Ausgangskonzentration im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden. Somit ist der Katalysator weiterhin stabilisiert, auch wenn die Reaktion beendet ist. Auf diese Weise könnte man Reaktionen stoppen bzw. pausieren, analysieren und anschließend weiter reagieren lassen.

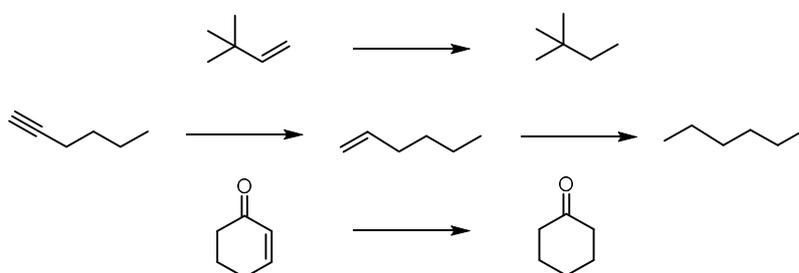


Abbildung 89: Die verwendeten Substrate 3,3-Dimethylbut-1-en (tBe), 1-Hexin, 2-Cyclohexen-1-on.

Tabelle 16: Durchgeführte Hydrierreaktionen und ihre Bedingungen.

Substrat	Zeit	H ₂ - Druck [bar]	T [°C]	Produkt/Anmerkung
tBe	4 d	2 (4 bar)	50	Nach 2 d erneut begast, >99 % <i>tert</i> -Butylbutan
tBe	18 h	9	50	>99 % <i>tert</i> -Butylbutan
tBe	18 h	8	RT	72.1 % <i>tert</i> -Butylbutan
1,2-Hexin	72 h	8	RT	7% 1,2-Hexin, 10 % 1,2-Hexen und Hexan
1,2-Hexin	18 h	8	50	Hexan 17% mit interner Doppelbindung
	72 h	8	50	>99 % Hexan
Hexafluorbenzol	18 h	8	50	10 % komplett hydriert, 5% teilhydriert
Cyclohex-2-en-1-on	18 h	8	50	>99% Cyclohexanon

Das 3,3-Dimethylbut-1-en (*t*Be) wurde unter verschiedenen Bedingungen hydriert. Das bisherige Optimum der Katalyse liegt bei 50 °C und 8 bar Wasserstoffdruck. Unter diesen Bedingungen kann das Substrat innerhalb von 18 h komplett hydriert werden.

2-Rh hydriert 1,2-Hexin zu *n*-Hexan, bei Raumtemperatur jedoch ist auch nach 72 h noch nicht alles umgesetzt. Es liegen noch 7 % 1,2-Hexin und 10 % 1,2-Hexen vor. In einer weiteren Reaktionslösung bei 50 °C ist nach 18 h das Substrat zu *n*-Hexan und einem Hexen mit interner Doppelbindung (17 %) umgesetzt. Der Prozentsatz an Hexan kann leider nicht ermittelt werden, da er von den Isomerisierungsprodukt überlagert wird. Nach 72 h ist hier das Substrat vollständig zu *n*-Hexan umgesetzt. Hexafluorbenzol liegt nach 18 h 10 % perhydriert und 5 % teilhydriert vor. Hierbei ist zu erkennen, dass nicht selektiv von einer Seite hydriert wird, sondern eine Dekoordination des teilhydrierten Substrats stattfindet. Die Hydrierung von Cyclohex-2-en-1-on wird durchgeführt, um die Aktivität von **2-Rh** mit Heterokohlenstoff- und konjugierten Doppelbindungen zu testen. Es wird selektiv die Kohlenstoffdoppelbindung hydriert und nicht das Keton. Bei ersten Versuchen des Einsatzes von **2-Rh** in der Epoxidöffnungsreaktion (*Meinwald-Umlagerung*) unter den von *Tian et al.* etablierten Bedingungen konnten nur eine sehr schwache Aktivität mit einer Reaktionszeit über mehrere Tage festgestellt werden.⁷⁷ Dies bestätigt, dass die Pentendiylkette sterisch die Katalyse behindert und spricht für einen β -Hydrideliminierungs/ reduktive Eliminierungs Mechanismus (siehe Kapitel 7.1).

7.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{Cp}^*]$ (**2-RuCp***)

Einige Rutheniumkomplexe sind unter anderem potenzielle Antikrebsmittel und ihnen wurde bisher eine cytotoxische, antitumor und antimetastatische Aktivität nachgewiesen.⁹⁰ Ruthenocenderivate bekommen immer mehr Aufmerksamkeit aufgrund ihrer neutralen, stabilen, nicht giftigen Eigenschaften.⁹¹ Der Pentamethylcyclopentadienylligand (Cp^*) ist monoanionisch und besitzt sechs π -Elektronen. Dieser koordiniert side-on, pentahapto (η^5) am Metallatom.⁹² Aufgrund ihrer flachen Erscheinung werden die resultierenden Komplexe „sandwich“ oder „halbsandwich“ Komplexe genannt, wenn zwei oder ein Cp^* -Ligand koordiniert.⁹³

Jürgens et al. ist es gelungen $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$ zu synthetisieren und eine Molekülstruktur zu erhalten.⁹³ In Abbildung 90 ist eine schematische Darstellung des Moleküls abgebildet. Neben dem Cp^* -Liganden koordiniert an das Rutheniumatom der tridentate, monoanionische $\text{bimca}^{\text{Homo}}$ -Ligand in facialer Anordnung, welcher weitere sechs Elektronen zum Rutheniumatom doniert. Im Gegensatz zum Cp^* -Liganden sind die Elektronen in drei Elektronenpaaren lokalisiert.

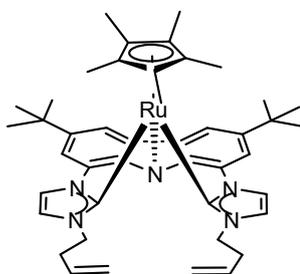


Abbildung 90: Von *Jürgens et al.* synthetisierter $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$ -Komplex.⁹³

Die Synthese von **2-RuCp*** wird in Abbildung 91 dargestellt. Die Synthese erfolgt, um den Einfluss der Pentamethylenkette auf die Art der Koordination des Rutheniumatoms zu analysieren. Durch die Alkylkette wird das Ligandensystem unflexibler im Vergleich zu $(\text{Hbimca}^{\text{Homo}}) \cdot 2\text{HBr}$.

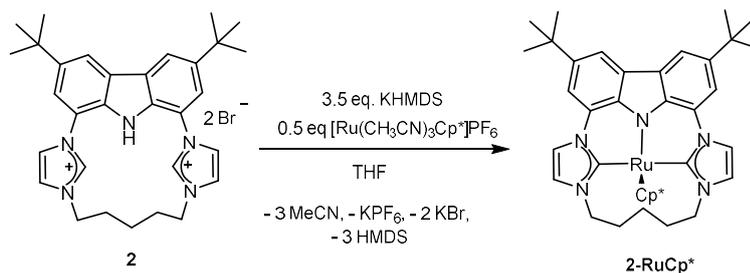


Abbildung 91: Darstellung der Synthese von **2-RuCp***.

Zur Synthese werden **2** und KHMDS in THF vorgelegt. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird anschließend die Rutheniumvorstufe $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cp}^*]\text{PF}_6$ zugegeben. Die Reaktion erfolgt über Nacht bei RT. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt **2-RuCp*** als roter Feststoff vor. Die erhaltenen NMR-Spektren stimmen mit den Daten meiner Masterarbeit überein und das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 92 gezeigt.⁵⁸ Anhand der vier Signale für die acht aromatischen Imidazol- und Carbazolrückgratprotonen zwischen 7.23 und 7.91 ppm ist zu erkennen ist, dass hier C_s -Symmetrie vorliegt. Das Signal der Cp*-Methylprotonen ist ein scharfes Singulett bei 1.05 ppm.

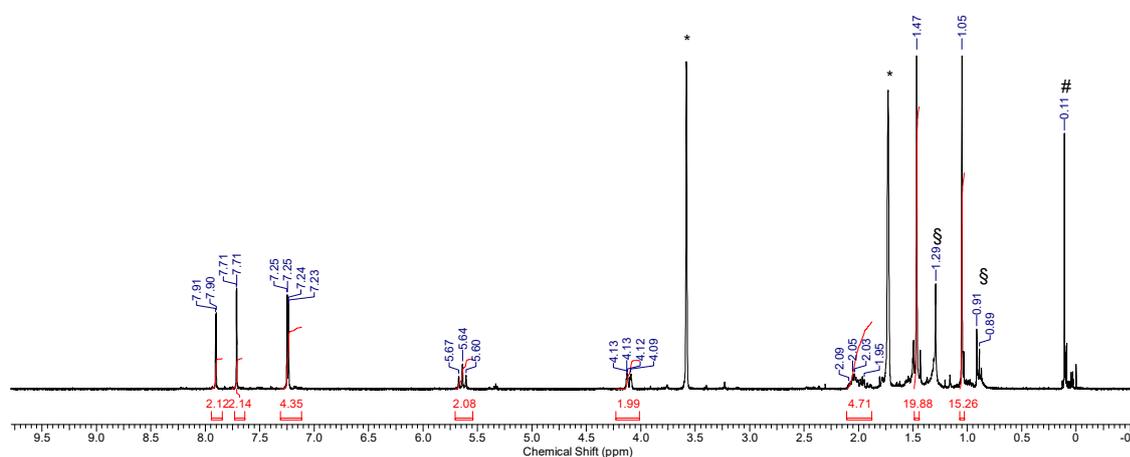


Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum von **2-RuCp*** in THF-d_8 (# = Schliffkante, * = Restprotonensignal von THF-d_8 , § = *n*-Pentan).

Es konnte auch eine Molekülstruktur (Abbildung 93, Tabelle 17) von **2-RuCp*** erhalten werden.

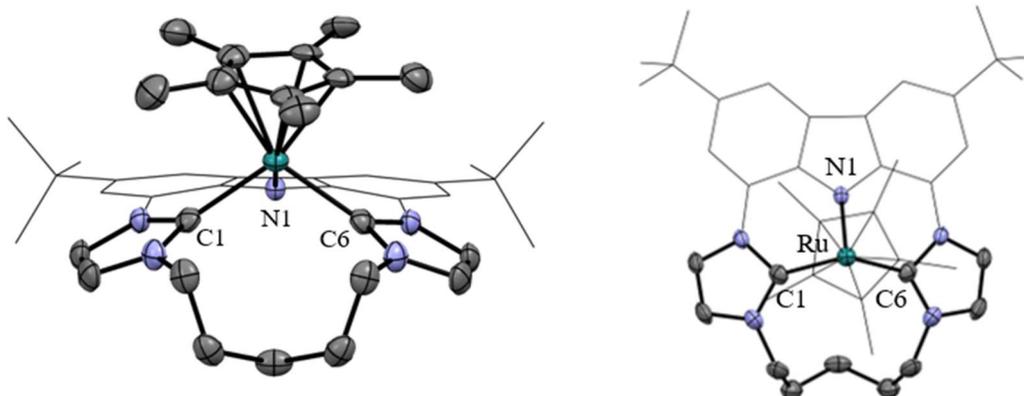


Abbildung 93: Molekülstruktur von **2-RuCp***. Die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Aus dem gleichen Grund sind Teile des Moleküls als Wireframe dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 17: Gegenüberstellung von **2-RuCp*** und $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$.⁹³

	$[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{Cp}^*]$	$[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$
Abstände		
Ebene(C1N1C6)-Ru	1.132	1.10
Bindungslängen in Å		
Ru-N1	2.062(2)	2.062(6)
Ru-C1 / Ru-C6	2.063(5)*	2.067(7) 2.038(7)
Ru-Cp*	1.83	1.83
Ru-C_{Cp*}	2.164(5) bis 2.177(7)	2.194(7) bis 2.209(7)
Bindungswinkel in °		
C1-Ru-C6	110.01	..**

*Symmetriebedingt identische Bindungslängen von Ru-C1 und Ru-C6. **In der Literatur nicht bestimmt.

Das Rutheniumatom liegt von einem Cp*-Liganden, zwei NHC- und einer Carbazoleinheit koordiniert vor. Dabei spannen die C1, N1 und C6 eine Ebene auf, von der das Rutheniumatom einen Abstand von 1.135 Å hat. Im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$ mit 1.10 Å befindet sich das Metallatom bei **2-RuCp*** 0.035 Å weiter aus der Ebene entfernt. Dies ist wahrscheinlich auf die deutlich weniger flexible Pentamethylenkette zurückzuführen. Der Abstand zwischen der Cp*-Ebene und dem Rutheniumatom beträgt 1.834 Å. Die Rutheniumcarben und -carbazol Abstände sind

sonst vergleichbar mit denen von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$.⁹³ Die Abstände zwischen den Kohlenstoffen des Cp*-Liganden und dem Ruthenium liegen zwischen 2.164 und 2.177 Å und sind vergleichbar mit denen von $\text{Ru}(\text{Cp}^*)_2$ (2.17–2.18 Å).⁹⁴ Die Ru-CCp*-Bindungsabstände bei $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{Homo}})\text{Cp}^*]$ liegen zwischen 2.194 und 2.209 Å und sind innerhalb des Fehlers mit **2-RuCp*** identisch. Erste NMR-Versuche zeigen, dass analog zu **2-RuCp*** die Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C}7})(\text{Cp}^*)]$ möglich ist.

Anschließend wird der **2-RuCp*** mit Sauerstoff versetzt. Hierzu wird **2-RuCp*** in THF gelöst, mit Sauerstoff versetzt und 24 h gerührt. Das Produkt **2-RuCp*O** fällt als roter Feststoff an. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 94) zeigt eine Umsetzung und unterscheidet sich deutlich vom Eduktspektrum **2-RuCp***.

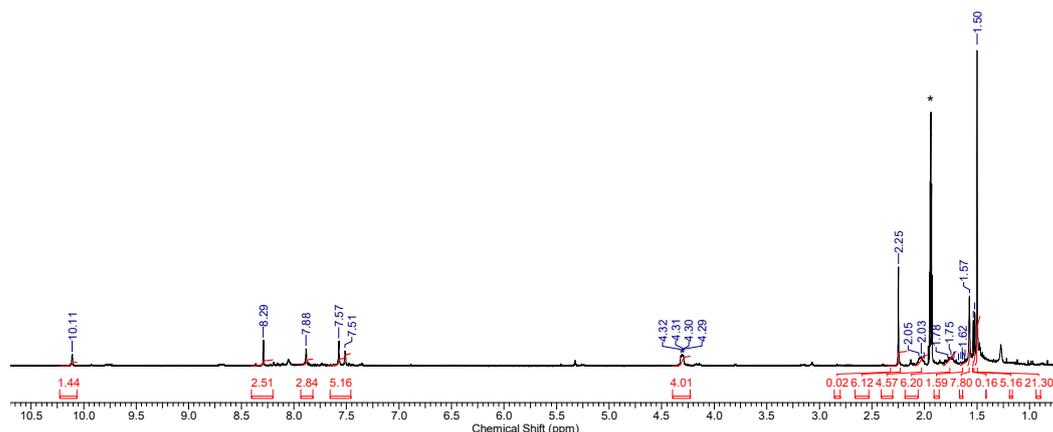


Abbildung 94: ¹H-NMR-Spektrum von **2-RuCp*O** in MeCN-d_3 (*).

Die acht aromatischen Carbazol- und Imidazolprotonen liefern Dubletts und breite Singulettts zwischen 7.51 und 8.29 ppm. Das Singulett des Cp*-Liganden ist bei 1.14 ppm nicht mehr ersichtlich. Dafür ist nun ein Singulett bei 10.11 ppm zu sehen. Dieses Signal ist von der chemischen Verschiebung charakteristisch für einen Aldehyd als funktionelle Gruppe. Die Methylprotonen des Cp* liegen nun als A₆- und B₆-Spinssysteme vor und sind als Singulettts bei 1.60 ppm und 2.25 ppm zu sehen.

Die Annahme der Oxidation kann auch durch das Massenspektrum bestätigt werden, hier ist ein Signal bei $m/z = 729.29780$, welches mit einer nominellen Masse von 729.29751 g/mol des Produktes übereinstimmt mit einer relativen Massenabweichung von 1.13 ppm. Was sich hierbei genau gebildet hat bedarf weiterer Forschungsarbeit.

7.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ (**16**)

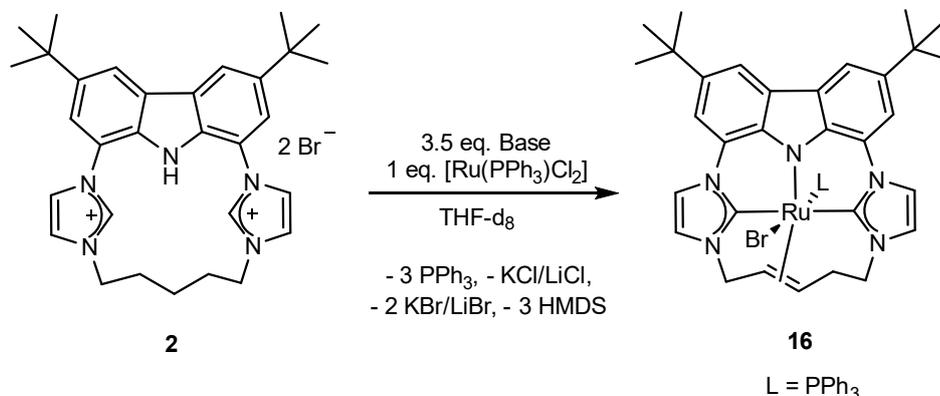


Abbildung 95: Darstellung von **16**.

Erste Versuche **16** zu synthetisieren wurden schon im Rahmen meiner Masterarbeit unternommen. Es konnte bereits eine Molekülstruktur erhalten werden, jedoch war jede weitere Analytik schwierig, da sich der Komplex **16** als sehr schwerlöslich erwiesen hat. Die Synthese erfolgt ausgehend von $(\text{Hbimca}^{\text{C5}})\cdot 2\text{HBr}$ (**2**) mit einer Base in THF und anschließender $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ -Zugabe. Nach zwölf Stunden fällt $[\text{Ru}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{Br}(\text{PPh}_3)]$ (**16**) in Form weinroter Einkristalle aus. Eine NMR-Analyse der Lösung zeigt nur Nebenprodukte und freies Triphenylphosphan. In einem ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal mit sehr geringer Intensität bei 57.4 ppm und ein sehr intensives Signal bei -5.5 ppm zu sehen. In der Literatur wird für das Signal von freiem Triphenylphosphan eine chemische Verschiebung von -6 ppm angegeben.⁹⁵ Mendes Matos *et al.* konnten für an Ruthenium(II) koordiniertes Triphenylphosphan einen Wert von 59 ppm ermitteln.⁹⁶ Ein ^1H -NMR-Spektrum konnte von dem roten, kristallinen Feststoff **16** in deuteriertem Dichlormethan erhalten werden. An diesem ist anhand der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu erkennen, dass eine Doppelbindung vorliegt. Auch die nicht mehr vorhandene C_{2v} -Symmetrie, im Vergleich zum Lithiumkomplex **2-Li**, weist darauf hin. Zusätzlich ist ein zweites unsymmetrisches Nebenprodukt zu erkennen. Dabei handelt es sich um ein Diastereomere (Abbildung 96). Auch in den Molekülstrukturen ist anhand der Restelektronendichte erkennbar, dass die Lage der Pentendiylkette auf zwei Weisen erfolgen kann. Die beiden Diastereomere sind **16-A** und **16-B**, wobei **16-A** in der Molekülstruktur überwiegt, sodass angenommen wird, dass dies auch in Lösung der Fall ist. Aus welchem Grund dieses bevorzugt gebildet wird ist unbekannt.

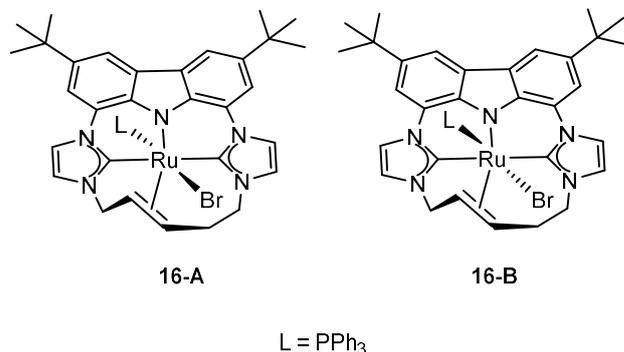


Abbildung 96: Beide nebeneinander vorliegenden Diastereomere **16-A** und **16-B**.

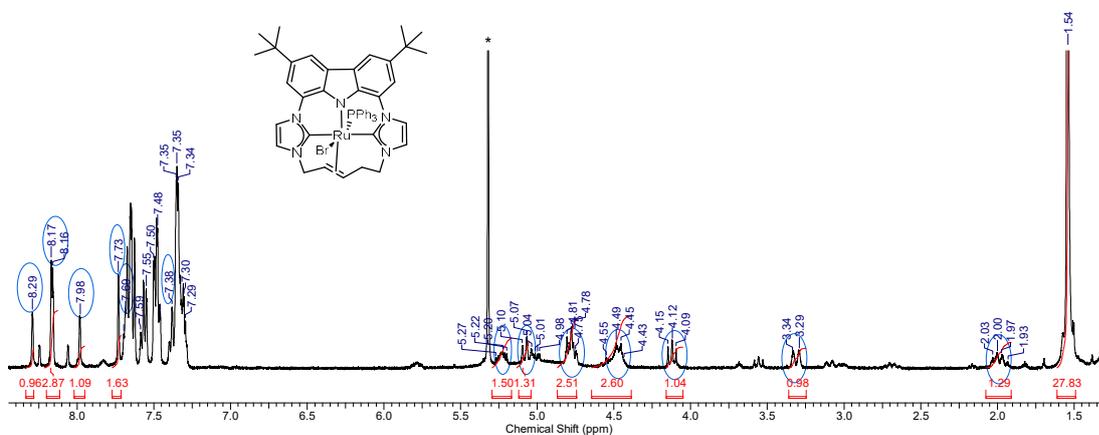


Abbildung 97: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von **16** in DCM-d₂ (*). Die Produktsignale des Hauptdiastereomers **16-A** sind blau markiert.

Im Massenspektrum zeigt sich bei $m/z = 840.22$ ein Signal, das auf Verbindung **16** hindeutet.

Desweiteren wurde versucht zu klären, ob bei der Bildung der Doppelbindung Diwasserstoff direkt abgespalten oder auf einen Akzeptor übertragen wird. Dazu wurde 1,5-Cyclooctadien der Synthese zugesetzt. Eine Übertragung wäre daran zu erkennen, dass COE oder Cyclooctan vorliegt. COD wurde zu 1,3-COD und 1,4-COD isomerisiert. Die Signale der Hydrierungsprodukte sind den Signalen der Isomerisierungsprodukte sehr ähnlich, sodass es nicht ausgeschlossen werden kann, dass neben der Isomerisierung auch eine Hydrierung abgelaufen ist. Es kann auch sein, dass Wasserstoff abgespalten wird, welcher entweicht und deshalb nicht detektiert wurde.

In Methanol ist nach wenigen Stunden eine starke Dynamik der Alkylprotonensignale zu erkennen, was zu einer sehr starken Verbreiterung der Imidazol- und Alkylprotonensignale führt. Bei längerer Lagerung unter Methanol kann eine Dehydrierung von Methanol und eine Dissoziation der Triphenylphosphanliganden erkannt werden. In Abbildung 98 ist eine Molekülstruktur abgebildet. Die erhaltene Struktur von **17** wird **16** (rechts) gegenübergestellt. Die Dehydrierung von Methanol durch Rutheniumkomplexe ist nicht unbekannt. Unter anderem haben die Arbeitsgruppen um *Beller* und *de Bruin* viel Forschungsarbeit dazu geleistet.^{97, 98, 99} Zur Aktivierung müsste der Triphenylphosphanligand dekoordinieren und ein Methanolmolekül diese Stelle einnehmen. Die Gruppe um *Beller* konnte zeigen, dass der Stickstoff ihres PNP-Pincersystems am Mechanismus der Dehydrierung durch Aufnahme eines Protons des Methanols am Mechanismus beteiligt ist.⁹⁹ Durchaus wäre dies auch hier vorstellbar. Durch Abstraktion und Freisetzung von zwei Äquivalenten Diwasserstoff könnte CO entstehen und am Ruthenium koordiniert bleiben. Der Carbonylligand ist ein stärkerer Ligand als das Triphenylphosphan. Es ist neben einem σ -Donor auch noch ein sehr guter π -Akzeptor, kann somit Elektronendichte vom Metallzentrum aufnehmen und dieses besser stabilisieren als das Triphenylphosphan. Auf welche Weise das Kohlenmonoxid aus dem Methanol im Detail entsteht, bedarf zukünftiger Forschungsarbeit.

Die in Tabelle 18 gegenübergestellten Daten zeigen auf, wie groß der Einfluss eines Liganden auf das komplette System ist. Der Carbonylligand ist im Vergleich zu Triphenylphosphan ein besserer π -Akzeptor, kann somit mehr Elektronendichte vom Metallatom aufnehmen und wirkt stabilisierend bei elektronenreichen Systemen. Das hat Auswirkungen auf die Koordination der restlichen Liganden und entsprechend auf Bindungslängen und -winkel. Das Rutheniumatom zeigt im Vergleich zu **17** bei **16** deutlich weiter aus der CNC-Ebene heraus. Das ist auch an dem deutlich flacheren Rutheniumcarbenwinkel von $170.18(4)^\circ$ im Vergleich zu **16** mit $166.74(4)^\circ$ zu sehen. Im Vergleich zum facialen **2-RuCp*** liegt hier eine andere Koordinationsgeometrie des Metallatoms vor. Die C-C-Doppelbindung in der Pentendiylkette ist aufgrund der Fehlordnung durch die beiden isomeren Formen der Kette nur schwer zu diskutieren. Das Rutheniumatom befindet sich bei **16** und **17** in der Ligandenebene und aktiviert die Alkylkette, um durch die Doppelbindung einen weiteren Donor zur Verfügung zu haben. Abhängig von den restlichen am Metallatom koordinierten Liganden kann **2**, bei gleichem

Metallatom und gleicher Oxidationsstufe, unterschiedliche Koordinationsformen eingehen.

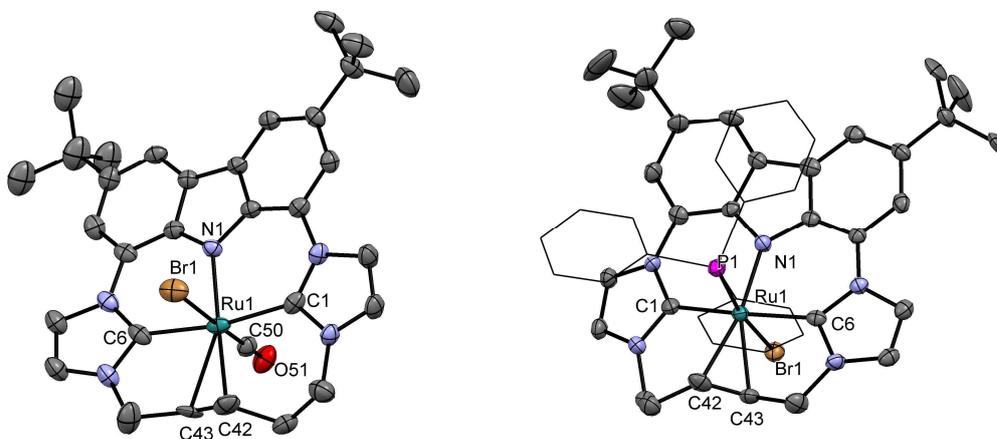


Abbildung 98: Molekülstruktur von $[Ru(bimca^{C5})BrCO]$ (**17**, links) und $[Ru(bimca^{C5})Br(PPh_3)]$ (**16**, rechts). Ein kokristallisiertes Methanolkemol (bei **17**) bzw. die zwei Dichlormethanmoleküle (bei **16**) und die Wasserstoffatome der Verbindungen sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 18: Gegenüberstellung ausgewählter Molekülstrukturdaten von $[Ru(bimca^{C5})BrCO]$ (**17**) und $[Ru(bimca^{C5})Br(PPh_3)]$ (**16**). *c = Abstand zum Zentrum der Bindung.

	$[Ru(bimca^{C5})BrCO]$ (17)	$[Ru(bimca^{C5})Br(PPh_3)]$ (16)
Abstände in Å		
Ebene(C1N1C6)-Ru	0.113	0.201
Ru-c(C=C)*	2.230	2.140
Bindungslängen in Å		
Ru-N1	2.063(3)	2.065(2)
Ru-C1 / Ru-C6	2.085(5)	2.028(7)
	2.120(4)	2.080(8)
Ru-Br	2.652(5)	2.665(7)
Ru-CO	1.814(1)	-
Ru-PPh3	-	2.296(8)
C-O	1.144(6)	-
C=C	1.309(4)	1.367(7)
Bindungswinkel in °		
C1-Ru-C6	170.18(4)	166.74(4)
P-Ru-Br	-	170.64(5)
CO-Ru-Br	176.51(4)	-
Ru-C-O	179.24(3)	-

Das Molekül **17** wurde anschließend selektiv hergestellt, indem **16** mit 10 bar Kohlenstoffmonoxid versetzt wird. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist lediglich freies Triphenylphosphan bei -5.88 ppm zu beobachten. Dem ^1H -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, dass beide Isomere nun in gleicher Konzentration nebeneinander vorliegen. Dies ist anhand der 16 einzelnen aromatischen Signalen zu erkennen. Jedem Isomer kann aufgrund der Asymetrie ein Signalsatz von acht Protonen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale der Alkylprotonen und -kohlenstoffe ist jedoch nicht möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Integrale der Alkylsignale insgesamt nur 8 Protonen und können keinem Isomer komplett zugeordnet werden. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist jeweils der doppelte Signalsatz in einem 1:1-Verhältnis zu sehen, was auf beide Isomere hinweist. Der Grund für die fehlenden Signale der Alkylkette ist nicht bekannt und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

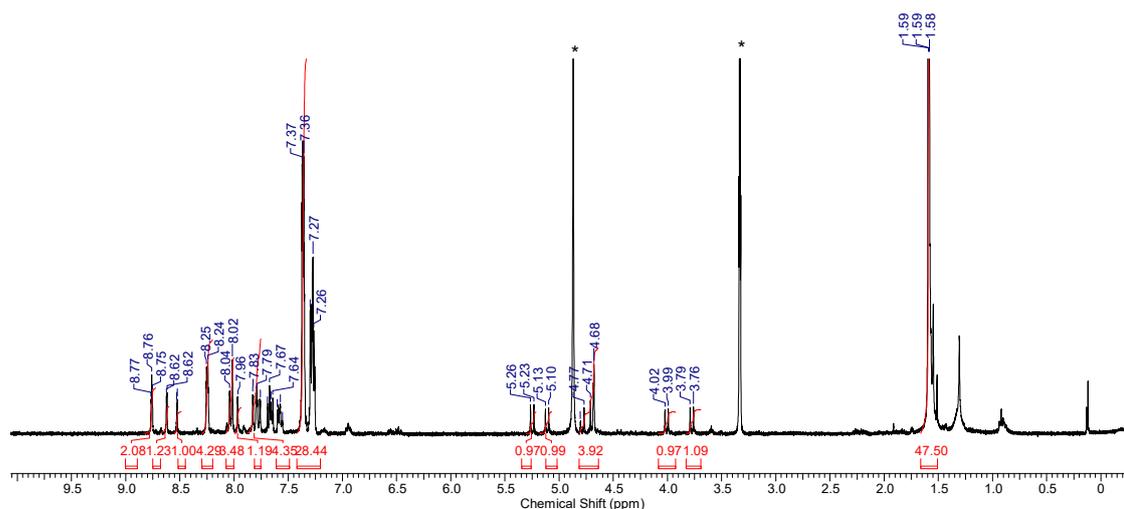


Abbildung 99: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **17** in MeOH-d_4 (*).

Desweiteren wurden die Kristalle von **16** in deuteriertem Dichlormethan gelöst und mit 10 bar Wasserstoff begast, um die Pentendiyllkette wieder zu hydrieren. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Signal bei -5.49 ppm erkannt werden, was auf freies Triphenylphosphan hindeutet. Der einzige erkennbare Unterschied zum vorherigen Spektrum in Abbildung 97 ist, dass das Triphenylphosphan nicht mehr koordiniert. Eine Hydrierung der Kette scheint nicht stattzufinden. Die vermutete Reaktion ist in Abbildung 100 und die ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 101 dargestellt. Die Zuordnung ist identisch zum Spektrum in Abbildung 97.

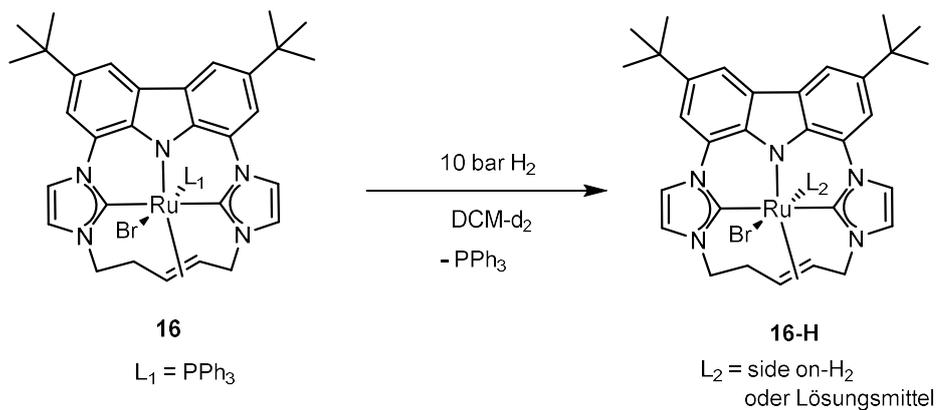


Abbildung 100: Reaktion durch Begasen mit 10 bar Wasserstoff.

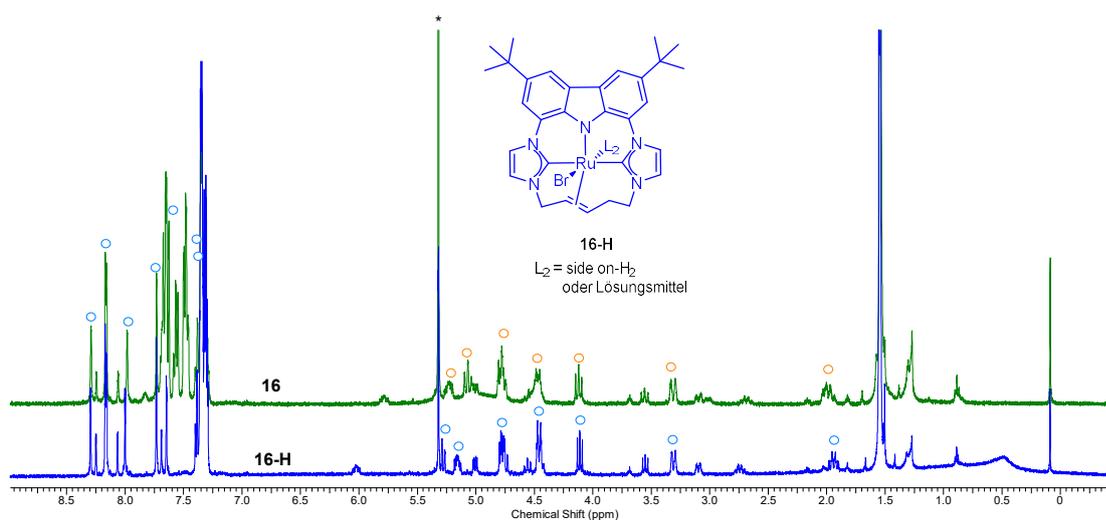


Abbildung 101: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **16** und **16-H** in DCM-d_2 (*).

7.5 Synthese von $[\text{Mn}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{CO}]$ (**2-Mn**)

Manganpincer-Komplexe spielen eine immer größere Rolle in der homogenen Katalyse.¹⁰⁰ Mangan ist das dritthäufigste Übergangsmetall in der Erdkruste.¹⁰¹ Es gibt bereits eine große Auswahl an Mangan katalysierten Reaktionen beispielsweise die akzeptorfremie Dehydrierung, „Hydrogen borrowing“ Reaktionen und Hydridtransfer, H-X Additionen, C-C-Kupplungsreaktionen, Alkenpolymerisationen und die Stickstofffixierung.¹⁰⁰ Gorgas und Kirchner fassten die Vielzahl an bereits existierenden Manganpincer-Hydrid-Komplexe in einem Reviewartikel zusammen.¹⁰² Es ist auch von Interesse Edelmetalle in Katalysen wirtschaftlich sinnvoll durch auf der Erde häufig vorkommende Elemente zu ersetzen. Zudem können Elemente der ersten Periode der Übergangsmetalle verschiedene geometrische Zustände und elektronische Spinzustände einnehmen, was durchaus im Rahmen der Katalyse von Vorteil sein kann.¹⁰⁰ Aus diesem Grund wird versucht mit **2** entsprechende Mangan(I)-Komplexe (Abbildung 102) herzustellen. Zukünftig wäre die Umsetzung ihrer katalytischen Aktivität von Interesse.

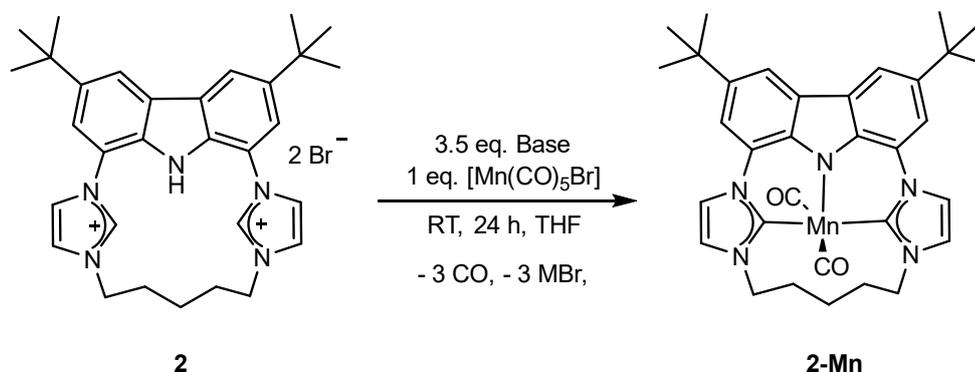


Abbildung 102: Synthese von **2-Mn**.

Dazu wird zunächst **2** mit LiHMDS oder KHMDS in THF vorgelegt und nach wenigen Minuten mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ versetzt. Das Produkt **2-Mn** liegt nach Extraktion mit Toluol und Waschen mit *n*-Pentan als gelber Feststoff vor. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2-Mn** ist in Abbildung 103 zu sehen ist. Die Signale der aciden Protonen zwischen 9 und 12 ppm sind nicht mehr zu sehen und ihre chemische Verschiebung unterscheidet sich von derjenigen der Kalium- und Lithiumkomplexe (**2-K** und **2-Li**).

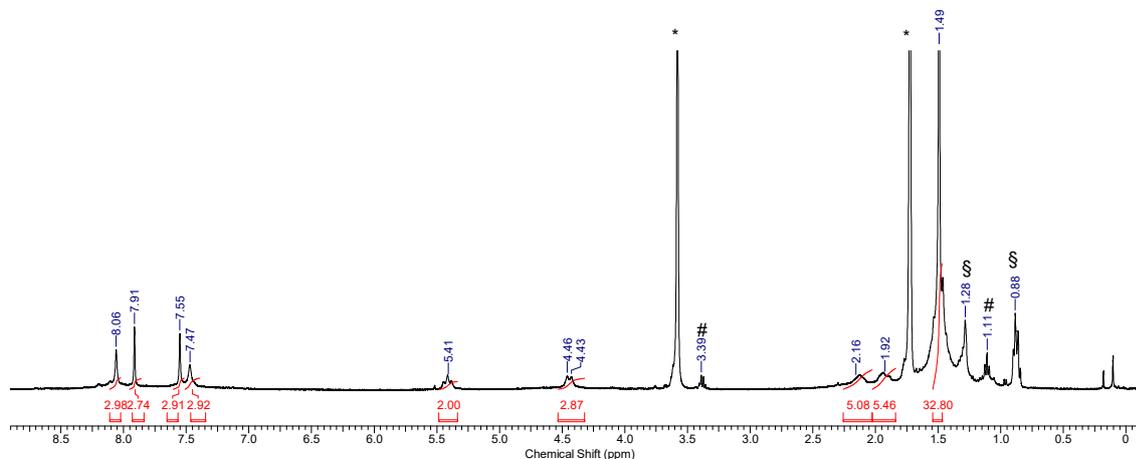


Abbildung 103: ^1H -NMR-Spektrum von **2-Mn** in THF-d_8 (* = Restprotonensignal von THF-d_8 , # = Diethylether, § = *n*-Pentan).

Die Zuordnung der Signale erfolgt mittels zweidimensionaler NMR-Spektren. Im aromatischen Bereich zwischen 7.55 und 8.05 ppm liegen die Signale der Protonen des Imidazols und Carbazols. Die Protonensignale der Alkylkette finden sich zwischen 1.88 und 2.12 ppm, sowie bei 4.43 und 5.41 ppm. Die Signale bei 4.43 und 5.41 ppm sind den H-12 Protonen zuzuordnen, die aufgrund der eingefrorenen Konformation diastereotop sind. Die unterschiedliche Aufspaltung der Signale zu einem Pseudodublett und -triplett ist auf die Abhängigkeit der vicinalen Kopplung vom Diederwinkel zurückzuführen. Ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ebenfalls aufgenommen. Mangan(I) wäre mit nur einem CO-Liganden lediglich ein 14 Elektronenkomplex, deshalb wird aus Stabilitätsgründen angenommen, dass zwei CO-Liganden koordinieren. Möglicherweise tauscht ein drittes schnell aus. Aufgrund der Symmetrie und der Dynamik ist nur ein CO-Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Der Komplex wird mit einem ESI-Massenspektrum analysiert. Bei $m/z = 561.2$ befindet sich ein Peak der dem Komplex mit nur einem Carbonylliganden entspricht und bei $m/z = 560.0$ ist zusätzlich ein Proton abgespalten. Der Peak bei $m/z = 533.2$ entspricht dem Molekülpeak ohne Carbonylliganden.

7.6 Synthese verschiedener Cobaltkomplexe

Cobaltkomplexe spielen in der Natur eine wichtige Rolle, unter anderem das überlebenswichtige Cobalamin (Vitamin B12). Aufgrund hoher natürlicher Häufigkeit, im Vergleich zu den Metallen Rhodium und Iridium, halten Cobaltkomplexe immer mehr Einzug in der Übergangsmetallkatalyse. Sie sind im Vergleich kostengünstiger und zusätzlich weniger giftig.¹⁰³ Cobaltkomplexe zeigen eine hohe Bandbreite an katalytischen Aktivitäten zum Beispiel in Hydrosilylierungsreaktionen¹⁰⁴ von CO₂ und bei Hydrierungen verschiedener Doppel- und Dreifachbindungen, beispielsweise als Hydrierkatalysator von Nitrilen zu primären Aminen.¹⁰⁵ *Renaud* und *Gaillard* fassten diese in einem Reviewartikel zusammen.¹⁰⁶ Cobaltkomplexe sind auch in der akzeptorfreien, reversiblen Dehydrierung und Hydrierung von N-Heterocyclen aktiv.¹⁰⁷ Die ersten Cobaltpincerkomplexe sind von *Britovsek et al.* und *Small et al.* auf der Basis von Bis(imino)pyridin aus dem Jahre 1998 und fanden Anwendung in der Olefinpolymerisation.^{108, 109} In der vorliegenden Arbeit wurden erste Umsetzungen mit den Ligandenvorstufen (Hbimca^{C5})·2HBr (**2**) und (Hbimca^{Allyl})·2HBr mit Cobalt(II)-dichlorid durchgeführt.

7.6.1 Synthese von [Co(bimca^{C5})]

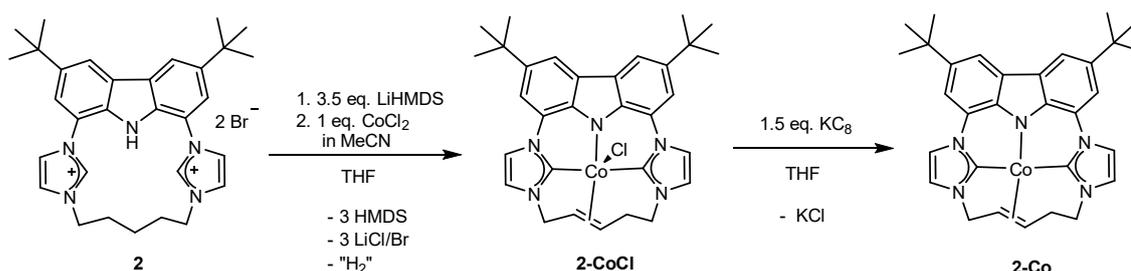


Abbildung 104: Darstellung von **2-CoCl** und **2-Co**.

Zur Synthese wird **2** zunächst mit LiHMDS in Tetrahydrofuran deprotoniert. Anschließend wird ein Äquivalent der Cobalt-Vorstufe, vorgelöst in Acetonitril, zugegeben und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und nach dem

Trocknen im Vakuum mit einer Ausbeute von 78 % erhalten. Vom Produkt **2-CoCl** wird ein ESR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 105), welches ein typisches Signal zeigt, das die Annahme für eine paramagnetische Probe mit einem ungepaarten Elektron mit einem g -Wert von 2.13 bestätigt. *Sethulakshmi et al.* konnten für einen low-Spin Cobalt(II)-Komplex, koordiniert von zwei *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen- und einem Bromido-Liganden, in Lösung einen vergleichbaren g -Wert von 2.115 ermitteln.¹¹⁰ Zusätzlich wurde mithilfe des Programms *Matlab* ein ESR-Spektrum simuliert. Dieses ist rechts in Abbildung 105 dargestellt und stimmt mit den erhaltenen Messdaten überein. Ebenso wurde ein Massenspektrum gemessen, welches einen Peak für das $[M-Cl]^+$ Fragment bei $m/z = 535.2$ zeigt. Zukünftig wäre eine Molekülstruktur zur weiteren Aufklärung notwendig.

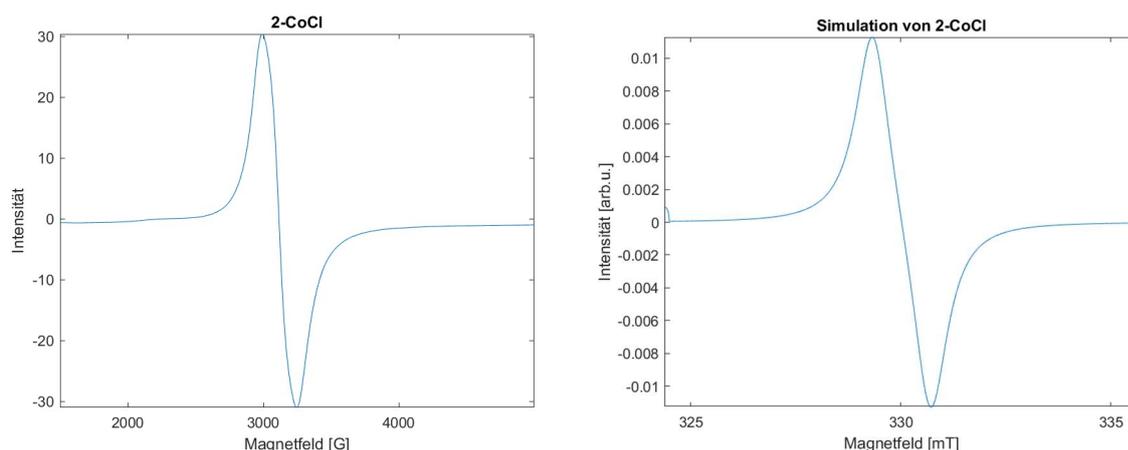


Abbildung 105: ESR-Spektrum von **2-CoCl** mit $g = 2.13$ (Links: Messung, Rechts: Simulation mit *Matlab*¹; $1 \text{ mT} = 10 \text{ G}$).

Der Komplex **2-CoCl** wird im nächsten Schritt mit Kaliumgraphit versetzt um Cobalt(II) zu Cobalt(I) zu reduzieren. Das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 106 zeigt ein unsymmetrisches Molekül ohne C_{2v} -Symmetrie mit acht Signalen zwischen 7.18 und 8.17 ppm für die Imidazol- und Carbazolprotonen. Aufgrund der fehlenden Symmetrie ist es möglich, dass eine Doppelbindung in der Pentendiylkette entstanden ist. Die Zuordnung der Alkylprotonen ist in Abbildung 106 dargestellt.

¹ Sys = struct('g', 2.1, 'Nucs', '59Co,14N', 'n', [1,1], 'A', [5,1]); Sys.lw = [0,001]; Exp = struct('mwFreq', 9.7, 'nPoints', 2048, 'Harmonic', 1, 'ModAmp', 0.2, 'Temperature', 123, 'mwPhase', 0); garlic(Sys, Exp)

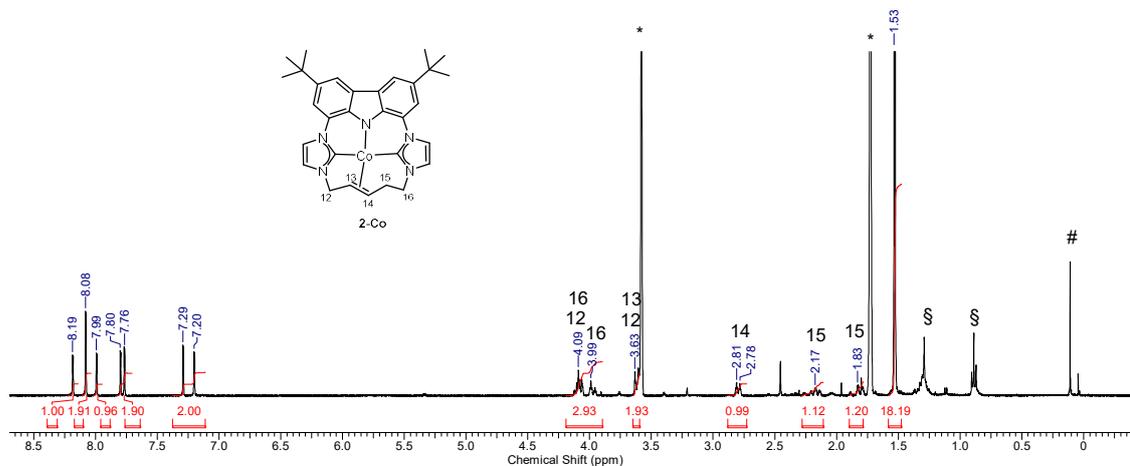


Abbildung 106: ¹H-NMR-Spektrum von **2-Co** in THF-d₈. (# = Schliff fett; * = Restprotonensignal von THF-d₈, ζ = n-Pentanreste).

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind bei 187.4 und 194.2 ppm die Carbenkohlenstoffsignale zu sehen. Diese konnten mittels 2D-NMR-Experimente zugeordnet werden. *Tian et al.* konnten für [Co(bimca^{Homo})] einen Wert von 191.1 ppm ermitteln.⁷⁸ Der Wert ist genau der Mittelwert der hier erhaltenen chemischen Verschiebungen. Die hier erhaltenen Daten sind sehr ähnlich zu den für **2-Rh**.

Der Molekülpeak ist im HR-Massenspektrum einfach geladen bei m/z = 535.21381 zu sehen und bestätigt ebenfalls das Vorhandensein einer Doppelbindung. Die berechnete nominelle Masse mit Doppelbindung beträgt 535.21407. Eine Anwendung von **2-Co** könnte der Einsatz als Hydrierkatalysator ähnlich zu **2-Rh** sein.

7.6.2 Synthese von [Co(bimca^{Allyl})₂Br] (**13-Co**)

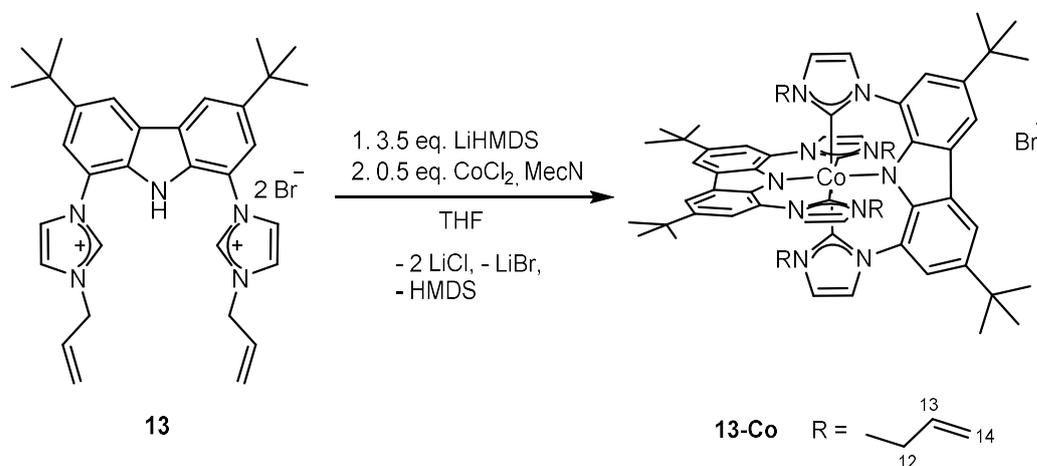


Abbildung 107: Darstellung von **13-Co**.

Die Synthese erfolgt durch Deprotonierung von (Hbimca^{Allyl})·2HBr (**13**) mit LiHMDS in THF und anschließender langsamer Zugabe einer Lösung von Cobalt(II)-dichlorid in Acetonitril. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei -30 °C gelagert und einen weiteren Tag bei RT. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und der violette Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt **13-Co** wird als oranger Feststoff erhalten. Das eingesetzte Cobalt(II) wird in der Synthese von **13-Co** zu Cobalt(III) oxidiert. Jedoch ist unklar was in der Reaktionslösung reduziert worden ist oder ob es sich um eine Disproportionierungsreaktion handelt. Das Äquivalent mit Cobalt(II) konnte nicht erhalten werden. Durch die hohe Elektronendichte der zwei monoanionischen bimca-Liganden scheint die Oxidation bevorzugt abzulaufen. Die Massen- und NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Synthese. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 108 dargestellt. Die Signale der Imidazol und Carbazolprotonen sind zwischen 6.98 bis 8.17 ppm zu sehen. Die Signale diastereotopen H-12 Protonen sind bei 2.50 und 2.60 ppm zu sehen und spalten zu Dubletts von Dubletts auf. **13-Co** besitzt eine helicale Chiralität, was eine unterschiedliche Umgebung der H-12 Protonen erzwingt, und durch die Koordination der NHCs am Cobaltatom ist auch die Rotation der Allylreste eingeschränkt. Bei 4.44 ppm ist das H-13 Protonensignal der Allyleinheit zu erkennen, dass zu einem Dublett vom Dublett vom Dublett vom Dublett aufspaltet. Die Signale der terminalen Olefinprotonen H-14 sind bei 4.08 und 4.54 ppm zu sehen. Aufgrund der

unterschiedlichen *cis*-/*trans*-Kopplung kann das Signal bei 4.54 ppm dem *cis* und das bei 4.08 ppm dem *trans*-Proton zugeordnet werden.

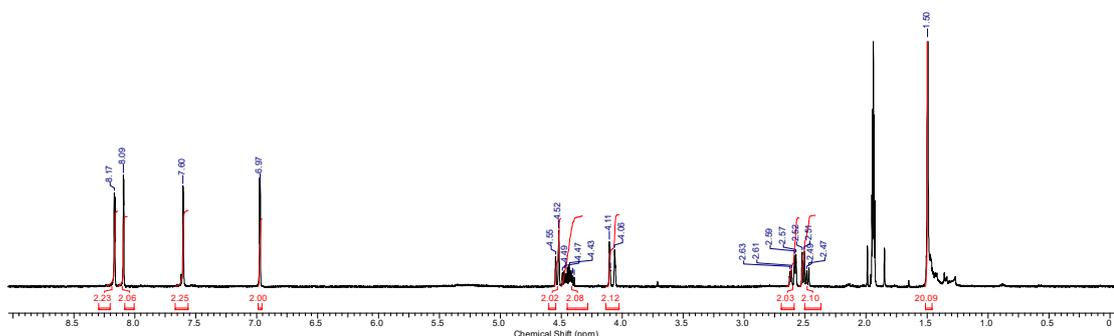


Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13-Co** in MeCN-d_3 (* = MeCN-d_3).

Auch das Massenspektrum kann die erfolgreiche Synthese belegen. Der Molekülpeak ohne Anion kann bei $m/z = 1039.44$ identifiziert werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt eine helical-chirale Molekülstruktur (Abbildung 109). Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2/c .

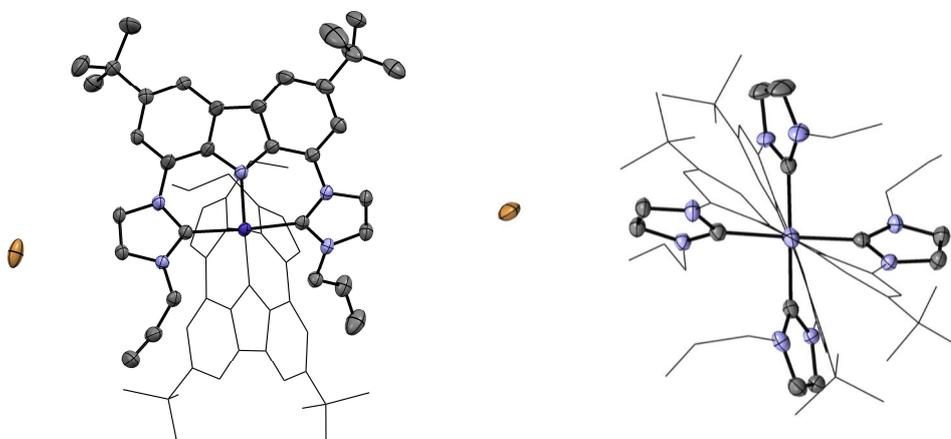


Abbildung 109: Molekülstruktur von **13-Co**. Das kokristallisierten Lösungsmittel wurde mittels Squeeze-Befehl entfernt. Die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Aus diesem Grund sind ausgewählte Molekülteile als Wireframe abgebildet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Cobaltatom ist nahezu oktaedrisch von vier NHC- und zwei Carbazoleinheiten umgeben. Die Liganden umgeben das Cobaltatom mit Winkeln NHC-Co-NHC von

177.2° und 176.0° sowie N-Co-N mit 178.7°. Die N-Co-Abstände sind mit 1.902(3) Å und 1.901(3) Å identisch. Zhou *et al.* war es möglich in einem ähnlichen CNC-Pincersystem vergleichbare Längen von 1.907(4) Å ermitteln.¹¹¹ Drei der vier Carbenkohlenstoffabstände liegen zwischen 1.990(3) Å und 1.999(5) Å, wobei das vierte mit 1.976(5) Å etwas stärker an das Cobaltatom gebunden ist. Die Cobalt-Carben-Bindungen sind etwas länger als die in der Literatur für andere CNC-Pincerkomplexe gefundenen (zwischen 1.962(7) Å und 1.987(5) Å).^{111, 112}

In der Synthese von **13-Co** ist die Bildung eines Nebenprodukts in kristalliner Form zu erkennen. In Abbildung 110 ist die Molekülstruktur dargestellt. Es scheint eine durch das Cobaltatom vermittelte Kupplungsreaktion stattgefunden zu haben.

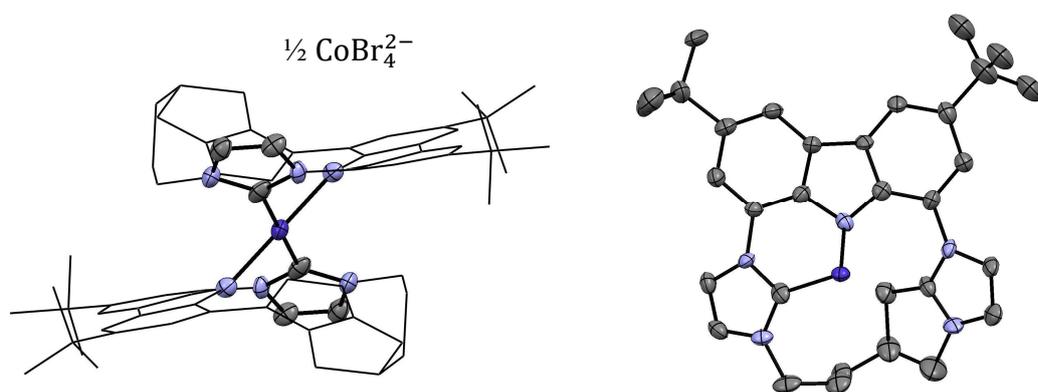


Abbildung 110: Molekülstruktur eines Nebenproduktes von **13-Co**. Die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Aus dem gleichen Grund sind ausgewählte Molekülteile als Wireframe abgebildet. In der rechten Abbildung ist nur das halbe Molekül dargestellt und das Gegenion ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Zu erkennen ist die quadratisch planare Koordination des Cobaltatoms durch zwei NHC- und zwei Carbazoleinheiten (Abbildung 110). Das Cobaltzentrum liegt hier mit einer Oxidationsstufe von +III vor mit einem halben Äquivalent Tetrabromidocobaltat(II) als Gegenion. Die Bindungen zwischen dem Carbazolstickstoff- und dem Cobaltatom betragen zwischen 1.930(3) Å und 1.959(1) Å und sind somit 0.030 bis 0.059 Å länger als die für $[\text{Co}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})_2\text{Br}]$ erhaltenen, was allerdings auch auf die unterschiedliche Geometrie zurückzuführen ist. Die Cobalt-Carben-Bindungen betragen zwischen

1.960(2) und 1.983(1) Å und sind somit fast 0.040 Å kürzer als bei [Co(bimca^{Allyl})₂Br], was bei der quadratisch-planaren Geometrie auch zu erwarten ist. Gemäß der Bindungslängen zwischen 2.377(4) Å und 2.404(3) Å handelt es sich bei Tetrabromidocobaltat um eine 2-fach negativ geladene Co(II) Spezies. Bei *Styczen et al.* und *Smolko et al* konnten ungefähre Bindungslängen von 2.3849 (11) bis 2.4336 (10) Å ermitteln, was gut mit den erhalten Daten übereinstimmt.^{113, 114}

7.7 Darstellungsversuche von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2\text{BF}_4]$ (17) und von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2]$ (18)

Moser war es gelungen eine Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2\text{Br}]$ zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieses Molekül mit einer anderen Eisen(III)-Vorstufe (Abbildung 111) gezielt synthetisiert werden.³⁷ Dazu wird $(\text{Hbimca}^{\text{Me}}) \cdot 2\text{HBF}_4$ mit KHMDS in THF vorgelegt und nach kurzer Zeit mit $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ versetzt. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan mehrfach gewaschen und anschließend mit Toluol extrahiert, um verbleibende Salze abzutrennen. Das Produkt ist ein dunkelgrüner Feststoff.

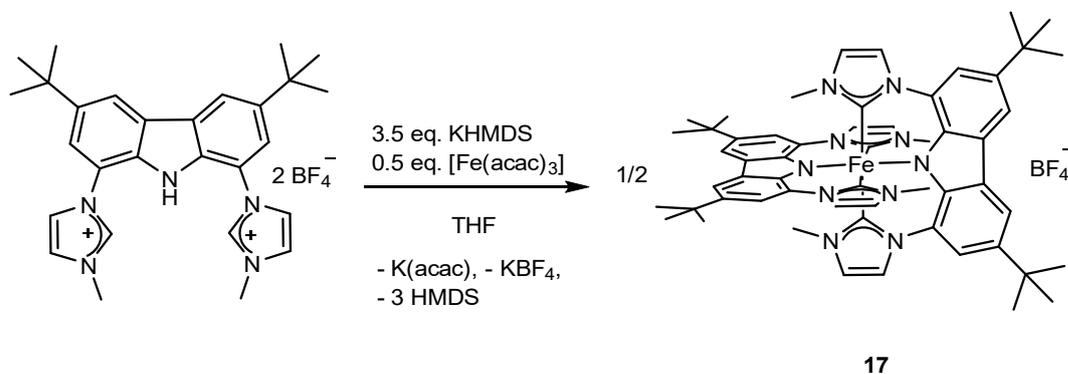


Abbildung 111: Darstellung von 17.

Bei 17 handelt es sich um einen d^5 -Elektronenkomplex, was bei oktaedrischer Ligandenfeldaufspaltung in einem starken Ligandenfeld zu einem einfach besetzten Orbital und einem resultierenden Gesamtspin von $+1/2$ führt. Aufgrund des Paramagnetismus ist eine Analyse mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich. Im ESR-Spektrum (Abbildung 112) ist ein Signal zu sehen und jedoch bedingt durch die Linienbreite keine Kopplung zum freien Elektronenpaar des Carbazolstickstoffs. Die Messdaten decken sich mit den bei der Simulation mit *Matlab* erhaltenen Daten. Der *g*-Wert liegt mit 2.0 nahe dem Wert eines freien Elektrons. Die Stärke des Magnetfelds beträgt dabei 337.3 mT und wurde in Toluol gemessen. Das simulierte Spektrum zeigt einen etwas höheren Wert für das angelegte Magnetfeld, ist sonst aber sehr ähnlich dem Gemessenen. Estrada-Montaña *et al.* konnten für einen oktaedrischen NCN-Eisen(III)-Komplex einen ähnlichen *g*-Wert von 2.002 bei einer Magnetfeldstärke von 318.29 mT ermitteln.¹¹⁵ Auch ein HR-Massenspektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese mit einem

Molekülsignal bei $m/z = 932.46593$. Dies deckt sich mit der errechneten nominellen Masse von 932.46421 mit einer relativen Massenabweichung von 2.00 ppm.

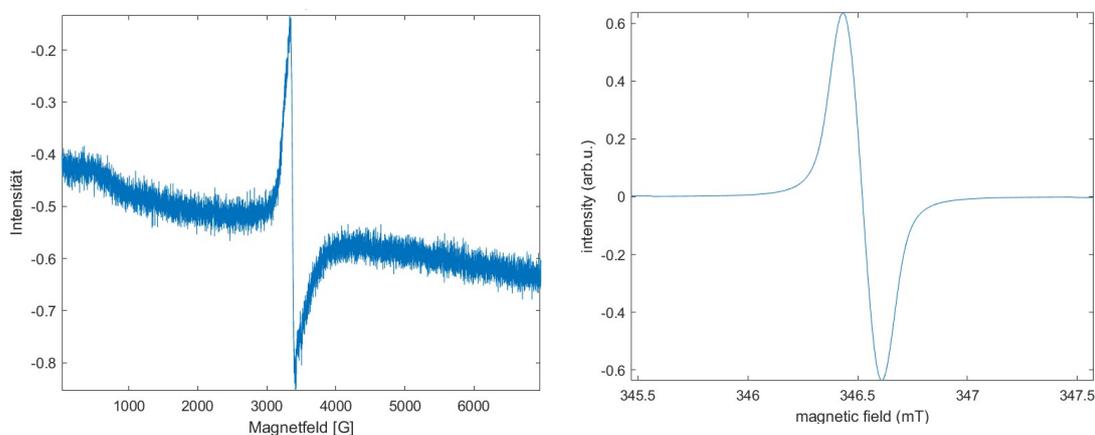


Abbildung 112: ESR-Spektrum von **17** ($g = 2.00$ in Toluol) bei Raumtemperatur (Links: Messung, Rechts: Simulation mit Matlab²)

Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bimca}^{\text{Me}})_2]$ (**18**) ist ebenfalls von Interesse um auch diesen Eisen(II)-Komplex auf seine Redox-Eigenschaften hin zu untersuchen. Das dabei vorliegende oktaedrische starke Ligandenfeld sollte die sechs Valenzelektronen des Eisen(II)-Zentrums in einen low-Spin-Zustand bringen. Eine Molekülorbitalaufspaltung ist in Abbildung 13 gezeigt. *Danopoulos et al.* war es möglich mit einem neutralen Pincersystem eine ähnliche Koordinationssituation an einem Eisen(II)-Zentrum zu erreichen.¹¹⁶ Zur Synthese wird $(\text{Hbimca}^{\text{Me}}) \cdot 2\text{HBF}_4$ in THF mit LiHMDS deprotoniert und nach wenigen Minuten werden 0.5 Äquivalente $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für vier Tage bei 60 °C gerührt, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in Acetonitril aufgenommen. Nach erneutem Trocknen und Waschen mit *n*-Pentan liegt das Produkt als ein grüner Feststoff vor.

² Sys = struct('g', 2, 'Nucs', '57Fe, 14N', 'n', [1,1], 'A', [1,1]); Sys.lw = [0 0.1]; Exp = struct('mwFreq', 9.7, 'nPoints', 1024, 'ModAmp', 1, 'Temperature', 123, 'mwPhase', 0, 'Harmonic', 1); garlic(Sys,Exp);

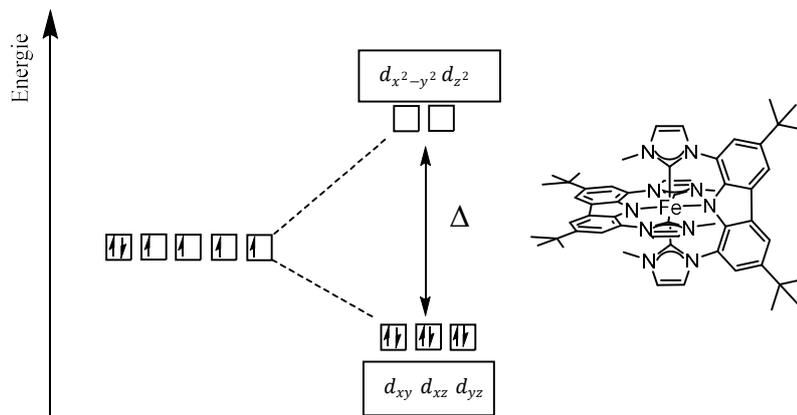


Abbildung 113: Oktaederaufspaltung von $[Fe(bimca^{Me})_2]$ (**18**).

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale, woraus sich schließen lässt, dass kein Paramagnetismus vorliegt. Allerdings ist nicht der zu erwartende hochsymmetrische Komplex zu erkennen. Zusätzlich kann ein weiteres Signal mittels 2D-NMR-Experimente einem Imidazoliumproton zugeordnet werden. In Abbildung 114 ist das entsprechende 1H -NMR-Spektrum gezeigt.

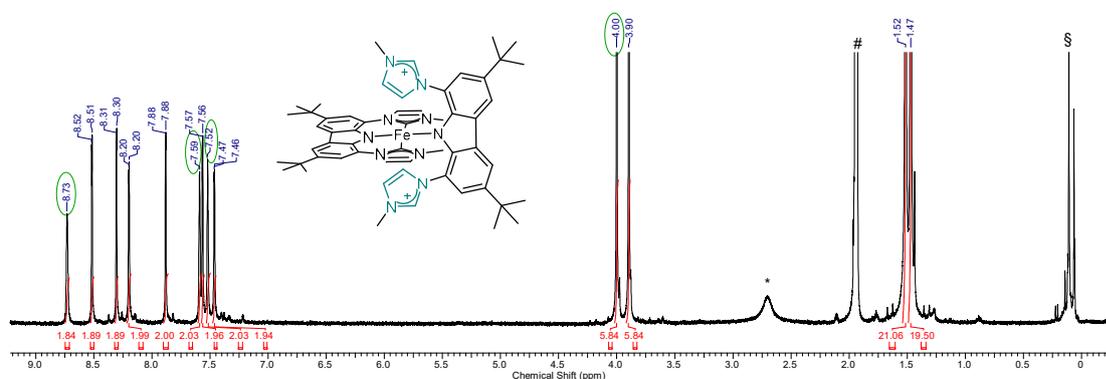


Abbildung 114: Ausschnitt des 1H -NMR-Spektrums von $[Fe(bimca^{Me})(H_2bimca^{Me})]$ in deuteriertem Acetonitril (#).

Dem 1H -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, dass die gewünschte Synthese nicht erfolgreich war und wahrscheinlich das in Abbildung 115 dargestellte Molekül entstanden ist. Eventuell war es durch Restfeuchtigkeit im Lösungsmittel nicht möglich die Imidazoliumeinheiten vollständig zu deprotonieren oder sie wurden dadurch

reprotoniert. Versuche durch Zugabe weiterer zwei Äquivalente Base die Imidazoliumeinheiten erneut zu deprotonieren führten zur Zersetzung des Moleküls.

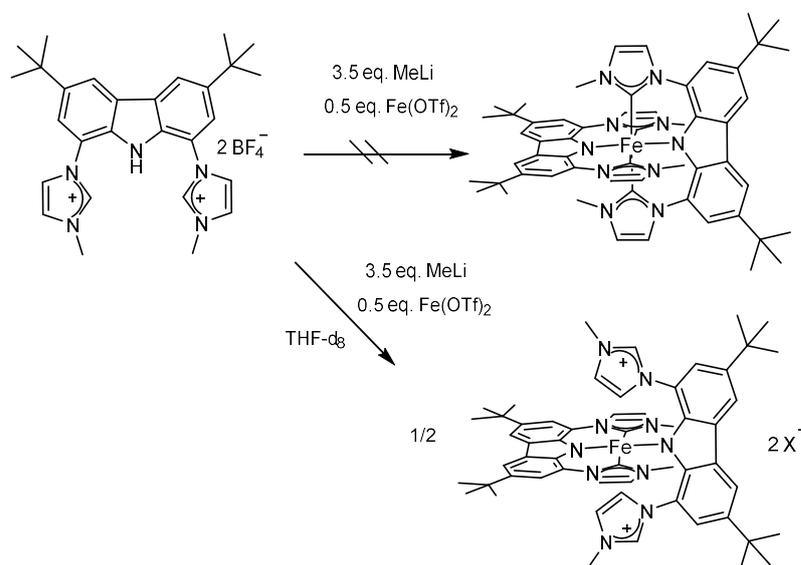


Abbildung 115: Darstellung der Synthese von $[Fe(bimca^{Me})(H_2bimca^{Me})]$.

Der vorhandene Diamagnetismus der Verbindung könnte auch durch eine quadratisch planare Koordination erklärt werden. Diese Bindungssituation würde auch den gewonnenen Daten des NMR-Spektrums entsprechen. Die erhaltene Ligandenfeldaufspaltung ist in Abbildung 116 dargestellt. Allerdings wäre das nur ein 14 Elektronenkomplex, der normalerweise nicht quadratisch-plan vorliegt. Vermutlich sind die Doppelbindungen des NHC-Rückgrats an das Eisenzentrum koordiniert.

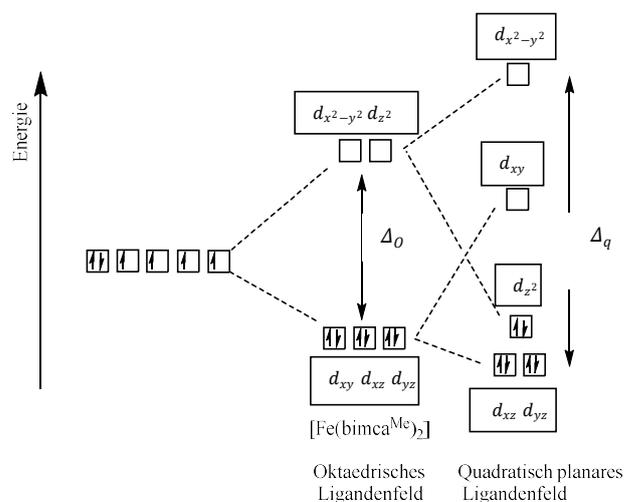


Abbildung 116: Ligandenfeldaufspaltung von $[Fe(bimca^{Me})(H_2bimca^{Me})]$.

Als Nebenprodukt konnte die Molekülstruktur von $[Fe(bimca^{Me})Cl_2]$ (Abbildung 117) erhalten werden. Das anfänglich als Base eingesetzten MeLi ist durch Zersetzungsprozesse mit LiCl verunreinigt. Auf diese Weise kann der Chloridokomplex gebildet werden.

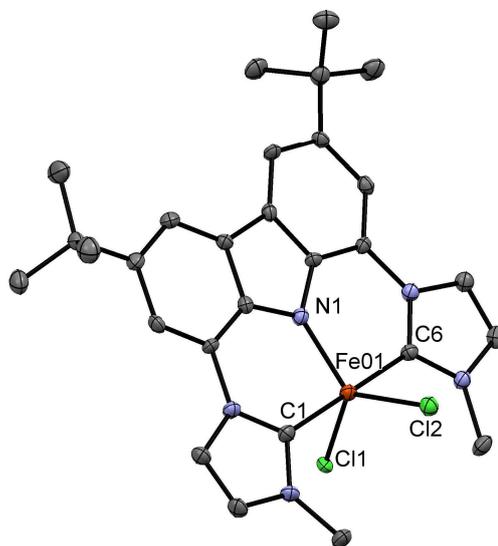


Abbildung 117: Molekülstruktur von $[Fe(bimca^{Me})Cl_2]$. Die Wasserstoffatome der Verbindung sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das Eisenatom ist von zwei Chlorid-Liganden, zwei NHC-Einheiten und dem Carbazolstickstoff koordiniert. Die NHC-Fe-Bindungslängen betragen 1.993(4) und 118

2.00(8) Å und die der N-Fe-Bindung ist 1.900(6) Å lang. Die Fe-Cl-Bindungslänge beträgt 2.320(5) Å. Das zweite Chloridatom ist symmetriebedingt identisch. Das Eisenatom liegt mit einem Winkel von 179.88° weit in der Ligandenebene. *Kernbach et al.* konnten NHC-Fe(III)- Bindungslängen von 1.975(3) bis 1.988(4) Å ermitteln.¹¹⁷ Die Längen sind vergleichbar den hier vorliegenden Daten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist gelungen verschiedene neue bimca-haltige Ligandensysteme herzustellen und die Synthese von schon bekannten zu optimieren. Die vorher eher schwierige Syntheseroute von $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HPF}_6$ (**9**) konnte vereinfacht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es auch gelungen verschiedene makrozyklische Ligandenvorstufen $(\text{Hbimca}^{\text{C}^5-\text{C}^8})\cdot 2\text{HPF}_6$ (**2 – 5**) und $(\text{Hbimca}^{\text{Allyl}})\cdot 2\text{HPF}_6$ (**13**) zu synthetisieren, diese mit Lithium- und Kaliumbasen zu deprotonieren und zu Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexen umzusetzen (Abbildung 118). Die Komplexe **2-RhCO** bis **5-RhCO** wurden auch in der *Meinwald*-Umlagerung auf ihre katalytische Aktivität geprüft und es wurde ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines β -Hydrideliminierung/reduktive Eliminierung Mechanismus gefunden.

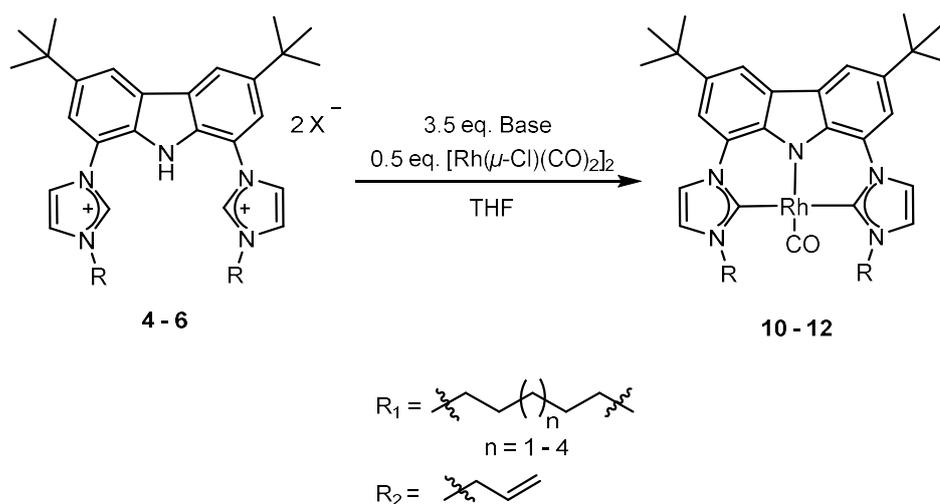


Abbildung 118: Synthese verschiedener Metallkomplexe anhand der synthetisierten Rhodiumkomplexe.

Neben der Synthese der macrocyclischen Ligandenvorstufen **2 – 5** war auch die Synthese der offenkettigen Ligandenvorstufen **6 – 9** mit Bromalkylsubstituenten möglich. **6 – 9** konnten mit DBU selektiv an der aciden NH-Einheit deprotoniert und in Gegenwart von zwei weiteren Äquivalenten DBU mit Rhodium- und Iridiumcarbonylvorstufen umgesetzt werden. Auf diese Weise konnte eine HBr-Eliminierung, wie sie bei starken Basen als Nebenreaktion auftritt, vermieden werden. Die Bromalkylreste können durch gezielten Überschuss an einer starken Base bei der Deprotonierungsreaktion HBr

eliminieren und so in situ in Doppelbindungen transformiert werden. Auch hier war die Umsetzung zu Rhodium- und Iridiumcarbonylkomplexen möglich.

Des Weiteren konnte ein kohlenmonoxidfreier Komplex $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C5}})]$ (**2-Rh**) erhalten werden. An diesem Komplex ist besonders, dass dieser über eine CH-Aktivierung eine Doppelbindung als weiteren Donor im Ligandensystem generiert. Zusätzlich konnte die katalytische Aktivität von **2-Rh** in Hydrierungen von C-C-Doppelbindungen und Aromaten getestet werden. Anhand von verschiedenen Experimenten konnte die Generierung der Doppelbindung und Teile des Katalysezyklus aufgeklärt werden. Mit dem gleichen Ligandensystem konnte ein analoger Cobalt(I)-Komplex (**2-Co**) synthetisiert werden. Zukünftig könnten mit den makrozyklischen Ligandensystem und den offenkettigen Äquivalenten kohlenmonoxidfreie Komplexe hergestellt werden. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Alkendiylkette zur Stabilisierung von Metallkomplexen beitragen kann.

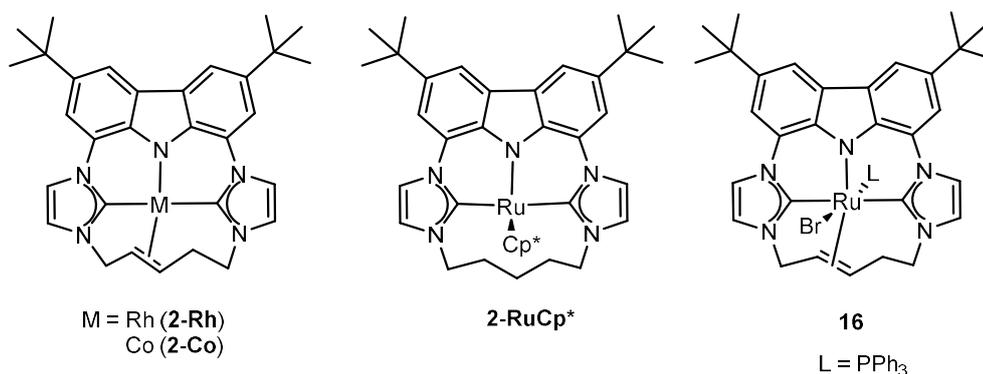
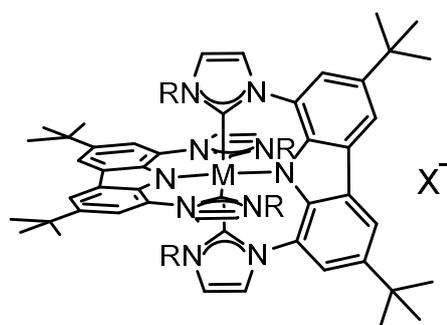


Abbildung 119: Synthese verschiedener Komplexe mit **2**.

Mit Ligandensystem **2** war es möglich zwei Rutheniumkomplexe **2-RuCp*** und **16** zu synthetisieren bei denen, abhängig von den weiteren koordinierten Resten, der Koordinationsmodus des Bimca-Liganden anders ist. Bei **2-RuCp*** findet eine faciale Koordination statt, während bei **16** und den meisten anderen Bimca-Komplexen das Rutheniumatom meridional koordiniert.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Cobalt- und Eisenkomplexen abhängig von der Oxidationsstufe des Metalls ist. Unter Einsatz von Cobalt(II)- und Fe(II)-Vorstufen war es nicht möglich zwei Bimca-Liganden vollständig an das Metallatom zu koordinieren. Beim Einsatz von Cobalt(II)-dichlorid erfolgte eine

Oxidation zu Co(III). Bei Fe(II)-Vorstufen wurden zwei der vier Imidazolinylidene wieder protoniert und liegen als Imidazoliumeinheiten vor. Hingegen erfolgte eine vollständige Koordination von zwei Bimca-Liganden mit der Metallvorstufe in der Oxidationsstufe +III (Abbildung 120).



M = Co, Fe
R = Methyl, Allyl

Abbildung 120: Synthese verschiedener bimca-kordinierter Cobalt (**13-Co**) und Eisenkomplexe (**17**).

Zukünftig könnten weitere Modifikationen an den endständigen Bromsubstituenten der Ligandenvorstufen **6** – **9** eingeführt werden. Von Interesse wären auch weitere carbonylfreie Komplexe sowohl mit den makrozyklischen als auch mit den offenkettigen Ligandenvorstufen. Es konnte gezeigt werden, dass die Pentamethylenkette in **2** dehydriert wird und die Doppelbindung zur Stabilisierung der Metallkomplexe beitragen kann. Die Synthese eines zu **2-Rh/2-Co** analogen Iridiumkomplexes, um die Reihe zu vervollständigen und dessen Verhalten in Hydrierungen zu testen, wäre zukünftig von Interesse. Ähnliches wäre auch mit den Komplexen **3** – **5** und den offenkettigen Komplexen denkbar (Abbildung 121, rechts). Darüber hinaus könnte eine oxidative Addition der endständigen Alkylbromidsubstituenten durch den Metallkomplex erfolgen (Abbildung 121 links), was z.B. das Rhodium- oder Iridiumatom mit der Oxidationsstufe +III in einen Art Ruhemodus versetzen könnte. Der Komplex könnte somit sogar luft- und wasserstabil sein. Eine anschließende reduktive Eliminierung könnte den Katalysator wieder aktivieren.

$n = 1, 2$
[M] = Rh, Ir

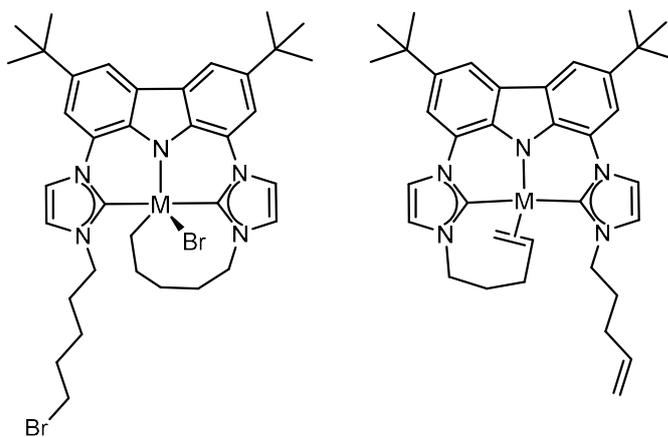


Abbildung 121: *Mögliche offenkettige Metallkompexe.*

9 Experimenteller Teil

9.1 Arbeitstechniken

9.1.1 Allgemeines

Luft- und wasserempfindliche Synthesen wurden in einer Glovebox (MBraun-Labmaster) der Firma *MBraun* oder mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt, dabei diente Argon in der Reinheitsstufe 5.0 (99.999 Vol-%) von der *Westfalen AG* als Schutzgas. Für Reaktionen wurden absolutierte und/oder deuterierte Lösungsmittel eingesetzt, welche nach Standardmethoden¹¹⁸ getrocknet und entgast oder mit dem MBraun-SPS-800 Solvent Purification System absolutiert wurden. Der Transfer von Lösungsmitteln wurde mittels Septum-Kanülentechnik vollzogen. Die dabei genutzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mit Vakuum inertisiert, ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt. Die in den Synthesen eingesetzten Chemikalien und Reagenzien sind kommerziell erhältlich. Sie wurden von *Sigma Aldrich*, *abcr* und *Acros* bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Zum Abtrennen von Feststoffen wurden Glasfilternutschen (Porengröße 4), Filterpapier, Teflonspritzenfilter oder Büchnertrichter eingesetzt. Luft- und wasserempfindlicher Substanzen wurden in *Young*[®]-NMR-Röhrchen der Firma *Deutero* vermessen.

9.1.2 Analysemethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektren):

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVII+400-, AVII+500- bzw. einem Bruker DRX-250-Spektrometer mit BACS-60 Probenwechsler aufgenommen und bei 25 °C durchgeführt. Außerdem wurde an einem Bruker Avance III HD 300 NanoBay, Bruker Avance III HDX 700 und Bruker Avance III HDX 600 gemessen. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H}-breitbandenkoppelt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in [ppm] angegeben und beziehen sich auf den externen Standard

TMS. Wenn nicht anders angegeben wurden die Spektren auf den undeuterten Anteil der verwendeten Lösungsmittel im ^1H -NMR-Spektrum: δ_{H} (THF- d_7) = 1.72 und 3.57 ppm, δ_{H} (CDHCl_2) = 5.32 ppm, δ_{H} ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$) = 7.16 ppm, δ_{H} (CD_2HOD) = 3.31 ppm, δ_{H} (DMSO- d_5) = 2.50 ppm und δ_{H} (CD_2HCN) = 1.94 ppm und auf das deuterierte Lösungsmittelsignal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: δ_{C} (THF- d_8) = 25.2 und 67.4 ppm, δ_{C} (CD_2Cl_2) = 53.8 ppm, δ_{C} (C_6D_6) = 128.1 ppm, δ_{C} (CD_3OD) = 49.0 ppm und δ_{C} (DMSO- d_6) = 39.50 ppm referenziert.^{119, 120} Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multipllett, dd = Dublett vom Dublett, br = breit, pst = Pseudotriplett, psq = Pseudoquartett, ddpst = Dublett vom Dublett vom Pseudotriplett, psqd = Pseudoquartett vom Dublett und psquin = Pseudoquintett. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz [Hz] angegeben. Die Zuordnung der Signale wurde mittels ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HSQC, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC, ^1H , ^1H -NOESY, ^1H , ^1H -EXSY und ^1H , ^1H -COSY erreicht.

Massenspektrometrie (MS):

Die Massenspektren wurden in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Tübingen aufgenommen. Die genutzte Ionisierungsmethode ist ESI (Electrospray Ionisation). Die Spektren wurden an einem APEX FT-ICR von der Firma *Bruker* und Daltonik Maxis 4G mit ESI als Ionenquelle aufgenommen. Die Lösungsmittel sind jeweils angegeben.

Schmelzpunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in Glaskapillaren an einem Melting Point M 560 Gerät der Firma *Büchi* gemessen. Bei Luft- und Wasserempfindlichkeit wurde die Probe in der Glovebox in die Kapillare gefüllt und mit Parafilm verschlossen.

Röntgenstrukturanalyse

Die Analyse der Kristalle erfolgte auf einem APEX II CCD DUO mit einer Mo- K_{α} -Strahlungsquelle ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Monochromator: hochorientierter Graphit). Zur Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung wurden die Programme Apex 3, SHELXS und SHELXL verwendet.^{121, 122, 123} Die Messungen und Auswertung wurde von mir selbst durchgeführt.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden am Institut der Anorganischen Chemie der Uni Tübingen gemessen. Die Messungen erfolgten an einem varioMICRO V1.9.2 der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*. Die Messungen erfolgten im CHNS-Modus.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden entweder an einem Tensor 27 oder Vertex 70 der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Substanzen wurden als Festsubstanz aufgetragen und mittels ATR aufgenommen.

Elektronenspinresonanz

Die ESR-Spektren wurden am Institut der Organischen Chemie der Uni Tübingen, sowohl in Lösung (Toluol) als auch im Festkörper, gemessen. Die Messungen wurden an einem Bruker EMXmicro mit PremiumX Mikrowellen-Brücke und Resonator ER-4102ST durchgeführt. Zu Simulationen wurde das Programm *Matlab* genutzt.¹²⁴

UV/VIS-Spektroskopie

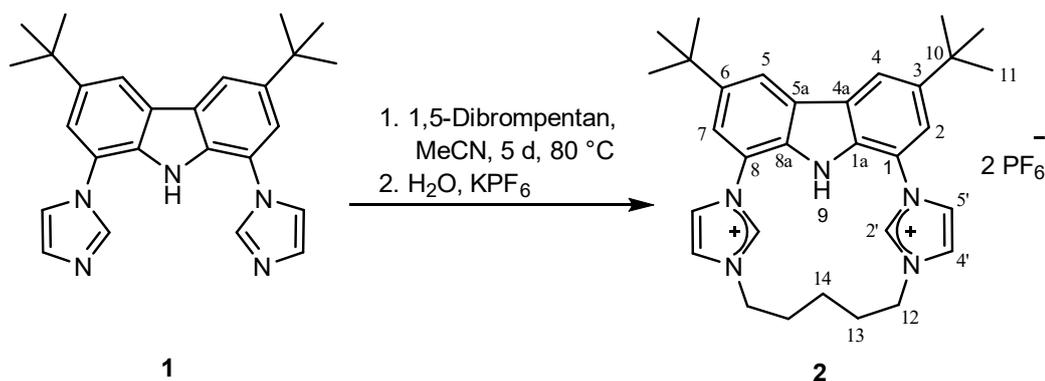
Die UV/VIS-Spektren wurden an einem Jasco V-770 UV-Visible/NIR Spektrophotometer aufgenommen. Die Proben wurden unter Schutzgas präpariert und in Quarzglasfluoreszenzküvetten vermessen. Als Lösungsmittel wurde THF eingesetzt.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Messungen wurden an einem PTI Quantamaster QM4 Spektrofluorometer mit einer 75 W kontinuierlichen Xenonkurzbogenlampe als Anregungsquelle durchgeführt. Als Monochromator wird ein Einzelgittermonochromator (mit 1200 grooves/mm (300 nm blaze)) eingesetzt. Die Emission wurde mittels Einzelgittermonochromator (1200 grooves/mm (500 nm blaze)) überwacht und mit einem Standard Detektormodule detektiert. Die Probe wurde unter Argonatmosphäre vorbereitet und in *Young*[®]-NMR-Röhrchen vermessen.

9.2 Arbeitsvorschriften

9.2.1 Darstellung von (Hbimca^{C5})·2HPF₆ (2)^{35, 58}



Es wird **1** (500 mg, 1.21 mmol, 1.0 Äq) in Acetonitril (60.0 mL) suspendiert und langsam mit 1,5-Dibrompentan (0.150 mL, 1.09 mmol, 0.9 Äq) versetzt. Die Mischung wird bei 80 °C für fünf Tage gerührt. Der Feststoff wird anschließend abfiltriert und das Rohprodukt in Ethanol oder Methanol (70.0 mL) gelöst und mit Diethylether gefällt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Waschen mit *n*-Pentan bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Der Feststoff wird in Wasser auf 80 °C erhitzt. Unlösliche organische Reste werden abfiltriert und die wässrige Phase wird unter Rühren mit einer wässrigen Lösung aus Kaliumhexafluorophosphat (450 mg, 2.43 mmol, 2.0 Äq) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird nach 24 h Rühren abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist ein farbloser Feststoff.

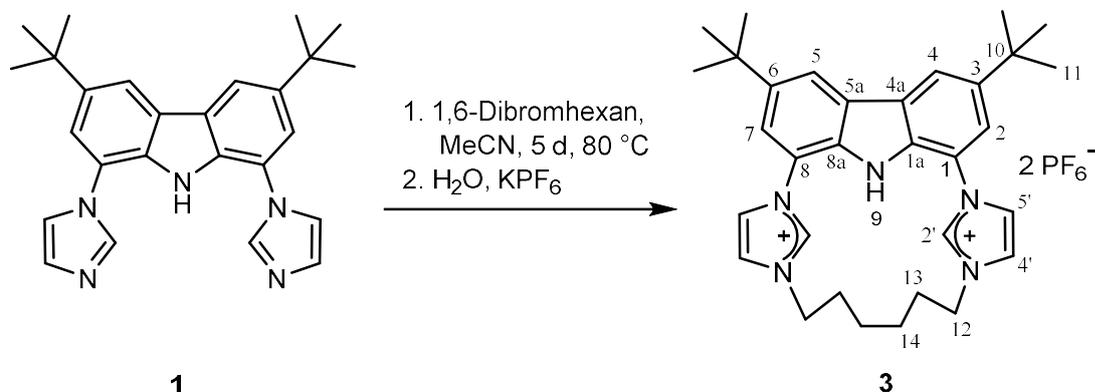
Ausbeute: 230 mg (30 %)

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.47 (s, 18H, H-11), 1.66 – 1.71 (m, 2H, H-14), 1.77 – 1.83 (m, 4H, H-13), 4.33 – 4.36 (m, 4H, H-12), 7.80 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-2/7), 8.08 (br s, 2H, H-4'), 8.29 (br s, 2H, H-5'), 8.61 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-4/5), 9.74 (s, 2H, H-2'), 11.20 (s, 1H, NH).

Die Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁸

EA (C₃₁H₃₉N₅Br₂ * 1.5 MeOH): Berechnet (in %): C 56.46, H 6.27, N 10.62; Gefunden (in %): C 56.39, H 6.39, N 10.12.

9.2.2 Darstellung von (Hbimca^{C6})·2HPF₆ (3)



Es wird **1** (500 mg, 1.22 mmol, 1.0 Äq) in Acetonitril (90.0 mL) vorgelegt und langsam mit 1,6-Dibromhexan (0.170 mL, 1.09 mmol, 0.9 Äq) versetzt. Anschließend wird bei 80 °C für 5 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand bei 60 °C in Wasser (500 mL) gelöst, der Feststoff abfiltriert und die wässrige Phase mit Kaliumhexafluorophosphat (450 mg, 2.43 mmol, 2.0 Äq) versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird **3** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 538 mg (56 %).

Zersetzung: ab 330 °C

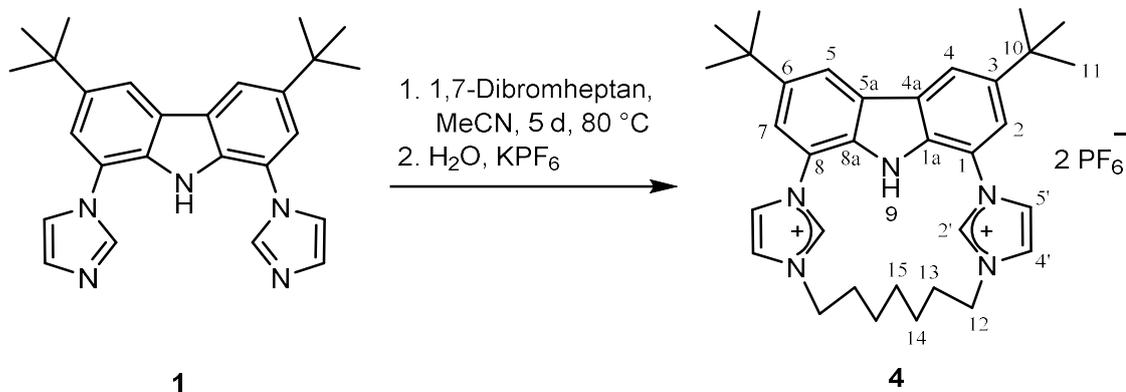
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.46 (s, 18H, H-11), 1.48 – 1.50 (m, 4H, H-14), 1.91 – 1.98 (m, 4H, H-13), 4.32 (t, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 4H, H-12), 7.77 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2/7), 8.12 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 8.36 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 8.62 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 10.05 (br s, 2H, H-2'), 11.41 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 24.1 (C14), 28.1 (C13), 31.6 (C11), 35.0 (C10), 48.9 (C12), 119.5 (C2/7), 119.7 (C4/5), 119.9 (C4a/5a), 123.2 (C5' und C4'), 125.9 (C1/8), 132.9 (C1a/8a), 136.9 (C2'), 144.3 (C3/6).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 247.6 [M-2Br]²⁺, 494.4 [M+H-2Br]⁺, 574.3 [M-Br]⁺.

EA (C₃₂H₄₁F₁₂N₅P₂): Berechnet (in %): C 48.92, H 5.26, N 8.91; Gefunden (in %): C 48.73, H 4.85, N 8.94.

9.2.3 Darstellung von (Hbimca^{C7})·2HPF₆ (**4**)³⁵



Es wird **1** (500 mg, 1.22 mmol, 1.0 Äq) in Acetonitril (100 mL) vorgelegt und mit 1,7-Dibromheptan (0.170 mL, 1.09 mmol, 0.9 Äq) versetzt. Die Suspension wird bei 80 °C für 5 Tage gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in destilliertem Wasser (500 mL) gelöst, filtriert und die wässrige Phase mit Kaliumhexafluorophosphat (447 mg, 2.43 mmol, 2 Äq) versetzt. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Es wird **3** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 415 mg (43%)

Zersetzung: ab 333 °C

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.33 – 1.38 (m, 6H, H-14, H-15), 1.45 (s, 18H, H-11), 1.91 – 1.98 (m, 4H, H-13), 4.28 (t, ³*J*_{HH} = 6.0 Hz, 4H, H-12), 7.79 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-2/7), 8.06 (br s, 2H, H-4'), 8.29 (br s, 2H, H-5'), 8.61 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5), 9.70 (br s, 2H, H-2'), 11.49 (s, 1H, NH).

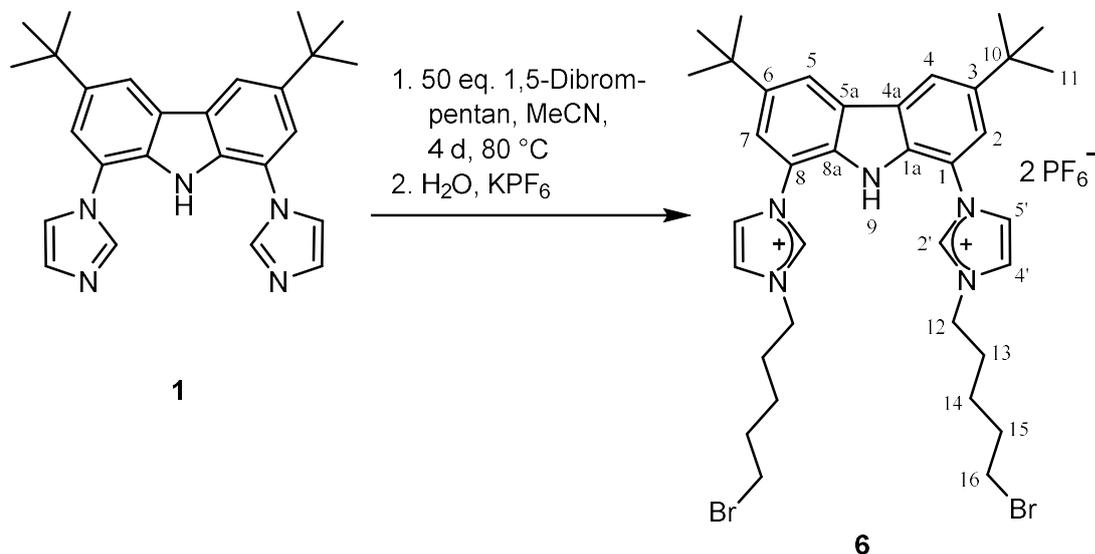
¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 24.5 (C14), 26.4 (C15), 28.4 (C13), 31.8 (C11), 35.2 (C10), 49.4 (C12), 119.6 (C4a/5a), 119.8 (C4/5), 121.2 (C2/7), 123.3 (C4'), 123.9 (C5'), 126.1 (C1/8), 133.2 (C1a/8a), 137.2 (C2'), 144.5 (C3/6).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 254.79 [M-2Br]²⁺, 508.49 [M-2Br-3H]⁺, 590.38 [M-Br]⁺.

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 254.68 [M-2PF₆]²⁺, 508.37 [M-2PF₆-3H]⁺, 654.30 [M-PF₆]⁺.

EA (C₃₃H₄₃F₁₂N₅P₂): Berechnet (in %): C 49.57, H 5.42, N 8.76; Gefunden (in %):
C 49.63, H 5.32, N 8.81.

9.2.5

Darstellung von (Hbimca^{Brompentyl})-2HPF₆ (**6**)⁵⁸

Es wird **1** (500 mg, 1.22 mmol, 1 Äq) in (30 mL) in Acetonitril suspendiert und mit 1,5-Dibrompentan (8.23 ml, 60.8 mmol, 50 Äq) versetzt. Die Mischung wird für 4 Tage bei 80 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit 50 mL Wasser versetzt und für eine Stunde bei 60 °C gerührt. Daraufhin wird Kaliumhexafluorophosphat (492 mg, 2.67 mmol, 2.2 Äq) zugegeben und erneut für eine Stunde gerührt. Hierbei fällt ein Feststoff aus, der abgetrennt wird. Der Feststoff wird in möglichst wenig Acetonitril gelöst und mit etwas Diethylether ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum liegt das Produkt **6** als farbloser Feststoff vor.

Ausbeute: 600 mg (55 %).

Zersetzung: ab 288 °C

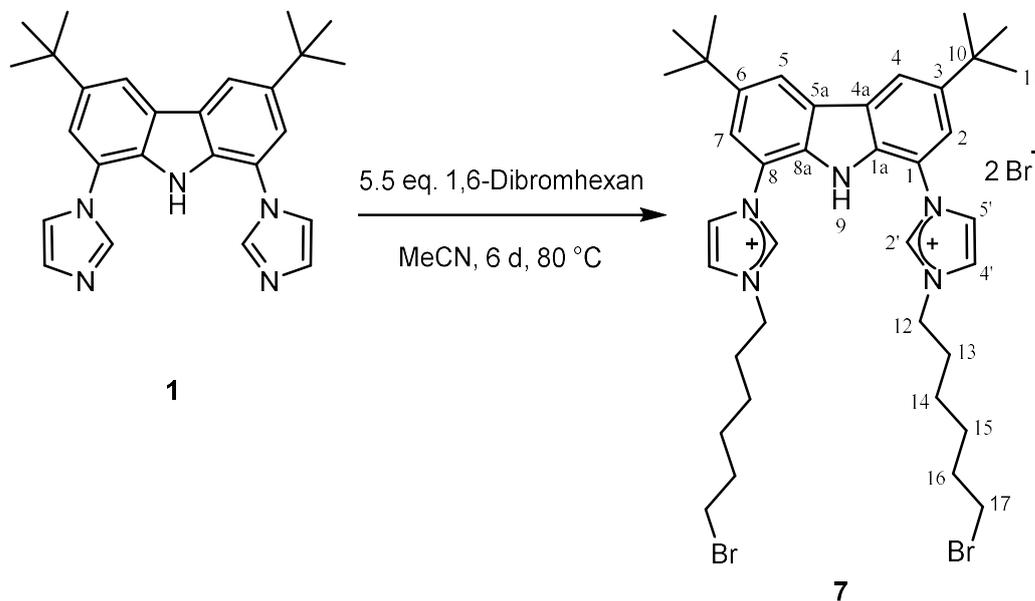
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.47 (s, 18H, H-11), 1.50 – 1.58 (m, 4H, H-14), 1.91 (psquin, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, H-15), 2.01 (psquin, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, H-13), 3.59 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, H-16), 4.33 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 4H, H-12), 7.75 (br s, 2H, H-2/7), 8.13 (br s, 2H, H-4'), 8.31 (br s, 2H, H-5'), 8.63 (br s, 2H, H-4/5), 10.02 (br s, 2H, H-2'), 11.64 (s, 1H, NH).

Die Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁸

EA (C₃₆H₄₉Br₂F₁₂N₅P₂): Berechnet (in %): C 43.17, H 4.93, N 6.99; Gefunden: C 44.05, H 4.97, N 7.21.

Es ist bekannt, dass der enthaltene Phosphor den Kohlenstoffwert durch Bildung von P₂O₅.x H₂O y C beeinflussen kann.¹²⁵

9.2.6 Darstellung von (Hbimca^{Bromhexyl})-2HBr (7)



Es wird **1** (250 mg, 608 μmol , 1.0 Äq) in Acetonitril (1.00 mL) suspendiert und mit 1,6-Dibromhexan (0.500 mL, 3.29 mmol, 5.5 Äq) versetzt. Die Lösung wird für sechs Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird der Feststoff nach dem Abkühlen abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **7** ist ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 84 mg (33.9 %)

Zersetzung: ab 297 °C

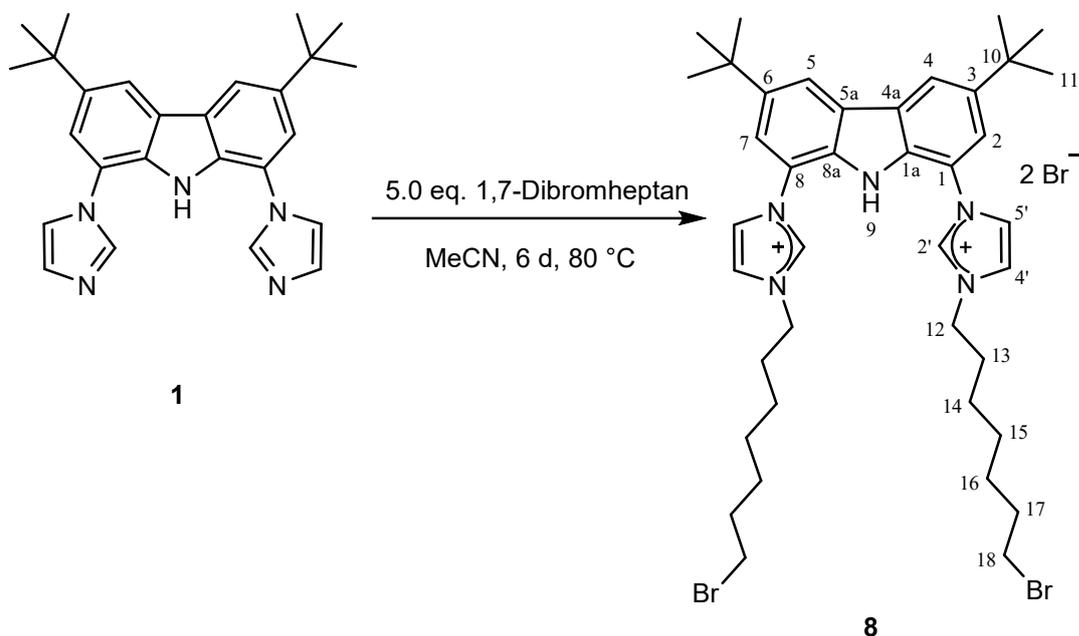
$^1\text{H-NMR}$ (400.11 MHz, DMSO- d_6): δ = 1.39 – 1.45 (m, 8H, H-14, H-15), 1.47 (s, 18H, H-11), 1.82 – 1.89 (m, 4H, H-16), 1.93 – 2.00 (m, 4H, H-13), 3.57 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 4H, H-17), 4.29 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 4H, H-12), 7.76 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 8.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, H-4'), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, H-5'), 8.64 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 9.93 (s, 2H, H-2'), 11.57 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO- d_6): δ = 24.8 (C14), 27.0 (C15), 29.0 (C13), 31.6 (C11), 32.0 (C16), 34.9 (C10), 35.1 (C17), 49.2 (C12), 119.3 (C4/5), 120.8 (C2/7), 122.9 (C5'), 123.2 (C4'), 125.4 (C5a/4a), 132.1 (C8a/1a), 137.2 (C2'), 143.7 (C3/6).

C1/8 kann nicht zugeordnet werden.

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 369.81 (100) [M-2Br]²⁺, 738.37 (10) [M-2Br+H]⁺, 820.22 (20) [M-Br]⁺.

9.2.7 Darstellung von (Hbimca^{Bromheptyl})-2HBr (8)



Dazu wird **1** (250 mg, 608 μmol , 1.0 Äq) in Acetonitril (1.00 mL) suspendiert und mit 1,7-Dibromheptan (0.50 mL, 2.9 mmol, 5.0 Äq) versetzt. Die Lösung wird für sechs Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und mit Diethylether und *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **8** ist ein farbloser Feststoff.

Zersetzung: ab 310 °C

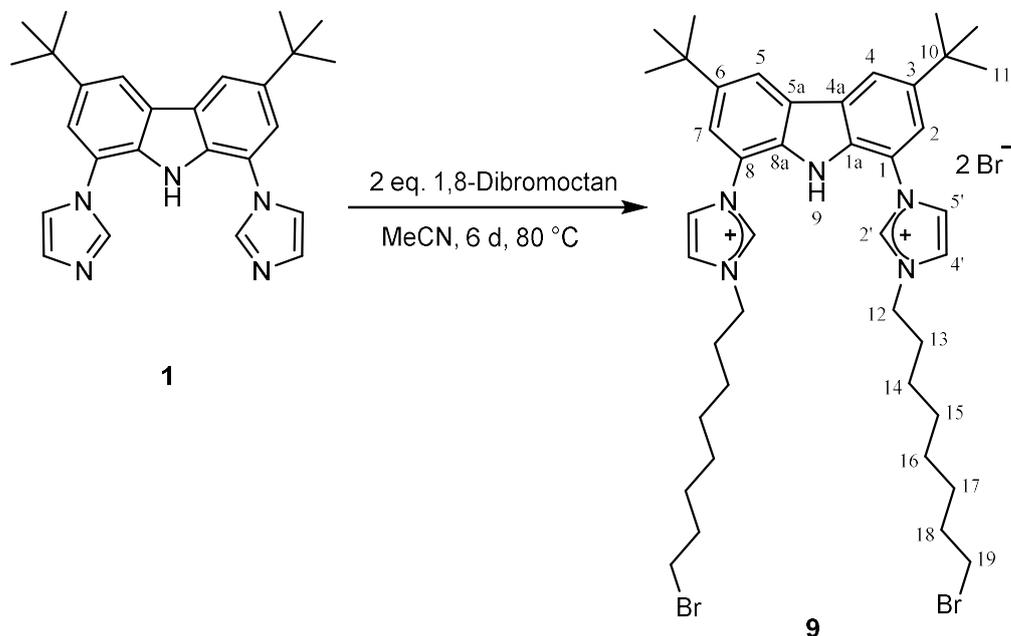
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.31 – 1.43 (m, 12H, H-14, H-15, H-16), 1.47 (s, 18H, H-11), 1.79 (psquin, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 4H, H-17), 1.96 – 2.02 (m, 4H, H-13), 3.53 (t, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 4H, H-18), 4.35 (pst, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 4H, H-12), 7.72 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2/7), 8.14 (pst, ³*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4'), 8.37 (pst, ³*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-5'), 8.63 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 10.05 (s, 2H, H-2'), 11.56 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 24.2, 26.2, 27.1 (C14, C15, C16), 27.3 (C13), 31.6 (C11), 32.1 (C17), 34.9 (C10), 35.1 (C18), 48.7 (C12), 119.4 (C2/7), 119.5 (C5a/4a), 120.7 (C4/5), 122.8 (C5'), 123.5 (C4'), 125.9 (C1/8), 132.7 (C8a/1a), 137.1 (C2'), 144.1 (C3/6).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 383.64 (100) [M]²⁺, 848.48 (20) [M-Br]⁺, 766.27 (20) [M-H-2Br]⁺.

EA (C₄₀H₅₇N₅Br₄): Berechnet (in %): C 51.8, H 6.19, N 7.55; Gefunden (in %): C 51.57, H 5.84, N 7.69.

9.2.8 Darstellung von (Hbimca^{Bromoctyl})-2HBr (**9**)



Zur Synthese wird **1** (250 mg, 608 μmol , 1.0 Äq) in Acetonitril (1.00 mL) suspendiert und mit 1,8-Dibromooctan (0.5 mL, 1.3 mmol, 2 Äq) versetzt. Die Lösung wird für mehrere Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird der Feststoff nach dem Abkühlen einfach abfiltriert und mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **9** ist ein farbloser Feststoff.

Zersetzung: ab 330 °C

Ausbeute: 38 mg (16 %).

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.32 – 1.44 (m, 16H, H-14, H-15, H16, H-17), 1.47 (s, 18H, H-11), 1.78 (psquin, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, H-18), 1.93 – 2.01 (m, 4H, H-13), 3.54 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, H-19), 4.33 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 4H, H-12), 7.75 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 8.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, H-4'), 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.8 Hz, 2H, H-5'), 8.62 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 10.21 (s, 2H, H-2'), 11.72 (s, 1H, NH).

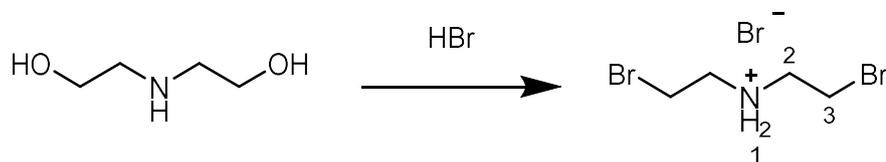
¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆):

δ = 25.6 (C16), 27.4 (C17), 27.9 (C14), 28.3 (C15), 29.2 (C13), 31.6 (C11), 32.2 (C18), 34.9 (C10), 35.2 (C19), 49.3 (C12), 119.3 (C2/7), 120.8 (C4/5), 122.9 (C5'), 123.3 (C4'), 125.5 (C4a/5a), 132.2 (C1a/8a), 137.3 (C2'), 143.8 (C3/6).

C1/8 kann nicht zugeordnet werden.

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 398.1 (100) [M-2Br]²⁺, 876.43 (10) [M-Br]⁺, 794.58 (5) [M+H-2Br]⁺.

9.2.9

Darstellung von N-Bis(2-Bromoethyl)amin Hydrobromid¹²⁶

Die Synthese wird analog zur Literatur durchgeführt.¹²⁶ Es wird 2,2'-Diethanolamin (5.0 g, 47.5 mmol) vorgelegt und mit 21.0 mL 48% HBr in wässriger Lösung unter Kühlung versetzt. Anschließend wird für 4 Tage auf 140 °C erhitzt und über eine Vigreuxkolonne das Wasser abdestilliert. Es entsteht ein oranges Öl, aus welchem nach dem Entfernen aller Wasserreste im Vakuum farblose Nadeln ausfallen. Nach Umkristallisieren aus Diethylether und Ethanol fällt das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wird.

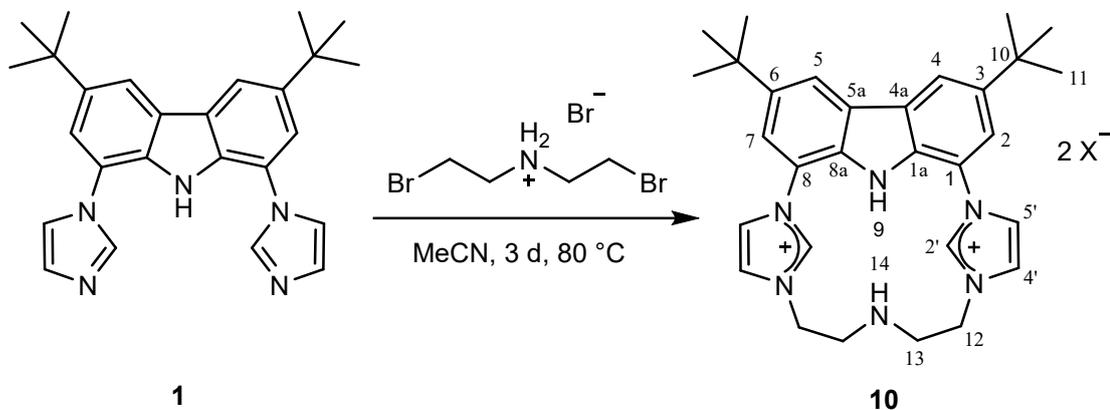
Ausbeute: 2.07 g (20 %; Lit¹²⁶: 52%).

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆):

δ = 3.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 4H, H-3), 3.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 4H, H-2), 8.79 (br s, 2H, H-1).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 231.85 (100) [M+MeOH]⁺.

9.2.10 Darstellung von Darstellung von (Hbimca^{NH})-2HX (10)³⁸



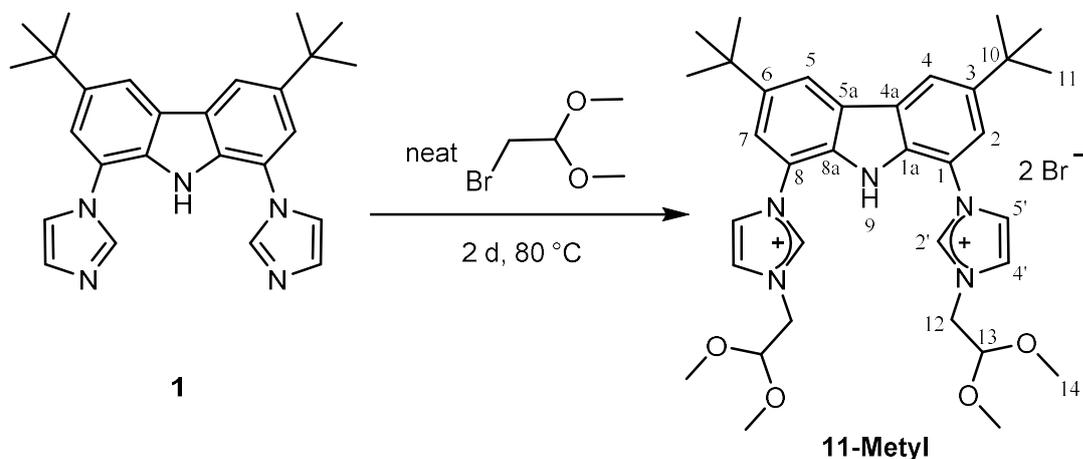
Zunächst wird das *N*-Bis(2-bromethyl)ammoniumbromid (40 mg, 0.13 mmol, 1 Äq) unter Schutzgas in Acetonitril vorgelegt, mit Kaliumcarbonat (8.7 mg, 6.5 μmol , 0.45 Äq) versetzt und für 20 Minuten auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird **1** (54.0 mg, 0.130 mmol, 1 Äq) hinzugegeben und bei 80 °C für 3 Tage gerührt. Das Produkt ist ein farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆):

δ = 1.44 (s, 18H, H-11), 4.12 – 4.18 (m, 4H, H-13), 4.33 – 4.42 (m, 4H, H-12), 7.69, 8.58, 8.22, 8.66 (br s, 2H, Imidazol oder Carbazol), 9.71 (s, 2H, H-2'), 11.46 (s, 1H, H-14, NH), 11.71 (s, 1H, NH).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 241.16 (100) [M-2X]²⁺, 481.4 (50) [M-H]⁺.

9.2.11

Darstellung von (Hbimca^{Methoxy})-2HBr (11-Methyl)

Zu 2-Brom-1,1-dimethoxyethan (5.00 ml, 42.3 mmol, 350 Äq) wird **1** (50.0 mg, 122 μmol , 1 Äq) gegeben und für zwei Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das verbleibende 2-Brom-1,1-dimethoxyethan im Vakuum entfernt und der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt **11-Methyl** ist nach dem Trocknen im Vakuum ein farbloser Feststoff.

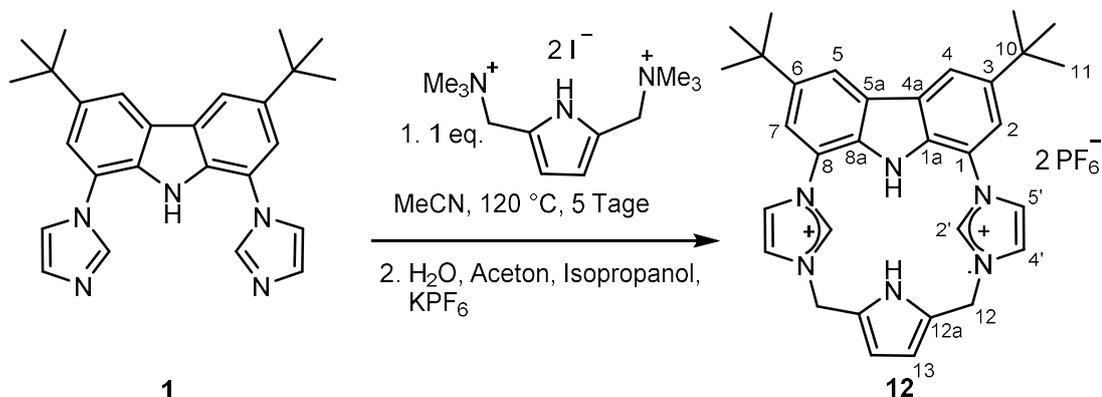
Ausbeute: 24 mg (22%).

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.47 (s, 18H, H-11), 3.41 (s, 12H, H-14), 4.46 (d, ³*J*_{HH} = 4.5 Hz, 4H, H-12), 4.84 (t, ³*J*_{HH} = 4.5 Hz, 2H, H-13), 7.76 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2/7), 8.00 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 8.31 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 8.64 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 9.78 (br s, 2H, H-2'), 11.61 (s, 1H, NH).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 31.7 (C11), 35.0 (C10), 50.3 (C12), 54.7 (C14), 101.3 (C13), 119.10 (C8/1), 119.6 (C4/5), 120.9 (C2/7), 123.1 (C5'), 124.0 (C4'), 125.7 (C5a/4a), 132.1 (C8a/1a), 137.8 (C2'), 144.0 (C3/6).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 294.67 (100) [M-2Br]²⁺, 734.28 (50) [M]⁺, 588.34 (10) [M-2Br+H]⁺, 500.29 (50) [M-C₂H₃O₂Me₂]⁺.

9.2.12 Darstellung von $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HPF}_6$ (**12**)³⁸



In einer modifizierten Synthese³⁸ werden **1** (500 mg, 1.22 mmol, 1.0 Äq) und 2,5-Bis(trimethylammoniummethyl)pyrroldiiodid (678 mg, 1.22 mmol, 1.0 Äq) in Acetonitril (25.0 mL) vorgelegt und bei 120 °C unter Rückfluss fünf Tage gerührt. Nach Filtration wird das Lösemittel der Mutterlauge entfernt und das Rohprodukt für 15 Minuten bei 40 °C in Aceton (25.0 mL) suspendiert und nochmals filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels des Filtrats im Vakuum wird $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HI}$ als brauner Feststoff erhalten. $(\text{H}_2\text{bimca}^{\text{cyPy}})\cdot 2\text{HI}$ (981 mg, 1.29 mmol, 1.0 Äq) wird in Aceton (30.0 mL) gelöst, mit einer Lösung aus Kaliumhexafluorophosphat (909 mg, 4.88 mmol, 4.0 Äq) in Isopropanol und Wasser (25.0 mL, 4:1) versetzt und bei RT für 20 Stunden gerührt. Anschließend wird das organische Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Wasser (25.0 mL) suspendiert. Das Rohprodukt wird abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird der zurückbleibende Feststoff in Ethanol (5.00 mL) aufgenommen und 30 Minute bei 40 °C suspendiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wird das Produkt **12** als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 536 mg (50 %, Lit.³⁸: 60 %).

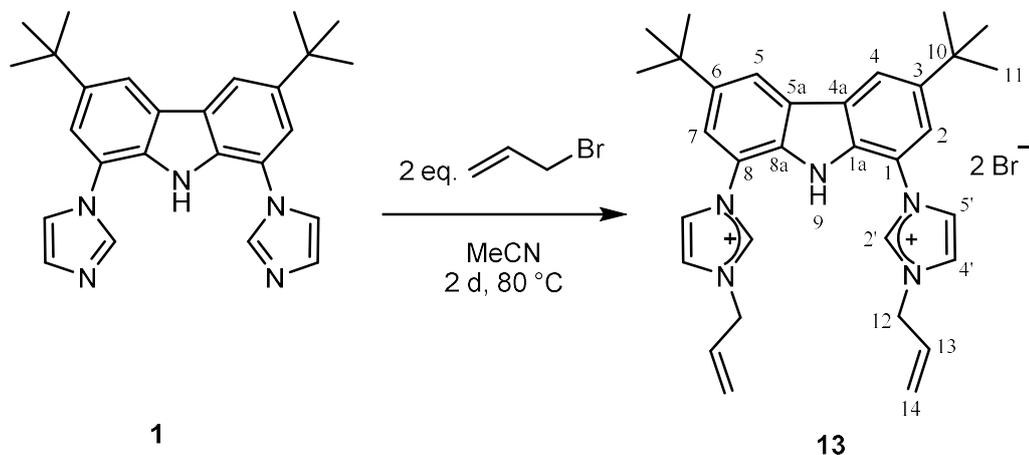
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.46 (s, 18H, H-11), 5.54 (s, 4H, H-12), 6.31 (d, ³*J*_{HH} = 2.3 Hz, 2H, H-13), 7.87 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5 oder H-2/7), 8.18 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-4'), 8.33 (pst, ^{3/4}*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-5'), 8.55 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 9.47 (br s, 2H, H-2'), 10.94 (s, 1H, H-14), 11.10 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, DMSO- d_6): δ = 31.6 (C11), 35.0 (C10), 46.4 (C12), 111.3 (C13), 119.4 (C1/8), 119.5 (C2/7 und C4/5), 122.6 (C5'), 123.5 (C4'), 125.0 (C12a), 125.5 (C4a/5a), 132.8 (C1a/8a), 136.6 (C2'), 144.0 (C3/6).

MS (ESI+, MeOH, m/z (%)) = 252.09 (100) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{Me}]^{2+}$, 258.08 (2) $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 503.23 (30) $[\text{M}-2\text{HPF}_6-\text{Me}]^+$, 694.15 (5) $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{Me}]^+$, 412.20 $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{cyPy}-\text{Me}]^+$.

EA (C₃₃H₃₉F₁₂N₆P₂): Berechnet (in %): C 48.96, H 4.86, N 10.38. Gefunden: C 49.12, H 4.51, N 10.62.

9.2.13 Darstellung von (Hbimca^{Allyl})·2HBr (**13**)³⁵



In einer modifizierten Synthese³⁵ wird **1** (500 mg, 1.22 mmol, 1 Äq) in 15 mL Acetonitril suspendiert und mit Allylbromid (0.21 mL, 2.43 mmol, 2 Äq) versetzt. Die Suspension wird nach 2 Tagen Rühren bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff bei 60 °C in 17.0 mL Ethanol gelöst und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10.0 mL Diethylether versetzt. Die farblosen Kristalle werden filtriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **13** verbleibt als farbloser, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 545 mg (68 %; Lit.³⁵: 65 %).

Zersetzung: ab 311 °C

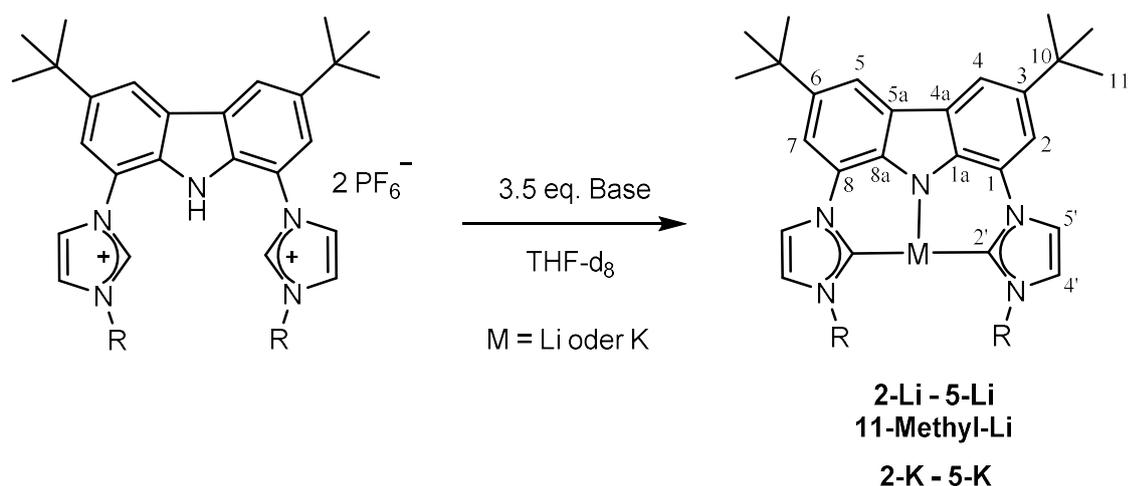
¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 1.47 (s, 18H, H-11), 5.02 (d, ³*J*_{HH-13} = 6.1 Hz, 4H, H-12), 5.46 (d, ³*J*_{HHcis-13} = 10.1 Hz, 2H, H_{cis}-14), 5.55 (d, ³*J*_{HHtrans-13} = 17.1 Hz, 2H, H_{trans}-14), 6.20 (ddd, ³*J*_{HH-12} = 6.1 Hz, ³*J*_{HHcis-14} = 10.1 Hz, ³*J*_{HHtrans-13} = 17.1 Hz, 2H, H-13), 7.78 (s, 2H, H-2/7), 8.07 (s, 2H, H-4'), 8.33 (s, 2H, H-5'), 8.64 (s, 2H, H-4/5), 10.09 (s, 2H, H-2'), 11.69 (s, 1H, NH).

Die Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten überein.³⁵

EA (C₃₂H₃₉N₅Br₂·0.55 H₂O): Berechnet (in %): C 57.94, H 6.09, N 10.56; Gefunden (in %): C 57.71, H 6.11, N 10.80.

9.2.14 Deprotonierungsreaktionen

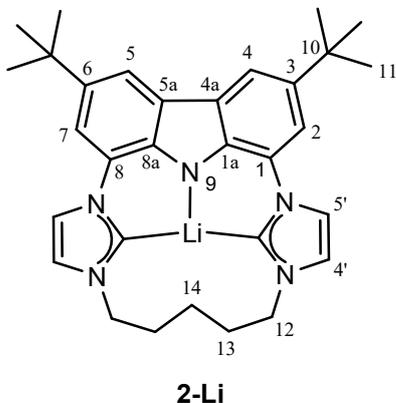
Allgemeine Vorschrift für Deprotonierungsreaktion



Es wird die jeweiligen Ligandenvorstufen (Hbimca^X)·2HPF₆ (**2** – **5**) vorgelegt und mit 3.5 Äquivalente LiHMDS oder LDA bzw. KHMDS in THF suspendiert. Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an und beginnt unter ultraviolettem Licht zu fluoreszieren. Die Reaktion ist nach 5 Minuten beendet.

Die Deprotonierung mit einer Kaliumbase ist nach ungefähr 5 Minuten ebenfalls beendet und die Reaktionslösung beginnt sich dunkel zu verfärben. Der Kaliumkomplex fällt langsam aus.

[Li(bimca^{C5})] (2-Li)



¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ = 1.50 (s, 18H, H-11), 1.85 – 1.90 (m, 2H, H-14), 2.07 – 2.13 (m, 4H, H-13), 4.11 – 4.13 (m, 4H, H-12), 7.05 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 7.35 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 7.52 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 7.99 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5).

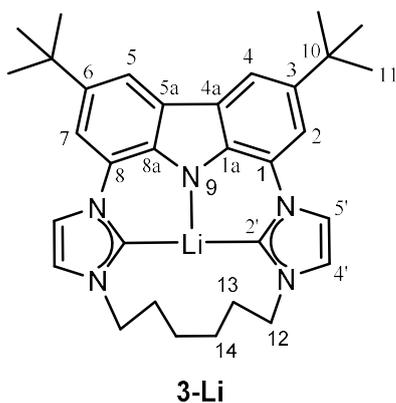
¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ = 23.9 (C14), 30.4 (C13), 33.0 (C11), 35.3 (C10), 50.3 (C12),

111.4 (C2/7), 114.7 (C4/5), 119.9 (C4' oder C5'), 120.2 (C4' oder C5'), 127.7 (C4a/5a), 129.0 (C1/8), 135.5 (C3/6), 144.9 (C1a/8a), 204.4 (C2').

⁷Li-NMR (194.37 MHz, -80 °C, THF-d₈): δ = 2.06.

Die Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁸

[Li(bimca^{C6})] (3-Li)



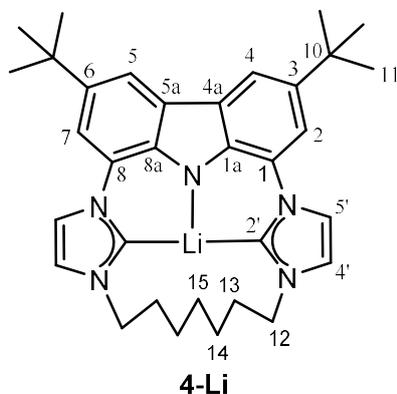
¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.50 (s, 18H, H-11), 1.65 – 1.68 (m, 4H, H-14), 1.91 – 1.94 (m, 4H, H-13), 4.11 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, H-12), 7.11 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 7.38 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 7.62 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 7.99 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 25.5 (C14), 31.4 (C13), 33.0 (C11), 35.4 (C10), 50.6 (C12), 111.6

(C2/7), 114.4 (C4/5), 119.5 (C4' oder C5'), 119.6 (C4' oder C5'), 128.1 (C4a/5a), 128.8 (C1/8), 135.6 (C3/6), 144.1 (C1a/8a), 205.4 (C2').

⁷Li-NMR-Spektrum (194.37 MHz, -80 °C, THF-d₈) δ = 2.28.

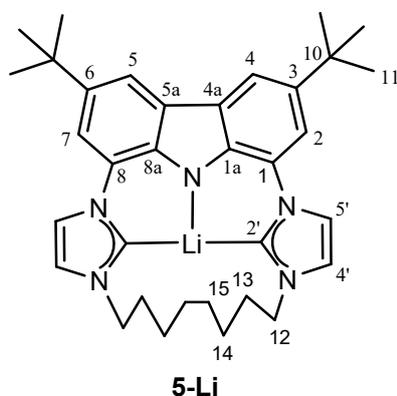
[Li(bimca^{C7})] (4-Li)



¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 1.31 – 1.35 (m, 4H, H-14), 1.50 (s, 18H, H-11), 1.68 – 1.76 (m, 2H, H-15), 1.88 – 1.93 (m, 4H, H-13), 4.31 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 4H, H-12), 7.19 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 7.41 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 7.84 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 7.98 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 24.7 (C14), 27.7 (C15), 31.6 (C13), 33.0 (C11), 35.3 (C10), 48.7 (C12), 111.5 (C2/7), 114.0 (C4/5), 118.5 (C4'), 120.2 (C5'), 128.3 (C1a/8a/4a/5a), 135.5 (C3/6), 143.5 (C1/8), 205.3 (C2').

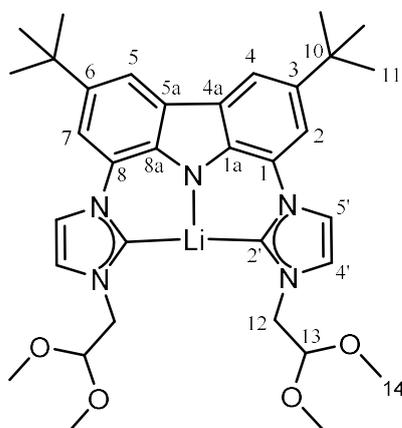
[Li(bimca^{C8})] (5-Li)



¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 1.45 – 1.48 (m, 4H, H-14, H-15), 1.50 (s, 18H, H-11), 1.53 – 1.58 (m, 4H, H-14, H-15), 2.00 – 2.04 (m, 4H, H-13), 4.24 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, H-12), 7.20 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4' oder H-5'), 7.45 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 7.85 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4' oder H-5'), 7.99 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 25.5, 27.5 (C14, C15), 30.4 (C13), 33.1 (C11), 35.4 (C10), 51.0 (C12), 111.3 (C2/7), 114.1 (C4/5), 119.0, 119.4 (C4' oder C5'), 128.4, 128.5 (C4a/5a oder C1/8), 135.8 (C3/6), 143.5 (C1a/8a), 205.4 (C2').

[Li(bimca^{Methoxy})] (11-Methyl-Li)

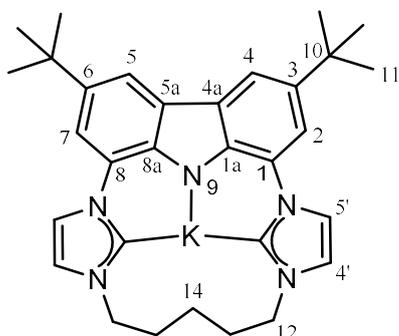


11-Methyl-Li

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ = 1.50 (s, 18H, H-11), 3.40 (s, 12H, H-14), 4.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 4H, H-12), 4.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 2H, H-13), 7.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4'), 7.43 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-2/7), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-5'), 8.00 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ = 32.9 (C11), 35.4 (C10), 54.3 (C12), 54.6 (C14), 105.6 (C13), 111.5 (C2/7), 114.3 (C4/5), 119.4 (C5'), 120.4 (C4'), 128.3 (C8a/1a), 128.4 (C5a/4a), 135.7 (C3/6), 143.7 (C8/1), 206.3 (C2').

[K(bimca^{C5})] (2-K)

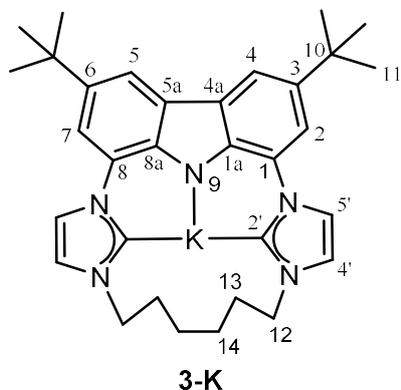


2-K

¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 1.45 (s, 18H, H-11), 1.62 – 1.69 (m, 2H, H-14), 1.85 – 1.96 (m, 4H, H-13), 4.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 4H, H-12), 6.83 (br s, 2H, H-4'), 6.96 (br s, 2H, H-5'), 7.16 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-4/5), 7.99 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-2/7).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 32.9 (C11'), 33.5 (C13), 35.0 (C10), 52.3 (C12), 114.7, 115.0 (C2/7 oder C4/5), 117.7 (C4'), 122.7 (C5'), 127.7 (C1/8), 130.7 (C4a/5a), 133.9 (C3/6), 148.1 (C1a/8a), 212.5 (C2'). (C-14) kann nicht zugeordnet werden.

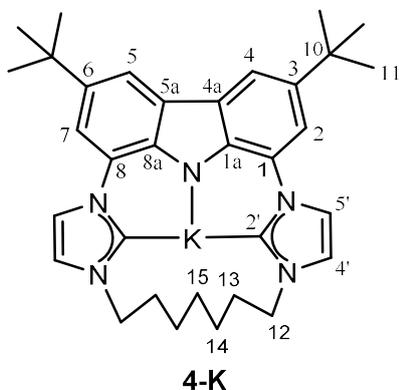
[K(bimca^{C6})] (3-K)



¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 1.49 (s, 22H, H-11, H-14), 1.80 – 1.91 (m, 4H, H-13), 4.10 – 4.22 (m, 4H, H-12), 7.22 (br s, 2H, H-5' oder H-4'), 7.35 (br s, 2H, H-5' oder H-4'), 7.52 (br s, 2H, H-4/5 oder H-2/7), 8.10 (br s, 2H, H-4/5 oder H-2/7).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 25.9 (C14), 30.8 (C13), 32.9 (C11), 35.3 (C10), 49.9 (C12), 114.2, 115.8 (C2/7 oder C4/5), 119.8 (C4' und C5'), 121.4, 128.8 (C4a/5a oder C1/8), 135.9 (C3/6), 144.8 (C1a/8a), C2' kann nicht zugeordnet werden.

[K(bimca^{C7})] (4-K)

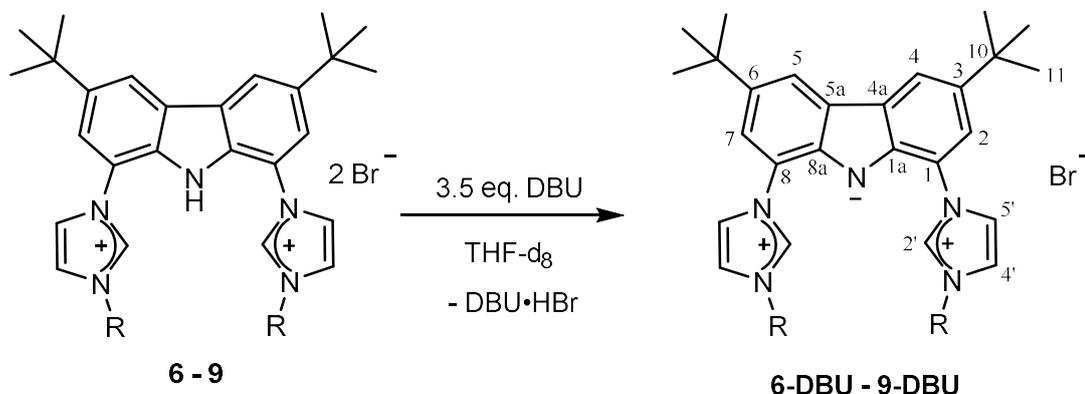


¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 1.25 – 1.31 (m, 4H, H-14), 1.37 – 1.41 (m, 2H, H-15), 1.45 (s, 18H, H-11), 1.83 – 1.88 (m, 4H, H-13), 4.07 – 4.10 (m, 4H, H-12), 6.98 (br s, 2H, H-5' oder H-4'), 7.07 (br s, 2H, H-4/5 oder H-2/7), 7.14 (br s, 2H, H-5' oder H-4'), 8.02 (br s, 2H, H-4/5 oder H-2/7).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100 MHz): δ = 26.8 (C14), 29.0 (C15), 31.4 (C13), 33.1 (C11), 35.2 (C10), 50.9 (C12), 114.7, 117.0 (C2/7 oder C4/5), 118.8, 122.6 (C4'/5'), 128.5, 130.7 (C4a/5a oder C1/8), 134.2 (C3/6), 146.9 (C1a/8a), 211.2 (C2').

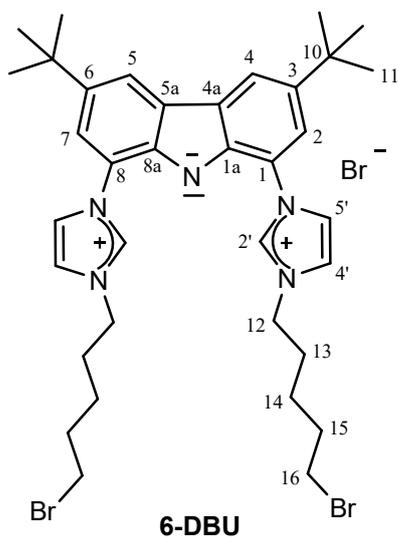
9.2.15

Allgemeine Vorschrift für Deprotonierungsreaktionen mit DBU



Die Ligandenvorstufen ($\text{Hbimca}^{\text{Brompentyl-Bromooctyl}} \cdot 2\text{HBr}$ (**6 – 9**) werden vorgelegt, mit 3.5 Äquivalente DBU versetzt und in THF suspendiert. Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an. Die Reaktion ist nach 5 Minuten beendet und $\text{DBU} \cdot \text{HBr}$ beginnt auszufallen.

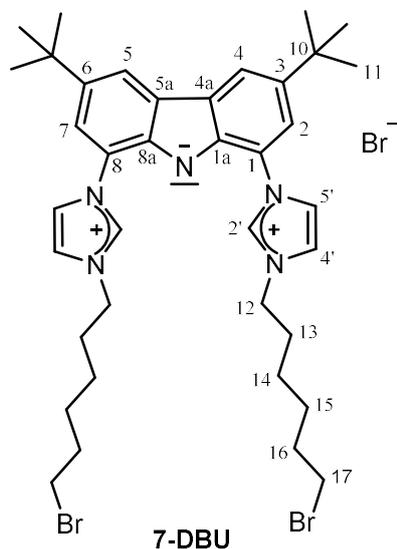
[(bimca^{Brompentyl}) $\cdot 2\text{HBr}$] (6-HBr**)**



$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): $\delta = 1.51$ (s, 18H, H-11), 1.52 – 1.57 (m, 4H, H-14, laut COSY), 1.89 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-15), 1.99 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-13), 3.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-16), 4.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-12), 7.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 7.85 (pst, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4'), 8.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5), 8.38 (pst, $^{3/4}J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-5'), 11.69 (br s, C-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz): $\delta = 25.1$ (C-14, unterhalb des THF-Signals), 30.8 (C13), 32.9 (C11), 33.3 (C15), 34.9 (C16), 35.6 (C10), 50.1 (C12), 114.1 (C2/7), 117.4 (C4/5), 121.6 (C5'), 122.3 (C4'), 122.4, 129.0 (C4/5 oder C1a/8a), 136.5 (C3/6), 139.3 (C2'). C1/8 kann nicht zugeordnet werden.

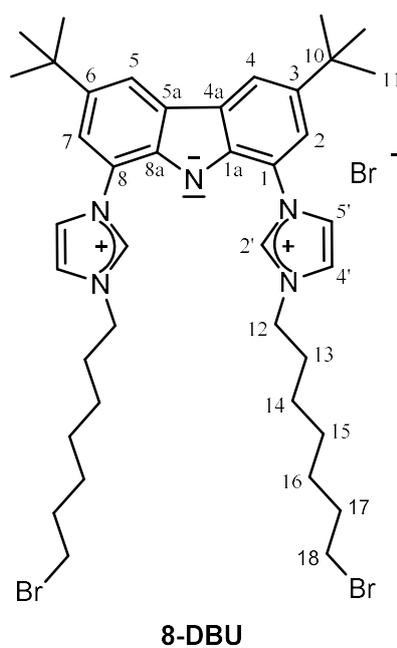
[(bimca^{Bromhexyl})-2HBr] (7-HBr)



¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.44 – 1.47 (m, 8H, H-14, H-15), 1.51 (s, 18H, H-11), 1.77 – 1.85 (m, 4H, H-16), 1.91 – 1.99 (m, 4H, H-13), 3.26 – 3.45 (m, 4H, H-17), 4.82 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, H-12), 7.65 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2/7), 7.87 (br s, 2H, H-4'), 8.18 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 8.45 (br s, 2H, H-5'), 11.64 (br s, H-2').

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 26.3 (C14), 28.5 (C15), 31.5 (C13), 33.0 (C11), 33.8 (C16), 34.3 (C17), 35.0 (C10), 50.1 (C12), 113.8 (C2/7), 117.3 (C4/5), 121.1 (C5'), 121.6 (C4'), 122.4 (C1/8), 129.1 (C4/5), 144.5 (C1a/8a), 136.5 (C3/6), 139.1 (C2').

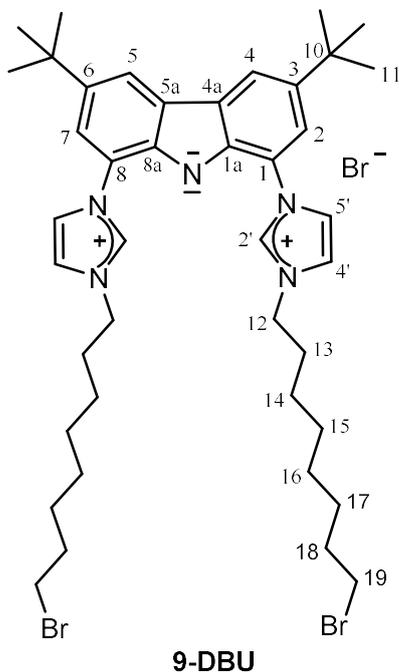
[(bimca^{Bromheptyl})-2HBr] (8-HBr)



¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.36 – 1.44 (m, 12H, H-14, H-15, H-16), 1.46 (s, 18H, H-11), 1.73 – 1.83 (m, 4H, H-17), 1.93 – 2.01 (m, 4H, H-13), 3.37 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, H-18), 4.72 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, H-12), 7.48 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 7.62 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4'), 8.05 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-5'), 8.19 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 11.48 (s, 2H, H-2).

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 27.0, 28.6, 28.8 (C14, C15, C16), 31.4 (C13), 32.8 (C11), 32.6 (C17), 34.6 (C18), 35.4 (C10), 50.4 (C12), 114.3 (C2/7), 117.7 (C4/5), 120.9 (C5'), 121.8 (C4'), 122.1 (C8/1), 128.7 (C5a/4a), 137.7 (C3/6), 138.7 (C2'), 143.2 (C1a/8a).

[(bimca^{Bromoethyl})]·2HBr (9-HBr)

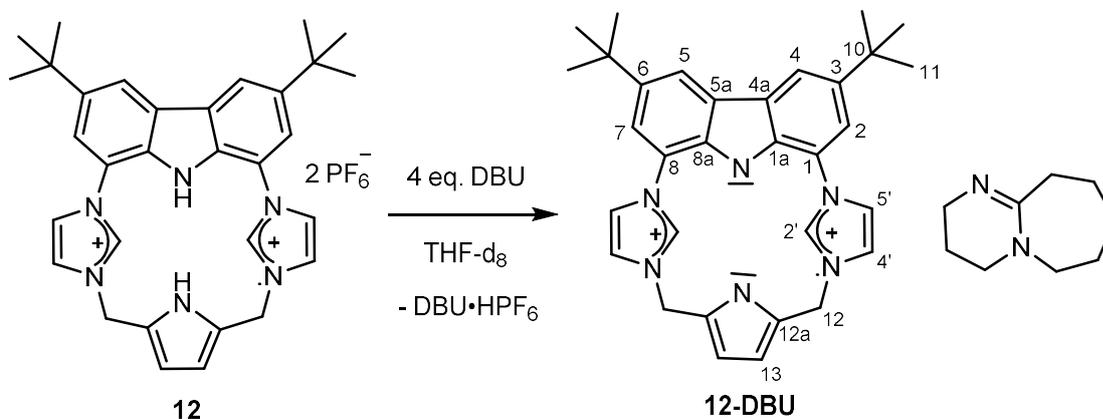


9-DBU

¹H-NMR (400.11 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.39 – 1.44 (m, 12H, H-14, H-15, H-16), 1.47 (s, 18H, H-11), 1.54 – 1.56 (m, 4H, H-17), 1.77 – 1.82 (m, 4H, H-18), 1.94 – 1.98 (m, 4H, H-13), 3.38 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, H-19), 4.70 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, H-12), 7.38 (d, ³J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4'), 7.41 (d, ³J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-2/7), 7.83 (d, ³J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-5'), 8.21 (d, ^{3/4}J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5), 11.45 (s, 2H, H-2').

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, DMSO-d₆): δ = 26.7 (C14 oder C15 oder C16), 28.6 (C17), 29.0, 30.1 (C14 oder C15 oder C16), 31.2 (C13), 32.7 (C11), 33.4 (C18) 34.7 (C19), 35.3 (C10), 50.4 (C12), 114.0 (C2/7), 117.8 (C4/5), 121.0 (C5'), 121.4 (C1/8), 121.5 (C4'), 128.5 (C5a/4a), 137.6 (C3/6 laut HMBC), 138.7 (C2'), 143.4 (C8a/1a laut HMBC).

9.2.16 Darstellung von [(H₂bimca^{cyPy}) DBU] (12-DBU)

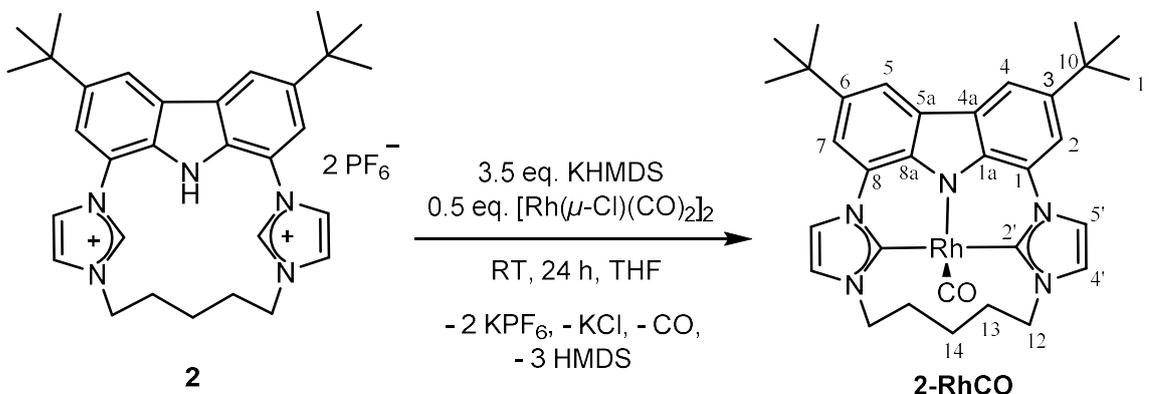


(H₂bimca^{cyPy})·2HPF₆ (**12**) (12.0 mg, 15 μmol, 1.0 Äq) wird in THF-d₈ (0.400 mL) suspendiert. Anschließend wird DBU (9.0 μL, 60 μmol, 4 Äq) zugegeben. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Die Analyse der gelben Produktlösung erfolgt über NMR Spektroskopie.

¹H-NMR (400.11 MHz, THF-d₈): δ = 1.48 (s, 18H, H-11), 4.76 (s, 4H, H-12), 6.09 (s, 2H, H-13), 7.06 (pst, ^{3/4}J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-4'), 7.42 (s, 2H, H-2'), 7.47 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-2/7), 7.87 (pst, ^{3/4}J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H-5') 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ = 32.4 (C11), 35.7 (C10), 50.1 (C12), 110.0 (C13), 117.2 (C4/5), 120.7 (C2'), 121.3 (C2/7), 123.5, 127.21 (C1/8 oder C4a/5a), 127.3 (C12a), 130.5 (C5'), 134.8 (C1a/8a), 138.3 (C4'), 144.5 (C3/6).

9.2.17

Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{C5}})\text{CO}]$ (**2-RhCO**)^{39, 58}

Die Synthese erfolgt in modifizierter Form.^{39, 58} Es wird **2** (40.0 mg, 62 μmol , 1.0 \AA q) mit KHMDS (37.4 mg, 187 μmol , 3.0 \AA q) in 1.0 mL THF suspendiert. Nach fünf Minuten wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (12.2 mg, 31 μmol , 0.5 \AA q) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff dreimal mit 1.0 mL *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und unlösliche Feststoffe abfiltriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt. Das Produkt **2-RhCO** liegt als gelber Feststoff vor.

Ausbeute: 31.0 mg (82 %)

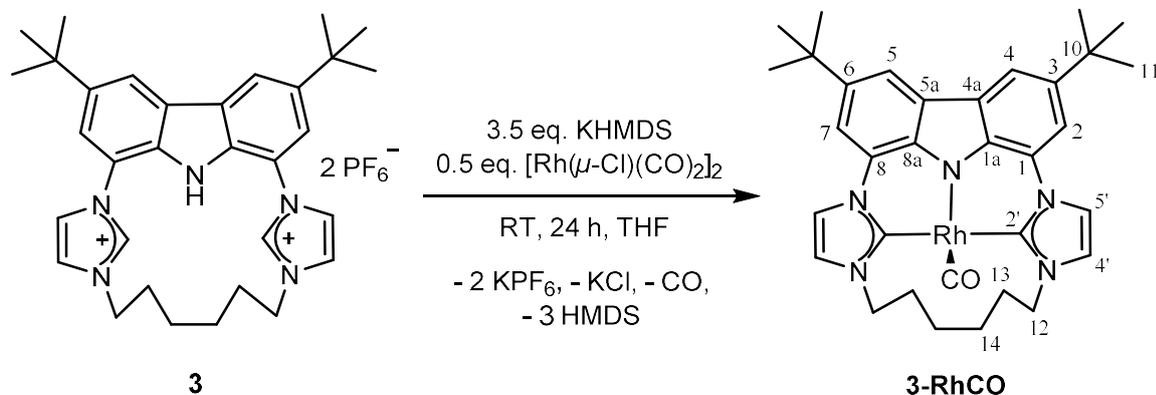
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ = 1.52 (s, 18H, H-11), 1.62 – 1.68 (m, 2H, H-14), 2.20 – 2.30 (m, 2H, H_B-13), 2.77 – 2.86 (m, 2H, H_A-13), 4.30 (ddd, $^3J_{\text{HHA/B-13}} \approx 1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HHA/B-13}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HHA-12}} = 13.8 \text{ Hz}$, 2H, H_B-12), 5.15 (pstd, $^3J_{\text{HHA/B-13}}$, $^3J_{\text{HHA/B-13}} = 5.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HHB-12}} = 13.8 \text{ Hz}$, 2H, H_A-12), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H, H-4'), 7.68 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H, H-5'), 8.10 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H-4/5).

Die Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁸

EA (C₃₂H₃₆N₅ORh): Berechnet (in %): C 63.05, H 5.95, N 11.49; Gefunden (in %): C 63.28, H 5.96, N 11.20.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1912.

9.2.18 Darstellung von [Rh(bimca^{C6})CO] (3-RhCO)



Zur Synthese wird **3** (40.0 mg, 51 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (33.6 mg, 168 μmol , 3.3 Äq) in 1 mL THF suspendiert. Nach fünf Minuten wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (9.30 mg, 25 μmol , 0.5 Äq) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und das Produkt **3-RhCO** verbleibt als gelber Feststoff.

Ausbeute: 28 mg (88 %)

Zersetzung: ab 284 °C

¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.53 (s, 18H, H-11), 1.58 – 1.68 (m, 2H, H-14), 1.85 – 1.93 (m, 4H, H-14 und H_B-13), 3.37 – 3.47 (m, 2H, H_A-13), 4.07 (ddd, ³*J*_{HHA/B-13} = 7.8 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 10.5 Hz, ²*J*_{HHA-12} = 13.0 Hz, 2H, H_B-12), 4.92 (pst, ³*J*_{HHA/B-13}, ²*J*_{HHB-12} = 13.0 Hz, 2H, H_A-12), 7.45 (d, ³*J*_{HH} = 1.9 Hz, 2H, H-4'), 7.73 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 8.03 (d, ³*J*_{HH} = 1.9 Hz, 2H, H-5'), 8.12 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5).

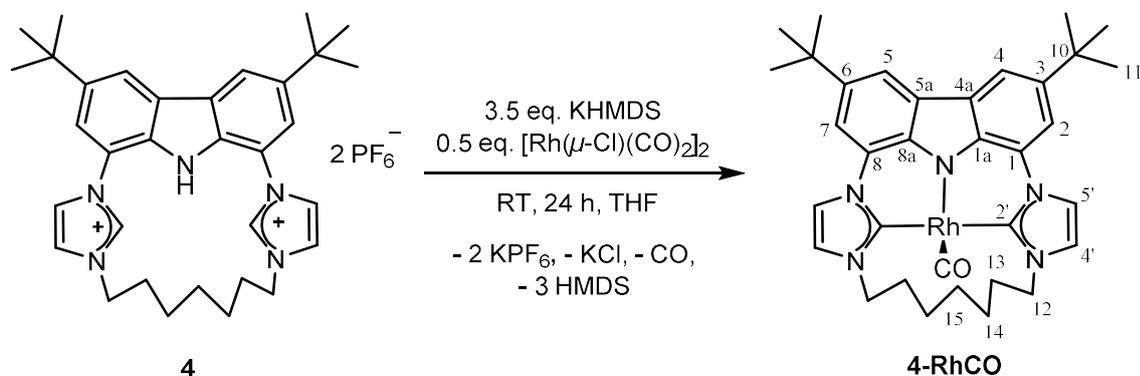
¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 24.4 (C14), 29.6 (C13), 32.9 (C11), 35.7 (C10), 52.2 (C12), 112.0 (C2/7), 115.1 (C4/5), 117.5 (C5'), 123.4 (C4'), 126.7 (C1/8), 127.8 (C4a/5a), 138.5 (C1a/8a), 139.6 (C3/6), 183.2 (d, ¹*J*_{RhC} = 45.7 Hz, C2'), 198.3 (d, ¹*J*_{RhC} = 72.5 Hz, CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 623.17 (50) [M]⁺, 595.21 (100) [M-CO]⁺, 630.17 (100) [M-CO+Cl]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1893.

EA ($C_{33}H_{38}N_5ORh \cdot 0.7 KPF_6$): Berechnet (in %): C 52.68, H 5.09, N 9.31; Gefunden (in %): C 52.80, H 5.38, N 8.22.

9.2.19 Darstellung von [Rh(bimca^{C7})CO] (4-RhCO)



Es wird **4** (40.0 mg, 50 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$) mit KHMDS (33.0 mg, 165 μmol , 3.3 $\text{\AA}\text{q}$) in 1.0 mL THF vorgelegt. Nach erfolgreicher Deprotonierung der aciden Protonen wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (9.7 mg, 25 μmol , 0.5 $\text{\AA}\text{q}$) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und das Produkt **4-RhCO** verbleibt als gelber Feststoff.

Ausbeute: 22 mg (68 %)

Zersetzung: ab 290 °C

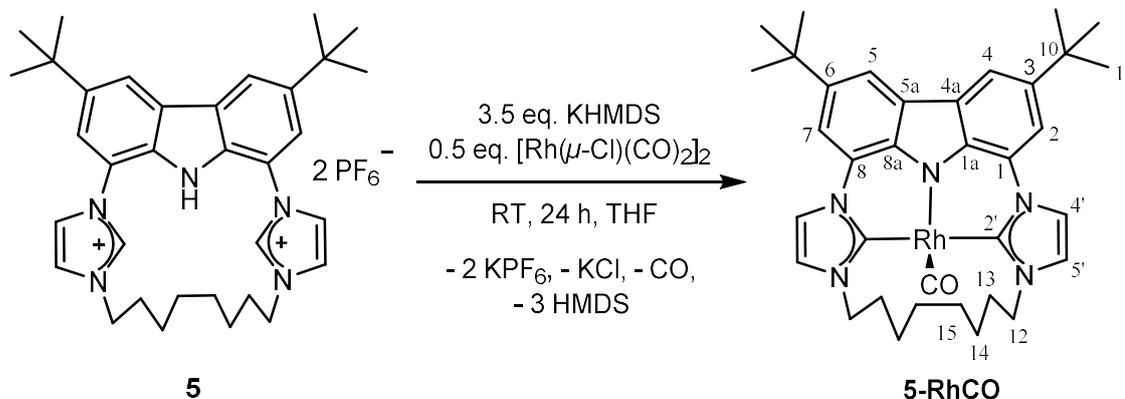
¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.34 – 1.44 (m, 3H, H-14, H-15), 1.53 (s, 18H, H-11), 1.69 – 1.79 (m, 2H, H_A-13), 1.86 – 1.96 (m, 2H, H-14), 2.22 – 2.30 (m, 2H, H_B-13), 2.34 – 2.44 (m, 1H, H-15), 3.98 (pstd, ³J_{HHA/B-13} = 5.3 Hz (t), ²J_{HHA-12} = 13.8 Hz (d), 2H, H_B-12), 5.38 (ddd, ³J_{HHA/B-13} = 5.3 Hz, ²J_{HHB-12} = 13.8 Hz, 2H, H_A-12), 7.52 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-4'), 7.76 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 8.11 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5), 8.23 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 25.4 (C14), 27.1 (C15), 32.0 (C13), 32.8 (C11), 35.6 (C10), 49.9 (C12), 111.7 (C2/7), 114.6 (C4/5), 118.4 (C5'), 123.0 (C4'), 126.2 (C1/8), 127.7 (C4a/5a), 137.9 (C1a/8a), 139.6 (C3/6), 182.8 (d, ¹J_{RhC} = 46.2 Hz, C2'), 199.4 (d, ¹J_{RhC} = 71.8 Hz, CO). C-15 liegt unter dem THF Signal bei 1.73 ppm.

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 637.20 (80) [M]⁺, 609.22 (100) [M-CO]⁺, 668.22 (20) [M+MeOH]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1902.

9.2.20 Darstellung von [Rh(bimca^{C8})CO] (5-RhCO)



Es wird **5** (15.0 mg, 19 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) mit KHMDS (12.2 mg, 61 μmol , 3.5 $\text{\AA}q$) in 1.0 mL THF suspendiert. Anschließend wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (3.4 mg, 10 μmol , 0.5 $\text{\AA}q$) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen. Anschließend wird der Feststoff wieder in THF gelöst und nochmals filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt **5-RhCO** verbleibt als gelber Feststoff.

Ausbeute: 11.6 mg (96 %)

Zersetzung: ab 300 °C

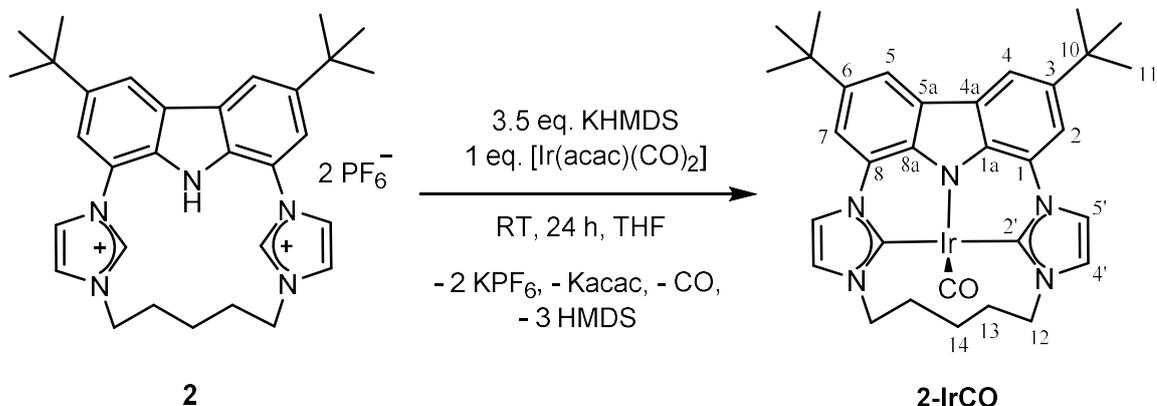
¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.48 – 1.50 (m, 4H, H-14), 1.54 (s, 18H, H-11), 1.62 – 1.69 (m, 2H, H-15), 1.77 – 1.83 (m, 2H, H-15), 1.91 – 2.01 (m, 2H, H_A-13), 2.22 – 2.32 (m, 2H, H_B-13), 3.99 (ddd, ²*J*_{HHA-12} = 14.0 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 5.0 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 9.4 Hz, 2H, H_B-12), 5.53 (ddd, ²*J*_{HHB-12} = 14.0 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 9.4 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 7.1 Hz, 2H, H_A-12), 7.53 (d, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-4'), 7.78 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-2/7), 8.12 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5), 8.24 (d, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 24.8 (C14), 27.3 (C15), 30.1 (C13), 32.9 (C11), 35.7 (C10), 51.4 (C12), 111.7 (C2/7), 114.7 (C4/5), 118.0 (C5'), 122.2 (C4'), 125.2 (C1/8), 127.8 (C4a/5a), 137.8 (C1a/8a), 139.6 (C3/6), 183.1 (d, ¹*J*_{RhC} = 46.2 Hz, C2'), 198.2 (d, ¹*J*_{RhC} = 71.8 Hz, CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 651.24 (20) [M]⁺, 658.22 (20) [M+Li]⁺, 638.22 (20) [M+OH-CO]⁺

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1899.

9.2.21 Darstellung von [Ir(bimca^{C5})CO] (2-IrCO)



Zur Synthese wird **2** (50.0 mg, 78 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (46.7 mg, 234 μmol , 3.0 Äq) in 10.0 mL THF suspendiert. Nach erfolgreicher Deprotonierung wird [Ir(acac)(CO)₂] (27.1 mg, 78 μmol , 1.0 Äq) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel entfernt, mit *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und unlösliche Feststoffe werden abfiltriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und der Feststoff mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird **2-IrCO** als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 51.0 mg (94 %)

Zersetzungspunkt: ab 275 °C

¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.53 (s, 18H, H-11), 1.83 – 1.89 (m, 1H, H-14), 2.24 – 2.30 (m, 1H, H-14), 2.34 – 2.45 (m, 2H, H_B-13), 2.75 – 2.79 (m, 2H, H_A-13), 4.18 (ddd, ³*J*_{HH/B-13} = 9.3 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 5.6 Hz, ²*J*_{HHA-12} = 14.2 Hz, 2H, H_B-12), 5.16 (ddd, ³*J*_{HHA/B-13} = 3.5 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 5.6 Hz, ²*J*_{HHB-12} = 14.2 Hz, 2H, H_A-12), 7.46 (d, ³*J*_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-4'), 7.78 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 7.95 (d, ³*J*_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-5'). 8.17 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5).

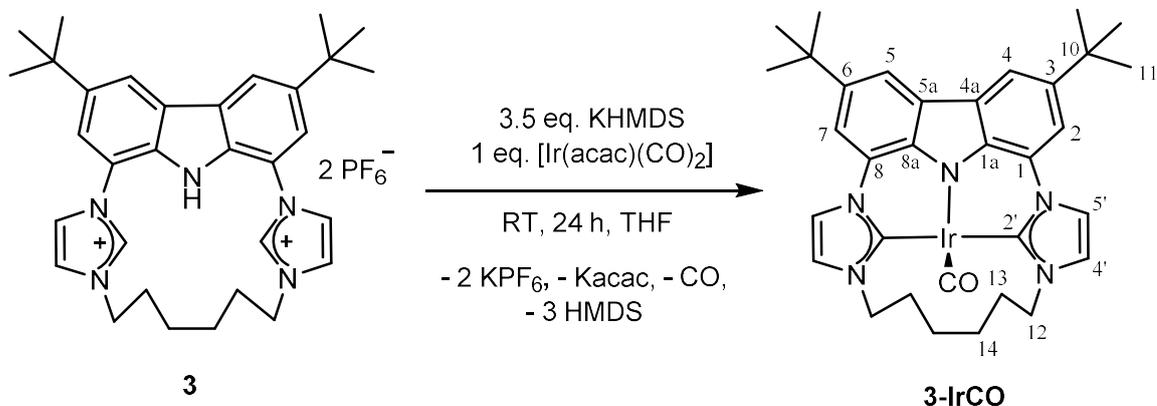
¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 27.6 (C14), 32.7 (C11), 34.9 (C13), 35.7 (C10), 55.7 (C12), 112.0 (C2/7), 115.1 (C4/5), 116.9 (C5'), 123.2 (C4'), 127.0 (C1/8), 127.6 (C4a/5a), 138.3 (C1a/8a), 140.4 (C3/6), 176.9 (C2'), 186.0 (CO).

MS (ESI⁺, MeCN, m/z (%)) = 698.2 [M]⁺, 670.2 (25) [M-CO]⁺, 793.3 [M-CO+acac+Na]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 1870.

EA (C₃₂H₃₆N₅OIr): Berechnet (in %): C 54.99, H 5.19, N 10.02; Gefunden (in %):
C 54.87, H 5.17, N 9.82.

9.2.22 Darstellung von [Ir(bimca^{C6})CO] (3-IrCO)



Dazu wird **3** (40.0 mg, 51 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (33.6 mg, 168 μmol , 3.3 Äq) und in 2.0 mL THF suspendiert. Anschließend wird [Ir(acac)(CO)₂] (17.7 mg, 51 μmol , 1.0 Äq) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt, mit *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und unlösliche Feststoffe werden abfiltriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff dreimal mit 4.0 mL Toluol extrahiert. Die Toluollösung wird im Vakuum getrocknet und **3-IrCO** verbleibt als oranger Feststoff.

Ausbeute: 27 mg (72 %)

Zersetzung: ab 250 °C

¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.53 (s, 18H, H-11), 1.57 – 1.66 (m, 2H, H-14), 1.85 – 1.90 (m, 2H, H_B-13), 1.92 – 1.99 (m, 2H, H-14), 3.37 – 3.46 (m, 2H, H_A-13), 3.91 – 3.97 (m, 2H, H_B-12), 5.00 (pst, ^{2/3}*J*_{HH} = 12.2 Hz, 2H, H_A-12), 7.48 (d, ³*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-4'), 7.80 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.0 Hz, 2H, H-2/7), 8.08 (d, ³*J*_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-5'), 8.18 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.0 Hz, 2H, H-4/5).

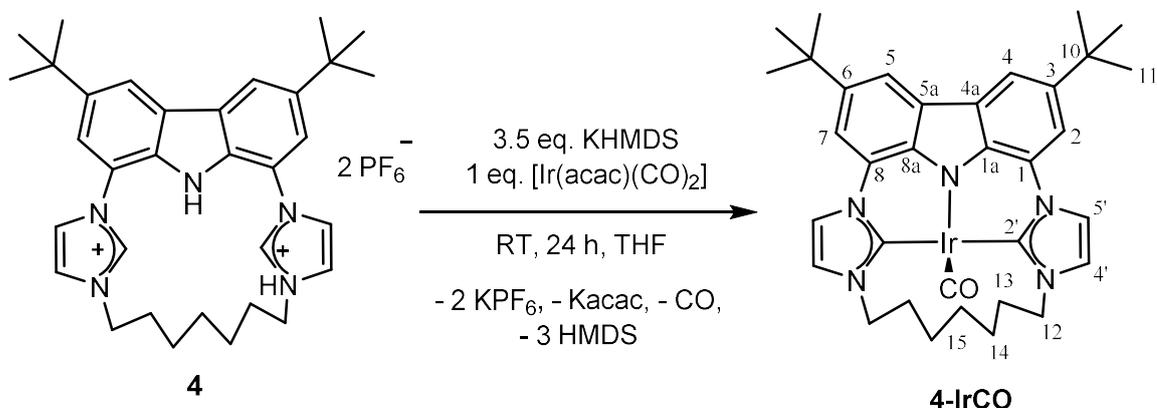
¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 24.4 (C14), 28.3 (C13), 32.7 (C11), 35.6 (C10), 52.7 (C12), 112.0 (C2/7), 114.8 (C4/5), 116.4 (C5'), 123.7 (C4'), 126.6 (C1/8), 127.8 (C4a/5a), 137.3 (C1a/8a), 140.5 (C3/6), 175.8 (C2'), 186.0 (CO).

MS (ESI+, MeCN, *m/z* (%)) = 713.23 (80) [M]⁺, 684.24 [M-H-CO]⁺, 585.26 (80) [M-C6-*t*-Bu-CO+MeCN]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1877.

EA ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{OIr} \cdot 0.9 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$): Berechnet (in %): C 56.52, H 5.86, N 9.00; Gefunden (in %): C 56.12, H 5.54, N 8.61.

9.2.23 Darstellung von [Ir(bimca^{C7})CO] (4-IrCO)



Es wird **4** (40.0 mg, 50 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (33.0 mg, 165 μmol , 3.3 Äq) in 2.0 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach fünf Minuten wird [Ir(acac)(CO)₂] (17.3 mg, 50 μmol , 1.0 Äq) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und erneut in THF gelöst. Das Lösungsmittel wird nach der Filtration erneut im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff dreimal mit 4.0 mL Toluol extrahiert. Das Produkt **4-IrCO** liegt nach dem Trocknen im Vakuum als oranger Feststoff vor.

Ausbeute: 23 mg (63 %)

Zersetzung: ab 275 °C

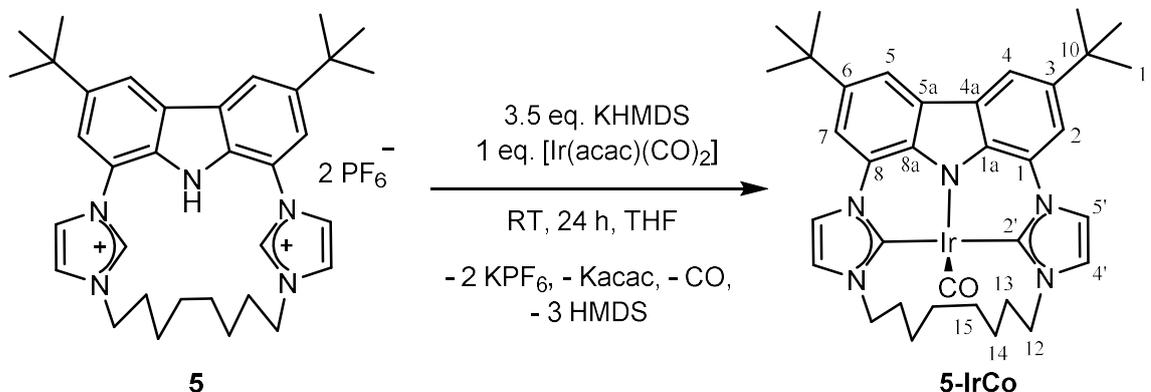
¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.36 – 1.45 (m, 3H, H-14, H-15), 1.54 (s, 18H, H-11), 1.76 – 1.79 (m, 2H, H_A-13), 1.92 – 2.06 (m, 2H, H-14), 2.27 – 2.35 (m, 2H, H_B-13), 2.40 – 2.45 (m, 1H, H-15), 3.81 (ddd, ³J_{HHA/B-13} \approx 1, ³J_{HHA/B-13} = 5.3 Hz, ²J_{HHA-12} = 14.0 Hz, 2H, H_B-12), 5.49 (ddd, ³J_{HHA/B-13} = 5.2 Hz, ³J_{HHA/B-13} = 9.1 Hz, ²J_{HHB-12} = 14.0 Hz, 2H, H_A-12), 7.53 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 2H, H-4'), 7.83 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 8.17 (d, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5), 8.26 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 23.4 (C14), 26.9 (C15), 31.7 (C13), 32.8 (C11), 35.8 (C10), 50.1 (C12), 111.9 (C2/7), 114.6 (C4/5), 117.4 (C5'), 123.2 (C4'), 126.3 (C1/8), 128.0 (C4a/5a), 136.8 (C1a/8a), 140.7 (C3/6), 176.0 (C2'), 186.4 (CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 727.26 (80) [M]⁺, 585.26 (10) [M-2t-Bu-CO]⁺, 528.56 (100) [M-CO-2t-Bu-C7+MeCN]⁺, 629.44 (5) [M-C7]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1877.

9.2.24 Darstellung von [Ir(bimca^{C8})CO] (5-IrCO)



Zur Synthese wird **5** (20.0 mg, 25 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) vorgelegt, mit KHMDS (14.7 mg, 74 μmol , 3.5 $\text{\AA}q$) versetzt und in 1.0 mL THF suspendiert. Nach fünf Minuten Reaktionszeit wird [Ir(acac)(CO)₂] (8.6 mg, 25 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen, erneut in THF gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut im Vakuum entfernt und das Produkt **5-IrCO** liegt als oranger Feststoff vor.

Zersetzung: ab 280 °C

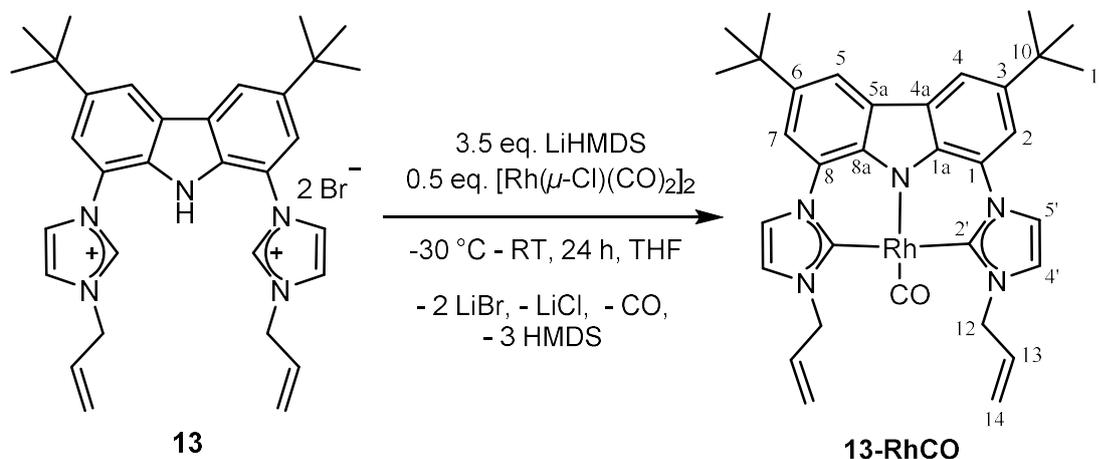
¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.49 – 1.50 (m, 4H, H-14), 1.54 (s, 18H, H-11), 1.63 – 1.68 (m, 2H, H-15), 1.74 – 1.79 (m, 2H, H-15), 1.87 – 1.95 (m, 2H, H_A-13), 2.29 – 2.37 (m, 2H, H_B-13), 3.82 (dpst, ³*J*_{HHA/B-13} = 5.2 Hz (t), ²*J*_{HHA-12} = 13.8 Hz (d), 2H, H_B-12), 5.58 (ddd, ³*J*_{HHA/B-13} = 6.3 Hz, ³*J*_{HHA/B-13} = 10.2 Hz, ²*J*_{HHB-12} = 13.8 Hz, 2H, H_A-12), 7.53 (d, ³*J*_{HH} = 2.1 Hz, 2H, H-4'), 7.85 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 8.18 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5), 8.26 (d, ³*J*_{HH} = 2.1 Hz, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 24.8 (C14), 27.5 (C15), 29.9 (C13), 32.8 (C11), 35.6 (C10), 51.8 (C12), 111.9 (C2/7), 114.6 (C4/5), 117.0 (C5'), 122.6 (C4'), 126.3 (C1/8), 128.0 (C4a/5a), 136.7 (C1a/8a), 140.7 (C3/6), 176.6 (C2'), 185.5 (CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) 728.26 [M-2H+OH]⁺, 528.54 (95) [M-2*t*-Bu, C₈-Co+MeCN]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 1883.6

9.2.25 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Allyl}})\text{CO}]$ (**13-RhCO**)



Zur Synthese wird **13** (14.5 mg, 22 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q}$) mit LiHMDS (13.1 mg, 67 μmol , 3.5 $\text{\AA}\text{q}$) in 1.0 THF suspendiert. Nach wenigen Minuten liegt eine gelbe, klare Lösung vor, die bläulich fluoresziert. Nach 5 Minuten Reaktionszeit wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (4.3 mg, 11 μmol , 0.5 $\text{\AA}\text{q}$) zugegeben. Es wird bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend langsam bis auf RT erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen, das Rohprodukt erneut in THF gelöst und die Suspension filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt das Produkt **13-RhCO** als gelber Feststoff vor.

NMR-Ausbeute: 75 % (Interner Standard. 1,3,5-Trimethoxybenzol).

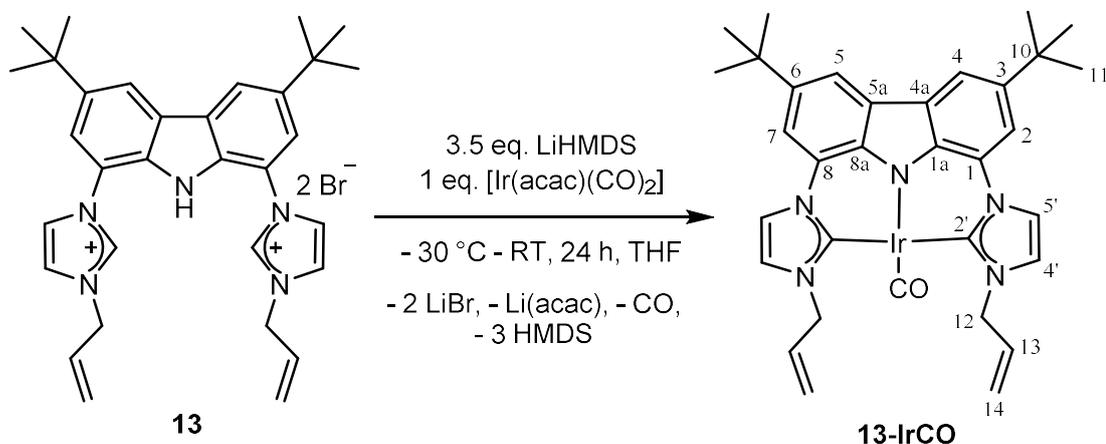
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): $\delta = 1.54$ (s, 18H, H-11), 5.25 – 5.36 (m, 8H, H-12, H-14), 6.21 – 6.31 (m, 2H, H-13), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2H, H-4' oder H-5'), 7.81 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 8.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 8.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2H, H-4' oder H-5').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.⁵⁸

EA ($\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{ORh}$): Berechnet (in %): C 63.77, H 5.84, N 11.27; Gefunden (in %): C 63.86, H 5.81, N 11.23.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 1921.

9.2.26

Darstellung von [Ir(bimca^{Allyl})CO] (**13-IrCO**)

Zur Synthese wird **13** (15.2 mg, 23 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) vorgelegt, mit LiHMDS (13.7 mg, 82 μmol , 3.5 $\text{\AA}q$) versetzt und in 1.0 mL THF suspendiert. Nach 5 Minuten Reaktion wird unter Rühren bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Ir(acac)(CO)}_2]$ (8.10 mg, 23 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und das Produkt mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt das Produkt **13-IrCO** als ein oranger Feststoff vor.

NMR-Ausbeute: 90 % (Interner Standard: 1,3,5-Trimethoxybenzol).

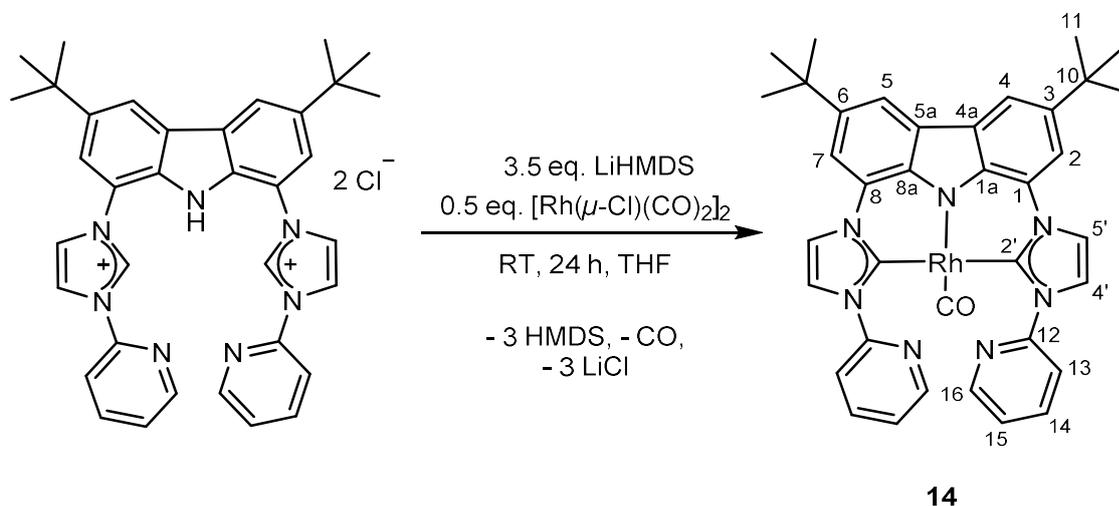
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): $\delta = 1.55$ (s, 18H, H-11), 5.24 – 5.38 (m, 8H, H-12, H-14), 6.28 (ddt, $^3J_{\text{HH-12}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HHcis-14}} = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HHtrans-14}} = 16.7$, 2H, H-13), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H-4'), 7.88 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7), 8.20 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, H-4/5), 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz): $\delta = 32.8$ (C11), 35.8 (C10), 55.8 (C12), 111.9 (C2/7), 114.6 (C4/5), 117.0 (C5'), 118.1 (C14), 123.1 (C4'), 126.0 (C1/8), 128.0 (C4a/5a), 135.7 (C13), 136.5 (C1a/8a), 140.8 (C3/6), 176.3 (C2'), 185.1 (CO).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 1893.

MS (ESI⁺, MeCN, m/z (%)) = 682.1 (50) $[\text{M-CO-H}]^+$, 1133.3 (40) $[\text{M+Bimca}^{\text{Allyl}}\text{-2Allyl}]^+$, 793.5 (80) $[\text{M+2MeCN}]^+$, 726.0 (80) $[\text{M-CO+MeCN}]^+$, 670.0 (40) $[\text{M-Allyl}]^+$, 642.1 $[\text{M-Co-Allyl}]^+$.

9.2.27 Darstellung von [Rh(bimca^{Py})CO] (14)



Die Synthese wird an Anlehnung an *Jürgens* durchgeführt und optimiert.³⁹ Es wird (Hbimca^{Py})·2HCl (30.0 mg, 41 μmol, 1.0 Äq) mit LiHMDS (24.2 mg, 144 μmol, 3.5 Äq) in THF gerührt. Nach 10 Minuten Reaktionszeit wird [Rh(μ-Cl)(CO)₂] (8.0 mg, 20 μmol, 0.5 Äq) hinzugefügt und eine Nacht gerührt. Anschließend wird das THF entfernt und fünfmal mit je 10 mL Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wird wieder entfernt, der gelbe Feststoff in THF gelöst, eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben und eine Nacht gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats wieder entfernt. Das Produkt **14** verbleibt als ein gelber, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 83 % (24 mg)

Zersetzung: ab 255 °C

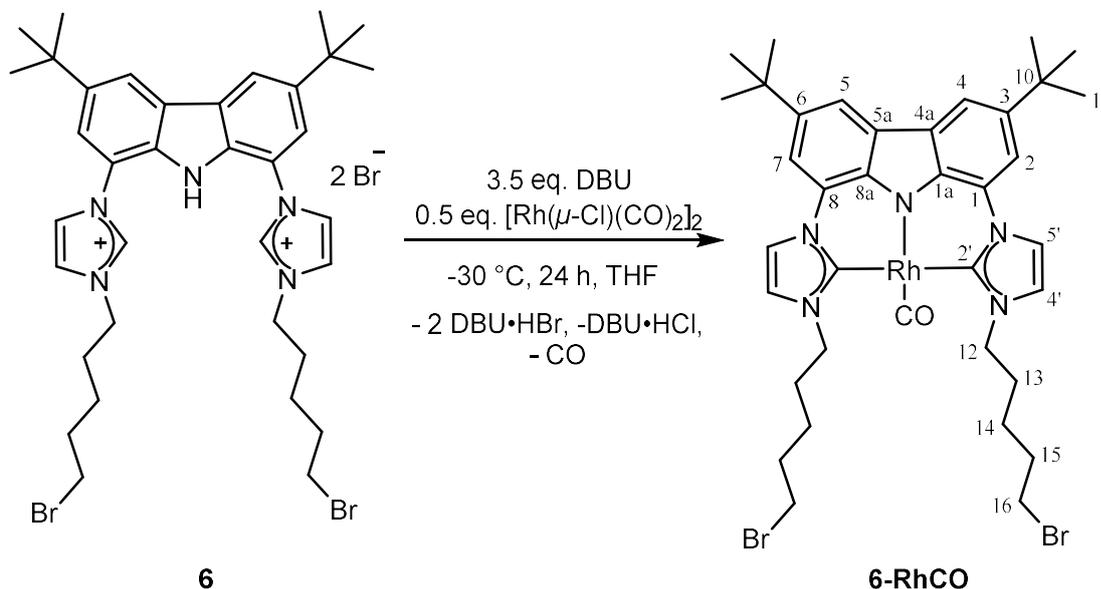
¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.53 (s, 18H, H-11), 7.29 (dd, ⁴J_{HH} = 4.8 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H-15), 7.67 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-4'), 7.92 (dt, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz (d), ³J_{HH} = 7.6 Hz (t), 2H, H-14), 7.94 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 8.20 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 8.22 (br s, 2H, H-13), 8.45 (ddd, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2H, H-16) 8.51 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-5'). H-13 wird verdeckt durch H-4/5.

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 32.9 (C11), 35.8 (C10), 111.6 (C2/7), 114.9 (C4/5), 117.3 (C5'), 123.8 (C4'), 124.2 (C15), 124.6 (C13), 125.3 (C1/8), 128.1 (C4a/5a), 136.7 (C1a/8a), 138.6 (C14), 139.9 (C3/6), 150.0 (C16), 155.5 (C12), 182.2 (d, ¹J_{RhC} = 46.4 Hz, C2'), 194.8 (d, ¹J_{RhC} = 71.4 Hz, CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 702.21 (50) [M²⁺-CO+Cl]⁺, 528.63 (50) [M²⁺-2Py-CO+OH]⁺.

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein.³⁹

9.2.28

Darstellung von $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{CO}]$ (**6-RhCO**)

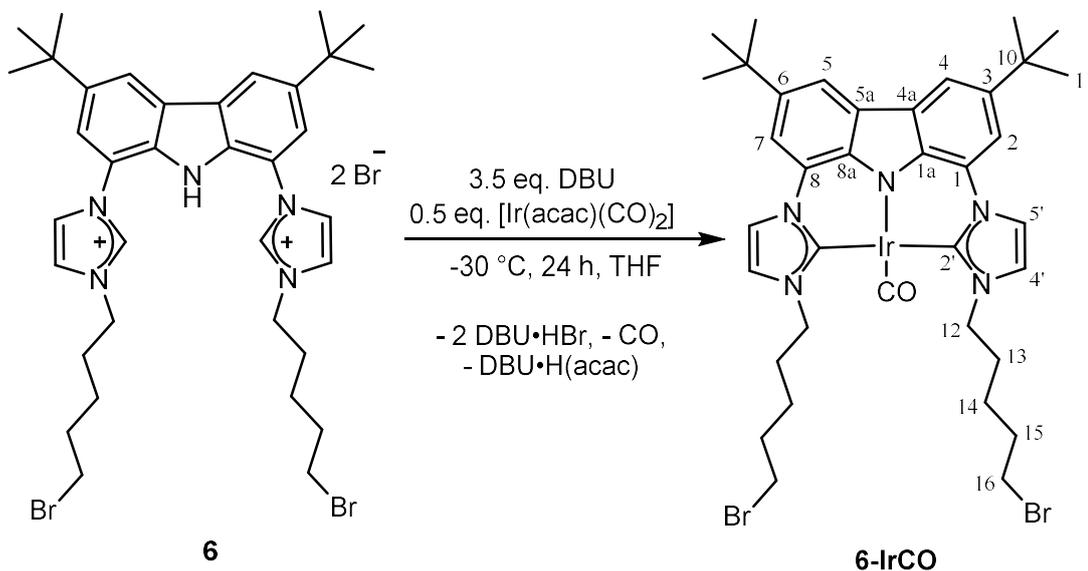
Es wird **6** (15.0 mg, 17 μmol , 1.0 Äq) in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.45 mL deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (7.8 μL , 52 μmol , 3.0 Äq) versetzt. Nach wenigen Minuten wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (3.4 mg, 9 μmol , 0.5 Äq) hinzugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird über Nacht bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und am nächsten Tag filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat entfernt. Anschließend mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **6-RhCO** ist ein gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): $\delta = 1.53$ (s, 18H, H-11), 1.61 – 1.66 (m, 4H, H-14), 1.94 – 2.01 (m, 4H, H-15), 2.15 – 2.22 (m, 4H, H-13), 3.46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 4H, H-16), 4.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$, 4H, H-12), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H-4'), 7.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7), 8.13 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-4/5), 8.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz): $\delta = 26.5$ (C14), 31.6 (C13), 32.9 (C11), 33.8 (C15), 34.4 (C16), 35.7 (C10), 52.7 (C12), 111.8 (C2/7), 114.8 (C4/5), 117.8 (C5'), 123.2 (C4'), 126.0 (C1/C-8), 127.8 (C4a/5a), 137.7 (C1a/8a), 139.7 (C3/6), 182.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 45.9 \text{ Hz}$, C2'), 198.15 (br s, CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 992.0 (10) $[\text{M}+\text{DBUH}]^+$, 912.2 $[\text{M}+\text{DBUH}-\text{Br}]^+$, 1024.0 $[\text{M}+\text{DBUH}+\text{MeOH}]^+$, 153.1 (100) $[\text{DBUH}]^+$.

9.2.29

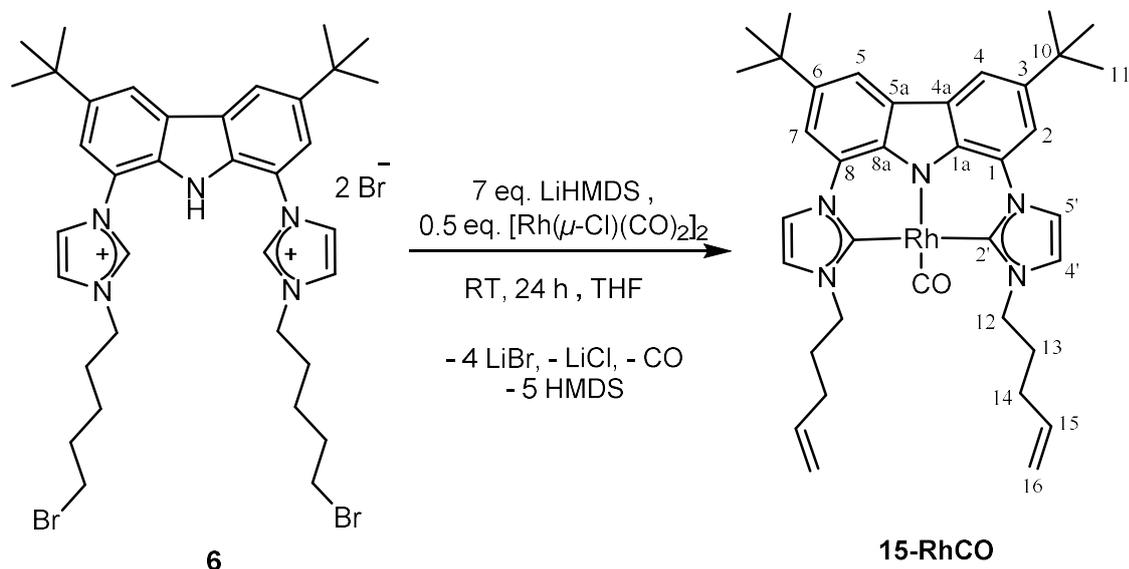
Darstellung von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Brompentyl}})\text{CO}]$ (**6-IrCO**)

Es wird **6** (15.0 mg, 17 μmol , 1.0 Äq) vorgelegt, in 0.45 mL deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (7.8 μL , 52 μmol , 3.0 Äq) versetzt und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach zehn Minuten wird $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (6.0 mg, 17 μmol , 1.0 Äq) hinzugegeben. Die Reaktion erfolgt über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Es resultiert eine gelbe Reaktionslösung von **6-IrCO**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt eine vollständige Umsetzung. Allerdings ist der Komplex nur bei Kühlung stabil.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 400.11 MHz): $\delta = 1.51 - 1.57$ (s, 22H, H-11, H-14), 1.94 – 2.00 (m, 4H, H-15), 2.17 – 2.27 (m, 4H, H-13), 3.51 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-16), 4.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H-12), 7.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.95 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-2/7), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H-4/5), 8.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 100.61 MHz): $\delta = 26.4$ (C14), 31.2 (C13), 32.8 (C11), 33.8 (C15), 35.0 (C16), 35.8 (C10), 52.7 (C12), 112.2 (C2/7), 114.6 (C4/5), 117.1 (C5'), 123.9 (C4'), 126.1 (C8/1), 127.7 (C4a/5a), 136.2 (C1a/8a), 140.6 (C3/6), 174.8 (C2'), 185.6 (CO).

9.2.30

Darstellung von [Rh(bimca^{Pentylen})CO] (**15-RhCO**)

Es wird **6** (20.0 mg, 28 μmol , 1.0 Äq) mit LiHMDS (35.0 mg, 210 μmol , 7.5 Äq) und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ (5.4 mg, 14 μmol , 0.5 Äq) in 0.45 mL deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wird über Nacht bei -30°C gelagert und am nächsten Tag vom entstehenden Niederschlag abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vom Filtrat entfernt, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und erneut getrocknet. Das Produkt **15-RhCO** ist ein gelber Feststoff.

Zersetzung: ab 220°C

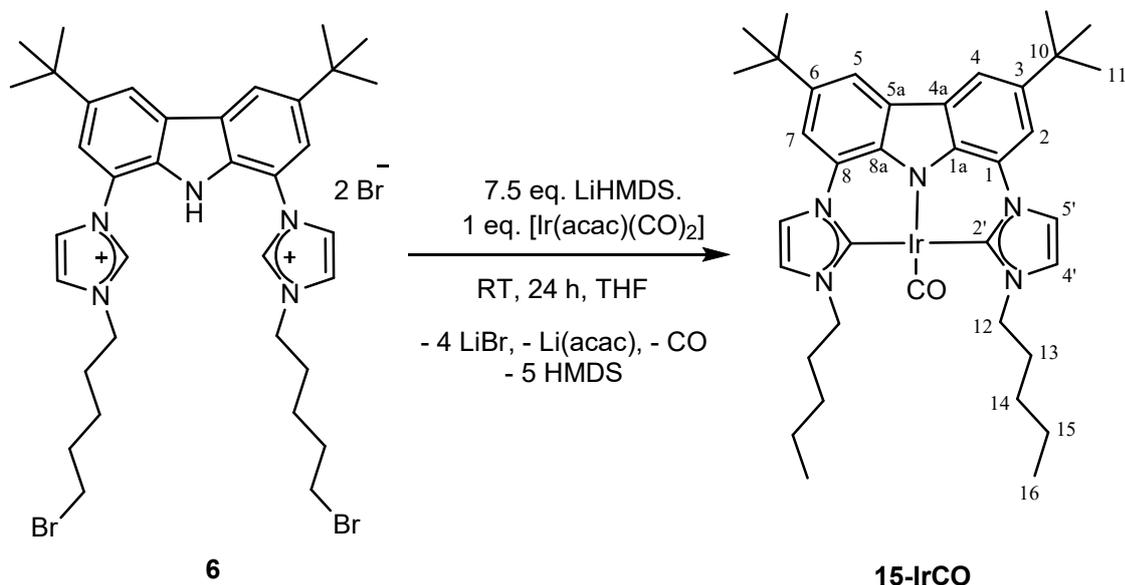
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ = 1.52 (s, 18H, H-11), 2.22 – 2.29 (m, 8H, H-14 und H-13), 4.67 (t, $^3J_{\text{HHA/B-13}}$ = 7.0 Hz, 4H, H-12), 5.00 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, $^3J_{\text{HHcis-15}}$ = 10.1 Hz, 2H, H-16), 5.10 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, $^3J_{\text{HHtrans-15}}$ = 17.0 Hz, 2H, H-16), 5.92 (ddt, $^3J_{\text{HH-14}}$ = 7.0 Hz, $^3J_{\text{HHcis-16}}$ = 10.1 Hz, $^3J_{\text{HHtrans-16}}$ = 17.0 Hz, 2H, H-15), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4'), 7.77 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-2/7), 8.12 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, 2H, H-4/5), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 2H, H-5').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 100.61 MHz): δ = 31.6 (C13), 32.1 (C14), 32.8 (C11), 35.7 (C10), 52.5 (C12), 111.7 (C2/7), 114.6 (C4/5), 115.7 (C16), 117.7 (C5'), 123.2 (C4'), 126.0 (C8/1), 127.7 (C4a/5a), 137.7 (C1a/8a), 138.8 (C15), 139.6 (C3/6), 182.3 (d, $^1J_{\text{RhC}}$ = 46.4 Hz, C2'), 198.4 (d, $^1J_{\text{RhC}}$ = 71.6 Hz, CO).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 1914.

MS (ESI⁺, MeCN, m/z (%)) = 580.21 (100) [M-Pentyl-CO]⁺, 528.59 [M+OH-2pentenyl-CO]⁺.

9.2.31 Darstellung von [Ir(bimca^{Pentyl})CO] (**15-IrCO**)



Es wird **6** (20.0 mg, 23 μmol , 1.0 Äq) mit LiHMDS (19.2 mg, 114 μmol , 7.5 Äq) und [Ir(acac)(CO)₂] (7.9 mg, 23 μmol , 1.0 Äq) in 0.45 mL deuteriertem Tetrahydrofuran suspendiert und auf -30 °C gekühlt. Die Reaktion erfolgt über Nacht. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert, vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Das Produkt **15-IrCO** ist ein gelber Feststoff.

Zersetzung: ab 200 °C

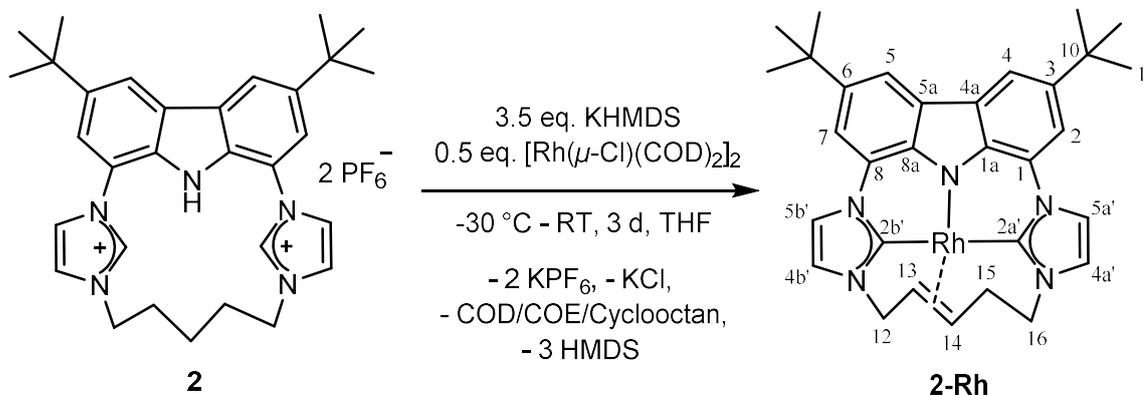
¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.53 (s, 18H, H-11), 1.76 – 1.80 (m, 10H, H-15, H-16), 1.86 – 1.92 (m, 2H, H-14), 2.27 – 2.47 (m, 4H, H-13, H-14), 2.77 – 2.85 (m, 2H, H-13), 4.14 – 4.22 (m, 2H, H-12), 5.16 – 5.22 (m, 2H, H-12), 7.45 (d, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-4'), 7.78 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-2/7), 7.97 (d, ³*J*_{HH} = 2.0 Hz, 2H, H-5'), 8.17 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H-4/5).

¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 27.8, 28.6 (C15, C16), 32.9 (C11), 35.0 (C13, C14), 35.8 (C10), 55.8 (C12), 112.2 (C2/7), 115.3 (C4/5), 117.1 (C5'), 123.2 (C4'), 127.1 (C8/1), 127.7 (C4a/5a), 138.4 (C1a/8a), 140.5 (C3/6), 177.1 (C2'), 186.1 (CO).

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 670.2 (50) [M-CO-Pentyl]⁺, 528.5 (100) [M-2t-Bu-Pentyl-CO+MeCN]⁺.

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 1871.

9.2.32 Darstellung von [Rh(bimca^{C5})] (2-Rh)



Zur Synthese wird **2** (15.6 mg, 22 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (15.3 mg, 77 μmol , 3.5 Äq) vorgelegt und in 2 mL THF deprotoniert. Nach 5 Minuten wird $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]_2$ (5.40 mg, 11 μmol , 0.5 Äq) zugegeben und gerührt bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gelagert. Die Lösung wird anschließend filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum verbleibt das Produkt **2-Rh** als ein roter Feststoff.

Ausbeute: 11.0 mg (98 %)

Zersetzung: ab $250\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400.11 MHz): $\delta = 1.56, 1.57$ (s, 9H, H-11), 2.12 – 2.28 (m, 2H, H-15), 3.08 – 3.10 (m, 1H, H_B-16), 3.56 – 3.65 (m, 2H, H_A-16 und H_B-12), 3.82 – 3.91 (m, 2H, H_A-12 und H-14), 4.40 – 4.45 (m, 1H, H-13), 6.14, 6.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H-4'), 7.16 (br s, 1H, H-5', verdeckt durch Benzolsignals), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H-5'), 7.61, 7.71 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H-2 oder H-7), 8.49, 8.51 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H-4 oder H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.61 MHz): $\delta = 31.3$ (C15), 32.92, 33.0 (C11), 35.38, 35.45 (C10), 44.9 (C16), 51.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 13.0$ Hz, C13), 52.9 (C12), 57.8 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 13.0$ Hz, C14), 109.6, 110.4 (C2 oder C7), 113.8 (C5'), 114.4 (C4 oder C5), 114.4 (C5'), 114.5 (C4 oder C5), 117.8, 121.3 (C4'), 125.8, 126.2 (C1 oder C8), 136.3, 137.1 (C8a oder C1a), 139.3, 139.7 (C3 oder C6), 185.2, 190.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 42.2$ Hz, C2'). Die Signale von C4 und C5 liegen verdeckt vom Benzolsignal.

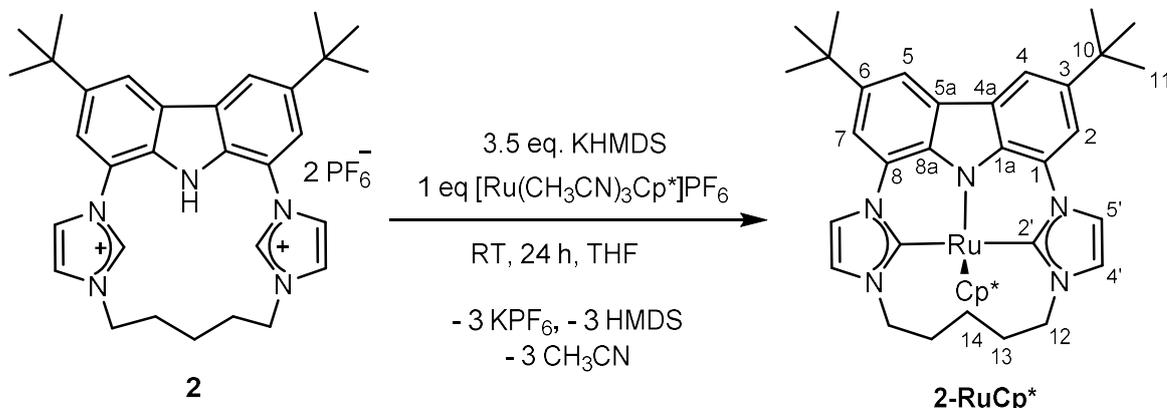
¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ = 1.54, 1.54 (s, 9H, H-11), 2.33 – 2.42 (m, 1H, H_B-15), 2.51 – 2.56 (m, 1H, H_A-15), 3.80 – 3.83 (m, 1H, H-14), 3.96 – 4.00 (m, 1H, H_B-16), 4.04 – 4.15 (m, 2H, H_A-16 und H_B-12), 4.33 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 1H, H_A-12), 4.61 – 4.66 (m, 1H, H-13), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H_A-5'), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H_B-5'), 7.78, 7.85 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H-2 oder H-7), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H_B-4'), 8.14, 8.15 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H-4 oder H-5), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, H_A-4').

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ = 31.9 (C15), 32.90, 32.95 (C11), 35.71, 35.77 (C10), 45.3 (C16), 51.9 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 13.0$ Hz, C13), 53.4 (C12), 58.6 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 13.0$ Hz, C14), 109.9, 110.7 (C2 oder C7), 113.9, 114.0 (C4 oder C5), 114.7 (C_A4'), 115.2 (C_B4'), 118.9 (C_B5'), 122.4 (C_A5'), 126.0, 126.4 (C8 oder C1), 127.8, 127.8 (C4a oder C5a), 136.2, 137.0 (C1a oder C8a), 139.3, 139.7 (C3 oder C6), 185.3 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 42.2$ Hz, C_A2'), 190.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 42.2$ Hz, C_B2').

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 579.21 (100) [M]⁺, 668.25 [M+COD]⁺.

EA (C₃₃H₃₄N₅Rh · C₄H₈O): Berechnet (in %): C 64.91, H 5.91, N 10.81; Gefunden (in %): C 65.08, H 6.98, N 10.77.

9.2.1 Darstellung von [Ru(bimca^{C5})Cp*] (2-RuCp*)⁵⁸



In einer modifizierten Synthese⁵⁸ wird **2** (40.0 mg, 52 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) mit KHMDS (33.1 mg, 161 μmol , 3.2 $\text{\AA}q$) versetzt und in 1 mL THF suspendiert. Die Reaktion ist nach fünf Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen. Unter Kühlung wird anschließend [Ru(CH₃CN)₃Cp*]PF₆ (24.0 mg, 52 μmol , 1.0 $\text{\AA}q$) zugegeben. Die Reaktion erfolgt über Nacht bei RT. Das Lösungsmittel wird anschließend entfernt und das Produkt mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels liegt das Produkt **2-RuCp*** als ein roter Feststoff vor.

Ausbeute: 28 mg (84%)

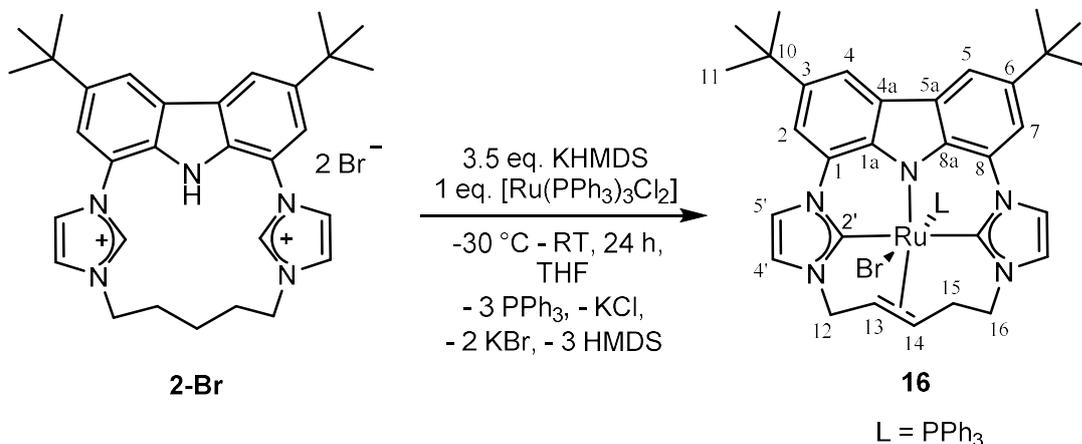
¹H-NMR (MeCN, 400.11 MHz): δ = 0.95 – 1.01 (m, 2H, H-14), 1.05 (s, 15H, CH₃-Cp*), 1.47 (s, 18H, H-11), 1.61 – 1.78 (m, 2H, H_B-13), 1.95 – 2.09 (m, 2H, H_A-13), 4.13 (td, ³*J*_{HHA/B-13} = 3.1 Hz (t), ²*J*_{HHA-12} = 13.5 Hz (d), 2H, H_B-12), 5.64 (t, ^{2/3}*J*_{HH} = 13.5 Hz, 2H, H_A-12), 7.24 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-2/7), 7.25 (d, ³*J*_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-5'), 7.71 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5), 7.91 (d, ³*J*_{HH} = 2.2 Hz, 2H, H-4').

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, THF-d₈): δ = 10.2 (Cp*), 16.8 (C14), 33.0 (C11), 35.4 (C13), 35.6 (C10), 50.9 (C12), 83.4 (Cp*), 106.6 (C2/7), 114.2 (C4/5), 119.1 (C4'), 120.6 (C5'), 126.9 (C4a/5a), 129.2 (C1/8), 137.7 (C3/C6), 143.4 (C1a/8a), 196.2 (C2').

Die Verschiebungen stimmen mit der Literatur überein und wurden hier lediglich spezifiziert.⁵⁸

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN) berechnet für [M]⁺ = 715.31825; Gemessen = 715.31911 relative Massenabweichung = 0.34 ppm.

9.2.1 Darstellung von [Ru(bimca^{C5})(PPh₃)Br] (**16**)



Zur Synthese wird **2-Br** (20.3 mg, 32 μmol , 1.0 Äq) mit KHMDS (20.4 mg, 95 μmol , 3.3 Äq) vorgelegt und in 2 mL THF deprotoniert. Nach 5 Minuten wird [Ru(PPh₃)₃Cl₂] (30.0 mg, 32 μmol , 1.0 Äq) zugegeben und für 5 Minuten gerührt bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Lösung für 24 h bei -30 °C gelagert. Hierbei fällt das Produkt in Form roter Kristalle aus der Lösung aus. Diese werden anschließend mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen. Das Produkt **16** ist ein roter, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (DCM-d₂, 400.11 MHz): $\delta = 1.45$ (s, 18H, H-11), 1.93 – 2.03 (m, 1H, H-15), 3.29 – 3.34 (m, 1H, H-15), 4.09 – 4.13 (m, 1H, H-16), 4.43 – 4.55 (m, 2H, H-16 und H-12), 4.75 – 4.81 (m, 1H, H-12), 5.07 – 5.10 (m, 1H, H-14), 5.20 – 5.27 (m, 1H, H-13), 7.29 – 7.35 (m, 10H*, PPh₃), 7.38 (br s, 1H, H-4'), 7.46 – 7.59 (m, 10H*, PPh₃), 7.65 (br s, 1H, H-2/7 oder H-4/5, verdeckt vom PPh₃-Signal), 7.63 – 7.70 (m, 6H*, PPh₃), 7.76 (br s, 1H, H-2, H-7 oder H-4, H-5), 7.73 (br s, 1H, H-4'), 7.98 (br s, 1H, H-5'), 8.16, 8.17 (s, 1H, H-2, H-7 oder H-4, H-5), 8.29 (br s, 1H, H-5'). Ein weiteres H-5'-Signal liegt unterhalb des Triphenylphosphansignals bei 7.29 – 7.35. ppm.

*Aufgrund beider in Lösung vorliegender Isomere sind an dieser Stelle auch die Signale des in geringerer Konzentration vorliegenden Isomers. Aus diesem Grund stimmen die Integralverhältnisse nicht.

¹³C{¹H}-NMR (DCM-d₂, 100.61 MHz): $\delta = 31.3$ (C15), 32.49, 32.54 (C11), 35.23, 35.30 (C10), 51.5, 52.1 (C12 oder C16), 81.6 (C13), 88.4 (C14), 109.8, 111.4 (C2 oder C7), 115.0, 115.1 (C4 oder C5), 117.0 (C5a'), 118.3 (C5b'), 119.6 (C4a'), 123.9 (C4b'),

127.5, 127.8 (C4a oder C5a), 129.0 – 129.3 (m, CPh₃), 132.4 – 132.5 (m, CPh₃), 134.2 (¹J_{PC} = 19.7 Hz, CPh₃), 135.8 (C1a oder C8a), 139.2, 139.5 (C3 oder C6). C2a' und C2b' können nicht detektiert werden. C1 und C8 liegt unterhalb des Triphenylphosphansignals bei 129.0 – 129.3 ppm.

¹H-NMR (MeOD-d₄, 400.11 MHz): δ = 1.56, 1.57 (s, 9H, H-11), 2.30 – 2.70 (m, 2H, H-15), 3.59 – 3.67 (m, 1H, H-12), 3.76 – 3.82 (m, 1H, H-16), 4.08 – 4.14 (m, 1H, H-12), 4.33 – 4.36 (m, 1H, H-16), 4.71 – 4.76 (m, 1H, H-14), 5.01 – 5.12 (m, 1H, H-13), 6.44 – 6.48 (m, 9H*, PPh₃), 6.79 – 6.83 (m, 9H*, PPh₃), 7.04 – 7.12 (m, 6H*, PPh₃), 7.73 (br s, 1H, H-5a', H5b' oder H-4a', H-4b'), 7.75, 7.83 (br s, 1H, H-2, H-7 oder H-4, H-5), 7.88 (br s, 1H, H-5a', H5b' oder H-4a', H-4b'), 7.90 (br s, 1H, H-2, H-7 oder H-4, H-5), 8.43 (s, 1H, H-2, H-7 oder H-4, H-5), 8.57, 8.58 (br s, 2H, H-5a', H5b' oder H-4a', H-4b').

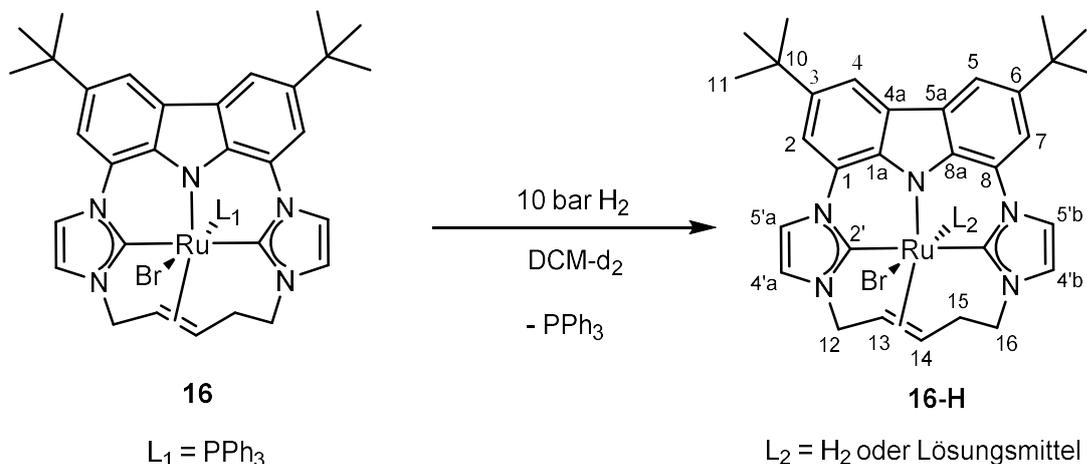
*Aufgrund beider in Lösung vorliegender Isomere sind an dieser Stelle auch die Signale des in geringerer Konzentration vorliegenden Isomers. Aus diesem Grund stimmen die Integralverhältnisse nicht.

¹³P{¹H}-NMR (MeOD-d₄, 161.97 MHz): δ = 32.4 (unbekanntes Nebenprodukt), 64.3, 67.8.

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 840.2 (100) [M-Br]⁺, 480.3 (10) [Ligand]⁺.

EA (C₄₉H₄₉BrN₅PRu): Berechnet (in %): C 63.98, H 5.37, N 7.61; Gefunden (in %): C 63.74, H 5.63, N 7.33.

9.2.1 Darstellung von [Ru(bimca^{C5})BrL] (16-H)



Dazu wird **16** in Dichlormethan vorgelegt und mit 10 bar Wasserstoff begast. Nach 24 h wird es NMR-spektroskopisch analysiert.

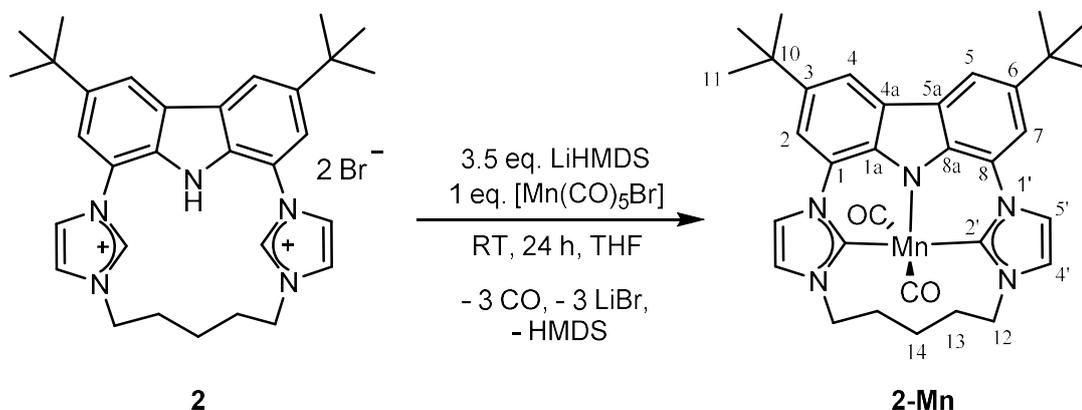
¹H-NMR (DCM-d₂, 400.11 MHz): $\delta = 1.45$ (s, 18H, H-11), 1.90 – 1.98 (m, 1H, H-15), 3.29 – 3.33 (m, 1H, H-15), 4.09 – 4.13 (m, 1H, H-16), 4.44 – 4.48 (m, 2H, H-12 und H-16), 4.75 – 4.88 (m, 1H, H-12), 5.13 – 5.18 (m, 1H, H-13), 5.26 – 5.29 (m, 1H, H-14), 7.29 – 7.36 (m, freies PPh₃), 7.39 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz 1H, H-4a'), 7.65 (br s, 1H, H-7), 7.73 (br s, 1H, H-2), 8.00 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H-5'b), 8.16 (br s, 1H, H-4/5), 8.17 (br s, 1H, H-4/5), 8.29 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H-5a'). Ein weiteres H-4'b liegt unter dem Triphenylphosphansignals bei 7.29 – 7.35. ppm.

¹³C{¹H}-NMR (DCM-d₂, 100.61 MHz): $\delta = 31.6$ (C15), 32.50, 32.55 (C11), 35.2, 35.3 (C10), 51.5, 52.2 (C12 oder C16), 81.5 (C13), 86.9 (C14), 109.8 (C7), 111.3 (C2), 115.1, 115.3 (C4 oder C5), 117.0 (C5'b), 118.3 (C5a'), 119.7 (C4'b), 123.9 (C4a'), 127.5 (Cq), 127.8 (Cq), 129.0 (²J_{PC} = 6.7 Hz, CPPh₃), 129.1 (CPPh₃), 134.2 (¹J_{PC} = 19.8 Hz, CPPh₃), 135.8 (Cq), 139.4, 139.6 (C3 oder 6).

C2' kann leider nicht detektiert werden. Cq = C1a, C8a, C1, C8, C4a, C5a.

¹³P{¹H}-NMR (DCM-d₂, 161.97 MHz): -5.49 (freies PPh₃).

9.2.1 Darstellung von [Mn(bimca^{C5}) (CO)₂] (2-Mn)



In einem Schlenkrohr werden **2** (49.8 mg, 78 μmol , 1.0 Äq) und LiHMDS (52.0 mg, 310 μmol , 3.5 Äq) mit 4.5 mL Tetrahydrofuran versetzt. Zu dieser Lösung werden Pentacarbonylmangan(I)-bromid (21.3 mg, 78 μmol , 1.0 Äq) und nochmals 1.5 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung wird vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff getrocknet. Der Feststoff wird sieben Mal mit je 10 mL Toluol extrahiert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **2-Mn** wird als gelber Feststoff erhalten.

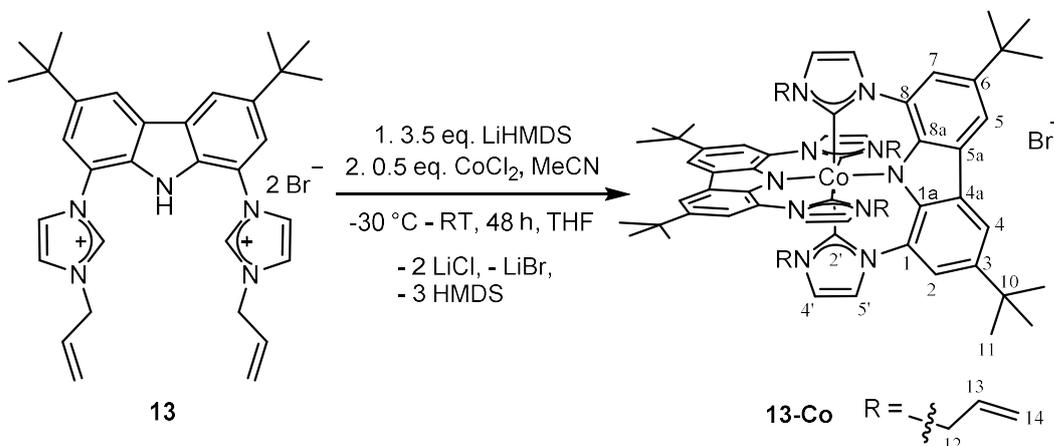
Ausbeute: 23 mg (50 %).

¹H-NMR (THF-*d*₈, 400.11 MHz): δ = 1.49 (s, 20H, H-11, H-14), 1.88 – 1.98 (m, 2H, H-13), 2.05 – 2.22 (m, 2H, H-13), 4.43 (pd, ^{2/3}*J*_{HH} = 13.0 Hz, 2H, H-12), 5.41 (pt, ^{2/3}*J*_{HH} = 13.0 Hz, 2H, H-12), 7.46 (br s, 2H, H-4'), 7.55 (br s, 2H, H-2/7), 7.91 (br s, 2H, H-4/5) 8.05 (br s, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (THF-*d*₈, 100.61 MHz): δ = 32.9 (C11), 34.9 (C13), 35.8 (C10), 51.0 (C12), 109.1 (C2/7), 115.7 (C4/5), 121.2 (C4'), 123.0 (C5'), 127.2 (C1/8, C4a/5a), 127.6 (C1/8, C4a/5a), 139.4 (C3/6), 146.5 (C1a/8a). C14, CO und C2' sind leider nicht detektiert.

MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) = 561.2 (15) [M]⁺, 560.0 (15) [M-H]⁺, 533.2 [M-CO]⁺, 496.3 (100) [M+OH⁻-Mn-2CO]⁺.

9.2.2 Darstellung von [Co(bimca^{allyl})₂] (13-Co)



13 (25.0 mg, 38 μmol , 1.0 Äq) wird mit LiHMDS (22.4 mg, 134 μmol , 3.5 Äq) in Tetrahydrofuran (1 ml) gelöst. Dazu wird eine Lösung von Cobalt(II)-dichlorid (2.5 mg, 19 μmol , 0.5 Äq) in Acetonitril (1.0 ml) gegeben und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Tage gelagert. Nach einem weiteren Tag an RT wird das Lösungsmittel in Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan und Diethylether gewaschen. Das Produkt **13-Co** ist ein oranger Feststoff.

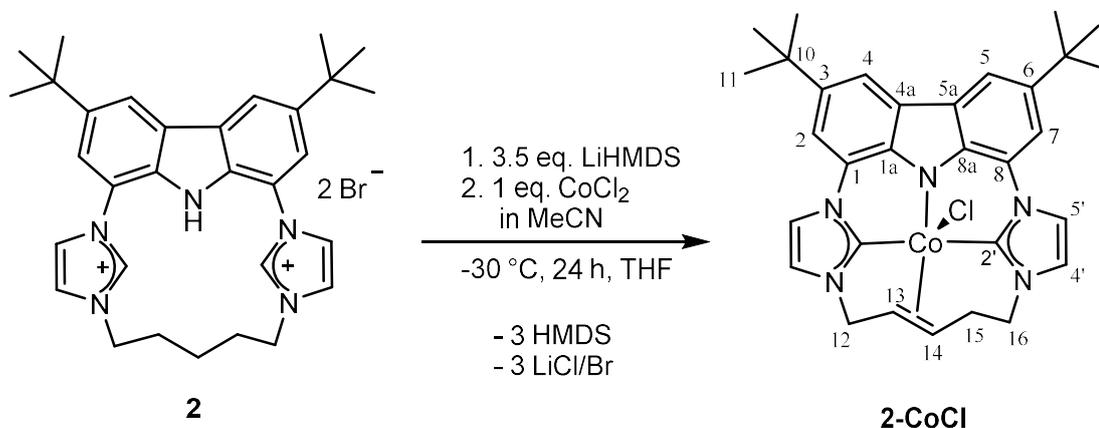
Zersetzung: ab $300\text{ }^\circ\text{C}$

¹H-NMR (MeCN-d₃, 400.11 MHz): $\delta = 1.50$ (s, 18H, H-11), 2.50 (dd, $^3J_{\text{HH-13}} = 7.2$ Hz, $^2J_{\text{HHB-12}} = 15.0$ Hz, 4H, H_A-12), 2.60 (dd, $^3J_{\text{HH-13}} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{HHA-12}} = 15.0$ Hz, 4H, H_B-12), 4.08 (dd, 4H, $^2J_{\text{HHcis-14}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{HH-13}} = 16.7$ Hz, H_{trans}-14), 4.44 (dddd, $^3J_{\text{HHB-12}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{HHA-12}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HHcis-14}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HHtrans-14}} = 16.7$ Hz, 4H, H-13), 4.54 (d, $^3J_{\text{HH-13}} = 10.0$ Hz, 4H, H_{cis}-14), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-4'), 7.60 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-2/7), 8.09 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-4/5), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2H, H-5').

¹³C{¹H}-NMR (MeCN-d₃, 100.61 MHz): $\delta = 32.5$ (C11), 35.9 (C10), 51.4 (C12), 110.1 (C2/7), 116.3 (C4/5), 118.8 (C14), 120.6 (C5'), 125.5 (C1/8), 125.6 (C4'), 128.9 (C4a/5a), 133.6 (C13), 135.4 (C1a/8a), 142.1 (C3/6). C-2' konnte nicht identifiziert werden.

MS (ESI⁺, MeCN, m/z (%)) = 1039.44 (100) [M]⁺, 519.30 (10) [M]²⁺.

9.2.3 Darstellung von [Co(bimca^{C5})Cl] (2-CoCl)



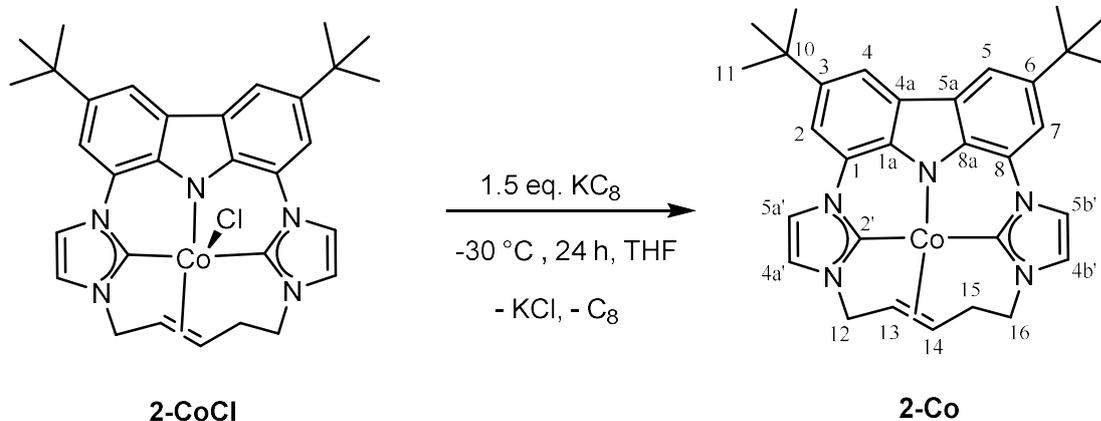
In einem Schlenkrohr wird **2** (51.4 mg, 80 μmol , 1.0 Äq) mit LiHMDS (46.9 mg, 280 μmol , 3.5 Äq) in 5.0 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird Cobalt(II)-dichlorid (10.7 mg, 80 μmol , 1.0 Äq), vorgelöst in 1.0 mL MeCN, zugegeben. Die tiefrote Lösung wird über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der entstandene Feststoff im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird mit *n*-Pentan gewaschen, dreimal mit 5.0 mL Toluol extrahiert und der Extrakt im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknen wird **2-CoCl** als schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 36 mg (78 %)

Zersetzung: ab 307 °C.

MS (ESI⁺, MeCN, m/z (%)) = 535.2 (100) [M-Cl]⁺, 551.2 (20) [M+OH⁻-Cl]⁺.

9.2.4 Darstellung von [Co(bimca^{C5})] (2-Co)



Zu in THF gelöstem **2-CoCl** (20.0 mg, 35 μmol , 1.0 Äq), wird Kaliumgraphit (7.0 mg, 52 μmol , 1.5 Äq) zugegeben. Nach einer Nacht bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt eine rote Lösung vor. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels liegt **2-Co** als ein roter Feststoff vor.

Ausbeute: 15 mg (80 %)

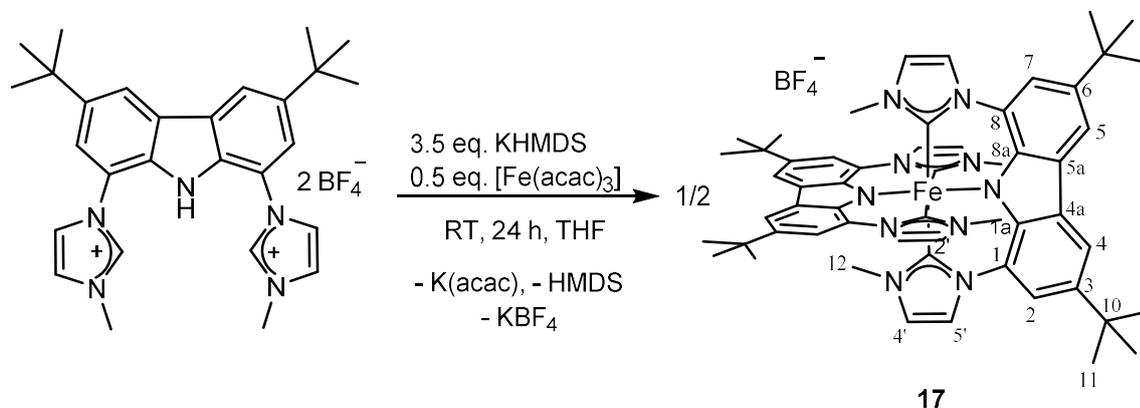
Zersetzung: ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$

¹H-NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): $\delta = 1.53, 1.54$ (s, 9H, H-11), 1.78 – 1.84 (m, 1H, H_B-15), 2.14 – 2.21 (m, 1H, H_A-15), 2.80 (dd, $^3J_{\text{HH}-13} = 2.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HHA/B-15}} = 10.9 \text{ Hz}$, 1H, H-14), 3.60 – 3.63 (m, 2H, H_B-12 und H-13), 3.96 (td, $^3J_{\text{HH}-15} = 3.3 \text{ Hz}$ (t), $^2J_{\text{HH}-16} = 13.1 \text{ Hz}$ (d), 1H, H-16), 4.09 (m, 2H, H_A-12 und H-16), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H-4b'), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H-4a'), 7.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, H-7), 7.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H-5a'), 8.08 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2H, H-4/5), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H-5b').

¹³C{¹H}-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): $\delta = 31.4$ (C15), 32.88, 32.92 (C11), 35.7, 35.8 (C10), 36.9 (C13), 43.6 (C14), 45.5 (C16), 54.0 (C12), 108.8 (C2), 109.6 (C7), 113.2, 113.3 (C4 oder C5), 114.9 (C5b'), 115.8 (C5a'), 119.9 (C4a'), 124.0 (C4b'), 125.0 (C8), 125.5 (C1), 128.2, 128.4 (C4a oder C5a), 136.4, 136.7 (C1a oder C8a), 140.1, 140.5 (C3 oder C6), 187.4 (C2'b, aus HMBC), 194.2 (C2'a, aus HMBC).

MS (HR-ESI⁺, CH₃CN) berechnet für [M]⁺ = 535.21407; Gemessen = 535.21381
relative Massenabweichung = 0.49 ppm.

9.2.1 Darstellung von [Fe(bimca)₂BF₄] (17)



Zu (Hbimca^{Me})₂·2HBF₄ (45.0 mg, 73 μmol, 1.0 Äq) in THF (2.0 ml) wird KHMDS (51.0 mg, 255 μmol, 3.5 Äq) zugegeben. Nach wenigen Minuten wird [Fe(acac)₃] (12.9 mg, 36 μmol, 0.5 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff dreimal mit *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wird das Produkt aus dem Feststoff fünfmal mit je 4 mL Toluol extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liegt das Produkt **17** als grüner Feststoff vor.

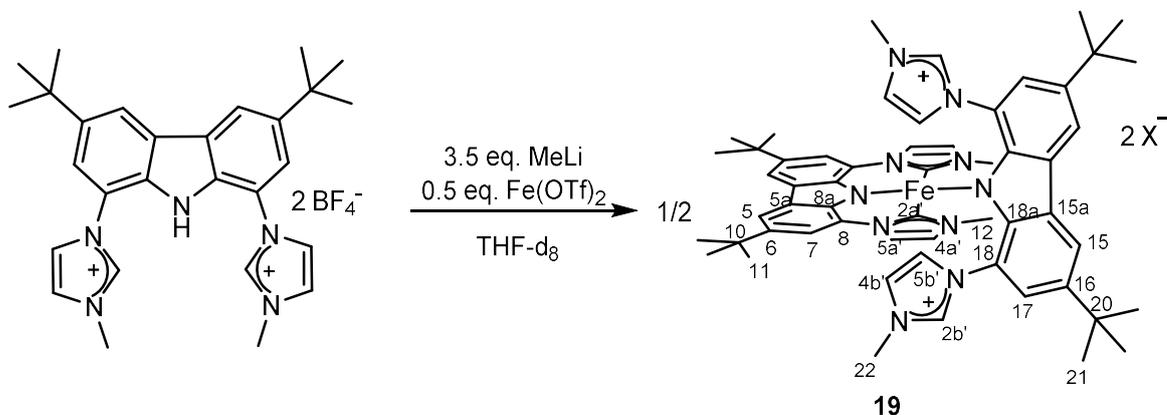
Ausbeute: 38 mg (66 %).

Zersetzung: ab 190 °C

HR-MS (ESI+, MeCN, m/z (%)) berechnet für [M]⁺ = 932.46421; Gemessen = 932.46593; rel. Massenabweichung: 2.00 ppm.

EA (C₅₆H₆₄BF₄FeN₁₀ · 1.3 C₇H₈): Berechnet (in %): C 68.61, H 6.58, N 12.29; Gefunden (in %): C 68.52, H 6.99, N 12.40.

9.2.2

Darstellung von [Fe(bimca)₂] (19)

Eine Lösung aus (Hbimca^{Me})·2HBF₄ (17.2 mg, 28 μmol, 1.0 Äq) in THF (1.3 ml) wird mit LiHMDS (16.3 mg, 98 μmol, 3.5 Äq) versetzt. Nach wenigen Minuten wird [Fe(OTf)₂] (4.9 mg, 14 μmol, 0.5 Äq) zugegeben und das Reaktionsgemisch für vier Tage bei 60 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und in MeCN aufgenommen. Das Produkt **19** ist ein grüner Feststoff.

¹H-NMR (MeCN-d₃, 400.11 MHz): δ = 1.47 (s, 9H, H-11), 1.52 (s, 9H, H-21), 3.90 (s, 3H, H-12), 4.43 (s, 3H, H-22), 7.47 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, H-4a'), 7.52 (br s, 1H, H-4b'), 7.57 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H-7 oder H-17), 7.59 (br s, 1H, H-5b'), 7.88 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H-7 oder H-17), 8.20 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, H-5a'), 8.31 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H-5 oder H-15), 8.52 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H-5 oder H-15), 8.73 (br s, 2H, H-2b').

¹³C{¹H}-NMR (MeCN-d₃, 100.61 MHz): δ = 32.1 (C11), 32.3 (C21), 35.6 (C10), 36.0 (C20), 36.4 (C12), 36.9 (C22), 111.7 (C7 oder C17), 116.1 (C5a'), 117.2, 121.1 (C5 oder C15), 123.4 (C4b'), 124.7, 125.7 (C4a'), 126.6 (C5b'), 132.8, 137.1 (C8a oder C18a), 139.7 (C2b'), 144.4, 144.6 (C6 oder C16). Es konnten nicht alle quartären C-Atome zugeordnet werden, aufgrund starker Verbreiterung der Signale.

10 Röntgenstrukturdaten

10.1 [(Hbimca^{C7})·2HPF₆] (3)

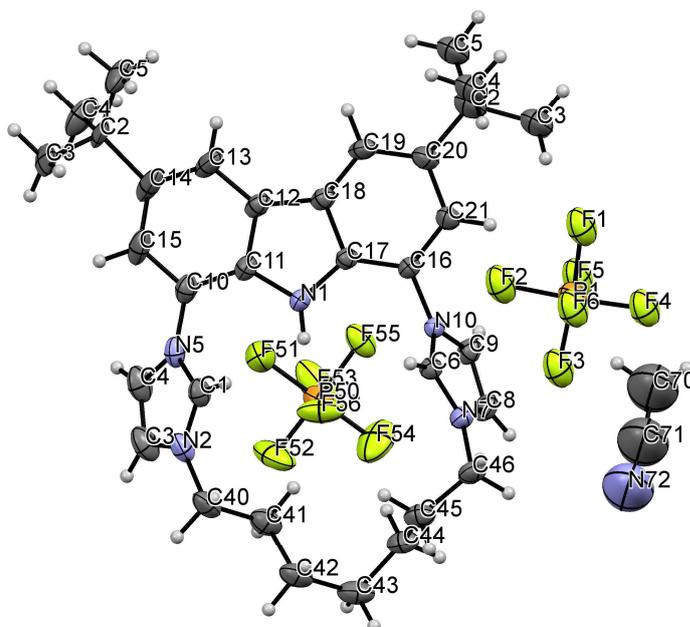


Tabelle 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4.

Strukturzeichen	mo_RB07_2	
Summenformel	C ₇₀ H ₉₂ F ₂₄ N ₁₂ P ₄	
Molare Masse	4250.0(3)	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁ /c	
Gitterkonstanten	$a = 14.1612(6)\text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.4649(10)\text{Å}$	$\beta = 116.5390(10)^\circ$
	$c = 13.7121(6)\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4250.0(3) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.314 Mg/m ³	

Absorptionskoeffizient μ	0.187 mm ⁻¹
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %
Kristallfarbe/Form	Farblos/ Plättchen
Gemessener Theta-Bereich	2.9705 bis 28.09°.
Gemessene Reflexe	76964
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	9995/646/510
Goodness-of-fit on F ²	1.037
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0825, wR2 = 0.2638
max/min Restelektronendichte	1.18 und -0.77 eÅ ⁻³

10.2 [(Hbimca^{C5Br})·2HPF₆] (6)

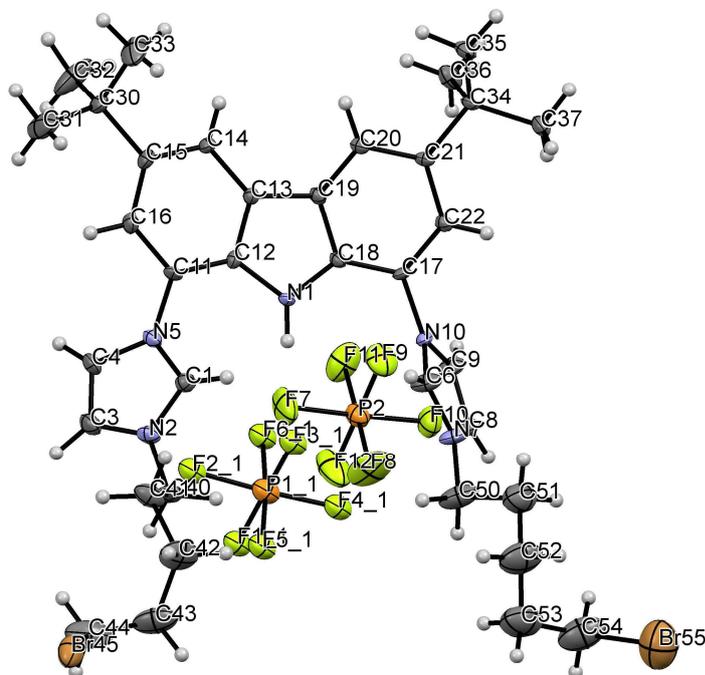


Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6.

Strukturzeichen	mo_PM14	
Summenformel	C ₃₆ H ₄₉ Br ₂ F ₁₂ N ₅ P ₂	
Molare Masse	1001.56	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 15.2984(10) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 26.4961(18) Å	<i>β</i> = 108.374(2)°
	<i>c</i> = 11.4100(7) Å	<i>γ</i> = 90°
Zellvolumen	4389.2(5) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.516 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i>	2.003 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %	

Kristallfarbe/Form	Farblos/ Nadel
Gemessener Theta-Bereich	3.858 bis 21.825°.
Gemessene Reflexe	89345
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	10879/137/512
Goodness-of-fit on F ²	1.037
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0. 1093, wR2 = 0. 3407
max/min Restelektronendichte	2.65 und -2.95 eÅ ⁻³

10.3 [(Hbimca^{C7Br})·2Br] (8)

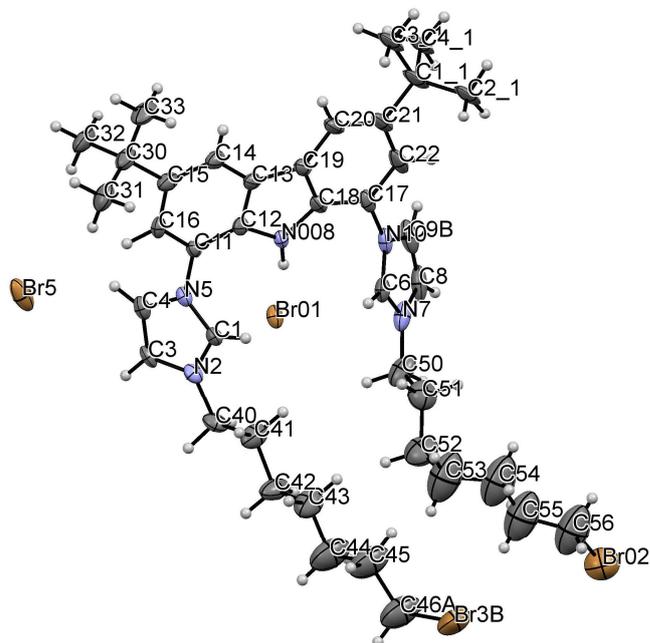


Tabelle 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8.

Strukturzeichen	mo_C7Br_0ma_sq	
Summenformel	C ₄₀ H ₅₆ Br ₄ N ₅	
Molare Masse	926.53	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 13.652(2) Å	α = 90°
	b = 33.649(6) Å	β = 100.417(3)°
	c = 10.0904(16) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4558.9(13) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.350 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	3.562 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.7 %	

Kristallfarbe/Form	Farblos/Plättchen
Gemessener Theta-Bereich	2.77 bis 21.45
Gemessene Reflexe	60259
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	10034 /3/451
Goodness-of-fit on F^2	1.033
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0977, wR2 = 0.2855
max/min Restelektronendichte	2.70 und -1.88 eÅ ⁻³

10.4 [Li(bimca^{C5})] (2-Li)

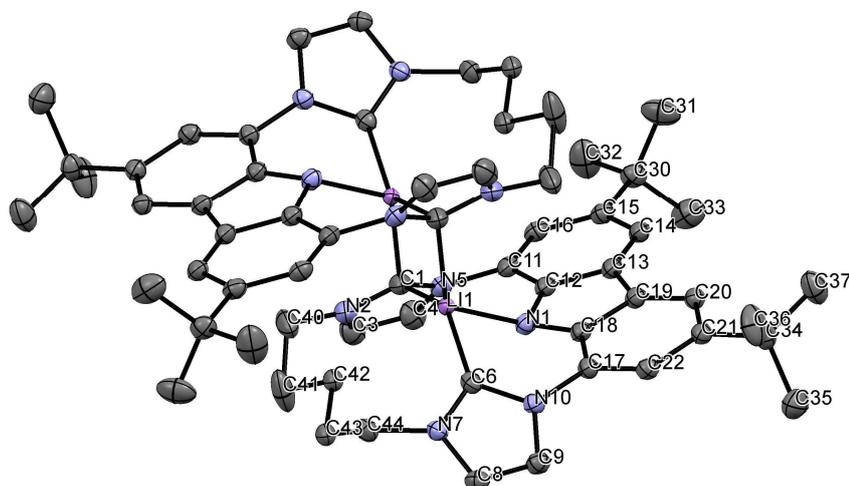


Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-Li.

Strukturzeichen	mo_RJC5Ru	
Summenformel	C ₅₅₈ H ₆₄₈ Li ₁₈ N ₉₀	
Molare Masse	8740.54	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	R ₃	
Gitterkonstanten	$a = 20.4638(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.4638(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 37.4037(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$
Zellvolumen	13564.9(8) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.070 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.064 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %	
Kristallfarbe/Form	Farblos/Plättchen	
Gemessener Theta-Bereich	2.4625 bis 28.17°.	
Gemessene Reflexe	82106	

Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	9840/0/353
Goodness-of-fit on F^2	1.040
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1536
max/min Restelektronendichte	0.69 und -0.41 $e\text{\AA}^{-3}$

10.5 [K(bimca^{C5})] (2-K)

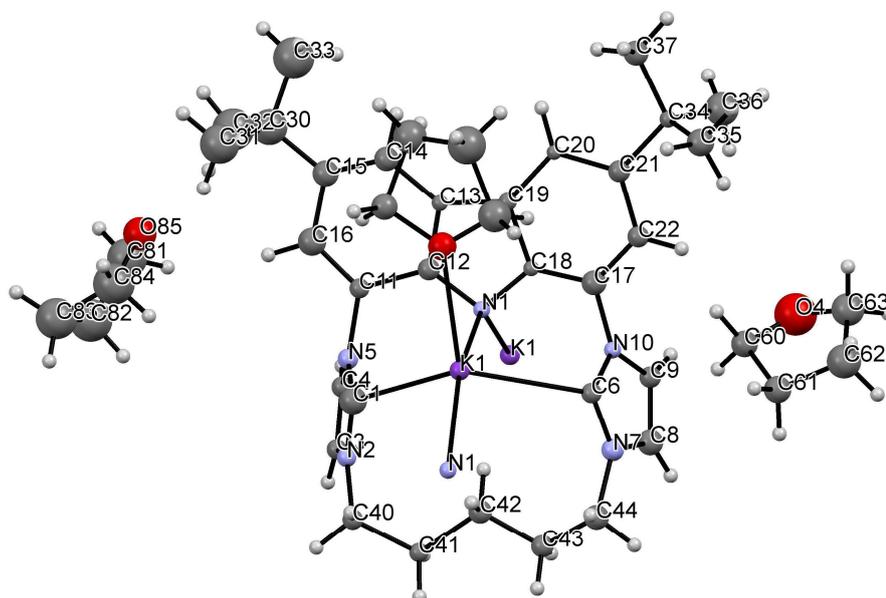


Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-K.

Strukturzeichen	mo_RJ97_0m_numerical	
Summenformel	C ₈₆ H ₁₂₀ K ₂ N ₁₀ O ₆	
Molare Masse	1468.11	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁	
Gitterkonstanten	$a = 12.880(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.116(6)$ Å	$\beta = 95.465(10)^\circ$
	$c = 14.198(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2023.6(18) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.205 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.176 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.5 %	

Kristallfarbe/Form	Farblos/Polyeder
Gemessener Theta-Bereich	2.4235 bis 21.595°.
Gemessene Reflexe	11051
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	5961/2/217
Goodness-of-fit on F^2	1.563
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1459, wR2 = 0.3869
max/min Restelektronendichte	2.19 und -1.33 eÅ ⁻³

10.6 [Rh(bimca^{C6})CO] (3-RhCO)

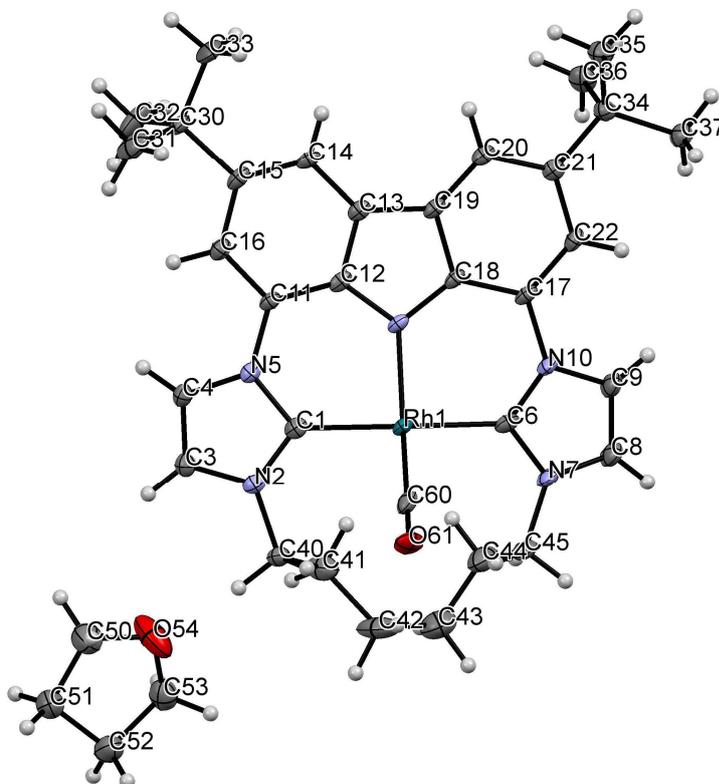


Tabelle 24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-RhCO.

Strukturzeichen	mo_SK06_0m
Summenformel	C ₃₇ H ₄₆ N ₅ O ₂ Rh
Molare Masse	695.70
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 15.0957(10) Å <i>α</i> = 90° <i>b</i> = 11.0628(7) Å <i>β</i> = 95.844(2)° <i>c</i> = 19.5787(13) Å <i>γ</i> = 90°
Zellvolumen	3252.7(4) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.421 Mg/m ³

Absorptionskoeffizient μ	0.567 mm ⁻¹
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %
Kristallfarbe/Form	Gelb/Block
Gemessener Theta-Bereich	2.466 bis 20.435°
Gemessene Reflexe	65505
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	7161/0/412
Goodness-of-fit on F ²	1.021
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1159
max/min Restelektronendichte	1.66 und -0.98 eÅ ⁻³

10.7 [Ir(bimca^{C5})CO] (2-IrCO)

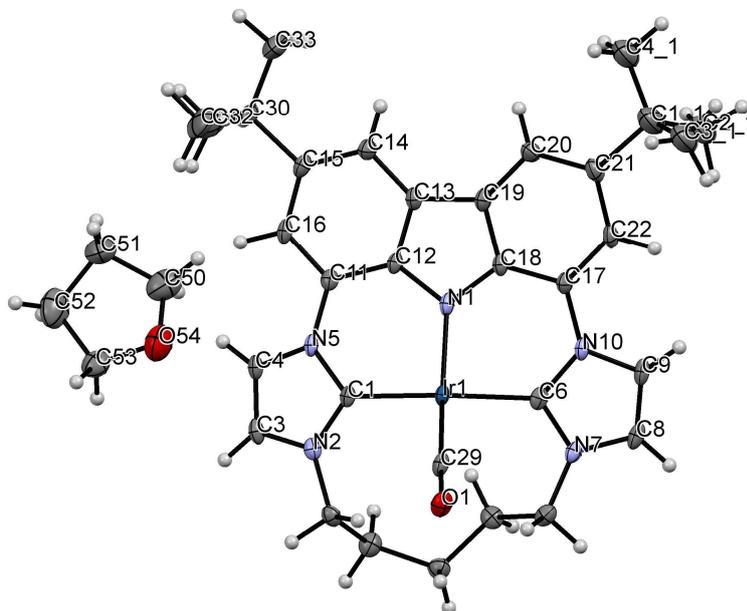


Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-IrCO.

Strukturzeichen	mo_RJ90_0m_medium_numerical	
Summenformel	C ₇₂ H ₈₈ Ir ₂ N ₁₀ O ₄	
Molare Masse	1541.92	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P ₋₁	
Gitterkonstanten	$a = 10.0688(12)$ Å	$\alpha = 88.105(2)^\circ$
	$b = 10.6649(13)$ Å	$\beta = 72.306(2)^\circ$
	$c = 16.182(2)$ Å	$\gamma = 87.280(2)^\circ$
Zellvolumen	$1653.2(3)$ Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.549 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	4.077 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	100 %	
Kristallfarbe/Form	Gelb/Plättchen	

Gemessener Theta-Bereich	2.82 bis 30.6°
Gemessene Reflexe	52563
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	8355/72/9263
Goodness-of-fit on F ²	1.067
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0673
max/min Restelektronendichte	2.41 und -2.57 eÅ ⁻³

10.1 [Ir(bimca^{C6})CO] (3-IrCO)

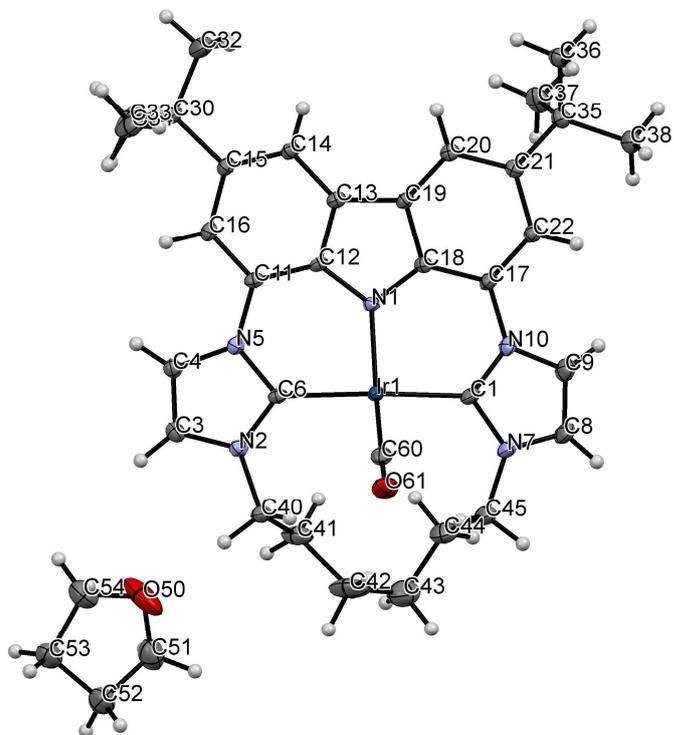


Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3-IrCO.

Strukturzeichen	mo_SK04_apex_0m_4_twin	
Summenformel	C ₃₇ H ₄₆ IrN ₅ O ₂	
Molare Masse	784.99	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P _{21/n}	
Gitterkonstanten	a = 15.104(16) Å	α = 90°
	b = 11.000(11) Å	β = 96.094(17)°
	c = 19.48(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3217(6)Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.621 Mg/m ³	

Absorptionskoeffizient μ	4.192 mm ⁻¹
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %
Kristallfarbe/Form	Gelb/Block
Gemessener Theta-Bereich	2.286 bis 30.56°
Gemessene Reflexe	16366
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	9818/0/412
Goodness-of-fit on F ²	1.055
R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1022
max/min Restelektronendichte	2.88 und -2.44 eÅ ⁻³

10.2 [Ir(bimca^{C7})CO] (4-IrCO)

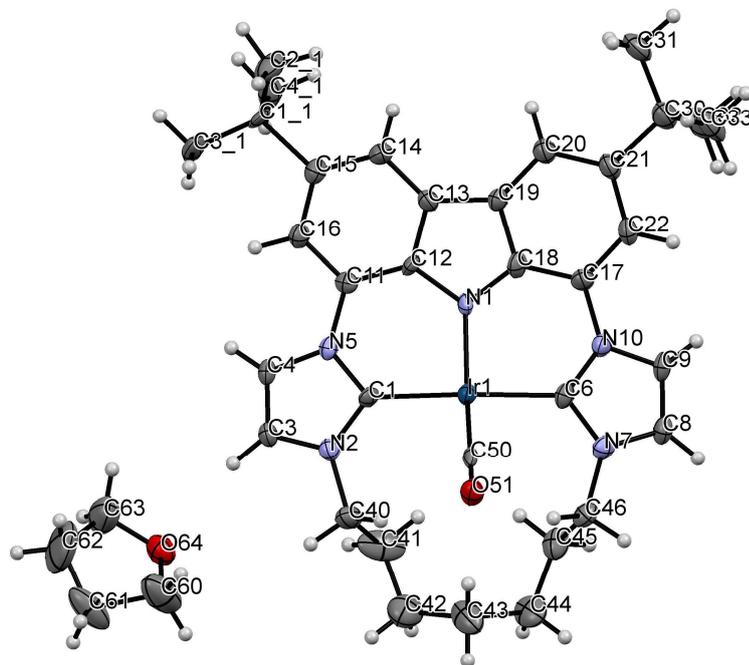


Tabelle 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4-IrCO.

Strukturzeichen	mo_RJC7IrCO_0ma	
Summenformel	C ₁₅₂ H ₁₉₂ Ir ₄ N ₂₀ O ₈	
Molare Masse	3196.04	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Fdd</i> ₂	
Gitterkonstanten	$a = 16.1257(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 60.980(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 14.0518(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	13817.7(9) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.536 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	3.906 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	100 %	

Kristallfarbe/Form	Gelb/Plättchen
Gemessener Theta-Bereich	2.95 bis 26.78°
Gemessene Reflexe	62213
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	8539/49/462
Goodness-of-fit on F ²	1.034
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0731
max/min Restelektronendichte	1.40 und -0.95 eÅ ⁻³

10.3 [Rh(bimca^{Allyl})CO] (13-RhCO)

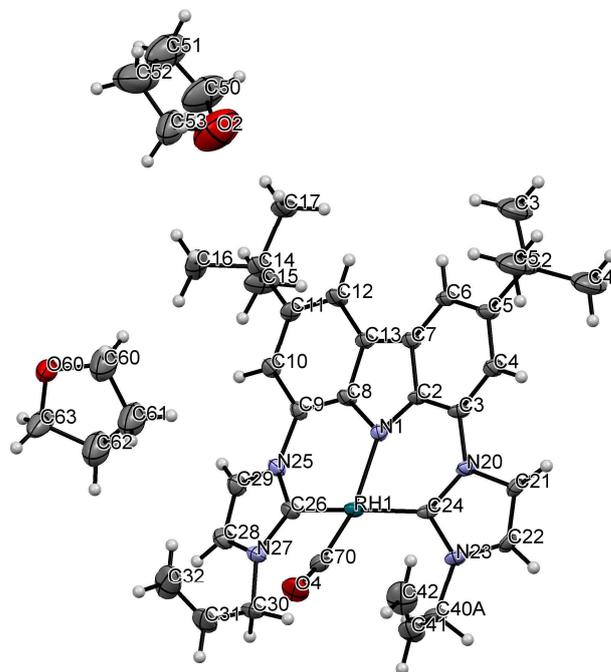


Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **13-RhCO**.

Strukturzeichen	mo_RJ55_01_numerical	
Summenformel	C ₁₆₄ H ₂₀₈ N ₂₀ O ₁₂ Rh ₄	
Molare Masse	3063.13	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 13.827(11) Å	α = 90°
	b = 10.415(8) Å	β = 94.204(8)°
	c = 26.48(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3803(5) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.338 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.493 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	95.2 %	

Kristallfarbe/Form	gelb
Gemessener Theta-Bereich	4.468 bis 23.035°
Gemessene Reflexe	47947
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	8981/142/428
Goodness-of-fit on F ²	0.921
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1652
max/min Restelektronendichte	1.28 und -1.89 eÅ ⁻³

10.4 [Ir(bimca^{Allyl})CO] (13-IrCO)

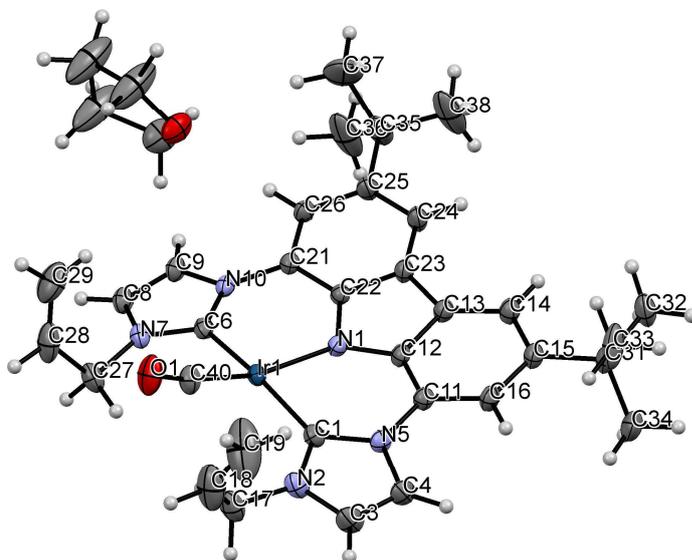


Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13-IrCO.

Strukturzeichen	mo_RJ95_0m	
Summenformel	C ₄₁ H ₅₁ IrN ₅ O ₃	
Molare Masse	854.06	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> _{21/c}	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13.9197(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 10.4132(5) Å	$\beta = 94.7020(10)^\circ$
	<i>c</i> = 26.5330(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3833.0(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.480 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	3.527 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %	
Kristallfarbe/Form	Orange/Polyeder	
Gemessener Theta-Bereich	2.134 bis 31.18°	

Gemessene Reflexe	88252
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	9880/0/441
Goodness-of-fit on F^2	1.123
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0767
max/min Restelektronendichte	2.13 und -0.82 eÅ ⁻³

10.5 [Rh(bimca^{Py})CO] (14)

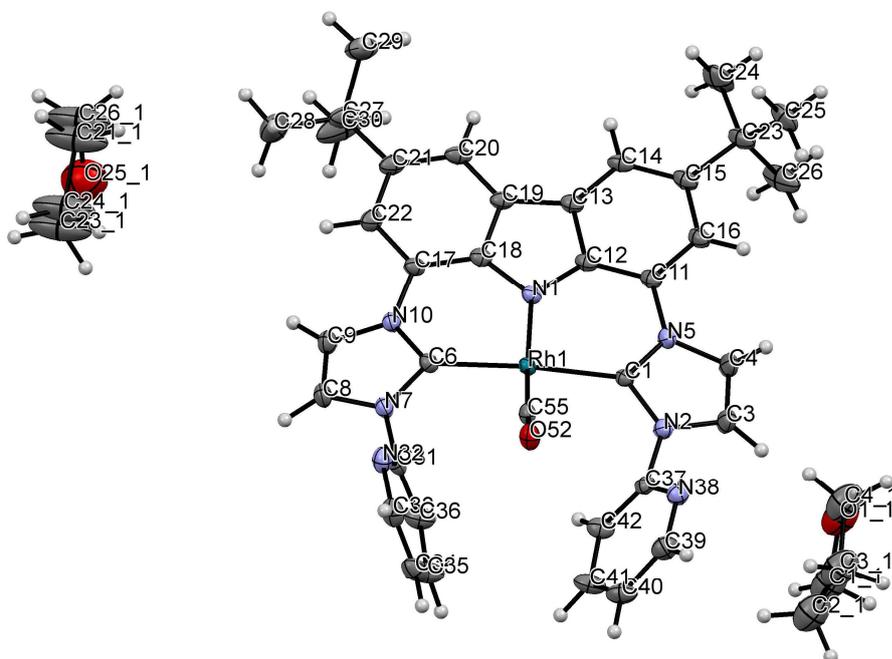


Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14.

Strukturzeichen	mo_RJEva_0m	
Summenformel	C ₁₈₀ H ₂₀₀ N ₂₈ O ₁₂ Rh ₄	
Molare Masse	3359.31	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 11.3324(5) Å	α = 90°
	b = 17.8596(8) Å	β = 102.4990(10)°
	c = 20.1376(9) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3979.1(3) Å ³	
Z	1	
Dichte (berechnet)	1.402 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.480 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %	

Kristallfarbe/Form	Gelb/Block
Gemessener Theta-Bereich	2.234 bis 24.07°
Gemessene Reflexe	98504
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	10710 /96/491
Goodness-of-fit on F ²	1.067
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1154
max/min Restelektronendichte	2.09 und -1.07 eÅ ⁻³

10.6 [Rh(bimca^{C5})] (2-Rh)

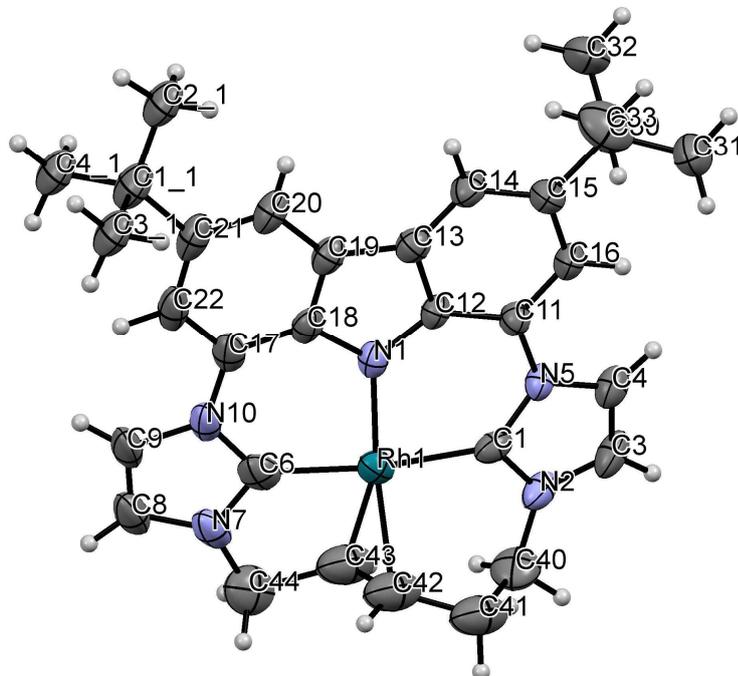


Tabelle 31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-Rh.

Strukturzeichen	mo_RJ245_0m	
Summenformel	C ₃₁ H ₃₄ N ₅ Rh	
Molare Masse	579.54	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 14.381(4) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 15.310(4) Å	<i>β</i> = 111.105(4)°
	<i>c</i> = 12.932(4) Å	<i>γ</i> = 90°
Zellvolumen	2656.3(13) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.449 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i>	0.672 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.8 %	

Kristallfarbe/Form	Rot/Plate
Gemessener Theta-Bereich	3.769 bis 22.345°
Gemessene Reflexe	41929
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	5861/12/324
Goodness-of-fit on F ²	1.038
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1736
max/min Restelektronendichte	1.94 und -0.88 eÅ ⁻³

10.7 [Ru(bimca^{C5})Cp*] (2-RuCp*)

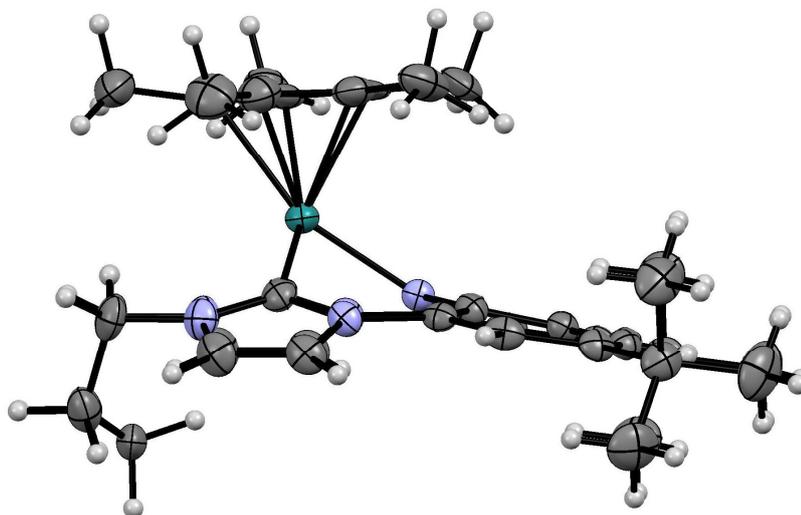


Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2-RuCp*.

Strukturzeichen	mo_ah_0m2_sq	
Summenformel	C ₈₂ H ₁₀₂ N ₁₀ Ru ₂	
Molare Masse	1429.88	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ / <i>m</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 19.800(4) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 19.800(4) Å	<i>β</i> = 90°
	<i>c</i> = 22.655(4) Å	<i>γ</i> = 90°
Zellvolumen	8882(4) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.069 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i>	0.382 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.8 %	
Kristallfarbe/Form	Rot/Plättchen	

Gemessener Theta-Bereich	2.3115 bis 20.4°
Gemessene Reflexe	70841
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	4667/0/367
Goodness-of-fit on F ²	1.019
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1200
max/min Restelektronendichte	0.44 und -0.57eÅ ⁻³

10.1 [Ru(bimca^{C5})(CO)Br] (17)

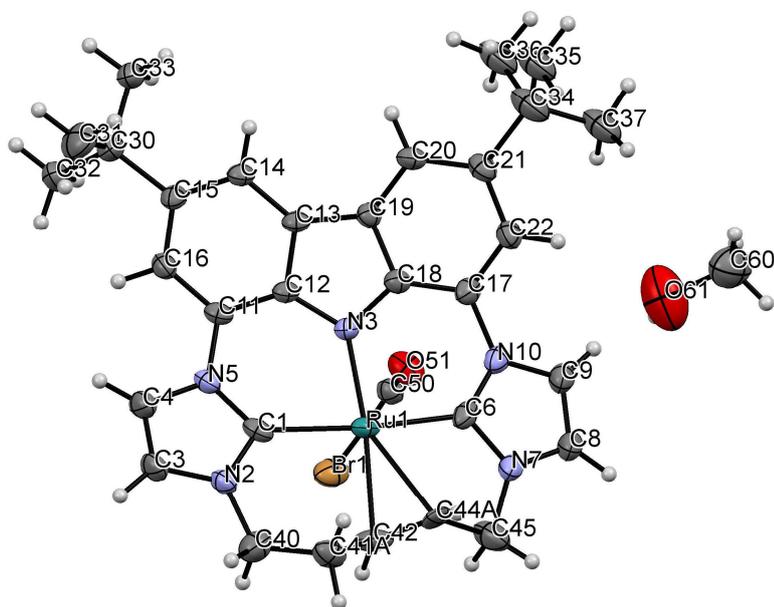


Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 17.

Strukturzeichen	mo_RJBC_0m_2	
Summenformel	C ₃₃ H ₃₈ BrN ₅ O ₂ Ru	
Molare Masse	717.66	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P ₂₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 13.7760(8) Å	α = 90°
	b = 14.4069(8) Å	β = 100.992(2)°
	c = 15.5826(9) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3035.9(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.570 Mg/m ³	
Vollständigkeit (completeness)	99.8 %	
Kristallfarbe/Form	Gelb/Plate	
Gemessener Theta-Bereich	2.6085 bis 26.275°	

Gemessene Reflexe	144728
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	6222/0/623
Goodness-of-fit on F^2	1.046
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1060
max/min Restelektronendichte	1.32 und -1.32 eÅ ⁻³

10.2 [Co(bimca^{Allyl})₂] (13-Co)

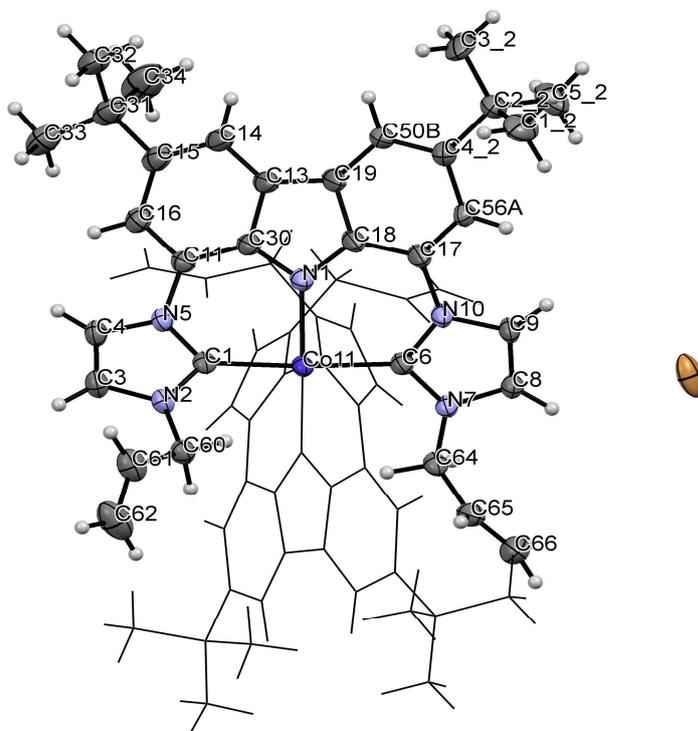


Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13-Co.

Strukturzeichen	mo_RSCo
Summenformel	C ₂₅₆ H ₂₈₈ Br ₄ Co ₄ N ₄₀
Molare Masse	4480.61
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C ₂ /c
Gitterkonstanten	$a = 31.5949(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.0807(6)$ Å $\beta = 110.0400(10)^\circ$ $c = 28.3897(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	12707.9(8) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.171 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient μ	0.943 mm ⁻¹

Vollständigkeit (completeness)	99.8 %
Kristallfarbe/Form	violette/Plättchen
Gemessener Theta-Bereich	5.93 bis 19.19°
Gemessene Reflexe	115289
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	15775/2/623
Goodness-of-fit on F ²	1.044
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1656
max/min Restelektronendichte	1.30 und -1.42 eÅ ⁻³

10.3 Nebenprodukt von 13-Co

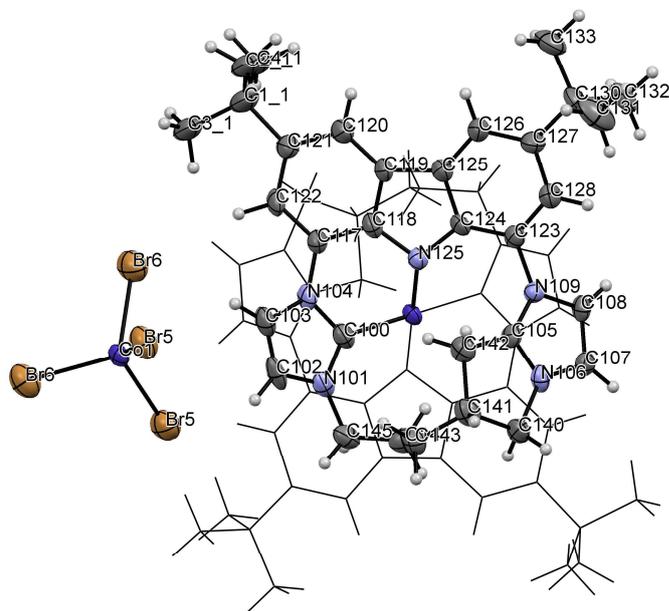


Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für das Nebenprodukt von 13-Co.

Strukturzeichen	mo_RJ166_0m_sq	
Summenformel	C ₁₉₂ H ₂₂₀ Br ₁₂ Co ₆ N ₃₀	
Molare Masse	4260.47	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C ₂ /c	
Gitterkonstanten	$a = 29.017(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 35.894(3)$ Å	$\beta = 122.3970(10)^\circ$
	$c = 25.5855(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	22501(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.258 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient μ	2.613 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.8 %	

Kristallfarbe/Form	violette/Plättchen
Gemessener Theta-Bereich	2.200 bis 23.12°
Gemessene Reflexe	113254
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Data/Restraints/Parameters	22999 /24/1079
Goodness-of-fit on F ²	1.003
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0889, wR2 = 0.3129
max/min Restelektronendichte	1.87 und -2.36 eÅ ⁻³

10.4 [Fe(bimca^{Me})Cl₂]

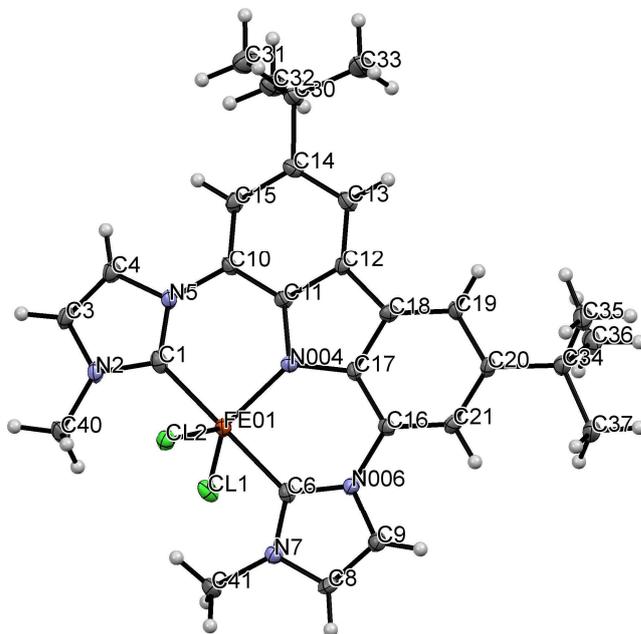


Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(bimca^{Me})Cl₂].

Strukturzeichen	mo_RJ108	
Summenformel	C ₅₆ H ₆₄ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₀	
Molare Masse	1130.67	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 10.270(2) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 25.560(5) Å	<i>β</i> = 107.827(3)°
	<i>c</i> = 10.415(2) Å	<i>γ</i> = 90°
Zellvolumen	2602.6(9) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.443 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i>	0.812 mm ⁻¹	
Vollständigkeit (completeness)	99.9 %	
Kristallfarbe/Form	Rot/Block	

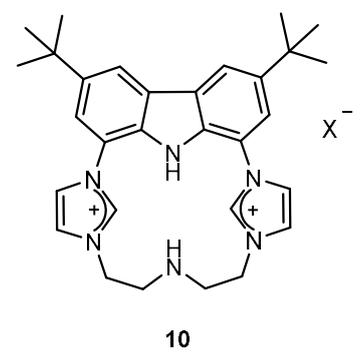
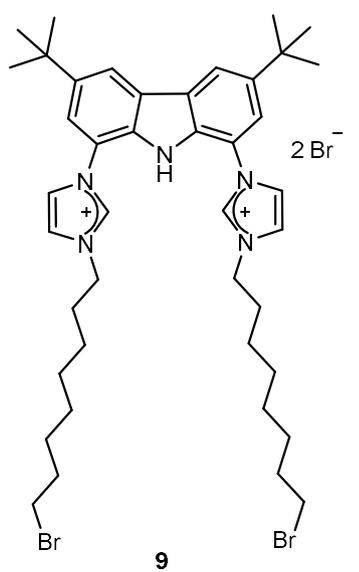
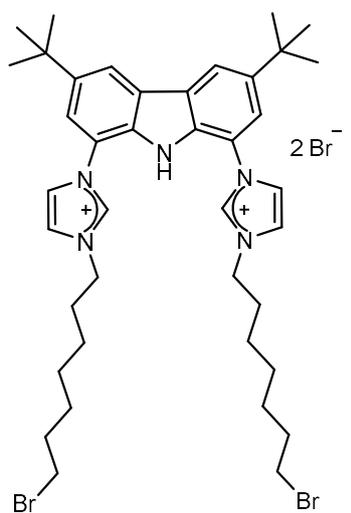
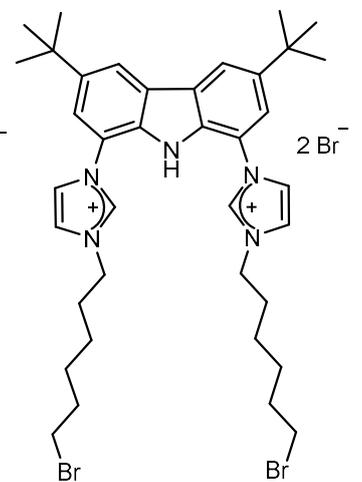
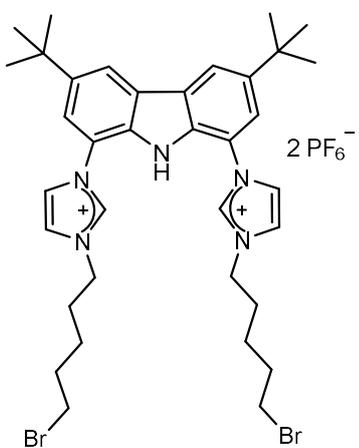
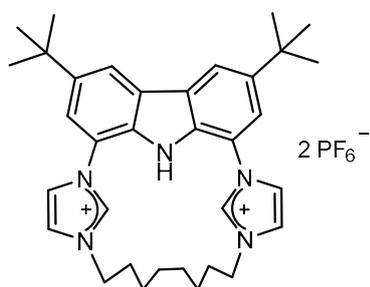
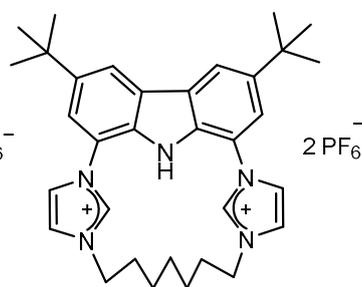
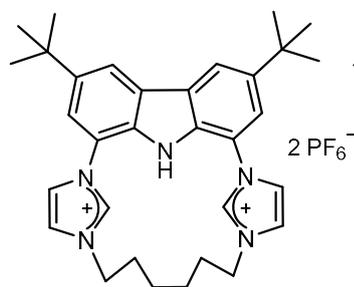
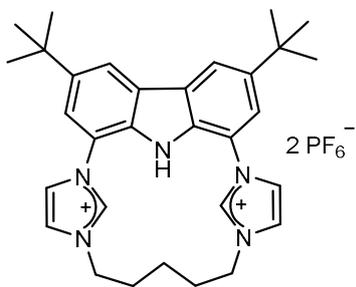
Gemessener Theta-Bereich	2.2025 bis 25.0336°
Gemessene Reflexe	57018
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Data/Restraints/Parameters	4821/0/333
Goodness-of-fit on F^2	0.812
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1491
max/min Restelektronendichte	1.07 und -0.89 eÅ ⁻³

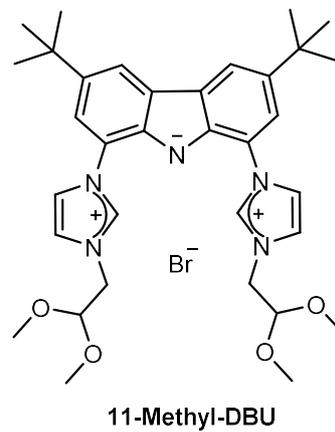
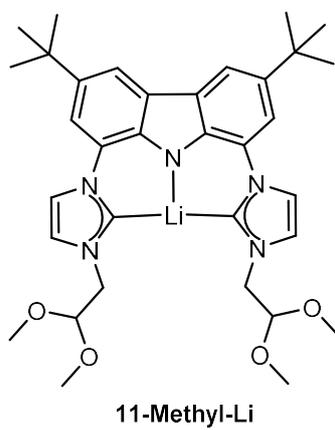
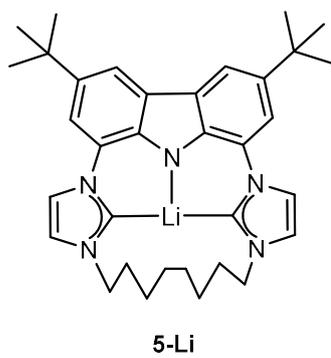
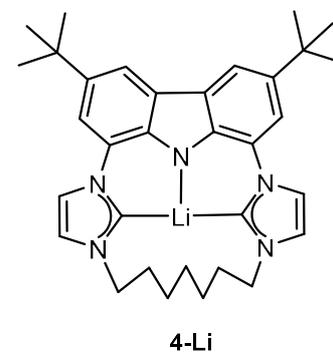
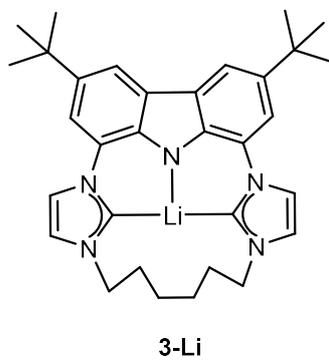
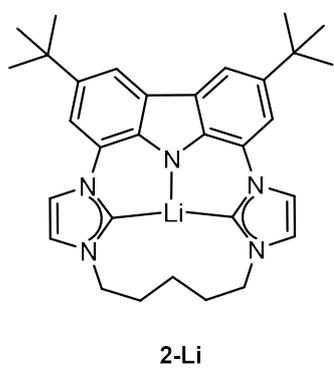
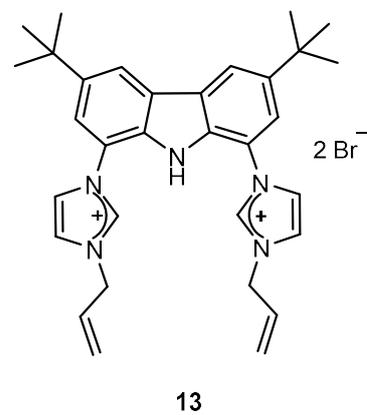
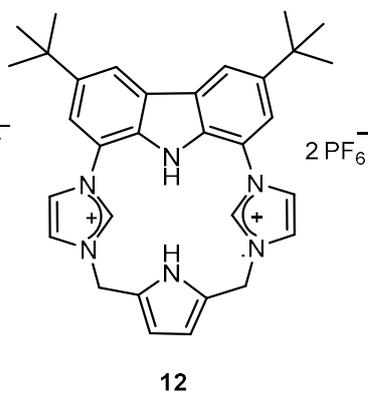
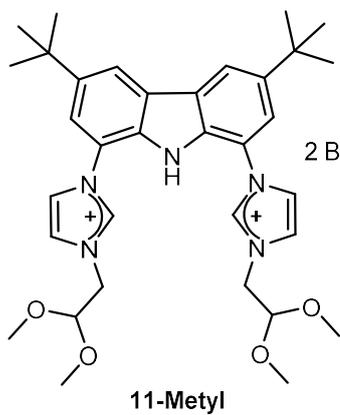
Abkürzungsverzeichnis:

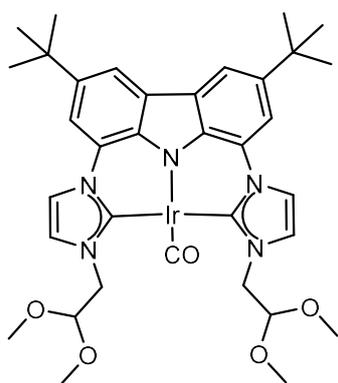
AcOH	Essigsäure
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
Ber.	Berechnet
br	breit
Bu	Butyl
COSY	Correlated Spectroscopy
COD	Cyclooctadien
COE	Cycloocten
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR), Tag (Reaktion), Deuterium (Lösungsmittel)
D	Donoratom
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
Dest.	Destilliert
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
Äq	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EXSY	Exchange Spectroscopy
Gef.	Gefunden
h	hours
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	Hexamethyldisilazan
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KOAc	Kaliumacetat

L	Liter
Lit.	Literatur
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LiTMD	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
m	Multipllett
MeCN	Acetonitril
Min.	Minute
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl. nuclear Overhauser effect)
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
ppm	parts per million
PCy ₃	Tricyclohexylphosphan
PPh ₃	Triphenylphosphan
q	Quartett
quin	Quintett
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i>	<i>tert.</i>
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
X ⁻	Gegenion

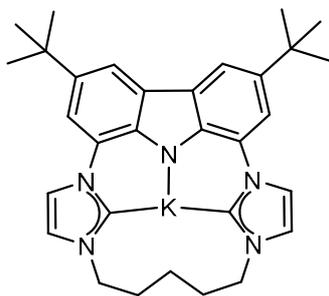
11 Molekülverzeichnis



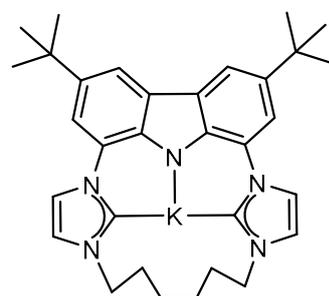




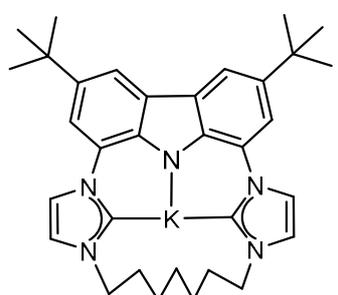
11-Methyl-IrCO



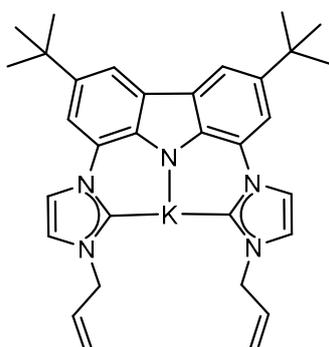
2-K



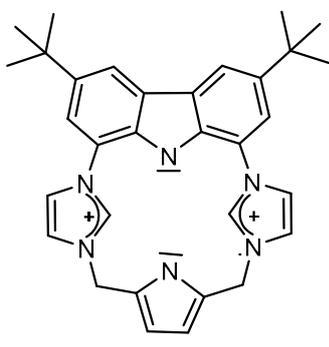
3-K



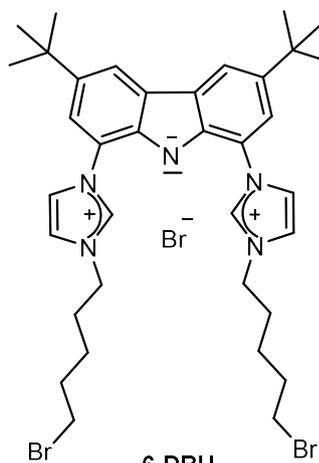
4-K



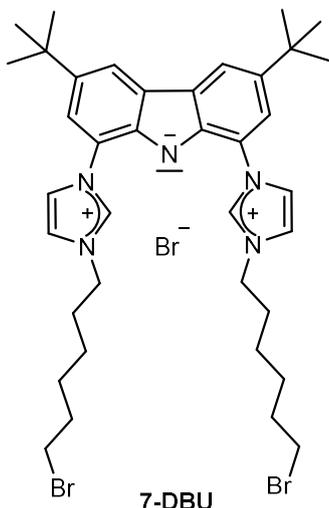
13-K



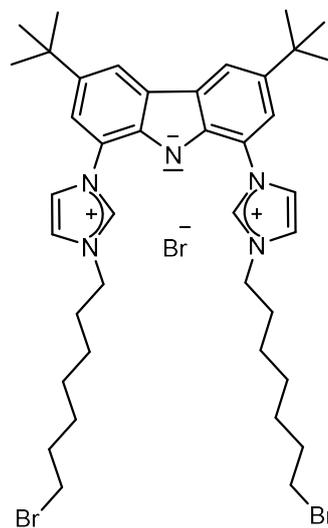
12-DBU



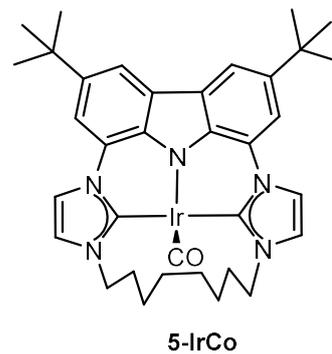
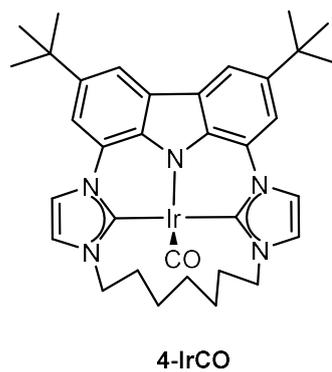
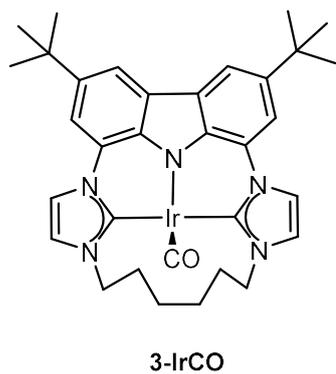
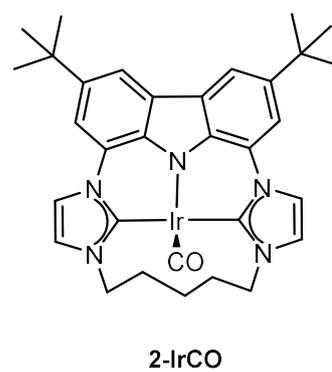
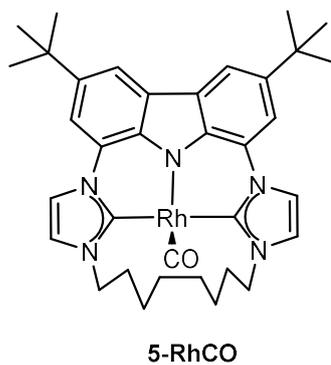
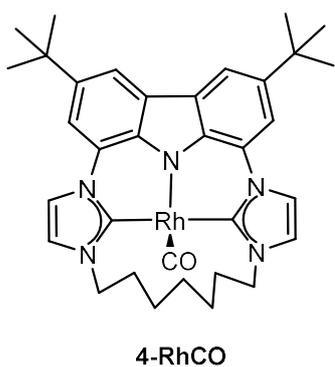
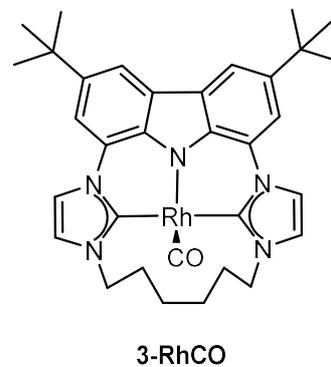
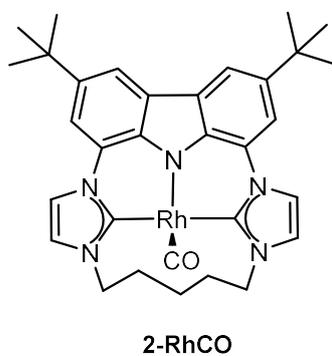
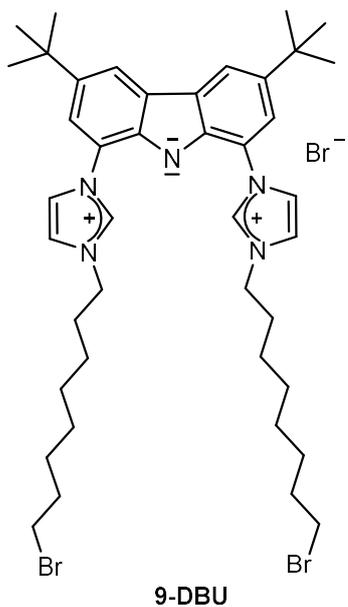
6-DBU

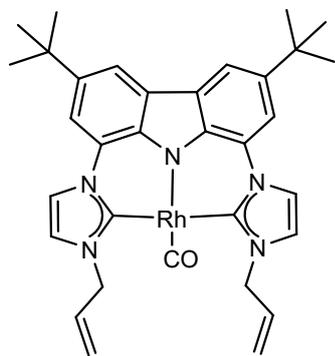


7-DBU

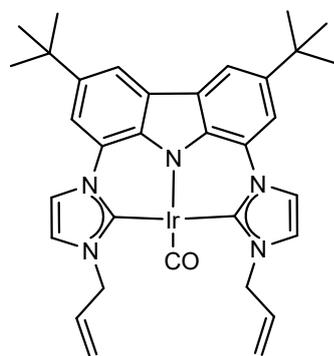


8-DBU

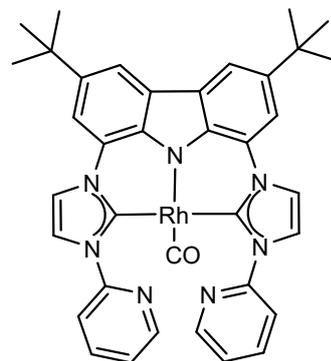




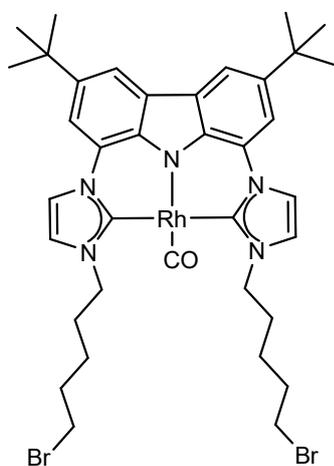
13-RhCO



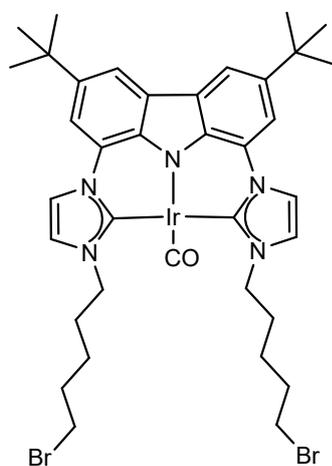
13-IrCO



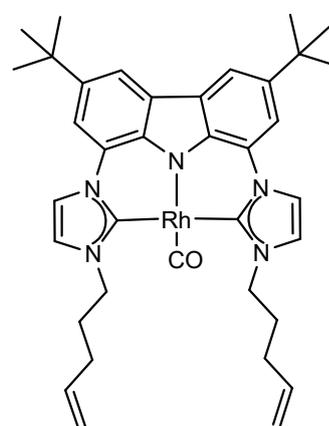
14



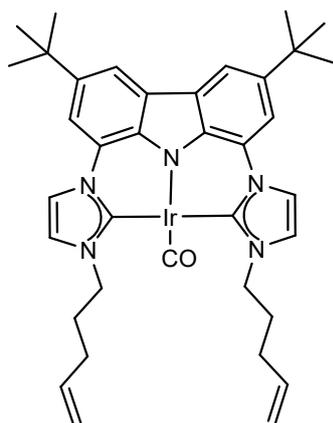
6-RhCO



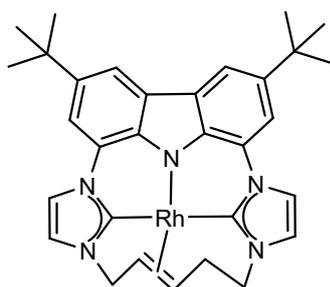
6-IrCO



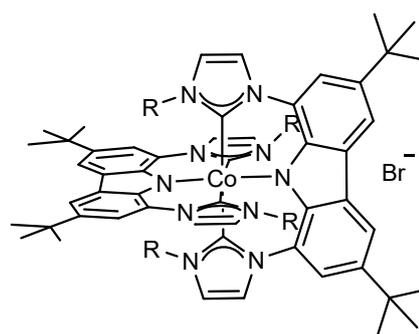
15-RhCO



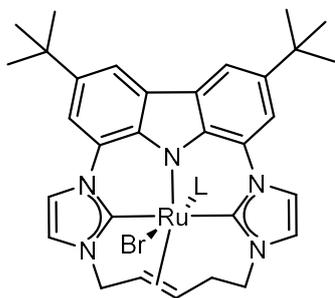
15-IrCO



2-Rh

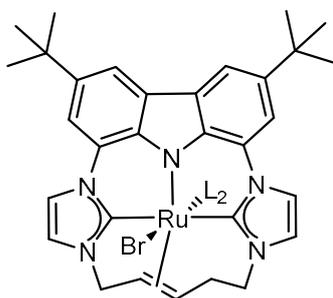


13-Co R =



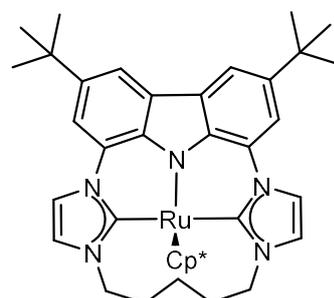
16

L = PPh₃

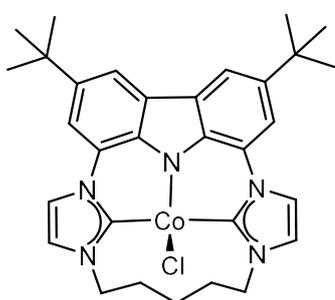


16-H

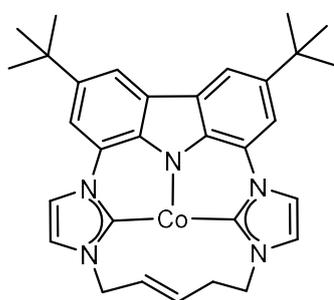
L₂ = H₂ oder CCl₂



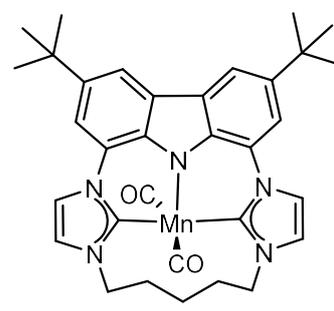
2-RuCp*



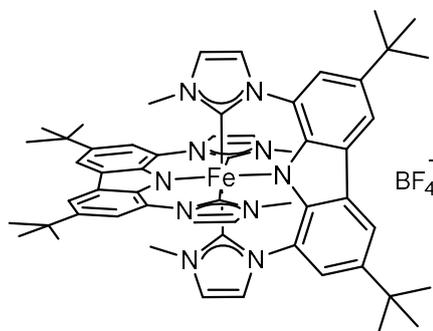
2-CoCl



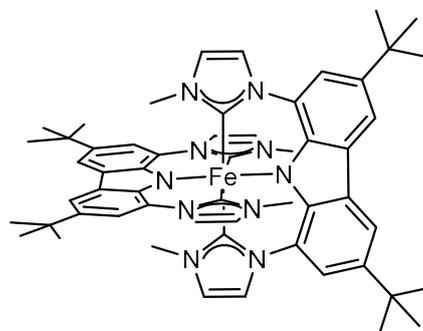
2-Co



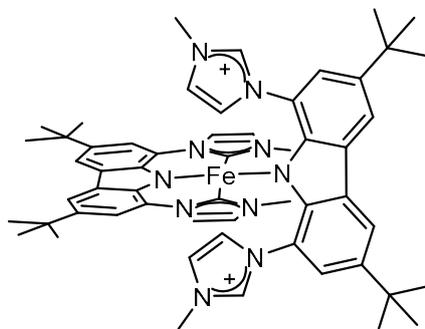
2-Mn



17



18



19

12 Publikationsliste

Publikationen:

"*Synthesis and Reactivity of Cobalt(I) and Iridium(I) Complexes Bearing a Pentadentate N-Homoallyl-Substituted Bis(NHC) Pincer Ligand*", Y. Tian, T. Maulbetsch, R. Jordan, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Organometallics* **2020**, *39*, 1221–1229.

"*Nucleophilic Isomerization of Epoxides by Pincer-Rhodium Catalysts: Activity Increase and Mechanistic Insights*", Y. Tian, E. Jürgens, K. Mill, R. Jordan, T. Maulbetsch, D. Kunz, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4028–4035.

Posterpräsentationen:

Bimca-Liganden und ihre Rhodium- und Iridiumkomplexe, 14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg, **2018**.

Synthese von bimca-Liganden und deren Rh- und Ir-Carbonylkomplexe, 19. Vortragstagung der Anorganischen Chemie der Fachgruppe Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, **2018**.

Bimca Ligands and their Metal Complexes – Synthesis and Application, 15. Koordinationschemie-Treffen, München, **2019**.

Synthesis of Different Bimca Ligands and their Rh and Ir Carbonyl Complexes, 21st Frühjahrssymposium und 2nd European Young Chemists' Meeting, Bremen, **2019**.

Synthesis of Various Bimca Ligands and their metal complexes, EuCOMC XXIII, 23rd Conference on Organometallic Chemistry, Helsinki, Finland, **2019**.

Synthese Carbazol-basierter CNC-Pincer-Liganden und deren Metallkomplexe, 16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg, **2020**.

13 Danksagung

Für die fachliche und wissenschaftliche Unterstützung möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

In erster Linie bei meiner Doktormutter Prof. Dr. Doris Kunz für die Möglichkeit meine Arbeit in ihrem Arbeitskreis anfertigen zu können, das interessante Thema, alle Freiheiten und Hilfestellungen. Außerdem möchte ich für die großartigen Dinner-Abende, Gruppenausflüge und Wein/Sekt Nachmittage im Kaffeezimmer danken.

Bei Prof. Dr. Hermann A. Mayer für das Begutachten dieser Arbeit.

Bei meinen unverwechselbaren Kollegen Dr. Theresa Schmidt, Dr. Eva Jürgens, Dr. Kim Flaig, Semra Genc, Yingying Tian, Taulant Dema, Theo Maulbetsch, Felix Gauder und Fabio Mazzotta für die abwechslungsreiche Zeit im Labor. Zusätzlich Angelika Oswald, Dr. Carolin Beil, Dr. Wolfgang Leis, Tobias Haas, Jens Kalmbach und Markus Trautnitz für Spiel, Spaß und Freunde beim Kegeln und im Kaffeezimmer auf der Ebene 8.

Dr. Dorothee Wistuba und Dr. Peter Haiss für die gemessenen Massenspektren und Wolfgang Bock für das Messen der Elementaranalysen.

Kristina Strohmeier, Fabio Mazzotta, der NMR-Abteilung der organischen Chemie und Dr. Wolfgang Leis für alle aufgenommen ausgefallenen NMR-Spektren.

Dr. Cecilia Maichle-Mössmer, Theo Maulbetsch und Christoph Stuhl für die Hilfe und Unterstützung in Fragen bezüglich Kristallstrukturen.

Sabine Ehrlich für alle administratorischen Probleme.

Allen Praktikanten meinerseits: Philipp Rohatschek, Max Auer, Paula Kallenbach, Serhat Kilicarlan, Robin Biesinger, Robin Scholl, Patrick Mecke, Anne Haupt und Pascal Geisler.

Mein Persönlicher Dank gilt:

Manon Bertram, Matthias Künzel und Philipp Fuhrmann für die tolle Zeit im Bachelorstudium, die großartigen Koch- und Filmabende und für die ganz besonderen Ausflüge in die internationalen Gebirge.

Theo Maulbetsch und Fabio Mazzotta für die Korrektur dieser Arbeit und die außergewöhnliche, abwechslungsreiche und wundervolle gemeinsame Zeit.

Anna Mühlfelder, Marco Willmanns, Yvonne Brunner, Elena Bauer, Daniel Siegert, Johannes Carl, Andreas Bechtloff, Michael Kempfer, Felix Reiser und Christopher Rademacher für die tollen letzten 11 Jahre, Marvelmarathons und Age of Empire Abende. Insbesondere Anna und Marco für Rat und Tat in jeder Lebenslage.

Tamara Russ für die Mädelsabende mit Pizza und Bier.

Laura Schwarz, Angelika Oswald und Carolin Beil dafür, dass ihr so tolle Freundinnen seid.

Und zuletzt meiner Familie und Großeltern für all die Unterstützung, den Glauben an mich und den Rückhalt ohne den ich niemals so weit gekommen wäre. Insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester, die mich auch in schweren Zeiten unterstützt und ertragen haben.

14 Literaturverzeichnis

- [1] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [2] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389–2393.
- [3] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [4] D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.
- [5] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [6] S. Diez-Gonzalez, *N-heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, 2. Aufl., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2017**.
- [7] H. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- [9] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [10] M. H. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [11] G. B. Schuster, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1987**, *22*, 311–361.
- [12] C. W. Bauschlicher Jr., H. F. Schaefer, P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106–7110.
- [13] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7162–7168.
- [14] D. Feller, W. T. Borden, E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 22–26.
- [15] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687–670.
- [16] Ilya Nifant'ev, Pavel Ivchenko, *Polymers* **2019**, *11*, 2078–2127.
- [17] A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015–7028.

-
- [18] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764.
- [19] N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1333–1338.
- [20] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282.
- [21] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842.
- [22] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485–1499.
- [23] O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic Carben Complexes*, John Wiley & Sons Ltd, Weinheim, **2010**.
- [24] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [25] H.W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [26] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605.
- [27] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [28] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707.
- [29] R. H. Crabtree, *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457.
- [30] M. Nonnenmacher, D. Buck, D. Kunz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1884–1896.
- [31] 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.
- [32] C. J. Moulton, B. J. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [33] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J. Org. Chem.* **2015**, *775*, 202–208.
- [34] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1867–1857.

-
- [35] 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.
- [36] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485–5488.
- [37] M. Moser, *Dissertation* **2007**, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [38] A.-T. Schmidt, *Dissertation* **2018**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [39] E. Jürgens, *Dissertation* **2017**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [40] T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10634–10640.
- [41] Y. Tian, E. Jürgens, K. Mill, R. Jordan, T. Maulbetsch, D. Kunz, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4028–4035.
- [42] Y. Tian, D. Kunz, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4272–4275.
- [43] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [44] M. Moser, B. Wucher, B. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024–1030.
- [45] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in organic synthesis*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc, Weinheim, **1999**.
- [46] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841–859.
- [47] S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 357–361.
- [48] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540–6541.
- [49] S. Ramos, E. Alcalde, G. Doddi, P. Mencarelli, L. Perez-Garcia, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8463–8468.

-
- [50] M.V. Baker, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *Organometallics* **2002**, *21*, 2674–2678.
- [51] R. S. Simons, J. C. Garrison, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3423–3425.
- [52] M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3797–3804.
- [53] J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2001**, *20*, 1276–1278.
- [54] H. Jiang, H. Ding, K. Ge, P. Guang, Y. Li, X. Liu, G. Pang, Y. Shi, *Heterocycl. Commun.* **2012**, *18*, 165–167.
- [55] C. E. Willans, *Organomet. Chem.* **2010**, *36*, 1–28.
- [56] A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849.
- [57] I. S. Edworthy, A. J. Blake, C. Wilson, P. L. Arnold, *Organometallics* **2007**, *26*, 3684–3689.
- [58] R. Jordan, Masterarbeit 2017, Universität Tübingen.
- [59] K. S. Flaig, *Dissertation* **2019**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [60] K. S. Flaig, B. Raible, V. Mormul, N. Denninger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2018**, *37*, 1291–1303.
- [61] G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 487–489.
- [62] M. Zander, W. H. Franke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2728–2738; M. Zander, *Z. für Naturforsch. A* **1986**, *41*, 971–973; S. Ghosh, A. K. Mitra, C. Saha, S. Basu, *J. of Fluorescence*, **2013**, *23*, 1179–1195.
- [63] S. P. Downing, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **2006**, *25*, 1337–1340.
- [64] A. Porey, S. Santra, J. Guin, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 870–873.
- [65] J. Mahatthananchai, J. W. Bode, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 192–197.
- [66] M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142–2172.

-
- [67] E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive organometallic chemistry II, Volume 11 Main-group metal organometallics in organic synthesis*, Elsevier Science Ltd, **1995**.
- [68] L. H. Gade, P. Hofmann, *Molecular Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, **2014**.
- [69] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catalysis Today* **2000**, *58*, 293–307.
- [70] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 202–208.
- [71] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871.
- [72] R. E. Andrew, A. B. Chaplin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 312–322.
- [73] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Weinheim, **1987**.
- [74] A. Seyboldt, *Dissertation* **2014**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [75] B. Wucher, *Dissertation* **2011**, Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [76] M. Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [77] Y. Tian, E. Jürgens, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11340–11343.
- [78] Y. Tian, T. Maulbetsch, R. Jordan, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Organometallics* **2020**, *39*, 1221–1229.
- [79] B. Wucher, M. Moser, S. A. Schumacher, F. Rominger, D. Kunz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4481–4485.
- [80] J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 582–585.
- [81] M. W. Robinson, K. S. Pillinger, A. E. Graham, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5919–5921.
- [82] H. Li, M. B. Hall, *ACSCatal.* **2015**, *5*, 1895–1913.
- [83] G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2013**.
- [84] W. Leis, S. Wernitz, B. Reichart, D. Ruckerbauer, J. W. Wielandt, H. A. Mayer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12187–1219.

-
- [85] W. Leis, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1787–1797.
- [86] M. Findlater, A. Cartwright-Sykes, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12274–12284.
- [87] D. A. Smith, D. E. Herbert, J. R. Walensky, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2013**, *32*, 2050–2058.
- M. Hasegawa, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956–6960.
- [89] J. Y.-C. Chen, A. A. Marti, N. J. Turro, K. Komatsu, Y. Murata, R. G. Lawler, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14689–14695.
- [90] A. A. Suleymanov, D. S. Perekalin, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *Mendeleev Commun.* **2014**, *24*, 214–215.
- [91] L. S. Micallef, B. T. Loughrey, P. C. Healy, P. G. Parsons, M. L. Williams, *Organometallics* **2010**, *29*, 6237–6244.
- [92] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner/GWV, Wiesbaden, **2008**.
- [93] E. Jürgens, D. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 233–236.
- [94] a) Y. Zhang, C. D. Kim, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2000**, 2299–2300. b) I. E. Zanin, M. Yu. Antipin, *Crystallogr. Rep.* **2003**, *48*, 249–258.
- [95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**.
- [96] R. Mendes Matos, R. F. F. da Costa, B. de F. Trigo Passos, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 21–24.
- [97] V. Sinha, N. Govindarajan, B. de Bruin, E. J. Meijer, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 6908–6913.
- [98] N. Govindarajan, V. Sinha, M. Trincado, H. Grützmacher, E. J. Meijer, B. de Bruin, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2610–2621.
- [99] E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Vogt, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M. P. Checinski, H. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *45*, 14890–14904.

-
- [100] A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435–11469.
- [101] F. Kallmeier, R. Kempe, *Angew Chem Int Ed.* **2018**, *57*, 46–60.
- [102] N. Gorgas, K. Kirchner, *Pincer Compounds - Chemistry and Applications*, Elsevier Science Ltd., **2018**.
- [103] Y.-Y. Li, S. L. Yu, W.-Y. Shi, J.-X. Gao, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2587–2598.
- [104] M. L. Scheuermann, S. P. Semproni, I. Pappas, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463–9465.
- [105] A. Mukherjee, D. Srimani, S. Chakraborty, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888–8891.
- [106] J.-L. Renaud, S. Gaillard, *Synthesis* **2016**, *48*, 3659–3683.
- [107] R. Xu, S. Chakraborty, H. Yuan, W. D. Jones, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6350–6354.
- [108] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
- [109] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.
- [110] C. N. Sethulakshmi, P. T. Mancharan, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2533–2539.
- [111] H. Zhou, H. Sun, S. Zhang, and X. Li, *Organometallics* **2015**, *34*, 1479–1480.
- [112] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, S. Ellwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 4807–4810.
- [113] E. Styczen, Z. Warnke, D. Wyrzykowski, J. Kłak, J. Mrozinski, A. Sikorski, *Struct Chem* **2010**, *21*, 269–276.
- [114] L. Smolko, J. Černák, J. Kuchár, J. Miklovič, R. Boča, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1119*, 437–441.
- [115] A. S. Estrada-Montaño, A. D. Ryabov, A. Gries, C. Gaiddon, R. Le Lagadec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1673–1678.
- [116] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.

-
- [117] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 310–312.
- [118] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Elsevier, Oxford, **2003**.
- [119] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [120] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [121] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures, **1997**.
- [122] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **1990**.
- [123] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker Analytical X-ray Division, Madison, WI, 2001.
- [124] <https://de.mathworks.com/products/matlab.html> (19.01.2021)
- [125] R. Belcher, J. E. Fildes, A. J. Nutten, *Anal. Chim. Acta* **1955**, *13*, 431. https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn_eng.htm
- [126] G. R. Pettit, R. L. Smith, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 572–578.

